

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LAURO MARIANO FERREIRA

**NITRETAÇÃO POR PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA DOS AÇOS
INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO
QUÍMICA DO AÇO NA CINÉTICA DE TRATAMENTO.**

**Curitiba
2015**

LAURO MARIANO FERREIRA

**NITRETAÇÃO POR PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA DOS AÇOS
INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO
QUÍMICA DO AÇO NA CINÉTICA DE TRATAMENTO.**

**Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Mestre. Área de concentração:
Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso.
Co-orientado: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto.**

**Curitiba
2015**

F383n

Ferreira, Lauro Mariano

Nitreção por plasma em baixa temperatura dos aços inoxidáveis martensíticos : estudo da influência da composição química do aço na cinética de tratamento/ Lauro Mariano Ferreira. – Curitiba, 2015.
89 f. : il. color. ; 30 cm.

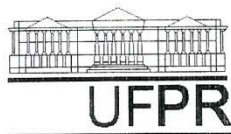
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2015.

Orientador: Rodrigo Perito Cardoso – Co-orientador: Silvio Francisco Brunatto.

Bibliografia: p. 85-89.

1. Nitreção. 2. Aço inoxidável. 3. Superfícies metálicas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Cardoso, Rodrigo Perito. III. Brunatto, Silvio Francisco . IV. Título.

CDD: 671.7




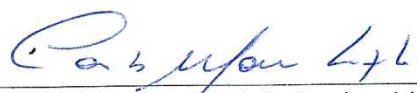
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
 Setor de Tecnologia

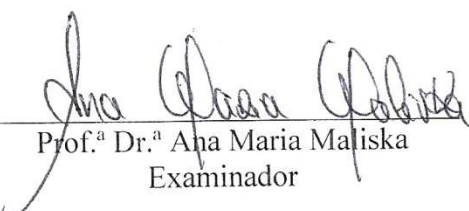
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

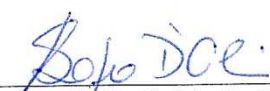
Aos treze dias do mês de abril de 2015, na Sala do PGMEC 02 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima nonagésima terceira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso (UFPR), Carlos Mauricio Lepienski (UFPR), Ana Maria Maliska (UFSC). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **LAURO MARIANO FERREIRA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**NITRETAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA EM BAIXAS TEMPERATURAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO NA CINÉTICA DE TRATAMENTO**”. O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Silvio Francisco Brunatto. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 13 de abril de 2015.


 Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
 Orientador


 Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski
 Examinador


 Prof.ª Dr.ª Ana Maria Maliska
 Examinador


 Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. de Oliveira
 Coordenador do PIPE

À Priscila, minha esposa.
Aos meus irmãos.
Aos meus pais Olímpio e Zoraide (*in memoriam*).
Aos meus padrinhos Renato e Silvana.
Por todo amor e atenção, por quem sou e por tudo
que alcancei.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Altíssimo, pela vida, bênçãos, saúde e proteção. Por me dar forças nos momentos mais difíceis e mostrar a direção certa a seguir, pois assim como o salmista Davi eu repouso minha confiança no Senhor.

Ao Professor Rodrigo Perito Cardoso, pela orientação durante este trabalho, apoio, incentivo, confiança e principalmente pela amizade. Pelos momentos de risos e descontração em meio às reuniões e discussões produtivas. Ao Professor Silvio Francisco Brunatto por co-orientar este trabalho.

Aos amigos e colegas do laboratório, pelo respeito, amizade, pela sinceridade em momentos decisivos. Cada um que ouviu meus planos e falou dos seus, aqueles que deram sugestões e me ensinaram a trabalhar com os equipamentos, mostraram como realizar os procedimentos da melhor maneira para garantir os resultados dos experimentos, também àqueles que “puxaram” uma cadeira e sentaram ao lado para despender um pouco de seu tempo nas rodas de conversas. Muitos amigos que indicaram livros, artigos e materiais para estudo, cederam materiais e matéria prima para esta pesquisa, foram prestativos e acompanharam meu crescimento durante este período. A todos que cursamos matérias juntos. Posso afirmar que todos os momentos foram e continuarão sendo preciosos, ainda o aprendizado advindo deste período é algo para rever por toda minha vida e seria impossível descrever cada momento em poucas palavras, mas esforcei-me para falar sobre alguns deles. Assim como são muitos os momentos também foram muitas as pessoas que participaram, direta ou indiretamente, deste trabalho. Muito obrigado a todos.

Aos colegas Adriano David dos Anjos, Cristiano José Scheuer, Fernando Irto Zanetti, Gustavo Bavaresco Sucharski, Leonardo, Katerine, Maressa, Ana, Mariana, Fabiane e José, para citar alguns.

Ao MSc Eng. André Ricardo Capra do LACTEC por ceder parte da matéria prima utilizada neste trabalho. 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 do Laboratório de Engenharia de Superfícies. À Franciele de Oliveira Czervinski responsável pelas análises de fluorescência de raios-X no LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas);

À CAPES pela concessão da bolsa que possibilitou este trabalho.

Muito obrigado!

“Depois de termos conseguido subir a uma grande montanha,
só descobrimos que existem ainda mais grandes montanhas para subir.”

Nelson Mandela

“Num é fácil, mais nós num se entreguemo.”

Autor desconhecido

RESUMO

A crescente aplicação dos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma no âmbito industrial motivou o desenvolvimento deste trabalho. Agregando bons resultados no tratamento de superfícies e sendo uma técnica pouco agressiva ambientalmente, a nitretação por plasma possui aplicações na substituição dos banhos de sais, conhecidos por gerar resíduos e gases nocivos ao ambiente.

A nitretação por plasma em baixas temperaturas, abaixo de 400 °C, pode gerar benefícios ao melhorar o comportamento tribológico dos aços inoxidáveis, pelo aumento da dureza da camada tratada, mantendo sua resistência a corrosão. Isto se deve à difusão do nitrogênio e formação de uma camada nitretada com espessura dependente do tempo, temperatura, pressão, composição e fluxo da mistura gasosa.

Neste contexto, o presente trabalho trata da influência da composição química dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 410, AISI 410NiMo, AISI 416 e AISI 420, na cinética de tratamento. Para tanto foram realizados tratamentos primeiramente fixando o tempo em 4 h e variando a temperatura de 300 à 500 °C (de 50 em 50 °C), seguido de tratamentos a temperatura fixa de 350 °C e variando o tempo de 4 à 16 h (de 4 em 4 h).

Dentre os aços estudados, a composição química apresentou influência significativa na cinética de crescimento da camada, pois os elementos de liga substitucionais aqui estudados, Ni e Mo, facilitam a difusão do nitrogênio devido a distorção causada na rede cristalina, e a composição influencia na cinética de precipitação de nitretos de cromo CrN, assim como no grau de supersaturação da matensita expandida, ainda há diferenças relacionada com a presença dos caminhos de alta difusividade. A cinética da sensitização é dependente da composição do aço sendo o AISI 410NiMo o aço com baixa cinética de precipitação de nitretos de cromo e maior espessura de camada para as mesmas condições de tratamento (temperatura fixa em 350 °C), entretanto menor dureza na camada nitretada em relação aos aços AISI 410, AISI 416 e AISI 420.

Palavras-chave: nitretação em baixa temperatura, aço inoxidável martensítico, crescimento da camada nitretada, dependência com a composição.

ABSTRACT

The increasing application of plasma assisted thermo-chemical treatments in industry has motivated the development of this work. The main reasons for its application are the quality and performance of the treated surfaces and the fact that this process is environmental friendly. For example, plasma nitriding has applications in replacement of salt baths, known to generate solid waste and toxic gases.

The plasma nitriding process at low temperatures, typically below 400 °C, can improve the tribological behavior of stainless steels, increasing surface hardness, and maintaining the steel corrosion resistance. This is due to the diffusion of nitrogen and to the formation of a nitrided layer with a thickness dependent on time, temperature, pressure, and composition of the gas mixture.

In this context, the present work has studied the influence of the chemical composition of martensitic stainless steel AISI 410, AISI 410NiMo, AISI 416 and AISI 420, in the kinetic of the nitriding treatment. For this purpose treatments were carried out for fixed time of 4 h for temperatures ranging from 300 to 500 °C (in steps of 50 °C). Additionally, treatments were carried out at fixed temperature of 350 °C and for treatment time ranging from 4 to 16 h (in steps of 4 h).

Among the treated steels, the chemical composition presented a significant influence on the layer growth kinetics. For the case of substitutional alloying elements studied here, Ni and Mo, seems to facilitate the diffusion of nitrogen due to distortion in the crystal lattice, and also influences the kinetics chromium nitride CrN precipitation and very probably the degree of supersaturation of the expanded martensite. So, the kinetics of sensitization is dependent upon the composition of the steel, being the AISI 410NiMo steel that presenting the lowest kinetics of chromium nitrides precipitation and the thicker layer, among the studied steels, for the same treatment conditions (temperature fixed at 350 °C), however it presents the lowest nitrided surface hardness when compared to steel AISI 410, AISI 416 and AISI 420, what was attributed to different hardening mechanism.

Keywords: low-temperature plasma nitriding, martensitic stainless steel, nitrided layer growth, composition dependence.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Curva característica tensão x densidade de corrente para descargas de corrente contínua (adaptado de CHAPMAN, 1980 [26])	26
FIGURA 2 - Distribuição de potencial entre os eletrodos em uma descarga luminescente de corrente contínua (adaptado de CHAPMAN, 1980 [26])	28
FIGURA 3 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (adaptado de [28])	32
FIGURA 4 - Efeito do carbono na expansão do campo austenítico em sistemas Fe-Cr-C (adaptado de [28])	34
FIGURA 5 - Corte do diagrama ternário Fe-Cr-C com 13% de cromo. C ₁ e C ₂ são os carbetos (Cr,Fe) ₂₃ C ₆ , (Cr,Fe) ₇ C ₃ , respectivamente [28].	35
FIGURA 6 - Efeito do tratamento térmico na dureza dos aços inoxidáveis martensíticos (adaptado de [34]).....	40
FIGURA 7 - Efeito da temperatura de austenitização na dureza dos aços inoxidáveis martensíticos temperados (adaptado de [34]).....	41
FIGURA 8 - Esquema (a) do AISI 410NiMo antes (esquerda) e depois (direita) da conformação; (b) imagem real equivalente ao esquema (a); e (c) junção de duas peças conformadas e tratadas.	43
FIGURA 9 - Análise DRX das amostras conforme recebidas do fabricante, exceto AISI410NiMo que foi conformado.	44
FIGURA 10 - Medições de microdureza de topo das amostras no estado de recebimento.	46
FIGURA 11 - Medições de microdureza na seção transversal das amostras no estado de recebimento.....	46
FIGURA 12 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, no estado recozido, exceto AISI410NiMo que foi conformado, com aumento de 1000x.	47
FIGURA 13 - Esquema do aparato experimental.....	48
FIGURA 14 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, após tratamento térmico de têmpera, com aumento de 1000x.	52
FIGURA 15 - Medições de microdureza de topo nas amostras temperadas	53
FIGURA 16 - Análise DRX das amostras após o processo de têmpera.	54
FIGURA 17 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 300 °C, com aumento de 1000x	58
FIGURA 18 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 350 °C, com aumento de 1000x	58
FIGURA 19 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 400 °C, com aumento de 1000x	59
FIGURA 20 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 450 °C, com aumento de 1000x	60
FIGURA 21 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 500 °C, com aumento de 1000x	60

FIGURA 22 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados em 450 °C, com aumento de 500x .	61
FIGURA 23 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 300 °C	62
FIGURA 24 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 350 °C	63
FIGURA 25 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 400 °C	64
FIGURA 26 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 450 °C	65
FIGURA 27 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 500 °C	66
FIGURA 28 - Padrões de DRX das superfícies das camadas em temperatura de 500 °C.	66
FIGURA 29 - Gráfico de Arrhenius para as espessuras das camadas nitretadas.	68
FIGURA 30 - Valores de dureza em função da profundidade de indentação para as amostras tratadas a 300°C. As cargas aplicadas para a medição foram de 0,245; 0,490; 0,980; 1,961 e 2,942 N.	70
FIGURA 31 - Valores de microdureza da superfície tratada e do núcleo do material.	71
FIGURA 32 - Diferença de microdureza entre a superfície tratada e núcleo do material.	72
FIGURA 33 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416 e d) AISI 420, nitretados à 350 °C, por um período de 4 h, com aumento de 1000x.	73
FIGURA 34 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416 e d) AISI 420, nitretados à 350 °C, por um período de 8 h, com aumento de 1000x.	74
FIGURA 35 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416 e d) AISI 420, nitretados à 350 °C, por um período de 12 h, com aumento de 1000x.	75
FIGURA 36 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416 e d) AISI 420, nitretados à 350 °C, por um período de 16 h, com aumento de 1000x.	76
FIGURA 37 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 350 °C por um período de 4h.	77
FIGURA 38 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 350 °C, por um período de 8h.	78
FIGURA 39 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 350 °C, por um período de 12h.	78
FIGURA 40 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 350 °C, por um período de 16h.	79
FIGURA 41 - Gráfico da variação da espessura da camada com a raiz quadrada do tempo de tratamento para todos os aços estudados. Tratamentos realizados a 350 °C.	81
FIGURA 42 - Dureza em relação ao tempo de tratamento de 4, 8, 12 e 16h, tratamentos realizados à 350 °C.	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição química dos principais aços inoxidáveis martensíticos.....	37
TABELA 2 - Composição química segundo certificado do fabricante.	43
TABELA 3 - Composição química obtidas por medidas de fluorescência de raios X.	45
TABELA 4 - Temperatura de austenitização para aços inoxidáveis martensíticos estudados conforme ASM e SFSA.	51
TABELA 5 - Comparativo entre a composição química dos aços CA6NM (conforme SFSA) e AISI 410NiMo (conforme certificado do fornecedor).	51
TABELA 6 - Variação da espessura da camada nitretada com o tempo de tratamento em temperatura fixa de 350 °C.....	80
TABELA 7 - Variação da espessura da camada nitretada com a temperatura de tratamento.	80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 APRESENTAÇÃO E CONTEXTO.....	15
1.2 JUSTIFICATIVAS.....	16
1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA.....	17
1.3.1 Objetivo Geral.....	17
1.3.2 Objetivos Específicos.....	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1. ESTADO DA ARTE DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS EM BAIXA TEMPERATURA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	18
2.2 FUNDAMENTOS DE PLASMA PARA TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS.....	23
2.2.1 Generalidades	23
2.2.2 Descargas elétricas	26
2.2.3 Colisões no plasma	27
2.3 AÇOS INOXIDÁVEIS	29
2.3.1 Sistema Fe-Cr	31
2.3.2 A influência do carbono nos aços inoxidáveis (Sistema Fe-Cr-C).....	32
2.3.3 A influência do nitrogênio nos aços inoxidáveis	35
2.3.4 Aços inoxidáveis martensíticos	36
2.4. TRATAMENTO TÉRMICO DE AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	42
3.2 APARATO E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA O TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO	48
3.2.1 Descritivos do reator utilizado para os tratamentos.....	48
3.2.2 Confeção das amostras para nitretação	50
3.2.3 Tratamentos de nitretação por plasma	54
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	55
3.3.1 Análise das fases presentes na superfície tratada	55
3.3.2 Medidas de dureza	55
3.3.2.1 Medida de dureza para camadas tratadas finas.....	56
3.3.3 Análise metalográfica	57

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1 ANÁLISES DOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA	57
4.1.1 Análise metalográfica	57
4.1.2 Análise das fases formadas por DRX.....	62
4.1.3 Análise da cinética de crescimento das camadas nitretadas a diferentes temperaturas	67
4.1.4 Análise da dureza das camadas nitretadas.....	69
4.2 ANÁLISES DOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO COM A VARIAÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO	72
4.2.1 Análise metalográfica	72
4.2.2 Análise das fases formadas por DRX.....	76
4.2.3 Análise da espessura da camada nitretada.....	79
4.2.4 Análise da dureza das camadas nitretadas.....	82
5. CONCLUSÃO.....	83
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
7. REFERÊNCIAS.....	86

1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO E CONTEXTO

Os aços inoxidáveis constituem uma classe importante de materiais e vem sendo utilizados largamente em uma variedade de indústrias e ambientes, apresentando grande importância para diversos setores da sociedade. São utilizados principalmente em ambientes onde a resistência à corrosão de outros aços é insuficiente. O principal elemento de liga nestes aços é o Cr, responsável pela formação de uma camada de óxidos passiva (contínua e impermeável ao oxigênio) que impede o contato direto entre o metal base e o oxigênio do ambiente, de maneira a proteger o material da corrosão.

Os aços inoxidáveis são subdivididos de acordo com sua microestrutura e os três principais tipos são: os ferríticos, os austeníticos e os martensíticos, sendo que este último será objeto de estudo neste trabalho. Apesar da grande variedade de propriedades encontradas entre os diferentes tipos de aços inoxidáveis, em muitas aplicações estes ainda necessitam de tratamentos da superfície para melhoria do seu comportamento tribológico, de maneira a obter maior resistência ao desgaste e maior dureza. No entanto, é imprescindível manter a resistência à corrosão da superfície após tratamento. Diversos estudos foram e continuam sendo conduzidos para avaliar o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos, após nitretação por plasma em baixas temperaturas. Estes estudos focam principalmente nas propriedades mecânicas [1] e na resistência à corrosão das superfícies tratadas, e têm demonstrado a eficácia deste tratamento, onde é possível obter significativo aumento de dureza [2] e em alguns casos o aumento da resistência à corrosão [3].

O número de estudos sobre os tratamentos termoquímicos em baixa temperatura dos aços inoxidáveis martensíticos é menos expressivo, mas este desenvolvimento vem atraindo interesse crescente dos pesquisadores da área de tratamentos termoquímicos por plasma, o que inclui novas técnicas como a nitretação cíclica assistida por plasma catalizada pelo lantânio (terra rara) [4]. Nos tratamentos em baixa temperatura dos aços inoxidáveis martensíticos os mecanismos que levam ao aumento de dureza e de resistência à corrosão ainda não são totalmente compreendidos, sobretudo devido a formação de fases metaestáveis

e também devido ao fato do tratamento ocorrer em estado de paraequilíbrio¹. Visto as lacunas existentes na compreensão da nitretação em baixas temperaturas dos aços inoxidáveis martensíticos, estes serão objeto de estudo deste trabalho. Mais especificamente, experimentos foram realizados para estudar a influência da composição dos aços inoxidáveis martensíticos na cinética de crescimento da camada nitretada em baixas temperaturas, os limites (tempo e temperatura) para ocorrência da precipitação de nitretos de cromo, responsáveis pela perda de resistência à corrosão e por variações de dureza na superfície tratada. Para tanto, os aços inoxidáveis martensíticos AISI 410, AISI 410NiMo, AISI 416 e AISI 420, com diferentes composição química, foram submetidos à nitretação, em diferentes temperaturas e tempos de tratamento, então caracterizados.

1.2 JUSTIFICATIVAS

Sabe-se que a nitretação por plasma em baixa temperatura dos aços inoxidáveis martensíticos leva à melhoria das propriedades mecânicas da superfície do material [6-9], melhorando seu comportamento tribológico e, para determinados casos, melhorando a resistência à corrosão, características estas desejadas para diversas aplicações industriais. À baixa temperatura, o nitrogênio se difunde em solução sólida na superfície do material durante o tratamento e confere à superfície as propriedades requeridas. Apesar de já aplicada industrialmente, a busca pela compreensão dos fenômenos relacionados a este tratamento nos aços inoxidáveis martensíticos, com estrutura metaestável, em condição de paraequilíbrio, ainda é tema de atualidade e muitas lacunas ainda devem ser preenchidas. Entre estas lacunas está a compreensão da influência da composição química dos aços sobre os resultados obtidos após a nitretação por plasma. Assim, esta pesquisa buscou avaliar as propriedades mecânicas e a cinética do processo de nitretação dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 410, 410NiMo, 416 e 420, buscando evidenciar e entender a influência da composição química do substrato nos resultados do tratamento proposto.

¹ Aqui utiliza-se o termo paraequilíbrio para o processo onde somente os átomos intersticiais difundem e os substitucionais permanecem imóveis, como feito por A. H. Heuer et al [5].

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.3.1 Objetivo Geral

Estudar a influência da composição química dos aços inoxidáveis martensíticos na cinética de nitretação por plasma em baixa temperatura (temperaturas menores do que 400 °C), e nas propriedades da camada tratada.

1.3.2 Objetivos Específicos

Buscando atingir o objetivo geral deste trabalho os seguintes objetivos específicos foram realizados:

- Nitretação dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 410, 410NiMo, 416 e 420, em temperaturas de 300-500°C e tempos entre 4- 16h.
- Realizada a caracterização microestrutural das amostras tratadas por microscopia ótica, difratometria de raios-X (DRX) e microdureza.

A análise dos resultados deste trabalho foi direcionada para estudar dois importantes aspectos relacionados à cinética de tratamento dos aços inoxidáveis:

i) a cinética de crescimento da camada nitretada, principalmente relacionada às propriedades mecânicas e;

ii) a cinética da precipitação dos nitretos de cromo (sensitização), principalmente relacionada à resistência a corrosão, mas também relacionada às propriedades mecânicas da camada devido à decomposição da martensita expandida.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. ESTADO DA ARTE DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS EM BAIXA TEMPERATURA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Diversas pesquisas sobre nitretação assistida por plasma em baixa temperatura foram realizadas e algumas das informações derivadas destes trabalhos podem ser ordenadas com o propósito de embasar novos desenvolvimentos neste tema, conforme segue.

Considerando a nitretação e a cementação por plasma em baixa temperatura, pode-se afirmar que sua aplicação para tratamento de superfície dos aços inoxidáveis austeníticos foi extensamente estudada, enquanto os estudos para os aços inoxidáveis martensíticos são muito menos numerosos e muitas questões ainda permanecem abertas e merecem ser estudadas.

Dentre os parâmetros a serem escolhidos e controlados nos tratamentos termoquímicos a baixa temperatura, sabe-se que a composição do substrato atua de forma importante no caso dos aços inoxidáveis austeníticos [10]-[12]. Os mecanismos sugeridos para justificar a origem desta influência também pode atuar nos aços inoxidáveis martensíticos, tema deste trabalho, com implicações tecnológicas diversas.

A formação da fase metaestável chamada austenita expandida ou fase S, pode ocorrer através da nitretação por plasma, por imersão em plasma, nitretação por feixe de íon, implantação iônica ou ainda por técnicas especiais de nitretação a gás. Embora a fase S não seja totalmente compreendida, sabe-se que a formação desta fase melhora as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos [13]. Existem evidências de formação desta fase também no tratamento de nitretação de alguns aços martensíticos [14]. Os aços inoxidáveis martensíticos, quando submetidos à nitretação por plasma em baixa temperatura, apresentam na camada tratada, nitretos e uma fase metaestável denominada de martensita expandida, sendo assim designada em analogia à austenita expandida, embora alguns pesquisadores considerem este nome inadequado, uma vez que, por definição, a martensita possui uma estrutura "expandida" [15].

A nitretação, a cementação e a nitrocementação assistidas por plasma de aços inoxidáveis geralmente resultam em melhorias nas propriedades mecânicas da superfície tratada, devido à difusão de elementos intersticiais (nitrogênio, carbono, etc). Como referência, pode-se dizer que o limite aceitável de temperatura é de 420 °C para nitretação dos aços inoxidáveis austeníticos e de 500 °C para a cementação dos aços austeníticos, com isto mantém-se ou melhora-se a resistência à corrosão destes aços [16]. Para o caso dos aços inoxidáveis martensíticos estes limites de temperatura são mais baixos, aproximadamente 400 °C para a nitretação e 450 °C para a cementação, o que pode ser explicado pelo maior coeficiente de difusão em estruturas martensíticas se comparado às estruturas austeníticas.

Segundo Borgioli et al. [17], a nitretação por plasma realizada entre 400- 500 °C por 5h em pressão de 7,5 Torr no aço inoxidável austenítico AISI 316L, gera uma camada modificada predominantemente de austenita expandida (fase S). Amostras nitretadas entre 400-450 °C continham além da fase S, pequena quantidade de precipitados de CrN (nitreto de cromo), para temperaturas acima de 450 °C houve a precipitação de γ' -Fe₄N (nitreto de ferro) e de CrN nos contornos e no interior dos grãos. A espessura da camada modificada variou de 4 μ m (400 °C) à 47 μ m (500 °C), apresentando aumento da dureza devido à formação da fase S e, nas temperaturas mais elevadas, à formação de nitretos. Testes de corrosão em solução aquosa de 5% NaCl evidenciaram um aumento do potencial de *pitting* e resistência à corrosão para amostras tratadas entre 430-450 °C, entretanto as amostras tratadas em 400 °C apresentaram baixo potencial de *pitting*, relativo as demais, possivelmente devido a pequena espessura da camada, não sendo eficiente em ambientes agressivos.

Prosseguindo em suas pesquisas e baseados em estudos anteriores, Fossati et al. [18], realizaram tratamentos de nitretação assistida por plasma do aço inoxidável austenítico AISI 316L em temperatura de 430 °C, em uma faixa de tempo de 0-5h e pressão de 7,5 Torr. Os resultados indicaram aumento da espessura da camada nitretada à medida em que o tempo de tratamento aumentava, assim como um aumento da dureza relacionado ao tempo de nitretação crescente, chegando à 1450 HK_{0.1} para 5h de tratamento, correspondendo a seis vezes a dureza das amostras não tratadas do AISI 316L. Estimou-se que a dureza da fase S encontra-se próximo a este valor devido à máxima concentração de nitrogênio obtido nestas

condições. Testes de corrosão eletroquímica em solução aquosa de 5% NaCl evidenciaram alta resistência ao *pitting* de corrosão para todas amostras em relação às amostras não tratadas, este aumento está relacionado com o aumento do tempo de nitretação e conseqüente aumento da espessura da camada tratada.

Após verificar a influência da temperatura e do tempo, Borgioli et al. [19] investigaram a influência da pressão no tratamento de nitretação por descarga luminescente à baixa temperatura, realizando tratamentos a 430 °C por 5h em uma faixa de pressão de 1,1-15 Torr, ainda para o aço inoxidável austenítico AISI 316L. A microestrutura, a composição das fases e a espessura da camada modificada, dependem da pressão de tratamento. O aumento da dureza está ligado diretamente com a diminuição da pressão, que os autores atribuem à presença de quantidades crescentes de nitretos precipitados. Testes de corrosão, realizados em solução aquosa de 5% NaCl, mostraram que todas as amostras sofreram corrosão localizada com danos dependendo da condição de tratamento, nas amostras tratadas com pressões de 7,5 Torr, ou acima, foi obtida uma camada endurecida com alta resistência a corrosão, até 4 vezes maior quando comparada com as amostras não tratadas.

A resistência à corrosão foi também avaliada por Fossati et al [13], através do tratamento de nitretação por plasma em descarga luminescente do aço inoxidável austenítico AISI 316L, para tratamentos realizados em temperaturas de 400 °C à 500 °C, por um período de 5h em pressão de 10 mbar (7,5 Torr). Em temperaturas de nitretação abaixo de 450 °C as camadas modificadas são compostas essencialmente pela fase S, para temperaturas de nitretação igual ou superior a 470 °C, além da fase S encontra-se precipitados de CrN e γ' -Fe₄N. Os valores de dureza da superfície e a espessura da camada endurecida aumentam com o aumento da temperatura de nitretação. As amostras não tratadas do aço inoxidável AISI 316L tiveram baixa resistência à corrosão galvânica por concentração diferencial (*crevice*) e baixa resistência à corrosão por *pitting* em solução concentrada de NaCl. O comportamento das amostras tratadas em teste de corrosão para a solução concentrada de 10 % NaCl depende da temperatura de nitretação. Amostras tratadas em 400 °C mostraram alta resistência a corrosão galvânica por concentração diferencial (*crevice*) em relação às amostras não tratadas, mas a camada da fase S parece ser muito fina para ser efetiva no aumento resistência da

corrosão por *pitting*. Amostras tratadas em temperaturas de 430-450 °C mostraram uma alta resistência a corrosão galvânica por concentração diferencial (*crevice*) e ao *pitting*, além disso as amostras nitretadas à 430 °C parecem ter as melhores propriedades de resistência a corrosão. As amostras tratadas em temperaturas de 470-500 °C estão sujeitas ao processo de corrosão intergranular e possuem baixa resistência a corrosão localizada em comparação com as amostras não tratadas e amostras nitretadas a baixa temperatura.

A partir das pesquisas realizadas por Borgioli [17,19] e Fossati [13,18] para nitretação do aço inoxidável austenítico AISI 316L é possível concluir que as propriedades de dureza, resistência a corrosão galvânica por concentração diferencial (*crevice*) e *pitting* são melhoradas, caso a escolha e o controle da temperatura, tempo e pressão de nitretação sejam adequados.

Para o aço inoxidável martensítico, Alphonsa et al. [20] demonstraram o aumento da dureza na superfície das amostras do aço AISI 420 nitretadas por plasma por um período de 20 h em 530 °C, com o aumento da dureza da superfície na ordem de sete vezes em relação ao núcleo (~1300 HV) para uma espessura de camada de 60 µm. Em condições diferentes, aplicando nitretação por plasma RF a baixa pressão e utilizando nitrogênio puro para tratamento do aço AISI 420 por 4 h em 400 °C, Kim et al. [15] evidenciaram apenas um aumento na dureza de 4,3 vezes em relação às amostras não tratadas, através de indentação instrumentada, para uma espessura de camada igual a 20 µm.

Carlos E. Pinedo et al. [21] estudaram a cinética da nitretação assistida por plasma dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 420, em temperaturas de 480, 500, 520, 540 e 560 °C, pressão de 250 Pa (1,87 Torr) e período de tratamento de 4 h. Para todas as amostras estudadas verificou-se uma superfície nitretada com camadas de compostos e uma zona de difusão, obtendo-se dureza máxima de 1500 HV. Através de cálculos baseados no comportamento do coeficiente de difusão com a temperatura (eq. de Arrhenius) e na reação de precipitação de nitretos (estudo da cinética da nitretação), Pinedo chegou a conclusão que a energia de ativação para nitretação de aços com alto teor de cromo é duas vezes maior do que a do ferro puro e quatro vezes maior do que a dos aços da classe 420 nitretados a baixa temperatura.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos M340, N695 e Corrax com altos teores de Cr foi analisada por Brühl et al. [22]. Os aços M340 e N695 foram austenitizados a 1030 °C por 20 min, em seguida realizada têmpera em óleo e revenimento em 320 °C por 2h, entretanto o Corrax foi envelhecido em 530 °C por 2h. Através da nitretação por plasma em baixa temperatura (360 °C) e tratamento de 10 h, foi realizada a comparação das amostras não tratadas e amostras nitretadas por plasma, mostrando que a resistência a corrosão para os aços inoxidáveis martensíticos M340 e N695 não pode ser mantida após o tratamento de nitretação, assim as amostras não tratadas apresentaram maior resistência a corrosão, além disso, dentre as três classes de aço tratadas o melhor desempenho foi do Corrax.

Amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 foram nitretadas a plasma, por Li e Bell [23], em temperaturas de 420, 460 e 500 °C por 20h, apresentando um aumento na dureza da superfície de 262 HV_{1.0} para 1100 HV_{1.0}. O aumento da temperatura resultou em aumento da profundidade da camada nitretada, mas diminuiu levemente a dureza, entretanto em teste de corrosão por imersão em solução aquosa de 1 % HCl, das amostras nitretadas, houve redução da perda de peso e da taxa de corrosão. Nos ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica, em solução com 3,5 % NaCl, o potencial de corrosão e potencial de *pitting* foram maiores e com menor densidade de corrente para as amostras nitretadas em relação as não tratadas. A melhora na resistência à corrosão foi atribuída à formação da camada contendo γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N na superfície da amostra, a formação de nitreto de cromo teve pouco efeito na resistência a corrosão devido à camada conter nitreto de ferro γ' e ϵ na superfície.

Corengia et al. [24] pesquisaram o tratamento de nitretação por plasma com corrente DC pulsada e nas temperaturas de 350, 450 e 500 °C por um período de 20h para amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410, todas as amostras apresentaram valores de dureza superiores do que 1000 HV, para amostras tratadas em 350 e 450 °C a dureza alcançada foi de aproximadamente 1200 HV, o fenômeno de sensitização e corrosão intergranular foi verificada nas amostras nitretadas durante 20 h em 500 °C, entretanto as amostras nitretadas em 350 °C apresentaram baixa corrente de corrosão e mais nobre potencial de corrosão.

Visando estudar a influência da composição dos aços austeníticos no tratamento de cementação a baixa temperatura, Tsujikawa et al. [10] realizaram um estudo variando a concentração de Mo e Cu em aço austenítico. Este estudo demonstrou que o Cu e Mo aumentam o teor de carbono dissolvido na austenita alterando também suas propriedades mecânicas e a cinética de tratamento, entretanto estudo equivalente não foi encontrado para os aços inoxidáveis martensíticos. Assim esta dissertação de mestrado pretende avançar nesta área. No caso dos aços martensíticos espera-se que a influência dos elementos de liga possa ser similar ao observado para os austeníticos, apesar de tratar-se de uma estrutura metaestável, espera-se ainda que o efeito observado na cementação a baixa temperatura seja similar para o caso da nitretação a baixa temperatura, visto a similaridade dos processos de difusão. Além disso, o teor de elementos de liga pode alterar a microestrutura dos aços martensíticos, a qual também tem influência no processo de tratamento estudado, estando relacionado com a difusão por caminhos de alta difusividade.

Visto que este trabalho trata do processo de nitretação por plasma de aços inoxidáveis, alguns aspectos básicos sobre plasmas e aços inoxidáveis, importantes para o entendimento do trabalho, serão apresentados nas seções que seguem.

2.2 FUNDAMENTOS DE PLASMA PARA TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

2.2.1 Generalidades

O termo plasma foi introduzido por Tonks e Irving Langmuir em 1929, de forma a descrever o comportamento das descargas elétricas luminescentes e sua capacidade de se moldar dentro de tubos (câmaras) onde são gerados [25]. Foi também reconhecido como sendo o quarto estado da matéria, por Sir William Crookes, devido não poder ser enquadrado nos já conhecidos estados da matéria, o estado sólido, líquido e gasoso. O plasma é definido como um gás ionizado, em maior ou menor grau, processo gerado por uma fonte energética que fornece a energia necessária para a realização da excitação e ionização dos átomos e/ou moléculas. Tal energia pode advir de uma fonte na forma de calor ou de um campo elétrico de corrente contínua, rádio frequência ou microondas [26]. Há muitos tipos

de plasmas e dentre aqueles que são mais conhecidos estão as lâmpadas fluorescentes, os relâmpagos e as estrelas.

Existem algumas formas de se produzir a ionização de um gás, fato que resulta na geração dos variados tipos de plasmas. Estes podem ser classificados pela forma como são produzidos ou pela energia associada ao mesmo (grau de ionização).

A divisão comumente aceita, em termos de plasmas quentes e plasmas frios, está relacionada com o estado termodinâmico do plasma. Quando se encontra em equilíbrio termodinâmico, o plasma é classificado como sendo um plasma quente e atinge temperaturas superiores a 15.000 K, entretanto, quando se encontra fora do equilíbrio termodinâmico é chamado de plasma frio e a sua temperatura varia tipicamente entre 300 e 2000 K [26].

O plasma é constituído de íons, elétrons e átomos neutros e/ou moléculas neutras [26]. Um plasma térmico surge através do aquecimento extremo do gás, assim os átomos ou moléculas que o compõem são levados a atingir energia suficiente para que um elétron do mesmo seja removido, o que caracteriza a ionização do gás e a formação do plasma. Embora este processo seja plausível exige muita energia, sendo assim, é comumente encontrado na forma de plasmas naturais nas estrelas e de difícil reprodução em laboratório. Em se tratando do plasma obtido através de descargas elétricas, há várias maneiras de ionizá-lo, uma delas, já bem difundida, e empregada neste trabalho, é a aplicação de uma diferença de potencial (ddp), tipicamente entre 400 e 2000 V, entre dois eletrodos. Assim o campo elétrico gerado causa a aceleração de elétrons livres, e íons (após *breakdown*), resultando na ionização do gás, através de processos colisionais no plasma.

Um plasma quente possui grande densidade de íons e elétrons, onde grande parte ou a totalidade dos átomos do gás encontram-se ionizados. No plasma quente todas as espécies estão praticamente em equilíbrio térmico, ou seja:

$$T_i \cong T_e \cong T_g$$

Onde:

T_i - temperatura dos íons;

T_e - temperatura dos elétrons;

T_g - temperatura dos átomos/moléculas neutras do gás.

Nestes plasmas, a densidade numérica de íons e elétrons é comparável com a densidade de átomos/moléculas neutras, podendo até mesmo exceder este valor. O gás ionizado, altamente reativo, possui muitos transportadores de carga elétrica, os íons e elétrons, estes possuem velocidade de translação muito alta caracterizando o gás como tendo elevada temperatura. Em física de plasmas, a temperatura das partículas é comumente representada em elétron-volts (unidade de energia), isto é, se um elétron possui energia cinética igual a 1 eV ($T_e = 1 \text{ eV}$) sua temperatura é equivalente a 11.600 K [26].

O plasma frio possui número igual de cargas positivas e negativas, com um número diferente de átomos e/ou moléculas neutras. Nestes plasmas, a quantidade de elétrons e íons é muito menor que a quantidade de átomos/moléculas neutras, com um grau de ionização tipicamente de 10^{-4} a 10^{-5} , isto é, um íon para cerca de dez a cem mil átomos ou moléculas neutras [26]. Os elétrons, mais leves, têm temperaturas semelhantes àsquelas observadas nos plasmas quentes, entretanto os íons têm temperatura menor do que nos plasmas quentes e os neutros, em maior quantidade, possuem temperatura muito menor. Isto caracteriza um estado de não equilíbrio termodinâmico, uma vez que existem partículas com temperatura muito maior que outras no mesmo gás, ou seja:

$$T_e \gg T_g \text{ e } T_e > T_i > T_g$$

Onde:

T_i - temperatura dos íons;

T_e - temperatura dos elétrons;

T_g - temperatura dos átomos/moléculas neutras do gás.

Quando ponderada a temperatura dos elétrons, íons e neutros, com a quantidade relativa de cada espécie no gás, chega-se a uma temperatura média do plasma próxima à temperatura dos átomos/moléculas neutras, resultando em um plasma com temperatura bem mais baixa do que a dos plasmas altamente ionizados (plasma quente). A temperatura do plasma frio é geralmente maior que a temperatura ambiente, pois poucos íons e elétrons com elevada temperatura fazem com que a temperatura média do gás fique tipicamente entre 50 e 1.000 °C em plasma aplicados para tratamento de materiais. Por estar fora do equilíbrio

termodinâmico, estes plasmas são altamente reativos, apesar da relativa baixa temperatura, e por isso apresentam elevado interesse para tratamentos termoquímicos, tema deste trabalho.

2.2.2 Descargas elétricas

Por ser a forma de geração de plasma aplicada neste trabalho, algumas generalidades sobre descargas elétricas são apresentadas nesta seção.

As descargas elétricas estão sujeitas a diferentes regimes de funcionamento devido aos parâmetros utilizados no processo. Em regime de descarga luminescente de corrente contínua a densidade de corrente pode variar tipicamente entre 10^{-4} e 1 A/cm^2 , a sua obtenção pode ocorrer através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos num sistema com gás sob baixa pressão, assim o campo elétrico gerado acelera os elétrons, produzindo conseqüente ionização do gás entre os eletrodos [26].

Estas descargas comportam-se distintamente em função dos parâmetros do processo, conforme ilustrado na FIGURA 1.

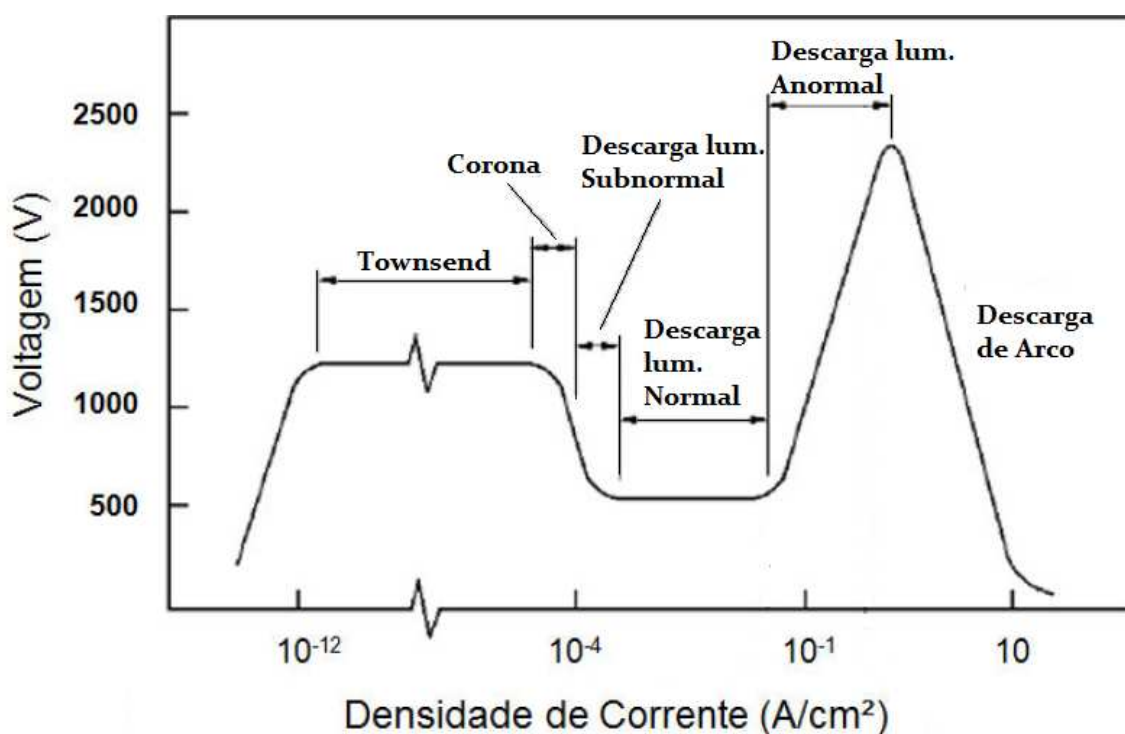


FIGURA 1 - Curva característica tensão x densidade de corrente para descargas de corrente contínua (adaptado de CHAPMAN, 1980 [26])

Da FIGURA 1, os regimes de descarga são:

- Descargas Townsend, Corona e Subnormal: possuem baixa densidade de corrente, a maioria são descargas escuras e, geralmente, não são aplicadas para processamento de materiais metálicos;

- Descarga Luminescente Normal: apresenta aumento da densidade de corrente em relação às descargas anteriores e sem variação de tensão. A descarga possui a característica de não envolver totalmente o cátodo. Um aumento de corrente implica no acréscimo de área recoberta pela descarga. Esta característica, na maioria dos casos, inviabiliza processamentos de materiais devido a não uniformidade do plasma e, conseqüentemente, do tratamento;

- Descarga Luminescente Anormal: é a mais indicada para processamento de materiais, pois, neste regime, a densidade de corrente apresenta uma variação exponencial com a tensão, possibilitando o controle da descarga. Além disso, o cátodo é completamente envolvido pelo plasma fazendo com que o processamento seja uniforme, portanto este trabalho foi realizado utilizando este regime de descarga;

- Descarga de Arco: apresenta baixa tensão e elevada densidade de corrente, produzindo grande quantidade de calor. Esta descarga por ter relativa instabilidade é de pouco interesse para os processamentos descritos neste trabalho. São principalmente utilizadas no processamento de materiais que necessitam produzir fusão, como por exemplo: fundição (forno a arco voltaico) e soldagem (solda eletrodo revestido, MIG, TIG, entre outros).

2.2.3 Colisões no plasma

As colisões entre as partículas no plasma têm fundamental importância. Pode-se dizer que sem colisões não existiria plasma. Nas descargas elétricas, as colisões entre elétrons, íons e neutros gera uma série de efeitos importantes. A soma dos efeitos das colisões resulta na manutenção da descarga elétrica. O campo elétrico gerado acelera os elétrons livres que podem causar a ionização e formar um par elétron-íon. Se a taxa de produção de íons for maior do que a taxa de recombinação haverá o início do plasma (*breakdown*) e o gás tornar-se-á condutor elétrico [26], [27].

Quando a descarga atinge o regime permanente, a distribuição de potencial entre os eletrodos apresenta três regiões distintas como mostrado na FIGURA 2. O campo elétrico fica restrito à bainha catódica e anódica. Entre estas duas regiões forma-se uma região equipotencial (campo elétrico aproximadamente nulo), a região luminescente. O campo elétrico é de suma importância para o tratamento dos materiais e no caso da descarga DC a bainha catódica possui maior campo elétrico em relação à bainha anódica, sendo a espessura da bainha dependente da pressão, temperatura e do tipo de gás utilizado [26]. Devido as descargas DC estarem em condição de não equilíbrio haverá alta reatividade que produzirá diferentes reações. As mais importantes para tratamentos termoquímicos são as reações de [27]:

- ionização: produção de íons a partir de colisão entre elétrons e átomos ou moléculas neutras;
- dissociação: produção de espécies atômicas e/ou radicais a partir da separação dos constituintes moléculas, por quebra de ligações, principalmente por colisões eletrônicas;
- excitação: produção de átomos ou moléculas excitadas a partir da colisão com elétrons.

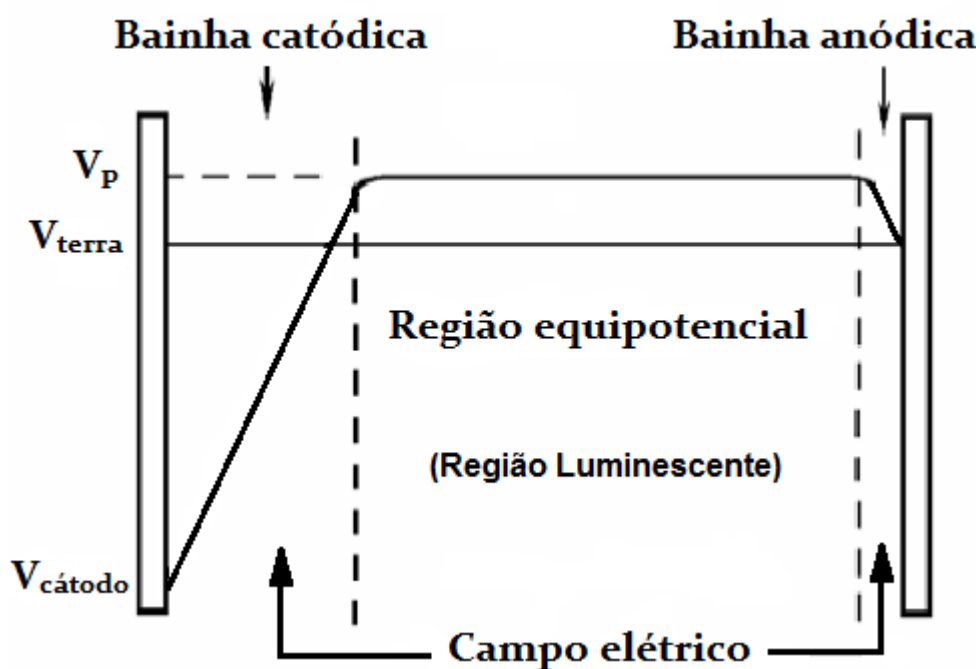


FIGURA 2 - Distribuição de potencial entre os eletrodos em uma descarga luminescente de corrente contínua (adaptado de CHAPMAN, 1980 [26])

A região luminescente, típica em plasma, ocorre devido ao processo de relaxação espontânea de algumas espécies excitadas que, através da emissão de um fóton, realizam a mudança de um elétron de um nível quântico de alta energia para outro de menor energia. A região luminescente apresenta grande interesse neste trabalho, pois nela praticamente todas as espécies reativas necessárias para a nitretação, são geradas. Os íons positivos (altamente reativos) presentes nesta região, quando alcançam a interface plasma-bainha, são acelerados na direção do cátodo, região esta de maior interesse devido às amostras dos aços inoxidáveis martensíticos atuarem como cátodo no sistema elétrico aqui utilizado. As mudanças de cargas, oriundas das colisões entre os íons e átomos neutros na bainha catódica, resultam na produção de átomos neutros rápidos de tal maneira que o cátodo passa a ser bombardeado pelos íons e por estes átomos neutros rápidos.

No caso da nitretação assistida por plasma com as misturas gasosas de N_2 , Ar e H_2 a dissociação das moléculas de nitrogênio é uma das reações mais importantes. Esta dissociação resulta em nitrogênio atômico que irá difundir na amostra e formar a camada nitretada. Para as amostras posicionadas no cátodo, o processo de limpeza da superfície pode ser aumentado pelo *sputtering*, devido ao bombardeamento das espécies com alta energia advindas do plasma e aceleradas na bainha catódica [27]. Para reatores de parede fria, como o caso deste trabalho, o bombardeamento do cátodo por espécies energéticas é também o único responsável pela manutenção da temperatura de tratamento.

2.3 AÇOS INOXIDÁVEIS

No decorrer de muitos anos de estudos e pesquisas, foram obtidas provas, por vários cientistas, referentes às propriedades de resistência à corrosão das ligas a base de Fe-Cr, entretanto somente no início do século XX o potencial comercial para aplicações diversas desse material tornou-se evidente. O referenciado e normalmente reconhecido como precursor nesta área, pela invenção de uma liga ferrítica com 13 % Cr, Harry Brearley, inicialmente denominou tal liga de “*rustless steel* – aço sem ferrugem” e que posteriormente veio a ser chamada de “*stainless steel* – aço inoxidável”. Contudo, houveram outras pessoas que reivindicaram a descoberta desta liga podendo-se citar Strauss, Maurer e Monnartz, embora

Brearely tenha sido o primeiro a identificar uma aplicação e a comercializar os produtos de aço inoxidável na forma de talheres [28].

Os aços inoxidáveis constituem um grupo de aço de alta liga com base em sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Para ser inoxidável é necessário que o aço contenha no mínimo 10,5 % em peso de cromo em solução sólida, uma vez que esta quantidade de cromo permite a formação de um filme passivo de óxido que previne a oxidação e corrosão do metal subjacente apresentando elevada aderência, impermeabilidade e resistência mecânica [29]. O surgimento do filme de óxido é espontâneo quando ocorre a exposição do material ao oxigênio e possui a capacidade de se auto-regenerar, quase instantaneamente, ao sofrer danos mecânicos e/ou químicos de maneira a manter a resistência à corrosão do aço [30]. Alguns aços com 12 % em peso de Cr e até maior quantidade sofrem corrosão quando expostos às condições ambientais. Isto se deve à formação de carbeto de cromo e outros compostos, reduzindo-se o teor de Cr em solução sólida na matriz abaixo do nível que proporciona a formação do filme impermeável contínuo de óxido, que caracteriza a camada passiva [28].

Meios corrosivos que atacam e removem a camada passiva de óxido geram corrosão nos aços inoxidáveis. A corrosão pode acontecer de variadas formas incluindo *pitting*, *crevice* (corrosão galvânica por concentração diferencial) e ataque intergranular. Estas formas de corrosão são influenciadas diretamente pelo ambiente corrosivo, a condição metalúrgica do material e as tensões locais aplicadas ou presentes no material [28].

As ligas de aços inoxidáveis resistentes ao calor, materiais para altas temperaturas, possuem resistência a oxidação nesses ambientes que é função da quantidade de cromo presente em composições de 25 a 30 % em peso, e podem ser usados em temperaturas em torno de 1000 °C [28].

Os aços inoxidáveis são utilizados em uma grande variedade de aplicações, como geração de energia, indústria química e processamento de papel, ainda em muitos produtos comerciais como em equipamentos para cozinha e nos setores automobilístico. Também possui aplicação na área sanitária, farmacêutica, laticínios e processamento de alimentos, são utilizados em indústrias petrolíferas e também em ambientes marinhos.

Os aços inoxidáveis martensíticos, utilizados no desenvolvimento deste trabalho, são empregados em uma variedade de aplicações como a produção de partes submetidas a operações que exigem elevados esforços mecânicos e resistência a corrosão.

As três microestruturas possíveis nos aços inoxidáveis são principalmente compostas pelas fases martensita, ferrita e austenita, que geram a classificação destes aços, embora também existam outras duas classificações que são os aços inoxidáveis duplex e os endurecíveis por precipitação. Os duplex são compostos de 50% de fase austenita e 50% de fase ferrita, os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação recebem esta denominação devido à formação de precipitados e pelo endurecimento obtido através do tratamento térmico de envelhecimento, sendo a fase da matriz, na qual os precipitados são formados, o fator de agrupamento em: martensítica ou tipo austenítica [28].

Para melhor entender os aços inoxidáveis martensíticos é importante entender o sistema Fe-Cr e Fe-Cr-C, que são apresentados e discutidos nas próximas seções.

2.3.1 Sistema Fe-Cr

O sistema Fe-Cr é a base para compreensão dos aços inoxidáveis (diagrama de fases apresentado na FIGURA 3), pois estes dois elementos são os principais constituintes desta classe de aços. A fase austenita deixa de existir para teores de cromo maiores do que 12,7 % em peso conforme o diagrama de equilíbrio Fe-Cr. Além de um vasto campo ferrítico de uma solução sólida Fe-Cr, na faixa de temperatura de 831 a 1394 °C e concentração de cromo de até 12,7 % em peso há uma região denominada de “lupa” austenítica (γ - Fe). O tratamento térmico de têmpera realizado a partir desta região austenítica, através do resfriamento rápido dos aços inoxidáveis martensíticos, gera a estrutura martensítica com o aprisionamento do C em posições intersticiais na rede cristalina do ferro. A obtenção de estrutura completamente ferrítica ocorre para teores acima de 12,7 % em cromo [28].

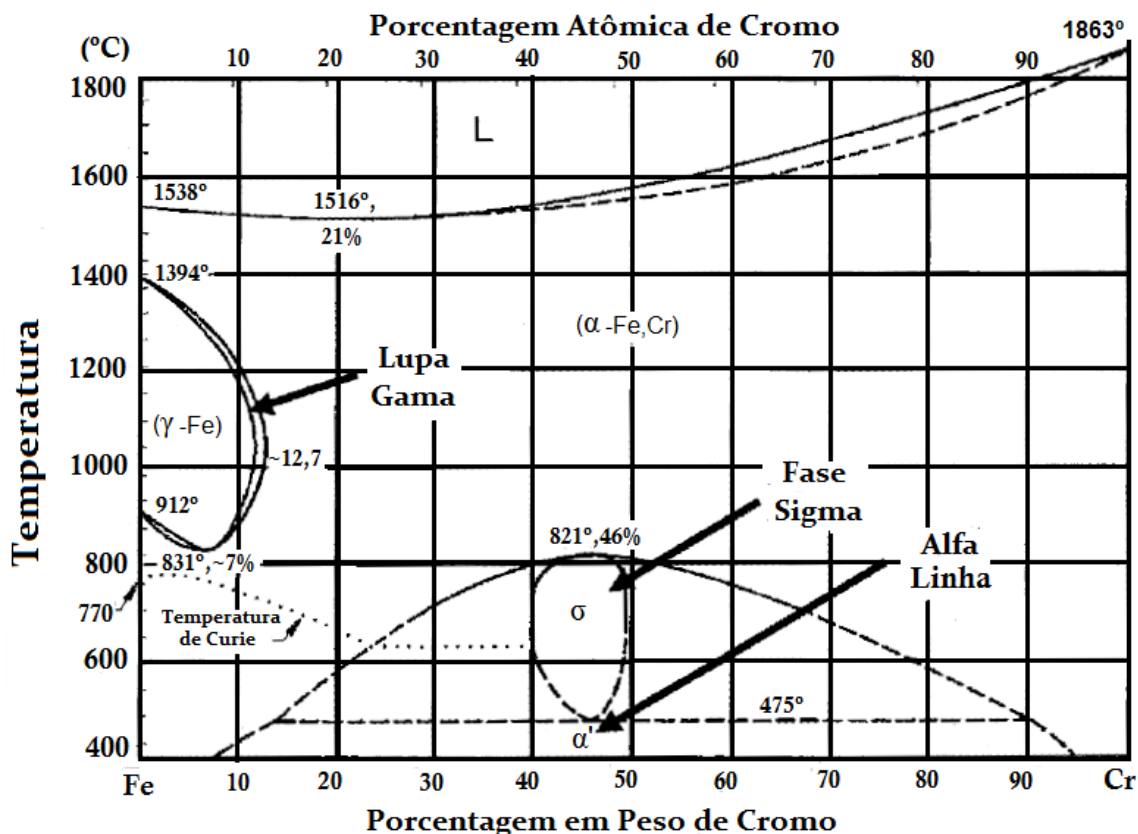


FIGURA 3 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (adaptado de [28])

Para teores de Cr inferior a 12,7 %, a ferrita α é formada em temperaturas inferiores a 831 °C, sendo proveniente da fase austenita, ou para teores de cromo superiores a 12,7 % de Cr, a ferrita não sofre transformação no estado sólido a elevada temperatura. Contudo a fase σ é encontrada nos aços inoxidáveis para ligas contendo mais de 20 % em peso de cromo e apresenta alta dureza. Quando presente na estrutura em forma de precipitados causa fragilidade nos aços, vindo a tornar-se indesejável. Analisando as temperaturas abaixo de 475 °C, representada pela linha tracejada no diagrama entre o campo da fase $\sigma + \alpha'$, há ocorrência do fenômeno da fragilização advindo da formação de precipitados ricos em Cr na matriz ferrítica (fase α), estes são denominados de alfa linha (α') [28].

2.3.2 A influência do carbono nos aços inoxidáveis (Sistema Fe-Cr-C)

A adição de pequenas quantidades de carbono nos aços modifica de forma importante suas propriedades mecânicas. No caso dos aços inoxidáveis martensíticos, o teor de carbono altera significativamente a dureza da martensita.

Sendo um elemento estabilizador da austenita, o carbono aumenta a região da lupa gama em elevadas temperaturas e possibilita teores de Cr superiores a 12,7 % em peso (ver FIGURA 4). A presença de cromo e carbono induz a formação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 , onde o átomo metálico "M" é predominantemente o Cr, podendo haver átomos substitucionais de ferro. Nos carbeto do tipo $M_{23}C_6$, a proporção de átomos metálicos ligados ao carbono é de aproximadamente 4:1, sendo que a precipitação destes carbeto, com aproximadamente 80% de cromo, resulta na diminuição do cromo em solução sólida na matriz, o que leva a redução da resistência a corrosão do material. Levando em conta este fato, alguns aços inoxidáveis de baixo carbono são produzidos com teor abaixo de 0,04 % em peso de carbono [28].

Dos elementos presentes nos aços inoxidáveis e que são formadores de carbeto, além do cromo, há destaque para o molibdênio também adicionado em determinados aços inoxidáveis martensíticos, podendo alterar de maneira significativa as características destes. Na classe dos austeníticos, outros elementos como o nióbio, o titânio, o tungstênio, o tântalo e o vanádio são adicionados e geralmente formam carbeto responsáveis por estabilizar o carbono e evitar o efeito da sensibilização e a corrosão intergranular, servindo ainda para melhorar a resistência mecânica em elevadas temperaturas [28].

A expansão da lupa austenítica, através da introdução do carbono no diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Cr, favorece a formação da estrutura martensítica (em resfriamento rápido), pois os aços inoxidáveis martensíticos provêm da austenita, agora estável em maiores temperaturas e teores de Cr. Observando a FIGURA 4, nota-se que a adição de 0,013 % de carbono (com 0,015 % de N) resulta na ampliação da lupa austenítica para concentrações de Cr de até 17,5 %, em temperaturas próximas de 1050 °C, conseqüentemente para teores superiores de carbono a região austenítica é ampliada ainda mais até o limite de solubilidade [28].

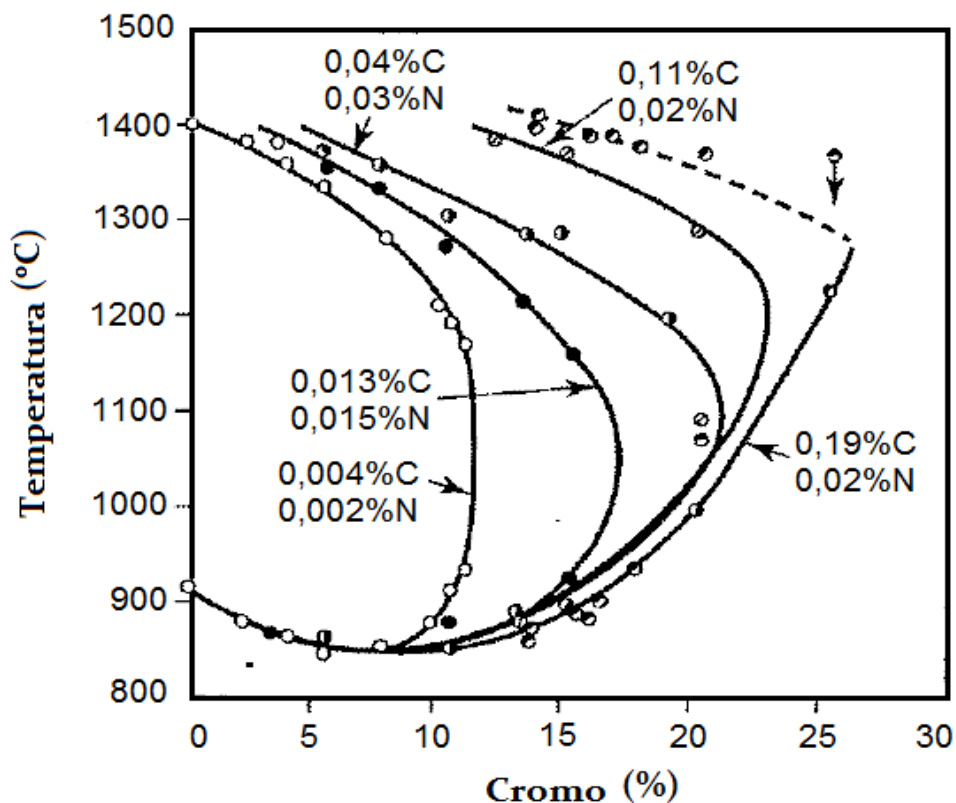


FIGURA 4 - Efeito do carbono na expansão do campo austenítico em sistemas Fe-Cr-C (adaptado de [28])

Os cortes do diagrama ternário Fe-Cr-C têm por objetivo auxiliar o estudo do equilíbrio e transformações de fases através da representação em duas dimensões de sistemas ternários como o Fe-Cr-C para os aços inoxidáveis. Utilizando-se estes cortes é possível prever os tipos de carbeto e fases metálicas estáveis para uma dada composição e temperatura o que resulta em informações sobre o limite de solubilidade do carbono para uma dada quantidade de cromo e permitem a melhoria do controle dos tratamentos térmicos. Assim, com a variação do teor de carbono, a distribuição dos campos de fases sofre sensíveis alterações. Na FIGURA 5 está apresentado este tipo de corte para um aço contendo 13% de Cr, valor este que é similar aos teores de Cr dos aços utilizados neste trabalho [28].

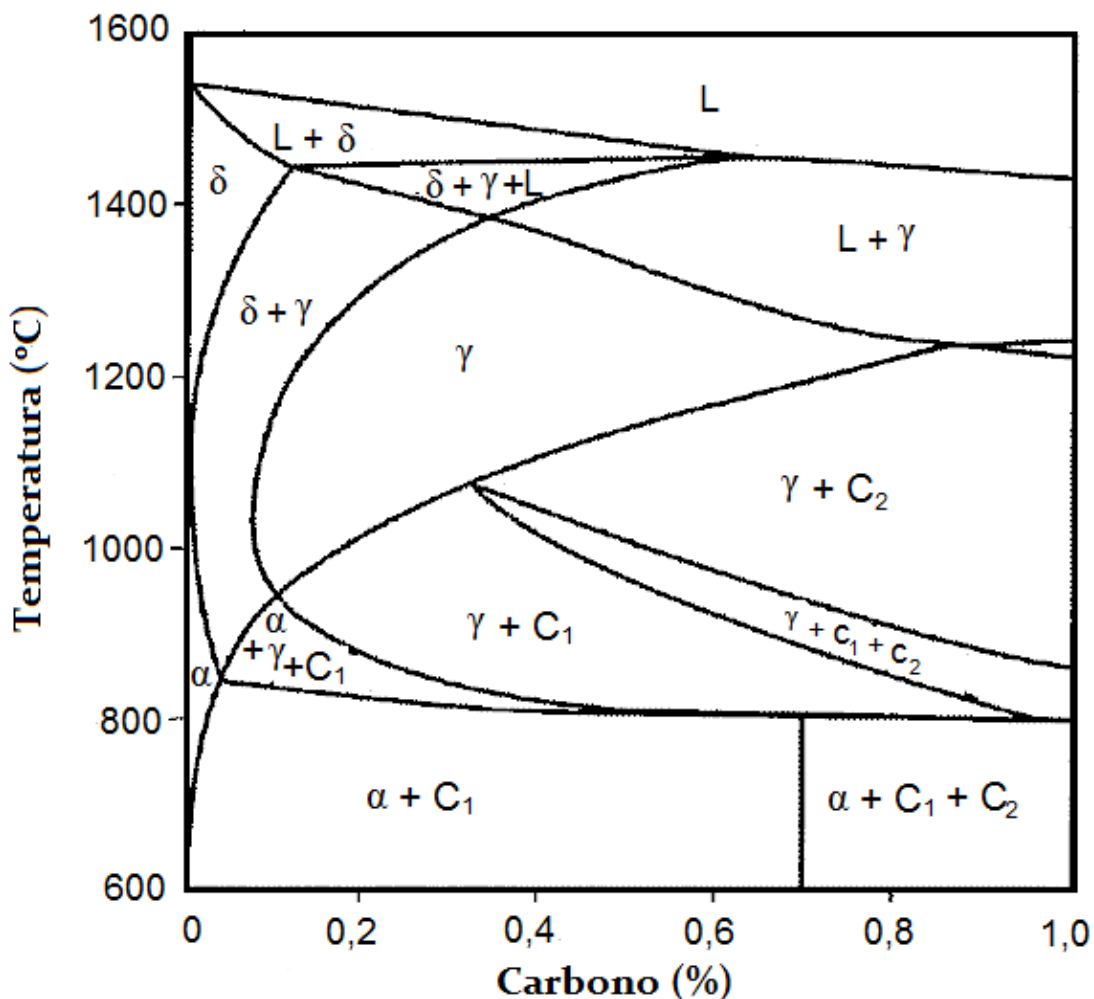


FIGURA 5 - Corte do diagrama ternário Fe-Cr-C com 13% de cromo. C_1 e C_2 são os carbetos $(Cr,Fe)_{23}C_6$, $(Cr,Fe)_7C_3$, respectivamente [28].

O corte da FIGURA 5 é mais complexo do que o diagrama Fe-Cr (FIGURA 3), devido à introdução de carbono e pela presença de campos com duas e até três fases. Surgem ainda dois novos carbeto no diagrama devido a adição de carbono, são eles o $(Cr,Fe)_{23}C_6$ e o $(Cr,Fe)_7C_3$, respectivamente C_1 e C_2 .

2.3.3 A influência do nitrogênio nos aços inoxidáveis

O nitrogênio é um elemento que pode combinar-se com o cromo a fim de formar nitretos do tipo CrN ou Cr_2N , este elemento usualmente está presente como impureza nos aços inoxidáveis, embora seja adicionado intencionalmente em alguns aços austeníticos e também em muitos aços duplex, além dos chamados aços ao nitrogênio nos quais o C é substituído pelo N. Possui um comportamento similar ao carbono em função de ser estabilizador da austenita, sendo um forte agente

endurecedor quando em solução sólida e pode ser adicionado em pequenas quantidades, próximas a 0,15 % em peso, gerando aumento na resistência mecânica das ligas austeníticas. Quando avaliada a solubilidade do nitrogênio nas fases do aço inoxidável verifica-se que é relativamente baixa, particularmente na fase ferrita [28]. Quantidades elevadas de nitrogênio resultam na tendência de precipitação de nitretos de cromo em contornos de grão, fato que empobrece o teor de cromo em tais regiões, reduzindo assim a resistência à corrosão do aço e podendo ocasionar a sensitização [31].

2.3.4 Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos (após têmpera) possuem estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC). Devido a sua elevada temperabilidade, a austenita se transformada em martensita na maioria das situações de transformação termo-mecânica, exceto quando o resfriamento do aço ocorre de forma muito lenta, caso típico de resfriamento ao forno. Embora possam ser resfriados ao óleo ou em água, esses aços são geralmente denominados endurecíveis ao ar, pois quando retirados do forno de tratamento, após austenitização, passam pelo processo de têmpera, sofrendo resfriamento suficientemente rápido para produzir a microestrutura martensítica [28].

A classe de aços inoxidáveis martensíticos 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 que operem em relativas baixas temperaturas, pás de rotores de turbinas hidráulicas, tubulações e válvulas para a coleta e refino de petróleo, engrenagens, eixos, entre outras [28].

A sua temperabilidade e propriedade de resistência ao desgaste, bem como moderada resistência a corrosão, atendem as exigências das variadas aplicações a que são submetidos, apesar de possuir menor resistência a corrosão do que as outras classes de aços inoxidáveis devido à quantidade de cromo relativamente baixa, que varia tipicamente entre os valores de 11 a 18 %. O baixo teor de cromo e elementos de liga geram menor custo em relação aos outros aços inoxidáveis,

entretanto limita-se sua aplicação para temperaturas inferiores a 650 °C, pois acima desta temperatura ocorre a perda das suas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão [28].

A composição de alguns aços inoxidáveis martensíticos, forjados e fundidos, são apresentadas na TABELA 1. Conforme a susceptibilidade à fratura a frio e também à fratura induzida por hidrogênio, os aços inoxidáveis martensíticos podem ser classificados através de uma subdivisão em três grupos, este agrupamento baseia-se no teor de carbono. Isto se deve ao grau de dureza que este elemento confere aos aços inoxidáveis temperados, o qual influencia diretamente a susceptibilidade à fratura a frio.

O primeiro grupo é constituído dos aços com quantidade de carbono igual ou menor a 0,06 % em peso, limitando a dureza ao valor máximo de 35 HRC; o segundo grupo é formado pelos aços com teor de carbono acima de 0,06 até 0,3 % em peso, com valores de dureza que varia de 35 a 55 HRC, após têmpera e com alto risco de fratura quando em processo de soldagem; o terceiro grupo abrange aqueles aços com mais de 0,3% de carbono em peso e a dureza entre 55 a 65 HRC, após tempera, e com a maior susceptibilidade à fratura a frio [28].

TABELA 1 - Composição química dos principais aços inoxidáveis martensíticos (adaptado de [28])

Grupo	Tipo	UNS nº	Composição (% em peso) ^a					
			C	Cr	Mn	Si	Ni	Outros
1º	410NiMo	S41500	0,05	11,4-14,0	0,50-1,00	0,60	3,5-5,5	0,50-1,00 Mo
	CA-6NM	-	0,06	11,5-14,0	1,00	1,00	3,5-4,5	0,40-1,0 Mo
2º	403	S40300	0,15	11,5-13,0	1,00	0,50	-	-
	410	S41000	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	-	-
	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 min.; 0,6 Mo
	420	S42000	0,15 min.	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	-
	CA-15	-	0,15	11,5-14,0	1,00	1,50	1,00	0,50 Mo
3º	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
^a Valores máximo								

Em suma (TABELA 1), os aços inoxidáveis martensíticos apresentam teores de cromo que variam entre 11,5 a 18 % em peso, podem ainda conter pequenas quantidades de molibdênio, vanádio e tungstênio com o propósito de fornecer melhor resistência mecânica em altas temperaturas pela formação de carbeto estáveis.

Os elementos de liga adicionados nos aços inoxidáveis martensíticos geram diferentes características, como exemplo, o níquel pode atuar no sentido de aumentar a resistência à corrosão do material (embora o cromo seja mais associado a resistência à oxidação por sua afinidade com o oxigênio), sendo também responsável pela melhoria da tenacidade do aço. Salienta-se que o Cr constitui o elemento que garante a formação do filme passivo de óxido e permite uma melhor resposta aos tratamentos de têmpera e revenimento, este ainda intensifica o fenômeno de endurecimento secundário.

No caso de variações no teor de carbono nestes aços, TABELA 1, haverá também mudanças na dureza e resistência mecânica, pois este elemento é determinante destas características, conforme descrito anteriormente, o que resultou na subdivisão em três grupos relacionados ao teor do mesmo no aço.

Quando se avalia a influência do silício, manganês, nitrogênio e cobre, tem-se a contribuição tanto para o aumento de resistência mecânica, quanto para o aumento de resistência à corrosão.

O enxofre, muitas vezes indesejável, aumenta a usinabilidade do material (caso do AISI 416 aqui estudado), sendo que seu baixo teor é fundamental para questões de polimento. Embora o fósforo seja considerado um elemento residual nocivo nos aços devido à forte redução de ductilidade e tenacidade, ele pode ser adicionado em quantidades muito pequenas para aumentar a resistência do aço [32].

Ao adicionar os elementos de liga poderá haver a expansão ou contração do campo de estabilidade da austenita e da ferrita, presente no diagrama Fe-Cr. Tem ainda como consequência o aumento ou diminuição da temperatura M_S e M_F (temperaturas de início e término de transformação martensítica, respectivamente), e

também o deslocamento das curvas de transformação sob resfriamento contínuo [33].

O aço inoxidável martensítico AISI 420 é um dos aços mais estudados sendo encontrados na literatura alguns trabalhos sobre melhorias em seu comportamento mecânico por tratamento termoquímico. Os comentários a seguir são realizados com base no aço AISI420, mas, comportamento similar é esperado para os outros aços de interesse neste trabalho, o AISI 410, 410NiMo e 416. Quando no estado recozido apresenta microestrutura ferrítica, o que não lhe confere boa resistência à corrosão atmosférica devido ao processo de recozimento ser realizado a uma temperatura próxima aos 760 °C, temperatura na qual o carbono e o cromo se combinam para formar carbeto de cromo $Cr_{23}C_6$, que precipita retirando o cromo da solução sólida, que seria responsável pela resistência a corrosão. Como já discutido anteriormente, o composto químico precipitado, $Cr_{23}C_6$, possui aproximadamente 95 % em peso de cromo. Além disto, o aço AISI 420 apresenta relativamente teor elevado de carbono e baixo teor de cromo. Quando comparado aos outros aços inoxidáveis, na condição de recozido o resultado é a perda de resistência a corrosão do material, pois não há um mínimo de 10,5% de Cr em solução sólida neste estado [28].

Por este motivo o aço inoxidável AISI 420, assim como todos os aços inoxidáveis martensíticos, necessitam passar pela a operação de têmpera, que consiste em elevar-se a temperatura ao patamar de aproximadamente 1050 °C, mantendo-se um tempo na temperatura de austenitização com a finalidade de transformar a ferrita em austenita e solubilizar os carbetos e reintroduz o cromo em solução sólida. Através do resfriamento rápido há o aprisionamento do carbono em solução resultando na estrutura metaestável martensítica. Então, após austenitizados e temperados esses materiais passam a apresentar sua máxima resistência à corrosão, apresentando ainda elevada resistência mecânica [28].

2.4. TRATAMENTO TÉRMICO DE AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

O tratamento térmico melhora as propriedades dos aços e permite novas aplicações dos mesmos, pois através de modificações na microestrutura, a resistência à corrosão pode ser melhorada conforme segue.

Quando a máxima resistência a corrosão é desejada o aço deve ser austenitizado no valor máximo da faixa de temperatura, embora para as ligas que forem revenidas acima de 565 °C, a faixa de temperaturas baixas é indicada por causa do aumento da ductilidade e melhorias nas propriedades de impacto [34]. O efeito do tratamento térmico na dureza dos aços inoxidáveis martensíticos pode ser observado na FIGURA 6.

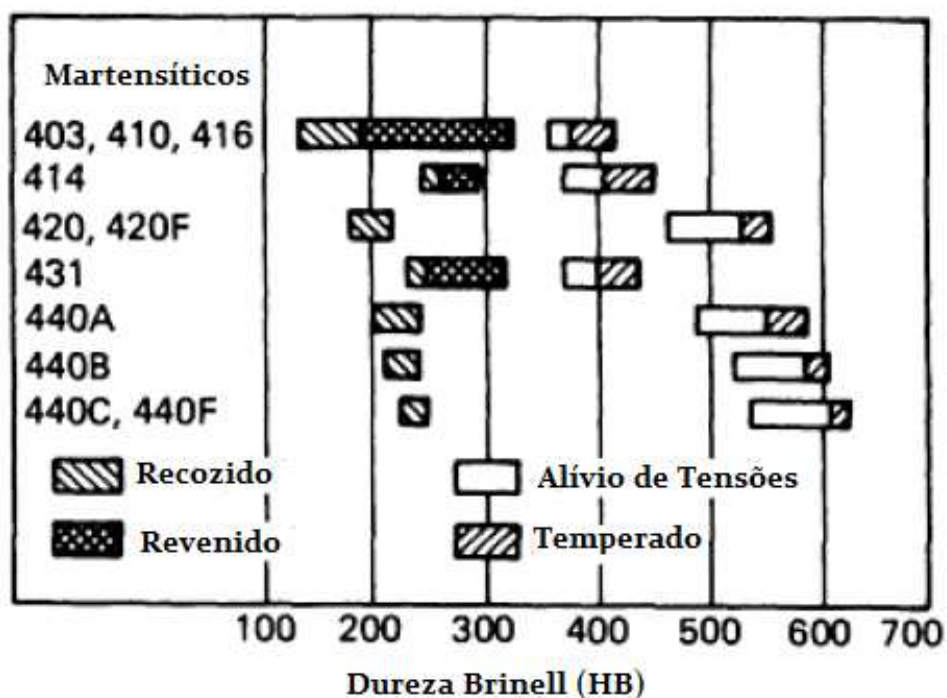


FIGURA 6 - Efeito do tratamento térmico na dureza dos aços inoxidáveis martensíticos (adaptado de [34]).

O efeito da temperatura de austenitização na dureza das amostras temperadas de três classes de aços inoxidáveis martensíticos pode ser observado na FIGURA 7. A dureza aumenta com o aumento da temperatura de austenitização até 980 °C, então há uma diminuição devido a austenita retida e possível formação de ferrita δ [34].

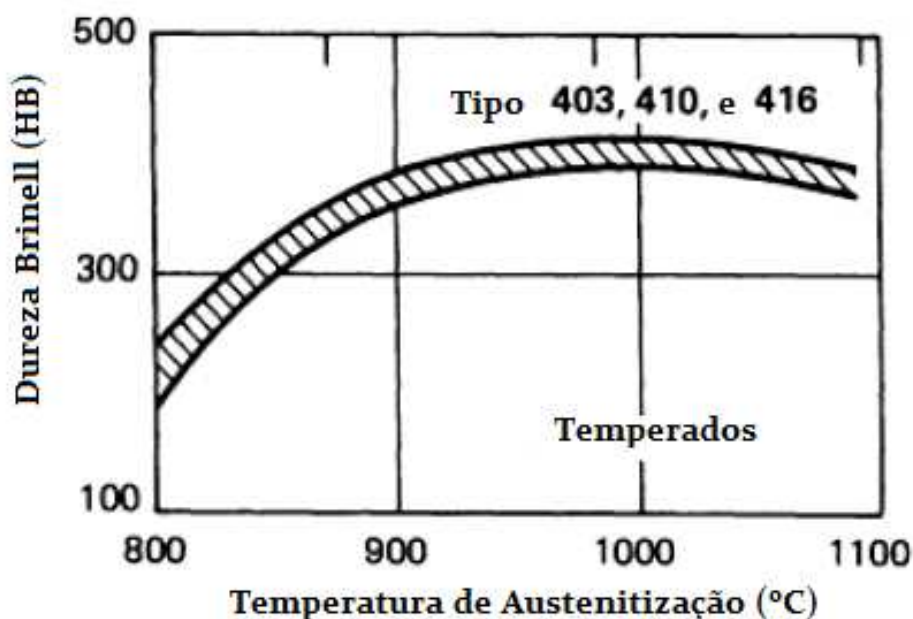


FIGURA 7 - Efeito da temperatura de austenitização na dureza dos aços inoxidáveis martensíticos temperados (adaptado de [34]).

Para adquirir alta dureza, os aços inoxidáveis martensíticos podem ser temperados ao óleo e ao ar, embora alguns tipos de aços inoxidáveis diminuam a resistência à corrosão e a ductilidade quando submetidos em têmpera ao ar. Além disto poderá ocorrer a precipitação de carbeto nos contornos de grão destes aços caso sejam resfriados lentamente através da faixa de temperatura de 870 a 540 °C [34].

Os aços inoxidáveis martensíticos com alto carbono, tal qual o 440C, e também os de alto teor de níquel tipo o 431, são susceptíveis a reter grande quantidade de austenita não transformada na estrutura temperada, freqüentemente pouco mais de 30 % do volume. Esta situação não deve ocorrer para os casos dos aços aqui estudados [34].

Aplicando os conhecimentos a respeito das melhorias das propriedades dos aços através do tratamento térmico, A. Nasery Isfahany et al [35] realizaram experimentos sobre o efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas e resistência a corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420, obtendo resultados de máxima dureza igual a 50 Rc, também valor de limite de resistência de 1900 MPa e tenacidade de 30 J. Estes valores são oriundos da austenitização em 1050 °C e realização de revenimento em 200 °C por 60 min, resultando em boa combinação de

propriedades mecânicas. Em relação à resistência à corrosão houve uma pequena diferença na intensidade da corrente de corrosão (I_{corr}) e a densidade de corrente passiva (DCP). Esta última sofreu maior variação de acordo com a temperatura de austenitização, sendo que amostras austenitizadas em 1050 °C apresentaram maior DCP do que aquelas tratadas em 980 °C. Os autores atribuem esta variação aos efeitos dos elementos dissolvidos em maior quantidade em temperatura mais elevada, como o cromo e o carbono.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Os aços inoxidáveis martensíticos que foram objetos de estudo deste trabalho, classificados segundo as normas da *American Iron and Steel Institute – AISI*, são: AISI 410, AISI 416 e AISI 420. Estes foram recebidos do fabricante na forma de barras redondas com diâmetro de 9,53 mm e comprimento de 6 m. Os aços já processados industrialmente foram fornecidos laminados, recozidos, decapados e polidos.

A fim de garantir as características e propriedades dos aços, o fabricante seguiu as normas da *American Society for Testing and Materials – ASTM*, estas normas estão codificadas como ASTM A582/05, ASTM A276/04 e ASTM 276/10, que atende a cada tipo de aço inoxidável, respectivamente AISI 410, AISI 416 e AISI 420 [36]-[38]. A análise de composição química fornecida pelo fabricante pode ser visualizada na TABELA 2.

O aço inoxidável martensítico ER 410 NiMo (referido no restante do texto pela denominação da *American Iron and Steel Institute* como AISI 410NiMo) foi recebido em forma de vareta com diâmetro de 3,2 mm e comprimento de 1 m, medidas padronizadas pelo fabricante devido sua utilização em processos de soldagem como eletrodo consumível. A análise de composição química fornecida pelo fabricante também está apresentada na TABELA 2.

TABELA 2 - Composição química segundo certificado do fabricante.

Amostras	Composição Química (% em massa)											
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	P	S	Cu	Al	Zr
AISI 410	0,110	0,420	0,76	12,27	0,36	0,03		0,028	0,016	0,17		
AISI 416	0,130	0,320	0,98	12,3	0,39	0,08	0,013	0,028	0,18	0,11	0,006	0,011
AISI 420	0,320	0,550	0,46	12,3	0,15	0	0	0,026	0,024	0,04	0	
AISI 410NiMo	0,020	0,38	0,66	11,9	4,5	0,40		0,02	0,001			

Atendendo a necessidade de uma área de superfície plana maior que a seção transversal da vareta, o material AISI 410NiMo foi submetido a um processo de conformação mecânica em uma prensa com carga de 15.000 kg, chegando a forma final de um "paralelepípedo" com dimensões de aproximadamente 10 mm x 5 mm x 2 mm, FIGURA 8 (a) e (b). A utilização de duas peças posicionadas lado a lado corresponde a uma superfície tratada 10 mm x 10 mm, FIGURA 8 (c), sendo esta suficiente para as análises e caracterizações aqui propostas.

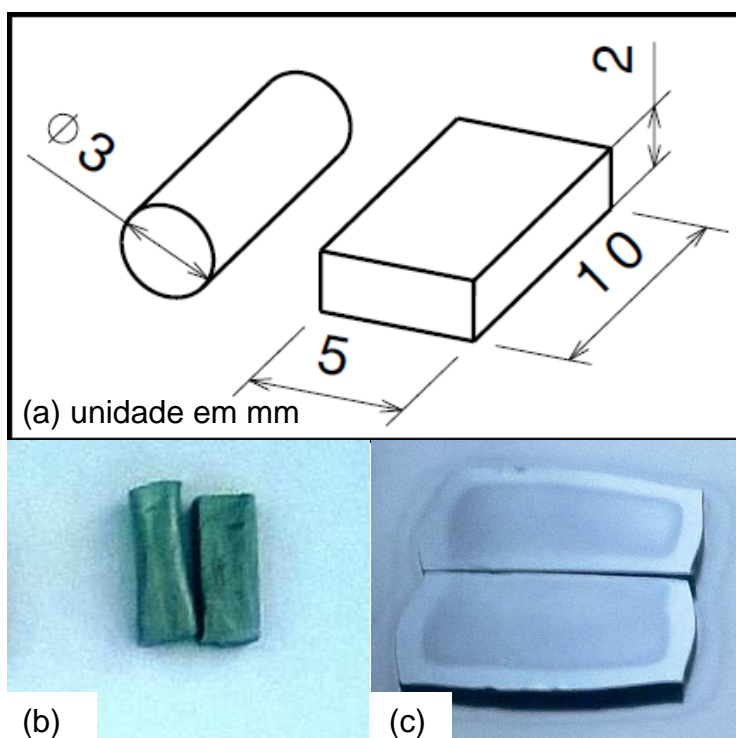


FIGURA 8 - Esquema (a) do AISI 410NiMo antes (esquerda) e depois (direita) da conformação, unidades em milímetros; (b) imagem real equivalente ao esquema (a); e (c) junção de duas peças conformadas e tratadas.

Inicialmente, para a caracterização da matéria prima e demais tratamentos, foram cortadas 10 amostras de cada aço, tendo forma de cilindros com 5 mm de altura. As superfícies planas do cilindro foram preparadas através do processo de lixamento, com lixas de granulometria 120, 220, 320, 400, 600, 800 e 1200, para obtenção de uma superfície com rugosidade homogênea. Após este processo, foi realizado o polimento mecânico com alumina de granulometria de 1 μm até obter um acabamento espelhado. A preparação inicial das amostras teve como um dos objetivos a realização de medidas de difração por raios-X (DRX). Foram realizadas estas análises anteriormente a qualquer tratamento térmico (como recebido) e também após o tratamento térmico e da superfície, de forma a revelar as fases presentes. Conforme o esperado, as análises de DRX mostraram que os materiais, no estado de fornecimento, possuem ferrita, fato constatado através da análise dos picos de difração (FIGURA 9). Por estar no estado recozido, espera-se também a presença de cabonetos, mas estes não foram revelados para as condições de análise empregadas (velocidade de varredura), estando possivelmente com intensidade da ordem do ruído da medida. Para o AISI410NiMo, pode-se notar um grau de alargamento dos picos de difração, possivelmente por tensões residuais oriundas do processo de conformação a frio.

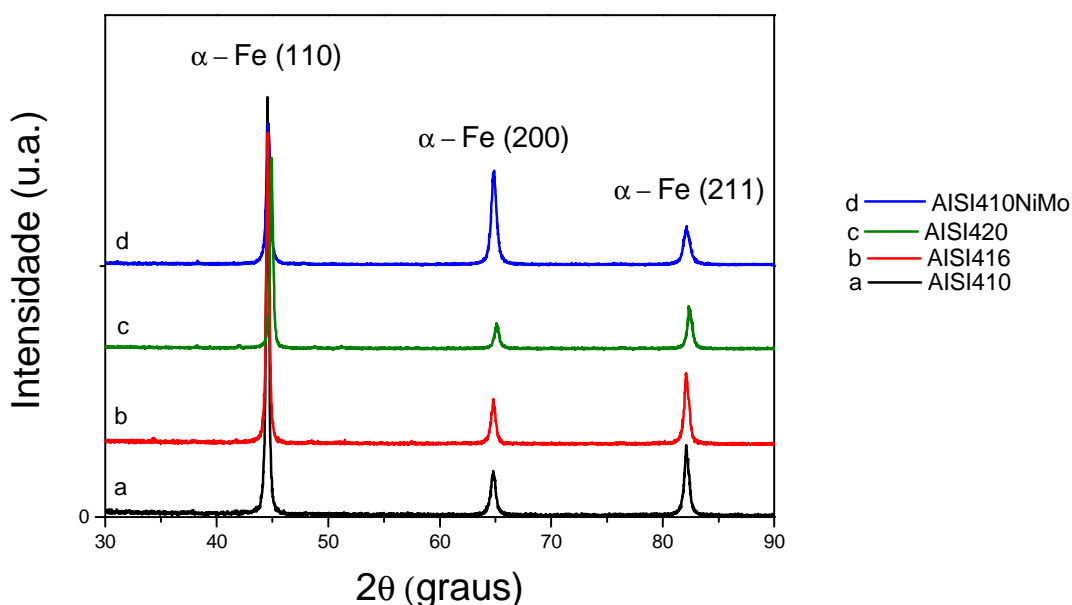


FIGURA 9 - Análise DRX das amostra conforme recebidas do fabricante, exceto AISI410NiMo que foi conformado.

A caracterização por espectrometria de fluorescência de raios X em equipamento Panalytical, modelo Axios Max, com tubo de raios X de Rh (ródio) para análise química semi-quantitativa, sensível aos elementos mais pesados que o flúor e presentes acima de 0,1 %, foi utilizada para confirmar os certificados de composição do fabricante (TABELA 1), revelando a existência dos elementos em quantidade muito parecida para todos os aços inoxidáveis martensíticos e dentro dos valores esperados por norma, conforme TABELA 3. Embora seja uma análise semi-quantitativa que possui certo caráter subjetivo e interpretativo com variações aceitáveis na ordem de $\pm 10\%$ nas concentrações indicadas, é possível constatar a proximidade dos valores em porcentagem de massa dos elementos, indicando que os aços estão dentro da norma e respeitam a nomenclatura AISI.

TABELA 3 - Composição química obtidas por medidas de fluorescência de raios X.

Amostras	Composição Química (% em massa)								
	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	Al	Na
AISI 410	0,5	0,6	12,8			< 0,1	0,1	0,1	0,3
AISI 416	0,4	0,8	13,5			< 0,1	0,3	0,1	0,3
AISI 420	0,4	0,4	12,2			< 0,1	0,1	0,1	0,4
AISI 410 NiMo	0,5	0,6	12,7	4,2	0,5	< 0,1	0,2	0,3	0,4

Os quatro tipos de aço inoxidáveis martensíticos utilizados neste trabalho, foram submetidos a medição de microdureza Vickers, na condição de fornecimento, realizadas utilizando o equipamento Shimadzu HMV-2T, com carga de 2,942 N (0,300 kg) e tempo carregamento de 15 s, num total de 5 medições de topo e transversal espaçadas de 2 mm entre duas medições consecutivas. Nas amostras do aço AISI 410NiMo não foi possível realizar medições de topo devido ao seu formato geométrico já descrito anteriormente. Os resultados obtidos são apresentados nas FIGURAS 10 e 11.

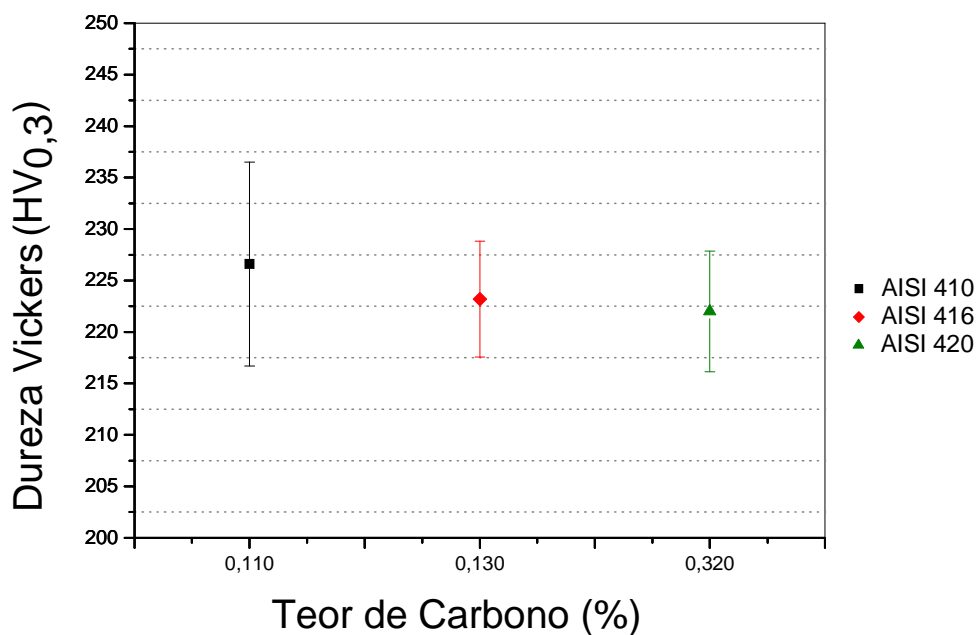


FIGURA 10 - Medições de microdureza de topo das amostras no estado de recebimento.

Os valores de dureza estão muito próximos (FIGURA 11), entretanto para aço AISI 410NiMo o valor está elevado devido aos processos de fabricação da vareta de soldagem ter encruado o material, pois estas medições foram realizadas antes da conformação (FIGURA 8), descrita anteriormente para melhor área de caracterização.

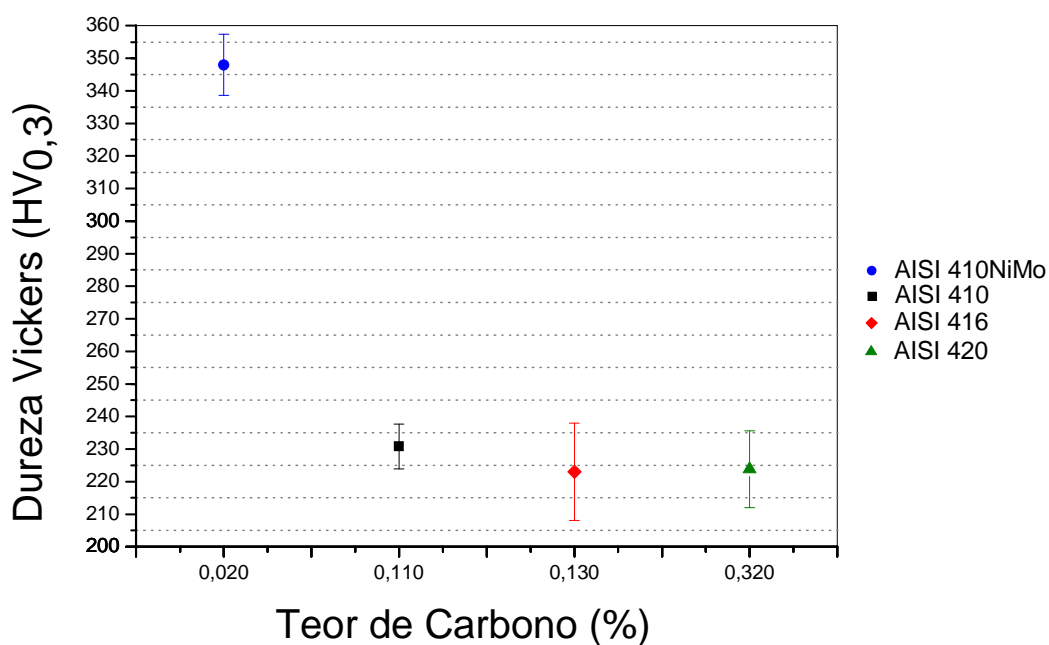


FIGURA 11 - Medições de microdureza na seção transversal das amostras no estado de recebimento.

A microestrutura das amostras no estado de recebimento também foi analisada por microscopia ótica. O ataque químico utilizado para revelar a microestrutura foi o reagente Marble, especificado pela ASM [39], como sendo uma solução com 6,4 g de CuSO_4 (sulfato de cobre), 20 ml de HCl (ácido clorídrico) e 20 ml de H_2O (água destilada), utilizada em temperatura ambiente para tempos de ataque de até 10 s. A microestrutura revelada foi analisada por microscopia ótica com aumento máximo de 1000 x, as microestruturas das amostras no estado de recebimento são apresentadas na FIGURA 12, confirmado novamente os resultados esperados, uma estrutura ferrítica, com precipitados de carboneto de cromo. No caso do AISI 416 observa-se também a presença de sulfetos, como esperado para um aço de fácil usinagem. No AISI 410NiMo (FIGURA 12 b), pode-se observar uma orientação preferencial da microestrutura, indicando possível trabalho a frio, visto a que neste caso a quantidade esperada de carbeto é muito baixa.

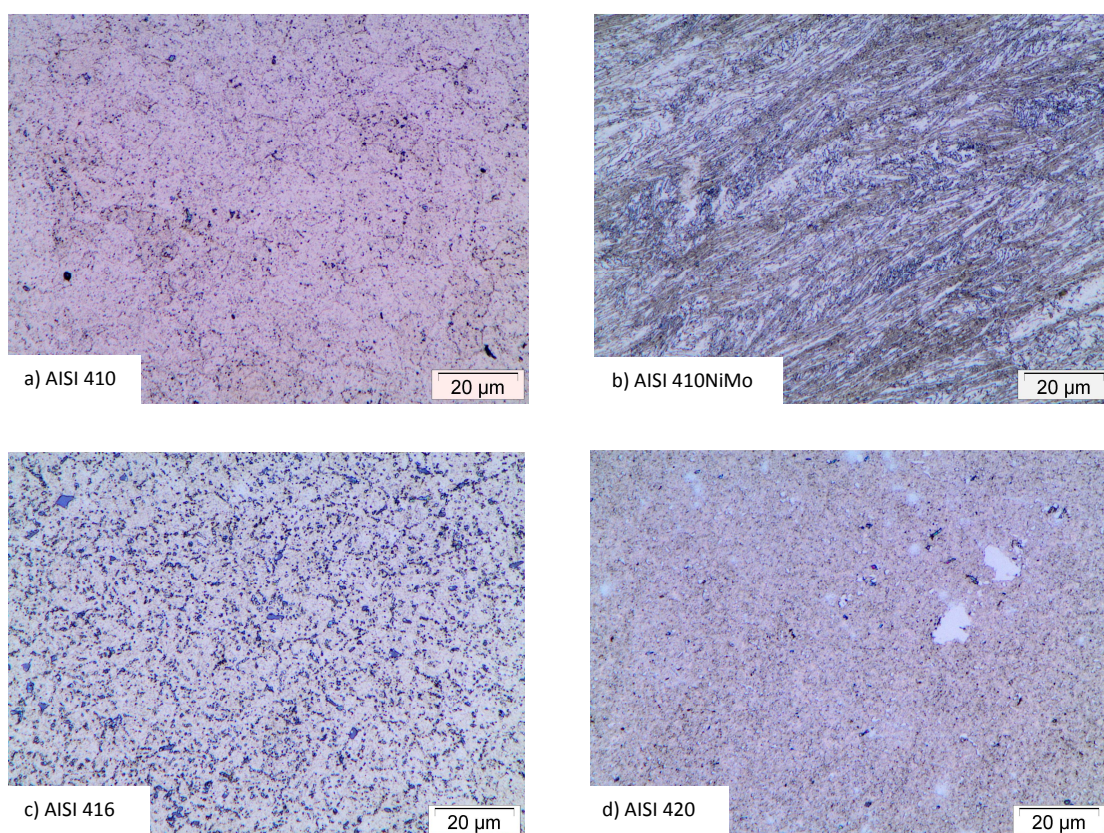
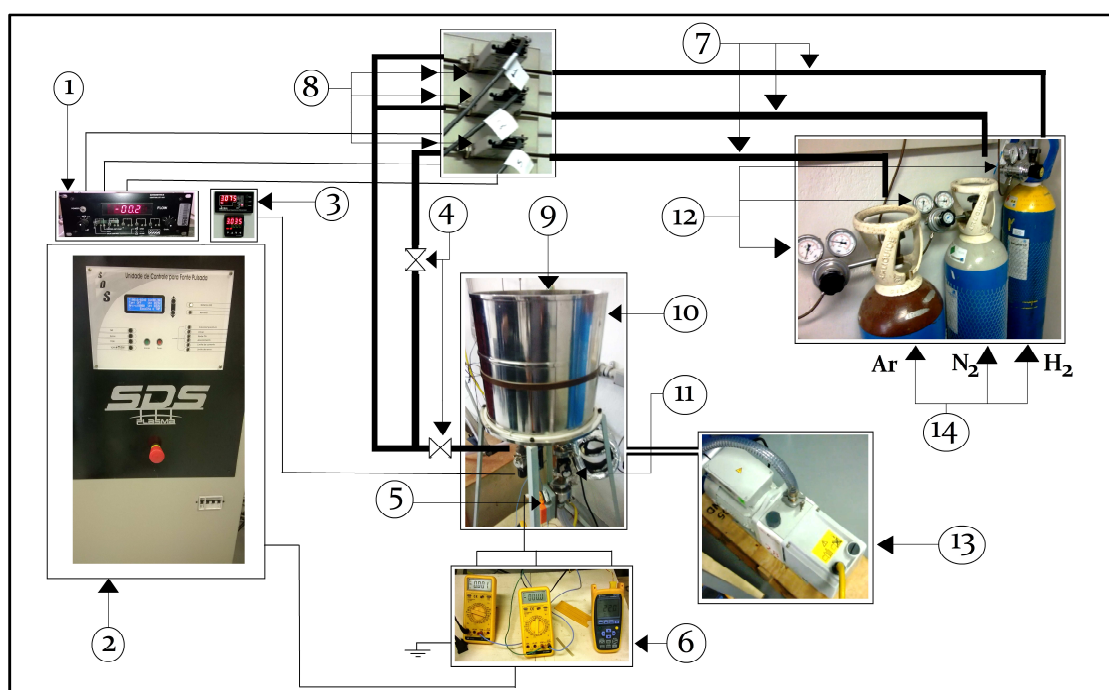


FIGURA 12 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, no estado recozido, exceto AISI410NiMo que foi conformado, com aumento de 1000x.

3.2 APARATO E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA O TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO

3.2.1 Descritivos do reator utilizado para os tratamentos

O reator de plasma e todo o sistema para a realização do processo de nitretação por plasma (FIGURA 13) que foi utilizado para os experimentos deste trabalho foram disponibilizados pelo Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP), vinculado ao Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A descrição de todo aparato experimental se faz utilizando o esquema da FIGURA 13.



- | | |
|---|--|
| 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 13 - Esquema do aparato experimental.

O reator é constituído de uma câmara de vácuo cilíndrica construída em aço inoxidável (item 10 da FIGURA 13) de 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro, que contém um orifício de formato circular com aproximadamente 50 mm de diâmetro (uma janela, item 9), localizada sobre a tampa superior, possibilitando a observação da descarga elétrica (luminescência) e das amostras situadas no interior da câmara. A câmara permanece hermeticamente vedada (durante tratamento) através de anéis de silicone, posicionados entre o cilindro e a tampa superior e inferior. O sistema é evacuado até uma pressão residual de 1,33 Pa (10^{-2} Torr), utilizando uma bomba mecânica de duplo estágio (item 13) da marca Edwards com capacidade de vazão de $33 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

A pressão da câmara de vácuo e num pequeno comprimento da linha de gás situado entre a câmara e a primeira válvula (item 4), é medida por meio de um manômetro capacitivo (item 5) da marca MKS série 600 com faixa de medição de 0 a $1,33 \times 10^3$ Pa (0 a 10 Torr), sendo a leitura da pressão efetuada através de um display digital MKS (item 3), modelo PDR2000. O ajuste e controle de pressão é realizado por meio de uma válvula borboleta automatizada (item 11), posicionada na saída da câmara e início da linha da bomba de vácuo,

A linha (tubulação) de alimentação de gases é construída em tubos de cobre (item 7), com 6,35 mm de diâmetro, e as conexões são de latão, hermeticamente selados por deformação. O controle do fluxo dos gases é realizado por três fluxímetros mássicos (item 8) marca Edwards modelo 825 série B, com capacidade máxima de fluxo de 500 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), ou seja, $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, nas condições normais de pressão e temperatura (CNTP). O controle e alimentação destes fluxímetros é realizado através de um controlador de fluxímetros (item 1) marca Edwards tipo 1605.

A alimentação dos gases utilizados foi feita por meio das garrafas (item 14) de Hidrogênio, Argônio e Nitrogênio ultra-puros (pureza de 99,999 %), com os reguladores de pressão (item 12) de todas as garrafas ajustado em 3 kgf cm^{-2} .

O plasma foi gerado utilizando uma fonte de tensão pulsada (item 2), da marca SDS Plasma, e frequência de 4,2 kHz, com período de pulso ($t_{\text{ON+OFF}}$) de 240 μs , o tempo de pulso ligado (t_{ON}) podendo variar no intervalo entre 10 e 230 μs , este

está associado a potência fornecida pela fonte, a tensão de pico (pulso) pode ser variada entre 400 e 700 V.

A aquisição de dados ocorreu através da medição dos parâmetros da descarga e foi realizada por multímetros (item 6) marca Minipa modelo ET2045 e ET2700 (respectivamente medindo 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 inserido no suporte das amostras (o mais próximo possível da região de descarga) no interior da câmara (não visualizado no esquema da FIGURA 13). 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 um termômetro digital (item 6) da marca Minipa modelo MT-600.

3.2.2 Confeção das amostras para nitretação

Amostras cilíndricas com 9,5 mm de diâmetro e 5 mm de altura foram cortadas de barras comerciais dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 410, 416 e 420. As amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410NiMo foram conformadas em peças com dimensões de 5 mm x 10 mm x 2 mm a partir de uma vareta de soldagem com 3,2 mm de diâmetro e tratadas duas a duas. A principal diferença entre os aços AISI 410, 416 e 420 é o teor de carbono, fato que possibilita avaliar a influência deste elemento que se localiza nos interstícios da estrutura cristalina dos aços temperado. Em se tratando dos aços AISI 410 e AISI 410NiMo, apesar da diferença no teor de carbono, respectivamente 0,11 e 0,02, considera-se que também a diferença nos teores dos elementos de liga Ni e Mo, de maneira que também pode-se avaliar a influência de elementos de liga substitucionais na rede cristalina do material.

A austenitização de todas as amostras ocorreu nas temperaturas máximas, indicadas pela ASM conforme TABELA 4, para cada tipo de aço inoxidável martensítico com objetivo de obter a máxima homogeneização dos mesmos, permaneceram nas respectivas temperaturas de austenitização por um período de 0,5 h e de acordo com as especificações sofreram o tratamento de têmpera.

Tabela 4 - Temperatura de austenitização para aços inoxidáveis martensíticos estudados conforme ASM e SFSA.

Tipo	Austenitização		Temperatura de Revenimento (°C)		Limite de Resistência à Tração (Mpa)	Dureza (HRC, ^(a) HBW)
	Temperatura (°C)	Meio para Têmpera	mín.	máx.		
410	925-1010	Ar ou Óleo	565	605	760-965	25-31
			205	370	1105-1515	38-47
416	925-1010	Óleo	565	605	760-965	25-31
			230	370	1105-1515	35-45
420	980-1065	Ar ou Óleo	205	370	1550-1930	48-56
CA-6NM	1038-1066	Ar ou Óleo	593	621	760-830	27 ^(a)

Os aços AISI 410, 410NiMo e 420 foram resfriados ao ar e o aço AISI 416 foi resfriado ao óleo. Embora não tenha sido encontrada recomendação para o tratamento de austenitização e têmpera do aço AISI 410NiMo, este foi tratado conforme indicações para o aço CA6NM devido a sua similaridade de composição, ver TABELA 5. Para este aço o tratamento térmico foi realizado conforme recomendação da *Steel Founder's Society of America – SFSA* [40], TABELA 4. Após a têmpera todas as amostras foram lixadas e polidas com uma suspensão de alumina Al₂O₃ de granulometria de 1 µm. Após o polimento as amostras foram submetidas a banho ultrassônico em álcool etílico para limpeza antes de serem armazenadas.

TABELA 5 - Comparativo entre a composição química dos aços CA6NM (conforme SFSA) e AISI 410NiMo (conforme certificado do fornecedor).

Amostras	Composição Química (% em massa)							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S
CA6NM	0,060	1,00	1,00	11,5-14,0	3,5-4,5	0,4-1,0		0,030
AISI 410NiMo	0,020	0,38	0,66	11,9	4,5	0,40	0,02	0,001

O processo de tratamento térmico de austenitização e têmpera, tem por objetivo a dissolução dos carbonetos e obtenção da estrutura martensítica com o Cr em solução sólida, a micrografia das amostras pode ser observada na FIGURA 14.

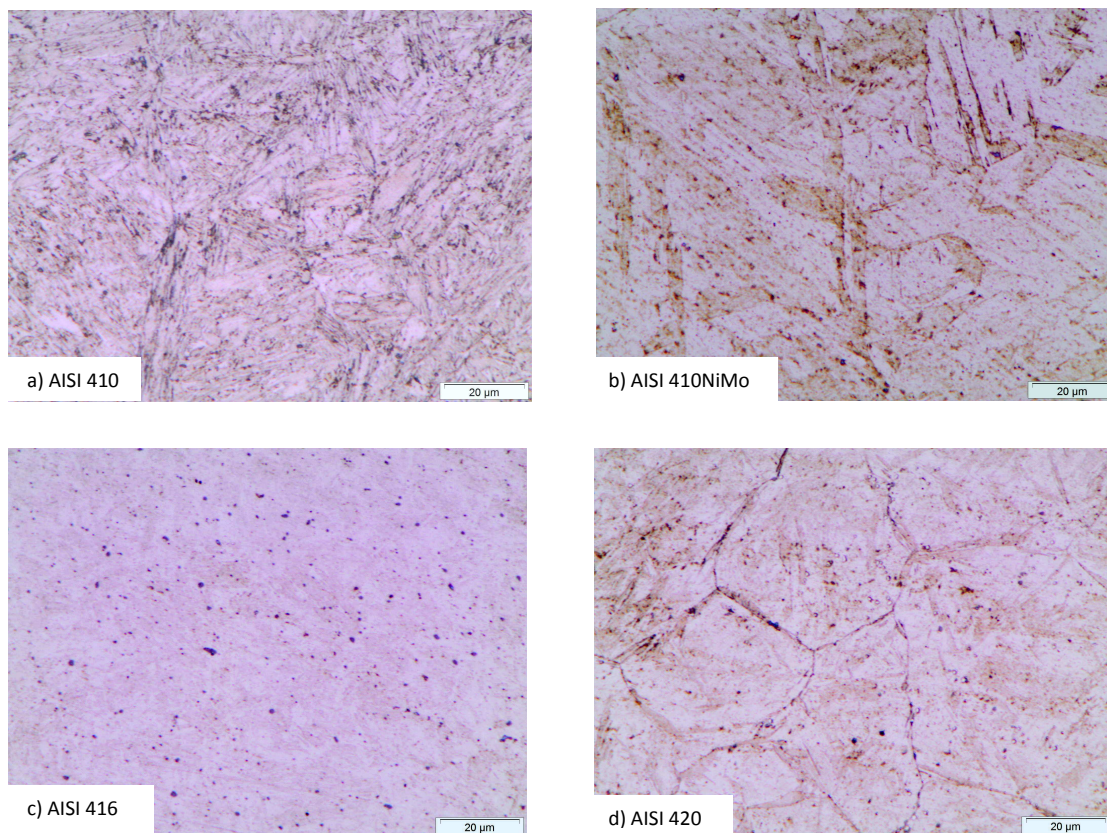


FIGURA 14 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, após tratamento térmico de têmpera, com aumento de 1000x.

O carbono está em solução sólida intersticial na matriz do ferro, esta localização resulta em distorção na rede cristalina e conseqüente aumento de tensão da rede, fato que ocasiona o aumento na dureza do material e assim com o aumento do teor de carbono há aumento na dureza conforme esperado, ver FIGURA 15.

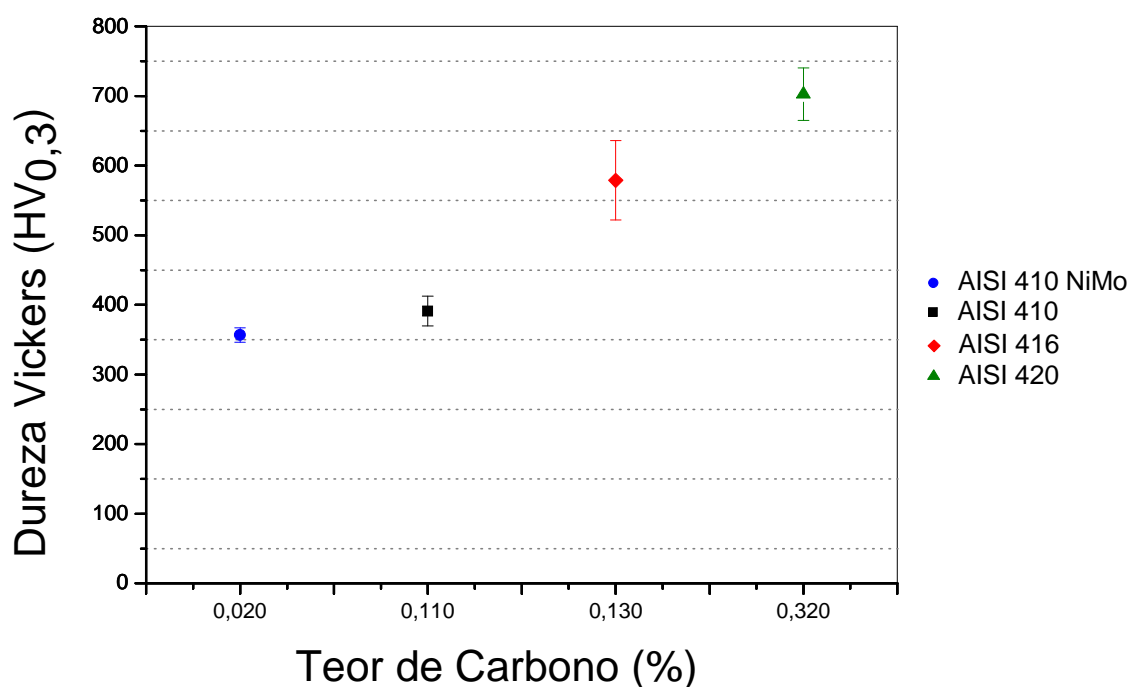


FIGURA 15 - Medições de microdureza de topo nas amostras temperadas

A fim de evitar a contaminação das amostras, estas foram novamente limpas em banho ultrassônico com álcool etílico e secas em algodão antes de serem submetidos ao tratamento de nitretação por plasma. A limpeza apropriada é particularmente importante, pois resíduos contendo carbono podem causar cementação e outras impurezas contendo oxigênio podem causar formação de óxidos e impedir ou retardar o processo de nitretação [34], este efeito é ainda mais marcante no caso dos tratamentos a baixa temperatura dos aços inoxidáveis devido a maior estabilidade dos óxidos.

O gráfico de DRX (difratograma) relacionado às amostras após passarem pelo processo de têmpera, antes de serem inseridas na câmara para nitretação por plasma, é apresentado na FIGURA 16.

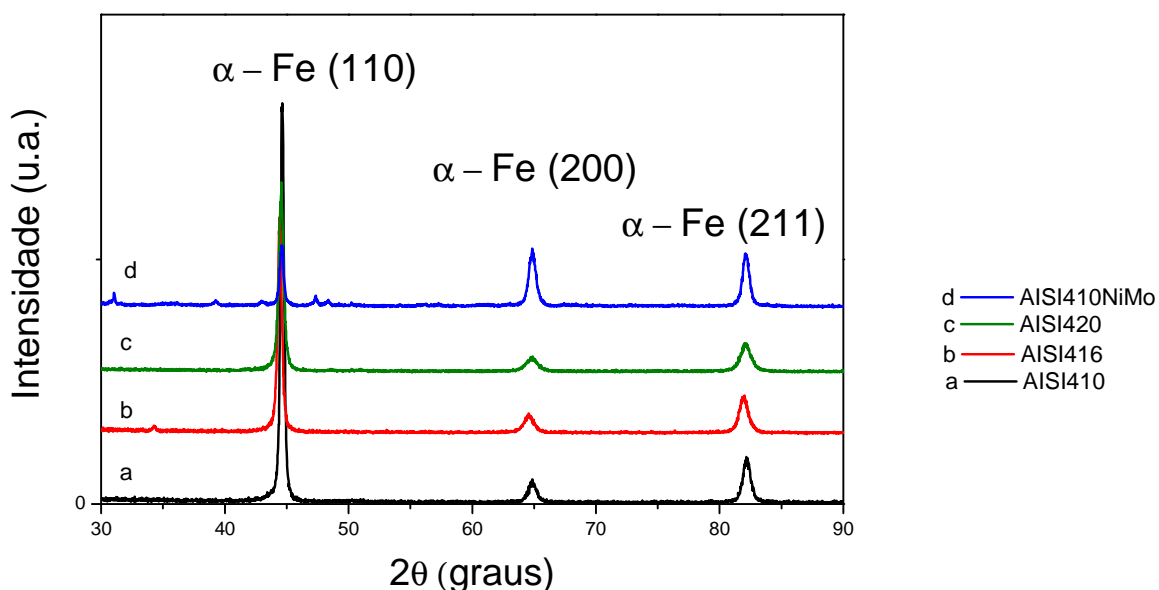


FIGURA 16 - Análise DRX das amostra após o processo de têmpera.

3.2.3 Tratamentos de nitretação por plasma

Uma amostra de cada tipo de aço inoxidável martensítico foi inserida na câmara e colocadas em disposição simétrica no suporte de amostras que atuou como cátodo na descarga luminescente. As amostras foram simultaneamente nitretadas e revenidas através do processamento por plasma. A descarga luminescente foi gerada utilizando uma fonte de tensão DC pulsada, com forma de onda quadrada, e freqüência de 4,2 kHz com tensão de pico de fixa em 700 V. A temperatura de tratamento foi medida através de um termopar do tipo K inserido a uma profundidade de 8 mm no centro do suporte das amostras. O controle de temperatura foi realizado pelo ajuste do t_{ON} , fração do período da fonte em que o pulso permanece ativo. A composição da mistura gasosa e seu fluxo foram fixados em 70 %N₂ + 20 %H₂ + 10 %Ar e $3,33 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$, respectivamente, valores derivados de experimentos prévios no laboratório. A pressão foi fixada em 3 Torr para todos os tratamentos.

Após introduzir as amostras na câmara foi realizado vácuo até uma pressão residual de 10^{-2} Torr. Antes do início da nitretação as amostras foram limpas em

plasma (*sputter cleaning*) em temperatura de 300 °C durante 0,5 h, utilizando uma mistura gasosa com 80 %H₂ + 20 %Ar em pressão de 3 Torr e fluxo de $3,33 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$. Para o estudo da influência da temperatura de tratamento, os tratamentos de nitretação foram realizados em temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500 °C, com tempo de tratamento fixo de 4 h. Para o estudo da influência do tempo de tratamento, os tratamentos de nitretação foram realizados em temperatura fixa de 350°C, com tempos de tratamento fixo de 4, 8, 12 e 16 h.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Análise das fases presentes na superfície tratada

Com objetivo de caracterizar as fases formadas na superfície durante a nitretação, foi utilizada a técnica de difração por raios-X (DRX) na configuração Bragg-Brentano usando radiação CuK α , com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. O equipamento utilizado foi o difratômetro Shimadzu XDR 7000, as medidas foram realizadas no intervalo de 30 à 90°(2 θ), com velocidade de varredura de 1°/min.

3.3.2 Medidas de dureza

A medição de microdureza foi realizada utilizando-se um indentador Vickers. O equipamento utilizado foi um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-2T, este aparelho possui escala micrométrica para movimentação horizontal em coordenadas X-Y e lentes objetivas para medida das diagonais da indentação com ampliação de 10 e 40x, esta última foi utilizada associada a uma ocular de 10x, resultando em uma ampliação de 400x. Para cada amostra foram realizadas 5 medições espaçadas entre si de 2 mm (com a finalidade de evitar distorções e possíveis interferências, conforme a norma ASTM E 384), com aplicação de uma carga de 0,300 kg durante 15 s para cada medição. As medidas foram realizadas no topo (superfície tratada) e também na seção transversal das amostras seccionadas (dureza do núcleo da peça). Conforme análise mais detalhada no tópico dos resultados a variação da dureza do núcleo é esperada porque o revenimento ocorre ao mesmo tempo que o tratamento termoquímico.

3.3.2.1 Medida de dureza para camadas tratadas finas

A realização da medição de dureza de topo nas camadas finas (direção perpendicular a espessura da camada), acarreta na necessidade de se levar em conta a profundidade de penetração do indentador, pois esta pode ser da ordem de grandeza da espessura da camada. Neste caso o valor de dureza é representativo do conjunto camada-substrato e não representa somente a camada de interesse. A fim de que a dureza seja representativa da camada, a literatura sugere que a profundidade da indentação não ultrapasse o valor de 10-20% da espessura da camada [41]

A partir da medição da dureza das camadas através da técnica Vickers, pode-se obter a profundidade aproximada de penetração do indentador de diamante, visto que sua geometria é bem definida, para tanto através da equação 1, obtém-se o valor de d :

$$VHN = \frac{2F}{d^2} \sin \frac{136^\circ}{2} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad eq. 1$$

Onde VHN é o número da dureza Vickers, F é o carga aplicada e d é a média da diagonal da indentação, dada pela equação 2.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad eq. 2$$

Da geometria do indentador de diamante, pode-se calcular a profundidade de penetração (t), que está relacionada com d pela equação 3 [41]:

$$d_v = 7t \quad eq. 3$$

Assim ao se obter a profundidade de indentação pode-se compará-la com a espessura da camada tratada, então avaliar e interpretar de maneira mais adequada os valores de dureza medidos. Optou-se por realizar estas medições nas amostras do tratamento realizado em temperatura de 300 °C, que apresenta as menores espessuras da camada tratada.

3.3.3 Análise metalográfica

Para análise metalográfica as amostras foram cortadas transversalmente com disco de diamante em baixa rotação, para evitar danos na camada nitretada, a fim de realizar a preparação metalográfica. Uma das partes resultantes do corte foi embutida em baquelite utilizando a resina apropriada para retenção de borda com objetivo de reduzir o arredondamento das bordas ao realizar o processo de lixamento e polimento. Após o embutimento foi realizado o lixamento das amostras com lixas de carbetto de silício (SiC) nas granulometrias entre 220 e 1200, e então o polimento, utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com partículas de 1 μm . Por fim, as amostras foram submetidas a ataque químico realizado com o reagente Marble (6,4g $CuSO_4$ + 20ml HCl + 20ml H_2O) [39] e a microestrutura da camada tratada foi analisada utilizando um microscópio ótico Olympus BX51M com ampliação de até 1000 vezes e o tratamento das imagens se deu através do uso do software Image-Pro Plus. O resultado pode ser observado e será analisado nas seções seguinte.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISES DOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

4.1.1 Análise metalográfica

As micrografias das seções transversais das amostras dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 410, 410NiMo, 416 e 420, tratadas nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500 $^{\circ}C$, são apresentadas nas FIGURAS 17 à 21. Nas superfícies tratadas, parte superior das micrografias, próxima à baquelite (região preta), observa-se uma camada com microestrutura diferente daquela do núcleo do material, embora nas temperaturas de 300 e 350 $^{\circ}C$ (FIGURAS 17 e 18, respectivamente) a camada nitretada seja menos espessa dificultando a observação.

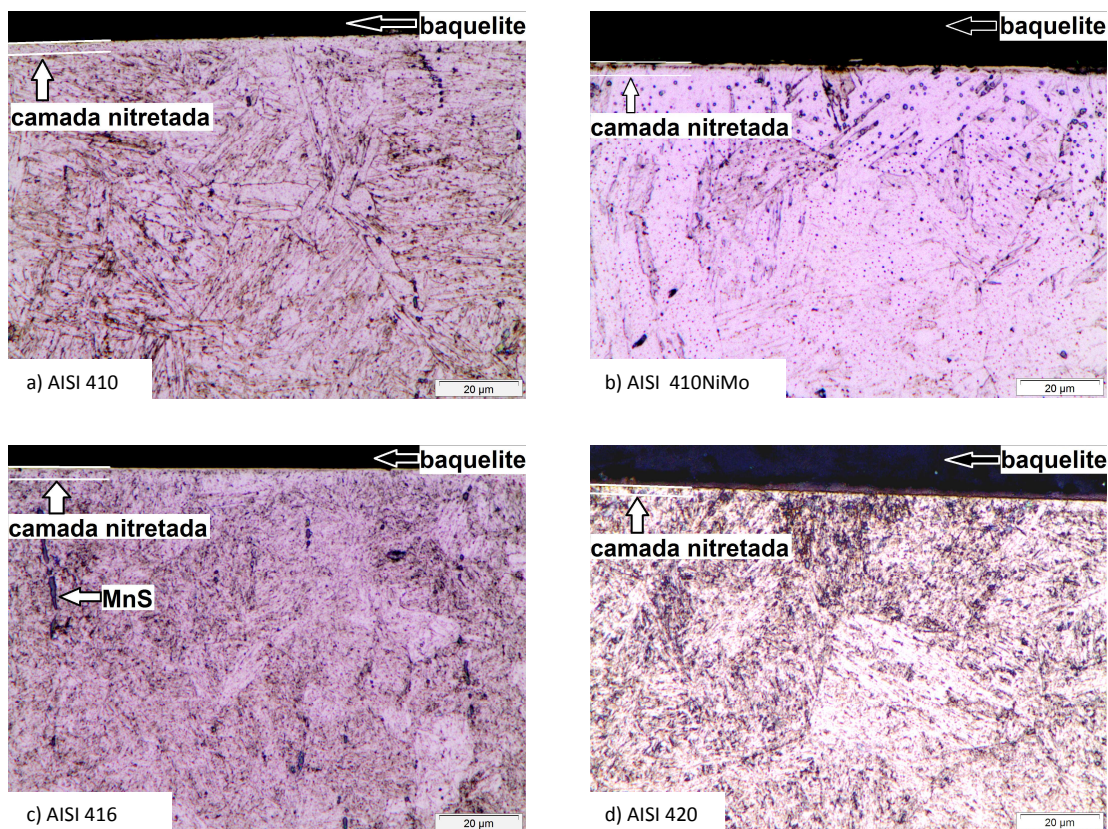


FIGURA 17 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 300 °C, com aumento de 1000x.

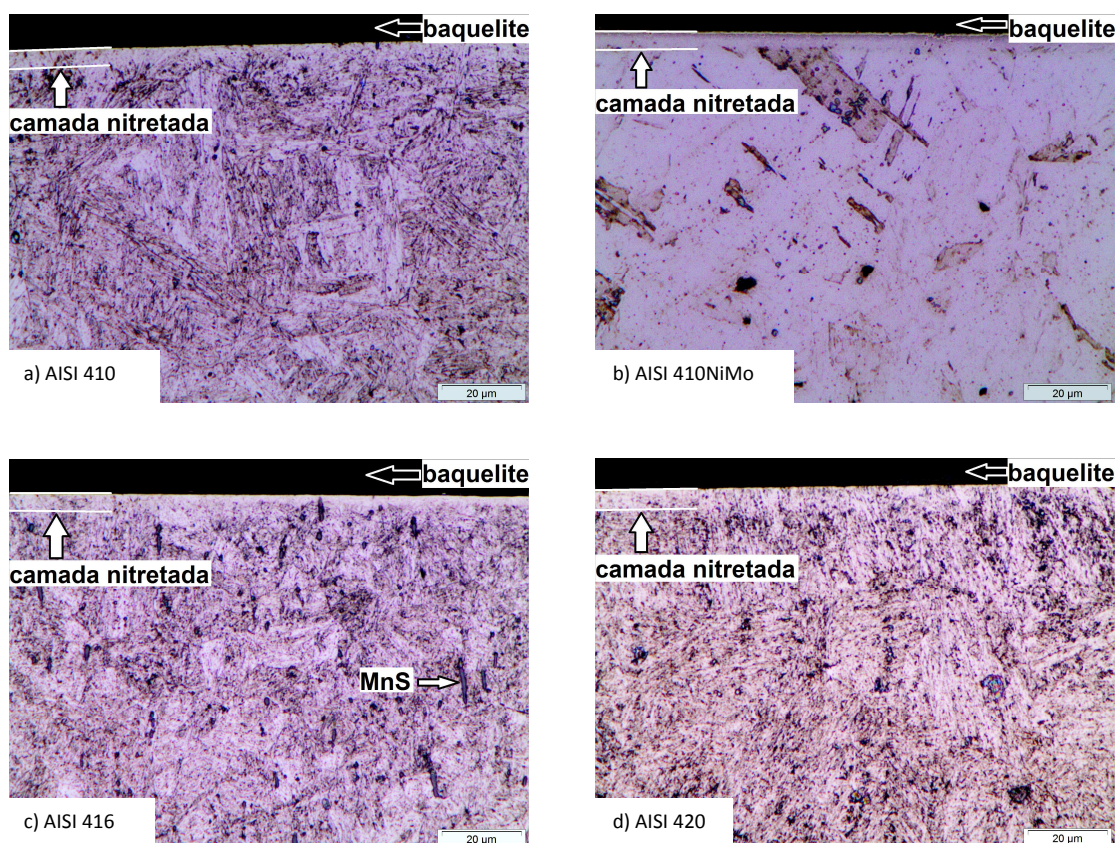


FIGURA 18 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 350 °C, com aumento de 1000x.

As camadas nitretadas tornam-se mais espessa à medida que há o aumento da temperatura de tratamento, também é possível notar que a microestrutura da camada tratada também é modificada com a temperatura, apresentando aspecto "branco" para temperaturas até 400 °C (FIGURAS 17 à 19) e apresentando regiões com um aspecto mais escuro que aumentam gradualmente para as temperaturas de 450 e 500 °C (FIGURAS 20 e 21). Estas regiões mais escuras são atribuídas ao fenômeno da sensitização (redução localizada da resistência à corrosão) da camada nitretada devido a precipitação de CrN (nitreto de cromo), fato que ocorre predominantemente em alta temperatura. Quando analisadas cuidadosamente, pode-se observar uma leve sensitização nos contornos de grãos já em temperatura de 400 °C. Esta evolução qualitativa da microestrutura pode ser observada em todos os aços.

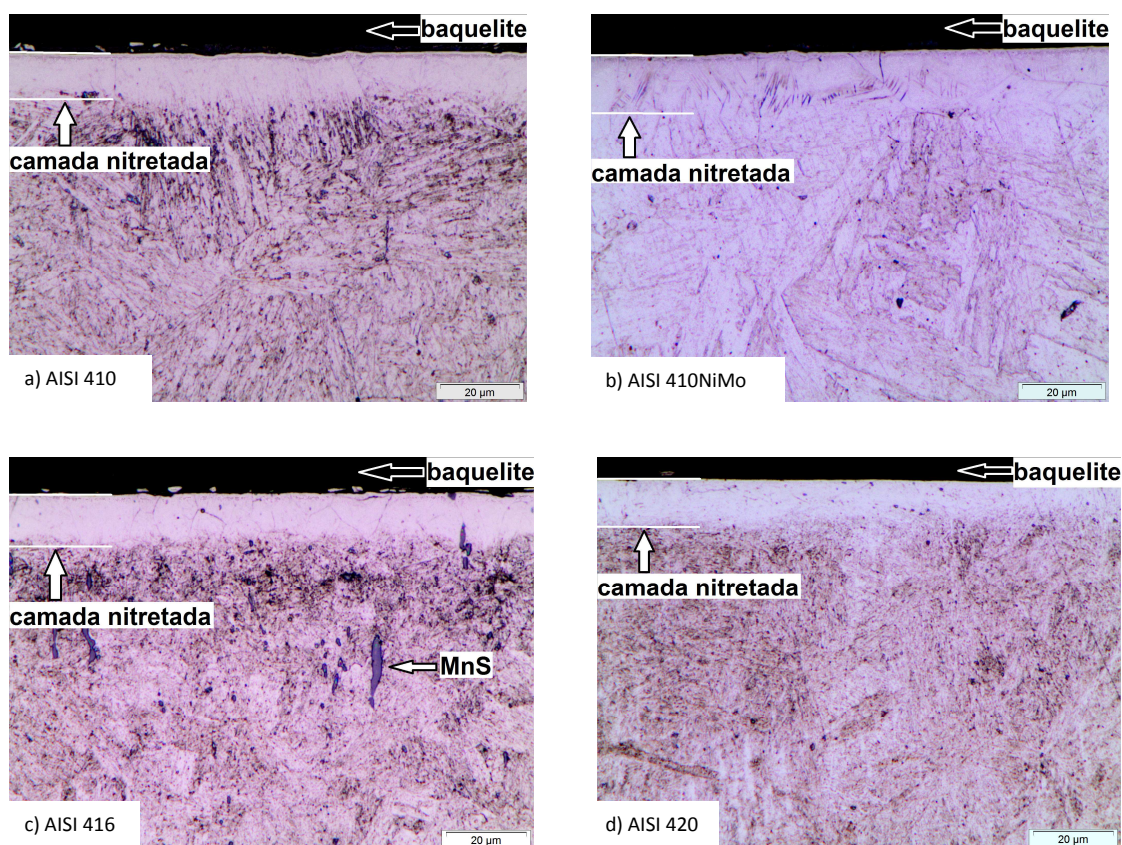


FIGURA 19 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 400 °C, com aumento de 1000x.

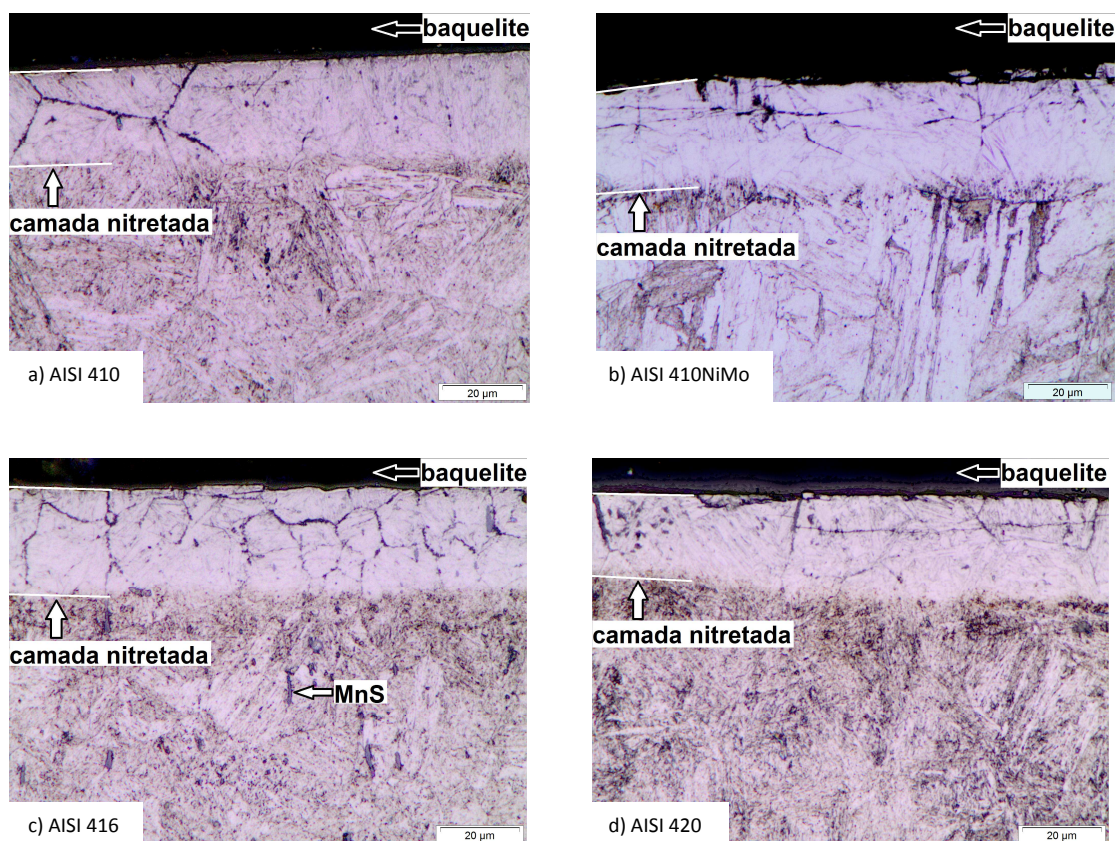


FIGURA 20 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 450 °C, com aumento de 1000x.

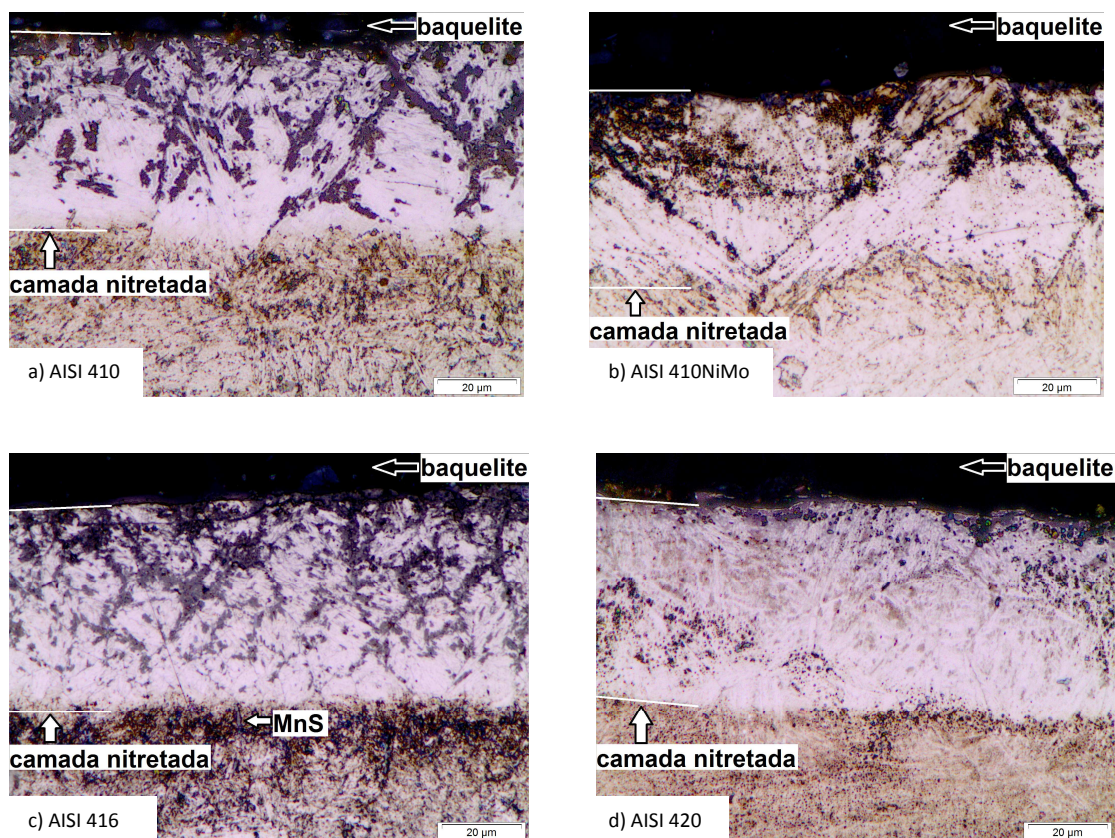


FIGURA 21 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados à 500 °C, com aumento de 1000x.

Como o aço inoxidável AISI 416 é um aço de fácil usinagem devido a presença de sulfeto de manganês em sua microestrutura, observa-se regiões cinzas atribuídas as inclusões deste sulfeto no interior do material nas micrografias deste aço (FIGURAS 17 à 21 (c)).

As micrografias da seção transversal das amostras dos aços AISI 410, 410NiMo, 416 e 420, tratadas em temperatura de 450 °C estão rerepresentadas na FIGURA 22 em uma outra ampliação para fácil visualização e comparação. Esta temperatura foi escolhida devido à facilidade em se diferenciar o grau de sensitização entre os diferentes aços. Claramente os aços AISI 410 e 416 sofreram maior sensitização do que os aços AISI 410NiMo e 420. Comparando os aços AISI 410NiMo e 420 é possível notar que o primeiro está menos sensitizado do que o segundo, baseado no fato de que a microestrutura da camada nitretada é mais difícil de ser atacada quimicamente. Embora esta suposição não pareça ser óbvia, a mesma está de acordo com os difratogramas de DRX e com as medições de dureza que serão comentados na seção seguinte.

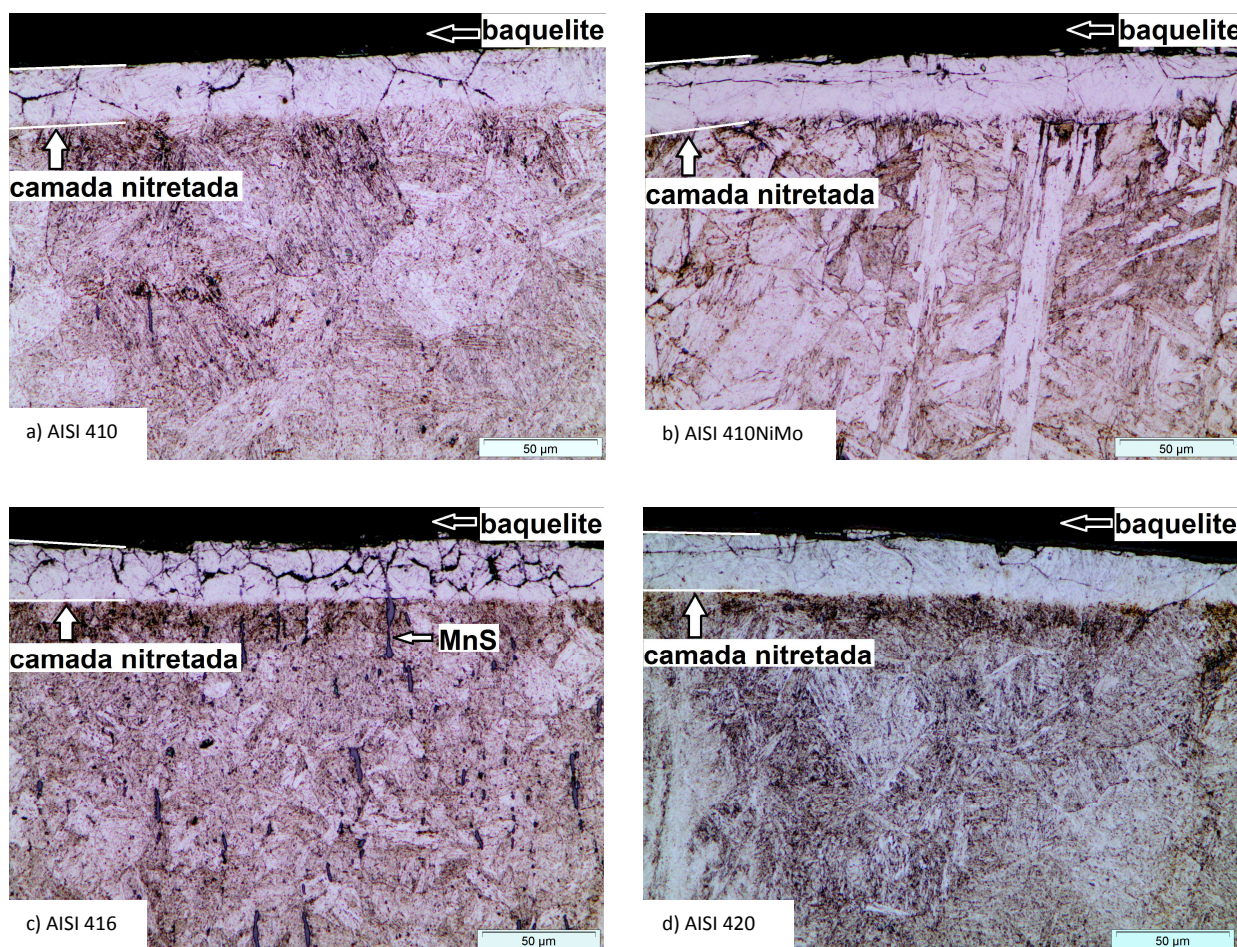


FIGURA 22 - Microestrutura dos aços a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416; d) AISI 420, nitretados em 450 °C, com aumento de 500x.

4.1.2 Análise das fases formadas por DRX

Os difratogramas das camadas nitretadas dos diferentes aços e nas diferentes temperaturas estudadas estão apresentados nas FIGURAS 23 a 27. Para o tratamento de nitretação realizado em temperaturas de 300 e 350 °C, a superfície tratada é predominantemente composta das fases de nitreto ϵ -Fe₂₋₃N e martensita expandida por nitrogênio α'_N . Para os aços que apresentam diferentes teores de elementos de ligas intersticiais (AISI 410, 416 e 420), os padrões de DRX equivalentes são observados. No caso do AISI 416, um pico adicional de MnS é sempre observado. Diferentemente, os difratogramas com diferença significativa são obtidos quando a variação da composição é também devida à presença de átomos substitucionais como no caso do aço AISI 410NiMo, FIGURAS 23 e 24.

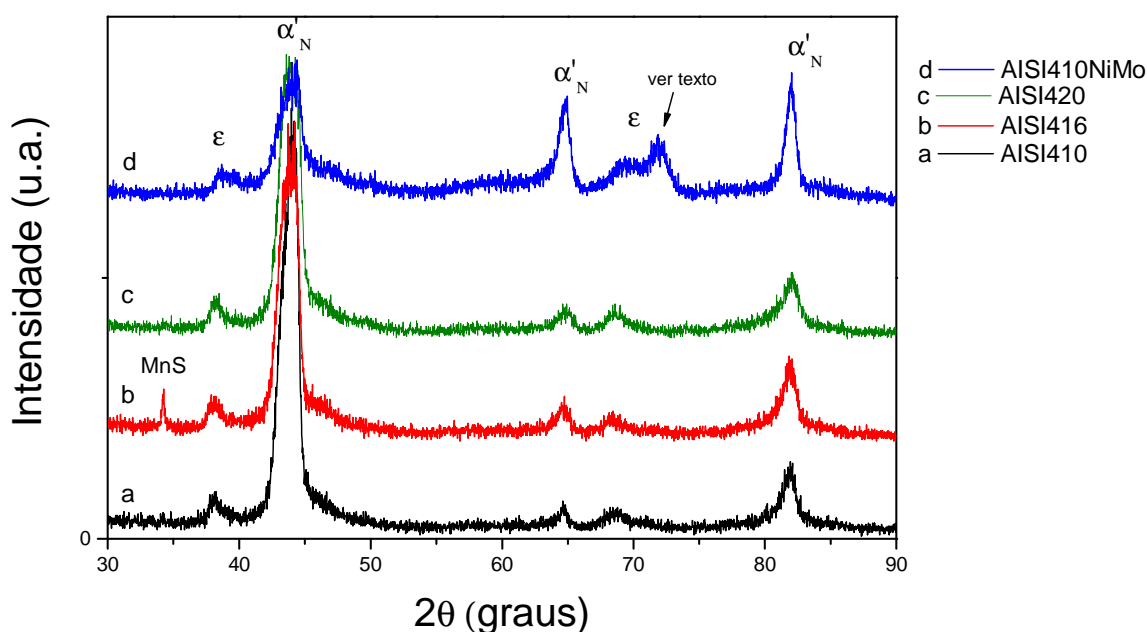


FIGURA 23 - Difratograma da superfície das amostras nitretadas à 300 °C

Analisando o difratograma da FIGURA 23, mais especificamente do aço AISI 410NiMo na localização do ângulo 2θ de aproximadamente 73 °, há um pico com algumas possibilidades de identificação, pois não foram encontrados dados na literatura que tratavam deste pico especificamente. Uma hipótese seria atribuir este

pico a formação do Fe_4N , levando em consideração o deslocamento do pico para maior ângulo em relação a um dos picos que identificam esta fase na posição do ângulo 2θ de aproximadamente 70° . Outra hipótese atribui este pico a formação da fase FeN que possui um pico de baixa intensidade coincidente com o ângulo 2θ em 70° . Embora a quantidade de nitrogênio necessite ser alta para a formação de FeN , ao analisar a evolução da fase com o aumento da temperatura mostrada no difratograma da FIGURA 24, ocorre a decomposição do FeN em Fe_2N o que é esperado para temperaturas acima de 320°C , conforme carta cristalográfica JCPDS- ICDD 50-1087. Podem haver outras possibilidades aqui não discutidas.

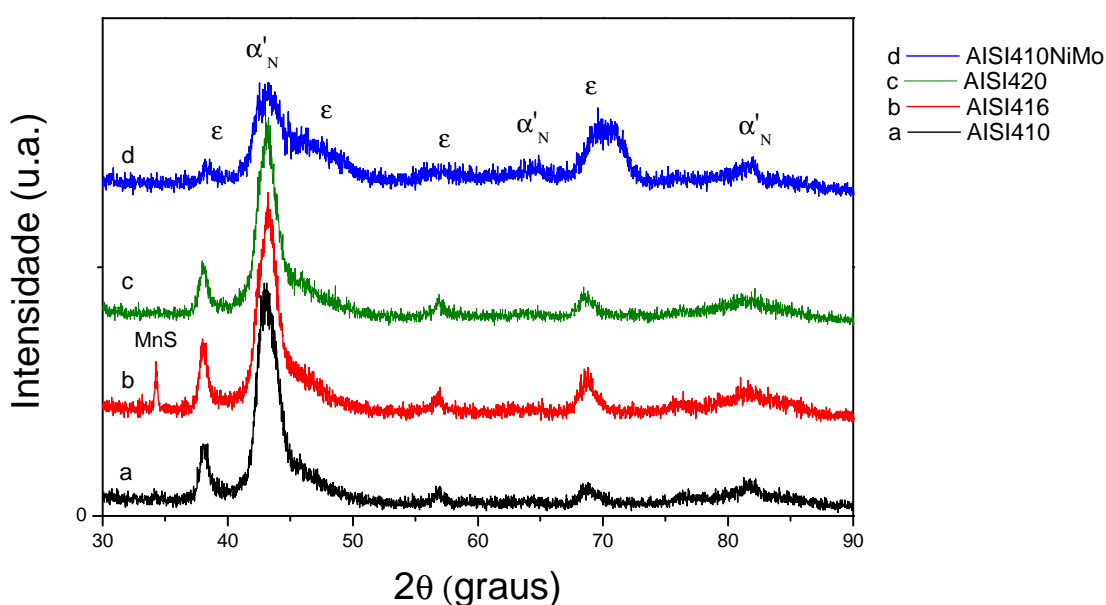


FIGURA 24 - Difratograma da superfície das amostras nitradas à 350°C

Nos tratamentos realizados na temperatura de 400 °C, além de existir a fase α'_N , a fase ϵ rica em N passa a ter picos mais intensos como observado no difratograma da FIGURA 25.

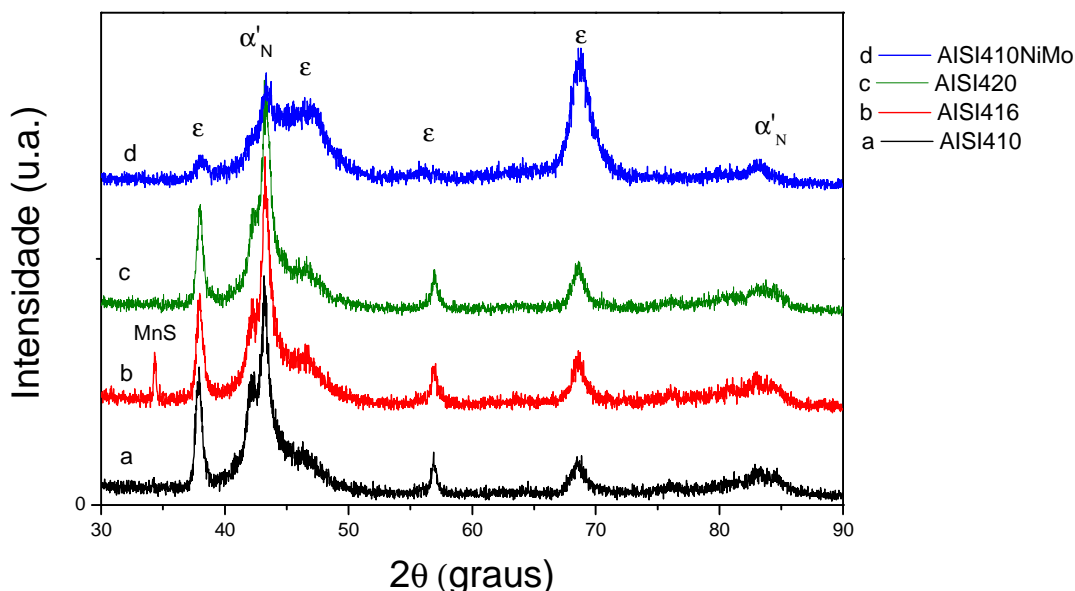


FIGURA 25 - Difratograma da superfície das amostras nitradas à 400 °C

Para as temperaturas de nitretação de 400 a 500 °C (FIGURAS 26 e 27), o pico de martensita expandida α'_N , em aproximadamente 65 graus (2θ), desaparece e um pico de CrN, relacionado a sensitização, pode ser observado, assim o pico de α'_N tem sua intensidade reduzida gradualmente com o aumento da temperatura. Aqui é importante notar que o pico de CrN é menos intenso para o aço AISI 410NiMo, em concordância com seu baixo grau de sensitização, como discutido na caracterização microestrutural (FIGURA 22), isto pode ser melhor observado na FIGURA 28, onde os difratogramas são apresentados com uma ampliação na área de interesse.

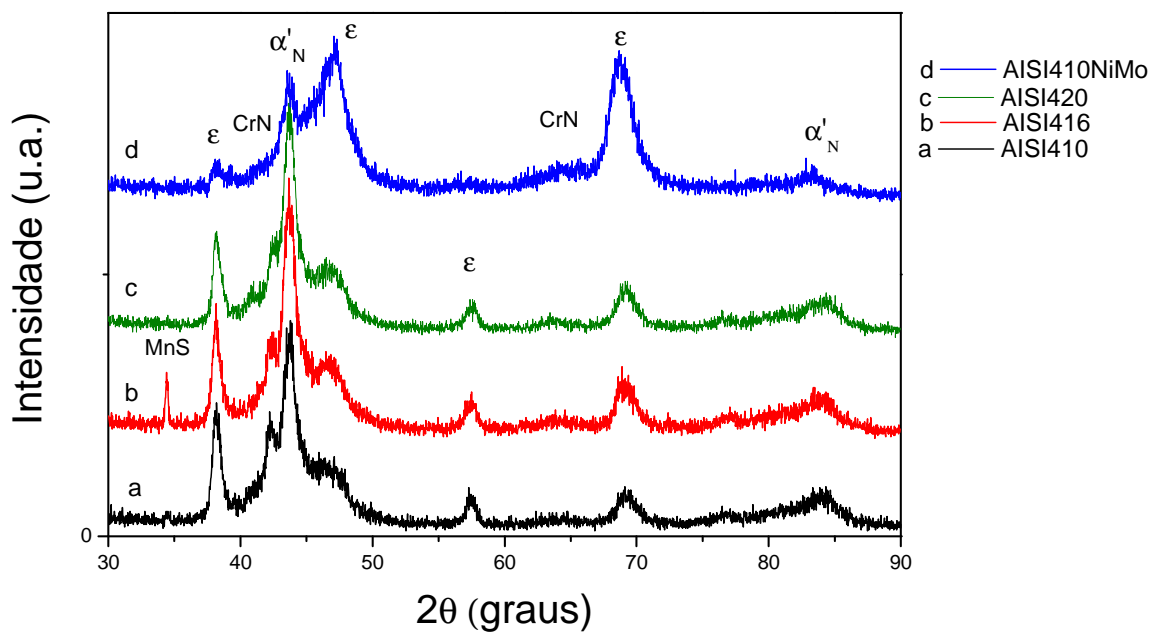


FIGURA 26 - Difratoograma da superfície das amostras nitradas à 450 °C

No difratograma da FIGURA 27, os picos de CrN aumentaram de intensidade enquanto que os picos de martensita expandida α'_N apresentam uma aparente estabilidade em intensidade, sendo a temperatura de 500 °C a máxima temperatura avaliada neste trabalho.

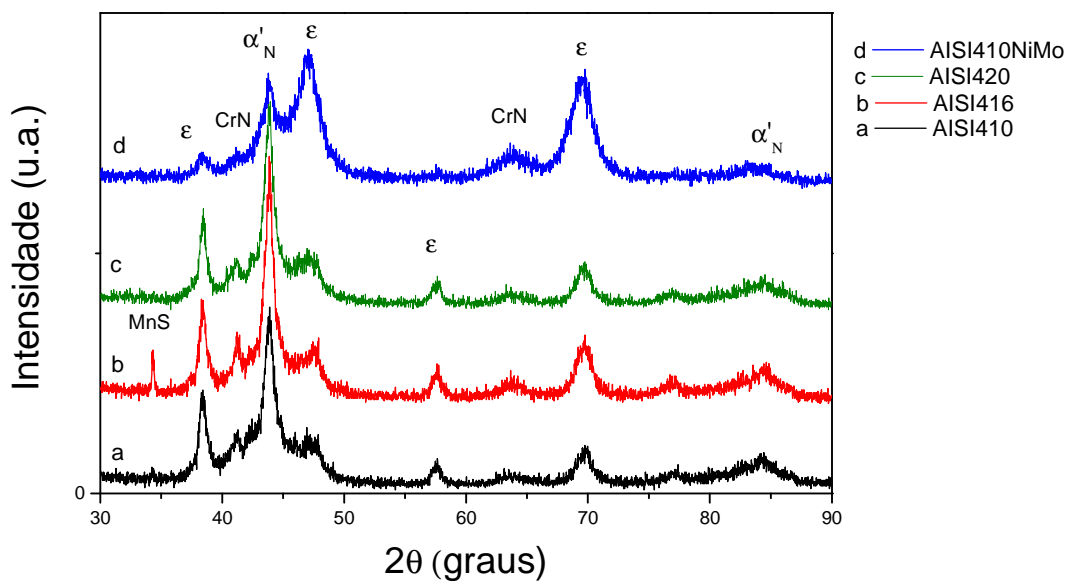


FIGURA 27 - Difratoograma da superfície das amostras nitradas à 500 °C

Para uma melhor comparação e visualização dos resultados, na FIGURA 28, os difratogramas de todos os aços são sobrepostos e apresentados em detalhes na região dos picos de maior intensidade.

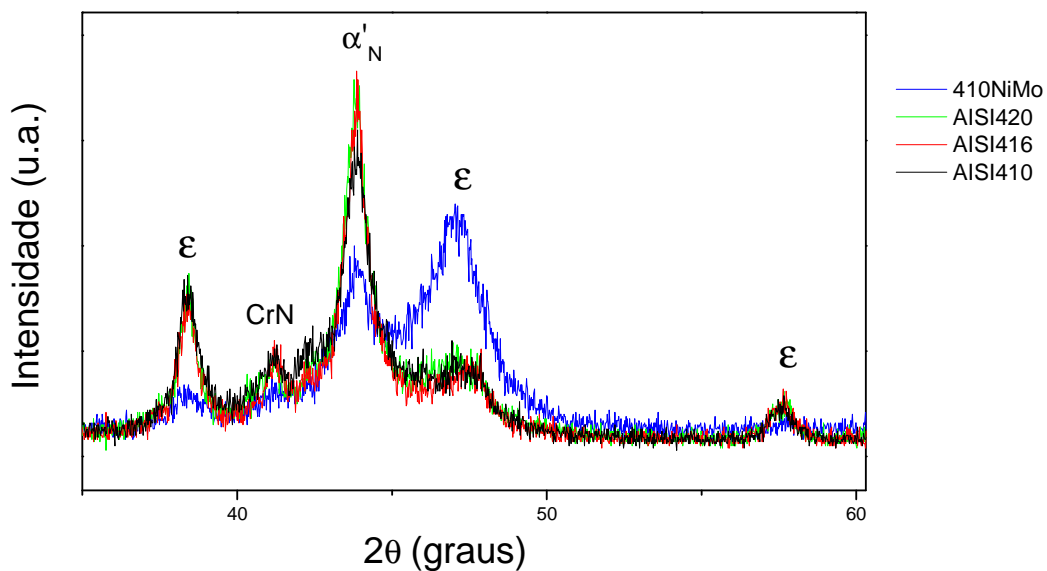


FIGURA 28 - Padrões de DRX das superfície das camadas em temperatura de 500 °C.

4.1.3 Análise da cinética de crescimento das camadas nitretadas a diferentes temperaturas

Um breve comentário e descrição matemática sobre a segunda lei de Fick e o comportamento do coeficiente de difusão (D), faz-se necessário para justificar a discussão a seguir, esta lei descreve o processo de difusão, neste caso o regime não-estacionário de difusão.

As condições do tratamento de nitretação realizadas neste estudo, fixando-se a temperatura e variando o tempo, estão de acordo com a segunda lei de Fick descrita pela seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad eq. (4)$$

Onde t é o tempo, C é a concentração do elemento, aqui o nitrogênio, x a distância e D é o coeficiente de difusão. Considerando o coeficiente de difusão do nitrogênio D_N independente da composição [21, 42]. A solução da equação 4 para a profundidade de difusão (fixando a espessura como um ponto com composição bem definida) terá a forma da equação 5, onde x pode ser por exemplo a espessura da camada tratada.:

$$x \propto \sqrt{D_N t} \quad eq. (5)$$

Sendo o coeficiente de difusão do nitrogênio dependente da temperatura, segundo a lei de Arrhenius (eq. 6)

$$D_N = D_0 \exp \left(-\frac{Q_d}{RT} \right) \quad eq. (6)$$

Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, Q_d é a energia de ativação para difusão do nitrogênio. Introduzindo a eq. 6 na eq. 5, podemos obter uma relação para a dependência da espessura da camada nitretada com a temperatura (caso esta dependa somente da difusão de N). Esta expressão, se linearizada, deve apresentar-se como uma reta em um diagrama de Arrhenius.

O gráfico referente à linearização da equação de Arrhenius (*Arrhenius plot*) para as espessuras das camadas nitretadas dos diferentes aços estudados é apresentada na FIGURA 29. Observa-se que a cinética de crescimento das

camadas é similar para todos os aços em altas temperaturas (de 400 até 500 °C), apresentando aproximadamente a mesma energia de ativação (proporcional a inclinação do *Arrhenius plot*). Para baixas temperaturas os aços AISI 410, 416 e 420 tendem a ter baixa energia de ativação em relação aquela observada para alta temperatura. Isto pode indicar uma importante contribuição dos caminhos de alta difusividade no crescimento da camada em baixa temperatura. Por outro lado, o aço AISI 410NiMo aparentemente não apresenta energias de ativação distintas, com mesma energia de ativação para altas e baixas temperaturas. Estes resultados parecem ir contra o observado na nitretação a baixa temperatura de aços inoxidáveis austeníticos apresentados em [10-11].

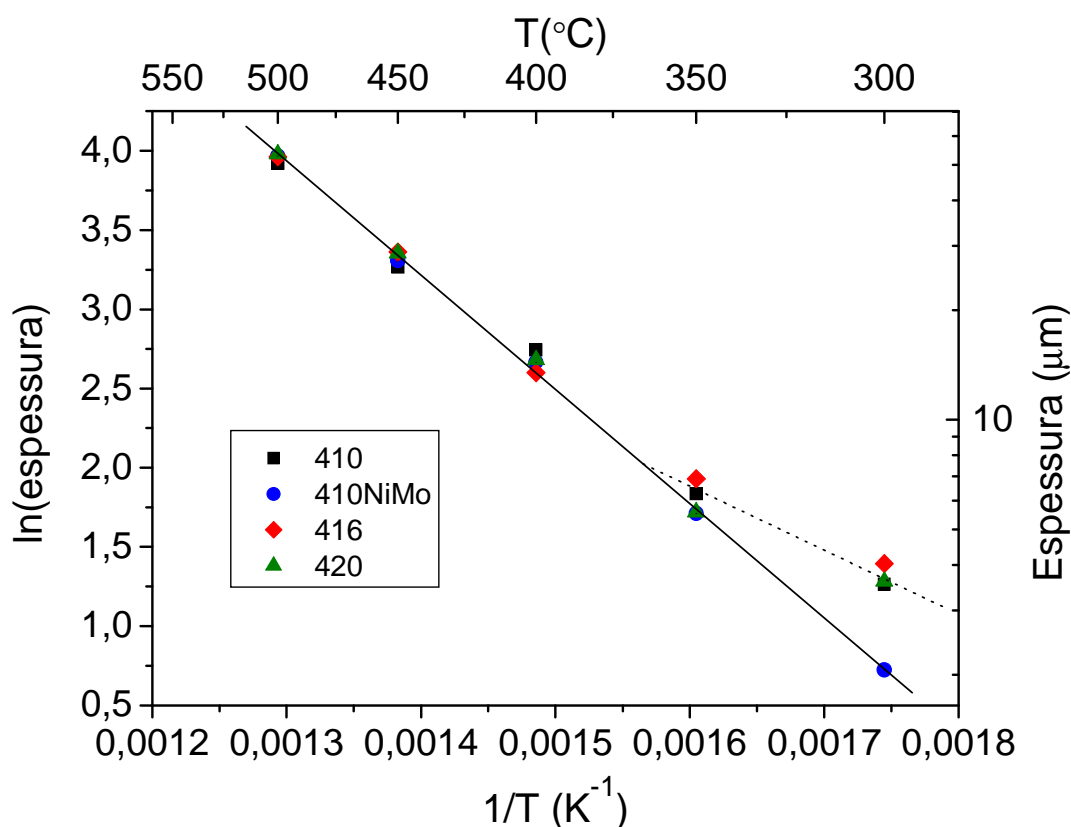


FIGURA 29 - Gráfico de Arrhenius para as espessuras das camadas nitretadas.

Comparando a microestrutura do núcleo dos materiais é possível notar que o aço AISI 410NiMo apresenta uma estrutura mais grosseira, reduzindo a influência dos caminhos de alta difusividade (contornos de grão) neste caso. De acordo com [10-11] poder-se-ia esperar que o aço AISI 410NiMo apresentasse uma cinética de

tratamento mais elevada que os demais, atribuído ao efeito de expansão na rede causado pelo Mo. Entretanto parece que neste caso o efeito do caminho de alta difusividade supera este efeito, observado por [10-11], na cinética de crescimento da camada do aço inoxidável austenítico. Veremos no estudo da influência do tempo de tratamento que o resultado esperado com bases nas referências [10-11] se confirmou. Mesmo sem afetar o crescimento da camada, é possível que a presença de elementos de maior raio atômico, como o molibdênio, possa aumentar a quantidade de átomos intersticiais em solução sólida, modificando as propriedades da camada tratada.

4.1.4 Análise da dureza das camadas nitretadas

Os resultados de dureza em função da profundidade de penetração são apresentados no gráfico da FIGURA 30, com a finalidade de avaliar a influência do núcleo (menor dureza) nas medidas de dureza de topo em camadas de pequena espessura. Optou-se por realizar estas medições nas amostras do tratamento realizado em temperatura de 300 °C, que apresenta as menores espessuras da camada tratada. A variação da carga aplicada foi de 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,3 kgf (0,245; 0,490; 0,980; 1,961 e 2,942 N).

Para materiais com propriedades homogêneas, à medida que a carga aplicada aumenta, a profundidade de penetração (t) deve aumentar, mantendo o mesmo valor de dureza, entretanto como observado na FIGURA 30, aos valores de dureza diminuem com a profundidade (t), ou seja, para a mesma espessura de camada tratada a aplicação de pequena carga gera maiores valores de dureza. Este fato é atribuído à menor influência do núcleo em relação à camada tratada (FIGURA 30) nas medidas de dureza. Desta maneira a escolha da melhor carga aplicada para medição de dureza está relacionada com a espessura da camada.

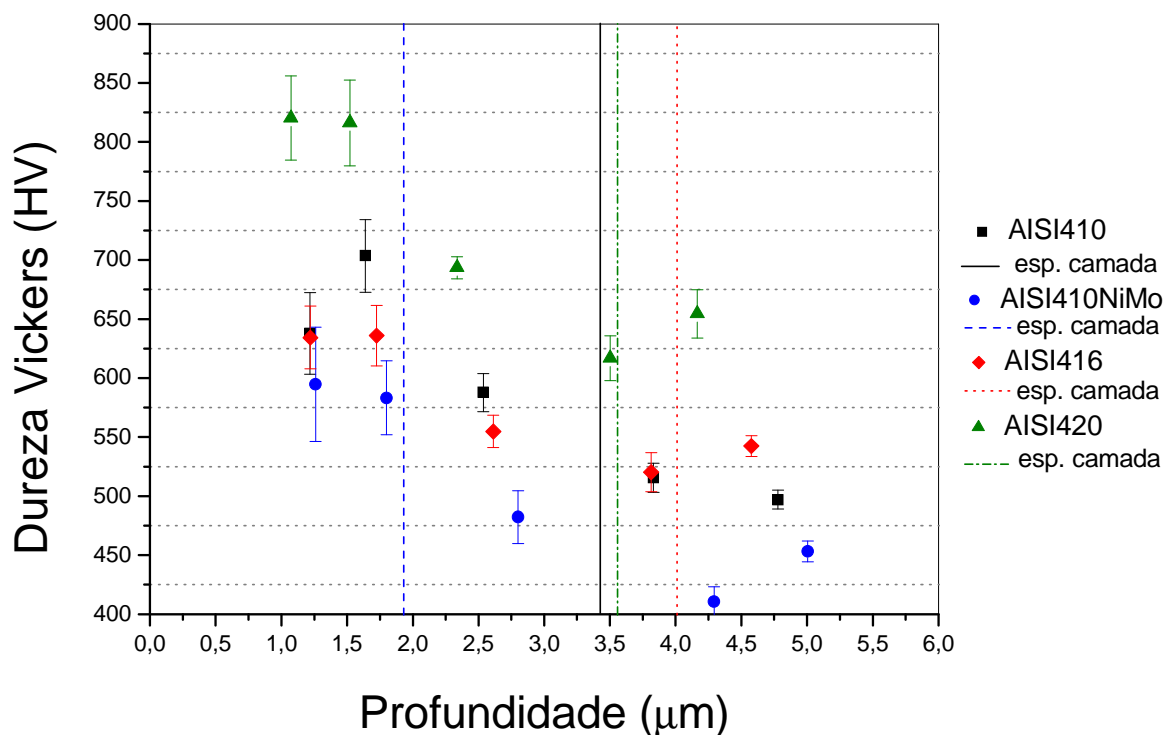


FIGURA 30 - Valores de dureza em função da profundidade de indentação para as mostras tratadas a 300°C. As cargas aplicadas para a medição foram de 0,245; 0,490; 0,980; 1,961 e 2,942 N.

Mesmo sabendo que menores cargas deveriam ser aplicadas para obter os valores de dureza da camada optou-se pela utilização da carga de 0,3 kgf devido a necessidade de ter superfícies com baixa rugosidade para medidas com baixa carga. O que não é sempre possível, na realidade a rugosidade das superfícies tratadas aumenta com a temperatura, o que inviabiliza a utilização de pequenas cargas para os tratamentos a partir de 400 °C.

As durezas da superfície e do núcleo das amostras tratadas estão apresentadas na FIGURA 31. Para todas as temperaturas estudadas e para todos os aços inoxidáveis martensíticos a dureza da superfície é maior do que a dureza no interior do material, indicando que em todos os casos o nitrogênio foi introduzido na superfície tratada. Uma vez que o revenimento ocorre simultaneamente com a nitretação, a dureza do núcleo das amostras decresce levemente com a temperatura de nitretação. Em relação à dureza da superfície, há um aumento com a temperatura para todas as amostras nas temperaturas entre 300 e 450 °C. Na temperatura de 500 °C a dureza da superfície dos aços AISI 410, 416 e 420 diminuem enquanto para o aço AISI 410NiMo permanece aproximadamente constante, o que pode ser

atribuído ao baixo grau de sensitização deste aço, conforme discutido anteriormente, mantendo maior teor de nitrogênio em solução.

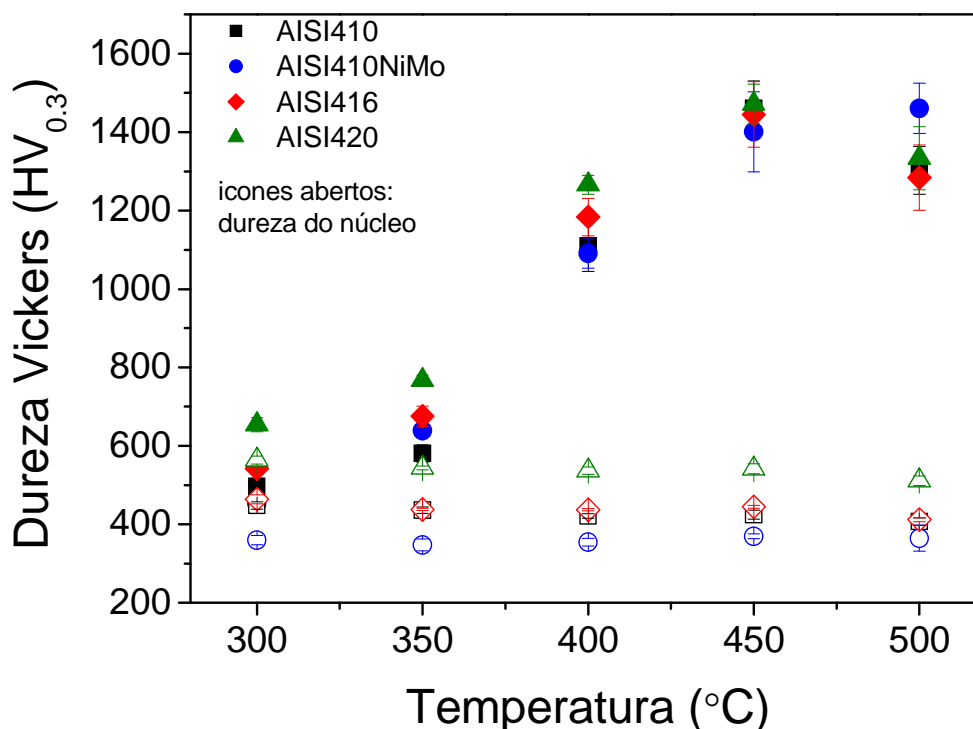


FIGURA 31 - Valores de microdureza da superfície tratada e do núcleo do material.

Na tentativa de melhor discutir o endurecimento das superfícies tratadas, na FIGURA 32 é apresentada a diferença entre a dureza da superfície tratada e do núcleo das amostras. O endurecimento tende a ser maior para o aço AISI 410NiMo, mesmo para temperaturas de tratamento de 300 °C, onde a espessura da camada tratada para este aço é aproximadamente a metade da espessuras das camadas obtidas nos outros aços estudados. Então, provavelmente o efeito de expansão da rede cristalina devido à presença de Mo, como sugerido por [10-11], tende a possibilitar um maior teor de nitrogênio na superfície tratada e conseqüentemente produzir camadas mais duras.

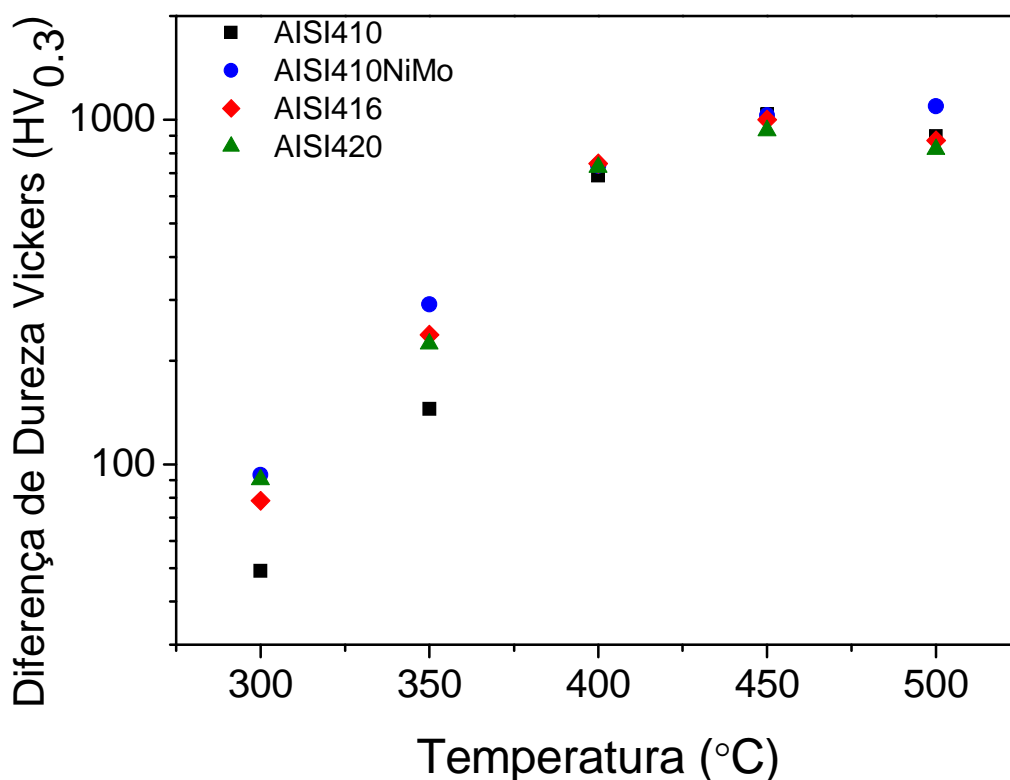


FIGURA 32 - Diferença de microdureza entre a superfície tratada e núcleo do material.

4.2 ANÁLISES DOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO COM A VARIAÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO

4.2.1 Análise metalográfica

As micrografias das seções transversais das amostras dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 410, 410NiMo, 416 e 420, tratadas na temperatura de 350 °C, para tempos de tratamento de 4, 8, 12 e 16 h são apresentadas nas FIGURAS 33 à 36. Para realização do estudo da variação do tempo de tratamento optou-se pela temperatura de 350 °C. A escolha da temperatura foi embasada nos resultados do estudo de variação de temperatura em tratamento de 4 h. Nesta condição observou-se a ausência de sensitização, essencial quando se realiza tratamentos de aços

inoxidáveis. Por conseguinte para o tratamento de 4 h e temperaturas superiores a 350 °C observo-se o processo de sensitização.

Nas superfícies tratadas, parte superior das micrografias, próxima à baquelite (região preta), observa-se uma camada apresentando microestrutura diferente daquela que há no núcleo do material, camada nitretada. Esta camada aumenta de espessura à medida que o tempo de tratamento é aumentado para todos os casos apresentados.

Inicialmente, com tempo de tratamento de quatro horas (FIGURA 33), a camada nitretada, com pequena espessura, é perceptível nas micrografias e diferencia-se do núcleo pelo aspecto predominantemente branco enquanto o núcleo apresenta microestrutura martensítica.

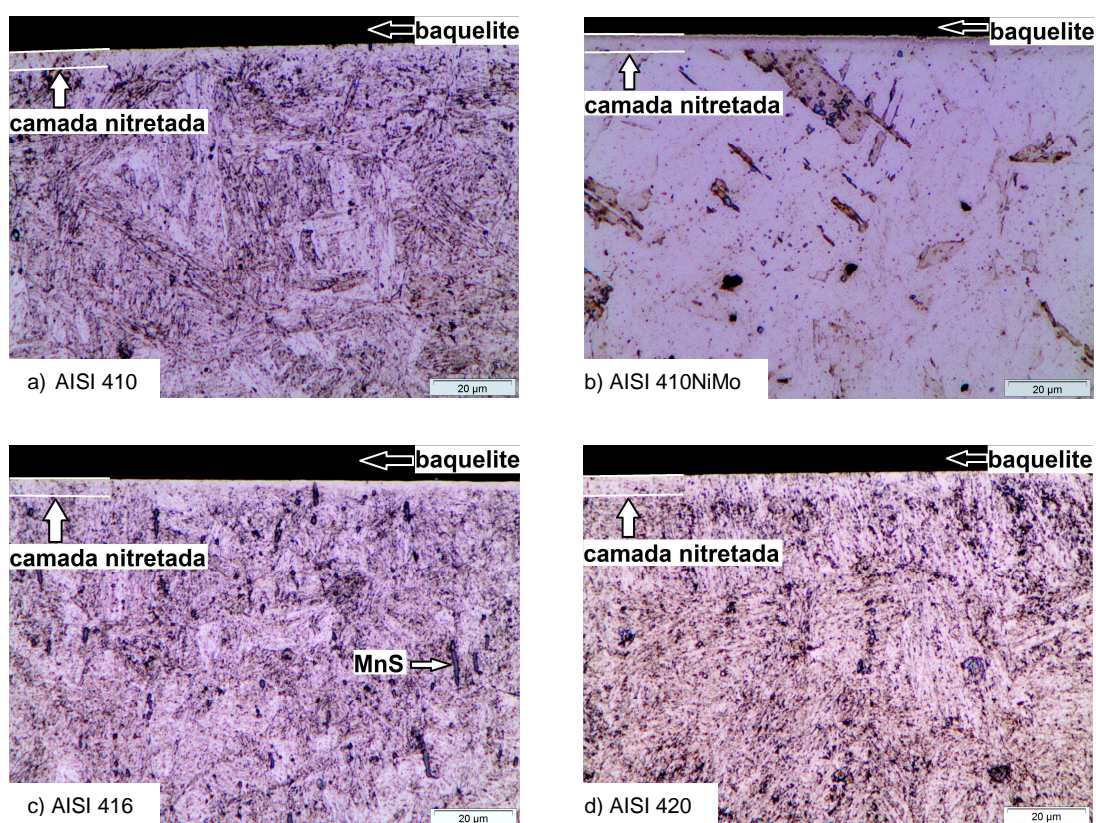


FIGURA 33 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416 e d) AISI 420, nitretados à 350 °C, por um período de 4 h, com aumento de 1000x.

Ao aumentar o tempo para oito horas de tratamento, FIGURA 34, a camada aumenta ficando mais evidente. Para o aço AISI 416, ao se analisar com maior

acuidade, já é possível observar o contorno de grão na camada nitretada, evidência do início da formação e precipitação de CrN, fenômeno da sensitização. A espessura da camada do AISI 410NiMo é claramente mais espessa em relação aos demais.

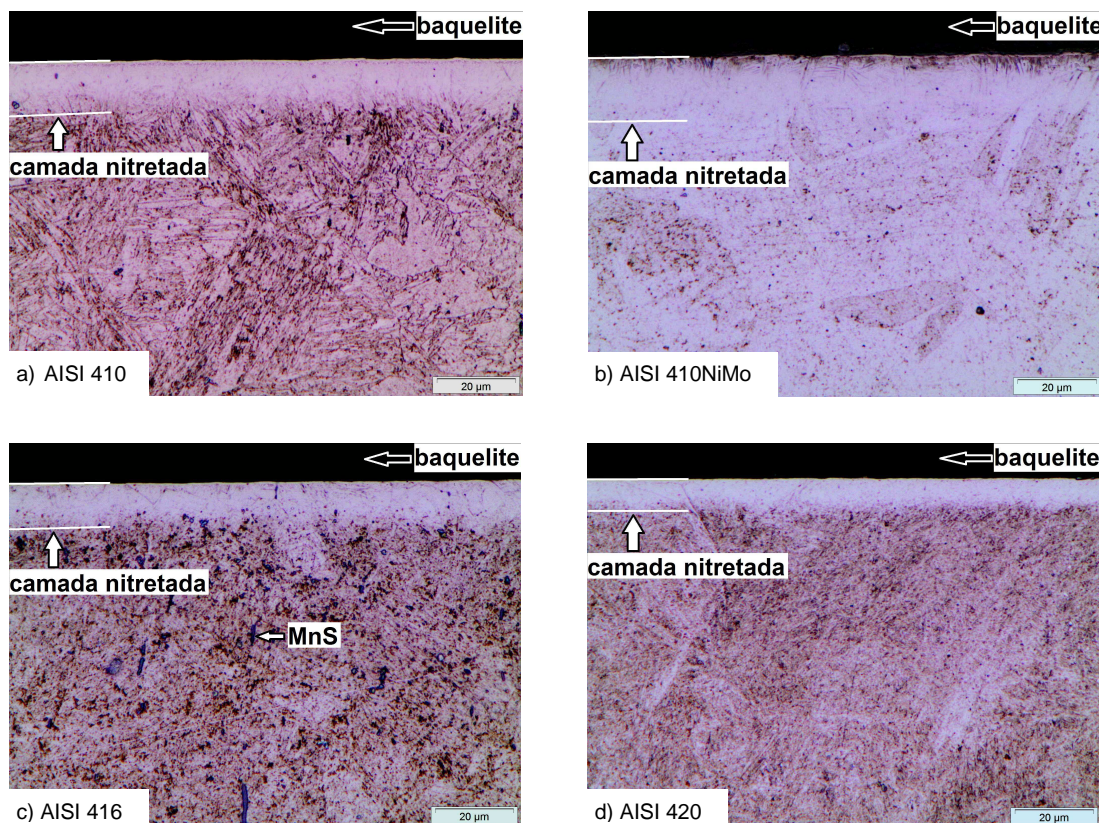


FIGURA 34 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416 e d) AISI 420, nitretados à 350 °C, por um período de 8 h, com aumento de 1000x.

O aço AISI 420 apresenta início de sensitização após decorrido o tempo de tratamento de 12h, FIGURA 35, esta observação visual está de acordo com a revelação dos contornos de grão na camada tratada. Apesar de menos evidente uma análise mais cuidadosa mostra o ataque nos contornos de grão, devido a precipitação do Cr em forma de CrN, no AISI 416 que já apresentou o início de sensitização em tratamento de 8h.

O ataque químico mais intenso entre a baquelite e a camada tratada do AISI 410NiMo ocorreu na preparação da amostra devido ao desprendimento da baquelite com retenção de borda neste local (fresta), retendo o reagente, não evidenciando sensitização, o que será confirmado na análise dos difratogramas (próxima sessão) não há formação de CrN para este aço.

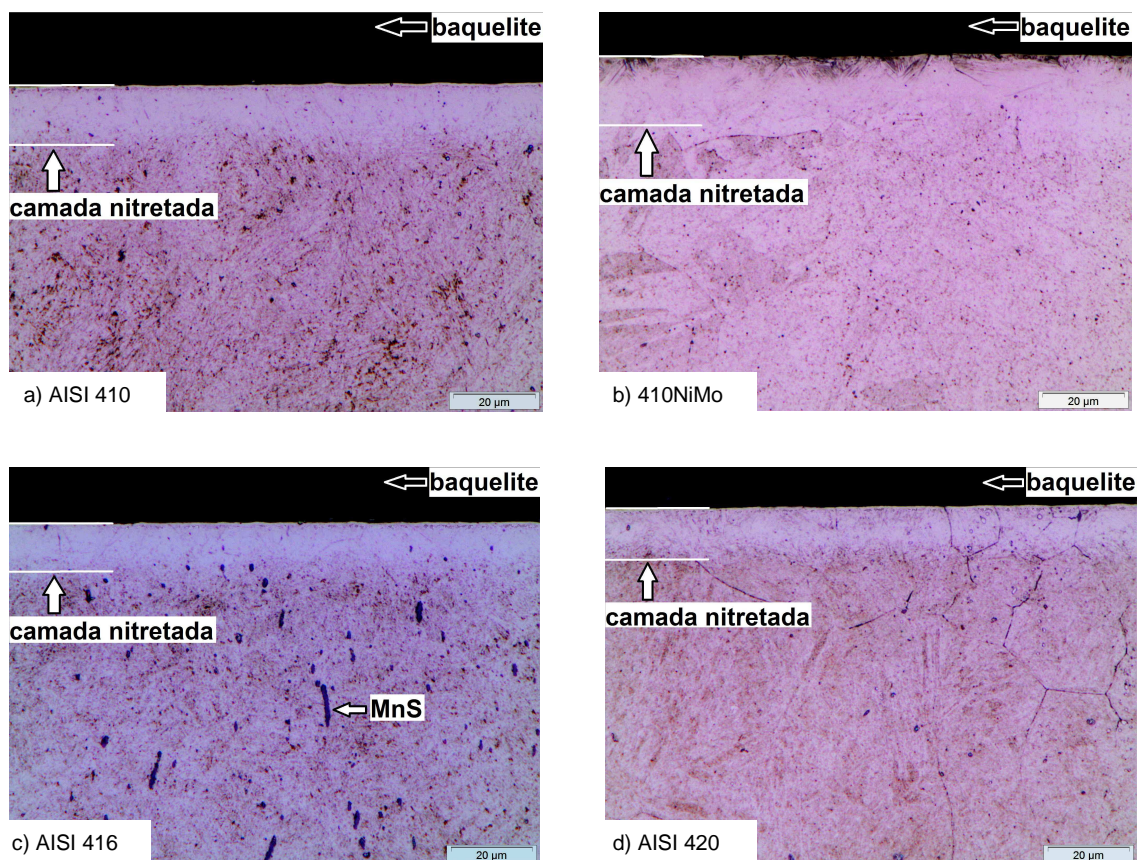


FIGURA 35 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416 e d) AISI 420, nitretados à 350 °C, por um período de 12 h, com aumento de 1000x.

No tempo de tratamento de 16 h, FIGURA 36, o aço AISI 410 parece não ter sofrido sensitização, fato melhor analisado com os resultados de DRX em sessão posterior. Somente o AISI 410NiMo manteve o Cr disperso na matriz de Fe, possivelmente garantindo a resistência a corrosão da superfície tratada, além de maior espessura na camada tratada.

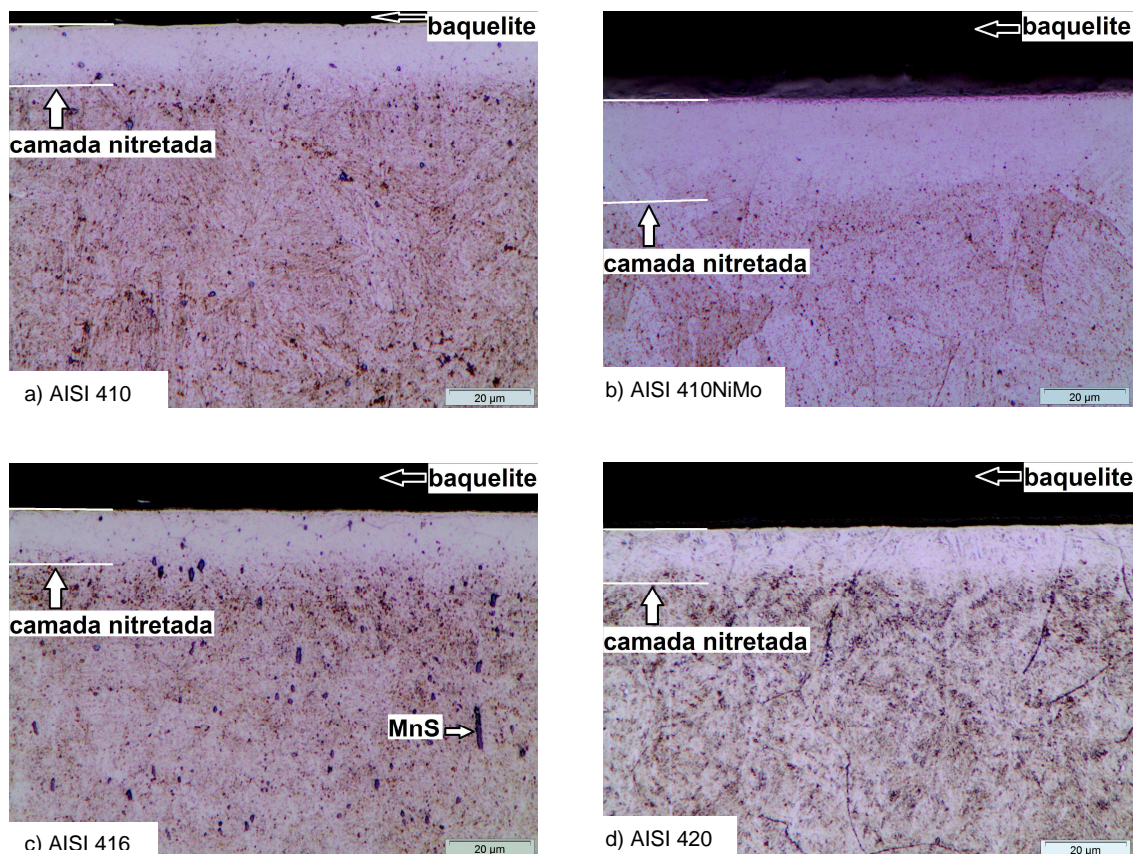


FIGURA 36 - Microestrutura dos aços inox, a) AISI 410; b) AISI 410NiMo; c) AISI 416 e d) AISI 420, nitretados à 350 °C, por um período de 16 h, com aumento de 1000x.

4.2.2 Análise das fases formadas por DRX

Os difratogramas das superfícies nitretadas dos diferentes aços com temperatura fixa em 350 °C e diferentes tempos de tratamento estudados estão apresentados nas FIGURAS 37 a 40. Devido à temperatura de 350 °C, a superfície tratada é predominantemente composta das fases de nitreto ϵ -Fe₂₋₃N e martensita expandida por nitrogênio α'_N . Para os aços que apresentam diferentes teores de elementos de ligas intersticiais como AISI 410, 416 e 420, padrões de DRX equivalentes são observados. Novamente é importante frisar que no caso do AISI 416, um pico adicional de MnS é sempre observado por apresentar adição de enxofre em sua composição para fins de usinabilidade. Diferentemente, os difratogramas com diferença significativa são obtidos quando a variação da composição é também devida à presença de átomos substitucionais como no caso

do aço AISI 410NiMo, da mesma forma que os DRX já discutidos nas FIGURAS 23 à 27.

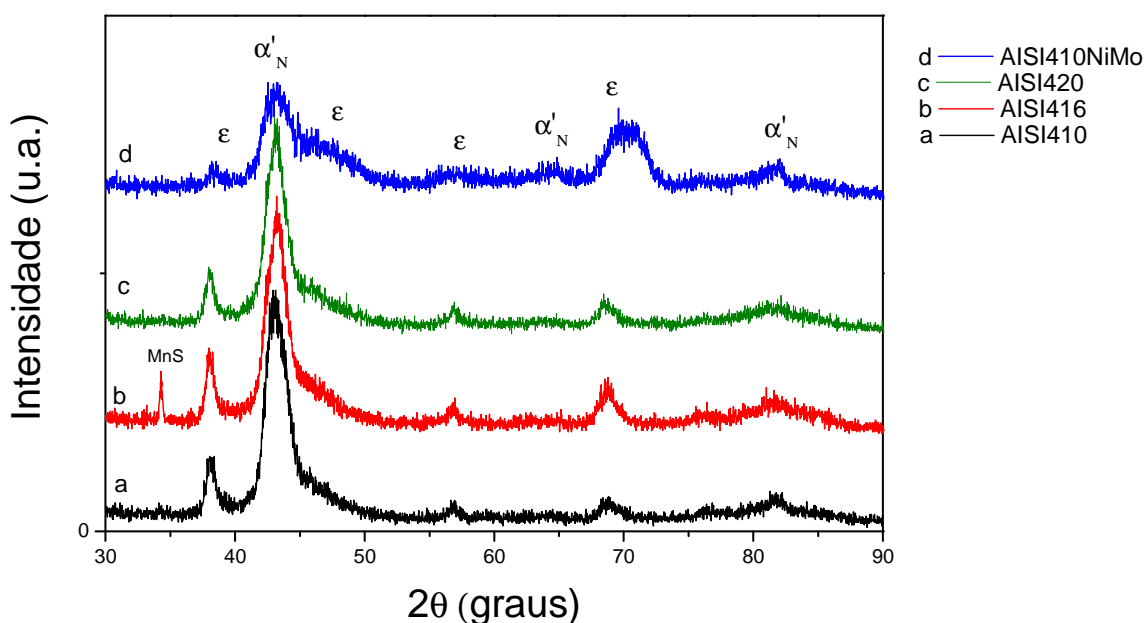


FIGURA 37 - Difratoograma da superfície das amostras nitradas à 350 °C por um período de 4h.

Após oito horas de tratamento começa a surgir picos de CrN de baixa intensidade em aproximadamente 76 graus (2θ), FIGURA 38, entretanto este fato somente é claramente identificado nas micrografias do aço AISI 416, conforme discutido anteriormente. O difratograma do aço AISI 410NiMo, apresenta uma mudança nos picos de ϵ -Fe₂₋₃N e α'_N , estes passam a ter a base mais larga e menor intensidade. A maior concentração de N, advindos da fase ϵ , gera maior difusão destes átomos intersticiais, aliada a distorção causada na rede pelos átomos substitucionais de Mo, poderia justificar a maior espessura da camada nitretada em relação aos demais aços.

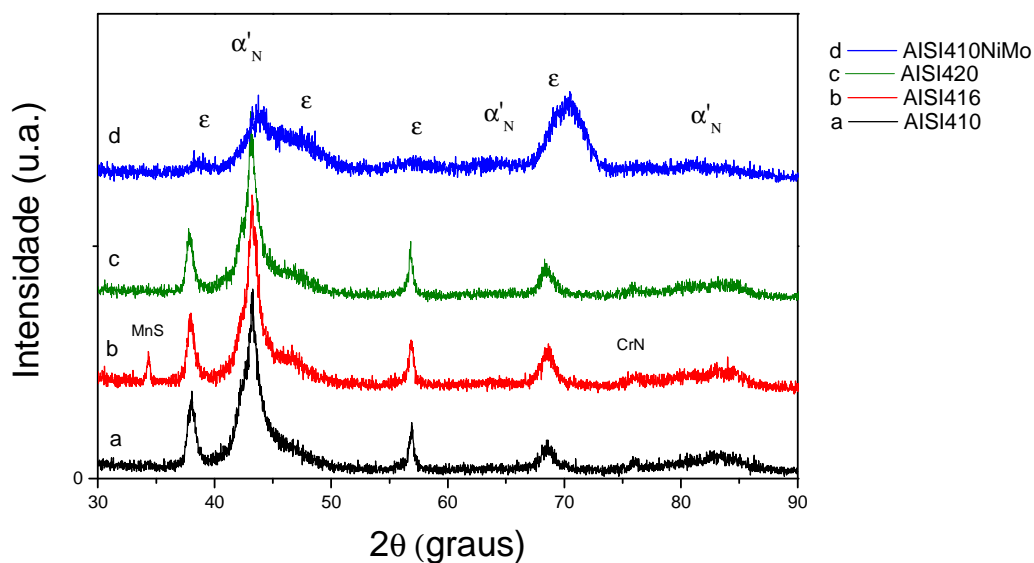


FIGURA 38 - Difratograma da superfície das amostras nitratadas à 350 °C, por um período de 8h.

Para tratamentos de 12 h, a intensidade dos picos de CrN e ϵ -Fe₂₋₃N passam a ter um pequeno aumento, FIGURA 39, para os aços AISI 410, 416 e 420, ao contrário do que ocorre para o aço AISI 410NiMo.

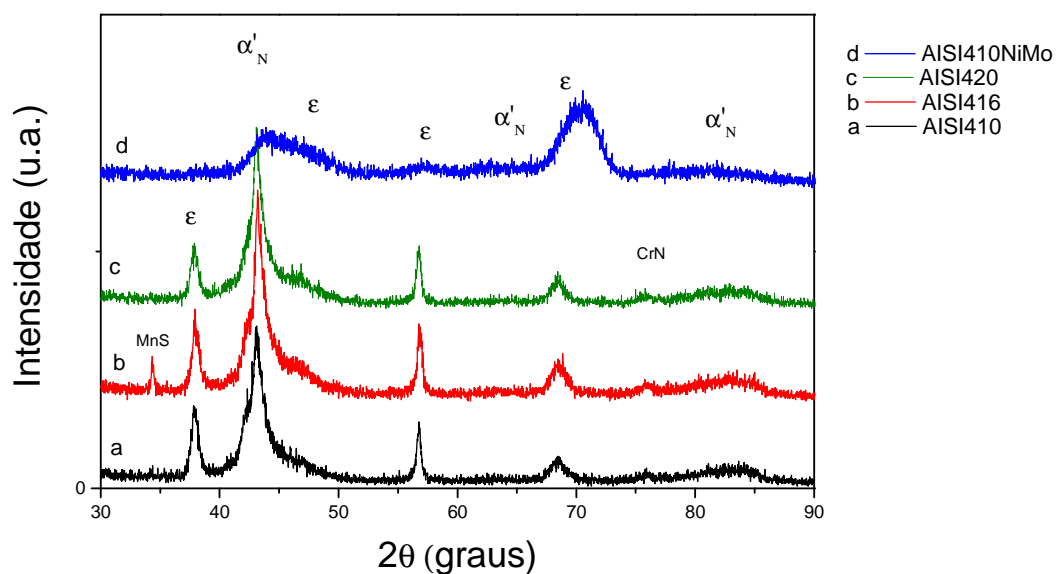


FIGURA 39 - Difratograma da superfície das amostras nitratadas à 350 °C, por um período de 12h.

O período de tempo mais extenso estudado foi de dezesseis horas, FIGURA 40. Nesta condição evidencia-se o surgimento de um novo pico de CrN em aproximadamente 43 graus (2θ), exceto para o AISI 410NiMo, este não sofreu sensitização. A baixa intensidade destes picos corrobora a possível explicação apresentada para a maior espessura da camada tratada juntamente com a distorção causada na rede pelo elemento substitucional Mo.

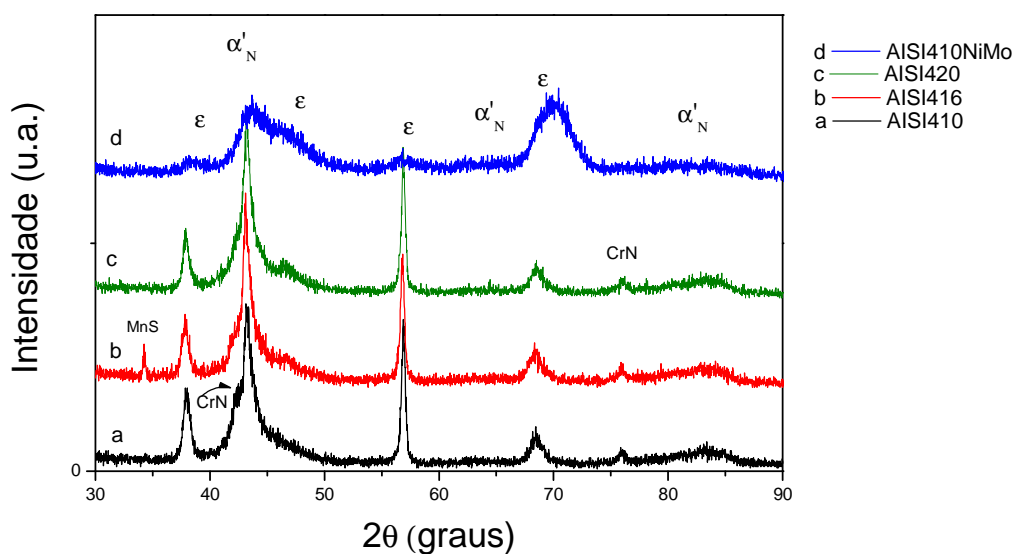


FIGURA 40 - Difratoograma da superfície das amostras nitratadas à 350 °C, por um período de 16h.

4.2.3 Análise da espessura da camada nitretada

Observando o aumento da espessura da camada nitretada com a variação do tempo de tratamento e temperatura fixa em 350 °C, conforme a TABELA 6, o comportamento de crescimento da camada revela que houve, conforme esperado, aumento da espessura para todos os aços inoxidáveis (AISI 410, AISI 416, AISI 420 e AISI 410NiMo), com o aumento do tempo de tratamento.

TABELA 6 - Variação da espessura da camada nitretada com o tempo de tratamento em temperatura fixa de 350 °C.

Material	Tempo de Tratamento (h)			
	4	8	12	16
AISI 410	6,3±0,2	12,6±0,2	14,4±0,3	17,1±0,6
AISI 416	6,9±0,5	12,2±0,3	15,1±0,2	16,1±0,5
AISI 420	5,6±0,2	10,7±0,2	13,5±0,3	16,7±0,3
AISI 410NiMo	5,5±0,3	14,7±0,3	17,5±0,3	22,4±0,3

De imediato pode ser observado que a mediada em que há o aumento do tempo de tratamento, a média da espessura da camada do aço AISI 410NiMo manteve um valor consideravelmente maior do que a dos outros aços estudados, a partir do tempo de 8 h de nitretação, considerando o desvio padrão. Este fato pode ser analisado juntamente com a cinética de crescimento da camada tratada em tempo fixo de 4 h e variação da temperatura em 300, 350, 400, 450 e 500 °C (TABELA 7), pois nesta condição a espessura da camada de todos os aços esteve próxima para as devidas temperaturas, embora com diferença na energia de ativação para o AISI 410NiMo em relação aos demais aços, conforme discutido em seções anteriores.

TABELA 7 - Variação da espessura da camada nitretada com a temperatura de tratamento.

Material	Temperatura de Tratamento (°C)				
	300	350	400	450	500
AISI 410	3,4±0,2	6,3±0,2	15,6±0,4	26,2±0,5	50,4±0,7
AISI 416	4,0±0,2	6,9±0,6	13,5±0,3	28,9±0,5	52,6±0,5
AISI 420	3,6±0,2	5,6±0,3	14,6±0,2	28,6±0,4	53,5±0,8
AISI 410NiMo	1,8±0,1	5,5±0,3	14,4±0,4	27,3±0,4	52,8±0,3

Ao realizar o tratamento com variação do tempo e fixação da temperatura, para o aço inoxidável martensítico AISI 410NiMo, ocorreu o comportamento esperado relacionado a cinética de crescimento da camada do aço inoxidável austenítico com elementos de liga [11], comportamento atribuído ao efeito de

expansão na rede causado pelo Mo. A visualização gráfica do aumento da espessura da camada com a variação da raiz quadrada do tempo (eq. 5), pode ser observado na FIGURA 41.

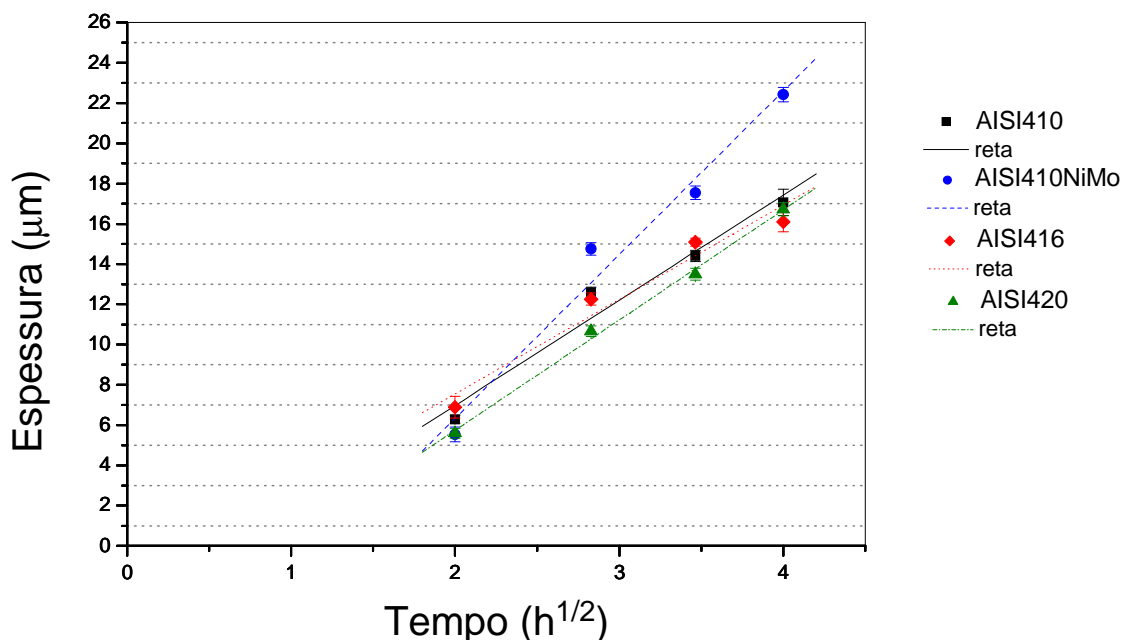


FIGURA 41 - Gráfico da variação da espessura da camada com a raiz quadrada do tempo de tratamento para todos os aços estudados. Tratamentos realizados a 350 °C.

A melhor reta que passa pelos pontos plotados para cada um dos aços pode ser extrapolada para tempo zero de tratamento. Assim observa-se um tempo de encubação para a formação da camada nitretada, o aparente atraso no início da formação da camada pode ser relacionado com o tempo necessário para a remoção da camada passiva de óxido existente na superfície das amostras, este tempo de encubação é mais significativo para baixas temperaturas de tratamento [43], neste caso 350 °C. O mecanismo predominante para a remoção da camada de óxido, devido às condições e parâmetros utilizados neste trabalho, foi provavelmente o *sputtering*, que proporcionou a difusão do nitrogênio para o substrato após a limpeza e remoção da camada passiva.

A inclinação das retas, FIGURA 41, sugere que o aço AISI 410NiMo, quando comparado com a camada dos demais aços, apresenta o maior tempo de

encubação, entretanto apresenta maior cinética de crescimento da camada, quando iniciado, explicando parcialmente porque a 4h ele apresenta espessura de tratamento similar aos outros aços, mesmo com cinética de crescimento maior. Mais uma vez tal comportamento parece estar relacionado ao efeito de expansão na rede cristalina ocasionado pelo Mo conforme observado por [11].

4.2.4 Análise da dureza das camadas nitretadas

Conforme ocorre o aumento do tempo de tratamento os valores para dureza aumentam para todas as superfícies nitretadas, FIGURA 42. Os menores valores de dureza estão relacionados com as amostras do aço AISI 410NiMo, embora tenha a maior espessura de camada. Este fato pode ser explicado pelo mecanismo de endurecimento ser diferente neste caso, provavelmente mais ligada a formação de martensita expandida que a formação de nitretos. Assim possivelmente os mecanismos na origem do endurecimento das camadas tratadas é diferente no caso do AISI 410NiMo. Sendo ainda necessário mais estudos para melhor entendimento deste ponto.

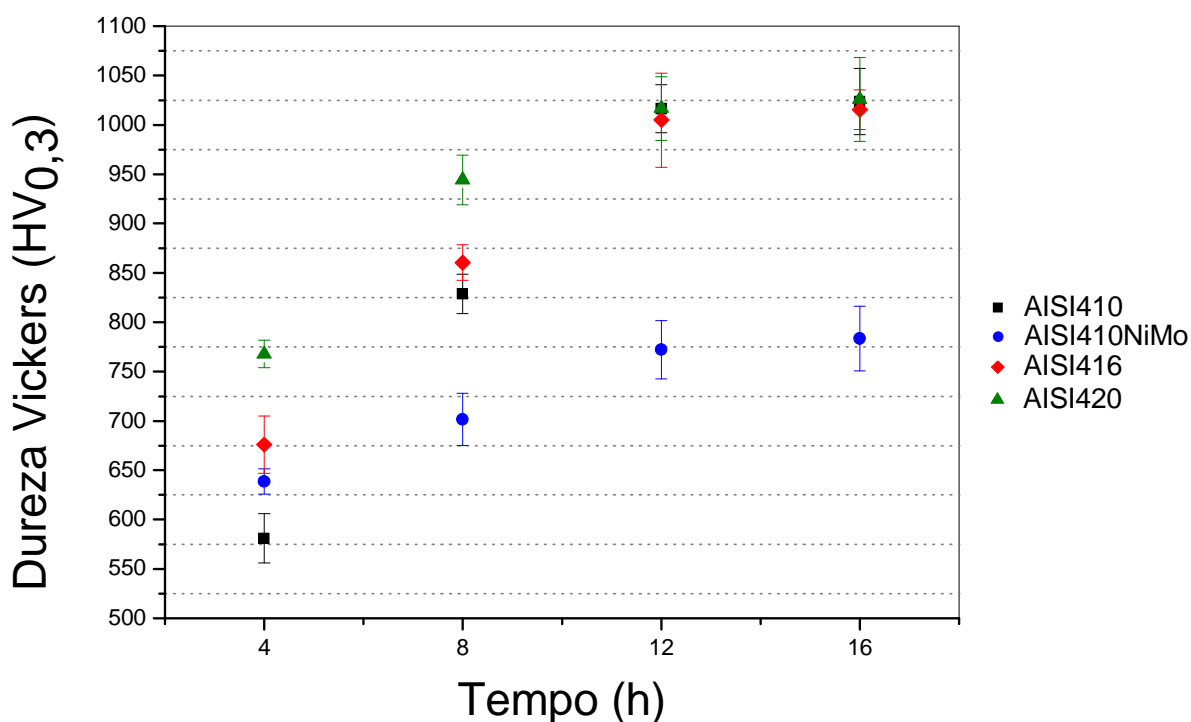


FIGURA 42 - Dureza em relação ao tempo de tratamento de 4, 8, 12 e 16h, tratamentos realizados à 350 °C.

5. CONCLUSÃO

A influência da composição química dos aços inoxidáveis martensíticos no processo de nitretação foi estudada através do tratamento de quatro tipos diferentes destes aços, são estes o AISI 410, AISI 410NiMo, AISI 416 e AISI 420, chegando-se as seguintes conclusões:

1. Três dos aços estudados, o AISI 410, 416 e 420, apresentaram resultados muito similares, indicando que o teor de carbono possui pouca influência na obtenção das camadas nitretadas;

2. O aço AISI 410NiMo, contendo 4,5 % em peso de Ni e 0,4 % de Mo, apresentou diferenças significativas na dureza e grau de sensitização, principalmente relacionada a cinética de precipitação do nitreto de cromo CrN;

3. A presença dos átomos substitucionais, neste caso Ni e Mo, tem influência no processo de nitretação por plasma, principalmente relacionado ao processo de sensitização. Com isso, surge a possibilidade de tratamentos em temperaturas mais elevadas sem, no entanto, afetar a resistência a corrosão do aço AISI 410NiMo. Conseqüentemente, para este caso, com aumento da temperatura de tratamento é possível obter camadas não sensitizadas com maior espessura de camada em relação aos demais aços estudados, considerando o mesmo tempo de tratamento;

4. Ao variar o tempo de tratamento pode-se concluir que pelo menos para 350 °C a cinética de crescimento da camada nitretada do aço AISI 410NiMo foi maior, chegando a 22,4 µm para tempo de 16 h de tratamento, e sem ocorrência de sensitização em todos tempos de tratamento;

5. Ainda para a variação do tempo de tratamento a 350 °C, os valores de dureza para o AISI 410NiMo foram sempre menores que os demais aços atingindo a máxima dureza de 775 HV_{0,3}, enquanto os demais possuem valores máximos de dureza em torno de 1025 HV_{0,3}, nos tempos de tratamento de 12 e 16 h. O que possivelmente indica que para este aço o mecanismo de endurecimento é bastante diferente dos demais;

6. O estudo da cinética de crescimento da camada rica em nitrogênio indicou duas diferentes energias de ativação, uma para baixa e outra para alta temperatura,

exceto para o aço AISI 410NiMo. Possivelmente relacionada aos aspectos microestruturais e difusão via caminhos de rápida difusão;

7. O alinhamento dos pontos no diagrama de Arrhenius aliado ao alinhamento dos pontos de espessura em função da raiz quadrada do tempo de tratamento sugere que o processo de nitretação seja limitado por difusão em todos os aços.

As possíveis implicações do ponto de vista tecnológico, advindas destas conclusões estão relacionadas em poder ser preferível tratar superfícies com menor dureza e maior resistência a corrosão, para esta finalidade se aplicaria o aço AISI 410NiMo, entretanto quando a exigência for maior dureza (resistência ao desgaste) em ambientes menos corrosivos e aplicações em baixas temperaturas, os demais aços correspondem de maneira adequada. Quanto à resistência ao desgaste existe a possibilidade de que a maior espessura da camada do AISI 410NiMo seja mais importante que a maior dureza da camada dos demais aços aqui estudados, relacionado as aplicações em tempo de serviço, para validar esta possibilidade maiores estudos relacionados ao desgaste são necessários.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho atendeu seu propósito, contudo, para melhor compreensão dos fenômenos relacionados a nitretação por plasma dos aços inoxidáveis martensíticos alguns pontos podem ser estudados e são agora sugeridos para trabalhos futuros:

1. Estudo e análise do desgaste das camadas nitretadas, utilizando um dos três aços AISI 410, AISI 416 ou AISI 420, pois obtiveram comportamento similar, e comparar com o aço AISI 410NiMo;

2. Realizar testes de corrosão, novamente comparando um dos três aços com comportamento similar com o AISI 410NiMo, afim de estabelecer os limites de utilização em ambientes agressivos;

3. Realizar tratamentos a mais baixa temperatura em função do tempo, por exemplo 250 e 300 °C, novamente comparando um dos três aços com comportamento similar com o AISI 410NiMo;

4. Realizar os tratamentos para tempos mais longos e relacionar a espessura da camada com a tenacidade e fragilidade do aço AISI 410NiMo.

5. Realizar tratamentos de cementação e nitrocementação, ou ainda tratamentos de superposição de camadas seqüenciais de nitrogênio e carbono.

Finalizando este trabalho que gerou novos conhecimentos, assim como dúvidas, pois cada realização abre um leque de novas possibilidades, ficam as sugestões de trabalhos futuros, uma vez que o tempo limita a quantidade de trabalho possível de realização. Contudo fica a certeza da contribuição para o meio científico, acadêmico e industrial, através da produção e análise dos dados gerados no decorrer desta dissertação, do entendimento e da instigação de novas pesquisas e desenvolvimentos para a humanidade.

REFERÊNCIAS

- [1] MENTHE, E.; RIE, K. T. Further investigation of structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology** 116-119 (1999) 199-204.
- [2] LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H.J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. **Surface & Coatings Technology** 116-119 (1999) 205-211.
- [3] ZHANG, Z. L.; BELL, T. Structure and corrosion resistance of plasma nitride stainless steel. **Surface Engineering** (1985) Vol. 1 No. 2.
- [4] WU, K.; LIU, G. Q.; WANG, L.; XU, B. F. Research on new rapid deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel. **Vacuum** 84 (2010) 870-875.
- [5] HEUER, A. H.; KAHN, H.; O'DONNELL, L. J.; ERNST, F.; MICHAL, G. M.; RAYANE, R. J.; MARTIN, F. J.; NATISHAN, P. M. Carburization-enhanced passivity of PH13-8 Mo: a precipitation-hardened martensitic stainless steel. **Electrochemical and Solid-State Letters**, 13(2010) (12) C37-C39.
- [6] COREGIA, P.; WALTHER, F.; YBARRA, G.; SOMMADOSSI, S.; CORBARI, R.; BROITMAN, E. Friction and rolling-sliding wear of DC-pulsed plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel. **Wear** 260 (2006) 479-485.
- [7] 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** 202 (2008) 2577-2583.
- [8] 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.)** Feb. (2008) Vol. 21 No. 1 pp21-29.
- [9] SUN, Y.; BELL, T.; WOOD, G. Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel. **Wear** 178 (1994) 131-138.
- [10] 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** 2008; 202: 5488-5492.

- [11] TSUJIKAWA, M.; NOGUCHI, S.; YAMAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T. Effect of molybdenum on hardness of low-temperature plasma carburized austenitic stainless steel. **Surface &Coatings Technology** (2007) 201:5102-5107.
- [12] SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology** (2005) 168:189-194.
- [13] FOSSATI, A.; BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. **Corrosion Science** 48 (2006) 1513-1527.
- [14] ALLENSTEIN, A. N.; CARDOSO, R. P.; MACHADO, K. D.; WEBER, S.; PEREIRA, K. M. P.; SANTOS, C. A. L.; PANOSSIAN, Z.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogen-expanded austenite transformation in CA-6NM steel. **Materials Science and Engineering A** 552 (2012) 569-572.
- [15] KIM, S. K.; YOO, J. S.; PRIEST, J. M.; FEWELL, M. P. Characteristics of martensitic stainless steel nitride in a low-pressure RF plasma. **Surface &Coatings Technology** 163-164 (2003) 380-385.
- [16] 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** (2009) 6, 401-409.
- [17] BORGIOLO, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface &Coatings Technology** 200 (2005) 2474-2480.
- [18] FOSSATI, A.; BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time **Surface &Coatings Technology** 200 (2006) 3511-3517.
- [19] BORGIOLO, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T.; PRADELLI, G. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure. **Surface &Coatings Technology** 200 (2006) 5505-5513.

- [20] 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 & Coatings Technology** 150 (2002) 263-268.
- [21] PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface & Coatings Technology** 179 (2004) 119-123.
- [22] BRÜHL, S. P.; CHARADIA, R.; SIMISON, S.; LAMAS, D. G.; CABO, A. Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology** 204 (2010) 3280-3286.
- [23] LI, C.X.; BELL, T. Corrosion properties of plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5 % NaCl and 1 % HCl aqueous solutions. **Corrosion Science** 48 (2006) 2036-2049.
- [24] 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** 187 (2004) 63-69.
- [25] FRANCO JR, A. R. **Obtenção de revestimentos duplex por nitretação a plasma e PVD – TiN em ferramenta AISI D2 e AISI H13**. 178 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- [26] CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [27] KLEIN, A. N.; CARDOSO, R. P.; PAVANATI, H. C.; BINDER, C.; MALISKA, A. M.; HAMMES, G.; FUSÃO, D.; SEEBER, A.; BRUNATTO, S. F.; MUZART, J. L. R. DC plasma technology applied to powder metallurgy: an overview. **Plasma Science and Technology**, Vol.15, No.1, Jan. 2013.
- [28] LIPPOLD, C. J.; DAMIAN, K. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Canada. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2005.
- [29] 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.

- [30] 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.
- [31] PINEDO, C.E. “**Tratamento Térmico e Superficial do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 destinado a Moldes para Injeção de Polímeros: Parte II – Tratamento Superficial**”. Anais do 2o Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes - ABM, 21 a 23 de Setembro, São Paulo/SP, p. 293-300, 2004.
- [32] KELLY, J. **Stainless Steel**. Mechanical Engineer's Handbook: Materials and Mechanical Design, Capítulo 2 – Vol. 1, Ed. 3. 2006
- [33] BAIN, E.C.; PAXTON, H.W. **Effects of Alloying Elements in Forming Austenite**, in Alloying Elements in Steel, 2^a Ed., Ed. ASM, 1966.
- [34] AMERICAN SOCIETY FOR METAL – ASM. **Heat Treating**, Vol. 4, p 1712 of the ASM Handbook. 1991.
- [35] 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** 509 (2011) 3931-3936
- [36] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM A582/05**. Standard specification for stainless steel bars and shapes, 2005.
- [37] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM A276/04**. Standard specification for stainless steel bars and shapes, 2004.
- [38] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM 276/10**. Standard specification for stainless steel bars and shapes, 2010.
- [39] AMERICAN SOCIETY FOR METAL – ASM. **Metallography and Microstructure**, Vol. 9, p 534 of the ASM Handbook. 2004.
- [40] STEEL FOUNDER'S SOCIETY OF AMERICA – SFSA. **Supplement 8 High Alloy Data Sheets Corrosion Series**, pg 3. Steel Castings Handbook. 2004.

- [41] YOVANOVICH, M. M. Micro and Macro Hardness Measurements, Correlations, and Contact Models; **44th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit** (2006) AIAA 2006-979.
- [42] SCHACHERL, R.E.; GRAAT, P.C.J.; MITTEMEIJER, E.J. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Volume 35A, Novembro 2004-3387
- [43] CARDOSO, R. P.; SCHEUER, C. J.; BRUNATTO, S. F. **Low-Temperature Nitriding Kinetics of Stainless Steel: Effect of Prior Heat Treatment**. Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys (à ser publicado em 2015 <http://www.tandfencys.com/eisa/>, im press)