

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANO JOSÉ SCHEUER

**CEMENTAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO AISI 420 ASSISTIDA POR PLASMA**

Curitiba

2011

CRISTIANO JOSÉ SCHEUER

**CEMENTAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO AISI 420 ASSISTIDA POR PLASMA**

Dissertação apresentada como requisito para obter o título de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

Curitiba

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

CRISTIANO JOSÉ SCHEUER

CEMENTAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 ASSISTIDA POR PLASMA

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo César Borges
UTFPR

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi
UFPR

Prof. Dr. Marcio Mafra
UTFPR

Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto
UFPR
Presidente

Curitiba, 12 de agosto de 2011.

*Este trabalho é dedicado ao desenvolvimento
contínuo do saber humano.*

AGRADECIMENTOS

O encerramento de um trabalho é propício às reflexões sobre o longo caminho percorrido e o que nele aprendemos. Também, é nessa hora que lembramos dos momentos vividos e daqueles que compartilharam esse período conosco. Àqueles que acompanharam mais de perto a nossa jornada nos dando apoio, auxílio, coragem, etc. Assim, surge um sentimento de imensa gratidão para com estes com quem dividimos tantas tarefas que ficaram ocultas. A lista talvez seja interminável, pelo menos na minha cabeça. Ao mesmo tempo fica a esperança de que aqueles que nos ajudaram, saberão entender um simples “muito obrigado” mesmo que seus nomes não sejam citados ao longo dos agradecimentos.

Começo por agradecer a minha família. Aos meus pais, Beno (*in memoriam*) e Noeli, exemplos de dignidade e determinação, que sempre ofereceram o que tinham de melhor, a fim de nos permitir avançar nos estudos. Às minhas irmãs, Lidiane e Ângela, que em todas as horas difíceis me acolheram e incentivaram. A vocês, por terem compreendido a minha ausência e por sempre orarem por mim;

Agradeço ao meu orientador, Professor Sílvio Francisco Brunatto, por abrir as portas desta instituição e me incluir em seu grupo de trabalho. Sou-lhe grato pelo respeito à minha individualidade, por ter compartilhado comigo da importância de estudar este tema, e por disponibilizar seu tempo para exercer a orientação desta pesquisa;

Reconhecimento especial devo ao meu co-orientador, Professor Rodrigo Perito Cardoso, que me guiou no desbravo desse tema que até então me era pouco familiar. Suas explicações fizeram com que o meu interesse pelo assunto fosse potencializado. Tenho absoluta certeza que sem seu auxílio teria sido impossível desenvolver essa pesquisa no prazo;

Aos membros da banca examinadora, que muito me honraram em aceitar o convite para participarem da avaliação final deste trabalho, pelas suas contribuições para o melhoramento deste;

Aos alunos de iniciação científica que contribuíram de sobremaneira para a realização deste estudo: Fernando Irto Zanetti, Ricardo Pereira e Thiago Fernandes Amaral;

Não posso deixar de mencionar o agradecimento pelo apoio, ajuda e amizade dos técnicos dos laboratórios: LabUSI (Laboratório de Usinagem), LaMaTS (Laboratório de Materiais e Tratamentos de Superfície), LATES (Laboratório Aplicado de Tecnologia da Soldagem) e Laboratório de Rolamentos: Dérik Werner Fagundes, João Alves, José Mequelino Barbosa, Lucas Alves de Chaves (*in memoriam*), Rodrigo Metz e Wesley Guimarães.

A todos os meus amigos colegas da pós-graduação e graduandos do curso de engenharia mecânica da UFPR, pelo companheirismo, pela troca de

conhecimentos e experiências, e pelas amizades construídas ao longo destes 22 meses, pois sem dúvida, tornaram os meus dias de trabalho bem mais agradáveis: Adriano Davi dos Anjos, Breno Syriani Veluza, Cristiano Brunetti, Dérik Werner Fagundes, Edson Hiromassa Takano, Émillyn Ferreira Trevisani, Fernanda Oliveira Balbino, Fernando Irto Zanetti, Gustavo Bavaresco Sucharski, Gustavo Kapusta, Hélio Padilha, Karla Piovesan, Luca Belotti, Lucas Alan de Aguiar, Luiz Bruno Alves, Marcos Antonio Cardozo, Milton Correia, Oswaldo Gutierrez Branco, Paola Tümmmler, Patrícia Sabino da Silva, Patrícia Carolina Pedrali, Paulo Stocco Zempulski, Rafael Nowacki Gomes, Rafaela Lopes da Silva, Ricardo Pereira, Rosalvo Barreto Neto, Sergio Fernando Lajarin, Thiago Fernandes Amaral, Tiago Canalli e Wesley Guimarães;

Não poderia deixar de agradecer a todos meus Professores (UFSC e UFPR) que ao longo destes sete anos de engenharia me repassaram preciosos conhecimentos para a formação de meu caráter profissional e pessoal. Em especial à Cláudio Roberto Losekann e Leonardo Nabaes Romano pela carta de recomendação dada ao programa de pós graduação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, pela acolhida.

Da mesma forma, agradeço ao secretário do programa de pós-graduação, Márcio Brandani Tenório, que sempre se mostrou prestativo e atencioso no apoio à resolução dos problemas inerentes as atividades burocráticas envolvidas no processo de obtenção da titulação de mestre;

Ao Professor Irineu Mazzaro pela utilização do Laboratório de óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI). À Professora Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira pela utilização da infraestrutura laboratorial do Laboratório de Engenharia de Superfícies. Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LMC) da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo uso do microscópio eletrônico de varredura. E, ao LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas) na pessoa do Geólogo Rodrigo Secchi, pela realização da análise de fluorescência de raios-X;

À Diva e Maria por manterem os laboratórios organizados e limpos;

À CAPES pelo suporte financeiro à pesquisa que resultou neste trabalho;

Ao BRASIL, por uma vida de formação em ensino público de qualidade.

“Gracias” à todos!

Cristiano J. Scheuer

*Porque um dia é preciso parar de sonhar,
tirar os planos das gavetas e,
de algum modo, começar.*

Amyr Klink

*Meus sonhos domei pra lida,
pra minha rédea, ao meu gosto
(...)*

Senhor das manhãs de maio, Gujo Teixeira

RESUMO

A aplicação industrial de tratamentos termoquímicos assistidos por plasma tem apresentado considerável crescimento nos últimos anos. Isso é consequência dos excelentes resultados obtidos na modificação de superfícies nos materiais de engenharia com baixo impacto ambiental. No caso da nitretação dos aços inoxidáveis, quando o tratamento é realizado em baixas temperaturas, normalmente abaixo de 450°C, proporciona uma significativa melhora de seu comportamento tribológico e da resistência a corrosão. Dentre os diferentes tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, a cementação tem mostrado bons resultados em aplicações práticas, possibilitando melhoras nas propriedades de superfície dos aços inoxidáveis por meio da difusão de carbono e/ou formação de carbonetos com os elementos de liga do metal. As propriedades mecânicas, químicas e metalúrgicas da camada tratada, dependem fortemente das variáveis utilizadas durante o processo, incluindo temperatura e tempo de tratamento, assim como a composição e fluxo da mistura gasosa. Neste contexto, no presente trabalho foram estudadas as características microestruturais de amostras do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementadas por plasma a baixa temperatura, avaliando a influência dos parâmetros: composição da mistura gasosa, fluxo da mistura gasosa, tempo de tratamento e temperatura de tratamento. Quatro séries de amostras foram tratadas visando avaliar a influência dos parâmetros aplicados: a primeira, denominada variação da composição da mistura gasosa foi realizada a temperatura de 450°C, por 4 horas, com conteúdo de CH₄ variando entre 0,25 a 1%, com intervalos de 0,25%, em uma mistura gasosa contendo 20% de Ar e 80% de H₂, a um fluxo de 100 sccm (standard cubic centimeter per minute); a segunda, intitulada variação do fluxo da mistura gasosa foi executada a temperatura de 420°C, por 4 horas, usando uma mistura gasosa composta por 99,5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0,5% CH₄ com fluxo variando entre 100 a 400 sccm, com intervalos de 100 sccm; a terceira, nomeada variação da temperatura de processo, foi realizada usando a mistura gasosa contendo 99,5% (80% H₂ + 20% Ar) + 0,5% CH₄, fluxo gasoso de 100 sccm, com tempo de tratamento de 8 horas e temperaturas variando entre 350 a 500 °C, com diferença de 50 °C; e a quarta, designada variação do tempo de tratamento, foi executada a temperatura de 450 °C, fazendo uso de uma mistura gasosa com teor de CH₄ de 0,5% e fluxo de 100 sccm, sendo realizado em períodos de tratamentos de 4, 8, 12 e 16 horas. Todos os ciclos foram realizados a pressão de 3 Torr e tensão de pico de 700 V. As camadas obtidas foram caracterizadas por meio de microscopia óptica, eletrônica de varredura e confocal laser, difração de raios-X e medidas de microdureza. Os resultados mostram que a modificação superficial do aço AISI 420 através da cementação por plasma nas condições avaliadas conduz a um significativo aumento na microdureza do material, a qual se deve à saturação intersticial de átomos de carbono e/ou à precipitação de Fe₃C, o que é evidenciado pelos espectros de DRX obtidos e pelas micrografias que confirmam a presença de uma camada com morfologia modificada. Os resultados indicam uma relação direta entre os parâmetros utilizados nos tratamento de cementação a plasma e as propriedades da superfície modificada.

Palavras-chave: Cementação a baixa temperatura, Cementação assistida por plasma, Aço inoxidável martensítico AISI 420.

ABSTRACT

Industrial application of plasma assisted thermochemical treatment has shown considerable growth in recent years. This is consequence of the excellent results obtained in surface modification of engineering materials. In the case of stainless steels plasma assisted thermochemical treatment, a significant improvement of tribological behavior and corrosion resistance can be achieved, when treatment is performed at low temperatures, below 450 °C. Among the different plasma-assisted processes, carburizing has shown good results in practical applications, enabling improvements in surface properties of stainless steels by means of carbon diffusion and/or by carbides formation. The mechanical, chemical and metallurgical properties of the treated layer are strongly dependent on the parameters applied during the process, including treatment temperature and time, as well as the composition and flow rate of the gas mixture. In this context, the present work is focused on the study the microstructural characteristics of low temperatures plasma carburized AISI 420 martensitic stainless steel samples, evaluating the influence of following process parameters: gas mixture composition, gas mixture flow rate, treatment time and treatment temperature. Four plasma carburizing treatment series were performed in order to evaluate the influence of each studied parameter. The first, called gas mixture composition variation was carried out at 450 °C for 4 hours, with CH₄ content ranging from 0.25 to 1%, with intervals of 0.25% in a gas mixture containing 20% of Ar and 80% of H₂ at a flow rate of 100 sccm. The second, entitled gas mixture flow variation was performed at a temperature of 420 °C for 4 hours, using a gas mixture composed of 99.5%(80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄ with its flow rate varying from 100 to 400 sccm, in intervals of 100 sccm. The third, named process temperature variation, was performed using a gas mixture containing 99.5%(80% H₂ + 20% Ar) + 0.5% CH₄ with gas flow of 100 sccm, for treatment time of 8 hours and temperatures ranging from 350 to 500 °C, with increments of 50 °C. The last one, called treatment time variation, was performed at 450 °C, using a gas mixture with CH₄ content of 0.5% and flow rate of 100 sccm, for periods of 4, 8, 12 and 16 hours. All treatment cycles were performed at a constant pressure of 3 Torr and constant applied peak voltage of 700 V. The obtained modified layers were characterized by optical, scanning electron and confocal laser scanning microscopy, X-ray diffractometry and microhardness measurements. The results have shown that the surface modification of AISI 420 steel by plasma carburizing in the evaluated conditions lead to a significant increase in the material hardness, which is due to the interstitial carbon atoms saturation and precipitation of Fe₃C, as evidenced by XRD spectra and by the obtained micrographs, which confirm the presence of a modified layer. The results indicate a direct relationship between the parameters used in the plasma carburizing treatment and the obtained modified layer properties and thickness.

Keywords: Low temperature carburizing, Plasma assisted carburizing, AISI 420 martensitic stainless steel.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 APRESENTAÇÃO	16
1.2 JUSTIFICATIVAS	17
1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA	18
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	21
2.1.1 Aços inoxidáveis martensíticos	23
2.1.1.1 <i>Aspectos metalúrgicos e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos</i>	25
2.1.1.2 <i>Precipitação de carbonetos nos aços inoxidáveis martensíticos</i>	29
2.1.1.3 <i>Formação de fases metaestáveis nos aços inoxidáveis martensíticos</i>	30
2.2 DESCARGAS LUMINESCENTES (PLASMA)	31
2.2.1 Tecnologia do plasma aplicada em Engenharia de Superfície	37
2.2.2 Cementação assistida por plasma	39
3 APARATO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA	42
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	42
3.2 O REATOR DE PLASMA	44
3.3 PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	47
3.3.1 Tratamento térmico	48
3.3.2 Tratamentos de Cementação Assistidos por Plasma	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 RESPOSTA AO TRATAMENTO TÉRMICO	53
4.1.1 Conclusão parcial do estudo de resposta ao tratamento térmico	59
4.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA (VMG)	60
4.2.1 Conclusão parcial da série VMG	66
4.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DA MISTURA GASOSA (VFG)	67
4.3.1 Conclusão parcial da série VFG	73
4.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO (VTA)	73
4.4.1 Conclusão parcial da série VTA	81
4.5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO (VTO)	82
4.5.1 Conclusão parcial da série VTO	88
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
5.1 CONCLUSÃO	90
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – A evolução cronológica dos materiais de engenharia (ASHBY <i>et al.</i> , 2004).....	20
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Fe-Cr (LIPPOLD, 2005 apud HANSEN, 1958).....	26
Figura 3 – Diagrama pseudobinário Fe-C-13Cr com o conteúdo nominal de carbono do aço inoxidável AISI 420 sobreposto. (LIPPOLD, 2005 apud CASTRO e TRICOT, 1962)	27
Figura 4 – Diagrama de transformação em resfriamento contínuo para o aço inoxidável AISI 420. (ATLAS ZUR WÄRMEBEHANDLUNG DER STÄHLE, 1954)	28
Figura 5 – Sequência de referência para a precipitação de carbonetos (JACK e JACK, 1973)	30
Figura 6 – Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente (CHAPMAN, 1980).....	33
Figura 7 – Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (CHAPMAN, 1980).....	35
Figura 8 – Microestrutura do aço AISI 420 no estado recozido	43
Figura 9 – Difratoograma obtido para o aço AISI 420 no estado recozido	43
Figura 10 – Difratoograma obtido para o aço AISI 420 no estado recozido. Ampliação do espectro apresentado na Figura 9.	44
Figura 11 – Desenho esquemático do reator de plasma	45
Figura 12 – Representação esquemática da câmara de vácuo e da configuração de suporte de amostra utilizada no tratamento de cementação por plasma.....	47
Figura 13 – Efeito da temperatura de austenitização sobre a microdureza do aço AISI 420. Tempo de permanência no forno de 30 minutos com resfriamento em óleo	54
Figura 14 – Comparação entre os espectros de DRX obtidos para as três condições de austenitização do aço AISI 420 avaliadas, e do material no estado recozido. Tempo de permanência no forno de 30 minutos com resfriamento em óleo	54
Figura 15 – Difratoograma obtido para o aço AISI 420 temperado a partir das condições de austenitização avaliadas. Ampliação do espectro apresentado na Figura 14..	55
Figura 16 – Microestruturas do aço AISI 420 temperado após austenitização a 950°C (a), 1000°C (b) e 1050°C (c). Tempo de permanência no forno de 30 minutos com resfriamento em óleo	56
Figura 17 – Curva de revenimento do aço AISI 420 para as condições avaliadas. Tempo de revenimento de 60 minutos.....	56
Figura 18 – Comparação entre os espectros de DRX obtidos para as condições temperada, revenida e material no estado recozido. Tempo de permanência no forno de 60 minutos no revenimento, e de 30 minutos na austenitização com resfriamento em óleo.....	57
Figura 19 – Difratoograma obtido para o aço AISI 420 nas condições de recozimento avaliadas. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 18.....	57
Figura 20 – Micrografias ópticas mostrando as microestruturas do aço AISI 420 após tempera a partir de 950°C e revenimento a 400°C (a), 450°C (b) e 500°C (c). Tempera após austenitização a 1000°C e revenimento a 400°C (d), 450°C (e), 500°C (f). Tempera após austenitização a 1050 e revenimento a 400°C (g), 450°C	

(h), 500°C (i). Tempo de permanência no forno de 60 minutos no revenimento e 30 minutos na austenitização com resfriamento em óleo	58
Figura 21 – Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas nas composições de mistura gasosa estudadas: (a) 0,25% CH ₄ , (b) 0,50% CH ₄ , (c) 0,75% CH ₄ e (d) 1,00% CH ₄ . Tratamento realizado a 450 °C por 4 horas a um fluxo de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V. A extensão da camada é marcada fora da micrografia	60
Figura 22 – Microestrutura obtida utilizando microscopia eletrônica de varredura com detector BSE da seção transversal da amostra tratada na condição 0,50% CH ₄ (a) e espectro de EDS na mesma amostra (b). Tratamento realizado a 450 °C por 4 horas a um fluxo de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	61
Figura 23 – Evolução da espessura da camada em função do conteúdo de CH ₄ na mistura gasosa. Tratamento realizado a 450 °C por 4 horas a um fluxo de 400 sccm, pressão de 3 Torr e T _{AP} de 700 V	62
Figura 24 – Evolução dos padrões de difração de raios X para as diferentes composições de mistura gasosa. Tratamento realizado a 450 °C por 4 horas a um fluxo de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	63
Figura 25 – Evolução dos padrões de difração de raios X para as diferentes composições de mistura gasosa. Tratamento realizado a 450 °C por 4 horas a um fluxo de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 18	63
Figura 26 – Microdureza superficial das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma em diferentes composições de metano na mistura gasosa. Tratamento realizado a 450 °C por 4 horas a um fluxo de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V ..	65
Figura 27 – Perfis de microdureza da seção transversal das amostras do aço AISI 420 tratadas mostrando a influência da composição da mistura gasosa sobre a microdureza do material. Tratamento realizado a 450 °C por 4 horas a um fluxo de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	66
Figura 28 – Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas nas diferentes condições de fluxo gasoso estudadas: (a) 100 sccm, (b) 200 sccm, (c) 300 sccm, (d) 400 sccm. Tratamento realizado a 450 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	68
Figura 29 – Evolução da espessura da camada cementada em função do fluxo da mistura gasosa. Tratamento realizado a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	69
Figura 30 – Evolução dos padrões de DRX para as diferentes condições de fluxo gasoso estudadas (100 sccm, 200 sccm, 300 sccm e 400 sccm). Tratamento realizado a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	70
Figura 31 – Evolução dos padrões de DRX para as diferentes condições de fluxo gasoso estudadas (100 sccm, 200 sccm, 300 sccm e 400 sccm). Tratamento realizado a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 30	70
Figura 32 – Microdureza superficial das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma nas diferentes condições de fluxo de mistura gasosa estudadas. Tratamento	

realizado a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V.....	71
Figura 33 – Perfis de microdureza da seção transversal das amostras do aço AISI 420 tratadas nas diferentes condições de fluxo de mistura gasosa estudadas. Tratamento realizado a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V.....	72
Figura 34 – Tempo de residência das espécies dado em função dos fluxos gasosos adotados na série VFG	73
Figura 35 – Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas nas diferentes temperaturas: (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500°C. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V.....	74
Figura 36 – Evolução da espessura da camada de compostos em função da temperatura de cementação. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	75
Figura 37 – Variação do logarítimo da espessura da camada de compostos em função do inverso da temperatura absoluta (<i>Arrhenius Plot</i>). Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	76
Figura 38 – Difratogramas das amostras de aço inoxidável martensítico aço AISI 420,.....	77
Figura 39 – Difratogramas das amostras de aço inoxidável martensítico aço AISI 420,.....	77
Figura 40 – Microdureza superficial das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma nas diferentes condições de temperatura de tratamento estudadas. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	78
Figura 41 – Perfis de microdureza da seção transversal das amostras do aço AISI 420 cementadas mostrando a influência da temperatura de tratamento sobre a microdureza do material. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	79
Figura 42 – Variação da espessura da camada cementada + zona de difusão em função do tempo através da equação de Arrhenius. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	81
Figura 43 – Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas em diferentes tempos de tratamentos: (a) 4, (b) 8, (c) 12 e (d) 16 horas. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V	83
Figura 44 – Evolução da espessura da camada em função do tempo de cementação. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V.....	83
Figura 45 – Espessura da camada cementada em função da raiz quadrada do tempo. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H ₂ + 20%Ar) + 0,5%CH ₄ , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V _{pico} de 700 V.....	84

Figura 46 – Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos de tratamento (4, 8, 12 e 16 horas). Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V	85
Figura 47 – Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos de tratamento (4, 8, 12 e 16 horas). Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 46	85
Figura 48 – Microdureza superficial das amostras de AÇO AISI 420 cementadas por plasma nos diferentes tempos de tratamento estudados. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V	86
Figura 49 – Perfis de microdureza da seção transversal das amostras de aço AISI 420 cementadas mostrando a influência do tempo de tratamento sobre a microdureza do material. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V	87
Figura 50 – Espessura da camada de difusão em função da raiz quadrada do tempo. Tratamento realizado utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos principais aços inoxidáveis martensíticos (LIPPOLD, 2005).....	24
Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos principais aços inoxidáveis martensíticos (LIPPOLD, 2005).....	29
Tabela 3 – Composição química do aço inoxidável martensítico AISI 420.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ASM	<i>American Society of Materials</i> (Sociedade Americana de Materiais)
BSE	<i>Backscattered Electrons Detector</i> (Detector de Elétrons Retroespalhados)
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
D _C	Coeficiente de difusão do carbono
DDP	Diferença de Potencial Elétrico
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersed Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
HRC	<i>Rockwell C hardness</i> (dureza escala Rockwell C)
HV	<i>Hardness Vickers</i> (dureza escala Vickers)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional para Padronização)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comissão mista sobre normas em difração de pós)
M _F	Temperatura de término da transformação martensítica
M _S	Temperatura de início de transformação martensítica
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAP'M	<i>Plasma Assisted Parts' Manufacturing</i> (Fabricação de peças assistida por plasma)
sccm	<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i> (normal centímetro cúbico por minuto)
TCC	Estrutura tetragonal de corpo centrado
t _{ON}	Tempo de pulso ligado da fonte
t _{ON+OFF}	Tempo de pulso ligado mais tempo de pulso desligado da fonte
V _{pico}	Tensão de pico

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Fe	Fase alfa
α'	Martensita
α'_C	Martensita expandida pelo carbono
α'_N	Martensita expandida pelo nitrogênio

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Tem-se observado nas últimas décadas, uma crescente preocupação quanto ao cumprimento de normas que regem formas de produção que atentam para a questão da preservação ambiental. Essa tendência se verifica por um maior rigor na vigilância e uma maior conscientização do setor produtivo. A busca por formas de produção “ambientalmente favoráveis” tem encorajado pesquisadores a desenvolver e adequar técnicas de fabricação para atender às exigências da ISO 14.001, visando conciliar a eco-eficiência e a melhor compatibilização dos processos produtivos com os recursos naturais do planeta.

Inserida nesta realidade, a aplicação das técnicas assistidas por plasma, as quais constituem processos tecnológicos não poluentes (ou pouco poluentes), têm apresentado notável crescimento, demonstrando elevado potencial de inovação e de aplicação no setor produtivo. A expansão desse processo, no entanto, não se deve somente às suas vantagens ecológicas, mas também aos outros benefícios que sua adoção oferece, dentre os quais podem ser citados: qualidade nos tratamentos de materiais, vantagens econômicas (facilidade de automação do processo, possibilidade de obter superfícies com composições químicas e morfologias diferentes pela variação dos parâmetros de processamento, etc.), baixo consumo de energia, menor distorção das peças tratadas, reprodutividade dos resultados, versatilidade, etc. (SUCHENTRUNK *et al.*, 1997).

Dentro de um contexto de utilização industrial, os processos a plasma (PAP'M – *Plasma Assisted Parts' Manufacturing*, assim denominados por Brunatto (2010)^{a,b}), têm sido empregados com o objetivo de melhorar as propriedades de diferentes materiais, otimizando suas características e ampliando seu campo de aplicações. Isso se verifica, em grande escala, nos tratamentos de cementação e nitretação a baixa temperatura de aços inoxidáveis, os quais resultam num aumento da resistência a corrosão e das propriedades mecânicas desses materiais. Dessa forma, vários processos de modificação superficial, principalmente tratamentos termoquímicos, utilizando a ativação do plasma, têm sido estudados e extensivamente testados. Dentre esses processos, a cementação tem apresentado bons resultados, conforme descrito por Edenhofer *et al.* (2001). Essa técnica permite

o endurecimento superficial por meio da difusão de átomos de carbono na superfície do material, proporcionando um aumento das suas propriedades mecânicas/metalúrgicas. No entanto, o processo de cementação, quando realizado em elevadas temperaturas, provoca a deterioração da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis. Para aços inoxidáveis austeníticos, pesquisas demonstraram que a realização da cementação a baixa temperatura (a baixo de 450°C) proporcionou resultados similares aos de elevada temperatura sem, no entanto, oferecer dano à resistência à corrosão do componente tratado (ERNST *et al.*, 2007; GOBBI *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2009; SUN, 2005; SUN, 2009; SUN e BELL, 2002; TSUJIKAMA *et al.*, 2008).

Nesse contexto, verificou-se que estudos sobre o tratamento de cementação a plasma a baixa temperatura de aços inoxidáveis martensíticos são praticamente inexplorados na literatura. Na realidade, somente um artigo abordando o assunto foi encontrado (LI e BELL, 2007) demonstrando que o processo não é eficiente nas condições testadas. Considerando a similaridade entre a cementação e a nitretação a baixa temperatura nos aços inoxidáveis austeníticos, buscou-se verificar se o mesmo não seria válido para aços martensíticos, utilizando condições de tratamento ligeiramente diferentes das aplicadas por Li e Bell (2007).

Considerando o exposto, propõe-se nesse trabalho realizar o estudo experimental do processo de cementação assistida por plasma em baixas temperaturas do aço inoxidável martensítico AISI 420. Por meio da variação dos parâmetros do processo (composição da mistura gasosa, fluxo gasoso, temperatura e tempo de tratamento), serão estudadas as características da camada cementada formada, considerando sua morfologia, endurecimento e cinética de crescimento.

1.2 JUSTIFICATIVAS

O aço inoxidável martensítico tipo 420 tem sido amplamente utilizado em meio industrial em função da excelente combinação entre propriedades mecânicas e resistência a corrosão. Entretanto, em determinadas aplicações é necessário que suas propriedades de superfície sejam melhoradas. Nesse cenário, as técnicas de processamento assistidas por plasma, em baixas temperaturas, constituem importantes ferramentas para se conseguir uma melhor combinação entre propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material, após tratamento. A

aplicação do processo de cementação por plasma nas condições de baixas temperaturas sobre os aços inoxidáveis tem sido amplamente estudada, não obstante, os trabalhos têm se limitado quase que exclusivamente à pesquisa utilizando aços inoxidáveis austeníticos (ERNST *et al.*, 2007; GOBBI *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2009; SUN, 2005; SUN e BELL, 2002; TSUJIKAMA *et al.*, 2008).

Trabalhos foram realizados relacionados à aplicação da nitretação por plasma em baixas temperaturas sobre o aço AISI 420 (ALPHONSA *et al.*, 2002; FIGUEROA, *et al.*, 2005; MANOVA *et al.*, 2006; PINEDO e MONTEIRO, 2004; WU *et al.*, 2010; XI *et al.*, 2008^{a,b}). Em contraste com o número expressivo de trabalhos publicados sobre nitretação de aços inoxidáveis martensíticos, encontrou-se somente um afirmando que essa categoria de aço pode ser cementado por plasma em baixas temperaturas (LI e BELL, 2007). Nesse estudo, os autores fazem um comparativo entre os processos de nitretação, cementação e nitrocarbonetação do aço AISI 410. Dessa forma, tendo em vista a carência de pesquisas abordando este tema, e que não se encontrou trabalhos na literatura versando sobre a viabilidade de aplicação do processo de cementação a plasma em temperaturas abaixo de 450°C sobre o aço inoxidável AISI 420, pode-se afirmar que a utilização desse tratamento sobre a categoria de aço citado deverá ser melhor estudada e, portanto, requer a aplicação de esforços para investigá-la e detalhá-la.

Motivado pelo potencial da técnica e na carência de estudos experimentais que comprovam a viabilidade de aplicação da cementação a plasma sobre o aço AISI 420, observa-se que a sua investigação constitui um vasto campo para realização de pesquisas. Além disso, o estudo da variação dos parâmetros de tratamento, e de sua influência sobre as características obtidas após tratamento, é de elevada importância para auxiliar no entendimento dos fenômenos envolvidos, colaborando com a compreensão do processo.

Dessa forma, vislumbra-se através desta pesquisa, a obtenção de dados pertinentes ao meio acadêmico e industrial, que permitam afirmar que a aplicação do processo estudado sobre o aço AISI 420 poderá ser viável.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo geral dessa pesquisa é verificar a viabilidade do processo de cementação por plasma a baixas temperaturas do aço inoxidável martensítico

AISI 420. Para atender a esse propósito, os seguintes objetivos específicos deverão ser atingidos:

- Realizar uma revisão bibliográfica para verificar resultados em pesquisas semelhantes e compreender a física dos fenômenos envolvidos;
- Estudar a influência da temperatura de tratamento na microestrutura e dureza das amostras tratadas;
- Estudar influência do tempo de tratamento na microestrutura e dureza das amostras tratadas;
- Estudar a influência do teor de metano da mistura gasosa na microestrutura e dureza das amostras tratadas; e,
- Estudar a influência do fluxo gasoso na microestrutura e dureza das amostras tratadas.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este estudo encontra-se estruturado em seções, incluindo esta primeira, que visa a introdução ao assunto abordado.

A seção 2 apresenta uma revisão bibliográfica abordando os assuntos tratados neste projeto, apresentando os seguintes temas: aços inoxidáveis e descargas luminescentes (plasma).

A seção 3 retrata a abordagem metodológica utilizada para a realização do estudo, apresentando uma descrição do material usado, do reator de plasma utilizado nos ensaios, do procedimento aplicado para realização dos experimentos e das técnicas empregadas na caracterização das amostras.

A seção 4 destina-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos.

Finalizando a dissertação, a seção 5, trata das considerações finais do trabalho, onde são relatadas as conclusões do trabalho experimental e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Não há dúvidas de que o campo da engenharia de materiais está atualmente enfrentando o mais rápido desenvolvimento do que em qualquer outro momento na história da humanidade, e que a taxa de inovação continua a crescer. O esquema apresentado na Figura 1 sintetiza a evolução histórica das diferentes classes de materiais de engenharia. O número crescente de opções de materiais fornece uma melhor cobertura das demandas para aplicações. Entretanto, isto representa um grande desafio para os engenheiros no que tange a seleção destes para melhor atender às necessidades de projeto, maximizando seu desempenho e minimizando o seu custo, uma vez que, estima-se que haja entre 40.000 a 80.000 tipos diferentes de materiais (ASHBY *et al.*, 2004).

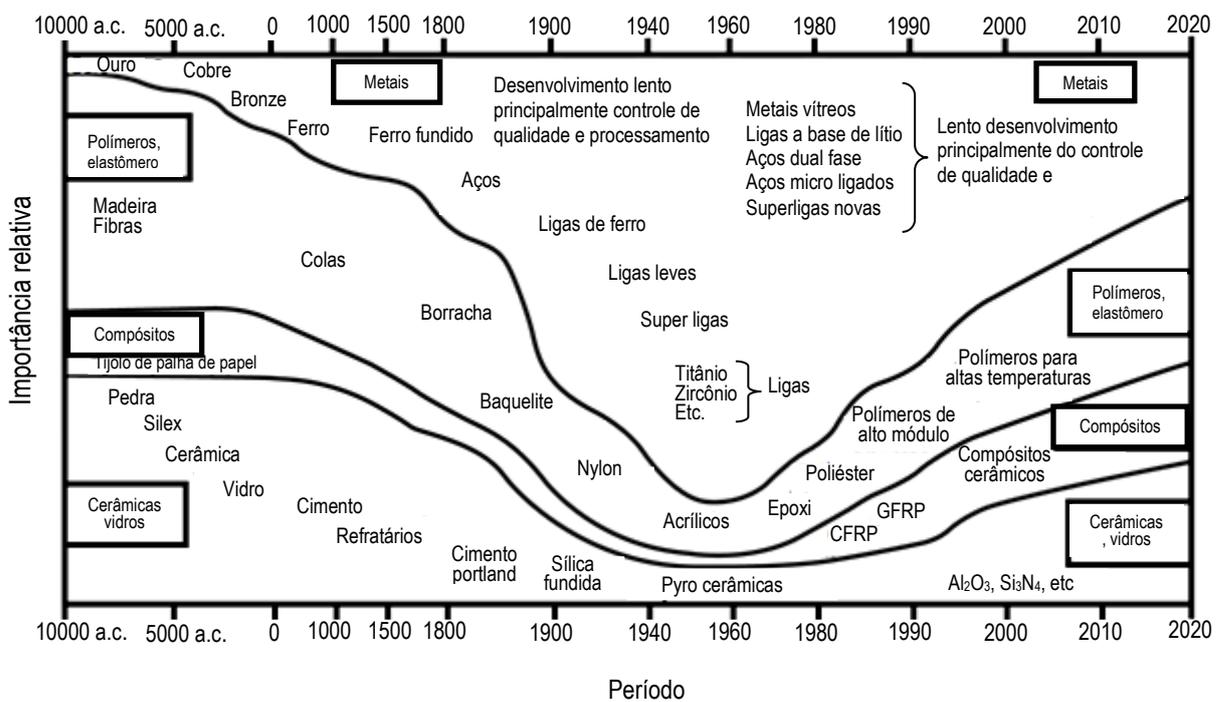


Figura 1 – A evolução cronológica dos materiais de engenharia (ASHBY *et al.*, 2004)

Entre os materiais de engenharia, uma das classes mais importantes constitui a dos aços, uma vez que, o funcionamento do mundo moderno tal qual conhecemos é extremamente dependente dessa família de materiais. Ferramentas, equipamentos industriais, estruturas na construção civil, indústria bélica, automóveis, navios, trens, máquinas agrícolas, além de diversos utensílios domésticos e cirúrgicos são em grande parte compostos pelo aço. Mesmo os produtos que não utilizam diretamente

esta matéria-prima, de alguma forma, são dependentes dela. Existe também a importância no mercado financeiro, uma vez que a cadeia produtiva do aço movimentava bilhões de dólares diariamente. Em outras palavras, o aço tem força no mercado e nas nossas vidas, conforme descrito por Warrian (2010).

No que diz respeito às suas características, é possível afirmar que a família dos aços apresenta um grande leque de propriedades, o qual é atribuído aos diversos tipos de ligas que a compõem, as quais são obtidas através de variações na sua composição e microestrutura. Além disso, Ashby *et al.* (2004) apresenta um comparativo demonstrando que o custo relativo do aço é baixo em comparação com o de outras ligas, constituindo essa combinação entre propriedades mecânicas e baixo custo, a razão pela qual o aço constitui um material extremamente valioso para aplicações de engenharia.

Dentre as diversas classes de aço, pode-se afirmar que os aços inoxidáveis compõem uma das mais importantes, uma vez que, essa categoria apresenta excelente resistência à corrosão em diversos ambientes hostis. Sua importância é traduzida, também, segundo Lo *et al.* (2009), na plenitude das suas aplicações, as quais vão desde aplicações de baixo custo, como no caso de utensílios de cozinha e móveis, como também naquelas mais sofisticadas com maior valor agregado, como veículos espaciais. O referido autor versa, também, que a onipresença dos aços inoxidáveis em nossa vida diária torna impossível enumerar suas aplicações.

Tendo em vista a importância deste grupo de aços, diversas técnicas foram desenvolvidas para aperfeiçoar suas propriedades de superfície, dentre as quais, pode-se citar a técnica assistida por plasma. Neste contexto, nas seções seguintes, serão apresentados: uma descrição dos aços inoxidáveis (em especial dos martensíticos) e dos aspectos relevantes às descargas elétricas luminescentes (plasmas).

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis constituem um grupo de aços de alta liga baseados nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, e para serem classificados como inoxidáveis devem conter um mínimo de 10,5% de cromo em peso dissolvido em solução sólida (LIPPOLD, 2005; LO *et al.*, 2009). Essa é a menor porcentagem de cromo necessária para a formação de um filme, estável e passivo, de óxido de cromo, o

qual é invisível a olho nu, apresentando elevada aderência, impermeabilidade e resistência mecânica, protegendo o metal subjacente (KELLY, 2006; LIPPOLD, 2005; LO *et al.*, 2009). Essa camada de óxido surge espontaneamente quando o material é exposto ao oxigênio e é capaz de se auto-regenerar, quase instantaneamente, caso seja danificada mecânica e/ou quimicamente, mantendo assegurada a sua resistência à corrosão (WASHKO e AGGEN, 1992).

Por mais de uma centena de anos, vários cientistas obtiveram provas referentes a propriedades de resistência à corrosão das ligas a base de Fe-Cr, mas somente no início do século 20 o potencial comercial desse material tornou-se evidente. Harry Brearley é normalmente referido como o precursor, através da invenção de uma liga ferrítica com 13% Cr, denominada inicialmente de "*rustless steel*", a qual posteriormente tornou-se aço inoxidável. Embora a descoberta da liga seja disputada, também, por Strauss, Maurer e Monnartz, Brearley foi sem dúvida o primeiro a identificar uma aplicação e comercializar produtos de aço inoxidável, em forma de talheres. Na Alemanha, Maurer e Strauss desenvolveram, em paralelo, uma liga austenítica de Fe-Cr-Ni, que logo foi aplicada nas indústrias químicas e de alimentos, na Europa e nos Estados Unidos (LIPPOLD, 2005).

A partir de então, o desenvolvimento do aço inoxidável foi muito rápido, impulsionado pelo grande número de aplicações industriais e domésticas. Seus diferentes campos de emprego devem-se ao fato do material apresentar uma ampla gama de características, sendo essas determinadas pela categoria do aço inoxidável, a qual é definida pelas fases metalúrgicas predominantes presentes neste (LO *et al.*, 2009).

Dentro desse contexto, as três fases possíveis nos aços inoxidáveis, são: martensítica, ferrítica e austenítica, sendo que além desses três tipos, existem também, os aços inoxidáveis duplex e os endurecíveis por precipitação. Os duplex contêm 50% de fase austenita e 50% de fase ferrítica, aproveitando as propriedades desejáveis de cada fase. Os endurecíveis por precipitação são assim chamados devido à formação de precipitados e pelo endurecimento obtido pelo tratamento térmico de envelhecimento, sendo agrupados em função da matriz, nos quais os precipitados são formados: martensítica, semi-austenítica ou tipo austenítica (LIPPOLD, 2005).

Tendo em vista o contexto desta pesquisa, faz-se necessária a descrição somente do aço inoxidável tipo martensítico, uma vez que, para a realização desse

estudo far-se-á uso do aço AISI 420. Dessa forma, é feito a seguir o detalhamento desse material.

2.1.1 Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são baseados no sistema ternário Fe-Cr-C, possuindo estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC). Esses aços inoxidáveis passam por uma transformação alotrópica formando a martensita a partir da austenita sob a maioria das situações de transformação termo-mecânica, exceto quando seu resfriamento é muito lento, como no caso de resfriamento ao forno. Esses aços são geralmente denominados endurecíveis ao ar, pois quando retirados do forno de tratamento após austenitização, e ao sofrer resfriamento suficientemente rápido ao ar, produz microestrutura martensítica (LIPPOLD, 2005).

Essa categoria de aço é amplamente utilizada nas indústrias de medicamentos, alimentos, na confecção de instrumentos cirúrgicos e odontológicos, cutelaria, ferramentas de corte, peças estruturais, componentes automotivos, moldes para injeção de plástico e vidro, tubulações de vapor, pás de rotores de turbinas hidráulicas, tubulações e válvulas para a coleta e refino de petróleo, engrenagens, eixos, entre outras (KIM *et al.*, 2003; WU *et al.*, 2010; PINEDO e MONTEIRO, 2004; LIPPOLD, 2005), devido às suas propriedades inigualáveis de temperabilidade e resistência ao desgaste, bem como moderada resistência a corrosão (FIGUEROA *et al.*, 2005; LI e BELL, 2007). A sua aplicação, entretanto, é limitada a temperaturas inferiores a 650°C, acima da qual ocorre a degradação das suas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão (LIPPOLD, 2005).

Uma lista com os tipos de aços inoxidáveis martensíticos, forjados e fundidos, é apresentada na Tabela 1. Esses aços podem ser subdivididos em três grupos com base em sua susceptibilidade à fratura a frio, e à fratura induzida por hidrogênio. Assim, pode-se afirmar que o agrupamento é baseado no teor de carbono, tendo em vista que este é responsável, em maior escala, pela dureza dos aços inoxidáveis martensíticos temperados, a qual influencia diretamente a susceptibilidade à fratura a frio. O primeiro grupo consiste dos aços com composição igual ou menor a 0,06% de carbono em peso, o que limita a dureza a um valor máximo de 35 HRC. O segundo grupo consiste naqueles aços com teor de carbono na faixa de 0,06 a 0,3% em peso. A dureza desse grupo de aços, após têmpera, varia na faixa de 35 a

55 HRC, com grande risco de fratura. O terceiro grupo consiste naqueles aços com mais de 0,3% de carbono em peso e dureza após tempera de 55 a 65 HRC (KELLY, 2006; LIPPOLD, 2005).

Tabela 1 – Composição dos principais aços inoxidáveis martensíticos (LIPPOLD, 2005)

Tipo	UNS No.	Composição (% em peso) ¹					
		C	Cr	Mn	Si	Ni	Outros
403	S40300	0.15	11.5-13.0	1.00	0.50	-	-
410	S41000	0.15	11.5-13.5	1.00	1.00	-	-
410NiMo	S41500	0.05	11.4-14.0	0.50-1.00	0.60	3.5-5.5	0.50-1.00Mo
414	S41400	0.15	11.5-13.5	1.00	1.00	1.25-2.50	-
416	S41600	0.15	12.0-14.0	1.25	1.00	-	0.15 S mín., 0.6 Mo
420	S42000	0.15 mín	12.0-14.0	1.00	1.00	-	-
422	S42200	0.20-0.25	11.5-13.5	1.00	0.75	0.5-1.0	0.75-1.25 Mo, 0.75-1.25 W, 0.15-0.3 V
431	S43100	0.20	15.0-17.0	1.00	1.00	1.25-2.50	-
440A	S44002	0.60-0.75	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
440B	S44003	0.75-0.95	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
440C	S44004	0.95-1.20	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
CA-15	-	0.15	11.5-14.0	1.00	1.50	1.00	0.50 Mo
CA-6NM	-	0.06	11.5-14.0	1.00	1.00	3.5-4.5	0.40-1.0Mo

¹ Quando não definida uma faixa de valores, o valor representa o máximo do elemento

Um grande número de ligas martensíticas apresenta teores de cromo, em peso, que variam entre 11,5 a 18%. Algumas apresentam também, pequenas quantidades de molibdênio, vanádio e tungstênio para fornecer melhor resistência mecânica a altas temperaturas pela formação de carbonetos estáveis. O cromo e o níquel atuam no sentido de aumentar a resistência à corrosão do material. O níquel é responsável, também, pela melhoria da tenacidade do aço, e o Cr constitui o elemento que garante a formação do filme passivo de óxidos, além de permitir uma melhor resposta aos tratamentos de têmpera e revenido, intensificando o fenômeno de endurecimento secundário. O teor de carbono é responsável pela dureza e resistência mecânica. Os elementos químicos silício, manganês, nitrogênio e cobre, contribuem tanto para o aumento de resistência mecânica, quanto aumento de resistência à corrosão. O enxofre aumenta a usinabilidade do material, sendo que seu baixo teor é fundamental para questões de polimento. O fósforo é considerado um elemento residual nocivo nos aços porque reduz fortemente sua ductilidade e tenacidade, entretanto, é adicionado em quantidades muito pequenas para aumentar

a resistência do aço. O cobalto contribui para o aumento a dureza do material (KELLY, 2006).

Entre os aços inoxidáveis martensíticos um dos mais conhecidos é o aço tipo AISI 420. No estado recozido, este aço apresenta microestrutura ferrítica, não possuindo boa resistência à corrosão atmosférica. Isso se deve ao processo de recozimento que é realizado a uma temperatura próxima aos 760°C, temperatura na qual o carbono e o cromo, presentes no aço, se combinam para formar carboneto de cromo, Cr_{23}C_6 , que precipita. Esse composto químico precipitado (Cr_{23}C_6) possui aproximadamente 95% de cromo em peso. Como o aço AISI 420 apresenta teor elevado de carbono e baixo teor de cromo, quando comparado aos outros aços inoxidáveis, praticamente a metade do conteúdo de cromo do aço acaba sendo precipitado, e retirado da solução sólida. Nesta condição, o material não resiste à corrosão atmosférica, pois não há um mínimo de 10,5% de Cr em solução sólida (LIPPOLD, 2005).

Dessa forma, o aço inoxidável AISI 420 – e todos os martensíticos – tem que sofrer a operação de têmpera, que transforma a ferrita em austenita, solubilizando os carbonetos, e essa última, durante o resfriamento rápido, se transforma em martensita. No estado temperado, o carbono está dissolvido na martensita. Assim, somente depois de austenitizados esses materiais passam a ser resistentes à corrosão, apresentando, também, elevada resistência mecânica (LIPPOLD, 2005).

2.1.1.1 Aspectos metalúrgicos e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos

Pode-se observar no diagrama de fases do sistema Fe-Cr apresentado na Figura 2 que a fase ferrita, cúbica de corpo centrado (CCC), é estável sobre uma vasta gama de temperaturas e composições. À temperaturas entre 850 e 1400°C, e com concentração cromo inferior a 12% em peso a austenita, cúbica de face centrada (CFC), é estável, permitindo a têmpera. Sob condições de resfriamento em equilíbrio, a austenita que se forma dentro do campo gama irá se transformar em ferrita, porém sob resfriamento rápido a austenita poderá formar martensita (TCC) (LIPPOLD, 2005).

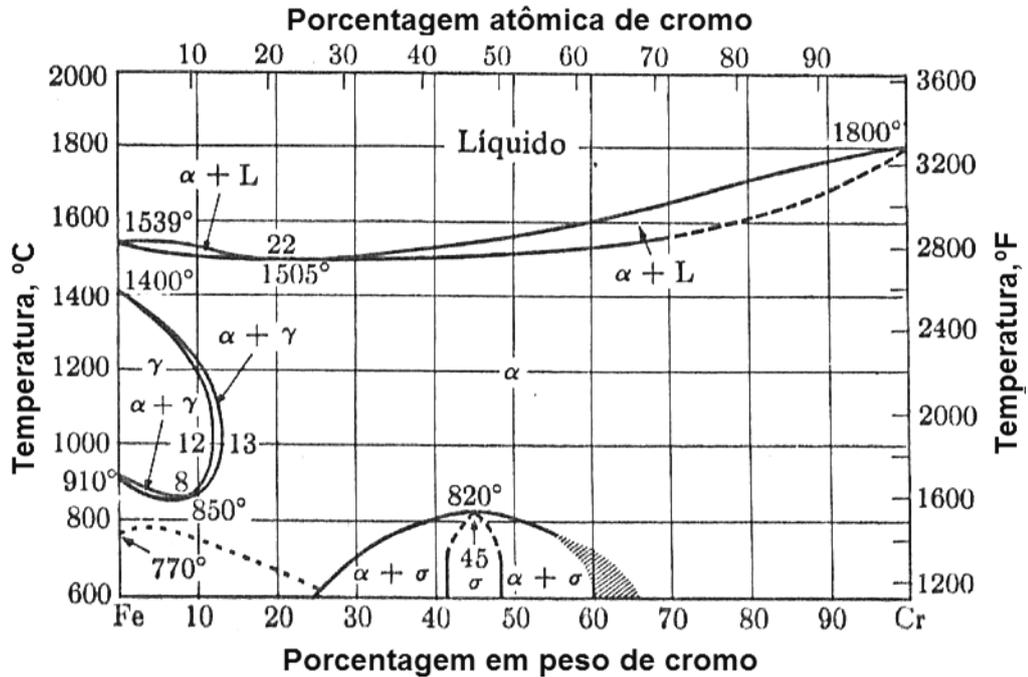


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Fe-Cr (LIPPOLD, 2005 apud HANSEN, 1958)

A introdução de elementos de liga ao sistema binário Fe-Cr causa modificações nas características de transformações de fase, como por exemplo: expansão/contração do campo de estabilidade da austenita e da ferrita, aumento/diminuição da temperatura M_S e M_F (temperaturas de início e término de transformação martensítica, respectivamente), deslocamento das curvas de transformação sob resfriamento contínuo, formação de novas fases, etc. (BAIN e PAXTON, 1966). Como tal, diagramas ternários Fe-Cr-C são mais apropriados para descrever o equilíbrio de fase nos aços inoxidáveis martensíticos, apresentando de melhor forma a transformação que ocorre no seu aquecimento e no resfriamento (WASHKO e AGGEN, 1993), uma vez que, quando se adiciona cromo ao sistema, ocorre a diminuição da extensão do campo monofásico de estabilidade da austenita e a formação de carbonetos complexos de elemento de liga (PINEDO, 2000). Da mesma forma, a adição dos elementos de liga como o Mo, N e C também modificarão o equilíbrio das fases existentes (MANOVA *et al.*, 2006).

Uma seção pseudobinária desse sistema ternário com uma porcentagem em peso constante de 13% Cr (Figura 3), pode ser utilizada para determinar a estabilidade do intervalo de fase a partir da temperatura de solidificação até a temperatura ambiente. As principais transformações de fase que ocorrem na

composição base Fe-0,17C-13%Cr, podem ser observadas pela linha tracejada marcada no diagrama para o teor de 0,17% em massa de carbono. Nota-se que para essa composição em peso de carbono, este aço solidifica na fase ferrítica, porém observa-se a formação de austenita, ou uma mistura de ferrita e austenita, ao término da solidificação. No resfriamento do intervalo de solidificação, o diagrama prevê que toda a ferrita se transforma em austenita. Para temperaturas abaixo de 800°C, a fase de equilíbrio são as fases ferrita e carboneto (Cr_{23}C_6) (LIPPOLD, 2005).

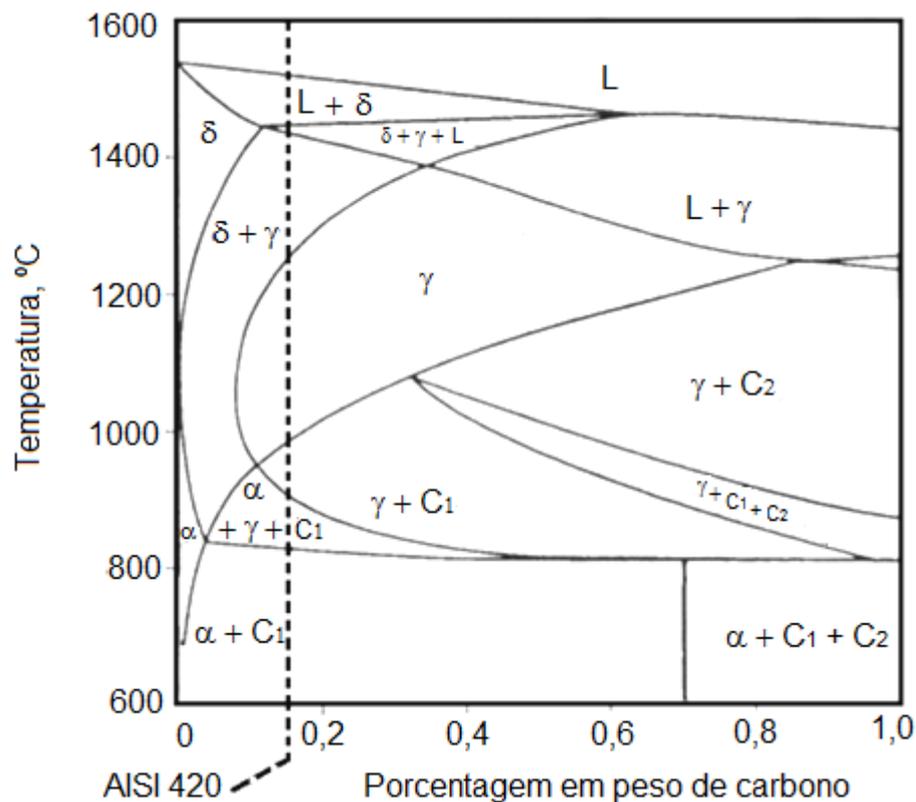


Figura 3 – Diagrama pseudobinário Fe-C-13Cr com o conteúdo nominal de carbono do aço inoxidável AISI 420 sobreposto. (LIPPOLD, 2005 apud CASTRO e TRICOT, 1962)

Sob condições de resfriamento rápido ao ar, água ou óleo, a austenita que está presente em elevadas temperaturas irá se transformar em martensita. Alguns dos aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de carbono, sob condições de soldagem, irão reter pequenas quantidades de ferrita na matriz martensítica. Em condições onde há elevado teor de carbono, o campo da fase austenita expande-se promovendo uma estrutura completamente martensítica a qual será mais dura e frágil e estará mais propensa à quebra induzida por hidrogênio e possível fratura frágil (LIPPOLD, 2005). A Figura 4 mostra o diagrama de transformação em

resfriamento contínuo para o aço AISI 420, o qual pode ser utilizado para prever qual microestrutura irá se formar durante o resfriamento a partir do campo austenítico.

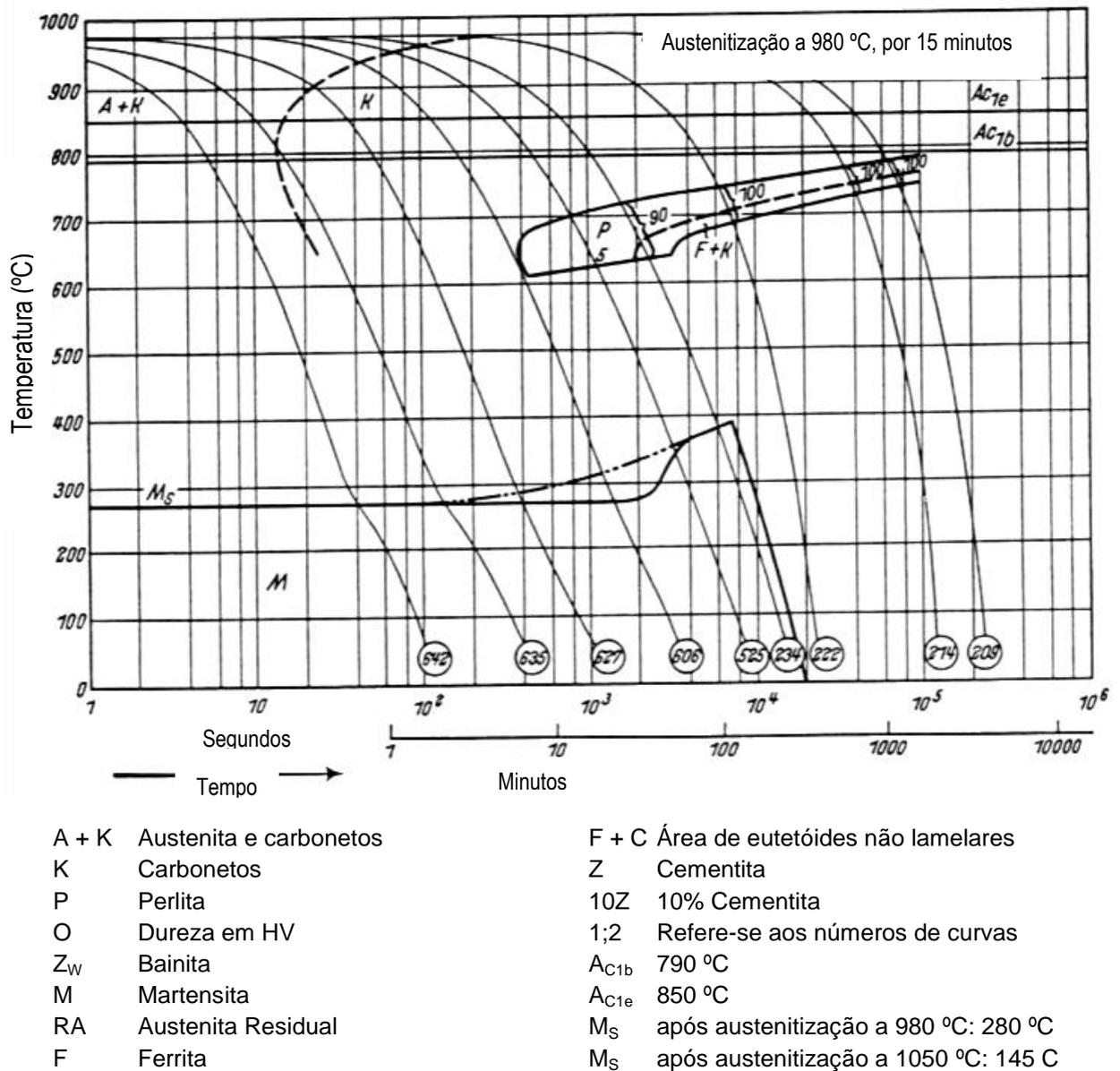


Figura 4 – Diagrama de transformação em resfriamento contínuo para o aço inoxidável AISI 420. (ATLAS ZUR WÄRMEBEHANDLUNG DER STÄHLE, 1954)

Para o aço AISI 420, a curva de formação da ferrita ocorre para um tempo superior a 100 segundos. Para períodos inferiores, ocorrerá a formação de uma estrutura predominantemente martensítica. Observa-se também, que a temperatura de início da formação da martensita (M_s) é 275°C.

A faixa de temperatura sobre a qual ocorre a formação da martensita (M_s - M_F) é uma função, primeiramente, da composição do aço em tratamento. Quase todas as adições de elementos de liga tende a diminuir a temperatura M_s , com o carbono

exercendo maior influência. Na maioria dos aços inoxidáveis martensíticos contendo de 0,1 a 0,25% de carbono em peso o valor de M_S é relativamente alto, tipicamente na faixa dos 200 a 400°C. Considerando que a temperatura de transformação completa da martensita (M_F) é normalmente 100 °C inferior a M_S , a transformação se completa a temperatura ambiente. Na maioria dos aços de alta liga, particularmente aqueles que contêm 4% ou mais de níquel, aonde o valor de M_F pode ser abaixo da temperatura ambiente, austenita poderá ser retida na microestrutura, e isso poderá ser potencialmente benéfico para sua tenacidade (LIPPOLD, 2005).

As propriedades mecânicas previstas para alguns aços inoxidáveis martensíticos nas condições recozido e/ou temperado e revenido são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos principais aços inoxidáveis martensíticos (LIPPOLD, 2005)

Tipo	Condição	Resistência a tração		Tensão de Escoamento		Alongamento (%)
		Mpa	ksi	Mpa	ksi	
403	Recozido	485	70	275	40	20
	Revenido Intermediário	690	100	550	80	15
	Revenido Duro	825	120	620	90	12
410	Recozido	485	70	275	40	20
	Revenido Intermediário	690	100	550	80	15
	Revenido Duro	825	120	620	90	12
420	Recozido	690	100	-	-	15
	Revenido a 204°C (400°F)	720	250	1480	215	8
431	Recozido	760	110	-	-	-
	Revenido Intermediário	795	115	620	90	15
	Revenido Duro	1210	175	930	135	13
440C	Recozido	760	110	450	65	14
	Revenido a 315°C (600°F)	970	285	285	275	2

2.1.1.2 Precipitação de carbonetos nos aços inoxidáveis martensíticos

Inevitavelmente, grande parte dos componentes fabricados a partir dos aços inoxidáveis martensíticos são utilizados/processados em elevadas temperaturas. Após a exposição a altas temperaturas, esses aços podem sofrer precipitação, e esta tem profundas implicações sobre as propriedades do material (LO *et al.*, 2009).

As alterações sobre propriedades dos aços inoxidáveis martensíticos devido à ocorrência da precipitação de carbonetos e/ou nitretos podem afetar negativamente

o desempenho do material. Como exemplo, Lo *et al.* (2009) citam a formação de carbonetos nos contornos de grãos com o conseqüente empobrecimento do teor de Cr na matriz, refletindo diretamente sobre a resistência a corrosão e causando sua sensitização.

O efeito dessas fases precipitadas é muito dependente da sua composição, estequiometria e morfologia (HONG *et al.*, 2001), enquanto a cinética de precipitação é regida principalmente pela disponibilidade de carbono, nitrogênio e de elementos formadores de carbonetos/nitretos na liga, juntamente com algumas considerações energéticas relacionadas com a difusão (LO *et al.*, 2009).

Os carbonetos mais comuns nos aços inoxidáveis são do tipo $M_{23}C_6$ (a letra M representa os elementos de transição – Fe, Cr, W e Mo), embora possa haver a precipitação de outros, de acordo com a seqüência de referência apresentada na Figura 5. Carbonetos de composição mista são normalmente encontrados, sendo sua precipitação dependente da temperatura de tratamento/trabalho e da composição da liga. Dentre os diferentes tipos de carbonetos suscetíveis de precipitação, os carbonetos de cromo têm recebido especial atenção devido às suas implicações sobre as propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis (JACK e JACK, 1973).

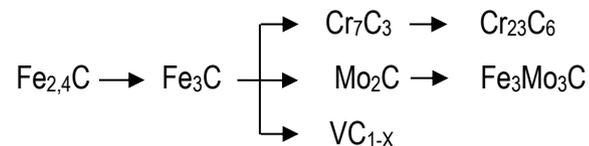


Figura 5 – Seqüência de referência para a precipitação de carbonetos (JACK e JACK, 1973)

Quanto à localização, os carbonetos estão propensos a seguir a seguinte seqüência de precipitação: aleatoriamente nos contornos de grão, interfaces coerentes e não-coerentes dos contornos de macla e discordâncias intragranulares (LO *et al.*, 2009).

2.1.1.3 Formação de fases metaestáveis nos aços inoxidáveis martensíticos

Uma série de fases metaestáveis são passíveis de formação nos aços inoxidáveis. Estas são dependentes da composição da liga, da

natureza/tempo/temperatura do tratamento térmico/termoquímico ao qual o material for exposto, etc (LO *et al.*, 2009).

Dentre estas fases, pode ser citada a martensita expandida a qual pode ser obtida por meio de tratamentos termoquímicos, tais como: nitretação e nitrocarbonetação. Por meio destes processos, obtém-se uma camada superficial composta de uma solução sólida intersticial supersaturada com átomos de carbono (α'_C) e/ou nitrogênio (α_N). Conforme apontado pela literatura (ALPHONSA *et al.*, 2002; FIGUEROA, *et al.*, 2005; MANOVA *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2010; XI *et al.*, 2008^{a,b}; LI e BELL, 2007), esta camada gerada será livre da precipitação de carbonetos/nitretos de cromo quando os tratamentos citados forem realizados a temperaturas geralmente abaixo de 450°C. Dentre os benefícios de sua obtenção está à boa combinação alcançada entre propriedades mecânicas, comportamento tribológico e resistência à corrosão (FIGUEROA *et al.*, 2005).

Outras categorias de fases metaestáveis podem ser obtidas nas demais classes de aços inoxidáveis, entretanto, estas não serão mencionadas neste trabalho em função da sua não incidência no material utilizado no presente estudo.

Nesse contexto, considerando que os aços inoxidáveis martensíticos constituem ligas de ferro metaestáveis e, como tal, requerem condições cuidadosas de processamento, a fim de evitar transformações de fases indesejadas durante seu tratamento, muitos estudos têm sido desenvolvidos para definir os melhores processos e seus respectivos parâmetros. Dentre esses processos os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, de interesse neste trabalho, têm sido amplamente utilizados, possibilitando alterar as características do material por meio de sua exposição ao plasma (BRUNATTO, 2008). Dessa forma, na seção seguinte é realizada uma explanação a respeito dos aspectos gerais da técnica de fabricação assistida por plasma, considerando as informações pertinentes a realização desse estudo.

2.2 DESCARGAS LUMINESCENTES (PLASMA)

O plasma é conhecido como o quarto estado da matéria e sua criação exige uma quantidade significativa de energia, de modo que esta seja suficiente para ionizar átomos e/ou moléculas, formando partículas positivas e negativas, ou seja, íons e elétrons (D'AGOSTINO *et al.*, 2005). A quantidade de partículas carregadas

positivamente é equilibrada pela quantidade de partículas negativas, de modo que o sistema permanece eletricamente neutro. Ao contrário de outras mudanças de fase, a transição da matéria para o estado de plasma ocorre de forma gradual ao longo de um vasto leque de condições, levando a diferentes graus de ionização (BOGAERTS *et al.*, 2002). A energia necessária para ionizar um gás pode ser aplicada ao sistema na forma de calor (plasma termicamente ativado), embora isto seja impraticável tecnologicamente devido às elevadas temperaturas envolvidas. Por outro lado, o plasma frio pode ser produzido por meio de descargas elétricas de corrente contínua, de rádio frequência ou pela excitação através de microondas (CHAPMAN, 1980).

Nesse contexto, Bogaerts *et al.* (2002) definem plasma como um gás ionizado, constituído por íons – positivos e negativos – elétrons e por partículas neutras. Os autores versam que o grau de ionização de um plasma pode variar de 1 (gás altamente ionizado), até valores variando na faixa de 10^{-4} a 10^{-6} (gás parcialmente ionizado). Chapman (1980), afirma que para a realização de tratamentos de superfície geralmente são utilizados plasmas pouco ionizados, com grau de ionização da ordem de 10^{-5} , o que significa dizer que para cada íon há cerca de cem mil partículas neutras.

As descargas luminescentes de corrente contínua são obtidas através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio gasoso mantido a baixa pressão. O campo elétrico criado pela diferença de potencial irá acelerar os elétrons inicialmente presentes – resultantes da radiação cósmica – e esse movimento irá provocar a colisão destes com as partículas do gás, podendo levar à ionização e formação de elétrons primários. Estes podem ganhar energia do campo elétrico e colidir com outras partículas podendo resultar na formação de mais partículas excitadas e/ou ionizadas. A partir do momento em que a taxa de ionização ultrapassar a taxa de recombinação, o dielétrico do gás se rompe e então a descarga atinge um novo equilíbrio, e nesta condição a taxa de ionização e recombinação se igualam (CHAPMAN, 1980).

Após o plasma atingir o regime permanente a descarga apresenta três regiões distintas: uma região luminescente central (região equipotencial), e duas regiões escuras próximas ao cátodo e ânodo (bainhas catódica e anódica, respectivamente). A região de brilho central é caracterizada por apresentar potencial constante e ligeiramente positivo, e as regiões escuras, que caracterizam as

bainhas, por apresentarem campo elétrico com intensidade regida pela diferença entre o potencial do plasma e daquele aplicado ao cátodo (bainha catódica), e pela DDP entre o potencial do plasma e do ânodo (normalmente aterrado) (bainha anódica). Assim, a descarga apresenta, aproximadamente, a distribuição de potencial representada na Figura 6, a qual, segundo Chapman (1980) não constitui uma distribuição exata, uma vez que há uma pequena diminuição do potencial no segmento próximo a transição entre as regiões luminescente e escura, a qual é conhecida por região de transição quase neutra. Mesmo com a existência dessa região de transição quase neutra, esta configuração de descarga representa uma boa aproximação para fins de estudo dos fenômenos relacionados a ela, apresentando bons resultados em estudos teóricos (CHAPMAN, 1980).

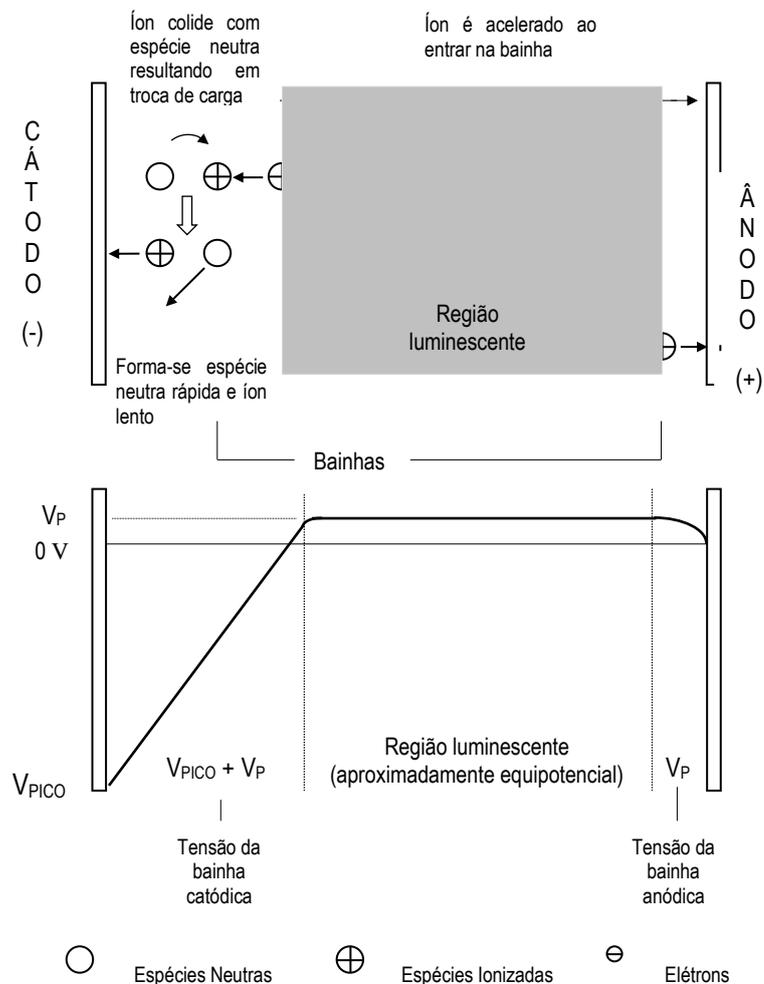


Figura 6 – Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente (CHAPMAN, 1980)

É na região equipotencial que ocorre a maioria das reações do plasma. É nela em que são formadas as espécies ativas do gás, por meio de colisões entre as partículas presentes no meio. As colisões mais importantes são as inelásticas que produzem ionização, dissociação e excitação de átomos/moléculas. Parte dos átomos excitados irá, posteriormente, sofrer relaxação a qual leva à luminescência do plasma. Já os átomos ionizados poderão se recombinar voltando ao seu estado neutro.

Na região da bainha catódica tem-se um forte campo elétrico, o qual é responsável pela aceleração das espécies carregadas eletricamente, sendo as negativas aceleradas em direção a região equipotencial e as positivas atraídas na direção do cátodo. A bainha anódica é caracterizada por apresentar um campo elétrico de baixa intensidade, o qual é capaz de aprisionar uma quantidade suficiente de elétrons na região equipotencial, uma vez que somente os elétrons com elevada energia (maior que a barreira energética relativa ao campo elétrico) conseguem alcançar o ânodo. Além disso, pode-se mencionar a existência de bombardeamento iônico que praticamente não produz interação relevante sobre a superfície do ânodo devido a sua intensidade relativamente baixa (CHAPMAN, 1980).

Considerando que nas regiões das bainhas catódica e anódica, os elétrons são repelidos devido ao campo elétrico, a densidade destes nessa região é menor que a densidade de íons, ocorre, por esse motivo, um desequilíbrio (ou seja, uma DDP). Sendo a mobilidade dos elétrons muito mais elevada que a dos íons o potencial da região luminescente, que possui densidade de íons e elétrons equilibrada, torna-se, maior que zero. O fato de não haver campo elétrico na região luminescente faz com que as espécies carregadas eletricamente não sofram aceleração, comportando-se como espécies neutras do gás. Essa região é caracterizada por possuir potencial positivo, luminescência característica e campo elétrico aproximadamente nulo (CHAPMAN, 1980).

Essa configuração de plasma frio ou descarga luminescente constitui uma tecnologia bastante conveniente para modificar as propriedades superficiais dos mais variados tipos de materiais (WEIKART *et al.*, 1999; BENISHCH *et al.*, 1998). Por essa razão o seu uso tem aumentado nos últimos anos, vindo a promover o desenvolvimento de novas técnicas e processos, conforme colocado por Brunatto *et al.* (2008).

Na Figura 7 são apresentadas as possíveis interações que o bombardeamento do cátodo (por espécies neutras, excitadas e íons) pode causar na superfície de um componente tratado, pela técnica assistida por plasma, localizado sobre o cátodo do sistema.

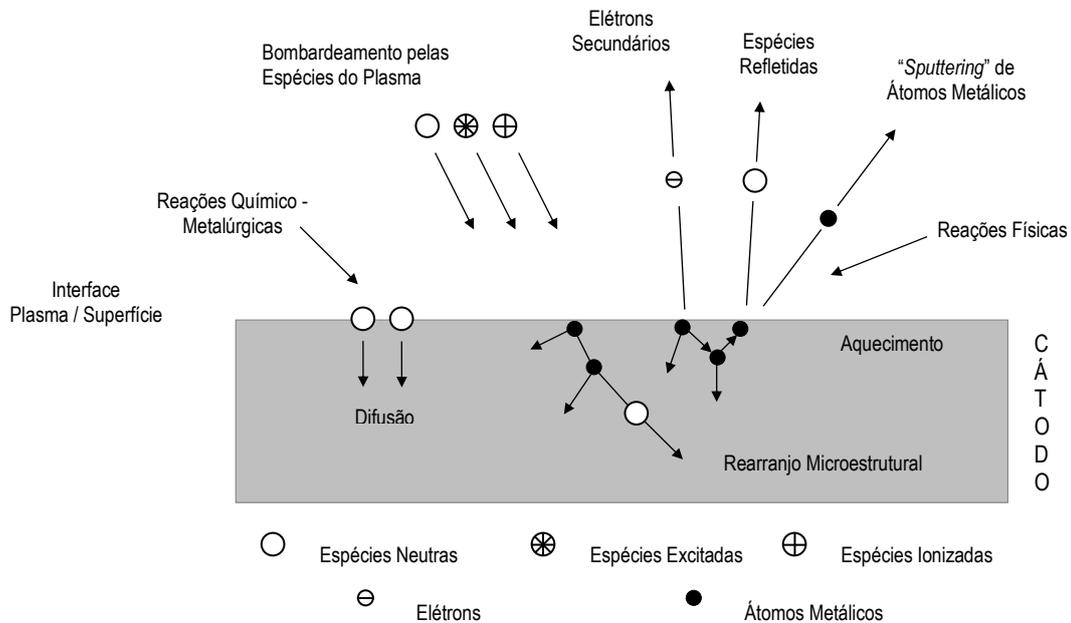


Figura 7 – Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (CHAPMAN, 1980)

Uma partícula ao atingir um substrato pode segundo Chapman (1980): sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon; causar a emissão de elétrons secundários; ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do substrato; causar a pulverização (*sputtering*) de átomos da superfície em tratamento; causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos (p. ex.: vazios); proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como, por exemplo, C, entre outros.

De modo genérico, pode-se dizer que as reações acima apresentadas descrevem um meio físico-químico ativo, que interage com a superfície do componente metálico, sendo responsável pela formação de camadas cementadas no processo de cementação a plasma.

Tendo em vista, as interações plasma/superfície, Bonizzoni e Vassallo (2002) versam que as tecnologias assistidas por plasma podem ser aplicadas no processamento de materiais, objetivando: (1) destruição de materiais tóxico/nocivos;

(2) modificação superficial de materiais existentes; e, (3) criação de novos materiais. Assim, plasmas térmicos podem ser usados para destruir tóxicos halogenados sólidos, líquidos e gasosos e substâncias perigosas. Plasmas frios podem ser utilizados para modificações de superfície em materiais, as quais vão desde uma simples alteração morfológica até a formação de revestimentos radicalmente diferentes com relação ao substrato (BONIZZONI e VASSALLO, 2002).

No caso de aplicações de plasma para tratamentos termoquímicos vários são os modelos propostos para explicar os mecanismos envolvidos na modificação das superfícies tratadas. Entretanto, para o tratamento de cementação por plasma, os mecanismos de transferência de carbono para a peça tratada ainda não estão perfeitamente esclarecidos, mas alguns autores (EDENHOFER, 2001; JACOBS *et al.*, 1985) concordam que a transferência é regida pelo seguinte mecanismo: na região do cátodo, a corrente de íons que se dirige para a peça forma, através de mecanismos colisionais, uma corrente complementar de átomos neutros e excitados. Desse modo, os grupos de radicais livres, do tipo CH_i ($i = 1,2,3$), criados por colisões na região luminescentes e por efeito térmico, se dirigem à superfície da peça e são absorvidas pela mesma. A seguir, se dissociam liberando átomos de hidrogênio e carbono. O processo de absorção no plasma é mais eficiente que nos processos convencionais devido à redução dos óxidos pelo hidrogênio atômico e pelo efeito da pulverização catódica (*sputtering*) provocado principalmente pela ação do argônio, quando presente na atmosfera gasosa (JACOBS *et al.*, 1985). É importante observar que os radicais CH_i ($i = 1,2,3$) são instáveis e podem formar produtos voláteis do tipo C_mH_n ($m = 1$ a 2 , e $n = 1$ a 6) que são removidos do sistema, decompostos novamente ou, ainda, depositados como fuligem (LI e MANORY, 1996).

A difusão do carbono para o interior do material não é afetada pelo plasma (JACOBS *et al.*, 1985). Assim, é de se esperar que em tratamentos de longa duração a vantagem cinética do processo, decorrentes da maior oferta de carbono e das reações com a superfície, não seja mais tão significativa como as encontradas nos tratamentos de curta duração (CONYBEAR, 1988).

2.2.1 Tecnologia do plasma aplicada em Engenharia de Superfície

A tecnologia de tratamento de materiais assistida por plasma experimentou uma rápida aceitação industrial entre as décadas de 1970 e 1980, tornando-se vital para muitas das maiores indústrias de manufatura no mundo (EDENHOFER, 2001). Desde então, essa técnica vem sendo amplamente utilizada para modificar as propriedades superficiais de uma grande variedade de materiais.

As vantagens em relação aos tratamentos termoquímicos convencionais incluem: menor tempo de ciclo, maior eficiência energética, baixo consumo de gás, ausência de problemas ambientais pela inexistência de resíduos poluentes ou tóxicos, obtenção de superfícies sem a necessidade de acabamentos posteriores, entre outras (BELL, 2000; BELL e DEARNLEY, 1994; STAINES e BELL, 1981). O aumento do número de variáveis de processo por um lado torna mais difícil a otimização e controle do tratamento, mas, por outro lado, permite um maior grau de liberdade quando na seleção das condições de processamento (BELL e DEARNLEY, 1994).

As variáveis do processo não são totalmente independentes umas das outras, e suas interações são de significativa importância. A pressão do gás afeta o livre caminho médio das espécies do plasma (de SOUZA *et al.* 2010; CHAPMAN, 1980), sendo a energia das espécies rápidas proporcional à aceleração produzida na bainha catódica, ou seja, a tensão aplicada (BOOTH *et al.*, 1984; EDENHOFER, 1974). Estas duas variáveis definem, em certa medida, a interação entre o plasma e o substrato, e a importância relativa de alguns dos fenômenos que ocorrem durante o processo: efeito de borda, pulverização catódica (*sputtering*) e implantação iônica (CHAPMAN, 1980; EDENHOFER, 1974).

Já o fluxo da mistura gasosa pode ser correlacionado com a potência transferida para o plasma (BRUNATTO e MUZART, 2007). Segundo os autores, se um fluxo inadequado for utilizado, maior será a potência elétrica necessária para aquecer a amostra e manter a temperatura de tratamento constante, o que provavelmente está relacionado com a limpeza da atmosfera de processamento, uma vez que, supõe-se que átomos de oxigênio presentes nas superfícies de ambos os eletrodos, e provenientes de vazamentos, tendem a contaminar a descarga se o fluxo não for adequado. O oxigênio por ser fortíssimo formador de íons negativos, seria o responsável por reduzir a ionização na descarga. Outrossim, esse parâmetro

também exerce influência sobre o tempo de residência das espécies e, conseqüentemente, com o seu tempo de reação com o material (CHAPMAN, 1980). De acordo com a literatura citada, o tempo médio de permanência das moléculas de gás (τ) na câmara de processamento antes de serem bombeadas para fora é definido pela eq. (1):

$$\tau = \frac{pV}{Q} \quad (1)$$

onde, p corresponde a pressão (em torr) empregada durante o tratamento, V representa o volume (em litros) da câmara, e Q ao fluxo gasoso utilizado (em litros/segundo).

A temperatura de tratamento reflete diretamente sobre o crescimento da camada de compostos e profundidade da camada de difusão (TEICHMANN, 2002), tendo em vista que, em geral, o coeficiente de difusão obedece a Lei de Arrhenius (PORTER, 2004). Segundo este autor, elevadas temperaturas de tratamentos aumentam a taxa de difusão. Entretanto, no caso de tratamento de materiais temperados e revenidos, não se pode ultrapassar determinados patamares para que não ocorram revenimentos indesejados que culminem na diminuição da dureza de núcleo das peças (SKONIESKI *et al.*, 2008), ou que resultem na precipitação de partículas de segunda fase, o que para os aços inoxidáveis, conforme discutido anteriormente, reduz a sua resistência a corrosão (BORGIOLO *et al.*, 2005; CZERWIEC *et al.*, 2009; HEUER *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2009). Da mesma forma da temperatura, o tempo também exerce influência sobre a formação da camada de compostos, de modo que esta é favorecida por tempos crescentes de tratamento (PINEDO, 2000).

Assim como a temperatura e o tempo, a composição da mistura gasosa também apresenta um importante papel sobre as propriedades e profundidade da região modificada (SUN e BELL, 1991; ALLENSTEIN *et al.*, 2010; SKONIESKI *et al.*, 2008). No processo de nitretação por plasma, normalmente utilizam-se misturas gasosas contendo N_2 , H_2 ou NH_3 . Por outro lado, as misturas de CH_4 - H_2 são usadas principalmente no processo de cementação, embora outros gases contendo carbono tem se revelado úteis em alguns casos (HARUMAN *et al.*, 1992; LIANG *et al.*, 2000; EL-HOSSARY *et al.*, 2009; EL-HOSSARY *et al.*, 2001). A diluição do gás é uma das variáveis que determina a taxa

de saturação de átomos na mistura para reagir com a superfície do material (SKONIESKI *et al.*, 2008). Nesse contexto, a adição de hidrogênio é conveniente para despassivação da superfície, além de sua adição promover uma maior estabilidade do regime de descarga. Pequenas quantidades de argônio são adicionadas para aumentar o efeito de *sputtering*, intensificar a dissociação das moléculas dos gases da mistura e para a ativação da superfície (SUN e BELL, 1991).

Dentre os processos que utilizam a técnica assistida por plasma, pode-se citar: cementação, nitretação, carbonitretação, nitrocarbonetação, sinterização, polimerização, boretação, entre outros. Dessa maneira, considerando o propósito desse estudo, far-se-á somente a descrição do processo de cementação por plasma na seção seguinte.

2.2.2 Cementação assistida por plasma

De acordo com Edenhofer *et al.* (2001), as primeiras tentativas de utilização dos plasmas frios, a fim de acelerar a transferência de carbono durante o processo de cementação, datam da década de 1970, vindo à década de 1980 a presenciar os principais desenvolvimentos do processo e as primeiras aplicações industriais, com a década seguinte marcando o estabelecimento dessa tecnologia em diversos ramos industriais.

O interesse pelo desenvolvimento desse processo é motivado pelos benefícios comerciais alcançados através da sua aplicação, dentre os quais, pode-se citar, de acordo com Grube e Verhoff (1991) e Araujo (1999): ausência de oxidação interna, baixo consumo de gás, processo facilmente realizável, maior, e mais fácil, integração com o sistema produtivo, possibilidade de automação, menor tempo de processamento, menor poluição ambiental, não utilização de componentes nocivos à saúde, fácil variação nos parâmetros do processo; e, baixa variação dimensional das peças tratadas, entre outras.

O princípio de funcionamento do processo de cementação por plasma pode ser descrito, basicamente, como a difusão de carbono – geralmente proveniente de uma mistura de gases contendo hidrocarbonetos – na superfície de um metal aquecido até uma determinada temperatura pelo bombardeamento das espécies do plasma. O mecanismo de transferência de carbono para a superfície da peça em

tratamento é regido pela transmissão dos átomos de carbono da mistura dos gases, por meio da ativação do plasma, conforme colocado por Edenhofer *et al.* (2001). Basicamente, as moléculas do gás são dissociadas pelas espécies do plasma (as quais adquirem velocidade devido à atração e/ou repulsão que sofrem na região das bainhas), resultando na formação de espécies ativas as quais, em virtude da proximidade e/ou da atração exercida pelo cátodo, serão aceleradas em direção a este, vindo a estar disponíveis para a reação com sua superfície, ou para serem absorvidas e difundidas para o interior da peça sendo tratada (GRUBE e VERHOFF, 1991).

Por meio do processo de cementação a plasma é possível melhorar as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos (GOBBI *et al.*, 2006). No entanto, em elevadas temperaturas de processamento (acima de 450°C), ocorre a deterioração da sua resistência a corrosão (CZERWIEC *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2009; XI, 2008; HEUER *et al.*, 2007), em face à ocorrência de intensa precipitação de carbonetos de cromo na região próxima a camada de difusão com uma simultânea diminuição do conteúdo de cromo dissolvido na matriz, quando comparado com a composição em da liga (CZERWIEC *et al.*, 2009).

Para a cementação por plasma realizada a baixa temperatura, ocorre a supersaturação de carbono, sem a ocorrência de precipitação de carbonetos de cromo, uma vez que a temperatura é alta o suficiente para promover uma considerável mobilidade dos átomos de carbono dissolvidos intersticialmente, mas baixa o suficiente para limitar a mobilidade dos átomos de metal a um nível em que a precipitação de carbonetos metálicos não poderá ocorrer facilmente (CAO *et al.*, 2003; ERNEST *et al.*, 2007). Desta maneira, se obtém uma camada cementada composta basicamente de uma solução sólida supersaturada de carbono, conforme descreve Souza *et al.* (2009) e Sun *et al.* (2002). Essa camada, segundo os autores, possui elevada dureza e resistência a corrosão, entretanto, em função das baixas temperaturas empregadas no processo, esta apresenta-se bastante delgada (usualmente com espessuras menores que 50 μm , segundo Gobbi *et al.* (2006).

Tsujikawa *et al.* (2008) mostraram que a espessura da camada obtida após o processo poderá ser aumentada por meio da adição de cobre e molibdênio, uma vez que, a adição de Mo, atrai átomos intersticiais. Segundo os autores, a razão para

que isso ocorra é justificada pela afinidade do Mo ao carbono e, a adição de Cu exibindo uma tendência semelhante à apresentada pelo molibdênio. Os resultados alcançados pelos autores referidos mostram que a adição de cobre, assim como a de molibdênio, aumenta também a supersaturação de carbono e a dureza da camada superficial.

De um modo geral, a elevada dureza que se obtém através do processo deve-se à maior concentração de carbono a qual provoca a expansão do parâmetro de rede, que por sua vez introduz tensões residuais compressivas na malha expandida, provocando endurecimento, conforme observado por Souza *et al.* (2009) e Heuer *et al.* (2007). De acordo com este último, a expansão do parâmetro de rede associado com a supersaturação intersticial de carbono, combinada com o perfil de concentração de carbono e a restrição imposta pelo núcleo não cementado, resulta em tensão residual compressiva na superfície do material. Essas tensões residuais, conforme escrito por Michal *et al.* (2006), aumentam em muito a resistência à fadiga do material. Igualmente, a alta concentração de carbono presente no filme de óxido passivo aumenta consideravelmente a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis, segundo Aoki *et al.* (2001) apud Heuer *et al.* (2007).

3 APARATO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os equipamentos, materiais e procedimentos experimentais empregados no decorrer deste trabalho. Inicialmente é feita uma breve caracterização do material utilizado para confecção das amostras, sendo na sequência apresentada uma descrição do reator de plasma e seus componentes. Em seguida é feito o detalhamento dos procedimentos utilizados na etapa de cementação por plasma e, por fim, é realizada uma descrição das técnicas de caracterização empregadas.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Nesse trabalho foi utilizado o aço inoxidável martensítico tipo AISI 420, procedente de lote industrial, recebido na forma de uma barra redonda, recozida, com as dimensões $\varnothing = 9,5$ mm e $L = 4000$ mm. Na Tabela 3 é apresentada a composição química do aço indicada pela ASM – American Society of Materials – (WASHKO *et al.*, 1993) e a obtida através de fluorescência de raios-X, em espectrômetro Philips PW 2400, em amostra do lote empregado para os experimentos.

Tabela 3 – Composição química do aço inoxidável martensítico AISI 420

UNS Nº	Composição Química (% em peso)									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	N	Cu	Co
S42000	0.15 _{Min}	1.00	1.00	12.0 - 14.0	---	0.04	0.03	---	---	---
Amostra	0.172	0.70	0.50	12.22	0.16	0.23	0.03	0.029	0.01	0.02

As diferenças da composição química do material utilizado com relação à Norma ASM, são relacionadas principalmente ao conteúdo de Ni, N, Cu e Co, sendo os principais elementos de liga deste aço são o Cr, C, Si e Mn.

A microestrutura do material no estado recozido, como adquirido, é apresentada na Figura 8. Observa-se que esta é constituída de uma matriz ferrítica com uma dispersão de carbonetos esferoidizados tipo $M_{23}C_6$. A dureza média medida no material é de 327 HV_{0.3}.

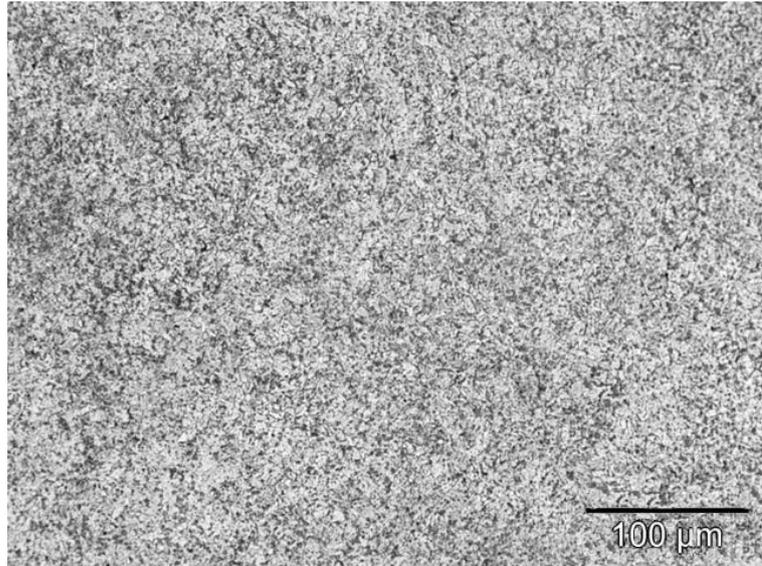


Figura 8 – Microestrutura do aço AISI 420 no estado recozido

Na Figura 9 é apresentado o espectro de difração de Raios-X obtido do material no estado recozido. Através deste observa-se a presença de picos com maior intensidade referentes à α - Fe (fase alfa, ferrita). Picos de baixa intensidade, referentes aos carbonetos são observados, entretanto, com uma ampliação do espectro de DXR para intensidade entre 0 e 70, conforme mostrado pela Figura 10. Esses picos podem ser indexados como sendo referentes ao carboneto tipo $M_{23}C_6$ dispersos na matriz ferrítica.

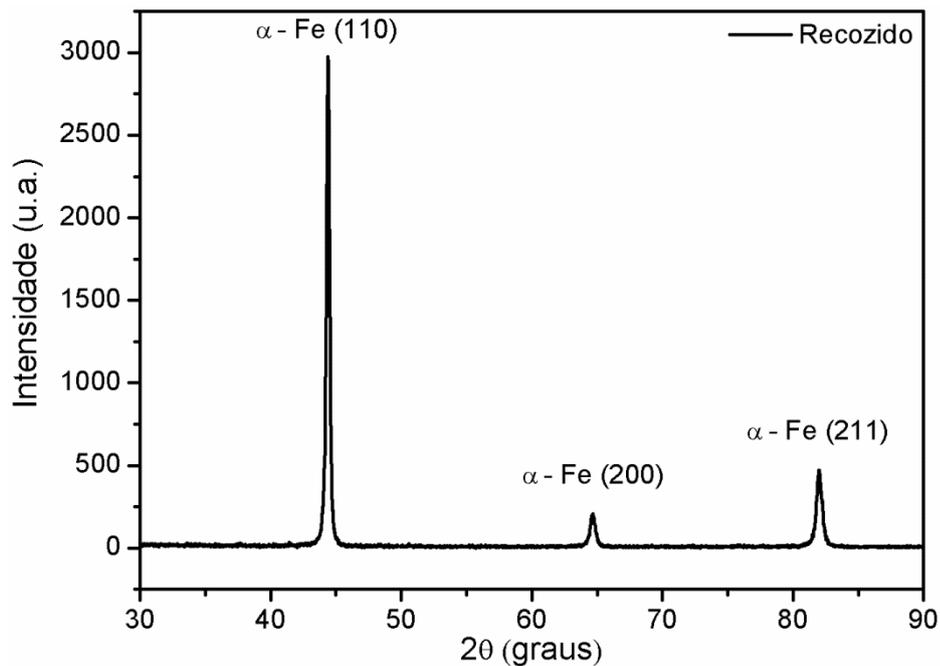


Figura 9 – Difratoograma obtido para o aço AISI 420 no estado recozido

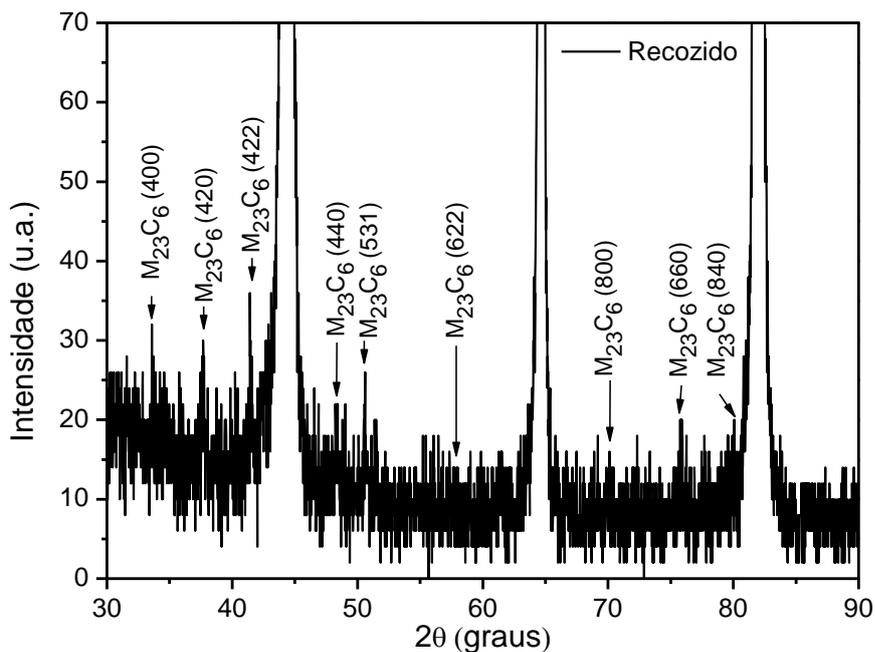


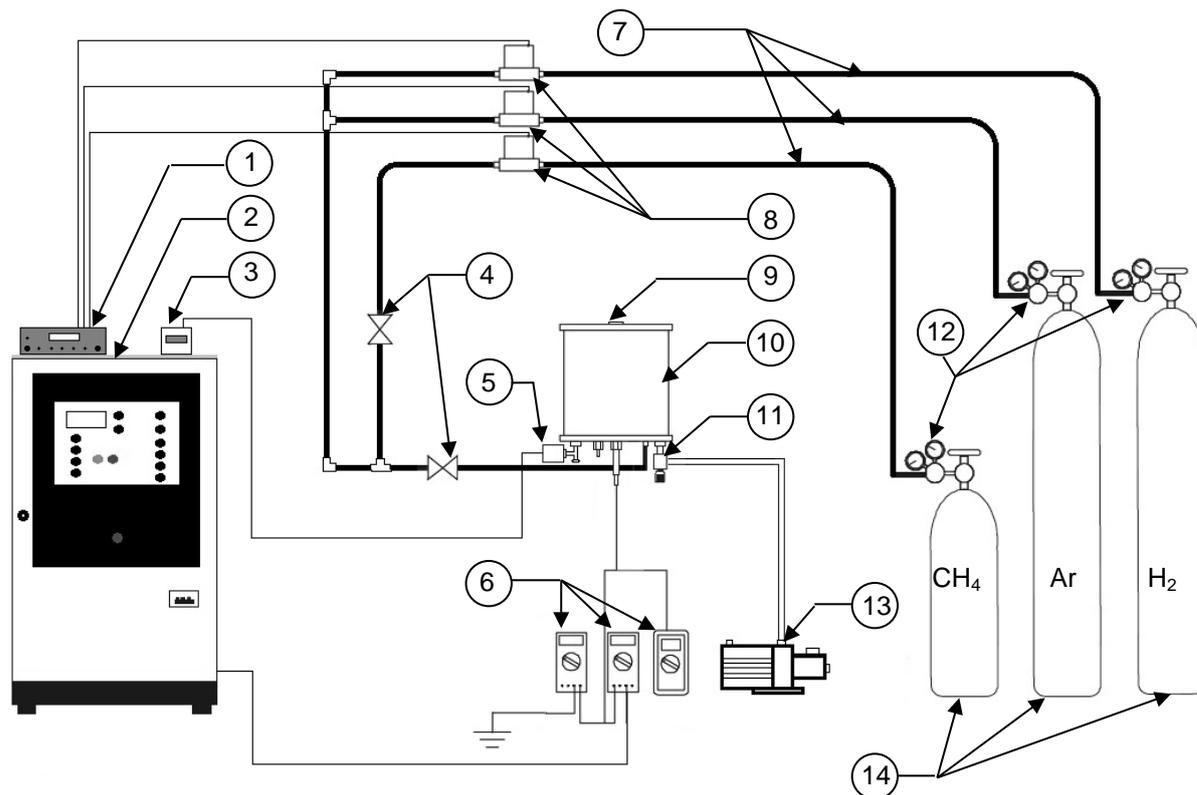
Figura 10 – Difratoograma obtido para o aço AISI 420 no estado recozido. Ampliação do espectro apresentado na Figura 9.

3.2 O REATOR DE PLASMA

O sistema utilizado para a realização dos tratamentos de cementação assistida por plasma, disponível no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) do Departamento de Engenharia Mecânica (Demec) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), é apresentado esquematicamente na Figura 11.

O reator é constituído de uma câmara de vácuo cilíndrica, de 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro, construída em aço inoxidável, contendo uma janela localizada sobre a tampa superior a qual possibilita a observação da descarga elétrica durante o tratamento. A vedação da câmara, entre o cilindro e as tampas, é realizada por anéis de silicone. O sistema é evacuado até uma pressão de 1,33 Pa (10^{-2} Torr), utilizando uma bomba mecânica de duplo estágio da marca Edwards com capacidade de vazão de $20,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

A pressão da câmara de vácuo é medida por meio de um manômetro capacitivo da marca Edwards tipo 600 com faixa de medição de 0 a $1,33 \times 10^4$ Pa (0 a 100 Torr), e seu ajuste é realizado por meio de uma válvula manual Leybold D50968, sendo a leitura da pressão efetuada através de um display digital Edwards.



- | | |
|---|--|
| 1 – Controlador de vazão | 8 – Fluxímetros mássicos |
| 2 – Fonte de tensão | 9 – Janela de visualização |
| 3 – Display digital para leitura da pressão | 10 – Câmara de vácuo |
| 4 – Válvulas | 11 – Válvula para regulagem da pressão |
| 5 – Manômetro capacitivo | 12 – Manômetros |
| 6 – Multímetros | 13 – Bomba de vácuo |
| 7 – Tubulação de alimentação dos gases | 14 – Cilindros de gases |

Figura 11 – Desenho esquemático do reator de plasma

A tubulação de alimentação de gases é construída em tubos de cobre, de 6,35 mm de diâmetro, e as conexões são de latão. O controle do fluxo dos gases é realizado por três fluxímetros mássicos marca Edwards modelo 825 série B. Dois desses fluxímetros apresentam capacidade máxima de fluxo de 500 sccm e um 5 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), ou seja, respectivamente, $8,33 \times 10^{-6}$ e $8,33 \times 10^{-8} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, nas condições normais de pressão e temperatura. Os dois primeiros correspondentes a tubulação de Hidrogênio e Argônio, e o último, à de Metano. O controle e alimentação dos fluxímetros é feito por meio de um controlador de fluxímetros marca Edwards tipo 1605.

A alimentação de gás foi realizada por meio de garrafas de Hidrogênio, Argônio e Metano ultra-puros (pureza de 99,999% para H₂ e Ar, e 99,996% para o CH₄), com os reguladores de pressão de ambas as garrafas ajustados em 3 kgf cm⁻² no manômetro de baixa pressão.

Utilizou-se uma fonte de tensão pulsada (4,2 kHz), com período de pulso (t_{ON+OFF}) de 240 μ s, e tempo de pulso ligado (t_{ON}) podendo variar no intervalo entre 10 e 230 μ s, e tensão entre 400 e 700 V. A potência fornecida pela fonte é controlada pelo tempo do pulso ligado.

Os parâmetros da descarga foram medidos por multímetros marca Minipa modelo ET2045 e ET2700 (medindo, nessa ordem, tensão e corrente). A temperatura foi medida utilizando-se um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço AISI 310 e isolamento cerâmico. O erro máximo destes termopares, na faixa de medição de 0 a 1260°C, é de $\pm 0,75\%$. As leituras de temperatura do termopar foram tomadas através de multímetro marca Minipa modelo ET2700, sendo o valor da temperatura obtido através de interpolação do valor de voltagem medido, por meio de uma tabela.

Com o objetivo de cementar três amostras por tratamento, foi construído um suporte de aço AISI 1020 com diâmetro externo de 55 mm, contendo três furos de 10 mm de diâmetro simetricamente espaçados a uma distância de 20 mm do centro do suporte, conforme apresentado na Figura 12. Esse porta-amostras atuou como cátodo da descarga, ficando o termopar posicionado a uma profundidade de 8 mm no interior deste.

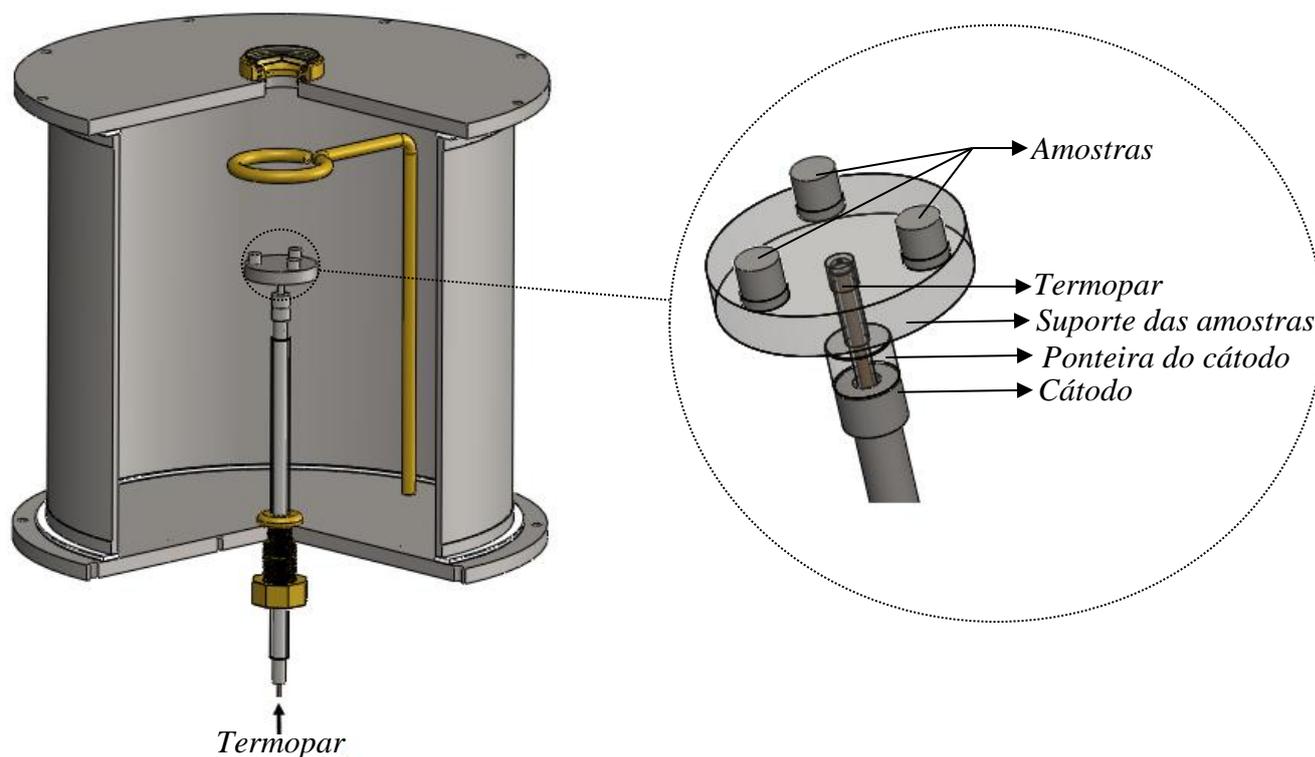


Figura 12 – Representação esquemática da câmara de vácuo e da configuração de suporte de amostra utilizada no tratamento de cementação por plasma

Realizou-se um estudo para avaliar o gradiente de temperatura entre o suporte e a amostra. Essa análise foi realizada inserindo um termopar (tipo K) lateralmente à amostra a uma profundidade de 8 mm em uma distância de 2 mm do topo desta. Através deste estudo pode-se verificar que há um pequeno gradiente de temperatura entre ambos, inferior a 2 °C para todas as condições estudadas.

3.3 PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

A fase experimental do trabalho é dividida em três etapas, correspondendo a primeira ao preparo das amostras, a segunda ao tratamento térmico destas, e a terceira à realização do tratamento de cementação por plasma.

A etapa de preparação das amostras compreende a confecção destas e sua preparação para o processamento, abrangendo as tarefas de: corte, a partir da barra de aço AISI 420, de corpos de prova com dimensões padronizadas de $\varnothing = 9,5$ mm e $L = 10$ mm, tratamento térmico desses corpos de prova em condições predeterminadas (detalhamento no tópico 3.3.1), lixamento e polimento para eliminação da carepa de óxido resultante da têmpera e limpeza em banho de ultrassom.

3.3.1 Tratamento térmico

Apesar de já disponíveis na literatura, as características de resposta ao tratamento térmico do aço inoxidável aço AISI 420 foram avaliadas através do estudo dos tratamentos de têmpera e revenimento. O objetivo da realização dessa análise foi determinar as condições de têmpera e revenimento prévios ao tratamento de cementação por plasma com os equipamentos disponíveis no laboratório e confirmar a qualidade dos tratamentos realizados.

Esses tratamentos foram efetuados em forno convencional tipo mufla. As temperaturas de tratamento foram aferidas por termopar tipo K (chromel-alumel) ligado a um controlador digital de temperaturas Novus.

Para avaliar a resposta do material ao tratamento térmico de têmpera, foram utilizadas as temperaturas de austenitização de 950, 1000 e 1050 °C por um tempo de patamar de 30 minutos, seguido de resfriamento em óleo com agitação manual. Os procedimentos para os tratamentos de revenimento foram os mesmos utilizados na têmpera, sendo realizados imediatamente após esta, nas temperaturas de 400, 450 e 500 °C, por um período de 60 minutos, seguidos de resfriamento ao ar.

Para o condicionamento do substrato do material destinado aos tratamentos termoquímicos de cementação a plasma, as amostras do aço AISI 420 foram previamente tratadas termicamente em uma das condições anteriormente listadas, sendo que esta foi escolhida em função dos resultados obtidos no estudo da resposta ao tratamento térmico, apresentado na seção 4.1. Dessa forma, tendo em vista o maior valor de dureza obtido para a temperatura de austenitização de 1050 °C, far-se-á uso dessa condição. Optou-se por não adotar as amostras revenidas em função do duplo revenimento que estas sofreriam considerando que os tratamentos por plasma serão feitos em temperaturas entre 350 a 500 °C em períodos entre 4 a 16 horas.

3.3.2 Tratamentos de Cementação Assistidos por Plasma

Os experimentos projetados para os tratamentos de cementação por plasma foram classificados em quatro séries com a finalidade de estudar a influência dos parâmetros: composição da mistura gasosa, fluxo da mistura gasosa, temperatura e tempo de processamento. Os resultados obtidos ao final de cada série serviram como condição de partida para a série seguinte. Dessa forma, os tratamentos de cementação a plasma foram classificados da seguinte forma:

- Série VMG (Estudo da Influência da Variação da Composição da Mistura Gasosa):

Nesse experimento, foram analisadas as atmosferas cementantes, nas quais se variou somente o conteúdo de CH₄ entre 0,25 a 1%, em volume, numa mistura contendo 20% Ar e 80% H₂, sob uma taxa de fluxo de 100 sccm ($1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$), a uma pressão de 3 Torr (400 Pa), temperatura de 450 °C (723 K), durante um período de 4 horas ($14,4 \times 10^3 \text{ s}$), sendo aplicada uma tensão de pico (V_{pico}) de 700 V.

- Série VFG (Estudo da Influência da Variação do Fluxo da Mistura Gasosa):

Os ensaios dessa série foram realizados a temperatura de 420 °C (693 K), em períodos de 4 horas ($14,4 \times 10^3 \text{ s}$), pressão de 3 Torr (400 Pa), V_{pico} de 700 V, com composição de mistura gasosa de 99,5%(80% H₂ + 20% Ar) + 0,50% CH₄, com fluxos gasosos de 100, 200, 300 e 400 sccm ($1,67 \times 10^{-6}$; $3,34 \times 10^{-6}$; 5×10^{-6} e $6,68 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, respectivamente).

- Série VTA (Estudo da Influência da Variação da Temperatura de tratamento):

Os tratamentos dessa série foram realizados em períodos de 8 horas ($28,8 \times 10^3 \text{ s}$), sendo aplicada uma tensão de pico de 700 V, em uma atmosfera de tratamento contendo 99,5%(80% H₂ + 20% Ar) + 0,50% CH₄ sob fluxo gasoso de 100 sccm ($1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) a uma pressão de 3 Torr (400 Pa). As amostras foram cementadas por plasma nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500 °C (623, 673, 723 e 773 K, respectivamente).

- Série VTO (Estudo da Influência da Variação do Tempo de tratamento):

Por fim, variou-se o tempo de processamento, onde foram testadas as durações de processo de 4, 8, 12 e 16 horas ($14,4 \times 10^3$; $28,8 \times 10^3$; $43,2 \times 10^3$ e $57,6 \times 10^3 \text{ s}$, respectivamente), sob os mesmos parâmetros de pressão e V_{pico} dos experimentos realizados anteriormente. A mistura gasosa usada nessa série foi constituída por 99,5%(80% H₂ + 20% Ar) + 0,50% CH₄ sob fluxo gasoso de 100 sccm, sendo o tratamento realizado a temperatura de 450°C.

O processo de cementação por plasma, em todas as séries analisadas, foi composto por quatro passos divididos em: (i) limpeza da atmosfera de

processamento; (ii) bombardeamento sob plasma, (*sputtering*) para eliminação do filme passivo, limpeza e ativação da superfície das amostras; (iii) cementação por plasma; e (iv) resfriamento. A etapa (i) refere-se a purga da atmosfera do forno executada sob fluxo de H₂ e Ar. A etapa (ii) consiste na fase de bombardeamento efetuada com descarga de H₂ e Ar (80% H₂ + 20% Ar), realizada durante o aquecimento e limpeza das amostras (temperatura de limpeza de 300 °C por um período de 0,5 horas). Após o bombardeamento iniciou-se a etapa (iii) com aquecimento até a temperatura de cementação e a realização do tratamento. Terminada a cementação, as amostras foram resfriadas na câmara sob fluxo gasoso para evitar a oxidação (iv).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Tanto as amostras do estudo da resposta ao tratamento térmico quanto às amostras cementadas por plasma foram caracterizadas em termos de microdureza e microestrutura. Foi determinada também o a Energia de Ativação para difusão do carbono, para os corpos de prova cementados por plasma. Na sequência desta seção será apresentada a descrição detalhada dos materiais e métodos utilizados para efetuar as caracterizações citadas.

3.4.1 Determinação do endurecimento superficial

O endurecimento superficial das amostras tratadas foi determinado através da realização de medidas de dureza Vickers por meio de um microdurômetro marca Shimadzu tipo HMV-2T. Esse microdurômetro possui uma escala micrométrica para a medida da impressão com menor divisão igual a 1 µm (objetiva de 40x). A mesa de movimentação possui um sistema micrométrico X-Y, com divisão de escala mínima de 0.010 mm. O equipamento permite realizar medidas com cargas de 10 até 2000 gf.

As medições de microdureza foram realizadas no topo (região exposta ao plasma), e na base (região mantida em contato com o suporte, não ficando exposta a descarga luminescente). A fim de determinar a dureza efetiva da camada superficial, fez-se uso de uma carga de 300 gf com tempo de aplicação de carga de 15 segundos, sendo o mesmo método repetido para as medições na base. As impressões foram realizadas uma no ponto central, de ambas as faces das amostras, e outras quatro a uma distância de 2 mm desse ponto, tomando ambos os

lados de cada eixo. A média de cinco medições foi tomada como valor da microdureza do material.

3.4.2 Determinação da profundidade de endurecimento

A profundidade de endurecimento foi determinada através de medições do perfil de microdureza na seção transversal da amostra. O perfil de microdureza Vickers foi medido utilizando uma carga de 10 gf com tempo de carga de 15 segundos, sendo realizado na direção perpendicular à superfície tratada do substrato, iniciando numa distância de 2 μm do topo da amostra, com espaçamento entre indentações de 2,5 vezes a diagonal das impressões, conforme especificação da norma ABNT NBR 6672/81. A média de cinco medições foi tomada como valor da microdureza do material.

3.4.3 Determinação das fases presentes no material

A evolução e determinação das fases presentes no material foi investigada pela técnica de difratometria de raios-X (DRX). Para tanto, fez-se uso de um difratômetro Shimadzu XDR 7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. O intervalo de varredura foi entre 30 à 90°, e adotou-se a velocidade de varredura de 1 θ/min .

As fases foram determinadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do JCPDS - "*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*" através do software Search Match o qual constitui um aplicativo do XRD 7000. As cartas do JCPDS apresentam as distâncias interplanares "d", os ângulos de difração (2 θ), as intensidades de reflexão (I) e os índices (h k l) referentes a cada pico de difração.

3.4.4 Análise metalográfica

Após o tratamento, as amostras foram cortadas de modo a obter uma seção transversal da camada cementada, de forma a investigar e visualizar sua microestrutura e espessura. Essa seção foi, posteriormente, embutida em baquelite, sendo na sequência lixada com lixas de carvão de silício (SiC) nas gramaturas entre 120 à 1500 e polidas mecanicamente utilizando um disco de feltro e uma

suspensão abrasiva de Al_2O_3 com partículas de $1\ \mu\text{m}$ (segundo o procedimento descrito por Vander Voort e James (1992)). Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico por 10 minutos.

As observações foram realizadas após submeter às amostras ao ataque químico utilizando o reagente Villela. O ataque foi realizado mergulhando as amostras na solução durante um período de 25 segundos sob agitação manual.

As amostras foram então examinadas por microscopia ótica, eletrônica de varredura e microscopia confocal laser, através de um microscópio ótico Olympus BX51M, microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 e microscópio confocal Olympus OLS 3000, respectivamente.

A preparação das amostras para caracterização da resposta do material ao tratamento térmico seguiu a mesma sequência descrita anteriormente. Entretanto, para revelar a sua microestrutura fez-se uso do reagente Aqua Régia, mantendo as amostras mergulhadas durante períodos de 15 segundos sobre agitação manual.

3.4.6 Determinação da Energia de Ativação para difusão do carbono

A energia de ativação para difusão do carbono foi determinada utilizando os resultados da série VTA. Para cada temperatura de tratamento foi determinada a espessura da camada cementada. Os resultados foram então tratados considerando que esta varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius e que a espessura é proporcional à raiz quadrada do produto Dt (coeficiente de difusão e tempo de tratamento, respectivamente), com estas considerações é possível obter a eq. (2).

$$\ln(d) = cte - \frac{Q_d}{2RT} \quad (2)$$

onde, d é a espessura da camada, Q_d a energia de ativação para difusão (J mol^{-1}), R é a constante universal dos gases ($8,31\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T corresponde a temperatura absoluta (K).

Após aplicar a linearização aos pontos experimentais traçou-se um gráfico $\ln x = f(1/T)$, e uma reta foi ajustada. Pelo coeficiente angular da reta foi calculada a Energia de Ativação para a difusão de carbono.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos à luz do referencial teórico descrito e de resultados apresentados em trabalhos similares presentes na literatura especializada. Assim, inicialmente será feita a exposição dos dados referentes ao estudo que avaliou a resposta do material ao tratamento térmico e, na sequência, àqueles onde estudou-se a influência dos parâmetros aplicados no processo de cementação por plasma. Ao final da descrição dos resultados obtidos para cada condição avaliada nesse trabalho, será apresentada uma conclusão parcial.

4.1 RESPOSTA AO TRATAMENTO TÉRMICO

Considerando que o aço inoxidável AISI 420 é utilizado no estado beneficiado (temperado e/ou revenido), antes dos tratamentos de cementação a plasma foi avaliada a resposta do mesmo ao tratamento térmico. É sabido que as propriedades obtidas nessa categoria de aço são fortemente influenciadas pelos parâmetros adotados durante a têmpera e revenido. Dessa forma, foram avaliadas três condições de austenitização e nove condições de revenimento.

A Figura 13 mostra o efeito da temperatura de austenitização sobre a microdureza do aço AISI 420. Em geral, a elevada dureza obtida em todas as condições avaliadas deve-se, segundo Isfahany *et al.* (2011), a distribuição homogênea de ripas de martensita na microestrutura do material. Os autores versam também que a variação da dureza pode ser atribuída ao aumento, com acréscimo da temperatura, do teor tanto de cromo quanto de carbono dissolvidos na matriz, devido à dissolução de carbonetos de cromo, o que resulta no aumento do grau de supersaturação da martensita pelo carbono, explicação esta que também está de acordo com o exposto por Andrés *et al.* (1998) e Krauss (1997).

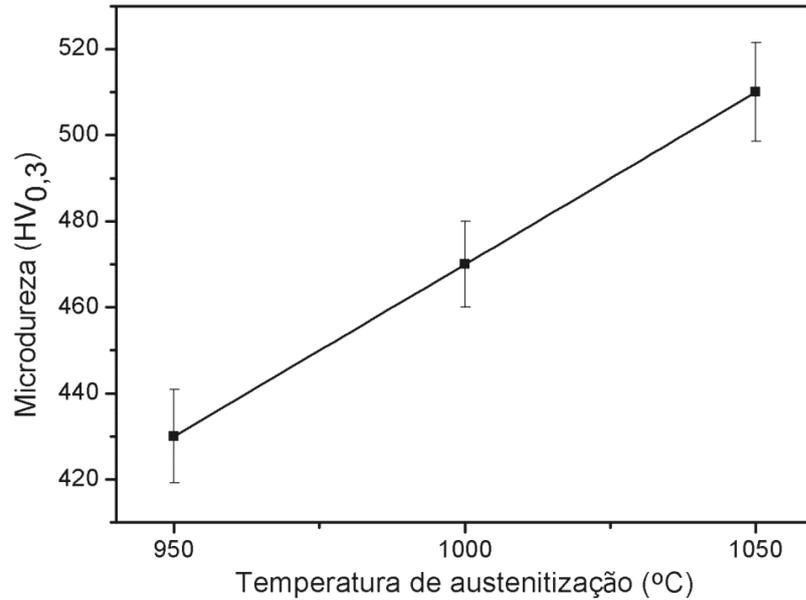


Figura 13 – Efeito da temperatura de austenitização sobre a microdureza do aço AISI 420. Tempo de permanência no forno de 30 minutos com resfriamento em óleo

Os dados de DRX de cada uma das condições de austenitização avaliadas e do material no estado recozido são apresentados na Figura 14. Através da comparação entre os espectros das condições recozida (α - Fe) e pós têmpera (α') observa-se claramente a expansão dos picos após a austenitização e tempera, o que se deve ao estado de tensões da matriz martensítica devido a sua saturação por átomos de carbono.

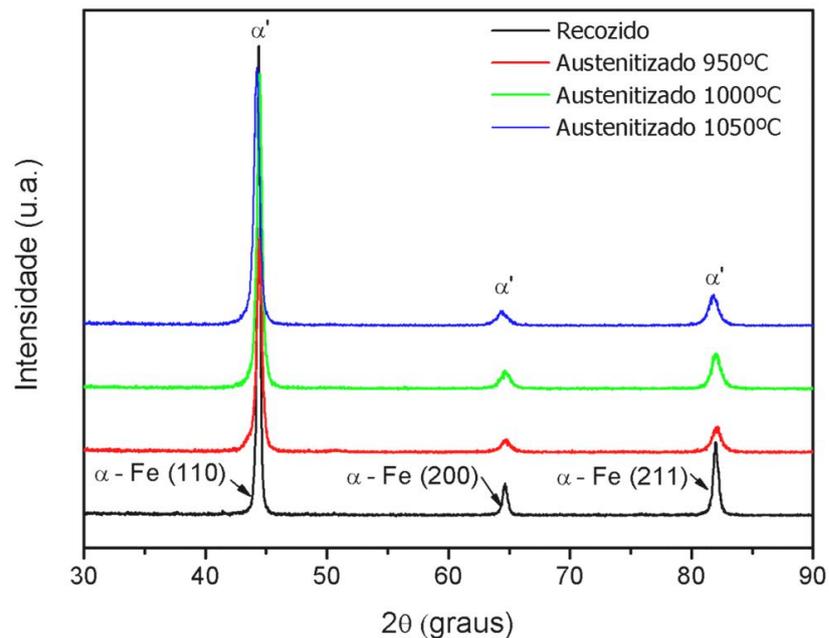


Figura 14 – Comparação entre os espectros de DRX obtidos para as três condições de austenitização do aço AISI 420 avaliadas, e do material no estado recozido. Tempo de permanência no forno de 30 minutos com resfriamento em óleo

Com a ampliação do espectro de DRX para a faixa de ângulos entre 40 a 50° (Figura 15), observa-se que picos referentes às amostras temperadas apresentam uma expansão e leve deslocamento à esquerda, ao compará-los com a condição recozida, o que ocorre devido à presença de carbono em solução sólida na martensita.

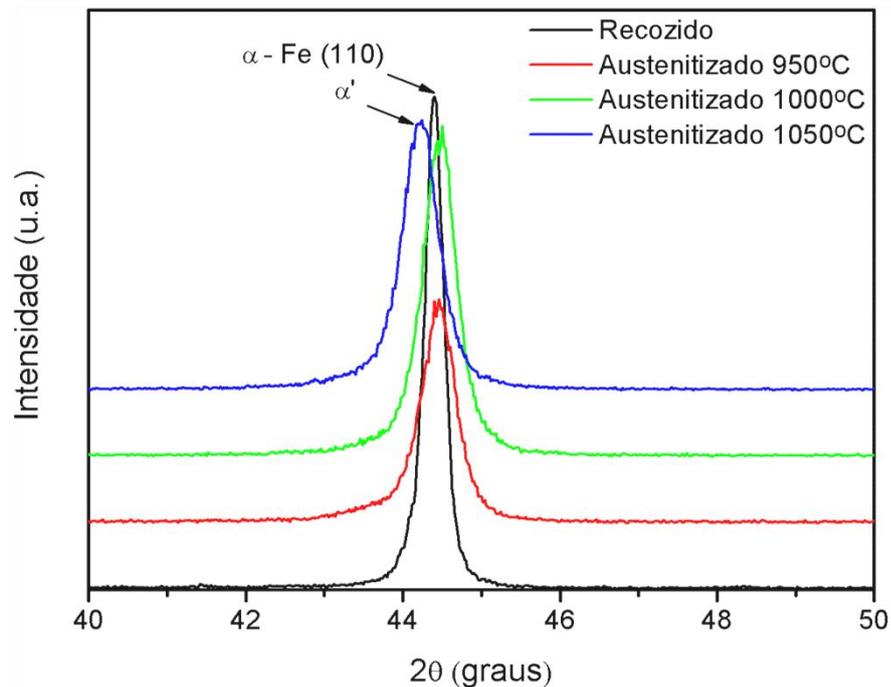


Figura 15 – Difratoograma obtido para o aço AISI 420 temperado a partir das condições de austenitização avaliadas. Ampliação do espectro apresentado na Figura 14

Na Figura 16 são apresentadas micrografias das amostras austenitizadas nas condições avaliadas, evidenciando uma microestrutura composta por uma matriz martensítica. As manchas visualizadas nas microestruturas correspondem a regiões mais atacadas, devido à redução na concentração de Cr em solução sólida, causada pela precipitação de carbonetos. Como demonstrado no diagrama de equilíbrio pseudobinário (Figura 3) para essas temperaturas os carbonetos secundários presentes na microestrutura não são totalmente solubilizados. No entanto, observa-se que a quantidade destes diminuiu com o incremento da temperatura de austenitização.

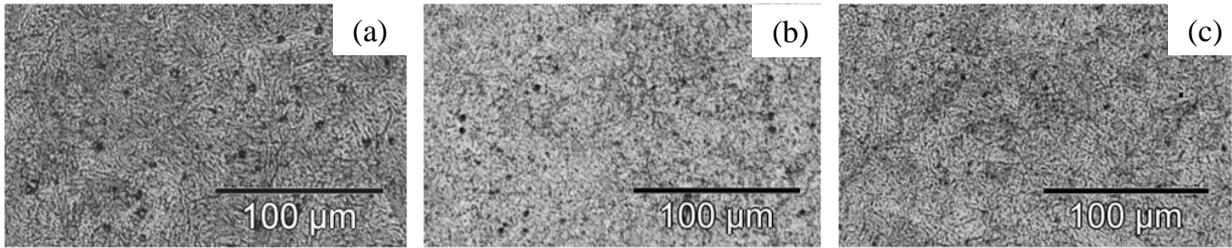


Figura 16 – Microestruturas do aço AISI 420 temperado após austenitização a 950°C (a), 1000°C (b) e 1050°C (c). Tempo de permanência no forno de 30 minutos com resfriamento em óleo

As microdurezas obtidas após revenimento do aço AISI 420 são apresentadas na Figura 17. Observa-se certa semelhança entre as curvas geradas, as quais demonstram uma queda da microdureza do material com o aumento da temperatura de revenimento, para o intervalo de 400 a 500°C. Essa queda da microdureza do material ocorre em função do efeito do super-revenimento e devido à precipitação e coalescimento do carboneto $M_{23}C_6$ (PINEDO, 2000).

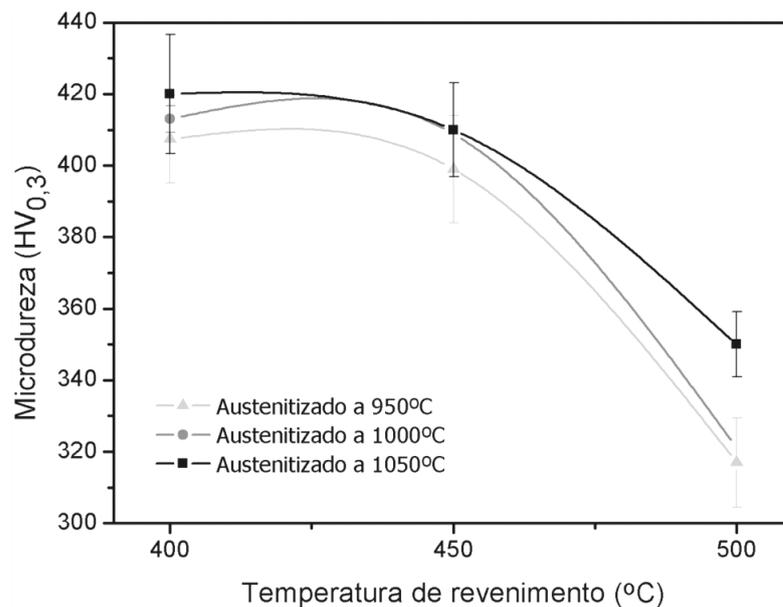


Figura 17 – Curva de revenimento do aço AISI 420 para as condições avaliadas. Tempo de revenimento de 60 minutos

Os difratogramas obtidos para as amostras revenidas a partir da temperatura de austenitização de 1050 °C e revenidas nas condições avaliadas, juntamente com o do material no estado de partida (recozido) e do material austenitizado a 1050 °C e temperado, são apresentados na Figura 18. Através desta pode-se observar que os difratogramas referentes às amostras revenidas apresentam um alargamento e leve deslocamento para a esquerda, ao compará-las com a condição do material no

estado recozido. Entretanto, ao compará-los com a condição austenitizado a 1050 °C e temperada, verifica-se que estes se deslocam para a direita se reaproximando do estado inicial. Isso pode ser melhor visualizado através da ampliação do espectro de DRX para a faixa de ângulos entre 40 a 50° (Figura 19).

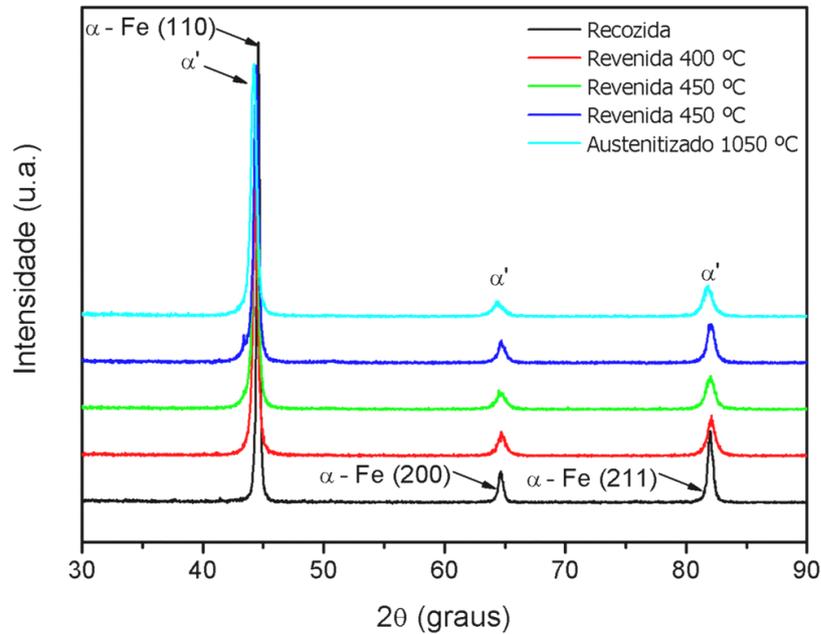


Figura 18 – Comparação entre os espectros de DRX obtidos para as condições temperada, revenida e material no estado recozido. Tempo de permanência no forno de 60 minutos no revenimento, e de 30 minutos na austenitização com resfriamento em óleo

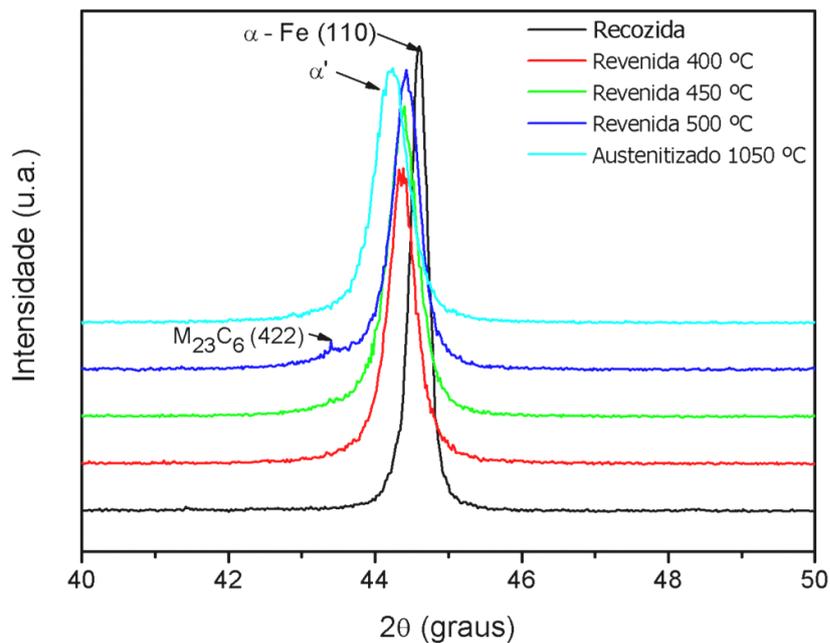


Figura 19 – Difratoograma obtido para o aço AISI 420 nas condições de recozimento avaliadas. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 18

Por meio da Figura 19 observa-se que houve precipitação de carbonetos tipo $M_{23}C_6$ para a temperatura da 500 °C, o que reduz o teor de cromo e carbono da matriz, diminuindo, conseqüentemente, a dureza e resistência a corrosão do material.

As micrografias das nove condições de revenimento testadas são mostradas na Figura 20.

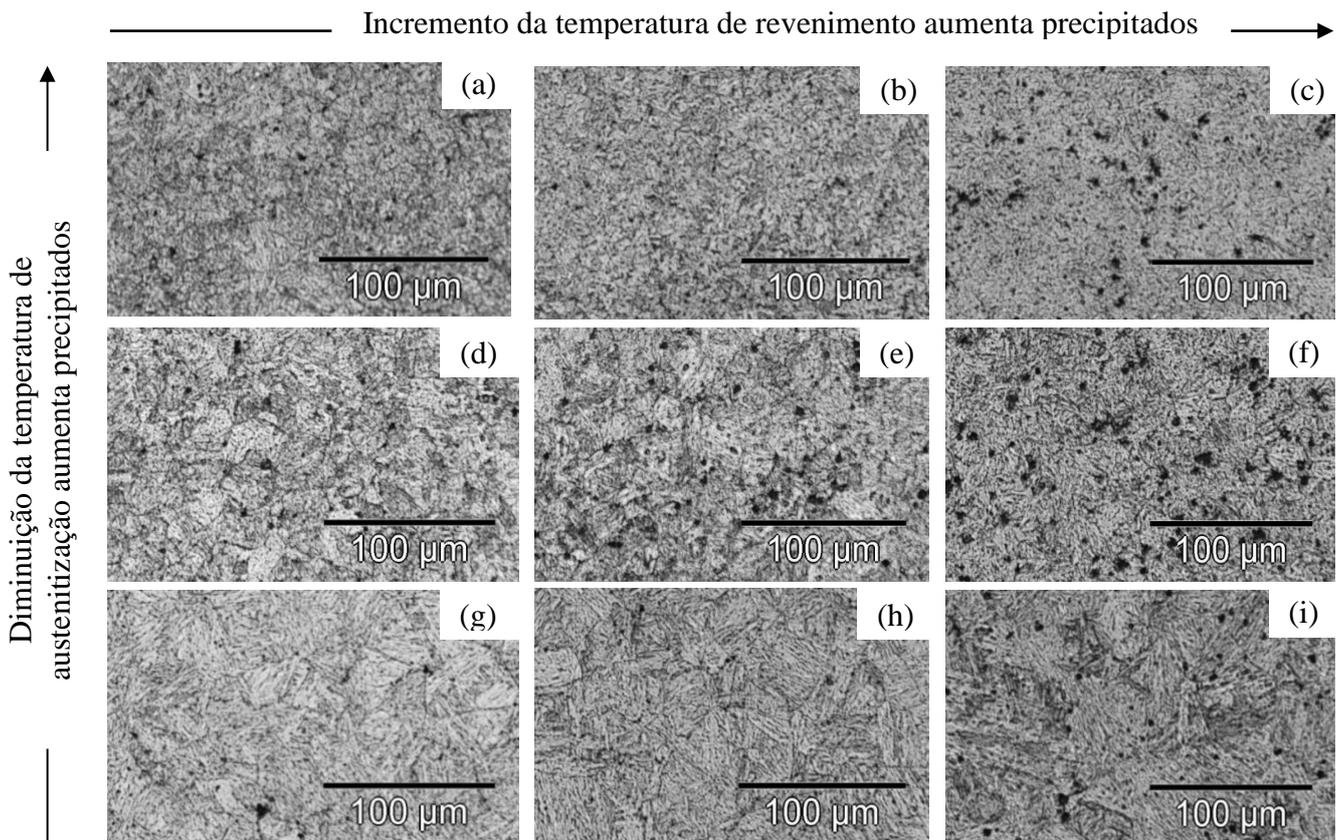


Figura 20 – Micrografias ópticas mostrando as microestruturas do aço AISI 420 após tempera a partir de 950°C e revenimento a 400°C (a), 450°C (b) e 500°C (c). Tempera após austenitização a 1000°C e revenimento a 400°C (d), 450°C (e), 500°C (f). Tempera após austenitização a 1050 e revenimento a 400°C (g), 450°C (h), 500°C (i). Tempo de permanência no forno de 60 minutos no revenimento e 30 minutos na austenitização com resfriamento em óleo

Através da Figura 20, observa-se que as microestruturas são compostas por martensita revenida (PINEDO, 2000). . As manchas visualizadas nas microestruturas correspondem a regiões mais atacadas, devido à redução na concentração de Cr em solução sólida, causada pela precipitação de carbonetos. Observa-se também que a quantidade dessas manchas diminuiu com o incremento da temperatura de austenitização, e aumenta com o acréscimo da temperatura de revenimento. No primeiro caso, justifica-se a menor quantidade em virtude da maior temperatura de

austenitização provocar uma maior dissolução das partículas de segunda fase presentes no material. No segundo caso, a temperatura tem efeito contrário, o seu acréscimo provoca uma maior nucleação, crescimento e coalescimento de carbonetos. De acordo com a literatura (ISFAHANY, *et al.*, 2011), no revenimento a resistência à corrosão do aço AISI 420 diminui em função da precipitação de carbonetos de cromo.

4.1.1 Conclusão parcial do estudo de resposta ao tratamento térmico

O efeito dos parâmetros de tratamento térmico sobre as propriedades do aço AISI 420 foram estudados e as seguintes conclusões foram tiradas:

1. No estado recozido a microestrutura do aço AISI 420 é composta de ferrita e uma dispersão de carbonetos tipo $M_{23}C_6$. Na austenitização ocorre a dissolução parcial destes carbonetos, sendo esse fenômeno responsável pelo aumento da dureza da martensita com o aumento na temperatura de austenitização. Essa solubilização de carbonetos de cromo eleva o teor de Cr dissolvido na matriz provocando o aumento da resistência à corrosão, até temperaturas de austenitização em torno de 1050°C.

2. O revenimento deste aço na faixa de temperaturas entre 400 a 500°C provoca uma diminuição na sua microdureza.

Os resultados obtidos através do estudo da resposta do aço AISI 420 ao tratamento térmico anteriormente apresentados, estão de acordo com àqueles apresentados por Douthett (1991) para este aço.

As condições do tratamento térmico a serem utilizadas no condicionamento do substrato das amostras destinadas aos processos de cementação por plasma foram definidas, entretanto, a partir dos resultados obtidos por Amaral *et al.* (2011)^{a,b} e Zanetti *et al.* (2011). Em seus trabalhos ainda não publicados, ambos estudaram a influência do tratamento térmico prévio ao processo de nitretação a baixa temperatura do aço AISI 420. As condições avaliadas foram para a aplicação da nitretação em amostras do aço nos estados recozido, revenido (a 400 °C por 1 h após austenitização a 1050 °C por 0,5 h) e temperado (1050 °C por 0,5 h). Os resultados obtidos por ambos os autores mostram que a cinética do processo é

maior para a condição do material no estado temperado, definindo a têmpera como melhor tratamento térmico prévio ao processamento assistido por plasma no que diz respeito à cinética de tratamento, para as condições avaliadas em seus trabalhos.

4.2 ESTUDO A INFLUÊNCIA DA CONPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA (VMG)

Na Figura 21(a-d) são apresentadas as microestruturas das seções transversais das amostras cementadas em misturas gasosas contendo 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00% de CH_4 , respectivamente. Pode-se observar que a camada obtida apresenta resistência ao ataque químico utilizado para revelar as características microestruturais do aço inoxidável, mostrando que esta apresenta espessura homogênea e é livre de precipitação. Esse resultado é similar ao obtido na superfície de aços inoxidáveis martensíticos quando submetidos ao tratamento de nitretação por plasma a baixas temperaturas (CORENGIA *et al.*, 2004; FIGUEROA *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2003; XI *et al.*, 2008^{a,b}).

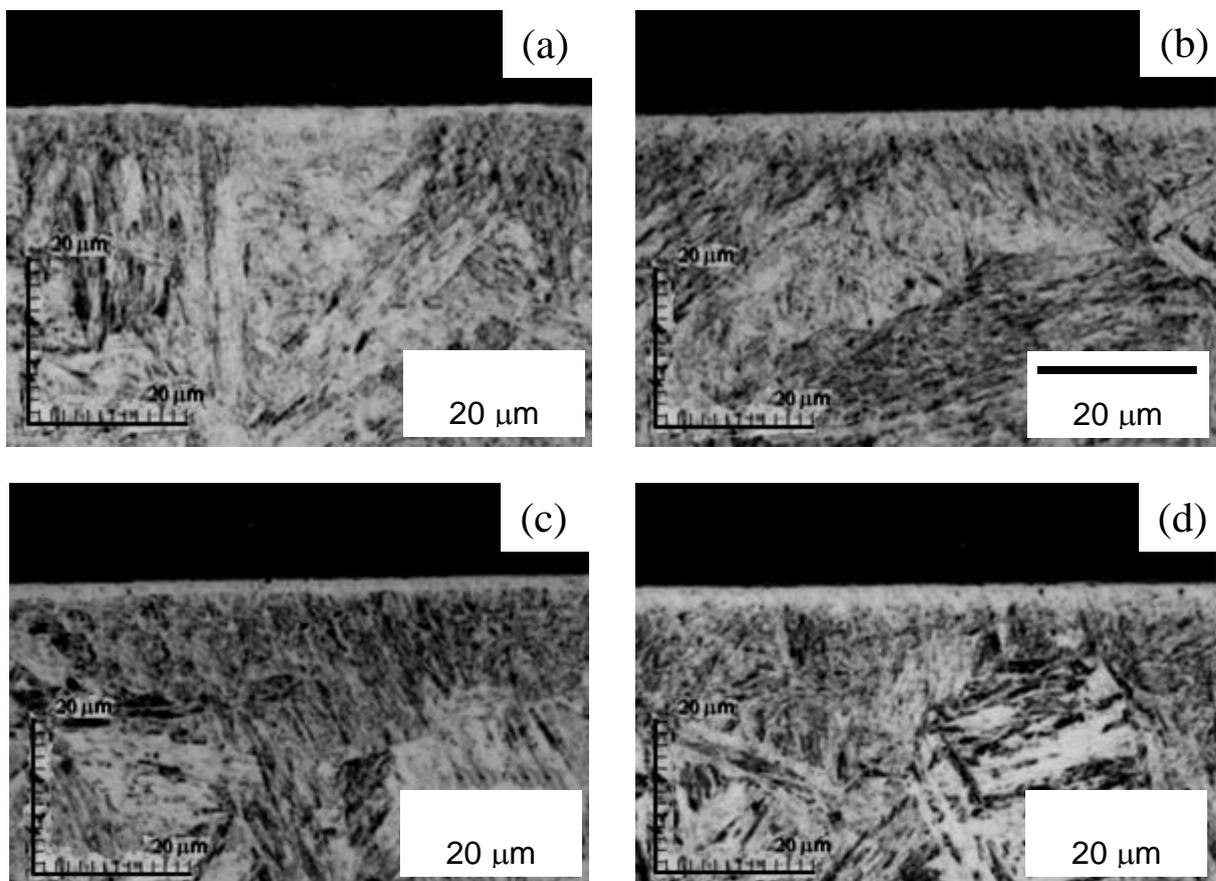


Figura 21 – Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas nas composições de mistura gasosa estudadas: (a) 0,25% CH_4 , (b) 0,50% CH_4 , (c) 0,75% CH_4 e (d) 1,00% CH_4 . Tratamentos realizados a 450 °C por 4 horas a um fluxo gasoso de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V.

Na imagem de MEV realizada utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), a camada cementada observada apresenta a mesma tonalidade em escala de cinza do substrato, indicando que ambas as regiões apresentam densidade semelhante (Figura 22a). A Figura 22(b) apresenta a análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) da região da camada cementada evidenciando a elevada concentração de carbono nessa região.

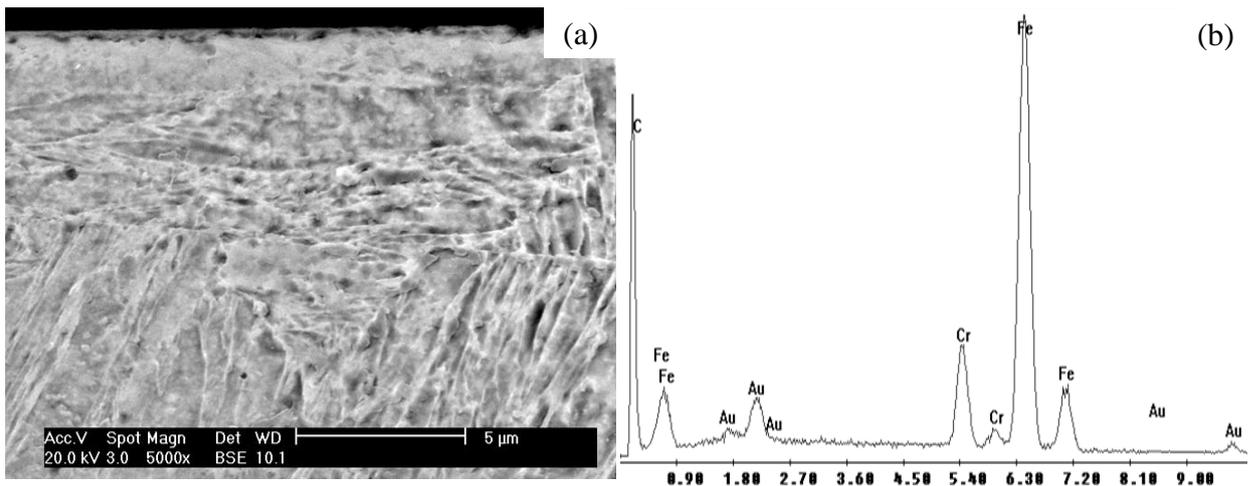


Figura 22 – Microestrutura obtida utilizando microscopia eletrônica de varredura com detector BSE da seção transversal da amostra tratada na condição 0,50% CH₄ (a) e espectro de EDS na mesma amostra (b). Tratamentos realizados a 450 °C por 4 horas a um fluxo gasoso de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Na Figura 23 a evolução da espessura da camada cementada em função do teor de CH₄ na mistura gasosa é apresentada. Pode-se notar que o percentual de metano que compõe a mistura gasosa exerce influência sobre a espessura da camada cementada. As espessuras obtidas foram 1,2; 1,8; 1,8 e 2,6 μm para as condições de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00% de CH₄, respectivamente, demonstrando que a concentração de metano na mistura gasosa constitui um importante parâmetro de processos. No entanto, para a condição de 1,00% CH₄, observou-se a formação de uma pequena camada de fuligem sobre a superfície do material, o que é indesejável uma vez que esta pode desestabilizar a descarga.

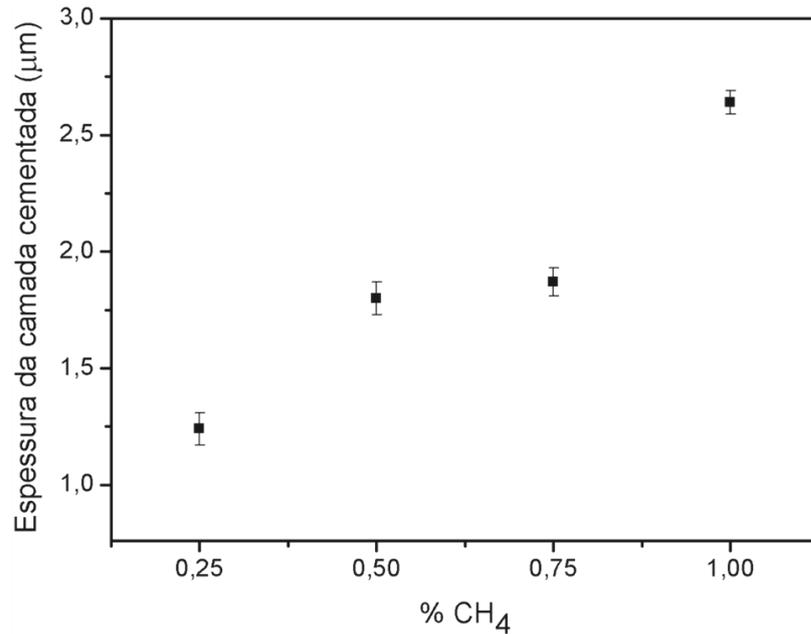


Figura 23 – Evolução da espessura da camada em função do conteúdo de CH₄ na mistura gasosa. Tratamentos realizados a 450 °C por 4 horas a um fluxo gasoso de 400 sccm, pressão de 3 Torr e T_{AP} de 700 V

Padrões de difração de raios X das amostras do aço AISI 420 nos estados não tratada (austenitizada e temperada a 1050 °C) e tratada a diferentes composições de mistura gasosa são apresentadas na Figura 24. A Figura 25 apresenta a ampliação desses espectros de DRX.

Das Figura 24 e Figura 25, pode-se observar, comparando os difratogramas obtidos para as diferentes composições de mistura testadas e para o material não tratado, que os picos de martensita apresentam um deslocamento para a esquerda, ou seja, para ângulos menores, associado a uma diminuição em sua intensidade, sugerindo uma expansão da rede cristalina ocorrida devido à quantidade superior de carbono introduzido em solução sólida. Mudança semelhante foi observada por Alphonsa *et al.* (2002), Corengia *et al.* (2004), Kim *et al.* (2003), Marchev *et al.* (1998), Xi *et al.* (2008)^{a,b}, na nitretação de aço inoxidável martensítico, sendo que os autores atribuíram essa modificação à existência de uma fase expandida, à qual foi formada devido a difusão intersticial de nitrogênio, sendo denominada martensita expandida ao nitrogênio (α'_N). Em analogia, se fará referência nesse trabalho à fase obtida como martensita expandida ao carbono através do símbolo α'_C .

A curva preta (Figura 24 e Figura 25) demonstra que a amostra não tratada apresenta três picos de difração referentes à martensita (α') na faixa entre 30°- 90°

(44,3°; 64,9° e 82,2°; respectivamente), de acordo com o apresentado por Pinedo (2000).

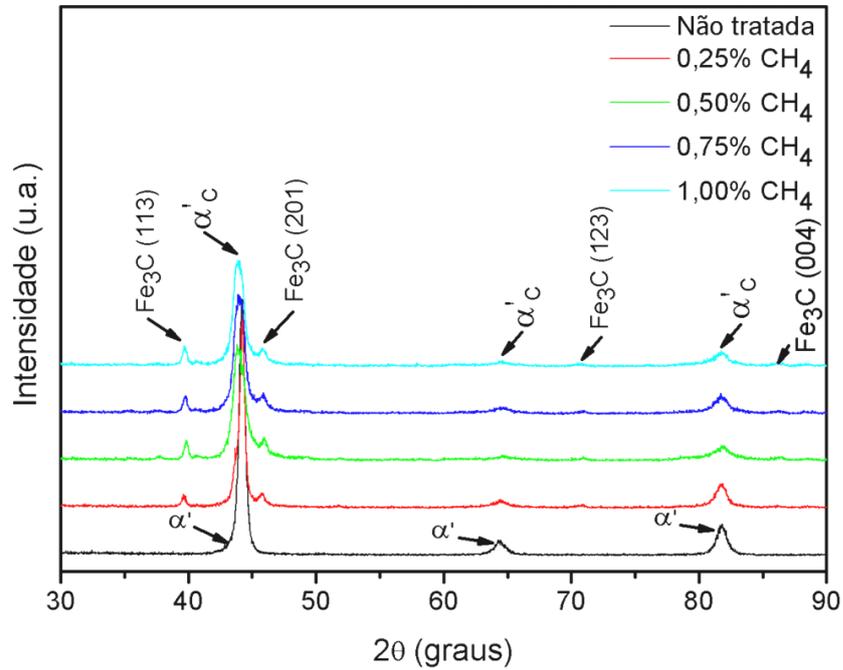


Figura 24 – Evolução dos padrões de difração de raios X para as diferentes composições de mistura gasosa. Tratamentos realizados a 450 °C por 4 horas a um fluxo de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

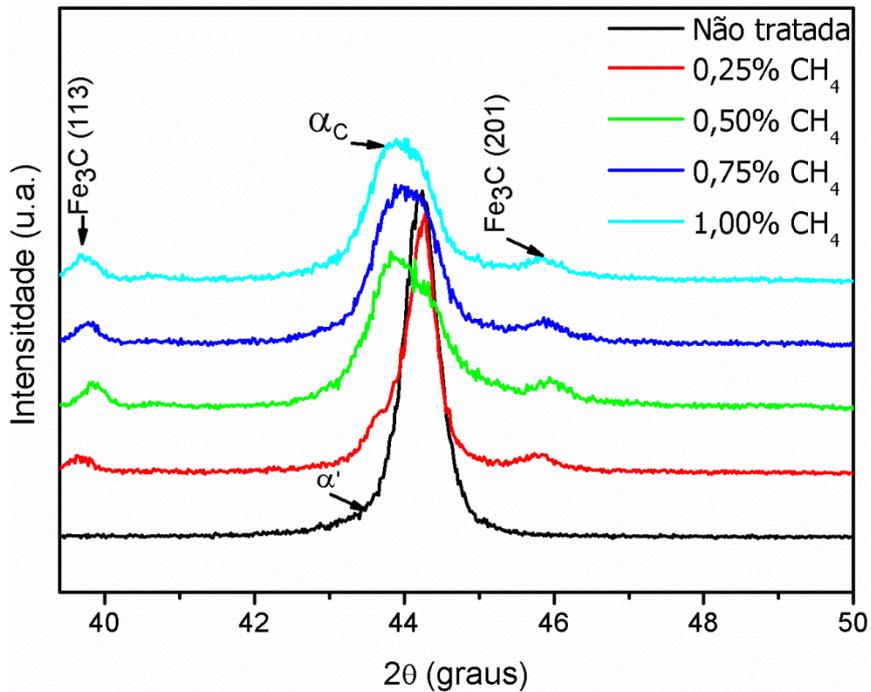


Figura 25 – Evolução dos padrões de difração de raios X para as diferentes composições de mistura gasosa. Tratamentos realizados a 450 °C por 4 horas a um fluxo gasoso de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 18

Os picos observados nas outras curvas apresentadas na Figura 24, nos ângulos de difração de, aproximadamente, $43,88^\circ$; $64,7^\circ$ e $81,6^\circ$; corresponde a martensita expandida (α'_C), em analogia à Manova *et al.* (2006), Xi *et al.* (2008)^{a,b}. Os picos que ocorrem nos ângulos de $39,8^\circ$; $45,9^\circ$; $71,3^\circ$ e $86,1^\circ$, em consonância com El-Rahman *et al.* (2004), El-Hossary *et al.* (2001) e El-Hossary *et al.* (2009), correspondem a cementita (Fe_3C).

A não existência de picos de carboneto de cromo é uma indicação que, à temperatura de $450^\circ C$ não ocorre precipitação desse composto químico para as condições estudadas, o que sugere a manutenção da propriedade resistência à corrosão do material.

As medidas de microdureza obtidas para as amostras cementadas nas diferentes condições testadas nesta série de experimentos são apresentadas na Figura 26. Essas medições foram feitas sobre o topo e na base das amostras. A título de comparação, a microdureza média do material nas condições temperado (austenitizado a $1050^\circ C$ durante 0,5 horas e temperado), revenido (austenitizado a $1050^\circ C$ durante 0,5 horas e revenido a $450^\circ C$ por 1 hora) e recozido também é mostrada. Comparando os valores de microdureza obtidos na superfície das amostras antes e após o tratamento de cementação por plasma, pode-se observar que a microdureza aumentou significativamente. Os menores valores de microdureza medidos na base das amostras após o processo, em comparação com a condição temperada, se justificam pelo fato da parte inferior da amostra não estar exposta ao plasma, e assim não ocorreu difusão de carbono nessa face. Além disso, o menor valor de microdureza em relação às amostras temperadas deve-se ao revenimento, que ocorreu durante o tratamento, uma vez que, o processo foi realizado a $450^\circ C$.

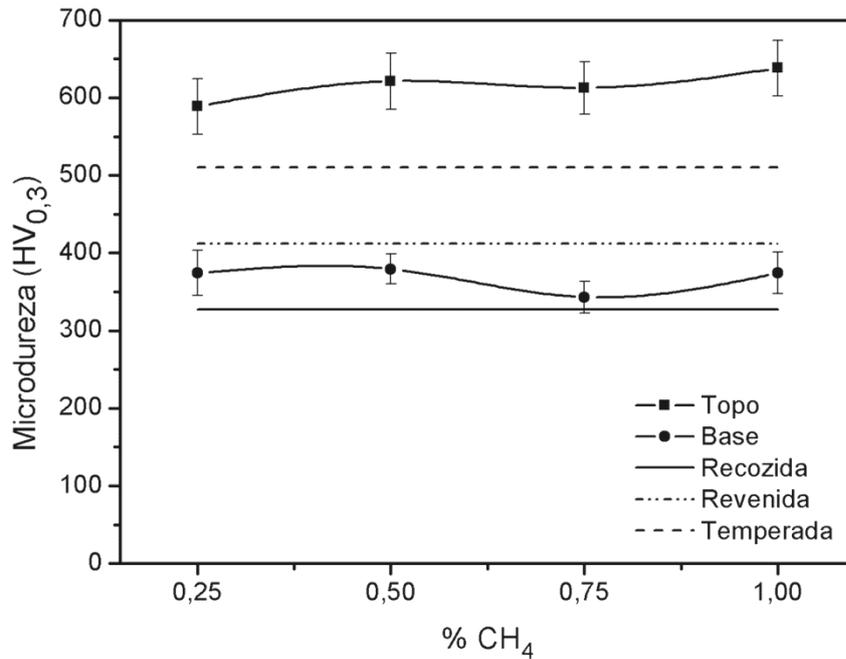


Figura 26 – Microdureza superficial das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma em diferentes composições de metano na mistura gasosa. Tratamentos realizados a 450 °C por 4 horas a um fluxo gasoso de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Vale ressaltar que a dureza de topo das amostras pode ser interpretada como um valor aparente, uma vez que, a profundidade de indentação não é desprezível quando comparada à espessura da camada obtida. Assim, o aumento da dureza superficial com o acréscimo do teor de CH₄ na composição da mistura gasosa, pode ser creditado tanto ao incremento do teor de carbono retido em solução sólida, quanto à maior extensão da camada cementada.

Levando em consideração o exposto, realizou-se também a medição do perfil de microdureza das amostras tratadas, os quais são apresentados na Figura 27. Em todas as condições estudadas, a microdureza diminui monotonicamente a partir da superfície em direção ao núcleo da amostra. Valores de microdureza de 565, 636, 627 e 769 HV_{0,01} foram medidos para as condições de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00% de CH₄, respectivamente, a uma profundidade entre 3 a 3,5 μm. Para todas as condições estudadas, as medições realizadas a uma distância de 55 μm da superfície da amostra, apresentam a microdureza do material base, com valores em torno de 370 HV_{0,01}, evidenciando uma profundidade de endurecimento 55 μm¹.

¹ A profundidade de endurecimento aqui definida foi determinada através da leitura visual dos valores a partir das curvas de perfil de dureza. A extensão do endurecimento foi considerada até o ponto onde há modificação da inclinação da curva em relação à dureza do substrato

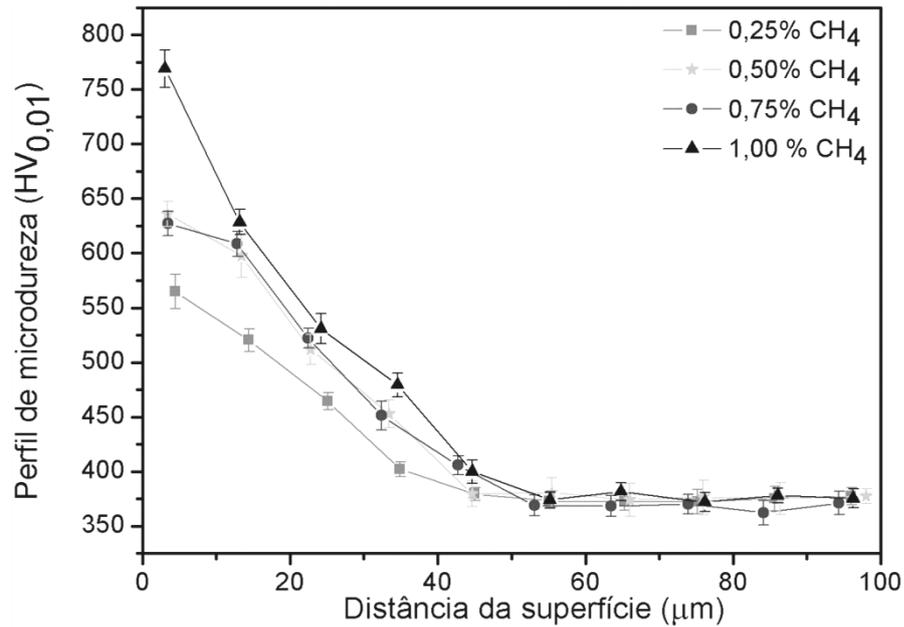


Figura 27 – Perfis de microdureza da seção transversal das amostras do aço AISI 420 tratadas mostrando a influência da composição da mistura gasosa sobre a microdureza do material. Tratamentos realizados a 450 °C por 4 horas a um fluxo gasoso de 100 sccm, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Considerando o desvio padrão da média das microdurezas para as condições de 0,50 e 0,75% de CH₄, observa-se que estas apresentam valores equivalentes. A porcentagem de 1,00 foi a que apresentou maior microdureza em contraste à de 0,25 que mostrou à menor. Verificou-se, entretanto, a formação de fuligem na condição de 1,00% CH₄, a qual possivelmente ocorre em função do excesso de carbono existente na mistura gasosa o que levou a exclusão desta condição e a escolha de uma mistura contendo 0,5% de CH₄ para assegurar a ausência de fuligem.

4.2.1 Conclusão parcial da série VMG

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir, para as condições avaliadas, que:

1. Para todas as condições testadas verificou-se que o processo de cementação por plasma aumentou a dureza superficial do aço inoxidável martensítico AISI 420, confrontando-se os valores medidos na superfície e base;
2. No exame metalográfico da seção transversal verificou-se que a camada gerada apresenta uma maior resistência ao ataque químico empregado em comparação ao substrato. Esse resultado é um indicativo de que a superfície modificada teria uma maior resistência à corrosão, quando comparada com a do

material em seu estado não-tratado, porém isto não foi avaliado no presente trabalho, ficando como sugestão para a realização de trabalhos futuros.

3. A influência da concentração de CH_4 na mistura gasosa é evidenciada pelas espessuras da camada de compostos obtida. Neste sentido, a condição que apresentou melhores resultados foi a de 1% de metano, no entanto, observou-se para essa condição, a ocorrência de formação de fuligem, o que pode levar ao isolamento da amostra, além gerar contaminação do reator o que poderia ser um empecilho na produção em larga escala;

4. Os percentuais de 0,50 e 0,75 de metano apresentaram valores semelhantes no que diz respeito à dureza e espessura da camada, sendo ambas as condições mais adequadas de tratamento, uma vez que a proporção de 0,25% CH_4 foi a que apresentou valores menos expressivos de espessura da camada cementada de dureza; e,

5. Todos os resultados indicam que a variação na proporção de CH_4 na mistura de gasosa, leva a mudanças nas propriedades da camada cementada, e em menor grau na cinética do tratamento.

4.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DA MISTURA GASOSA (VFG)

Nesta série os tratamentos foram realizados utilizando a mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , a qual foi definida como a melhor composição através dos tratamentos realizados na série anterior (VMG). As micrografias das amostras cementadas nessa condição são apresentadas na Figura 28(a-d).

Observa-se que a camada cementada formada tem espessura da ordem de 1,1 μm . Sua coloração branca, em contraste ao substrato típico do aço inoxidável martensítico, demonstra a boa resistência, apresentada por esta, ao ataque químico empregado. É possível visualizar que a extensão da camada obtida não apresenta alteração significativa com a variação do fluxo gasoso.

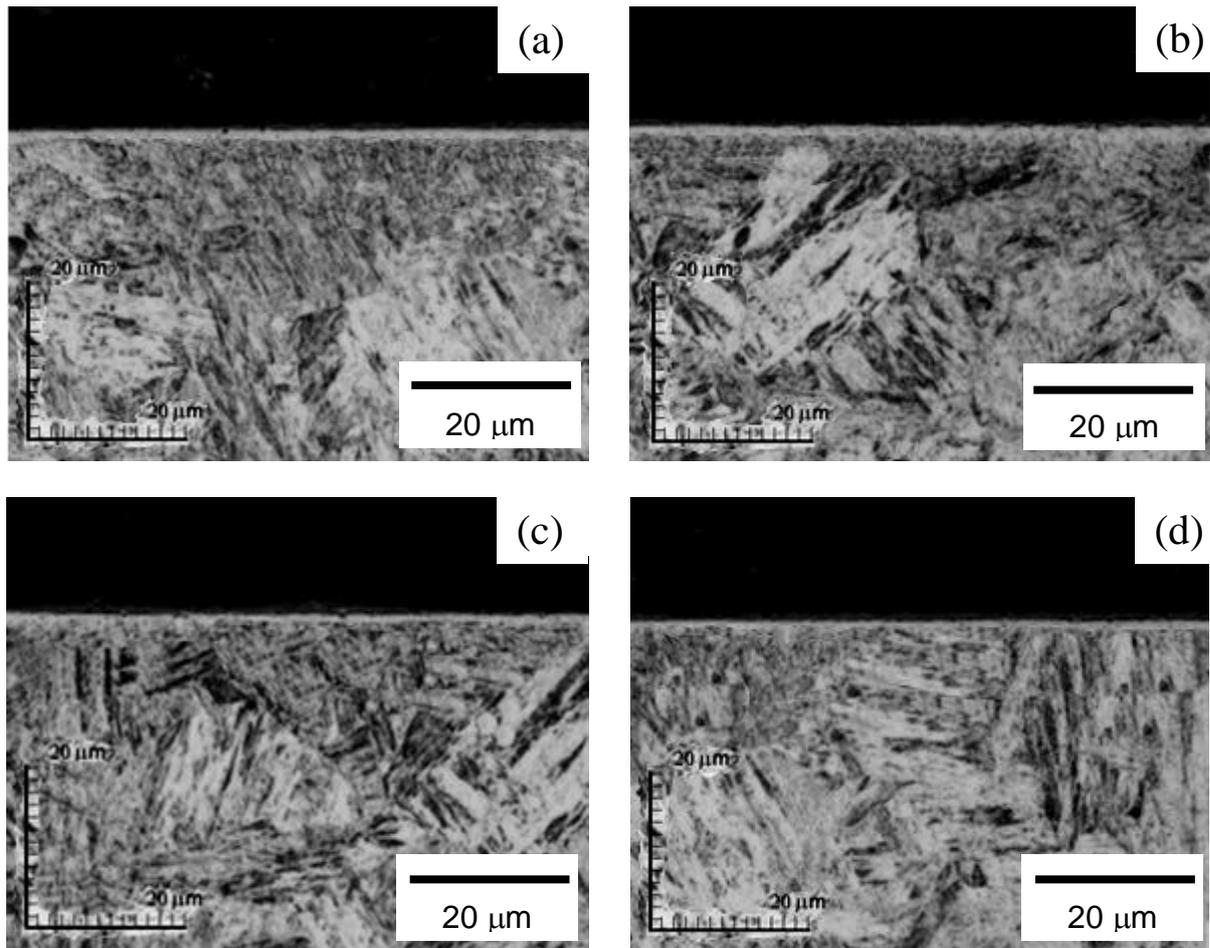


Figura 28 – Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas nas diferentes condições de fluxo gasoso estudadas: (a) 100 sccm, (b) 200 sccm, (c) 300 sccm, e (d) 400 sccm. Tratamentos realizados a 450 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Na Figura 29 é apresentada a evolução da profundidade da camada de compostos em função do fluxo da mistura gasosa. Sua espessura foi determinada através da média de 15 valores de medições efetuadas em diferentes pontos da amostra. As espessuras médias apresentadas foram: 1,1; 1,1; 1,0 e 1,0 μm para os fluxos de 100, 200, 300 e 400 sccm, respectivamente. Apesar da dispersão entre os valores, observa-se que a média destes decresce em função do fluxo da mistura gasosa. Caso confirmado, isso poderia estar relacionado ao tempo de residência das moléculas/átomos do gás no reator de processamento, o qual segundo Chapman (1980) depende diretamente da taxa de fluxo dos gases. Assim sendo, quanto menor for o fluxo, maior será o tempo de residência do gás e, conseqüentemente, maior será o tempo de reação do carbono com a superfície do material. A pequena diferença existente entre os valores pode ser atribuída ao reduzido percentual de CH_4 na mistura gasosa e/ou ao pequeno consumo de metano

no processo. Entretanto, deve-se ressaltar que as variações observadas estão dentro do desvio padrão e podem estar relacionadas simplesmente a variações de um ciclo ao outro.

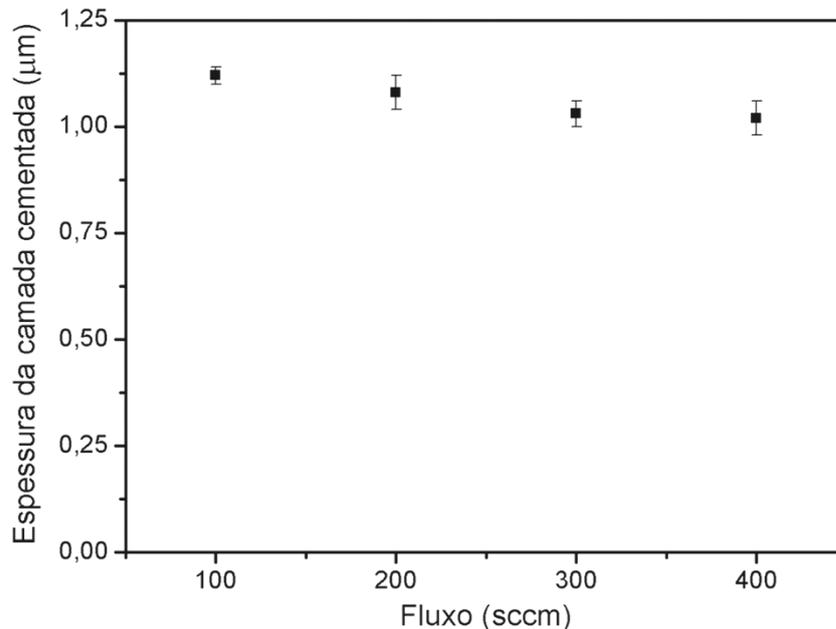


Figura 29 – Evolução da espessura da camada cementada em função do fluxo da mistura gasosa. Tratamentos realizados a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Os espectros de DRX das amostras da série VFG são apresentados nas Figura 30 e Figura 31, juntamente com o difratograma da amostra não tratada e da condição VMG 0,5% CH_4 . Pode-se observar, comparando os difratogramas obtidos, que os picos de martensita sofreram uma pequena expansão evidenciada pelo deslocamento para a esquerda, associado à diminuição de sua intensidade, ao confrontá-los com o espectro do material temperado, assim como observado na série VMG. Ao compararem-se as séries, verifica-se que o pico referente à martensita expandida na amostra VMG 0,5% CH_4 apresenta uma expansão mais pronunciada, com uma maior diminuição das intensidades, quando comparada aos espectros obtidos para os ciclos VFG. Isso possivelmente está relacionado à temperatura de tratamento, tendo em vista que a primeira série citada foi realizada a 450 °C, e a última a 420 °C. Por outro lado, ao confrontarem-se os difratogramas obtidos para a condição VFG não se observam grandes diferenças, uma vez que, todos apresentaram uma expansão aparentemente igual.

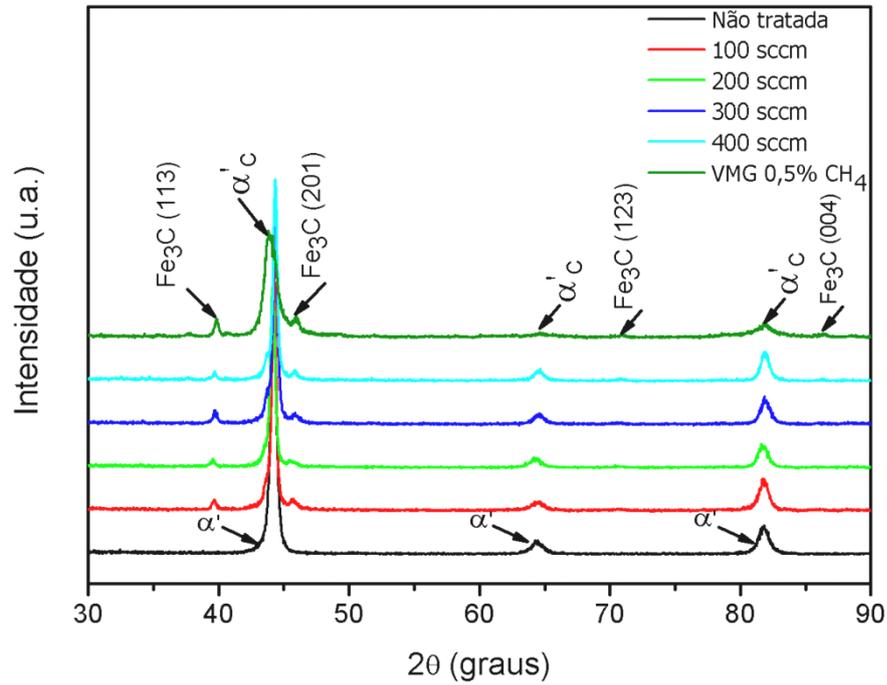


Figura 30 – Evolução dos padrões de DRX para as diferentes condições de fluxo gasoso estudadas (100 sccm, 200 sccm, 300 sccm e 400 sccm). Tratamentos realizados a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H₂ + 20%Ar) + 0,5%CH₄, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

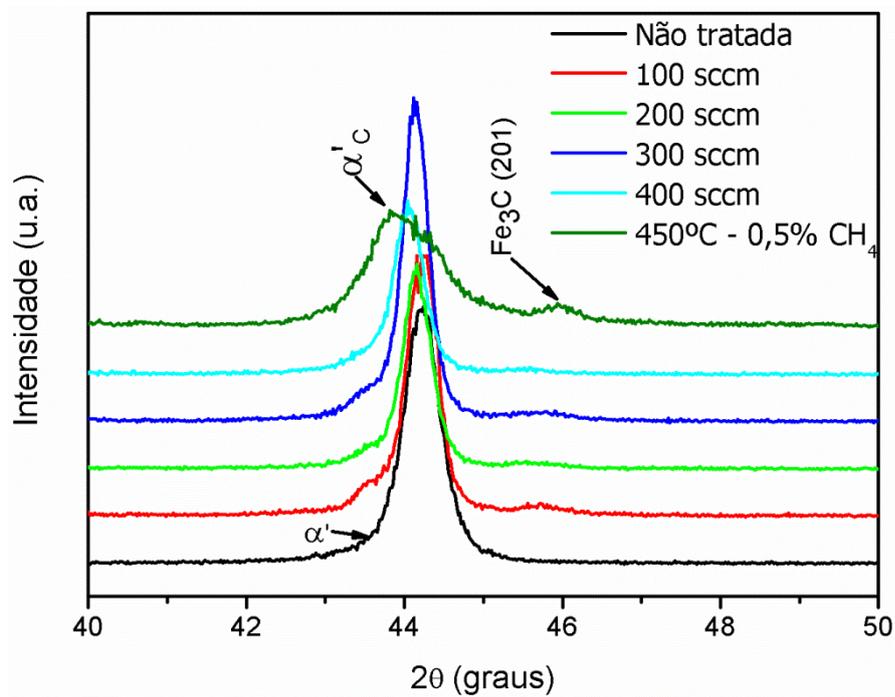


Figura 31 – Evolução dos padrões de DRX para as diferentes condições de fluxo gasoso estudadas (100 sccm, 200 sccm, 300 sccm e 400 sccm). Tratamentos realizados a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H₂ + 20%Ar) + 0,5%CH₄, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 30

Na Figura 32 são apresentadas as microdurezas para as quatro condições estudadas nesta série, com medidas realizadas no topo e base das amostras após o tratamento por plasma, e nos estados temperado (austenitizado a 1050 °C durante 0,5 horas e temperado), revenido (austenitizado a 1050 °C durante 0,5 horas e revenido a 450 °C por 1 hora) e recozido.

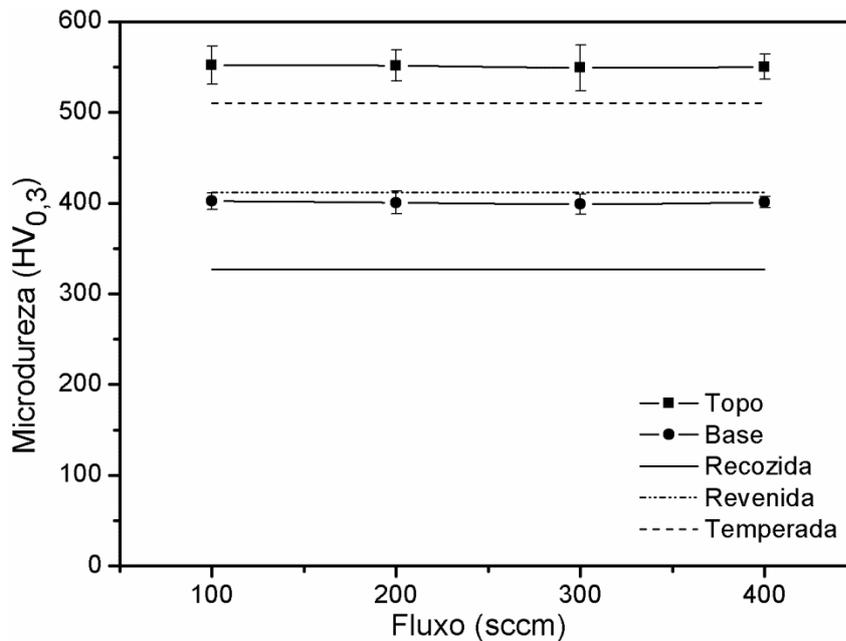


Figura 32 – Microdureza superficial das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma nas diferentes condições de fluxo de mistura gasosa estudadas. Tratamentos realizados a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Considerando a média dos valores de microdureza obtidos e levando em conta o desvio padrão desta, pode-se dizer que a microdureza é similar nas quatro condições avaliadas, o que remete a conclusão de que o fluxo da mistura gasosa não exerce influência significativa sobre a microdureza do material. A diminuição da dureza do material em relação ao estado temperado se deve ao fato do processo assistido por plasma atuar como tratamento de revenimento do aço.

Na Figura 33 são apresentados os perfis de microdureza para as quatro condições estudadas. Estes resultados reforçam o argumento de que a variação do fluxo da mistura gasosa exerce pouca influência sobre a microdureza do material, o que é justificado pela similaridade dos valores obtidos considerando o desvio padrão das medidas. Verifica-se que em todas as condições avaliadas a microdureza reduziu gradualmente da superfície ao núcleo das amostras. Valores de 620, 609,

602 e 615 $HV_{0,01}$ foram obtidos para as condições de 100, 200, 300 e 400 sccm, respectivamente, a uma profundidade entre 4,7 a 5,1 μm , na região da camada de difusão. Para todas as condições de estudo, as medidas realizadas a uma distância de 35 μm da superfície da amostra, apresentaram a microdureza do material base, exibindo valores em torno de 370 $HV_{0,01}$.

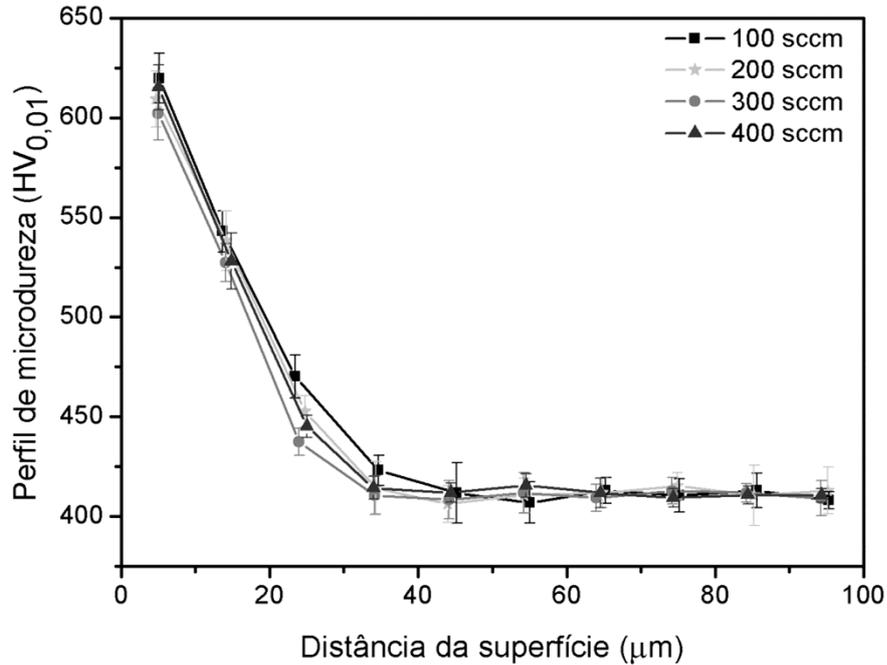


Figura 33 – Perfis de microdureza da seção transversal das amostras do aço AISI 420 tratadas nas diferentes condições de fluxo de mistura gasosa estudadas. Tratamentos realizados a 420 °C por 4 horas a uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Através da eq. (1) para as condições de tratamento avaliadas nessa série, os tempos médios de permanência das moléculas/átomos de gás foram calculados e encontram-se plotados na Figura 34:

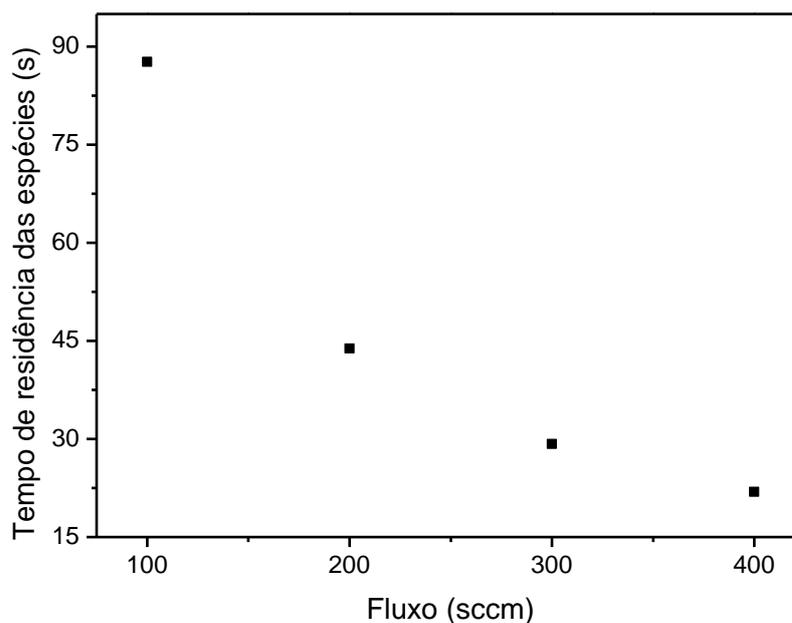


Figura 34 – Tempo de residência das espécies dado em função dos fluxos gasosos adotados na série VFG

4.3.1 Conclusão parcial da série VFG

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir-se que a variável fluxo de mistura gasosa não exerce influência significativa sobre as propriedades metalúrgicas do material após processamento nas condições avaliadas. Isso é justificado pela similaridade observada nos resultados alcançados através da caracterização realizada pelas diferentes técnicas.

Dessa forma, a condição de fluxo gasoso que será adotado nos tratamentos subsequentes é a de 100 sccm, tendo em vista que é a que apresenta menor consumo de gás.

4.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO (VTA)

Na Figura 35 (a-d) são apresentadas as micrografias das amostras do aço inoxidável AISI 420 cementadas nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500 °C. As camadas obtidas são claramente visíveis, e apresentam uma coloração mais clara que o substrato. Este resultado é indicativo de que esta apresenta maior resistência à corrosão que o núcleo do material, para o mesmo ataque químico, a qual é conferida pelo enriquecimento da martensita pelo carbono ou pela formação de compostos resistentes ao ataque, como por exemplo, Fe_3C . Pode-se verificar

também, através da Figura 35(d), que para a temperatura de tratamento de 500 °C ocorreu uma intensa precipitação de carbonetos, a qual é evidenciada pela presença das fases escuras nos contornos da camada cementada e na camada de difusão. Essa suposição está de acordo com os resultados de difração de raios X apresentados na Figura 38.

Por meio da Figura 36 pode-se verificar que o aumento da espessura da camada cementada é proporcional ao acréscimo da temperatura de tratamento, obedecendo a um comportamento exponencial. Estas demonstram valores de, aproximadamente, 1,5; 1,8; 2,4 e 3,0 μm para os tratamentos realizados a 350, 400, 450 e 500 °C, respectivamente.

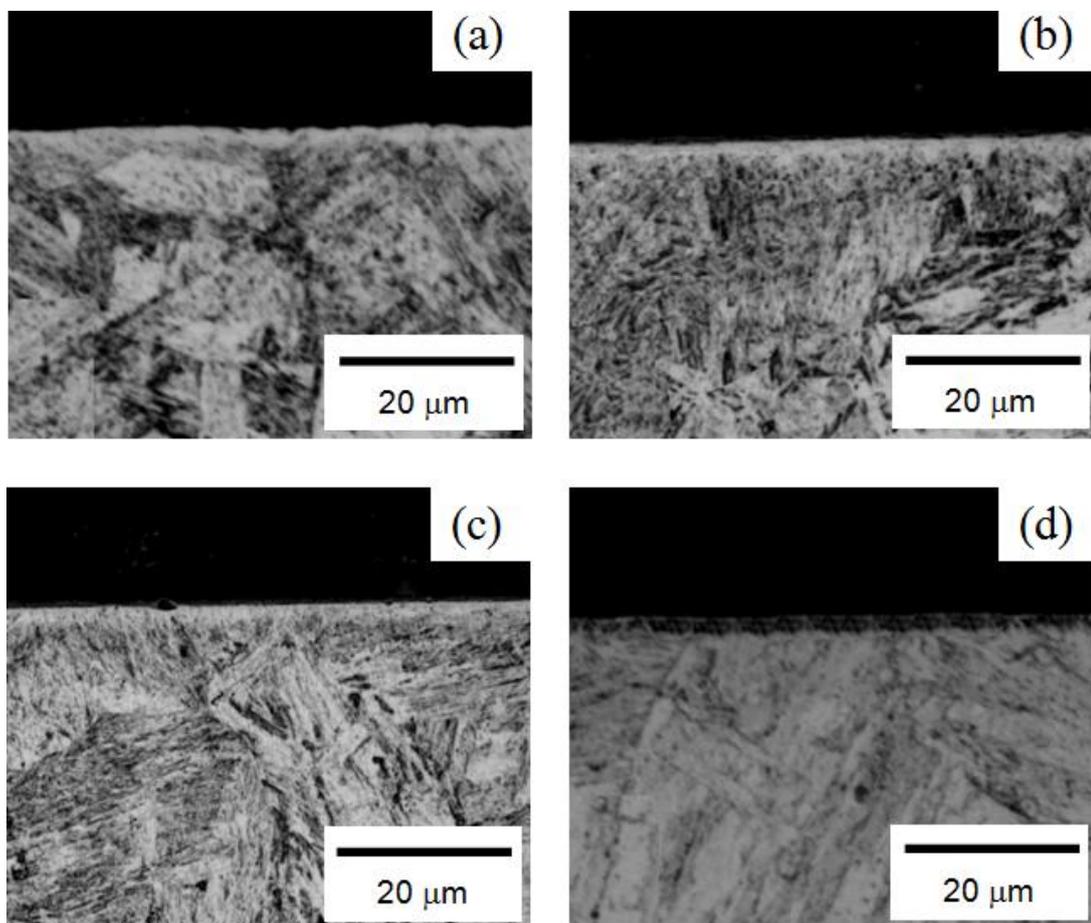


Figura 35 – Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas nas diferentes temperaturas: (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500°C. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

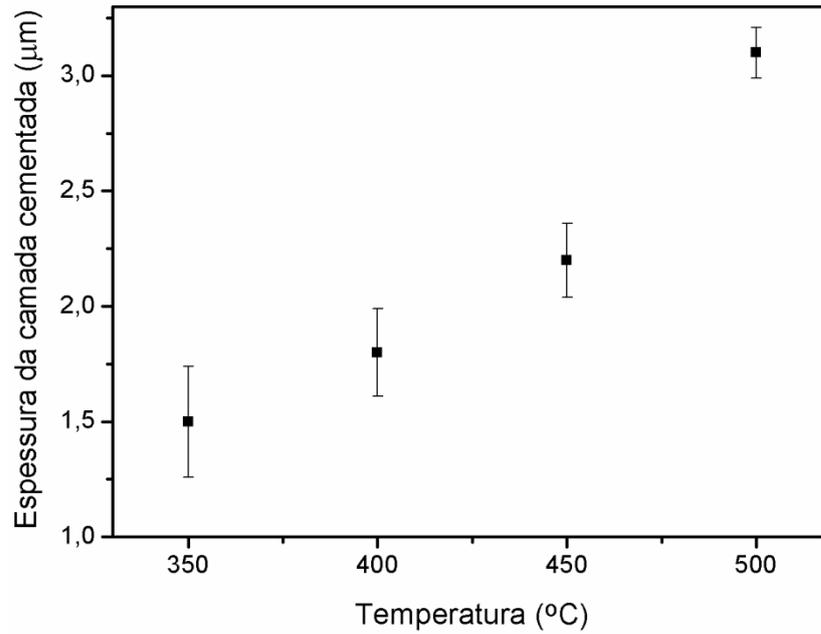


Figura 36 – Evolução da espessura da camada de compostos em função da temperatura de cementação. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Com os valores da espessura da camada cementada determinou-se a energia de ativação do processo, considerando que sua extensão varia com a temperatura de tratamento somente devido à variação do coeficiente de difusão e que este varia de acordo com a lei de Arrhenius. O gráfico gerado (*Arrhenius Plot*) é apresentado na Figura 37. Através desses dados é possível obter a energia de ativação para a difusão do carbono (Q_d) através do coeficiente angular da reta obtida.

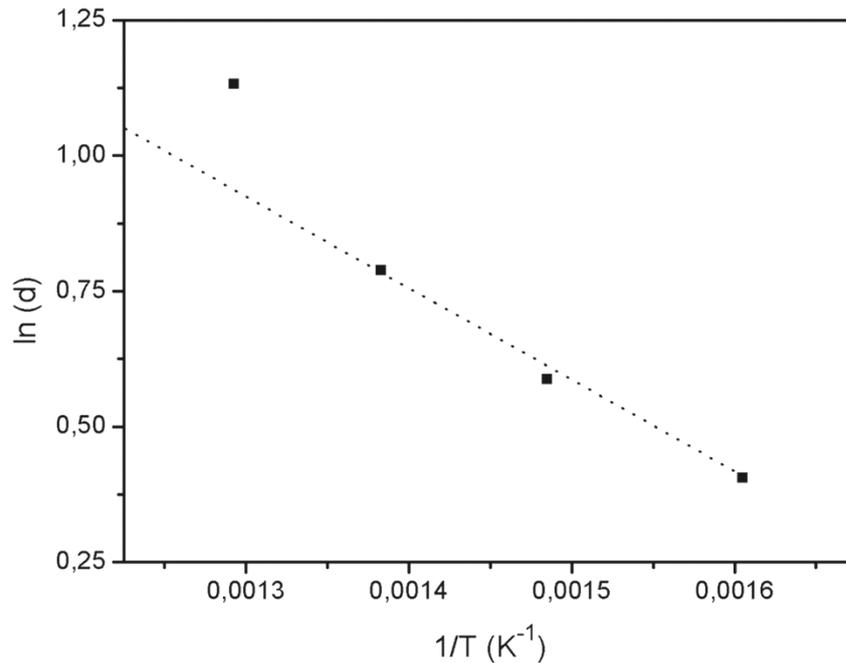


Figura 37 – Variação do logaritmo da espessura da camada de compostos em função do inverso da temperatura absoluta (*Arrhenius Plot*). Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

A energia de ativação foi determinada pela regressão linear dos dados de $\ln(d) = f(1/T)$, apresentados na Figura 37, considerando somente os três pontos a baixa temperatura que apresentam maior linearidade. O ponto correspondente a 500 °C possivelmente não se encontra alinhado devido à precipitação de carbonetos influenciando o processo de difusão. Dessa forma, o valor obtido é de 28,38 kJmol^{-1} . De acordo com a literatura, para o tratamento de nitretação por plasma do aço AISI 420 a energia de ativação corresponde a 144,3 (Pinedo e Monteiro 2004) e 60,5 kJmol^{-1} (Amaral, *et.al.*, 2011) para tratamentos realizados a alta e baixa temperatura, respectivamente. O primeiro provavelmente corresponde a energia de ativação para difusão na camada de nitretos, e o segundo a energia de ativação para difusão na martensita. O baixo valor de energia de ativação obtido pode ser compatível (apresenta valores similares) com mecanismos de difusão via contornos de grão (CHAUHAN, 2006) ou para difusão via superfícies (HOFMANN *et al.*, 2005). Outra constatação é que este valor é incompatível com os valores esperados para a difusão do carbono em compostos.

Os padrões das difrações de raios X para as amostras cementadas em diferentes temperaturas são mostrados nas Figura 38 e Figura 39.

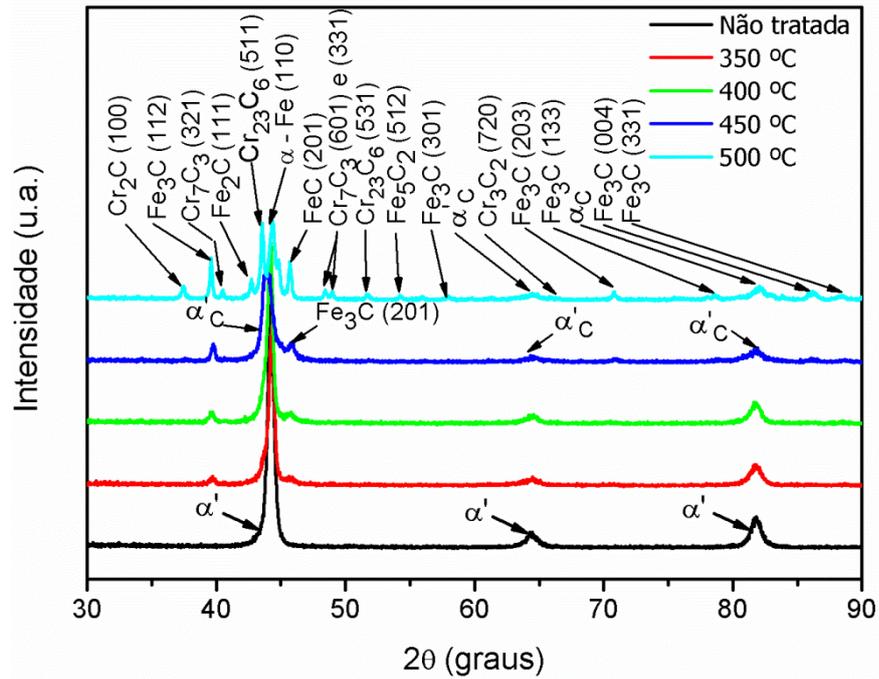


Figura 38 – Difratogramas das amostras de aço inoxidável martensítico AISI 420, cementadas em diferentes temperaturas. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99.5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

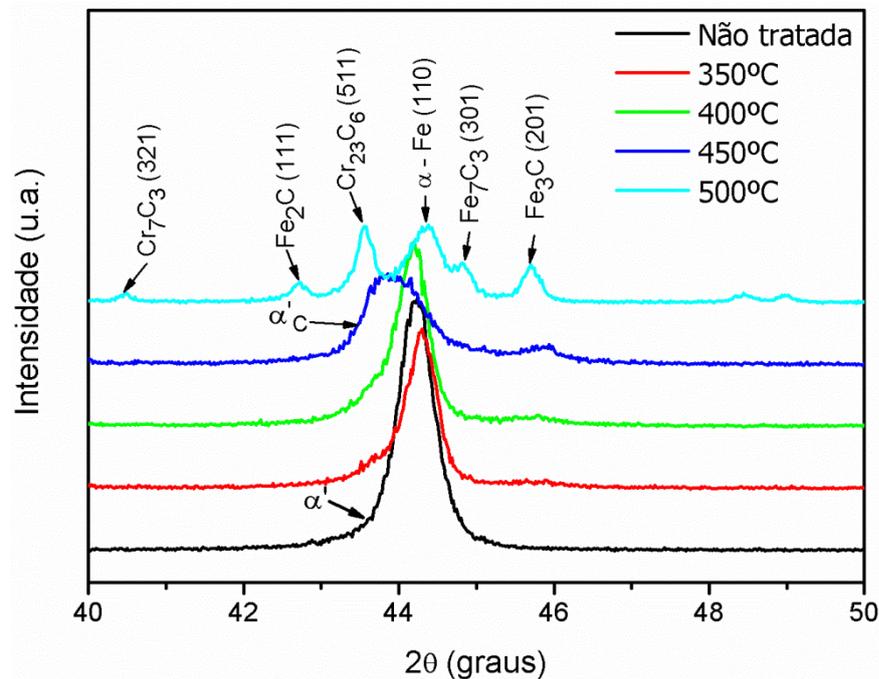


Figura 39 – Difratogramas das amostras de aço inoxidável martensítico aço AISI 420, cementadas em diferentes temperaturas. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99.5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 38

Em todas as condições de cementação verifica-se a formação de carbonetos de ferro (referentes às fases FeC , Fe_2C , Fe_5C_2 e/ou Fe_3C), e o alargamento e deslocamento dos picos das fases inicialmente presentes, indicando a ocorrência do enriquecimento da martensita com carbono. Além disso, pode-se notar que para a condição de tratamento a temperatura de 500 °C houve também a formação de fases referentes aos carbonetos de cromo, os quais foram identificados como sendo Cr_2C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 . O pico de difração α'_C (43.8°) desapareceu e deu lugar à $\alpha - \text{Fe}$ (110), para o tratamento efetuado a 500 °C. Acredita-se que, nesse caso, o carbono presente na célula TCC tenha reagido com o Cr e Fe no aço, formando precipitados durante a temperatura de cementação de 500 °C, resultando na fase CCC anteriormente citada.

A variação da microdureza superficial das amostras cementadas na Série VTA, assim como, os valores medidos nas suas bases e, também, destas nas condições temperada (austenitizado a 1050 °C durante 0,5 horas e temperado), revenido (austenitizado a 1050 °C durante 0,5 horas e revenido a 450 °C por 1 hora) e recozido, são apresentadas na Figura 40.

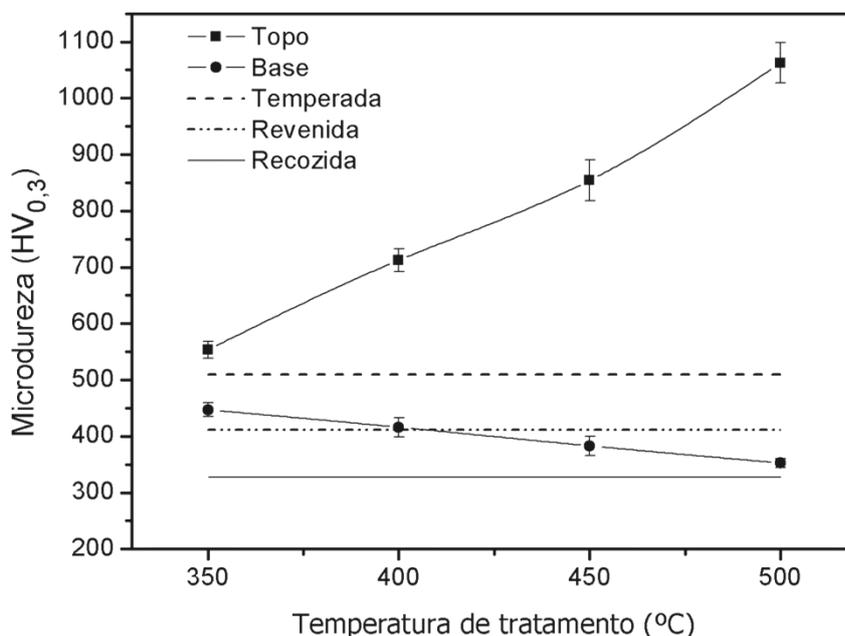


Figura 40 – Microdureza superficial das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma nas diferentes condições de temperatura de tratamento estudadas. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Verifica-se que a microdureza superficial das amostras cresce com o aumento da temperatura de tratamento. Esse aumento de dureza pode ser atribuído tanto ao acréscimo do teor de carbono retido em solução sólida, quanto à maior extensão da camada obtida, uma vez que, considerando que suas espessuras, em tempos inferiores de tratamento, são menores que a profundidade de indentação, a microdureza superficial medida constitui um valor de dureza aparente. Para a condição de tratamento à 500 °C, a maior microdureza pode, também, ser creditada à maior precipitação de partículas de segunda fase.

Da mesma forma, pode-se observar que a dureza do substrato (base) diminui com o aumento da temperatura de cementação. Isso está relacionado ao efeito de revenimento do material durante o tratamento termoquímico. Este efeito mostrou-se mais acentuado quanto maior a temperatura de tratamento.

Os perfis de microdureza obtidos para as diferentes temperaturas de cementação são apresentados na Figura 41.

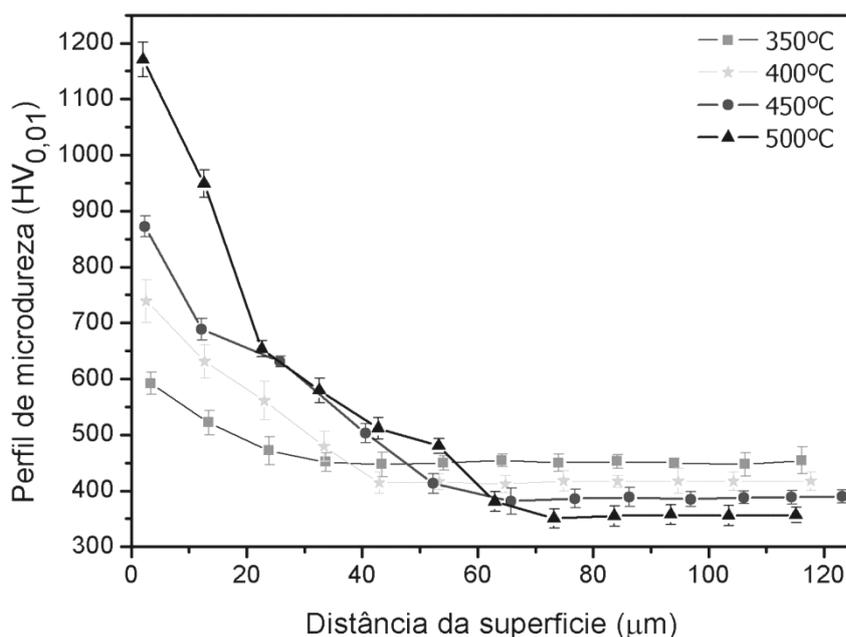


Figura 41 – Perfis de microdureza da seção transversal das amostras do aço AISI 420 cementadas mostrando a influência da temperatura de tratamento sobre a microdureza do material. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Pode ser observado na Figura 41, que o perfil de microdureza também apresenta valores crescentes com o aumento da temperatura de tratamento. Pode-se verificar, da mesma forma, que a profundidade de endurecimento também é

crescente com a temperatura de tratamento. Nota-se, que a dureza na região próxima a superfície ($\sim 2,5 \mu\text{m}$), apresenta valores em torno de 592, 739, 873 e 1170 $\text{HV}_{0,01}$ para as amostras tratadas nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500 °C, respectivamente. A microdureza diminui com o aumento da distância da superfície e atinge valores constantes de, aproximadamente 447, 416, 383 e 352 $\text{HV}_{0,01}$ para as condições anteriormente descritas. A profundidade de endurecimento, para as mesmas condições de tratamento foram de 30, 40, 65 e 70 μm . A partir desses valores, pode-se determinar a energia de ativação para a difusão do carbono, considerando que a espessura da camada cementada e espessura da zona de difusão variam com a temperatura de tratamento de acordo com a equação de Arrhenius (Figura 42). O coeficiente angular da reta nos dá o valor da energia de ativação (Q_d) a qual corresponde a 85 kJmol^{-1} , mais uma vez calculada como os valores de espessura das três amostras tratadas a 350, 400 e 450 °C, devido ao efeito da precipitação de carbonetos, claramente evidenciada neste caso. Este valor é semelhante ao da energia de ativação para difusão do carbono na ferrita (84 kJmol^{-1}) (YANG *et al.*, 1998) e está dentro do intervalo de energia de ativação do carbono na martensita, conforme apresentado por de Cristofaro *et al.* (1978). O que sugere também que a zona de difusão não sofre influência do plasma, conforme dito anteriormente na seção 2.2 (pag. 34), fazendo menção à Jacobs *et al.* (1985), o qual afirma que a difusão do carbono para o interior do material não é afetada pelo plasma.

Comparando o valor de energia de ativação obtida a partir da camada cementada e camada de difusão pode-se perceber que o fenômeno limitante no processo é a difusão do carbono na martensita e não a difusão através da camada de compostos.

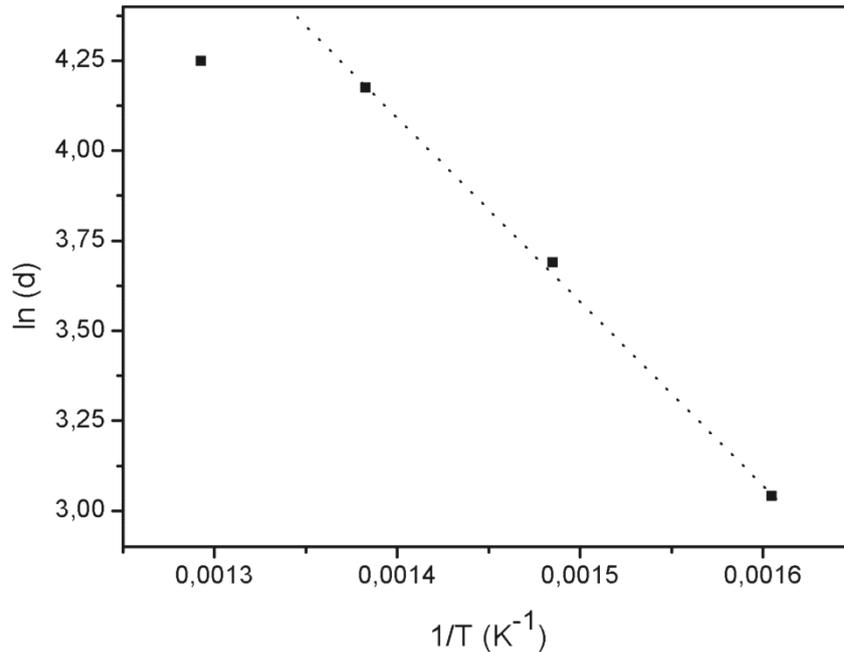


Figura 42 – Variação da espessura da camada cementada + zona de difusão em função do tempo através da equação de Arrhenius. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , tempo de 8 horas, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

4.4.1 Conclusão parcial da série VTA

Considerando os resultados apresentados anteriormente, conclui-se que para as condições avaliadas:

1. A espessura da camada cementada aumenta em função da temperatura de tratamento, apresentando resistência ao ataque realizado com o reagente Villela, exceto para a condição de 500 °C;
2. Os espectros de DRX mostram a presença de martensita enriquecida com carbono, além de demonstrar a ocorrência de precipitação de Fe_3C . Para o tratamento efetuado a temperatura de 500 °C verificou-se, também, uma intensa precipitação de carbonetos de cromo (Cr_2C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 e $Cr_{23}C_6$) e de ferro (FeC , Fe_2C , Fe_5C_2);
3. A microdureza superficial do material tratado aumenta em função da temperatura de tratamento;
4. A energia de ativação calculada para a difusão do carbono, apresenta o valor de $28,38 \text{ kJmol}^{-1}$, se calculada a partir da espessura da camada cementada, e de 84 kJmol^{-1} , se calculada a partir da profundidade endurecida, o qual é expressivamente menor do que o calculado por Pinedo 2000 ($125,13 \text{ kJmol}^{-1}$), e

semelhante ao encontrado por Amaral, *et.al.*, 2011 ($60,5 \text{ kJmol}^{-1}$) para a nitretação do mesmo aço. Da mesma forma, este valor é semelhante ao da energia de ativação para difusão do carbono na ferrita (84 kJmol^{-1}) (YANG *et al.*, 1998) e está dentro do intervalo de energia de ativação do carbono na martensita, conforme apresentado por de Cristofaro *et al.* (1978). Comparando o valor de energia de ativação obtida a partir da camada cementada e camada de difusão pode-se perceber que o fenômeno limitante no processo é a difusão do carbono na martensita e não a difusão através da camada de compostos.

Todos os resultados confirmam que a variação da temperatura leva a mudanças nas propriedades da camada cementada e na cinética do processo.

4.5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO (VTO)

As microestruturas obtidas após os tratamentos de cementação por plasma da série VTO realizados a temperatura de 450°C , em períodos de 4, 8, 12 e 16 horas sob as condições de composição e fluxo de mistura gasosa adotados nas séries anteriores são apresentadas na Figura 43(a-d). É possível observar através destas micrografias que o aumento da espessura da camada de compostos é proporcional ao acréscimo do tempo de tratamento. As amostras cementadas nos períodos de 4, 8, 12 e 16 horas apresentam camadas cementadas com espessuras de 1,2; 1,9; 2,4 e $3,2 \mu\text{m}$, respectivamente.

Os valores médios da espessura da camada de compostos em função do tempo de cementação, assim como o desvio padrão da sua média são apresentados na Figura 44.

A Figura 45 apresenta a espessura da camada cementada em função da raiz quadrada do tempo de tratamento. Geralmente, uma relação linear é observada para a maioria das temperaturas e tempos de tratamentos investigados (SUN, 2005), o que também se verifica para a condição aqui avaliada. Isto, segundo o autor, confirma o domínio da difusão atômica sobre a formação da camada tratada. Entretanto, observa-se que a reta não cruza o ponto (0,0), indicando um rápido crescimento nos períodos iniciais que pode ser atribuído a um aumento da cinética para tempos curtos de tratamento, possivelmente relacionada à elevada reatividade do plasma.

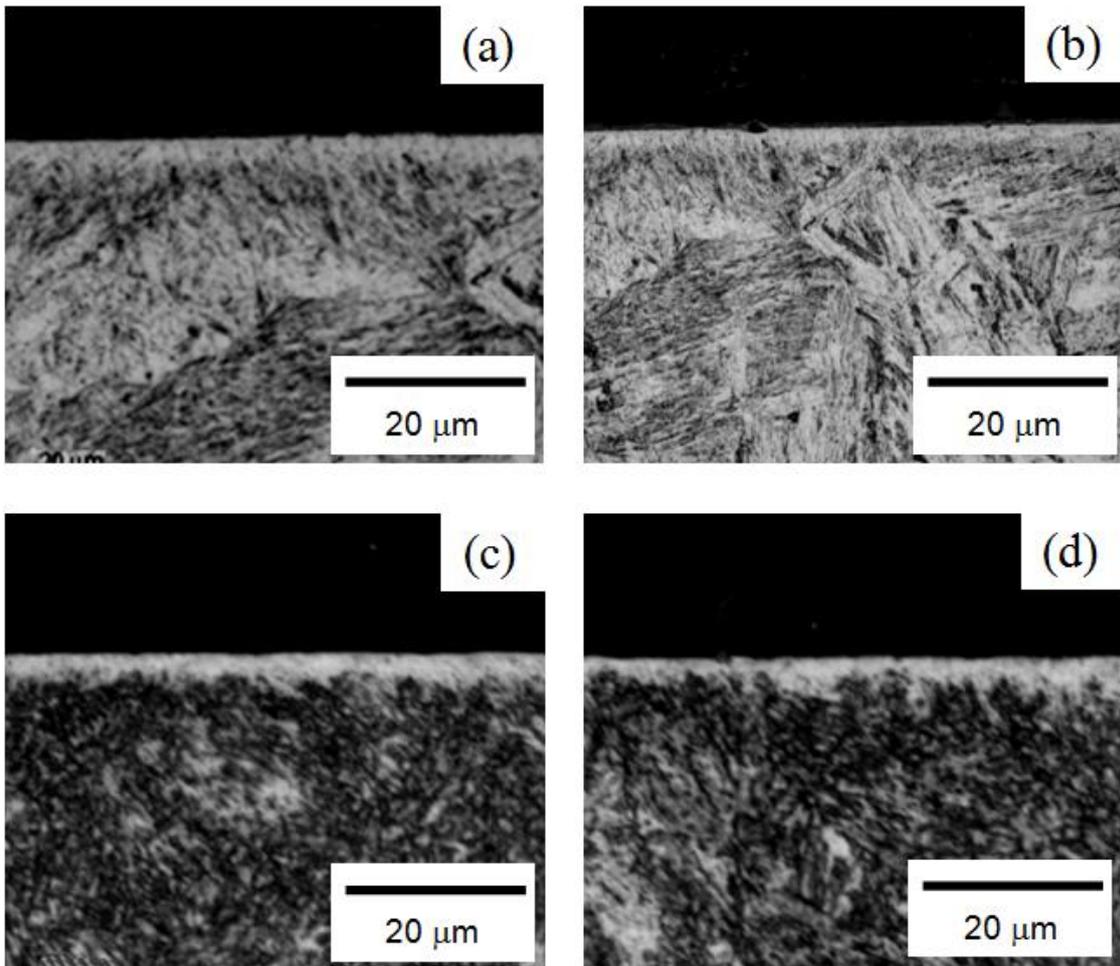


Figura 43 – Microestrutura da seção transversal das amostras tratadas em diferentes tempos de tratamentos: (a) 4, (b) 8, (c) 12 e (d) 16 horas. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

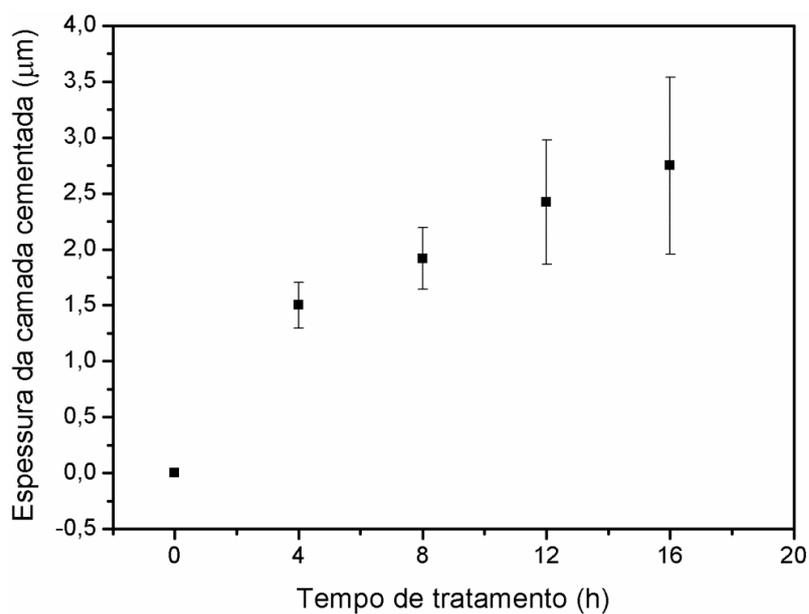


Figura 44 – Evolução da espessura da camada em função do tempo de cementação. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

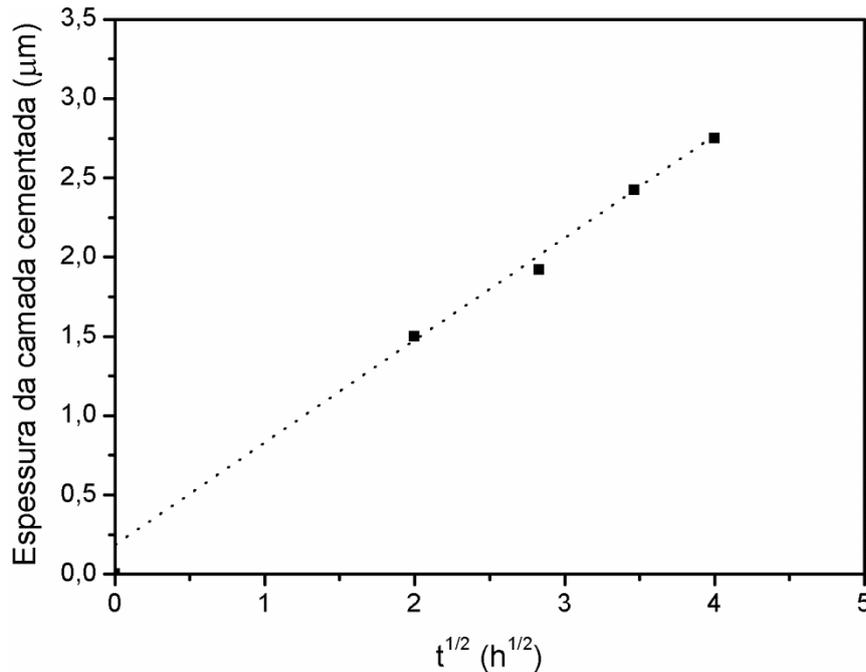


Figura 45 – Espessura da camada cementada em função da raiz quadrada do tempo. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Através das Figuras 44 e 45 vê-se, que o incremento do tempo de tratamento resultará no aumento da espessura da camada cementada. No entanto, em tratamentos prolongados é possível que ocorra precipitação de carbonetos tanto de Cr quanto de Fe. Conforme já foi discutido anteriormente, a ocorrência do primeiro exerce um efeito danoso sobre a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis.

Na Figura 46 é apresentado os espectros de difração de raios-X das amostras cementadas nas diferentes condições de tempo de tratamento. A Figura 47 apresenta o aumento desse mesmo espectro no intervalo de 40 a 50 °. Estes resultados indicam que, assim como para as séries VMG e VFG, os picos de martensita sofreram um alargamento e um deslocamento para a esquerda, associado à diminuição de sua intensidade. Observa-se que, para amostras cementadas nos períodos de 4, 8 e 12 horas estas não apresentam fases diferentes daquelas observadas nas séries VMG e VFG, entretanto, para o tratamento de 16 horas, ocorre à formação de dois picos de carboneto de cromo, um no ângulo de difração de 37,46° referente ao Cr_2C e outro em 40,5° correspondendo ao Cr_7C_3 , em conformidade com a seqüência de precipitação apresentada na Figura 5. O primeiro também foi observado por Guimarães e Mei (2004) no estudo de um AISI 446 submetido a condições de trabalhos em temperaturas entre 200 e 800 °C., por

longos períodos. O segundo foi verificado por Ueda *et al.* (2005), onde os autores estudaram a resposta do aço AISI 316L ao tratamento de cementação por plasma a 1030 °C, por 8 horas. Conforme apontado pela literatura e discutido na seção 2.1.2, a precipitação de carbonetos de cromo não é desejada em função dessa resultar em dano às propriedades de resistência a corrosão dos aços inoxidáveis.

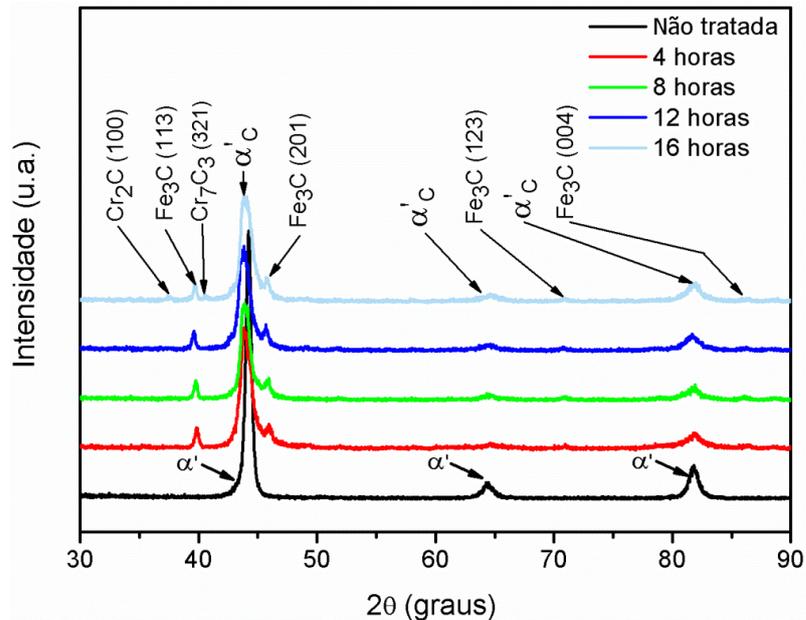


Figura 46 – Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos de tratamento (4, 8, 12 e 16 horas). Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

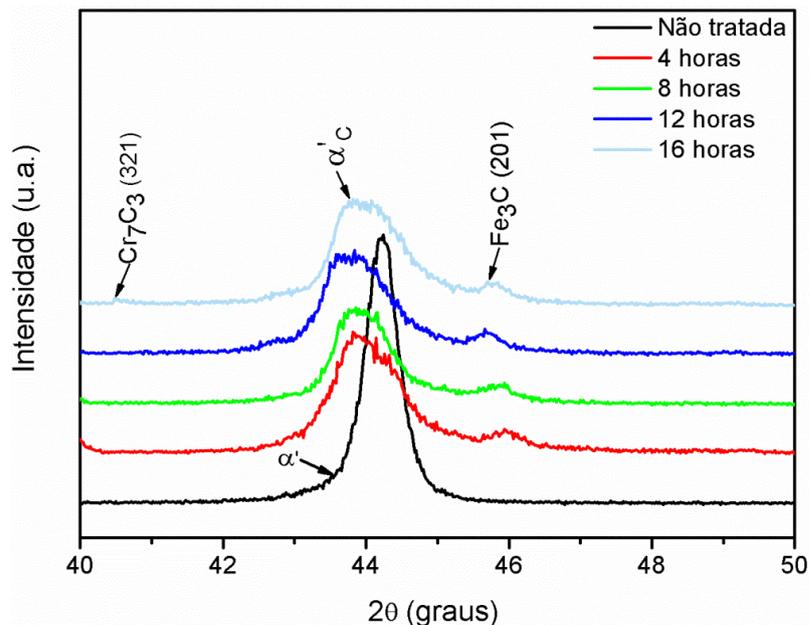


Figura 47 – Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos de tratamento (4, 8, 12 e 16 horas). Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V. Ampliação dos espectros apresentados na Figura 46

A variação da microdureza superficial e da base das amostras cementadas na Série VTO, como também, destas nas condições temperada, revenida e recozido, são apresentadas na Figura 48. Verifica-se que a microdureza superficial das amostras cresce com o aumento do tempo de cementação no intervalo entre 4 a 12 horas. Esse aumento de dureza pode ser atribuído tanto ao acréscimo do teor de carbono retido em solução sólida, quanto à maior espessura da camada cementada, uma vez que, considerando que suas espessuras, em tempos inferiores de tratamento, são menores que a profundidade de indentação, e assim, a microdureza superficial medida constitui um valor aparente. Para a condição de tratamento de 16 horas, a microdureza superficial do aço sofreu um decréscimo. Essa queda provavelmente está associada à maior precipitação de partículas de segunda fase, as quais reduzem as tensões de compressão no reticulado cristalino e o teor de carbono detido em solução sólida. Esse resultado poderia explicar a ineficiência do processo de cementação à baixa temperatura apresentado por Li e Bell (2007) onde não se observou significativo aumento de dureza superficial para o tratamento realizado a 450 °C, o que poderia ser explicado pelo longo tempo de tratamento de 20 horas, levando, possivelmente, a excessiva precipitação de carbonetos.

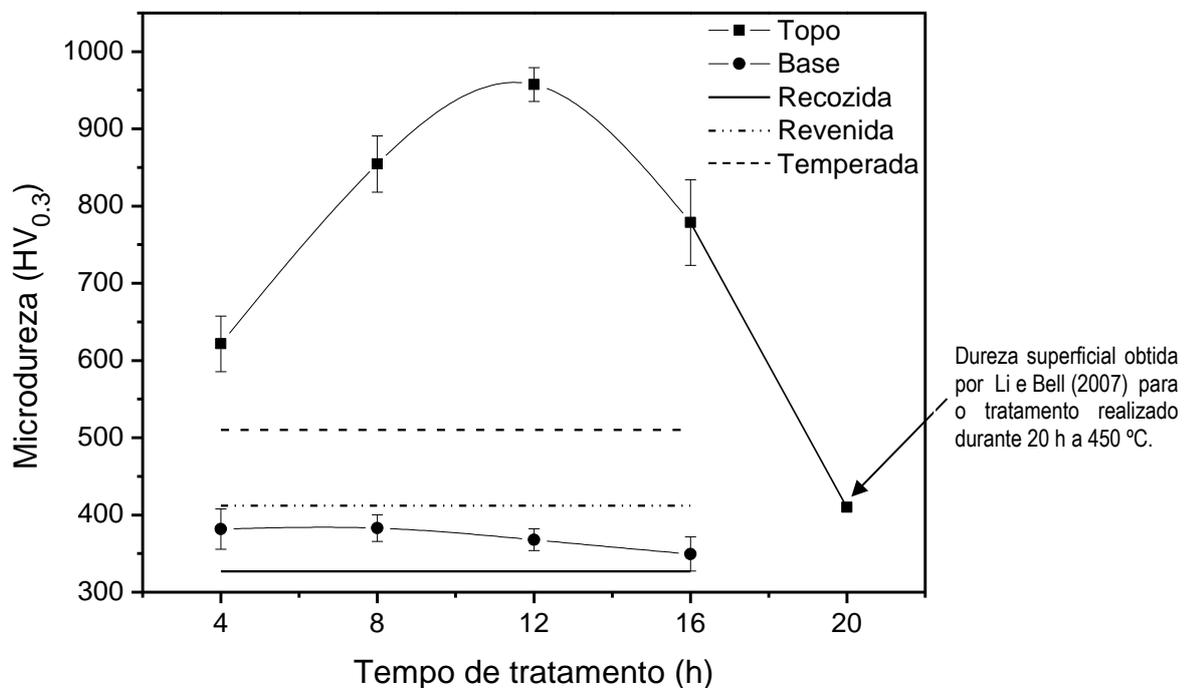


Figura 48 – Microdureza superficial das amostras de aço AISI 420 cementadas por plasma nos diferentes tempos de tratamento estudados. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Da mesma forma, observa-se que a dureza da base diminui sensivelmente com o aumento do tempo de cementação, no intervalo de 8 a 16 horas. Isso pode estar relacionado ao efeito de revenimento do material durante o tratamento termoquímico. Este efeito mostrou-se mais acentuado quanto maior o tempo de cementação.

Os perfis de microdureza obtidos nos diferentes tempos de cementação são apresentados na Figura 49. Pode ser observado que as curvas sofrem um deslocamento para a direita, evidenciando uma difusão crescente de carbono com o aumento do tempo de processo. O decréscimo da microdureza do aço para o tratamento de 16 horas também é verificado nessas medidas. Comportamento similar foi obtido por Pinedo (2000) na nitretação do aço AISI 420 na temperatura de 520 °C, em tempos de tratamentos de 12 e 16 horas. Da mesma forma que para a microdureza superficial, a queda de dureza na seção transversal para a condição de 16 horas, possivelmente está associada à precipitação de partículas de segunda fase. Em todas as condições estudadas, a microdureza reduz gradualmente a partir da camada de compostos em direção ao núcleo da amostra. A profundidade de endurecimento para as condições de 4, 8, 12 e 16 horas foram: 45, 68, 100 e 100 μm ; sendo que após estas distâncias, todas apresentaram a dureza do material base: 375, 383, 365 e 345 $\text{HV}_{0,01}$.

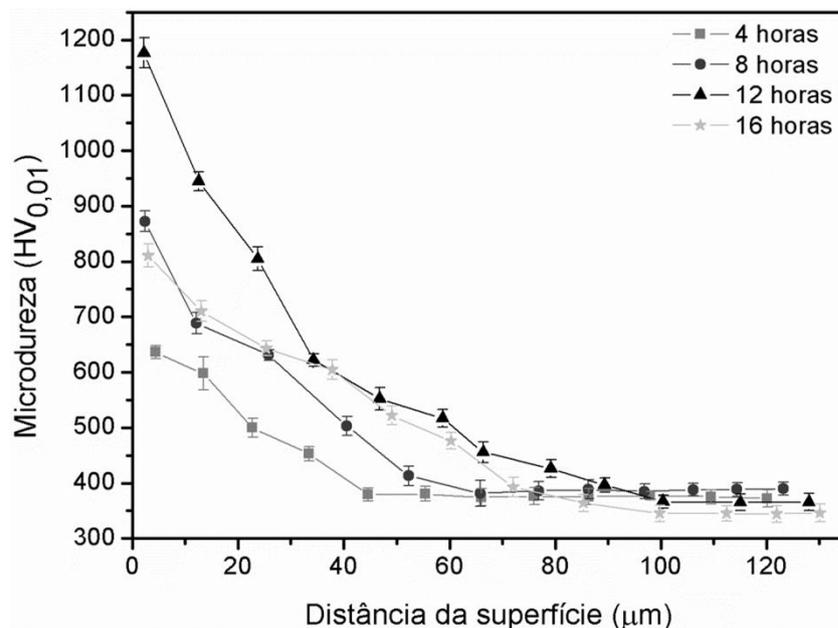


Figura 49 – Perfis de microdureza da seção transversal das amostras do aço AISI 420 cementadas mostrando a influência do tempo de tratamento sobre a microdureza do material. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80% H_2 + 20%Ar) + 0,5% CH_4 , temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

Na Figura 50 é apresentada a variação da espessura da camada de difusão em função da raiz quadrada do tempo. Pode-se perceber uma evolução de espessura aproximadamente linear, indicando um processo limitado por difusão. Contrariamente ao apresentado na Figura 45, neste caso a curva de tendência cortaria a origem dos eixos, sugerindo que o plasma não influencia na difusão do carbono nesta região.

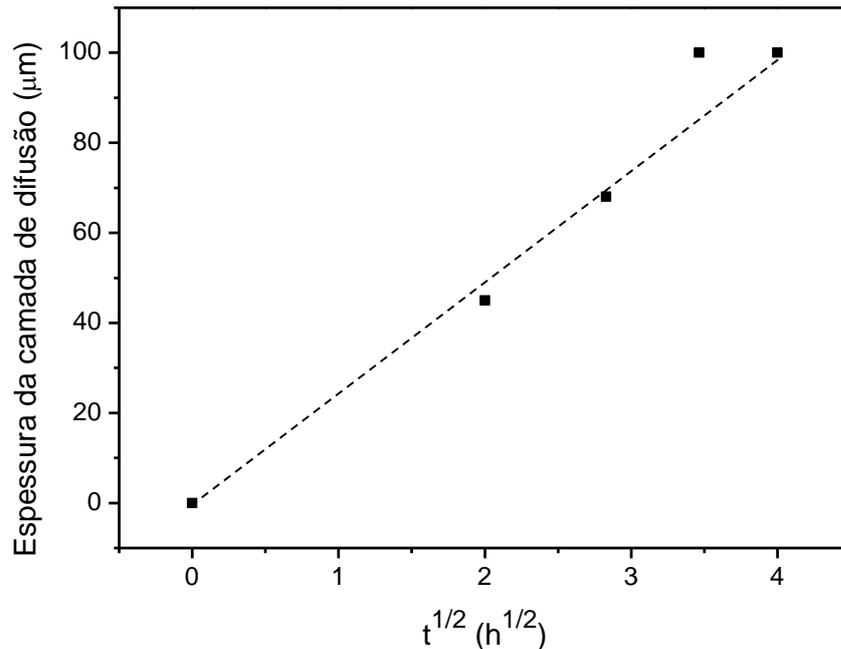


Figura 50 – Espessura da camada de difusão em função da raiz quadrada do tempo. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 99,5%(80%H₂ + 20%Ar) + 0,5%CH₄, temperatura de 450 °C, pressão de 3 Torr e V_{pico} de 700 V

4.5.1 Conclusão parcial da série VTO

Tendo em vista os resultados descritos anteriormente, pode-se concluir, para as condições avaliadas, que:

1. A espessura da camada de cementada aumenta em função do tempo, apresentando maior resistência ao ataque realizado com o reagente Villela quando comparada ao substrato;
2. Os espectros de DRX mostram a presença de martensita enriquecida com carbono, além de demonstrar a ocorrência de precipitação de Fe₃C. Para o tratamento efetuado no período de 16 horas, verificou-se a precipitação de carbonetos de cromo;

3. A microdureza do material aumenta em função do tempo para tratamentos de 4 a 12 horas, sendo que para o tratamento de 16 horas esta sofre um decréscimo, que possivelmente está relacionado à maior precipitação de partículas de segunda fase;

Todos os resultados indicam que a variação do tempo leva a mudanças nas propriedades da camada cementada e na cinética do processo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÃO

Após a realização da caracterização das amostras tratadas, e discussão dos resultados obtidos, pode-se tirar algumas conclusões sobre o estudo da aplicação do tratamento de cementação por plasma sobre o aço inoxidável martensítico AISI 420:

1. A caracterização do material e o estudo da sua resposta ao tratamento térmico mostraram que este está de acordo com o especificado pela ASM (American Society of Materials);

2. De modo geral, tendo em vista todos os parâmetros de tratamento empregados neste trabalho, a aplicação da cementação por plasma sobre o aço AISI 420 tende a ser benéfica no que tange ao aumento da dureza na superfície tratada;

3. Todas as misturas gasosas utilizadas (teores de CH₄ de 0,25; 0,5; 0,75 e 1,00%) mostraram-se eficientes para a cementação por plasma do aço AISI 420 por 4 horas a 450 °C, havendo um considerável endurecimento superficial do material, o qual se mostrou crescente com o aumento do teor de metano na mistura gasosa. Para o tratamento efetuado com a mistura gasosa contendo 1% CH₄ houve a formação de fuligem, evidenciando uma supersaturação de carbono, a qual poderá ainda contaminar o reator e levar a instabilidades na descarga sendo, dessa forma, prejudicial ao processo;

4. Com relação ao fluxo da mistura gasosa, não houve alteração significativa entre os resultados obtidos para o tratamento realizado no período de 4 horas a uma temperatura de 420 °C. A similaridade dos resultados de dureza superficial, perfil de dureza, espessura da camada de compostos e evolução das fases, evidencia que essa variável, nos limites testados (fluxos de 100, 200, 300 e 400 sccm), não exerce influência significativa sobre as propriedades metalúrgicas do material após processamento nas condições avaliadas;

5. No que se refere à influência da temperatura de tratamento verificou-se que o aumento desta, dentro do intervalo estudado (temperaturas de 350, 400, 450 e 500 °C), tende a ampliar a dureza do material e estender a espessura da camada de compostos para tratamentos realizados em períodos de 8 horas. Todavia, para o

tratamento realizado a temperatura de 500 °C houve precipitação de carbonetos de cromo (Cr_2C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6) a qual, como se sabe, é nociva às propriedades de resistência a corrosão dos aços inoxidáveis. A precipitação desses compostos químicos é observada ao longo dos contornos de grão e na zona de transição entre a camada de compostos e o substrato;

6. Da mesma forma que à variação da temperatura de tratamento, a variação do tempo, dentro da faixa estudada (tempos de tratamento de 4, 8, 12 e 16 horas), para a temperatura de 450 °C resulta em maiores espessuras para a camada de compostos. Entretanto, no que se refere a dureza, observou-se que esta é crescente no intervalo de tempo de 4 a 12 horas de tratamento, sendo que para a condição de cementação de 16 horas, verificou-se que essa sobre um decréscimo. Essa diminuição da dureza possivelmente está relacionada à maior precipitação de partículas de segunda fase;

7. Os espectros de DRX sugerem a presença de martensita expandida pelo carbono, em todas as condições de tratamento avaliadas. Estes evidenciam também a ocorrência de precipitação de Fe_3C . Para o tratamento realizado a 500 °C a 8 horas, verificou-se a formação de carbonetos de cromo e dos compostos químicos: FeC , Fe_2C , Fe_5C_2 . Já à cementação por plasma efetuada a 450 °C por 16 horas, também observou-se a formação de carbonetos de cromo (Cr_2C e Cr_7C_3);

8. Para todas as condições de tratamento avaliadas, exceto realizada a 500 °C por 8 horas verificou-se que a camada de compostos apresenta uma maior resistência ao ataque químico realizado com o reagente Villela, quando comparada ao substrato. Esse resultado sugere uma maior resistência à corrosão (sob o meio empregado) da camada em relação ao núcleo do material; e, por fim,

9. O valor calculado para a energia de ativação para a difusão do carbono, apresenta o valor de $28,38 \text{ kJmol}^{-1}$, se calculada a partir da espessura da camada cementada, e de 84 kJmol^{-1} , se calculada a partir da profundidade de endurecimento, o qual é expressivamente menor do que o calculado por Pinedo 2000 ($125,13 \text{ kJmol}^{-1}$), e semelhante ao encontrado por Amaral, *et.al.*, 2011 ($60,5 \text{ kJmol}^{-1}$) para a nitretação do mesmo aço. Da mesma forma, este valor é semelhante ao da energia de ativação para difusão do carbono na ferrita (84 kJmol^{-1}) (YANG *et al.*, 1998) e está dentro do intervalo de energia de ativação do carbono na martensita, conforme apresentado por de Cristofaro *et al.* (1978). Comparando o valor de energia de ativação obtida a partir da camada de cementada e camada de

difusão pode-se perceber que o fenômeno limitante no processo é a difusão do carbono na martensita e não a difusão através da camada de compostos.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação e da revisão bibliográfica realizada, algumas sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa podem ser listados:

1. A aplicação de técnicas de caracterização não utilizadas no trabalho, buscando confirmar os aspectos principais evidenciados pelos resultados obtidos. Por exemplo, a determinação do perfil de concentração quantitativo de carbono é de fundamental importância e poderia ser estudado por técnica de GDOS (Glow Discharge Optical Spectrometry). O uso de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) também será importante para verificar se há ocorrência e caracterizar os precipitados presentes na camada cementada e na zona de difusão. O MET poderia ser aplicado ainda para identificar a estrutura cristalina da camada de cementada auxiliando na caracterização da mesma;

2. Realizar estudos para avaliar a resistência à corrosão, desgaste, fadiga e cavitação, das amostras após os tratamentos de cementação por plasma nas condições estudadas, a fim de determinar quais os melhores parâmetros para aplicação tendo em vista o melhoramento dessas propriedades;

3. Repetir alguns dos experimentos realizados utilizando um reator de tratamento por plasma dotado de sistema de aquecimento auxiliar, para avaliar se há influência da densidade de corrente nas diferentes condições de cementação avaliadas;

4. Em continuação ao estudo da influência dos parâmetros de tratamento sobre as propriedades da camada cementada devem ser realizados tratamentos para verificar a influência da pressão e tensão aplicada; e,

5. Realizar tratamentos seqüenciais de nitretação e cementação por plasma sobre o aço AISI 420, avaliando o potencial destes tratamentos e a influência dos parâmetros desse processo sobre as propriedades mecânico/metalúrgicas obtidas.

Para finalizar, considerando os resultados e as conclusões do presente trabalho, acredita-se ter contribuído não somente para a demonstração da viabilidade do tratamento proposto, mas também, para o entendimento da influência dos parâmetros do processo de cementação por plasma sobre as propriedades obtidas após tratamento para o aço AISI 420, como também, para a melhor prática do mesmo. Uma vez que, a definição dos parâmetros de tratamento que possibilitam obter uma otimização das propriedades do material, permitem a realização do processo de maneira mais efetiva, possibilitando a redução de seus custos quando na utilização comercial deste sobre o aço estudado.

REFERÊNCIAS

- ALLENSTEIN, A.N.; LEPIENSKI, C.M.; BUSCHINELLI, A.J.A.; BRUNATTO, S.F. Plasma Nitriding of CA-6NM Steel: Effect of H₂ + N₂ Gas Mixtures in Nitride Layer Formation for Low N₂ Contents at 500 °C. **Materials Research**, v. 13(4), p. 1-6. 2010.
- ALPHONSA, I.; CHAINANI, A.; RAOLE, P.M.; GANGULI, B.; JOHN, P.I. A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 150, p. 263–268, 2002.
- AMARAL, T.F.; ZANETTI, F.I.; SCHEUER, C.J.; BRUNATTO, S.F.; CARDOSO, R.P. Influence of previous heat treatment on the AISI 420 steel low temperature nitriding kinetics. In: X BRAZILIAN MRS MEETING, 2011, Gramado, Brasil
- AMARAL, T.F.; ZANETTI, F.I.; CARDOSO, R.P.; SCHEUER, C.J.; BRUNATTO, S.F. Low temperature plasma assisted nitriding of ferritic and martensitic AISI 420 stainless steel. In: 21st BRAZILIAN CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 2011, Natal, Brasil.
- ANDRÉS, C.G.; CARUANA, G.; ALVAREZ, L.F. Control of M₂₃C₆ Carbides in 0,45C – 13Cr Martensitic Stainless Steel by Means of Three Representative Heat Treatment Parameters. **Material Science and Engineering**, v. 241, p: 211–215, 1998.
- ARAUJO, V. B. **Estudo das Potencialidades do Processo de Cementação por Plasma sem Aquecimento Auxiliar**. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- ASHBY, M.F.; BRÉCHET, Y.J.M.; CEBON, D.; SALVO, L. Selection strategies for materials and processes. **Materials and Design**, v. 25, p. 51-67, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6672/81**: Materiais Metálicos – Determinação da Dureza Vickers (Método de Ensaio), 1981.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14001**: Sistemas de Gestão Ambiental - Especificação e Diretrizes para Uso, Ed. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1996.
- ATLAS ZUR WÄRMEBEHANDLUNG DER STÄHLE. vol 1, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, Germany, 1954.
- BAIN, E.C.; PAXTON, H.W. **Effects of Alloying Elements in Forming Austenite**, in Alloying Elements in Steel, 2^a Ed., Ed. ASM, 1966.
- BELL, T.; DEARNLEY, P. A. Environmental issues in surface engineering and related industrial sectors. **Surface Engineering**, v. 10, p. 123-128, 1994.
- BELL, T.; SUN; Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v. 59, n. 1, pp. 14-23, 2000.

BENISHCH, J.; TYCZKOWSKI, J.; GAZICKI, M.; PELA, I.; HOLLÄNDER, A.; LEDZION, R. Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. **Surface and Coating Technology**, v. 98, p. 872-874, 1998.

BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; VAN DER MULLEN, J. Gás discharge plasma and their applications. **Spectrochimica Acta: Part B**, v.57, p. 609–658, 2002.

BOOTH, M.; FARRELL, T.; JOHNSON, R. H. Theory and practice of plasma carburizing. **Materials and Design**, v. 5, p. 139-148, 1984.

BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316-L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Tecnology**, p. 2474-2480, 2005.

BONIZZONI, G.; VASSALLO, E. Plasma physics and technology; industrial applications. **Vacuum**, v. 64, p. 327–336, 2002.

BRUNATTO, S.F. Plasma Assisted Parts' Manufacturing: Sintering and Surface Texturing – Part I – Influence of Sintering Time and Temperature. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science & Engineering**, v. XXXII, n. 2, 2010.

BRUNATTO, S.F. Plasma Assisted Parts' Manufacturing: Sintering and Surface Texturing – Part II – Influence of InterCathode Distance and Gas Pressure. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science & Engineering**, v. XXXII, n. 2, 2010.

BRUNATTO, S. F.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R.; Hollow Cathode Discharge: Application of a Deposition Treatment in the Iron Sintering. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science & Engineering**, v. XXX, n. 2, 2008.

BRUNATTO, S.F.; MUZART, J.L.R. Influence of the gas mixture flow on the processing parameters of hollow cathode discharge Iron Sintering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 3937–3944, 2007.

CAO, Y.; ERNST, F.; MICHAL, G.M. Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature. **Acta Materialia**, v. 51, p. 4171–4181, 2003

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHAUHAN, M. **Characterization of bulk ultrafine grained and nanocrystalline materials**. Ph.D. Thesis, University of California, Irvine, 2006

CONYBEAR, J.G. The role of process variables in plasma carborizing. **Heat Treating**, n. 3, p 24-27, 1988.

CORENGIA, P., YBARRA, G., MOINA, C., CABO, A., BROITMAN, E., Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 187 p. 63-69, 2004.

CZERWIEC, T.; HE, H.; MARCOS G.; THIRIET, T.; WEBER S.; MICHEL H. Fundamental and Innovations in Plasma Assisted Diffusion of Nitrogen and Carbon in Austenitic Stainless Steels and Related Alloys. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, p. 401-409, 2009.

D'AGOSTINO, R.; FAVIA, P.; OEHR, C.; WERTHEIMER, M. R.: Low temperature plasma processing of materials: past, present and future. **Plasma Processes and Polymers**, v. 2, p. 7-15, 2005.

de CRISTOFARO, N.; KAPLOW, R.; OWEN, W.S. The kinetics of carbon clustering in martensite. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, 1978.

de SOUZA, S.D.; KAPP, M.; OLZON-DIONYSIO, M.; CAMPOS, M. Influence of gas nitriding pressure on the surface properties of ASTM F138 stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 2976-2980, 2010.

DOUTHETT, J. **Heat Treating of Stainless Steels: Martensitic Stainless Steels**. ASM Metals HandBook. Capítulo 7, Vol. 4, 1991.

EDENHOFER, B.: Physical and metallurgical aspects of ionitriding - Part 2, **Heat Treatment of Metals**, v. 2, p. 59-67, 1974.

EDENHOFER, B.; GRÄFEN, MÜLLER-ZILLER, W. J. Plasma-carburising – a surface heat treatment process for the new century. **Surface and Coatings Technology**, v. 142 p. 225-234, 2001

EL-HOSSARY, F.M.; NEGM, N.Z.; ABED EL-RAHMAN, A.M.; HAMMAD, M. Duplex treatment of 304 AISI stainless steel using rf plasma nitriding and carbonitriding. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 1167-1173, 2009.

EL-HOSSARY, F.M.; NEGM, N.Z.; KHALIL, S.M.; ABED EL-RAHMAN, A.M.; MCILROY, D.N. RF plasma carbonitriding of AISI 304 austenitic stainless Steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 141, p. 194-201, 2001.

EL-RAHMAN, A.; EL-HOSSARY, A.M.; NEGM, F.M.; PROKERT, N.Z.; RICHTER, F., MÖLLER, W. Influence of gas pressure and substrate temperature on PIII nitrocarburizing process of AISI 304 stainless steel. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 226, p. 499-506, 2004

ERNST F.; CAO, Y.; MICHAL, G.M.; HEUER, A.H. Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature. **Acta Materialia**, v. 55, p. 1895–1906, 2007.

FIGUEROA, C.A.; ALVAREZ, F.; ZHANG, Z.; COLLINS, G.A.; SHORT, K.T. Structural modifications and corrosion behavior of martensitic stainless steel nitrided by plasma immersion ion implantation. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 23, n. 4, 2005.

GOBBI, S.J.; SANTOS, C.B.; JACQUES, R.; TEISCHMANN, L.; STROHECKER, T.R.; ZOPPAS FERREIRA, J. Endurecimentos superficial dos aços AISI 316L e AISI 304 por cementação a plasma em baixas temperaturas. In: 17º CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

GRUBE, W.L.; VERHOFF, S. **Plasma (ion) carburizing**. In: ASM Internacional. ASM Handbook: heat treating, v.4, 1991.

GUIMARÃES, A.A.; MEI, P.R. Precipitation of carbides and sigma phase in AISI type 446 stainless steel under working conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 155-156, p. 1681-1689, 2004.

HARUMAN, E.; BELL, T.; SUN, Y.: Compound layer characteristics resulting from plasma nitrocarburising in atmospheres containing carbon dioxide gas additions. **Surface Engineering**, v. 8, n. 4, p. 275-282, 1992.

HEUER, A.H.; ERNST, F.; KAHN H.; AVISHAI, A.; MICHAL, G.M.; PITCHUREB, D.J.; RICKERB, R.E. Interstitial defects in 316L austenitic stainless steel containing “colossal” carbon concentrations: An internal friction study. **Scripta Materialia**, v. 56 p. 1067-1070, 2007.

HOFMANN, S.; CSÁNYI, G.; FERRARI, A.C.; PAYNE, M.C.; ROBERTSON, J. Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth. **Physical Review Letters**, v. 95, 2005.

HONG, H. U.; RHO, B. S.; NAM, S. W. Correlation of the $M_{23}C_6$ precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing**, v. 318, p. 285-292, 2001.

ISFAHANY, N.A.; SAGHAFIAN, H.; BORHANI, G. The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI 420 martensitic stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 3931-3936, 2011.

JACK, D.H.; JACK, K.H. Invited review: Carbides and nitrides in steel. **Materials. Science and Engineering**, v. 11, p. 1-27, 1973.

JACOBS, M.H.; LAW, T.J.; RIBERT, F. Plasma carburizing: theory, industrial benefits ad practices. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, p. 105-113, 1985.

KELLY, J. **Stainless Steel**. Mechanical Engineer's Handbook: *Materials and Mechanical Design*, Capítulo 2 – Vol. 1, Ed. 3. 2006

KIM, S.K.; YOO, J.S.; PRIEST, J.M.; FEWELL, M.P. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 380-385, 2003.

KRAUSS, G. **Steels: Heat Treatment and Processing Principles**, Ed. ASM International, Fifth printing, 1997.

LI, C.X.; BELL, T. A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 355-361, 2007.

LI, C.X.; MANORY, R.R. Surface morphology and compound layer pores of plasma nitrocarburized low carbon steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 135-146, 1996.

LIANG, W.; XIAOLEI, X.; BIN, X.; ZHIWEI, Y.; ZUKUN, H. Low temperature nitriding and carburizing of AISI304stainless steel by a low pressure plasma arc source. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 563-567, 2000

LIPPOLD C. J.; DAMIAN K. J.; **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Canada. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2005.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 65, p. 39-104, 2009.

MANOVA, D.; THORWARTH, G.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; STRITZKER, B.; RAUSCHENBACH, B. Variable lattice expansion in martensitic stainless steel after nitrogen ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 242, p. 285-288, 2006.

Marchev, K.; Cooper, C.V.; Giessen, B.C. Observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 99 p. 229-233, 1998.

MICHAL, G. M.; ERNST, F.; KAHN, H.; CAO, Y.; OBA F.; AGARWAL, N.; HEUER, A.H. Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties. **Acta Materialia**, v. 54, p. 1597-2006, 2006.

PINEDO, C. E. Estudo Morfológico e Cinético da Nitretação por Plasma Pulsado do aço Inoxidável Martensítico AISI 420. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2000.

PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W.A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, p. 119-123, 2004.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. **Phase transformations in metals and alloys**. 2ª ed. New York: CRC Press, 2004

SKONIESKI, A.F.O.; LIMA, E.S., HIRSCH, T., ROCHA, A.S. Influência da mistura gasosa em processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 4, p. 175-182, 2008.

SOUZA, R.M.; IGNAT, M.; PINEDO C.E.; TSCHIPTSCHIN A.P. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 1102-1105, 2009.

STAINES, A.M.; BELL, T. Technological importance of plasma-induced nitrided and carburized layers on steel. **Thin solid films**, v. 86:201, p. 201-212, 1981.

SUCHENTRUNK, R.; STAUDIGL, G.; JONKE, D.; FUESSER, H.J. Industrial applications for plasma processes-examples and trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 97, p. 1-9, 1997.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v.168, p. 189-194, 2005.

SUN, Y. Response of cast austenitic stainless steel to low temperature plasma carburizing. **Materials and Design**, v. 30, p. 1377-1380, 2009

SUN Y.; BELL, T. Effect of layer thickness on the rolling-sliding wear behavior of low-temperature plasma-carburized austenitic stainless steel. **Tribology Letters**, v. 13, p. 29, 2002.

SUN, T.; BELL, T. Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel. **Materials Science and Engineering**, v. 140, p. 419-434, 1991.

TEICHMANN, L. Influência da composição da mistura gasosa na nitretação iônica do aço AISI 420. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

TSUJIKAWA, M.; EGAWA, M.; UEDA, N.; OKAMOTO, A.; SONE T.; NAKATA, K. Effect of molybdenum and copper on S-phase layer thickness of low-temperature carburized austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 202 p. 5488-5492, 2008.

UEDA, Y.; KANAYAMA, N.; ICHII, K.; OISHI, T.; MIYAKE, H. Metallurgical characteristics of the plasma (ion)-carburized layer of austenitic stainless steel SUS316L. **Surface & Coatings Technology**, v. 193, p. 50-54, 2005.

VANDER VOORT, G. F.; JAMES, H. M. **Wrought Stainless Steels**, in ASM Handbook - Metallography and Microstructures, Ed. ASM International, pp.: 279-296, 1992.

WARRIAN, P. **The importance of steel manufacturing to canada – A research study**. Research Report. Toronto University, 2010. Disponível em: <http://www.canadiansteel.ca/media/2010/cspa-warrian-report.pdf>

WASHKO, S. D.; AGGEN, G. **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. Wrought Stainless Steels. In: ASM Internacional. ASM Handbook. Volume 01 - Ed.10. 1993

WEIKART, C. M.; MIYAMA, M.; YASUDA, H. K. Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and trimethylsilane+O₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 211, p. 28-38, 1999.

WU, K.; LIU, G.Q.; WANG, L.; XU, B.F. Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel. **Vacuum**, v. 84, p. 870-875, 2010.

XI, Y.T.; LIU, D.X.; HAN, D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 2577-2583, 2008.

XI, Y.T.; LIU, D.X.; HAN, D. Improvement of mechanical properties of Martensitic stainless steel by plasma Nitriding at low temperature. **Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)**, v. 21, n.1, p. 21-29, 2008.

YANG, J.; WOOD, W.E.; DEHAVEN, J.; LI, M. Bainite transformation kinetics in high strength steels. In: PROCEEDINGS OF THE 18TH CONFERENCE OF HEAT TREATMENT, HEAT TREATING SOCIETY, 1998

ZANETTI, F.I.; AMARAL, T.F.; CARDOSO, R.P.; SCHEUER, C.J.; BRUNATTO, S.F. Plasma assisted nitriding of tempered and as-quenched AISI 420 martensitic stainless steel at low temperature. In: 21ST BRAZILIAN CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 2011, Natal, RN, Brasil.