

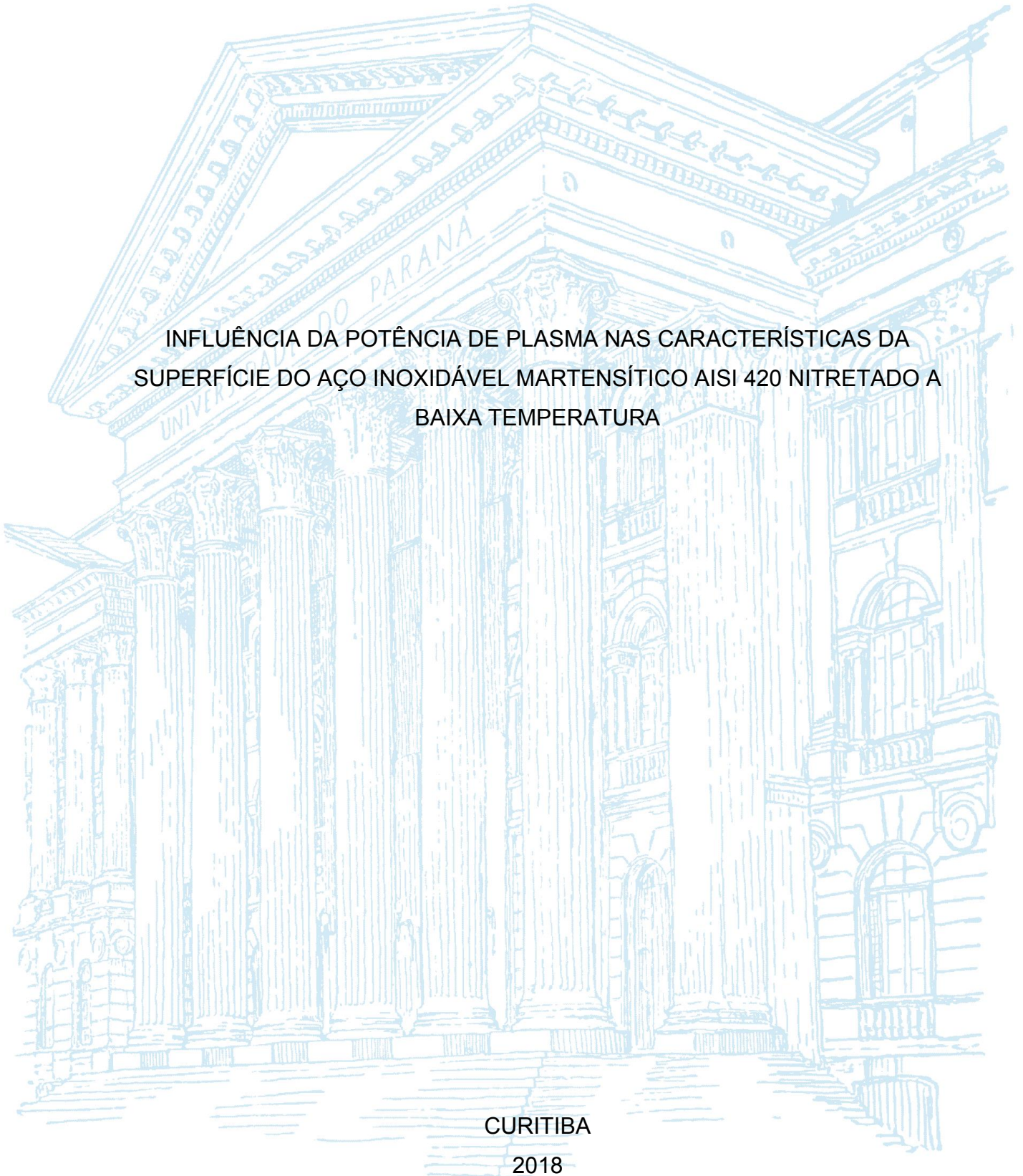
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

IGOR GIACOMELLI ZANELLA

INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE PLASMA NAS CARACTERÍSTICAS DA
SUPERFÍCIE DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 NITRETADO A
BAIXA TEMPERATURA

CURITIBA

2018



IGOR GIACOMELLI ZANELLA

INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE PLASMA NAS CARACTERÍSTICAS DA
SUPERFÍCIE DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 NITRETADO A
BAIXA TEMPERATURA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

Co-orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

CURITIBA

2018

Z28i

Zanella, Igor Giacomelli

Influência da potência de plasma nas características da superfície do aço inoxidável martensítico aisi 420 nitretado a baixa temperatura [recurso eletrônico] / Igor Giacomelli Zanella, 2018.

Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, no setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
Coorientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

1. Aço inoxidável. 2. Sinterização - Aço inoxidável. I. Universidade Federal do Paraná. II. Cardoso, Rodrigo Perito. III. Brunatto, Silvio Francisco. IV. Título.

CDD 671.373



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
MECÂNICA

TERMO DE APROVAÇÃO


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **IGOR GIACOMELLI ZANELLA**, intitulada: **INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE PLASMA NAS CARACTERÍSTICAS DA SUPERFÍCIE DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 NITRETADO À BAIXA TEMPERATURA**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de Mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 08 de Fevereiro de 2018.


RODRIGO PERITO CARDOSO(UFPR)
(Presidente da Banca Examinadora)


CRISTIANO JOSÉ SCHEUER(CTISM)


MARCIO MAFRA(UTFPR)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela vida que me deste, pela saúde e disposição que me permitiu a realização desse trabalho.

A minha família, aos meus pais, Zenith Maria Giacomelli Zanella e José Ângelo Zanella, pela educação que me deram durante a minha criação e pelo incentivo em continuar os estudos, a minha irmã Josaine Giacomelli Zanella pelos conselhos.

Gostaria de agradecer ao Professor Rodrigo Perito Cardoso, por ter aceito a me orientar, agradecer também ao Professor Silvio Francisco Brunatto pela co - orientação.

Gostaria de deixar meu imenso obrigado ao Professor Cristiano José Scheuer pelos incentivos em seguir a carreira acadêmica, na pesquisa, além disso, pelo contato que fizeste com os professores daqui da Universidade Federal do Paraná.

A todos meus colegas de laboratório; Fernando Irto Zanetti, Adriano David dos Anjos, Leonardo Luis Santos, Laércio Malfatti, Guilherme Seiti e Fabiane Severo que me acolheram de braços abertos quando cheguei ao Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP), meu muito obrigado. Gostaria de agradecer em especial ao Vitor Franceschini Yamamoto por ter trabalho diretamente com minha pesquisa, quando fizeste a iniciação científica.

Gostaria de agradecer aos amigos que aqui construí e colegas de outros laboratórios: Gustavo, Ederson, Pedro, Wesley, José, Eloisa, Edson, Bruno, João Felipe, Tarciana, Felipe Zaias, Leon, Wendy.

A todos os responsáveis pelos laboratórios utilizados durante a pesquisa, Professor Irineu Mazzaro pela utilização do Laboratório de óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI), e Professora Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira pela utilização do Laboratório de Engenharia de Superfícies, ao Érico e o Gustavo técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

Gostaria de agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPR (PGMec), a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro recebido durante a realização desta pesquisa.

Obrigado a todos.

RESUMO

Com a crescente preocupação com impactos ambientais e com a evolução da tecnologia, nas últimas décadas, os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma estão sendo cada vez mais aplicados industrialmente para modificar superfícies e melhorar o comportamento tribológico dos materiais. Nesse contexto, se destacam os tratamentos de nitretação e cementação a baixa temperatura em aços inoxidáveis, através dos quais é possível aumentar significativamente a dureza da superfície tratada sem reduzir a resistência à corrosão destes aços. Estes tratamentos têm como princípio fundamental a difusão do nitrogênio ou carbono no material tratado, sem permitir a precipitação de nitretos/carbonetos de cromo. Encontram-se na literatura estudos onde aplicação dessas técnicas no aço inoxidável martensítico AISI 420 apresentou resultados promissores, mostrando aumento da dureza e da resistência ao desgaste da superfície tratada sem redução da resistência à corrosão da mesma. Entretanto, esses estudos utilizaram somente o plasma para aquecimento das amostras, sendo assim a potência de plasma e a temperatura de tratamento variáveis dependentes. Nesse cenário, o presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito da potência média de plasma na cinética de nitretação do material e nas seguintes características da superfície tratada: fases formadas, dureza e rugosidade. Para atingir este objetivo, foi desenvolvido um sistema de aquecimento auxiliar para proporcionar o controle independente da temperatura de tratamento e da potência fornecida ao plasma. Este sistema foi usado para estudar a influência da potência de plasma no tratamento de nitretação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420. O processo de nitretação foi realizado em três temperaturas diferentes, variando a potência média fornecida ao plasma (variação do tempo de pulso ligado - t_{ON}), para amostras do aço AISI 420 submetidos a três condições de tratamento térmico (recozido, temperado e revenido e somente temperado). As amostras foram nitretadas nas temperaturas de 300, 350 e 400°C por 8 h, utilizando tensão de pico de 700 V, uma mistura gasosa composta de 70 %N₂ + 20 %H₂ + 10 %Ar e pressão de 3 Torr. Esses tratamentos foram realizados utilizando somente o plasma como fonte de aquecimento e posteriormente foram repetidos reduzindo-se o t_{ON} de 10 em 10 μ s, até o mínimo da fonte (10 μ s). Após o tratamento as amostras tratadas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, microscopia ótica, microscopia confocal e medidas de dureza. Os resultados mostraram que para t_{ON} mínimo houve expansão da fase ferrita sem haver a formação de nitretos na superfície do material no estado recozido. Observou-se que a potência média aplicada ao plasma tem influencias significativa na formação das fases, na dureza e na espessura da camada tratada. Para maiores potências de plasma foram obtidas camadas tratadas mais espessas, com maior dureza e apresentando fases mais ricas em nitrogênio. Outrossim, foi possível mostrar que o tratamento provoca aumento da rugosidade da superfície tratada, o aumento de rugosidade tende a ser maior para as maiores temperaturas e maiores potências de plasma.

Palavras-chave: Nitretação a baixa temperatura. Aquecimento auxiliar. Plasma DC. Aço inoxidável martensítico.

ABSTRACT

The growing concern regarding environmental impacts as well as the technological evolution in last decades have made plasma thermochemical treatments to be increasingly employed in order to modify surfaces and improve material's tribological behavior. In this context, low-temperature plasma nitriding and carburizing treatments, applied in stainless steels, have been highlighted, since they can produce a surface layer with significantly increased hardness without reducing the steel's corrosion resistance. The low-temperature thermochemical treatments have as basic principle the carbon/nitrogen atoms (interstitial elements) diffusion into the surface of the material without occurrence of significant diffusion of the alloy substitutional element, which would result in chromium nitrides/carbides precipitation and, in this way, avoiding reduction of chromium content in solid solution. Studies presenting promising results obtained by the application of these techniques on the AISI 420 martensitic stainless steel (MMS) can be found in specialized literature. Results demonstrated a significant hardness increase without deterioration of the AISI 420 MSS corrosion resistance. However, in these studies, just plasma was applied for heating the samples, which makes the plasma duty cycle and treatment temperature dependent variables. Considering this background, the present work intends to analyze both the effect of plasma duty cycle and treatment temperature in the nitriding kinetics of the AISI 420 MSS and in the treated surface characteristics: formed phases, hardness and roughness. To achieve this objective, an auxiliary heating system was developed for enabling the independent control of treatment temperature and plasma duty cycle during the low-temperature plasma nitriding of the AISI 420 MSS. Nitriding treatments were performed in three different temperatures, varying the plasma duty cycle (variation of plasma-on time - t_{ON}), for samples subjected to three different heat treatment conditions (annealing, just quenching, and quenching and tempering). The samples were nitrided at 300, 350 and 400°C for 8 h. The applied peak voltage was 700 V, the gas mixture was composed of 70 %N₂ + 20 %H₂ + 10 %Ar and pressure was set at 3 Torr. The treatments were firstly performed having only plasma as heating source and after they were conducted varying the t_{ON} of -10 μ s each new treatment, until the minimum t_{ON} (10 μ s) of the power source was reached. After the treatment, samples were characterized by X-ray diffractometry, optical microscopy, confocal microscopy, as well as by microhardness measurements. Results demonstrated that with the minimum t_{ON} there was expansion of ferrite phase without nitrides formation on the surface of the annealed sample. Furthermore, it was observed that the average duty cycle has significant influence on the treated layer phases composition, hardness and thickness. For higher duty cycles, treated surface presenting thicker treated layers with higher hardness and presenting phases containing more nitrogen were observed. In addition, it was possible to demonstrate that the treatment increase the surface roughness and that the increase tends to be higher for higher temperatures and higher plasma duty cycles.

Keywords: Low-temperature nitriding. Auxiliary heating system. DC Plasma. Martensitic stainless steel.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE FASES Fe - Cr.....	23
FIGURA 2 - EFEITO DO CARBONO NO SISTEMA Fe - Cr - C	24
FIGURA 3 - EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA DUREZA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSITICOS	27
FIGURA 4 - CURVA TENSÃO X DENSIDADE DE CORRENTE PARA DESCARGAS DC.....	30
FIGURA 5 - COLISÕES EXISTENTE NA DESCARGA E DISTRIBUIÇÃO DO POTÊNCIA ENTRE ELETRODOS.....	31
FIGURA 6 - INTERAÇÃO DAS ESPÉCIES DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE DO MATERIAL	33
FIGURA 7 - GRÁFICO DA TENSÃO APLICADA (V) vs TEMPO (μ s) - SÃO APRESENTADOS 2 PULSOS	34
FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO NESTE TRABALHO	39
FIGURA 9 - MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 420, NO ESTADO RECOZIDO	40
FIGURA 10 - DIFRATOGRAMA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO RECOZIDO.	40
FIGURA 11 - ESQUEMA DO REATOR DE PLASMA UTILIZADO NESTE TRABALHO	43
FIGURA 12 - DETALHE DA CÂMERA DE VÁCUO DO REATOR DE PLASMA COM AQUECIMENTO AUXILIAR E PORTA AMOSTRA	44
FIGURA 13 - FLUXOGRAMA APRESENTANDO OS PARÂMETROS PARA OS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO	46
FIGURA 14 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO DE RECOZIDO NITRETADO A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	50
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 300° C NO ESTADO RECOZIDO COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	51
FIGURA 16 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO TEMPERADO E REVENIDO NITRETADO A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	53
FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO TEMPERADO E REVENIDO NITRETADAS A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	54

FIGURA 18 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO TEMPERADO NITRETADO A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	56
FIGURA 19 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO TEMPERADO E NITRETADAS A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	57
FIGURA 20 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO DE RECOZIDO NITRETADO A 350°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	58
FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO RECOZIDO NITRETADAS A 350°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA.....	59
FIGURA 22 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO TEMPERADO E REVENIDO NITRETADO A 350°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	61
FIGURA 23 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 350°C NO ESTADO TEMPERADO E REVENIDO COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA.....	62
FIGURA 24 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO TEMPERADO NITRETADO A 350°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	63
FIGURA 25 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO TEMPERADO NITRETADAS A 350°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	64
FIGURA 26 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO RECOZIDO NITRETADO A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	66
FIGURA 27 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO RECOZIDO NITRETADAS A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	67
FIGURA 28 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO DE TEMPERADO E REVENIDO NITRETADO A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	68
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS ESTADO TEMPERADO E REVENIDO NITRETADAS A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	69
FIGURA 30 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO DE TEMPERADO NITRETADO A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	71
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO TEMPERADO NITRETADAS A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA	72
FIGURA 32 - ANALISES DE RUGOSIDADE PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 300°C	73

FIGURA 33 - ANÁLISES DA RUGOSIDADE PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 350 °C	74
FIGURA 34 - ANÁLISES DA RUGOSIDADE PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 400 °C	75
FIGURA 35 - DUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 300°C COM VARIAÇÃO DA POTÊNCIA MÉDIA DE PLASMA E DA CONDIÇÃO DE TRAMENTO TÉRMICO DO SUBSTRATO	77
FIGURA 36 - DUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 350°C COM VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DE PLASMA E DA CONDIÇÃO DE TRAMENTO TÉRMICO DO SUBSTRATO	78
FIGURA 37 - DUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 400°C COM VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DE PLASMA E DA CONDIÇÃO DE TRAMENTO TÉRMICO DO SUBSTRATO	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS (% peso).....	26
TABELA 2 - TEMPERATURA DE AUSTENITIZAÇÃO, REVENIMENTO E PROPRIEDADES ESPERADAS PARA O AÇOS INOXIDAVEIS MARTENSÍTICOS AISI 420	28
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 420 (NOMINAL E MEDIDA) ..	38
TABELA 4 - DUREZAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS NAS CONDIÇÕES RECOZIDAS, TEMPERADAS E TEMPERADAS E REVENIDAS (HV _{0,3})	90
TABELA 5 - DUREZAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 300°C (DUREZA DE TOPO E NÚCLEO) (HV _{0,3})	90
TABELA 6 - DUREZAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 350°C (DUREZA DE TOPO E NÚCLEO) (HV _{0,3})	91
TABELA 7 - DUREZAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 400°C (DUREZA DE TOPO E NÚCLEO) (HV _{0,3})	91
TABELA 8 – TABELA COM AS DUREZAS APRESENTAS NO TOPO E NA BASE DO MATERIAL APÓS A LIMPEZA (HV _{0,3}).....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI - *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano do Ferro e Aço)

ASTM - *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

CCC - Cúbico de Corpo Centrado

CFC - Cúbico de Face Centrada

Dc - *Direct current* (corrente contínua)

ddp - Diferença de potencial

DRX - Difração de Raios X

HRC - Dureza Rockwell C

HV - Dureza Vickers

sccm - *Standard cubic centimeter per minute* (centímetros cúbicos normais por minuto)

SFSA - *Steel Founder's Society of America* (Sociedade dos Fundidores de Aço da América)

TCC - Tetragonal de Corpo Centrado

LISTA DE SÍMBOLOS

- γ - Austenita - Fase gama
- γ_C - Austenita expandida pelo carbono
- γ_N - Austenita expandida pelo nitrogênio
- M_F - Temperatura de término da transformação martensítica
- M_S - Temperatura de início de transformação martensítica
- t_{ON} - Tempo de pulso ligado da fonte
- α' - Martensita
- α'_C - Martensita expandida pelo carbono
- α'_N - Martensita expandida pelo nitrogênio
- $\alpha\text{-Fe}$ - Ferrita - Fase alfa
- α_N - Ferrita expandida pelo nitrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	APRESENTAÇÃO	14
1.2	JUSTIFICATIVA.....	20
1.3	OBJETIVOS	20
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	AÇOS INOXIDAVÉIS MARTENSÍTICOS	22
2.1.1	Aspectos metalúrgicos.....	22
2.1.2	Efeito do Nitrogênio nos aços inoxidáveis	25
2.2	FUNDAMENTOS DE TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLASMA	28
2.2.1	Características das descargas elétricas e colisões entre partículas em uma descarga luminescente anormal	28
2.2.2	Particularidades do plasma de corrente contínua pulsada	33
2.2.3	Nitretação de aços inoxidáveis martensíticos a baixa temperatura	35
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	38
3.2	PROCEDIMENTOS PARA O PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	41
3.3	PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO	42
3.4	PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS	46
3.4.1	Caracterização microestrutural.....	47
3.4.2	Caracterização da superfície	47
3.4.3	Caracterização mecânica	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	49
4.1.1	Série N300.....	49
4.1.2	Série N350.....	57
4.1.3	Série N400.....	65
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	73
4.2.1	Série N300.....	73

4.2.2	Série N350.....	73
4.2.3	Série N400.....	74
4.3	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	75
4.3.1	Série N300.....	76
4.3.2	Série N350.....	77
4.3.3	Série N400.....	78
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
5.1	CONCLUSÕES.....	80
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
	REFERÊNCIAS.....	83
	APÊNDICES	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A engenharia, de modo geral, é formada por uma ampla gama de conhecimentos em diversas áreas, proporcionando aplicações em diferentes campos da indústria. Dentre essas áreas encontra-se a ciências dos materiais, uma importante área da engenharia que se dedica a estudar os diferentes materiais e propriedades (mecânicas, elétricas, óticas, tribológicas entre outras). Entre a vasta diversidade de materiais utilizados para suprir as necessidades da indústria, o grupo dos aços é um dos mais importantes. Esses por sua vez são classificados segundo sua microestrutura ou composição química dependendo de sua aplicação. Neste contexto, encontramos a classe dos aços inoxidáveis que, por apresentarem resistência à corrosão muito superior aos demais aços, têm uma grande importância na indústria e são utilizados em aplicações de alto valor agregado.

Os aços inoxidáveis apresentam uma elevada resistência à corrosão devido a presença do cromo (Cr) que sob exposição ao meio oxidante promove a formação de um filme de óxido impermeável ao oxigênio e aderente na superfície do material, chamada camada passiva, servindo de obstáculo para a continuidade do processo de corrosão. Quando esta barreira é rompida o cromo que está em solução sólida promove a regeneração do filme de óxidos conservando a resistência à corrosão.

Entretanto, esses materiais nem sempre apresentam desempenho satisfatório quando são submetidos a aplicações em que uma elevada resistência ao desgaste é requerida. Na busca por tratamentos de superfície que possam melhorar as propriedades mecânicas da superfície dos aços inoxidáveis, sem, no entanto, reduzir a resistência à corrosão da superfície, foram desenvolvidos os tratamentos termoquímicos de nitretação e cementação a baixa temperatura. (ESPITIA et al., 2013; NOSEI et al., 2008; e CORENGIA et al., 2004).

Os tratamentos termoquímicos têm como princípio a difusão de elementos de liga como carbono e nitrogênio e são uma alternativa interessante quando se busca o melhoramento das propriedades mecânicas da superfície dos aços inoxidáveis, como a dureza, e de sua resistência ao desgaste. (MOTA, 2014). Contudo, estes tratamentos não podem ser aplicados na mesma forma que nos aços não inoxidáveis. Para os aços inoxidáveis, em temperatura relativamente elevada (tipicamente acima de 350 e

420 °C para a nitretação dos aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos, respectivamente), estes tratamentos levam à precipitação de nitretos/carbonetos de cromo. Assim, o cromo deixa de estar em solução sólida na matriz fazendo com que o material sofre uma redução em sua resistência à corrosão. (BORGIOLO et al., 2005; BORGIOLO et al., 2006; LI et al., 2017; e XI et al., 2008).

Os tratamentos termoquímicos a baixa temperatura apresenta-se como uma alternativa para melhorar as propriedades mecânica da superfície desses materiais sem causar redução de sua resistência à corrosão. Isto é possível porque, em temperatura relativamente baixa, a mobilidade de elementos intersticiais como nitrogênio e o carbono é significativa e a mobilidade dos elementos substitucionais, como o ferro e o cromo, é desprezível. Essa baixa mobilidade de elementos substitucionais impede a formação de precipitados como nitretos ou carbonetos de cromo, mantendo o Cr em solução sólida e assegurando, na maioria dos casos, que a resistência à corrosão da superfície tratada não seja reduzida. (BORGIOLO et al., 2006; FOSSATI et al., 2006 e LI; WANG, Z. e WANG, L., 2014).

Na literatura encontram-se diversos estudos realizados utilizando a nitretação assistida por plasma a baixa temperatura, em diferentes classes de materiais. Considerando os aços inoxidáveis, a nitretação dos aços da classe austenítica tem um maior número de trabalhos publicados em relação às outras classes (martensítico e ferrítico). (GARCÍA et al., 2013; KURELO et al., 2015 e PINEDO e MONTEIRO, 2004).

Por exemplo, Borgioli, Galvanetto e Bacci, (2016), aplicaram o processo de nitretação em aços inoxidáveis austeníticos com diferentes composições químicas (AISI 304L, 316L e 202) variando as temperaturas de tratamento (400 e 430 °C) com tempo de tratamento de 5 horas, os autores observaram a formação de duas camadas, sendo que a primeira mais externa formada pela fase “S” (austenita expandida pelo nitrogênio - γ_N) e a segunda é uma zona de transição entre a camada mais externa e o substrato (zona de difusão). Os testes de corrosão mostraram que as amostras nitretadas na temperatura de 400 °C apresentaram elevação da resistência à corrosão em relação à material base, entretanto, para temperatura de 430 °C, a resistência à corrosão apresentou redução em relação às amostras nitretadas em menor temperatura, o que foi atribuído à presença de nitretos de cromo (CrN) e nitretos de ferro (ϵ - Fe₂₋₃N). Em outro estudo realizado pelos mesmos autores, mas aplicando a nitretação no aço AISI 316L, foi estudada a influência da pressão de

trabalho nas propriedades da camada tratada e constatou-se que a variação da pressão tem influência na espessura da camada formada, onde predomina a fase “S”, aumentando a dureza da superfície do material. Em relação a resistência à corrosão, mostrou-se que os tratamentos realizados com pressões acima de 10 hPa apresentaram aumento da resistência à corrosão em solução NaCl 5%. (BORGIOLO et al., 2006).

Em um trabalho realizado por Li; Wang, Z. e Wang, L., (2014), os autores analisam a nitretação do aço inoxidável austeníticos AISI 316L em elevadas temperaturas (520, 540 e 560 °C) em tempos relativamente curtos de tratamento (5, 30, 60 e 120 min), foi concluído que é possível formar uma camada de austenita expandida pelo nitrogênio em um curto tempo de tratamento até (60 min), apresentando dureza relativamente alta (980 HV_{0.05}), resistente à corrosão em solução 3,5% de NaCl. No trabalho de autoria de Lepienski et al., (2008) analisou-se a nitretação em aços AISI 304 em diferentes porcentagem de nitrogênio e hidrogênio (60:40 e 20:80) e variando a temperatura de tratamento (300, 400 e 500 °C), os autores concluíram que para ambas as porcentagem de nitrogênio ocorre a expansão da austenita (γ_N), sendo que numa atmosfera mais pobre de N₂ é preferencialmente a formação de nitretos de ferro (ϵ - Fe₂₋₃N), entretanto, para uma atmosfera rica em nitrogênio é mais propício a formação de Fe₄N. Os autores relatam ainda que acima de 400 °C inicia-se a precipitação de CrN.

Em todos os estudos citados anteriormente, após nitretação, os autores relataram a formação de uma camada de austenita expandida pelo nitrogênio (γ_N) na superfície do material. Nestes estudos, quando a temperatura ou tempo de tratamento foi excessivo, foi observada a formação de nitretos de cromo (CrN), levando a redução da resistência à corrosão da superfície tratada, nesta condição foi observada ainda a formação de nitretos de ferro do tipo ϵ - Fe₂₋₃N e γ' - Fe₄N.

Estudos utilizando a nitrocementação de aços austeníticos foram também apresentados por alguns autores. No trabalho realizado por Foerster et al., (2010), os autores avaliaram o parâmetro tempo de tratamento (de 0,5 à 4 h) numa temperatura fixa em 300 °C com uma mistura gasosa de N₂:CH₄ (98:2) para o aço AISI 304, constatando a formação de austenita expandida pelo nitrogênio e o carbono (γ_{NC}), para todos os tempos analisados. A espessura da camada aumenta conforme o tempo de tratamento aumenta, e a resistência ao desgaste melhorou em relação ao material não tratado. Nesta mesma linha o autor LEE, I. (2012) analisou a variação da

temperatura (300, 350, 400, 430 e 460 °C) no aço AISI 204 Cu para um tempo de tratamento de 15 horas, o autor constatou a formação de uma dupla camada, sendo a camada mais externa rica em nitrogênio e a mais interna rica em carbono, levando a um aumento da resistência à corrosão para as amostras tratadas até a temperatura de 400 °C, acima desta temperatura (430 e 460 °C) a resistência à corrosão diminuiu devido à precipitação de nitretos de cromo (CrN). Os trabalhos analisados mostram que a modificação nas propriedades mecânicas do material se deve à formação da austenita expandida por nitrogênio (γ_N) e da austenita expandida por carbono (γ_C), que ocorrem simultaneamente durante o tratamento de nitrocementação.

Como já citado, estudos envolvendo tratamentos termoquímicos a baixa temperatura assistida por plasma em aços inoxidáveis martensíticos são encontrados em menor número na literatura. Por exemplo, Mariano et al., (2015) analisaram a cinética de crescimento da camada nitretada e as fases formadas na superfície do material em função da composição química dos aços inoxidáveis martensíticos (AISI 410, 410NiMo, 416 e 420) em diferentes temperaturas de tratamento (300, 350, 400, 450 e 500 °C). Os resultados apresentados pelos autores mostram que a porcentagem de carbono não tem influência significativa na espessura da camada formada para os materiais estudados. Outro estudo realizado em aço inoxidável supermartensítico (HP13Cr), apresentado por Kurelo et al., (2015), investigou a variação da temperatura de tratamento (350, 400 e 450 °C) na formação das fases na superfície tratada (ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N e α'_N), chegando à conclusão que conforme se aumentou a temperatura, a espessura da camada formada na superfície aumentava (16–61 μ m), conseqüentemente, ocorrendo aumento da dureza. No mesmo trabalho, para os testes de riscamento, observou-se que após o tratamento houve diminuição na largura dos sulcos, passando de 20 μ m para 8 μ m, indicando melhoria na resistência ao desgaste.

Para o processo de nitrocementação em aço inoxidável martensítico, Anjos et al., (2015) investigaram o efeito da temperatura (300, 350, 400 e 450 °C) e o tempo de tratamento (2, 4, 6 e 12 h) nas características da camada nitrocementada em amostras do aço AISI 420 e constatou-se que a aplicação dessa técnica aumenta a dureza da superfície. Quando aplicado a baixa temperatura e por tempos curtos de tratamento ocorre a formação de uma camada sem a presença de precipitados. Os autores concluem que para temperatura acima de 400 °C e tempos superiores a 4 h (nesta temperatura), ocorre a formação de nitretos/carbonetos de cromo.

Por fim, a cementação a baixa temperatura utilizando o aço AISI 420 foi estudada por Scheuer, et al., (2012) que analisaram a variação da porcentagem do CH₄ (0,5% e 1%) em uma temperatura de tratamento de 450 °C para um tempo de tratamento de 4 h. Verificou-se a formação de uma camada de martensita expandida por carbono e a dureza da superfície tratada aumentou em relação ao núcleo. Em outro trabalho realizado pelos mesmos autores, Scheuer et al., (2013), verificou-se a influência do fluxo gasoso (100, 200, 300 e 400 sccm) e da variação do teor de metano (0,25, 0,50, 0,75 e 1,00% de CH₄) na mistura gasosa, na temperatura fixa de 450 °C. Foi observado que com 1,00% de metano ocorre a formação de fulinge na superfície do material, observou-se que as porcentagem de 0,50 e 0,75% de (CH₄) levaram a resultados promissores. Em todos estes estudos foram observadas modificações das propriedades da superfície tratada, sendo estas atribuídas à formação da martensita expandida pelo carbono (α' c).

Considerando aspectos mais tecnológicos ligados à aplicação destes tratamentos, além das propriedades mecânicas e fases formadas, outras características da superfície tratadas são importantes. Por exemplo, para aplicações tribológicas, a rugosidade da superfície é uma característica muito importante. Considerando este aspecto, estudos realizados por Cucatti et al.,(2015), no qual amostras dos aços AISI 316L e AISI 4140 foram submetidos ao bombardeamento de íons de Xe⁺ em diferentes ângulos (0°, 15°, 30°, 45° e 60°) e nitretadas por plasma, verificou que o aumento do ângulo de bombardeamento aumenta a rugosidade, originando padrões de rugosidade regulares (nanoestruturas) na superfície mais externa do material. Em aços inoxidáveis martensíticos, Scheuer et al., (2013), estudando a cementação a baixa temperatura do aço AISI 420, mostraram que a variação de parâmetros de processamento, com a pressão, tem influência na rugosidade e nas propriedades da camada tratada.

Outro aspecto importante a ser considerado nos aços inoxidáveis martensíticos seria o tratamento térmico do mesmo antes do tratamento de nitretação. Segundo Cardoso, Scheuer e Brunatto, (2016), a cinética de nitretação a baixa temperatura (350, 400 e 450 °C) do AISI 420 é diferente para diferentes condições de tratamento térmico do material (recozido, temperado e revenido e temperado). Especialmente a baixa temperatura os tratamentos são mais eficientes para condição onde o material apresenta maior quantidade de defeitos cristalinos, favorecendo a difusão.

Em estudo realizado por Alves; Rodrigues e Martinelli, (1999), onde observou a influência do pulso desligado (t_{OFF}) fornecido ao plasma durante a nitretação do aço inoxidável ferrítico AISI 409, os resultados mostram que a camada formada apresenta dureza que varia entre 800 e 1000 HV. Em estudos realizados por Díaz-guillén et al.,(2009), verificou-se a influência do ciclo de trabalho, variando o t_{ON} em um intervalo de 10 à 80%, onde analisou a dureza na superfície do material, profundidade da camada e composição das fases presentes no AISI 4340 em uma temperatura de 540 °C no processo de nitretação com mistura gasosa de 50% N_2 + 50% H_2 . Os resultados apontaram que o t_{ON} tem efeitos insignificantes em relação as fases presentes após a nitretação. Em relação as durezas obtidas, para ciclo de trabalho de 50% obteve a maior dureza (850 HV_{0.05}), a espessura da camada aumenta para ciclo que varia de 10 a 50% (8 a 14 μs) e diminui para ciclo de 70 a 80%.

Em estudos realizados por Varman e Madras, (2016), estudou-se o processo de nitretação por plasma pulsado (PPN) e investigou-se os parâmetros que influenciam as características da camada nitretada. A duração do pulso (PD) foi fixado em 50 μs , o tempo de repetição do pulso (PR) aplicado em diferentes ciclos de repetição, variando de 100 a 500 μs . Os resultados mostraram que a dureza aumenta significativamente para um ciclo de repetição contínuo, ou seja, com ciclo PR de 0, as fases formadas foram influenciadas pelo tempo de repetição do pulso, onde nitretos de ferro do tipo ϵ - Fe_3N , γ - Fe_4N são predominantes e com uma pequena quantidade de Cr_2N foram observados, para ciclos de repetição menores (PR 300 μs), foi observado uma presença maior das fases ϵ - Fe_3N , Cr_2N e uma quantidade reduzida de γ - Fe_4N . Em relação aos testes de corrosão, realizados em 3.5 wt% NaCl, mostraram que a menor taxa de corrosão foi para as amostras que foram nitretadas com um ciclo de repetição de PR - 300 μs .

Em outro estudo realizado em aço inoxidável austenítico AISI 316 aplicando nitretação por plasma em gaiola catódica a baixa temperatura, avaliou-se a influência do ciclo de trabalho, variando de 15% a 75%, para uma temperatura de tratamento de 400 °C, em tratamentos de 4 horas com pressão fixa em 150 Pa. Os resultados apresentados após o tratamento de nitretação apontam uma elevada dureza chegando a 1327 HV para baixo ciclo de trabalho. Testes de corrosão realizados mostraram que para baixos ciclos de trabalho houve uma maior resistência à corrosão em comparação ao material base.(NAEEM et al., 2017).

Neste contexto, estudos sistemáticos envolvendo o controle do processo e entendimento da influência de parâmetros de processo nos tratamentos termoquímicos a baixa temperatura assistida por plasma dos aços inoxidáveis martensíticos ainda restam a ser realizados.

1.2 JUSTIFICATIVA

Em relação ao aspecto tecnológico, a maioria dos tratamentos de nitretação industriais são realizados em reatores de parede quente (com aquecimento resistivo auxiliar) enquanto que a maioria dos estudos apresentados na literatura são realizados em reatores de laboratório com parede fria. Com aquecimento auxiliar, para uma temperatura de tratamento fixa, pode-se variar a fração de aquecimento proveniente do plasma e do sistema de aquecimento resistivo. Assim existe uma diferença entre o que se faz industrialmente e o que se faz nas universidades.

Tendo em vista esta lacuna de conhecimento, neste trabalho foi empregado um reator com aquecimento auxiliar de maneira a estudar a influência da potência média de plasma (ou tempo de pulso ligado - t_{ON}) sobre a cinética de tratamento, propriedades da camada tratada e rugosidade da superfície tratada para a nitretação por plasma a baixa temperatura do aço inoxidável martensíticos. Sabendo que o tratamento térmico do aço AISI 420 também tem influência nos resultados obtidos após nitretação, amostras em três condições de tratamento térmico foram tratadas no intuito de verificar se a influência da potência média de plasma é semelhante para os diferentes tratamentos térmicos no caso da nitretação do aço em questão.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência da potência média de plasma (variando t_{ON}) nas características da superfície nitretada a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420, em amostras com diferentes tratamentos térmicos, utilizando um reator *d.c* com um sistema de aquecimento auxiliar resistivo.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Estudar a influência da potência média de plasma sobre as fases formada da superfície nitretada em amostras com diferentes tratamentos térmicos.
- Estudar a influência da potência média de plasma sobre a espessura da camada nitretada em amostras com diferentes tratamentos térmicos.
- Estudar a influência da potência média de plasma sobre a dureza da superfície nitretada em amostras com diferentes tratamentos térmicos.
- Estudar a influência da potência média de plasma sobre a rugosidade da superfície nitretada em amostras com diferentes tratamentos térmicos.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está dividido em 5 capítulos, incluindo este primeiro que faz uma introdução sobre o tema que será abordado e apresenta os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos temas relevantes para a construção e elaboração deste trabalho. Este, por sua vez, está dividido em dois grandes grupos: aços inoxidáveis e fundamentos de tratamentos termoquímicos assistido por plasma.

No capítulo 3 será apresentado o procedimento experimental empregado, com descrição do material aqui estudado, do reator de plasma com o aquecimento auxiliar e do procedimento utilizado nos tratamentos de nitretação e caracterização das amostras.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos, sendo estes discutidos com base na literatura. E para finalizar, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

2.1.1 Aspectos metalúrgicos

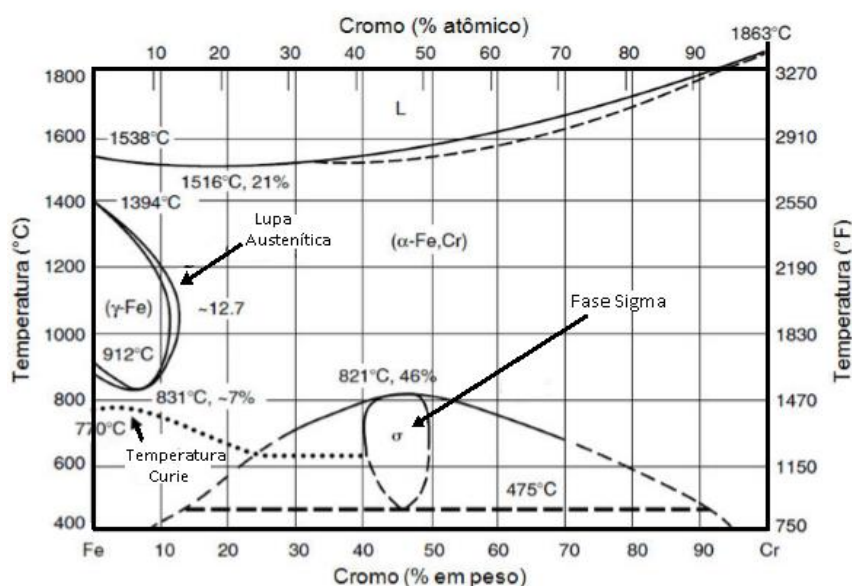
Os aços de um modo geral são classificados segundo sua composição química, sendo classificados como: aço ao carbono (sem presença de elementos de liga), aço baixa liga (com teores de elementos de liga abaixo de 5%) e aço alta liga (este contendo elementos de liga acima de 5% na sua composição). Os aços inoxidáveis pertencem ao grupo dos aços alta liga e são baseados nos sistemas binários Fe - Cr ou nos sistemas ternários Fe - Cr - C ou Fe - Cr - Ni. Os aços inoxidáveis têm como características principais a elevada resistência à oxidação e à corrosão em relação às demais classes de aços. Essa característica se deve ao alto teor de cromo (Cr) presente em sua composição química. Este elemento de liga, quando em solução sólida e em concentração acima 10,5%, promove a formação de uma camada passiva de óxidos (rica em Cr), com espessura da ordem de nanômetros. Isto porque, o cromo presente na liga, quando em contato com o oxigênio, devido à alta afinidade entre ambos, reage formando uma camada de óxidos que é transparente, impermeável e que pode se regenerar na superfície do material caso seja rompida. Esta camada, a baixa temperatura, praticamente impede o transporte do oxigênio e dos elementos da liga para que a oxidação possa continuar reduzindo a cinética de oxidação.

Os aços inoxidáveis são estudados há décadas, foi no século XX que os aços inoxidáveis tiveram impulso, tanto na fabricação como na sua comercialização. Os créditos de sua criação são dados a Harry Brearley, que iniciou sua pesquisa para produzir uma liga que resistisse ao desgaste, para suprir a necessidade que a indústria de armas tinha na época. Harry desenvolveu uma liga ferrítica com 13% de Cr em peso e percebeu que esta liga apresentava também elevada resistência à corrosão, seu nome inicial era "*rustless steel*", e foi mais tarde chamada de aço inoxidável. Entretanto, os créditos desta descoberta são disputados por outros pesquisadores, como Strauss e Maurer. Na Alemanha, Strauss e Maurer desenvolveram uma liga austenítica formada por Fe - Cr - Ni, tendo sua aplicação na indústria química e alimentícia, na Europa e nos Estados Unidos.

Nestas ligas, além de conferir resistência à corrosão, o cromo, quando em teor em torno de 30% em peso, tem a característica de aumentar a resistência mecânica a elevadas temperaturas. Outros elementos de liga como o níquel (Ni) e o carbono (C) tem papel fundamental nos aços inoxidáveis. A presença do níquel nos aços inoxidáveis prove a formação e estabilidade da fase austenita, além de aumentar a resistência mecânica. O carbono, por sua vez, além dos aspectos metalúrgicos, geralmente aumenta a resistência mecânica destes aços, mas neste caso a aplicação fica limitada para baixas temperaturas de operação. (LIPPOLD e DAMIAN, 2005). Assim, aços inoxidáveis com diferentes composições foram desenvolvidos.

Na FIGURA 1 é apresentado o diagrama de fases do sistema Fe - Cr, que serve como base para o entendimento das transformações de fases nos aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos. Observa-se que o cromo age como um estabilizador da fase ferrita (α -Fe), que apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Pode-se observar ainda a presença da fase austenita (γ -Fe), de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), que se forma para teores de Cr a baixo de 12,7 % em peso em uma faixa de temperatura variando de 831 °C à 1394 °C. Havendo a formação de austenita existe a possibilidade de transformação da fase austenita para fase ferrita, e quando estes aços são submetido a um resfriamento rápido a fase austenita pode se transformar em martensita. (LIPPOLD e DAMIAN, 2005).

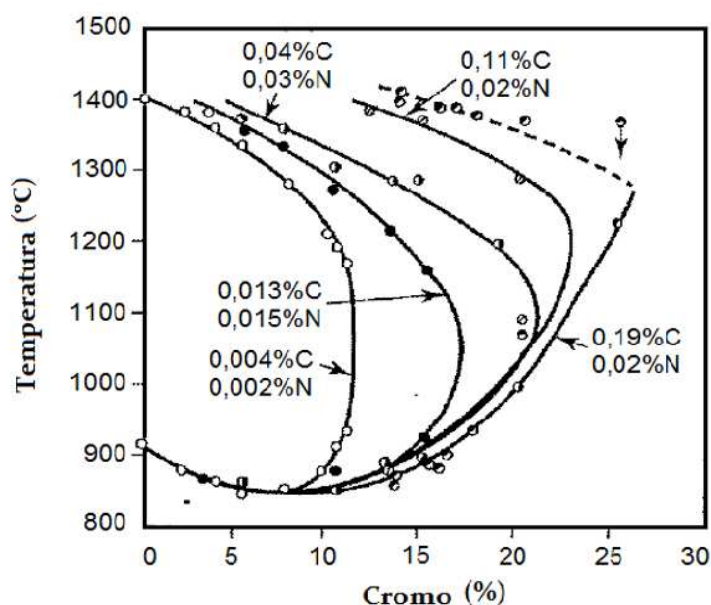
FIGURA 1 - DIAGRAMA DE FASES Fe - Cr



FONTE: Adaptado de Lippold e Damian (2005).

O carbono, por ser um elemento de liga intersticial, traz significativas alterações no diagrama de fases Fe - Cr, mesmo em pequenas quantidades. O efeito deste elemento, juntamente com o nitrogênio, é mostrado na FIGURA 2. Por se tratar de um elemento gamagêneo, o carbono amplia o campo de estabilidade da austenita. Isso se torna importante para os aços inoxidáveis martensíticos para que estes possam apresentar a mudança de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ e assim, sob resfriamento rápido, a fase austenítica (γ) possa se transformar em martensita (α').

FIGURA 2 - EFEITO DO CARBONO NO SISTEMA Fe - Cr - C



FONTE: Adaptado de Lippold e Damian (2005).

O C apresenta forte afinidade ao Cr e assim estes elementos tendem a formar carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 , onde "M" significa átomo metálico (Cr e Fe), que tende a ser predominantemente o Cr. A formação desses carbonetos faz com que o cromo deixe a matriz (deixando de estar em solução sólida) e, conseqüentemente, que o aço perca sua resistência à corrosão. Segundo Lippold e Damian (2005), aços inoxidáveis com teores de carbono a baixo de 0,04 % em peso são produzidos para minimizar esse efeito. Outros elementos de ligas, além do cromo, são formadores de carbonetos, como por exemplo o molibdênio (Mo) que, quando presente nos inoxidáveis martensíticos com teores próximos de 0,5% em peso, tem a função de aumentar a resistência a tração e melhorar as propriedades do aço em elevadas temperaturas.

2.1.2 Efeito do Nitrogênio nos aços inoxidáveis

Assim como o carbono, o nitrogênio também tem uma elevada afinidade com o cromo. Quando combinado ao Cr ocorre a formação de nitretos de cromo do tipo CrN ou Cr₂N. Geralmente o nitrogênio é considerado como impureza nos aços inoxidáveis, entretanto, pode ser adicionado intencionalmente em alguns aços austeníticos, duplex e nos aços ligados ao nitrogênio. A característica do nitrogênio é de estabilizar a fase austenita (vide FIGURA 2), e mesmo em pequenas quantidades (em torno de 0,15% em peso), age como um forte endurecedor da fase austenita (quando em solução sólida), aumentando a resistência mecânica das ligas austeníticas. De forma geral, em condições de equilíbrio, sua solubilidade na liga é relativamente baixa (LIPPOLD e DAMIAN, 2005). Quantidades elevadas de nitrogênio na liga aumenta a tendência de ocorrer a precipitação de nitretos de cromo, que geralmente ocorre nos contornos de grãos, ocorrendo assim a sensitização, ou seja, o empobrecimento de cromo nas proximidades do contorno de grão, reduzindo a resistência à corrosão do aço inoxidável. (PINEDO e MONTEIRO, 2004).

Os aços inoxidáveis martensíticos são baseados no sistema ternário Fe - Cr - C sendo que a porcentagem de cromo varia tipicamente entre 11,5 a 18%, em peso. Esses materiais apresentam uma transformação alotrópica da austenita em martensita na maioria das situações devido ao resfriamento rápido (geralmente são aços temperáveis ao ar). Após a têmpera, seja resfriado ao ar, água ou ao óleo, o material apresenta uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), a martensita. (LIPPOLD e DAMIAN, 2005). Essa classe de aços inoxidáveis foi desenvolvida afim de atender a necessidade da indústria de uma liga que apresentasse, comparativamente aos demais aços inoxidáveis, uma certa resistência à corrosão, elevada dureza, resistência ao desgaste e fosse susceptível de endurecimento por tratamentos térmicos. (FOLKHARD, 1988).

Entretanto, devido ao tratamento térmico e a presença de carbono, sua aplicação fica limitada tipicamente a temperaturas abaixo de 450° C. Sendo ultrapassada essa temperatura ocorre a perda de propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, podendo ocorrer a sensitização do material.

Para exemplificar, na TABELA 1 é apresentada uma lista dos principais aços inoxidáveis martensíticos. Sendo o carbono o principal responsável pela dureza apresentada pelos mesmos, estes podem ser agrupados de acordo com o teor de

carbono. O grupo 1 é formado pelos aços que apresentam um teor de carbono de no máximo 0,06 % em peso, os aços deste grupo podem apresentar uma dureza máxima de 35 HRC. No grupo 2, estão os aços com teores de carbono acima de 0,06 % podendo chegar até 0,30 % em peso, apresentando durezas que variam de 35 a 55 HRC, após tratamento térmico de têmpera. Por fim no grupo 3, estão aços com teores de carbono acima de 0,30 % em peso, chegando a durezas entre 55 e 65 HRC, após têmpera. (LIPPOLD; DAMIAN, 2005).

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS (% peso)

GRUPO	TIPO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA						
		C	Cr	Mn	Si	Ni	Outros	
1	410NiMo	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	0,40-1,00 Mo	
2	403	0,15	11,5-13,0	1,00	0,50	-	-	
	410	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	-	-	
	414	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	1,25-2,50	-	
	416	0,15	12,0-14,0	1,25	1,00	-	0,15 S min.; 0,6 Mo	
	420	0,15 min.	12,0-14,0	1,00	1,00	-	-	
	422	0,20-0,25	11,5-13,5	1,00	0,75	0,5-1,0	0,75-1,0 Mo; 0,75-1,0 W; 0,15-0,3 V	
	431	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	
	3	440 A	0,60-0,75	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
		440 B	0,75-0,95	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
440 C		0,95-1,20	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo	

FONTE: Adaptado da ASTM, (2005).

Como mostrado na TABELA 1, os aços inoxidáveis martensíticos apresentam diferentes elementos de liga. O níquel (Ni), por exemplo, tem o papel de aumentar a resistência à corrosão, além de aumentar a tenacidade. O molibdênio (Mo), aumenta a temperabilidade, além de aumentar a resistência ao desgaste. O manganês (Mn), por sua vez, tem papel de reduzir a formação de óxidos e evitar a fragilização a quente. Eles podem atuar também elevando ou diminuindo as temperaturas M_s e M_f (temperaturas de início e fim da transformação da martensita, respectivamente).

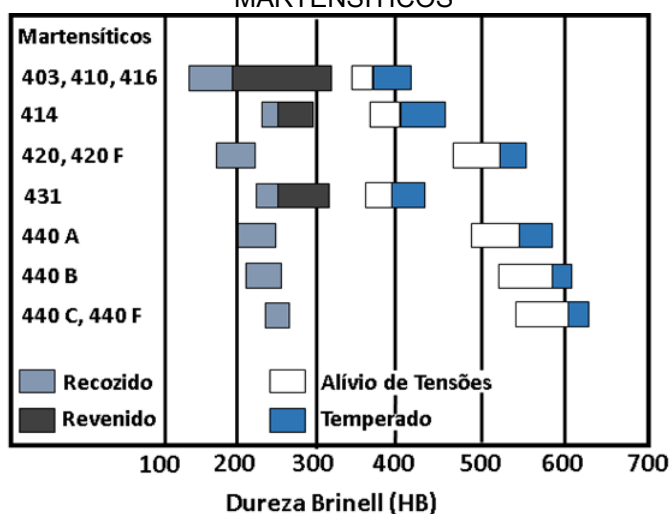
Dentre os aços inoxidáveis martensíticos apresentados na TABELA 1, um dos mais utilizados e com vários trabalhos de pesquisa publicados na linha de interesse

deste trabalho é o AISI 420. Este apresenta um teor de Cr entre 12 e 14% com teor mínimo de carbono de 0,15 % em peso. No estado recozido, o AISI 420 não apresenta boa resistência à corrosão devido à precipitação de carboneto de cromo $Cr_{23}C_6$. Este carboneto apresenta em torno de 95% de Cr em peso em sua composição e, para um aço com teor considerável de carbono e baixo teor de cromo em relação aos outros aços martensíticos, pode-se esperar que praticamente metade do cromo presente na liga saia de solução sólida, precipitando na forma de carbonetos. Sendo assim, pelo fato de não mais haver 10,5% em peso de cromo em solução sólida no material na condição recozida, o material não resiste bem à corrosão atmosférica.(LIPPOLD e DAMIAN, 2005).

Por esse motivo, todos os aços inoxidáveis martensíticos devem ser submetidos a têmpera antes de sua aplicação, ocorrendo assim a diluição dos carbonetos de cromo na austenitização e, quando submetido a um resfriamento rápido, obtém-se a martensita e o Cr permanece em solução sólida.

Os tratamentos térmicos são de grande interesse para obtenção de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis martensíticos. Com a aplicação de tratamento térmico de têmpera aumenta-se a dureza e a resistência à corrosão, além de modificar a microestrutura do material. Na FIGURA 3 são apresentados alguns tratamentos térmicos aplicados para essa classe de materiais, assim como uma estimativa da faixa de dureza que esses materiais podem atingir.

FIGURA 3 - EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA DUREZA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS



FONTE: Adptado de Steel Founder's Society of America - SFSA,(1991).

O foco desta pesquisa é o aço AISI 420, assim não serão apresentados maiores detalhes em relação aos demais aços inoxidáveis martensíticos. O tratamento térmico do aço AISI 420, segundo orientações da *Steel Founder's Society of America-SFSA* (2004), deve seguir os parâmetros indicados na TABELA 2, nela são apresentadas também as faixas de valores esperados para a tensão limite de resistência e para a dureza do AISI 420 após tratamento térmico.

TABELA 2 - TEMPERATURA DE AUSTENITIZAÇÃO, REVENIMENTO E PROPRIEDADES ESPERADAS PARA O AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS AISI 420

Temperatura de austenitização (°C)	Meio para Têmpera	Revenimento		Limite de Resistência à Tração (Mpa)	Dureza (HRC)
		Mín.	Máx.		
980 - 1065	Ar ou Óleo	205	370	1550 - 1930	48 - 56

FONTE: Adaptado Steel Founder's Society of American (2005).

2.2 FUNDAMENTOS DE TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLASMA

2.2.1 Características das descargas elétricas e colisões entre partículas em uma descarga luminescente anormal

Os plasmas podem ser divididos em dois grupos, sendo esta classificação baseada na temperatura em que se encontram as espécies do plasma. Os plasmas quentes, são aqueles onde as espécies do plasma estão em equilíbrio termodinâmico, neste, íons, elétrons e as espécies neutras estão na mesma temperatura. Neste caso, a temperatura das espécies se encontram tipicamente acima de 15.000 K. Quando não há equilíbrio termodinâmico entre as espécies o plasma é classificado como plasma frio, nestes, a temperatura dos elétrons é muito maior que a temperatura dos íons que por sua vez é maior que a temperatura das espécies neutras, resultando em uma temperatura média tipicamente entre 300 e 2000 K. Essa diferença de temperatura existente entre elétrons, íons e neutros se dá pela diferença de massa entre estas partículas.

Autores como Edenhofer (1974), definem o plasma frio como um gás ionizados onde o grau de ionização¹ pode variar de entre 10^{-4} a 10^{-6} . Chapman (1980) define o plasma frio como um gás parcialmente ionizado, tendo um grau de ionização na ordem de 10^{-5} , sendo assim, para cada par de íon-elétron existem cerca de 100 mil moléculas neutras.

Para que ocorra ionização das espécies, ou seja, para criar um plasma, é necessária uma fonte de energia que forneça a energia necessária para haver a ionização das espécies presentes no meio. Essa energia pode vir de diferentes fontes, como por exemplo o campo elétrico gerado através de uma fonte de corrente contínua (DC), de rádio frequência ou de micro-ondas.(CHAPMAN, 1980).

A obtenção do plasma pode ocorrer através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), geralmente em um ambiente a baixa pressão (1-10 Torr). Ao se polarizar os eletrodos com corrente contínua é gerada uma diferença de potencial e, conseqüentemente, um campo elétrico, que acelera as partículas carregadas, transferindo energia às mesmas. O campo elétrico gerado entre os dois eletrodos tem como função principal acelerar os elétrons presentes no meio, produzindo colisões entre os elétrons e as espécies neutras presentes e proporcionar a ionização do gás. Nesta configuração pode-se gerar descargas elétricas com diferentes regimes, dependendo dos parâmetros adotados (tensão, pressão, distância entre eletrodos, etc.).(CHAPMAN, 1980).

Na FIGURA 4 é apresentado o gráfico de densidade de corrente *versus* diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, sendo destacados os principais regimes de descargas, a saber:

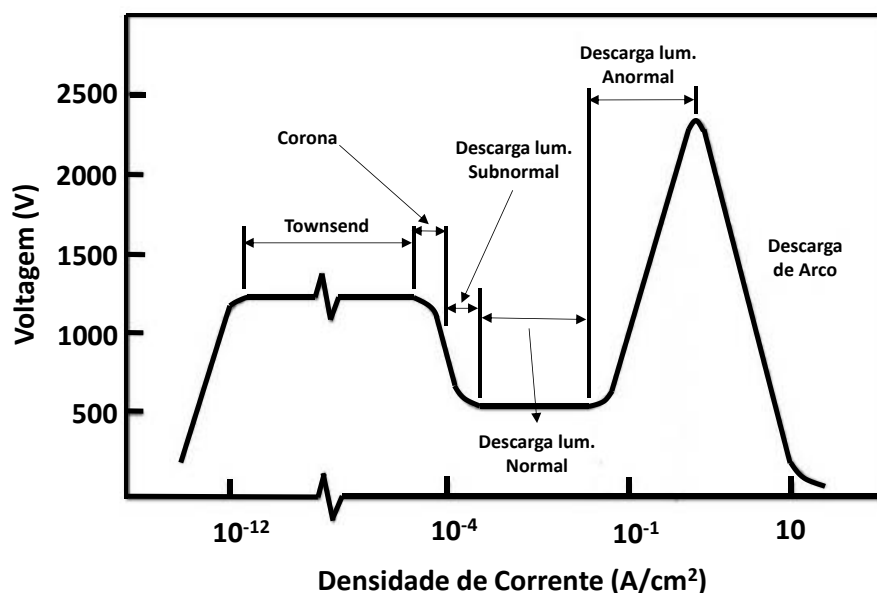
- Para baixas densidades de corrente têm-se as descargas Townsend, Corona e Subnormal, estas descargas apresentam uma densidade de corrente na faixa de 10^{-12} a 10^{-4} (A/cm²), estes regimes geralmente não são aplicados para tratamento de materiais metálicos e sim aplicados para estudos de física de descargas elétricas.
- A descarga luminescente Normal se apresenta para uma faixa densidade de corrente entre 10^{-4} e 10^{-1} (A/cm²), apresentando um aumento na densidade de corrente em relação a Townsend, Corona e

¹ O grau de ionização é definido como a relação entre o número de íons presentes no plasma, dividido pelo número total de espécies no plasma (íons e espécies neutras)

Subnormal. Entretanto, neste regime praticamente não ocorre variação na voltagem (tensão), o aumento de corrente é associado a um aumento da área de descarga recobrando o cátodo. Assim, sua característica é não envolver totalmente o cátodo, um aumento na corrente implicará em uma maior área de descarga, tornando inviável a uniformidade da descarga, essencial para a maioria dos tratamentos de materiais.

- A descarga luminescente Anormal (aplicada neste trabalho) envolve o cátodo totalmente e de forma uniforme, com uma relação exponencial entre a densidade da corrente e a tensão. Assim é o regime mais aplicada para tratar materiais metálicos utilizando descargas DC por proporcionais tratamentos uniformes e por ser facilmente controlada (via controle de tensão por exemplo).
- A descarga de Arco ocorre para densidades de corrente elevada e baixa tensão, sendo assim, gera uma grande quantidade de calor. Esse tipo de descarga é geralmente utilizado em fontes de soldagem, e comumente ocorrer fusão dos eletrodos.(CHAPMAN, 1980).

FIGURA 4 - CURVA TENSÃO X DENSIDADE DE CORRENTE PARA DESCARGAS DC

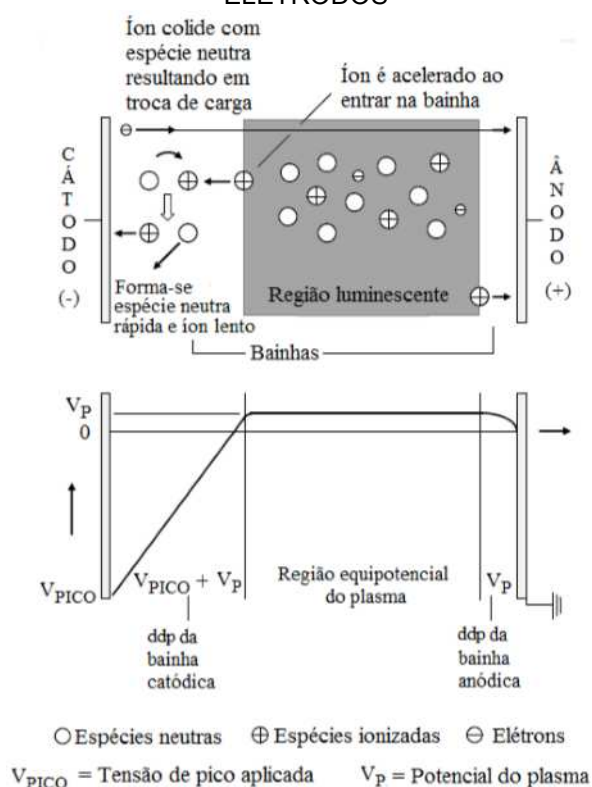


FONTE: Adaptado JONES (1975).

A descarga luminescente anormal apresenta três regiões distintas, duas regiões conhecidas como bainhas catódica e anódica e uma região luminescente, como mostra a FIGURA 5. A região luminescente, uma região equipotencial quase

neutra, é de suma importância para a realização de tratamentos termoquímicos. Nesta região, ocorrem colisões entre elétrons de altíssima energia, acelerados na bainha catódica, com outras partículas presentes no meio, gerando ionização, excitação e dissociação. A ionização é a responsável pela manutenção do plasma, sendo principalmente ocasionada por colisões entre elétrons e espécies neutras. A excitação ocorre quando a colisão entre elétrons e espécies neutras não transfere energia suficiente para "arrancar" um elétron, fazendo com que o elétron passe para um nível de maior energia. A dissociação só ocorre para espécies moleculares pois corresponde à quebra de ligações entre átomos. Por fim, o processo de relaxação corresponde ao retorno de um elétron para um nível de menor energia, em uma espécie excitada, e isto pode ocorrer com liberação de energia pela emissão de um fóton, dando origem à luminescência do plasma. (CHAPMAN, 1980).

FIGURA 5 - COLISÕES EXISTENTE NA DESCARGA E DISTRIBUIÇÃO DO POTÊNCIAL ENTRE ELETRODOS



FONTE: Adaptado de BRUNATTO (2016).

A bainha catódica apresenta um elevado campo elétrico, sendo esta a região onde os elétrons são acelerados em direção a região luminescente. Entretanto, as partículas que apresentam cargas positivas (íons) são aceleradas em direção ao cátodo na FIGURA 5.(CHAPMAN, 1980). Esta região é a responsável pela maior parte

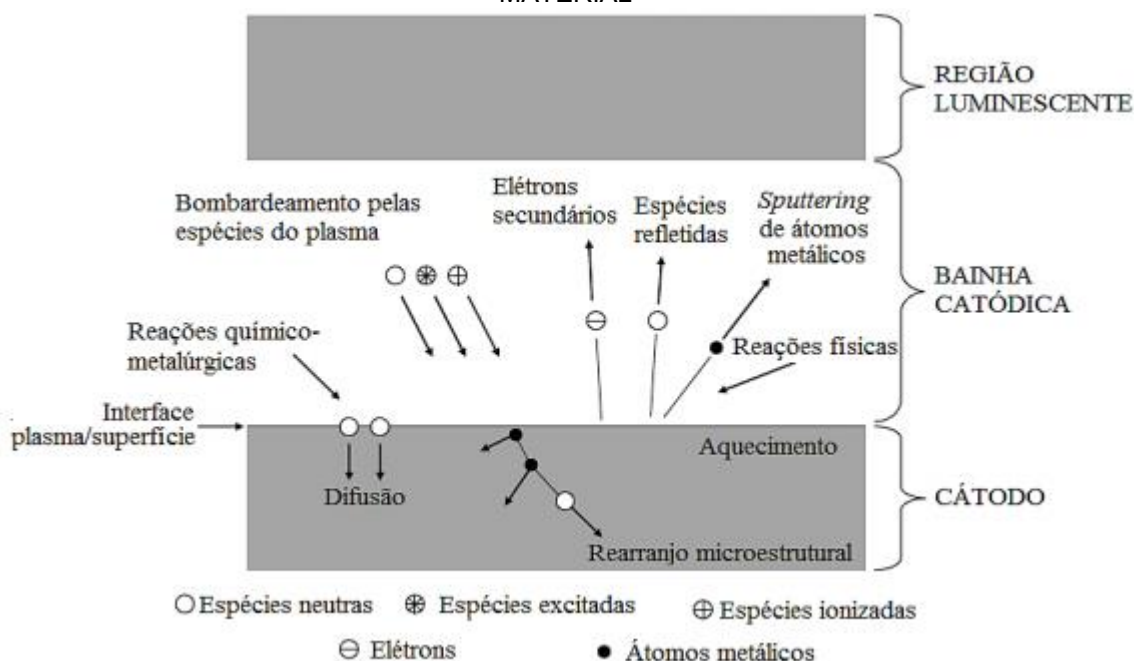
da transferência de energia da fonte de potência para as espécies do plasma, sendo também muito importante nos tratamentos de materiais. Por outro lado, na bainha anódica existe um campo elétrico com menor intensidade em relação ao apresentado na bainha catódica, sendo menos importante para a transferência de energia da fonte para as espécies carregadas, contudo, somente elétrons que apresentam energia suficientemente maior que a barreira criada pelo campo serão capazes de chegar ao ânodo, sendo os demais elétrons aprisionados na região luminescente o que contribui para a manutenção da descarga.

Na FIGURA 6, é exemplificado a interação das partículas existente no plasma com a superfície da amostra. Segundo Chapman (1980), quando ocorre a colisão de um íon com a superfície sólida do cátodo (no caso a amostra), podem ocorrer vários fenômenos. Que são descritos a seguir:

- O íon pode penetrar na superfície do material, ficando retidos no alvo, denominado (implantação iônica);
- Elétron (s) podem serem removidos da superfície do material (elétrons secundários);
- O íon pode ser refletido, podendo ocorrer a neutralização durante o processo;
- O impacto do íon pode gerar uma série de colisões, denominadas colisões em cascata, entre os átomos do alvo, tendo como consequência remoção de um átomo deste (pulverização catódica ou *sputtering*);
- O impacto com o íon, causa rearranjos estruturais no material, com a presença de vacâncias, ocorre alterações na posição de átomos intersticiais, alterações estequiométricas (alterando camadas superficial do material); e,
- Proporcionar reações químicas com o material (substrato), existindo espécies reativas como, (nitrogênio (N), carbono (C), Boro (B), entre outras.

As reações citadas acima, descreve, de forma genérica, um meio físico-químico ativo, que tem interação com a superfície do material, promovendo assim, a formação de camadas tratadas por plasma.

FIGURA 6 - INTERAÇÃO DAS ESPÉCIES DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE DO MATERIAL



FONTE: Adaptado de BRUNATTO (2015).

2.2.2 Particularidades do plasma de corrente contínua pulsada

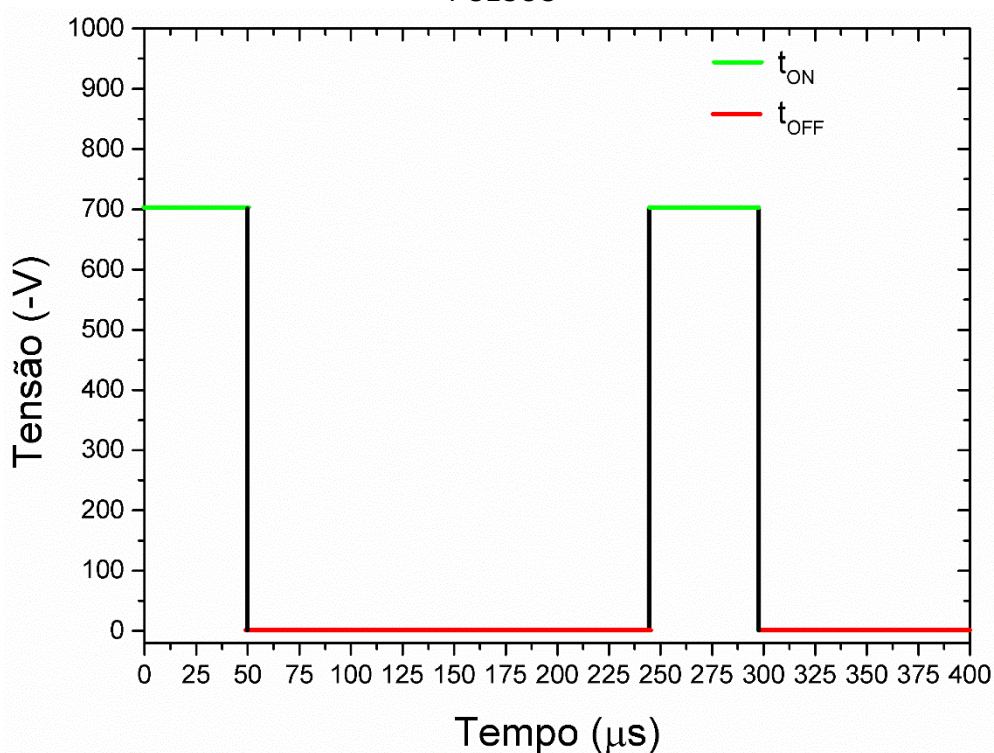
Os plasmas de corrente contínua (*DC*) são gerados através de uma diferença de potencial (*ddp*) entre dois eletrodos, ânodo e cátodo, como descrito anteriormente. O plasma *DC* para tratamento de materiais geralmente trabalha em regime de descarga anormal, onde ocorre o envolvimento total do cátodo pela descarga, possibilitando condição ideal para realização de tratamentos nitretação, cementação, nitrocementação, entre outros. Entretanto, grandes números de parâmetros de tratamento podem ter influência nas características dos materiais tratado, como exemplo pode-se citar: a tensão entre eletrodos, corrente, a pressão, fluxo dos gases, composição dos gases, a temperatura, etc. Uma das limitações dos plasmas de corrente contínua é a facilidade de passagem para regime de arco, instabilizando a descarga e podendo danificar as peças em tratamento. Uma maneira encontrada para evitar/reduzir a passagem ao regime de arco foi a utilização de fontes *DC*-pulsada, desligando o plasma periodicamente por alguns microssegundos, o que melhora a operação destas descargas. Com isso, atualmente, praticamente todas aplicações industriais e acadêmicas de descargas de corrente contínua utilizam fontes pulsadas.

Tais fontes permitem variar o tempo de pulso ligado e desligado (t_{ON} e t_{OFF} , respectivamente). Isso possibilita, por exemplo, um controle da temperatura de

tratamento através do controle da potência média fornecida ao plasma e não da tensão, como normalmente é feito quando se utiliza uma fonte não pulsada.

Com o objetivo de apresentar o funcionamento da fonte de potência pulsa utilizada para gerar plasma, um gráfico esquemático da evolução da tensão com o tempo é apresentado na FIGURA 7. Cabe destacar que a fonte utilizada nesta pesquisa trabalha em um intervalo de t_{ON} entre 10 μs e 230 μs , sendo o período ($T = t_{ON} + t_{OFF}$) é de 240 μs , ou seja, com t_{OFF} entre 10 μs e 230 μs . Observa-se que no gráfico um caso onde a tensão aplicada entre os eletrodos é de -700 V (eixo Y), no eixo X encontra-se o tempo em (μs).

FIGURA 7 - GRÁFICO DA TENSÃO APLICADA (V) vs TEMPO (μs) - SÃO APRESENTADOS 2 PULSOS



FONTE: O autor (2018).

Cabe ressaltar que o plasma estaria ligado durante o t_{ON} e as espécies ativas são criadas somente durante este período. Durante o t_{OFF} as espécies criadas têm sua concentração reduzida, podendo chegar a zero. Sendo assim, no presente trabalho, com a utilização de um sistema de aquecimento auxiliar, é possível controlar a temperatura de forma independente do t_{ON} . Com isso, nessa pesquisa, o t_{ON} foi usado para controlar a reatividade do plasma e a intensidade da interação plasma superfície (para ser mais preciso, reatividade média do plasma e intensidade média da interação plasma superfície). Em uma aproximação inicial pode-se considerar que

o plasma é aproximadamente constante durante o t_{ON} , neste caso aumentar o t_{ON} significa aumentar o tempo de plasma efetivamente ativo. Contudo, a escala de tempo dos fenômenos envolvendo as espécies do plasma é muito menor que a escala de tempo dos fenômenos envolvidos no tratamento das superfícies sólidas (ex. difusão), assim esta "sentiria" o efeito médio do plasma. Então, nesta pesquisa consideraremos que com a variação do t_{ON} estaremos variando a taxa média de pulverização catódica e o potencial de nitrogênio da atmosfera (relacionado à concentração média de espécies ativas contendo nitrogênio).

2.2.3 Nitretação de aços inoxidáveis martensíticos a baixa temperatura

Tratamentos termoquímicos a baixa temperatura de aços inoxidáveis podem ser realizados através de diferentes técnicas, seja por via líquida ou gasosa. Independente de qual meio será utilizado, sua finalidade é alterar as propriedades da superfície dos materiais através da difusão de nitrogênio e/ou carbono, que devem permanecer em solução sólida, evitando assim a redução do teor de Cr em solução sólida na superfície tratada. Com isto, a resistência à corrosão do aço não é afetada negativamente. Pesquisas mostram que a nitretação e cementação empregando plasma a baixa temperatura vêm ganhando cada vez mais aceitação, tanto na indústria como na área acadêmica, por apresentar excelentes resultados na modificação das propriedades das superfícies tratadas, e por ser um processo relativamente simples. Isto porque o plasma possibilita a produção de uma atmosfera altamente reativa, a baixa temperatura, a partir de gases pouco reativos e, devido ao bombardeamento da superfície, possibilita a remoção da camada passiva dos aços inoxidáveis de forma bastante simples e praticamente inerente ao processo.

Considerando os processos assistido por plasma, estudos destes tratamentos em aços inoxidáveis austeníticos são bastante numerosos, já para os aços inoxidáveis martensíticos o número de estudos disponíveis na literatura aberta é significativamente menor. Existindo ainda muitos aspectos a serem esclarecidos no caso dos tratamentos dos aços inoxidáveis martensíticos.

Estudos mostram que, para esse processo, os parâmetros de tratamento são de suma importância para obter resultados satisfatórios. Parâmetros como composição e fluxo da mistura gasosa, temperatura e tempo de tratamento tem papel

fundamental para a cinética de crescimento da camada, nas fases formadas e nas propriedades mecânicas apresentadas pelo material após tratamento. Adicionalmente, os parâmetros mais relacionados à descarga elétrica, como a tensão aplicada, o tempo de pulso ligado, no caso de plasmas pulsados, e da pressão de trabalho também são parâmetros importantes, mas menos estudados. (CARDOSO, SCHEUER e BRUNATTO., 2016).

O tratamento termoquímico de nitretação assistida por plasma a baixa temperatura tem por objetivo principal difundir nitrogênio na superfície do material tratado sem que ocorra a precipitação de nitretos de cromo (CrN), que pode vim a trazer perdas em relação a resistência a corrosão, por exemplo. Em aços inoxidáveis austeníticos a temperatura máxima de tratamento aceitável é de aproximadamente 420 °C, para evitar a precipitação de nitretos de Cr e garantir que o nitrogênio permaneça em solução sólida. Nesta condição, a superfície tratada apresenta significativo aumento de dureza mantendo ou melhorando a resistência à corrosão do material na superfície.(CZERWIEC et al., 2009).

No meio acadêmico, encontra-se os mais diversos estudos envolvendo parâmetros de plasma e tratamentos realizados em diferentes tipos materiais. A seguir serão descritos alguns desses estudos juntamente com os resultados obtidos pelos autores, no objetivo dar suporte às discussões dos resultados obtidos na pesquisa.

Estudos de Allenstein et al. (2012) apontam para uma possível formação de austenita expandida na nitretação a baixa temperatura do aço inoxidável martensíticos CA-6NM. Pesquisas foram também realizadas por Alphonsa et al., (2002), para o aço inoxidável martensítico AISI 420, tendo como resultado um aumento na dureza da superfície do material após serem nitretada por 20 h em uma temperatura de 530° C obtendo uma dureza de aproximadamente 1300 HV, destaca-se que a esta temperatura não pode ser considerado um tratamentos a baixa temperatura.

Segundo Cardoso; Scheuer e Brunatto (2016), nos aços inoxidáveis martensíticos, por estes apresentar uma maior densidade de defeitos cristalinos, a difusão ocorre mais rapidamente permitindo uma cinética de crescimento mais elevada para a camada tratada. Entretanto, isto reduz a temperatura máxima de tratamento para evitar a precipitação de nitretos de cromo. Em temperaturas relativamente baixas as fases formadas são a martensita expandida pelo nitrogênio e alguns nitretos do tipo ϵ - $M_2 - 3N$. A partir de dados da literatura é possível observar que a cinética de crescimento da camada nitretada é maior para o aço martensítico

do que a verificada para aços austeníticos, fato esse relacionado aos coeficientes de difusão do nitrogênio nas martensita e na austenita.(CARDOSO; SCHEUER e BRUNATTO, 2016). A dureza apresentada para superfícies nitretada em aços inoxidáveis martensíticos fica em torno 1470 HV, dependendo dos parâmetros utilizados (sendo os principais temperatura e tempo).

Considerando trabalhos realizados anteriormente no grupo de pesquisa onde esta dissertação foi desenvolvida, Mariano et al., (2015), utilizando diferentes aços martensíticos (AISI 410, 410NiMo, 416 e 420), em tratamento de nitretação por plasma em temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500 °C, por 4 h, a uma pressão de 3 Torr, numa mistura gasosa de 70% N₂ + 20% H₂ + 10% Ar, mostraram que a composição química do aço tem influência na cinética de crescimento e formação de fases da camada tratada. Observou-se que a energia de ativação é diferente para tratamento a baixa e alta temperatura (exceto para o 410NiMo), esta transição ocorre entre 350 e 400°C. A dureza apresenta por esses materiais aumenta com o aumento da temperatura de tratamento entre 300 e 450°C. Entretanto para a temperatura de 500 °C a dureza diminui em relação à obtida para as amostras tratadas à 450 °C, com exceção do aço AISI 410 NiMo. Esta diminuição da dureza está relacionada com a precipitação de nitretos de cromo e ferro com a decomposição da martensita expandida, sendo ainda associada à sensitização da superfície tratada.

Em estudo realizado por Scheuer et al., (2012), estudou-se a variação dos parâmetros de tratamento temperatura (300, 350, 400 e 450°C), tempo (2, 4, 6 e 12 horas), composição da mistura de gases (0, 10, 20, 30, 40 e 50% de Ar), fluxo gasoso (25, 50, 100, 200 e 400 sccm), pressão (1, 3, 5 e 7 Torr) e tensão aplicada(400, 500, 600 e 700 V), no processo de nitretação, realizada no aço AISI 420. Os estudos mostraram que para temperaturas e tempos mais baixos ocorre a formação de uma camada sem precipitados de nitretos de cromo, em contrapartida, para tempo e temperaturas mais altas ocorre a precipitação de CrN. Em relação à composição da mistura, os resultados demonstram que a espessura da camada aumenta conforme aumenta a porcentagem de argônio. Para o fluxo, a espessura e dureza da camada mostra-se constante na faixa 25 a 200 sccm, entretanto para 400 sccm é observado uma pequena variação na espessura da camada e uma leve redução da dureza. Em relação à tensão, verificou-se que há influência da tensão na formação da camada, conforme aumenta a tensão a espessura da camada tratada aumenta.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais utilizados nesta pesquisa, apresentando detalhes sobre a preparação das amostras, equipamentos e métodos empregados para a realização dos tratamentos. No primeiro momento será descrito a caracterização da matéria-prima (3.1), em seguida serão apresentados os procedimentos para a preparação das amostras (3.2), no item seguinte (3.3) serão descritos os procedimentos para a realização dos tratamentos de nitretação. E por fim, no item (3.4), serão descritas as técnicas para caracterização das amostras nitretadas. Este por sua vez, está dividido em três etapas, sendo, que a primeira aborda a caracterização microestrutural (3.4.1), na segunda etapa, item (3.4.2) descreve a caracterização da superfície e por fim, será apresentado a caracterização mecânica (3.4.3).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria prima utilizada nesta pesquisa é o aço inoxidável martensíticos AISI 420. O material foi adquirido na forma de barra redonda com diâmetro de 9,5 mm apresentando um comprimento de 6000 mm, fornecido no estado recozido. Na TABELA 3 é apresentada a composição química elementar da matéria prima segundo a norma AISI, assim como a composição obtida por análise de espectroscopia de emissão óptica, realizada em uma amostra do material utilizado na pesquisa.

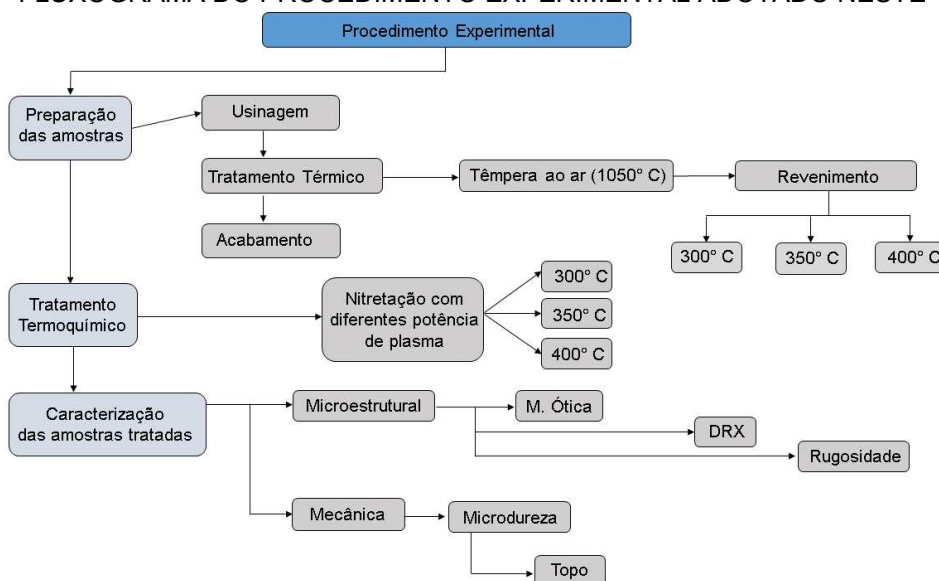
Na busca de uma melhor compreensão dos procedimentos experimentais adotados nesta pesquisa, na FIGURA 8, é apresentado um fluxograma apresentando as principais etapas experimentais realizadas no decorrer da pesquisa.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 420 (NOMINAL E MEDIDA)

	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% p.)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
	Mín	Máx	Máx	Máx	Máx	12,0	---	---	---	---
NOMINAL	0,15	1,00	1,00	0,04	0,03	14,0				
MEDIDA	0,288	0,313	0,52	0,020	0,014	11,79	0,34	0,026	0,016	0,008

FONTE: O autor (2018).

FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO NESTE TRABALHO

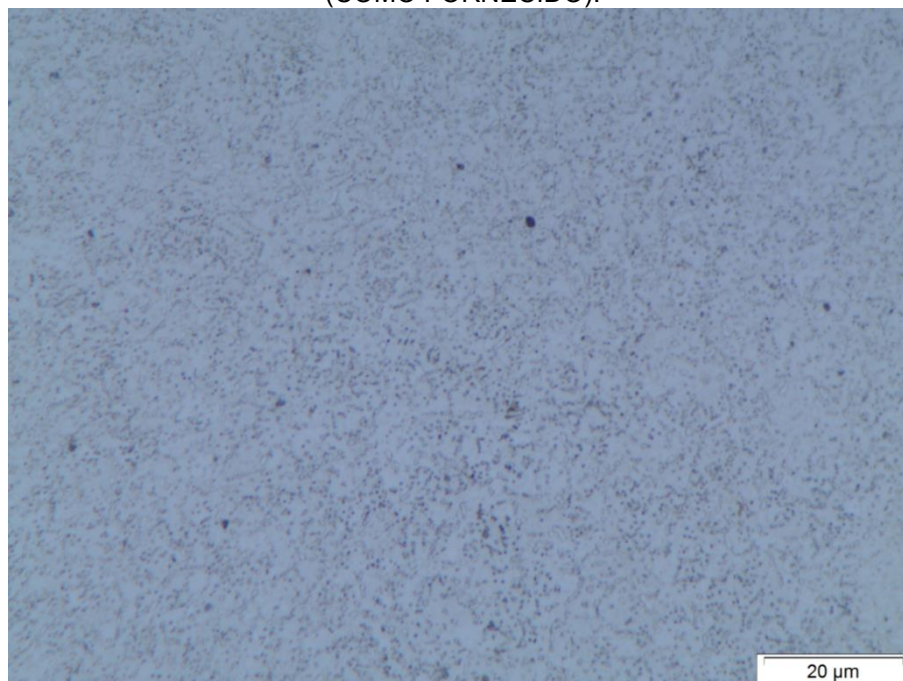


FONTE: o autor (2018).

Os valores obtidos pelo teste de espectrometria de emissão óptica, como exibido na TABELA 3, mostram que os elementos presentes na liga (valor medido), a exceção do Cr que apresenta valor ligeiramente inferior, está dentro dos valores estabelecido pela a norma AISI (valor nominal). Percebe-se ainda a presença de outros elementos de ligas como molibdênio, cobre, níquel, alumínio, não previstos pela norma AISI, porém estes estão em valores relativamente baixos.

Na FIGURA 9 é apresenta a microestrutura do material no estado recozido (conforme fornecido pelo fabricante), observa-se uma matriz ferrítica com carbonetos dispersos, o que está de acordo com o esperado. A medida de dureza realizada no material, nesta condição, apresentou um valor médio de $200 \pm 12\text{HV}_{0,3}$. Valores referentes as medidas de microdureza em cada amostra preparada são apresentados na TABELA 4 do apêndice A.

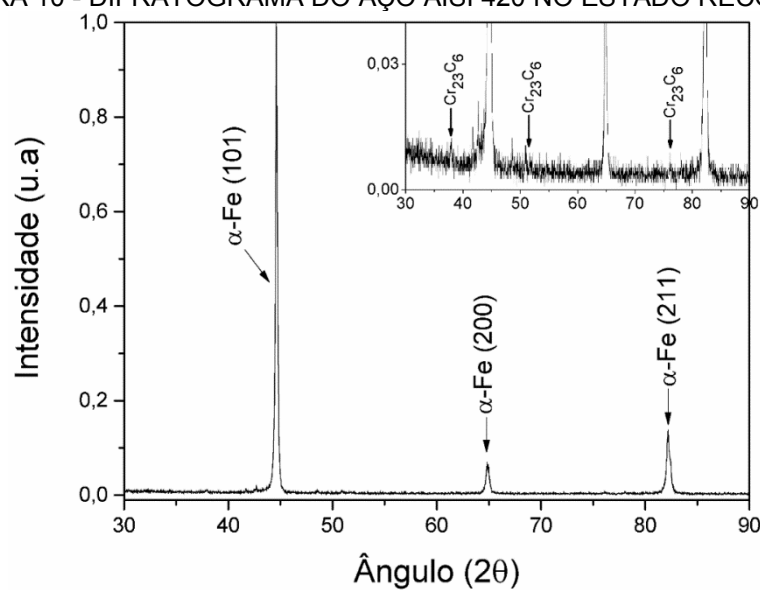
FIGURA 9 - MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 420, NO ESTADO RECOZIDO (COMO FORNECIDO).



FONTE: O autor (2018).

Na FIGURA 10 é apresentado o padrão de difração de raios X do material em seu estado de recebimento (recozido). Pode-se observar a presença de picos intensos em ângulos 2θ de $44,68^\circ$, $64,90^\circ$ e $82,20^\circ$, referentes a fase α -Fe (ferrita). Neste nota-se a presença de picos de menor intensidade referentes a carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) em $37,90^\circ$, $50,92^\circ$ e $76,10^\circ$.

FIGURA 10 - DIFRATOGRAMA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO RECOZIDO.



FONTE: O autor (2018).

3.2 PROCEDIMENTOS PARA O PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram cortadas, apresentando dimensões de 9,5 mm de diâmetro e com um comprimento de 10 mm. Em seguida as mesmas foram submetidas por um processo de usinagem (faceamento) em ambas as faces para garantir maior planicidade e paralelismo entre elas, utilizou um torno convencional. Posteriormente as amostras passaram pelo processo metalográfico, onde foi feito o lixamento, fez-se necessário a utilização de lixas com diferentes granulometrias (80 à 1200). Após este procedimento as mesmas foram polidas com alumina de 1 μm .

O tratamento térmico de têmpera foi realizado utilizando um forno a vácuo da marca EDG modelo 10P-S. A temperatura de austenitização utilizada foi de 1050 °C, a mesma utilizada por Scheuer, et al., (2013). A escolha desta temperatura, próxima do limite superior indicado para o aço AISI 420, tem por objetivo obter uma maior dissolução de carbonetos e homogeneização da fase austenítica anteriormente à têmpera. O tempo de austenitização foi de 1 h com resfriamento ao ar. O revenimento foi realizado no mesmo forno, em diferentes temperaturas (na temperatura em que será posteriormente nitretada), o tempo de revenimento foi de 1h. A dureza apresentada no material após o processo de têmpera foi de $665 \pm 23\text{HV}_{0,3}$.

Todas amostras, antes de serem tratadas, foram submetidas ao processo de lixamento e polimento com objetivo de retirar a camada de óxidos formados no tratamento térmico e possível descarbonetação. No caso das superfícies planas, que serão as superfícies a serem analisadas após os tratamentos de nitretação, o polimento é de suma importância para analisar o aumento de rugosidade das superfícies devido ao tratamento. A caracterização das amostras temperadas e temperadas e revenidas é apresentada no APÊNDICE A. Estas amostras representam a condição de entrada para o tratamento de nitretação e por isso sua caracterização é importante. Após polimento, até obter acabamento espelhado, as superfícies de interesse foram submetidas a medidas de rugosidade, a rugosidade média (R_a) das amostras sem tratamento, independente o tratamento térmico, foi de 0,022 μm (Foram realizadas três medidas por amostra, em pontos aleatórios na superfície do material, tendo o cuidado de não analisar as regiões próximas da lateral das amostras, onde pode ocorrer possíveis efeitos de borda).

3.3 PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO

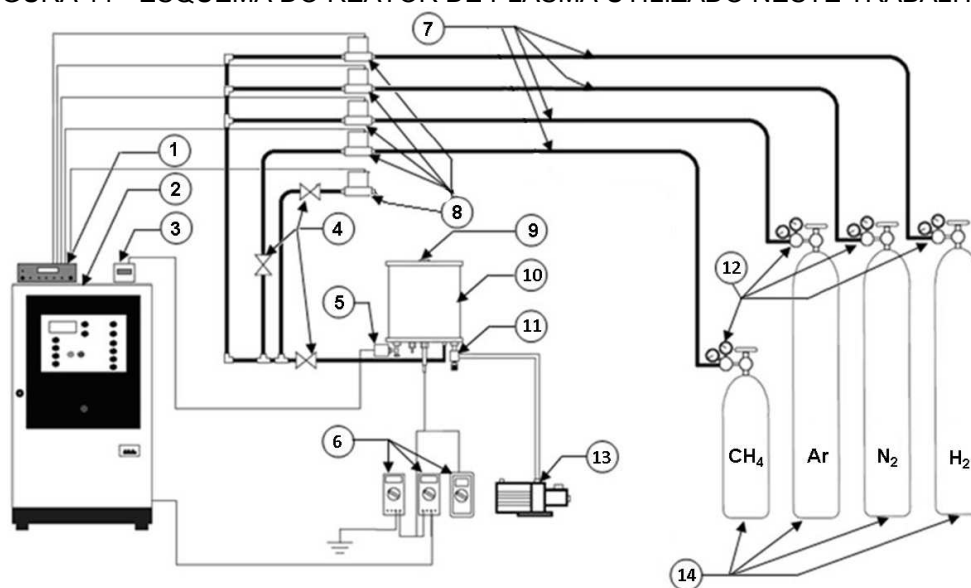
Diversas pesquisas sobre tratamentos termoquímicos assistidos por plasma a baixa temperatura foram realizadas pelo grupo de pesquisa em que este trabalho foi realizado, sendo a nitretação do aço AISI 420 em reator de plasma DC sem aquecimento auxiliar bem dominada. Entretanto, este é o primeiro trabalho do grupo utilizando um reator com aquecimento auxiliar.

As condições de tratamentos propostas para este estudo foram definidas com base em estudos realizados anteriormente por colegas do laboratório de tecnologia de pós e plasma (LTPP), tendo como base os tratamentos de nitretação realizados por Mariano, Cardoso e Brunatto (2015).

Um esquema do reator de plasma utilizado para a realização dos tratamentos termoquímicos de nitretação é apresentado na FIGURA 11. O sistema consiste em uma câmara de vácuo com dimensões de 380 mm de altura e com 350 mm de diâmetro com paredes de espessura 10 mm, fabricado em aço inoxidável. Na parte superior se encontra a tampa, onde pode-se observar o interior do reator através de uma janela de vidro, em formato cilíndrico com 50 mm de diâmetro, possibilitando inspecionar a descarga elétrica enquanto ocorre o tratamento. A vedação é realizada por anéis de silicone, que estão posicionados entre a base do cilindro e a tampa superior e inferior do reator. O vácuo é realizado por meio de uma bomba de vácuo de duplo estágio da marca Edwards com uma capacidade de deslocamento de $20,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Neste sistema, uma pressão residual de aproximadamente 10^{-2} Torr (1,33 Pa) pode ser atingida.

Um manômetro capacitivo da marca MKS, modelo 626B, com uma faixa de medição de 0 a $1,33 \times 10^3$ Pa (0 a 10 Torr), é utilizado para medir a pressão absoluta na câmara de vácuo. A alimentação do sensor e leitura da pressão é realizada por um display da marca MKS modelo PDR 2000. O sinal deste sensor é transmitido para um controlador PID da marca NOVUS modelo PID N1200, responsável pelo controle de uma válvula borboleta automatizada, que controla a perda de carga entre a saída da câmara de vácuo e a bomba, e conseqüentemente pelo controle da pressão da câmara de vácuo.

FIGURA 11 - ESQUEMA DO REATOR DE PLASMA UTILIZADO NESTE TRABALHO



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

FONTE: Adaptado de SCHEUER (2012).

A alimentação dos gases é realizada através de tubos de cobre com diâmetro de 6,35 mm com conexões de latão. O controle do fluxo de gás é garantido por três fluxímetros mássicos da marca Edwards modelo 825, com capacidade máxima de 500 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), referente às linhas de Ar, H₂ e N₂. O controle se dá por meio de um controlador de fluxímetros da marca Edwards de modelo 1605.

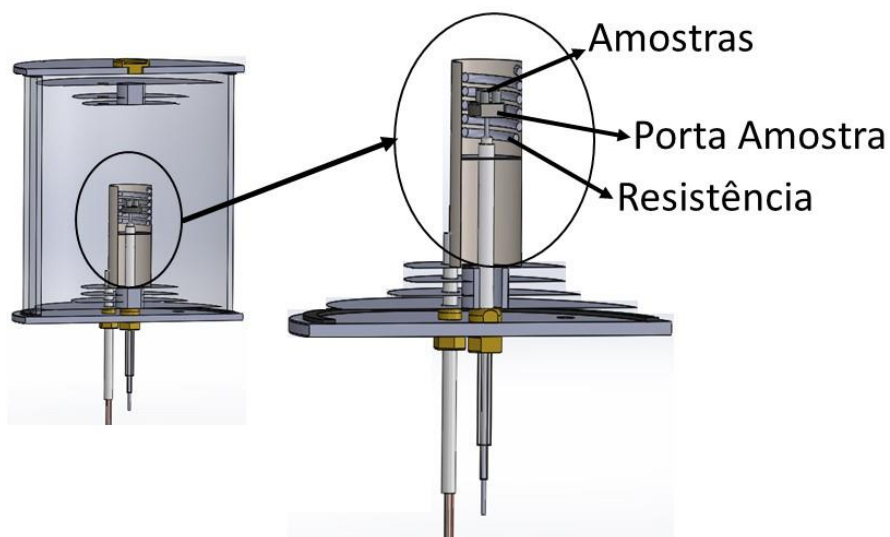
Para realização dos tratamentos termoquímicos é utilizada uma fonte pulsada de 4,2 kHz (período de pulso de 240 μ s), com forma de onda retangular. O tempo de pulso ligado (t_{ON}) pode variar entre 10 a 230 μ s e a tensão de pulso pode ser escolhida entre 400 V e 700 V. A potência média fornecida para o plasma é controlado pelo tempo de pulso ligado (t_{ON}).

Os parâmetros elétricos da descarga, corrente e tensão, são medidos através de multímetros da marca Minipa modelo ET2045 e ET2700. Para a medição de temperatura da amostra foi utilizado um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro de 4,5 mm com proteção metálica e isoladamente através de cerâmica (neste caso, o termopar é o próprio passador de corrente e é inserido no interior do porta amostra). Este permite medição de temperaturas de -200°C a 1260°C com um

erro de medição de $\pm 0,75\%$. A leitura é realizada através de termômetro digital da marca Minipa MT 600.

Para a realização dos tratamentos deste trabalho foi necessária a fabricação de um porta amostras para três amostras (com diferentes tratamentos térmicos), com objetivo de tratá-las simultaneamente dentro do reator. Na FIGURA 12 pode-se observar este porta amostras onde é possível posicionar simetricamente três amostras de maneira que todas sejam submetidas as mesmas condições de tratamento.

FIGURA 12 - DETALHE DA CÂMERA DE VÁCUO DO REATOR DE PLASMA COM AQUECIMENTO AUXILIAR E PORTA AMOSTRA



FONTE: O autor (2018).

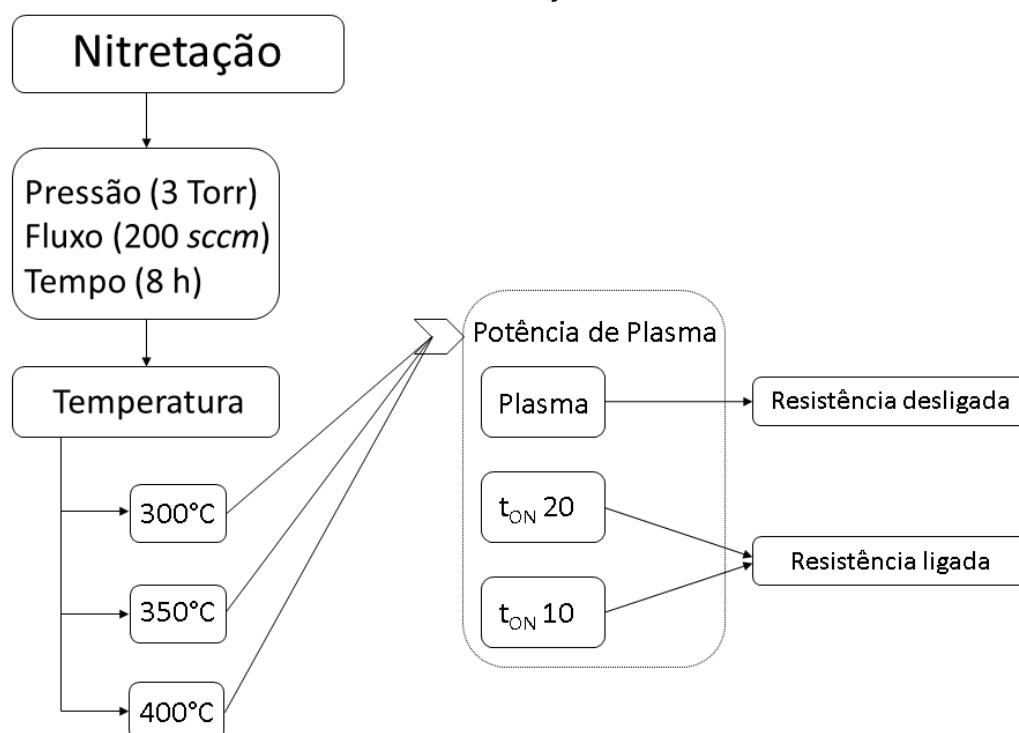
Sendo um dos objetivos desta pesquisa analisar a influência da potência média de plasma no tratamento de nitretação, foi desenvolvido um sistema de aquecimento auxiliar resistivo no intuito de permitir o controle da temperatura de tratamento de maneira independente da potência média fornecida ao plasma. Para a construção do sistema de aquecimento auxiliar foi utilizada uma resistência elétrica blindada de formato helicoidal com potência de 1500 W, posicionada conforme apresentado na FIGURA 12. Esta foi fixada em um suporte cilíndrico para manter o sistema estável. Com finalidade de controlar a temperatura foi utilizado outro controlador PID (NOVUS modelo PID N1200) que recebe informação da temperatura de um termopar tipo K, posicionado entre o elemento resistivo e o suporte da resistência, e atua sobre um relé de estado sólido ligando e desligando a resistência

de maneira a controlar a potência média dissipada pela resistência e consequentemente a temperatura de tratamento.

As amostras, após passarem pelo processo de preparação (lixamento, polimento e limpeza com detergente), foram submetidas a limpeza em banho de ultrassom, por um período de 5 min em álcool etílico. Em seguida, as amostras foram inseridas no porta amostra (FIGURA 12) e o sistema foi evacuado até atingir o seu limite de vácuo. Para limpeza da atmosfera, H₂ foi introduzido no sistema e o sistema foi evacuado por três vezes. Na sequência, as amostras foram submetidas ao processo de limpeza por plasma, por um período de 0,5 h a 300° C, com uma mistura gasosa composta por 80% de H₂ + 20% de Ar, com uma pressão de trabalho de 3 Torr e fluxo de $3,33 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (200 *sccm*), com tensão de pico de 700V, mesmo procedimento utilizado por Mariano et al., (2015), nos seus tratamentos de nitretação. Deve-se destacar que nesta etapa não foi utilizado o sistema de aquecimento auxiliar, para garantir uma limpeza mais eficiente (maior potência de plasma). Um dos tratamentos foi interrompido após esse procedimento de limpeza e as amostras foram submetidas a análise de rugosidade, dureza e DRX, e esta será considerada a condição da amostra antes do tratamento termoquímico propriamente dito. Os resultados obtidos estão apresentados em APÊNDICE A.

Em seguida foi realizado o tratamento de nitretação a baixa temperatura, com base nos parâmetros utilizados por Mariano, Cardoso e Brunatto (2015), nas temperaturas de 300, 350 e 400° C por 8 h. Foi utilizada uma mistura gasosa contendo 70 %N₂ + 20 %H₂ + 10 %Ar, com um fluxo de $3,33 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (200 *sccm*), uma pressão de trabalho de 3 Torr e a tensão de pico foi mantida em 700 V. Para todos os valores de temperaturas estudado foram realizados tratamentos utilizando somente a potência de plasma para a realização da nitretação e, também, tratamentos com menores potência de plasma (menor t_{ON}) com auxílio do aquecimento auxiliar para atingir a temperatura de tratamento. O fluxograma da FIGURA 13 apresenta os experimentos realizados. Após o término do tratamento, as amostras permaneceram dentro do reator em fluxo gasoso de hidrogênio e argônio até alcançar uma temperatura inferior a 50°C para então serem retiradas do reator.

FIGURA 13 - FLUXOGRAMA APRESENTANDO OS PARÂMETROS PARA OS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

3.4 PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS

Na sequência, serão descritos os equipamentos e procedimentos que foram utilizados durante a realização desta pesquisa para realizar a caracterização das amostras tratadas.

Após realizados os tratamentos termoquímicos de nitretação assistida por plasma, as amostras foram seccionadas transversalmente e embutidas para preparação metalográfica. Após esse processo, as amostras foram lixadas utilizando lixas de SiC com gramaturas variando entre 80 a 1200 *mesh*. Posteriormente, as amostras passaram pelo processo de polimento em suspensão abrasiva de alumina (Al₂O₃), com uma granulometria média de 1 µm, até obter um acabamento espelhado. Para revelar a sua microestrutura, as amostras foram atacadas com o reagente Villela possibilitando a análise por microscopia ótica.

3.4.1 Caracterização microestrutural

A análise microestrutural por microscopia ótica foi realizada com auxílio de um microscópio ótico da marca Olympus BX51M com uma câmera CCD para aquisição das imagens. A aquisição de imagem é realizada utilizando o software ImagePro-Plus®, instalado em um computador acoplado ao microscópio. Com esse equipamento foram analisadas a espessura das camadas nitretadas assim como as alterações microestruturais decorrentes do tratamento.

A fim de caracterizar as fases presentes na camada tratada, após realizados os tratamentos termoquímicos de nitretação, fez-se necessário a utilização da técnica de difração de raios X (DRX). Os ensaios foram realizados no equipamento Shimadzu XDR 7000, as medidas foram realizadas num intervalo de 2θ de 30° a 90° , tendo uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$. O equipamento utilizado estava na configuração de Bragg-Brentano e foi utilizado um tubo de raios X com radiação $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

3.4.2 Caracterização da superfície

Para análise da rugosidade das superfícies que receberam tratamentos de nitretação, assim como para as não tratadas, utilizou-se um microscópio confocal de varredura a laser. O equipamento é da marca Olympus, modelo LEXT OLS 3000. As medidas foram realizadas aleatoriamente na superfície, evitando as bordas, como descrito na FIGURA 8. Em relação aos parâmetros abordados na pesquisa estão relatados com maior detalhe no APÊNDICE B.

3.4.3 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica foi realizada utilizando um microdurômetro da marca Shimadzu tipo HMV-2T com indentador Vickers. Este equipamento de medida de dureza possui duas lentes objetivas (10 e 40x). O mesmo dispõe de uma mesma para movimentação nos eixos x e y com escala mínima de 0,010 mm. O microdurômetro pode realizar indentação com cargas variando de 10 a 2000 gF.

A fim de determinar a dureza superficial das camadas tratadas fez-se necessário a realização de medidas de dureza no topo na superfície tratada. Para

tanto foi utilizada uma carga de 300 gf com tempo de aplicação de carga de 15 s. As medições foram realizadas do centro das amostras tratadas, foram realizadas dez indentações para cada lado (direita e esquerda) do ponto inicial (centro da amostra), respeitando o que é estabelecido pela norma ABNT NBR, 6672/81. Para avaliar o efeito de revenimento durante o tratamento, principalmente nas amostras que foram nitretadas na condição de somente temperada, fez se necessário a realização de medidas de dureza no núcleo do material. Dessa forma, foram realizadas cinco medidas em diferentes pontos do núcleo do material, sendo todos os resultados apresentados no APÊNDICE A.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização das amostras de *AISI* 420 submetidas à nitretação a baixa temperatura. Os mesmos, encontra-se dividido em 3 partes, sendo que na primeira serão tratados os resultados da caracterização microestrutural (4.1), na segunda são detalhados os resultados obtidos na caracterização da superfície (4.2) e por fim, são apresentados os resultados obtidos na caracterização mecânica (4.3).

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

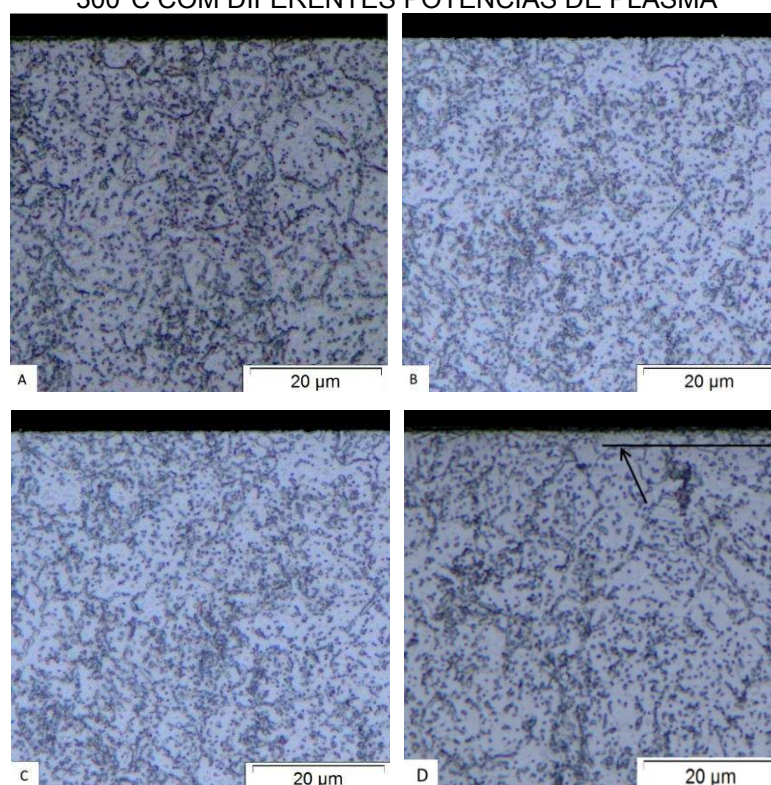
Esta seção é iniciada pela apresentação os resultados obtidos na caracterização microestrutural via microscopia ótica. Posteriormente, serão apresentados os resultados obtidos através das análises de DRX. Os resultados serão apresentados de forma agrupada por temperatura de tratamento, a primeira subseção (4.1.1) tratará dos resultados da série N300 (Nitretação na temperatura de 300°C). Na subseção 4.1.2 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na série N350 (Nitretação na temperatura de 350°C) e por fim, na subseção 4.1.3, serão apresentados e discutidos os resultados da série N400 (Nitretação a temperatura de 400°C). Na seção 4.2 os resultados serão apresentados em subseções seguindo a mesma lógica da seção 4.1. E por fim, na seção 4.3, é apresentado as caracterizações mecânicas, sendo apresentado da mesma maneira que foi descrito para a seção 4.1.

4.1.1 Série N300

As micrografias da seção transversal das amostras do aço *AISI* 420 no estado recozido nitretadas por um período de 8 horas na temperatura de 300 °C são apresentadas na FIGURA 14 (B, C e D), e a amostra não tratada é apresentada na FIGURA 14 (A). Pode-se observar na FIGURA 14 (A) (sem tratamento) uma microestrutura composta por ferrita (α) com carbonetos de cromo dispersos na matriz. Para as amostras nitretadas da FIGURA 14 B e C não se observou claramente a formação de camada por microscopia ótica. Entretanto, para amostra nitretada somente com plasma (sem aquecimento auxiliar) (FIGURA 14 D) observar-se, mesmo que forma incipiente, a presença de nitretos de ferro do tipo (ϵ -Fe₂₋₃N - indicados por DRX) em formato de “agulhas” crescendo na superfície em direção ao centro do

substrato (indicada pela flecha), além de apresentar ferrita e carbonetos de cromo como relatado anteriormente. Os nitretos estão presentes em toda a superfície do material, formando uma camada contínua. A presença de nitretos na superfície do material se dá pela presença de um número maior de espécies ativas contendo nitrogênio no meio que envolve o material, resultando em um maior potencial químico de nitrogênio para maiores valores de t_{ON} .

FIGURA 14 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO DE RECOZIDO NITRETADO A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Microestrutura do material no estado de recozido nitretado na temperatura de 300°C com diferentes potências de plasma e sem tratamento; A) não tratada, B) tratada com t_{ON} 10µs, C) tratada com t_{ON} 20µs e D) tratada somente com plasma (t_{ON} 24µs).

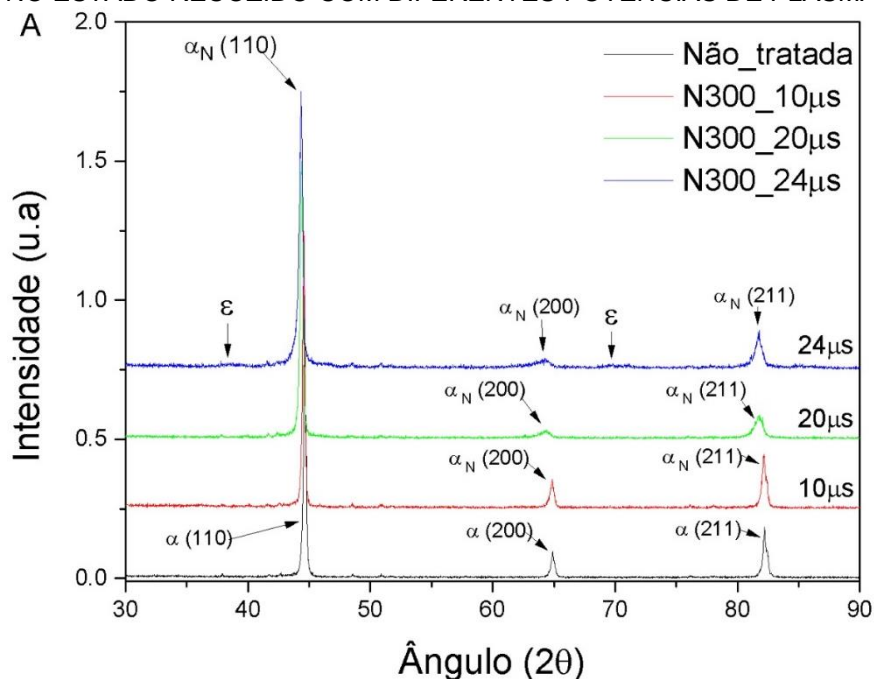
Os padrões de difração de raios X das amostras no estado recozido, não tratada e nitretadas com diferentes potências de plasma (8h a 300°C) são apresentados na FIGURA 15 (A e B). Na FIGURA 15 (B) é apresentada com intuito de deixar mais claro a expansão da fase ferrítica para todos os tratamentos realizados nesta temperatura.

A amostra não tratada apresenta somente três picos em 44,62°, 64,88° e 82,26°, referentes aos picos da ferrita (α). Pode-se observar que nas amostras nitretadas, para todas as condições estudadas, houve um ligeiro deslocamento dos

picos referentes à ferrita para ângulos menores que os apresentados na condição não tratada ($44,62^\circ$). Em relação as amostras nitretadas com t_{ON} de $20\mu s$ e $24\mu s$, pode-se observar uma diminuição na intensidade dos picos da ferrita, além de um alargamento dos mesmos (melhor visto na FIGURA 15 (B)). Isso se deve à difusão no nitrogênio para o interior da matriz (ferrítica), em solução sólida, indicando a expansão da ferrita pelo nitrogênio (α_N). Para as amostras tratadas, quando ocorre a difusão de átomos nitrogênio na matriz, alterando o parâmetro de rede, ocorre o deslocamento dos picos para ângulos menores, indicando assim, a expansão da fase. Segundo XI et al.,(2008), a tensões geradas na rede cristalina podem acarretar num aumento da dureza e uma diminuição da intensidade dos picos de DRX.

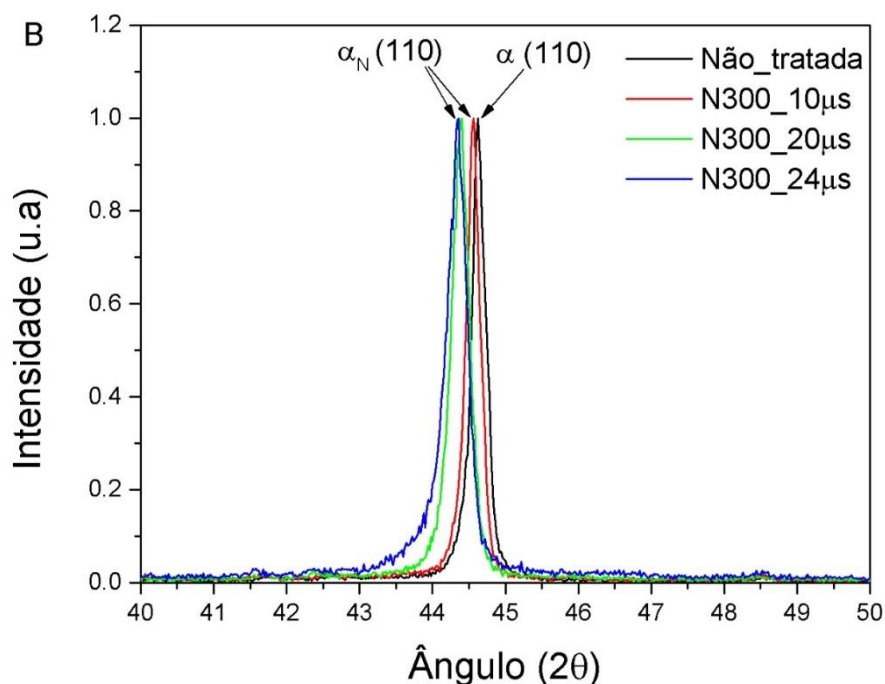
Pode-se notar ainda o aparecimento, mesmo que incipiente, de picos de nitretos de ferro para o tratamento realizado com t_{ON} de $24\mu s$ (sem aquecimento auxiliar). Os picos referentes a este são correspondentes aos ângulos ($38,68^\circ$ e $69,8^\circ$), que segundo as cartas padrão de DRX analisadas indicam nitreto de ferro do tipo (ϵ - Fe_2-3N).

FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE $300^\circ C$ NO ESTADO RECOZIDO COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de $300^\circ C$ com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e $24\mu s$) na condição recozida.



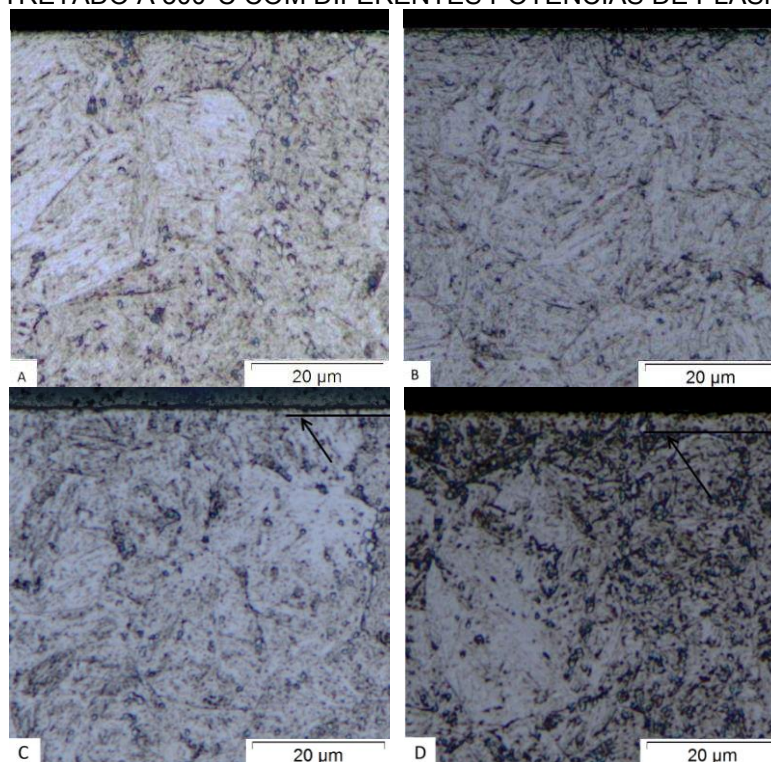
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X (sobpostos) apresentado o detalhe do pico mais intenso nas amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 300°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 24µs) na condição recozida.

As micrografias da seção transversal das amostras do aço AISI 420 no estado temperado e revenido na temperatura de 300°C, nitretadas por 8h a 300 °C são apresentadas na FIGURA 16 (B, C e D), e a amostra não tratada é apresentada na FIGURA 16 (A). Pode-se observar na FIGURA 16 (A) (sem tratamento) uma microestrutura formada por martensita revenida (α') com carbonetos de cromo não dissolvidos dispersos na matriz martensítica.

Na FIGURA 16 (B), para nitretação com t_{ON} de 10µs, não é possível notar qualquer tipo de camada formada por microscopia ótica. Entretanto, nas amostras submetidas ao tratamento de nitretação com uma potência de plasma maior (t_{ON} de 20 e 24µs) (FIGURA 16 C e D) é possível observar uma pequena diferença na morfologia da superfície do material (indicada pela flecha na figura). Sugerindo assim a formação da martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N), fase essa formada devido a supersaturação da rede cristalina com N, acarretando na distorção da mesma, e conseqüentemente o aumento da dureza na superfície do material. Observa-se ainda a presença de carbonetos de cromo não dissolvidos dispersos pela matriz, que já estavam presentes antes da nitretação.

FIGURA 16 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO TEMPERADO E REVENIDO NITRETADO A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

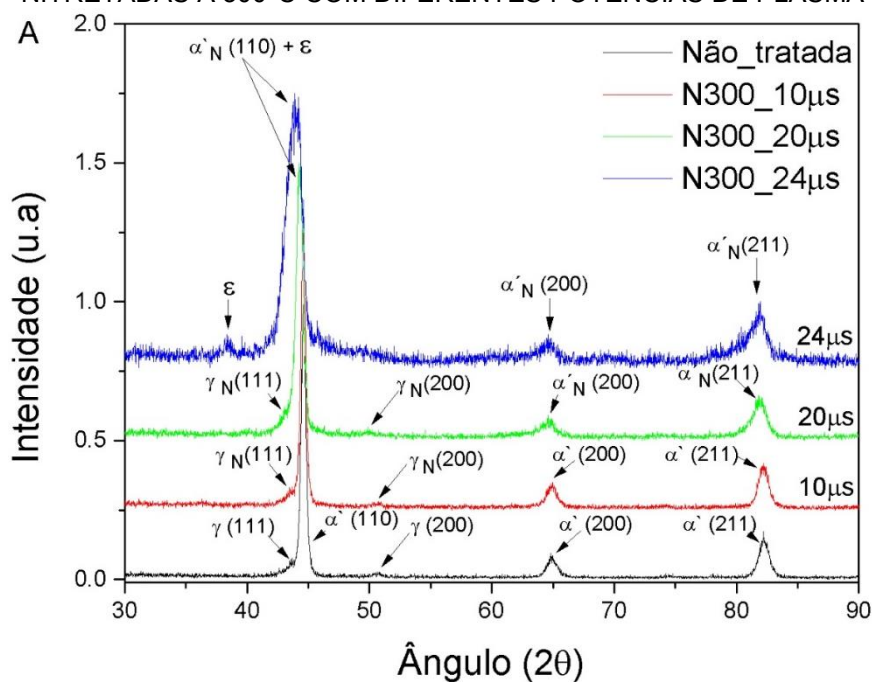
LEGENDA: Microestrutura do material no estado temperado e revenido nitretado na temperatura de 300°C com diferentes potências de plasma e sem tratamento; A) não tratada, B) tratada com t_{ON} 10µs, C) tratada com t_{ON} 20µs e D) tratada somente com plasma (t_{ON} 24µs).

Na FIGURA 17 (A e B) são apresentados os DRXs das amostras do aço AISI 420 no estado temperado e revenido na temperatura de tratamento (300 °C) e submetidas a nitretação com diferentes potências de plasma. A FIGURA 17 (B) mostra o pico de maior intensidade (~ 44), permitindo uma comparação mais detalhada do deslocamento do pico principal referentes a martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N). Pode-se observar que a amostra temperada e revenida na temperatura de 300 °C apresenta picos referentes a martensita, para ângulos de 44,58°, 64,86° e 82,26°, referente a α' -110, α' 200, α' 211, respectivamente. Observa-se que após o revenimento é possível identificar picos referentes a austenita (γ) para ângulos em 43,74° e 50,64°. Para a amostra nitretada com o t_{ON} 10 µs não se verifica deslocamento significativo do pico da martensita (α' - 110) (FIGURA 17 (A)). Entretanto, para a amostra nitretada com t_{ON} 20 µs observa-se que o pico referente a martensita é deslocado para a esquerda (FIGURA 17 A e B) em relação à amostra não tratada, ou seja, para ângulos menores, indicando assim presença da martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N). Para a amostra que foi nitretada somente com a

potência de plasma com t_{ON} 24 μ s, observa-se que o deslocamento do pico referente ao pico da martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N - 110) é ainda mais significativo (FIGURA 17), indicando maior introdução de nitrogênio na superfície tratada.

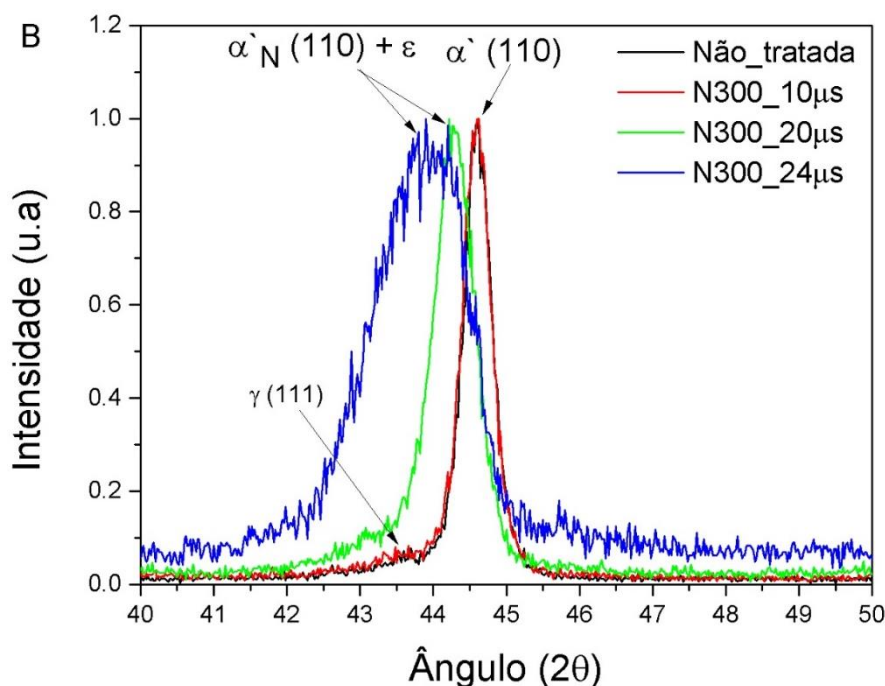
Em relação a austenita presente observa-se que há deslocamento dos picos em $42,06^\circ$ e $49,76^\circ$, indicando assim uma expansão da austenita pelo nitrogênio (γ'_N). Pode-se observar ainda a presença de um pico correspondente ao ângulo em $38,44^\circ$, mesmo que incipiente, que corresponde ao nitreto de ferro do tipo ϵ -Fe₂₋₃N.

FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO TEMPERADO E REVENIDO NITRETADAS A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 300°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 24 μ s) na condição temperada e revenida.

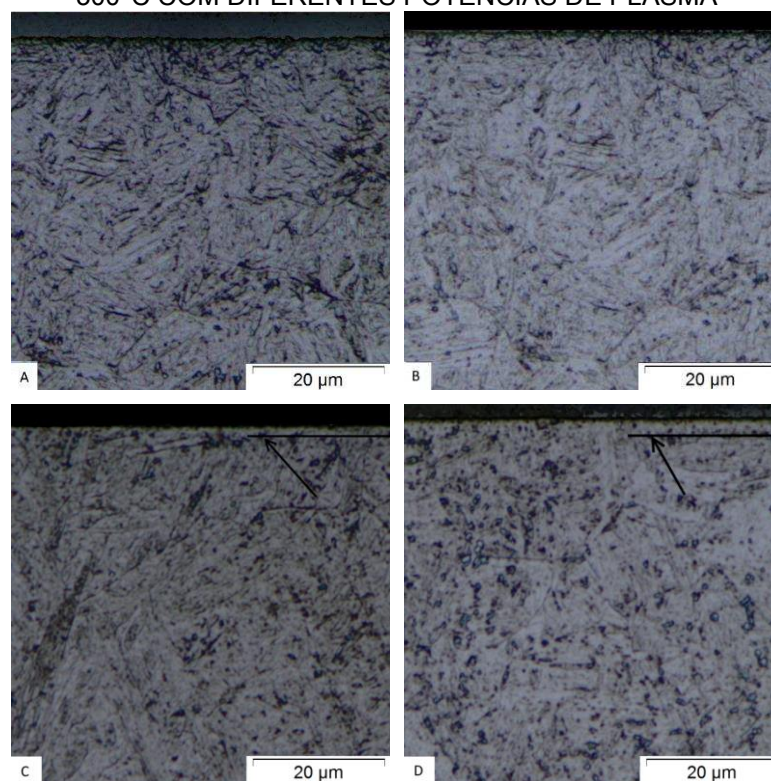


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X (sobpostos) das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 300°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 24μs) na condição temperado e revenido.

As micrografias da seção transversal das amostras no estado temperado e nitretadas por 8 horas na temperatura de 300 °C são apresentadas na FIGURA 18 (B, C e D), e a amostra não tratada é apresentada na FIGURA 18 (A). Na FIGURA 18(A) podemos observar uma microestrutura formada por martensita (α') com carbonetos de cromo não dissolvidos dispersos pela matriz. Na FIGURA 18 (B), para a amostra que foi submetida a nitretação com t_{ON} de 10 μs, novamente não é possível notar qualquer tipo de alteração microestrutural na superfície tratada. Entretanto na amostra submetida ao tratamento de nitretação com t_{ON} de 20 μs (FIGURA 18 C) é possível verificar uma pequena diferença na morfologia na superfície do material (indicada pela flecha), sugerindo a formação de uma camada de martensita expandida por nitrogênio (α'_N). Na FIGURA 18 D, para a amostra nitretada somente com a potência de plasma (t_{ON} de 24 μs), pode-se verificar novamente a formação de uma camada mais clara na superfície do material, indicando ser de martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N). Este resultado está de acordo com o apresentado por Mariano, Brunatto e Cardoso (2015), que observaram a formação desta camada na superfície do material na mesma condição do substrato (temperado) e com a mesma temperatura de tratamento.

FIGURA 18 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO TEMPERADO NITRETADO A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA

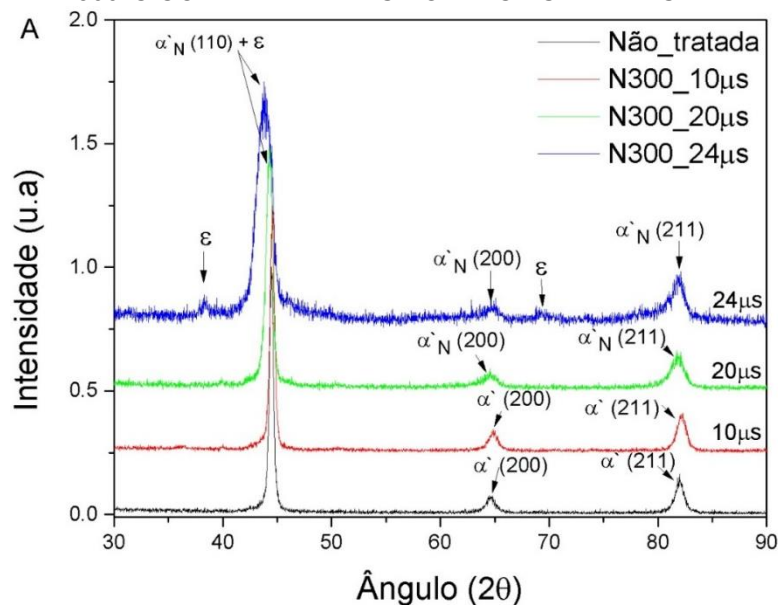


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Microestrutura do material no estado somente temperado nitretado na temperatura de 300°C com diferentes potências de plasma e sem tratamento; A) não tratada, B) tratada com t_{ON} 10µs, C) tratada com t_{ON} 20µs e D) tratada somente com plasma (t_{ON} 24µs).

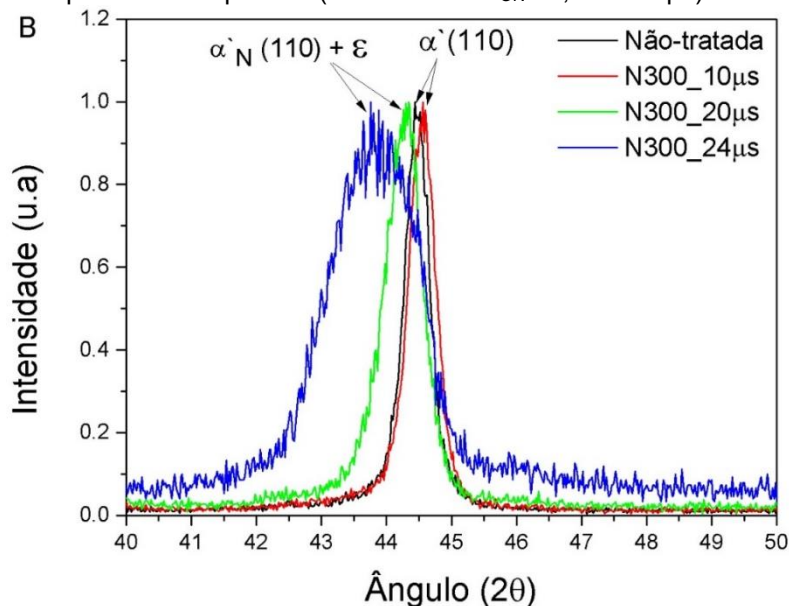
Na análise realizada utilizando difração de raio X, FIGURA 19 (A e B), podemos observar que antes da nitretação a amostra apresenta picos típicos da martensita. Após tratamento, para amostra submetida a nitretação com t_{ON} de 10 µs, pode-se observar que o pico referente a martensita (α' -110) se desloca para a direita (FIGURA 19 (B)) sugerindo que o material tratado passou por um processo de revenimento, com redução do teor de carbono em solução sólida, e que possivelmente não houve a formação da martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N). Em contrapartida, para a amostra nitretada com t_{ON} em 20 µs, o pico sofreu um deslocamento para ângulos menores indicando assim a expansão da martensita pelo nitrogênio (α'_N) (FIGURA 19 (A e B)). Esse mesmo resultado também é observado para a amostra nitretada somente com plasma (t_{ON} de 24 µs), com deslocamento ainda maior que o observado para a amostra tratada com t_{ON} 20µs, nesta condição pode-se observar claramente a formação do nitreto de ferro do tipo ϵ -Fe₂₋₃N. Resultando este estado de acordo com os apresentados por Mariano, Brunatto e Cardoso (2015).

FIGURA 19 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO TEMPERADO E NITRETADAS A 300°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 300°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 24μs) na condição temperada.



FONTE: O autor (2018).

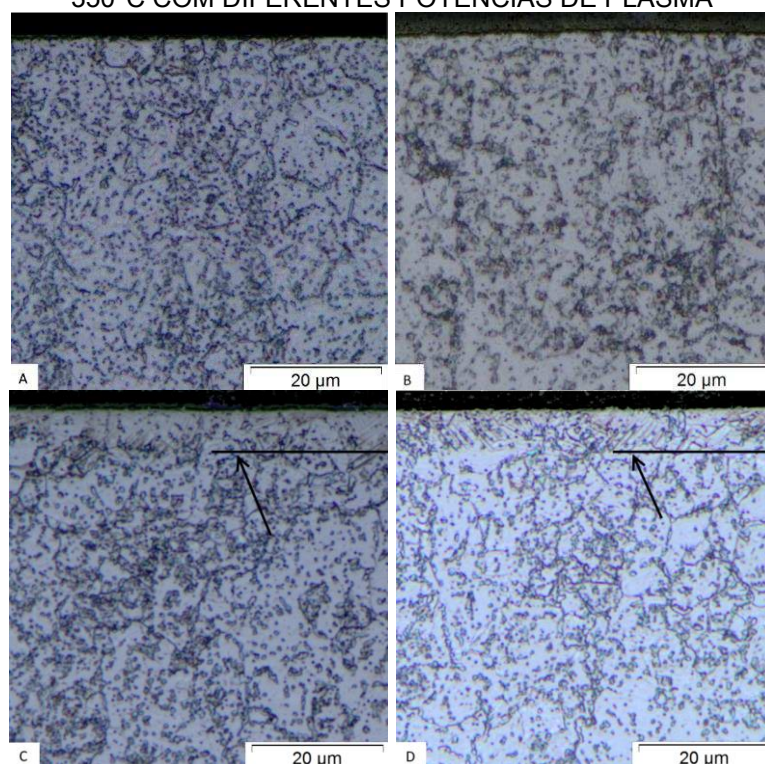
LEGENDA: Padrões de difração de raio X (sobposto) das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 300°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 24μs) na condição temperado.

4.1.2 Série N350

As micrografias da seção transversal das amostras no estado recozido nitretadas por 8 h à 350 °C são apresentadas nas FIGURA 20 (B, C e D) e a amostra não tratada é apresentada na FIGURA 20 (A). Como discutido anteriormente, o

material não tratado apresenta uma matriz formada por ferrita (α) com carbonetos de cromo dispersos na matriz (FIGURA 20 (A)). Para o tratamento com t_{ON} de 10 μs , FIGURA 20 (B), não foi possível verificar alteração microestrutural na superfície tratada. Em relação à microestrutura apresentada para o tratamento realizado com t_{ON} de 20 μs (FIGURA 20 (C)), é possível verificar uma alteração na microestrutura da superfície tratada (indicada pela flecha), novamente acredita-se que com o aumento da potência de plasma gera-se um meio nitretante com maior potencial químico de nitrogênio, isso proporciona a difusão de elementos para a matriz (ferrita), podendo alterar sua microestrutura, o que de fato é confirmado na FIGURA 20 (C). Seguindo nesta mesma linha, foi possível verificar alteração na amostra nitretada sem aquecimento auxiliar, com t_{ON} de 27 μs (FIGURA 20 (D)), sendo possível verificar novamente alteração na sua microestrutura. Esta alteração na microestrutura se deve a presença de nitretos de ferro do tipo (ϵ - $Fe_{2-3}N$), segundo as análises de DRX, apresentada na FIGURA 21.

FIGURA 20 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO DE RECOZIDO NITRETADO A 350°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA

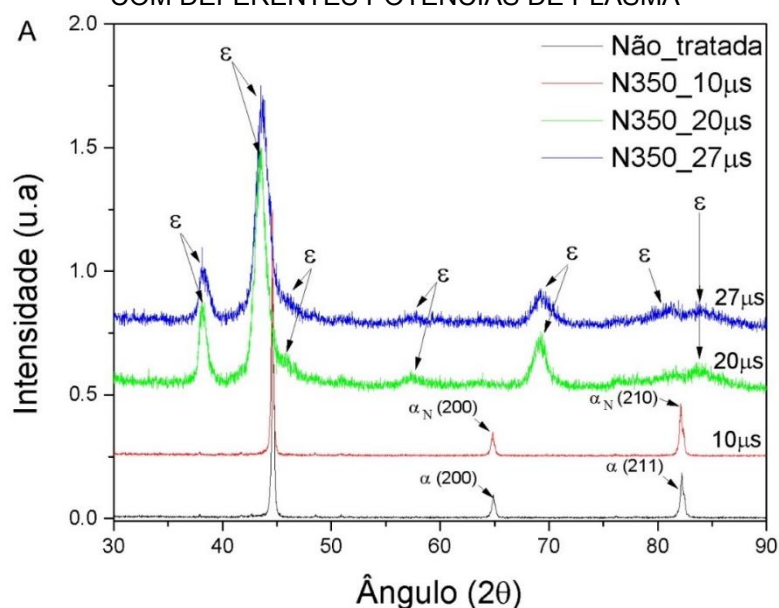


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Microestrutura do material no estado de recozido nitretado na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma e sem tratamento; A) não tratada, B) tratada com t_{ON} 10 μs , C) tratada com t_{ON} 20 μs e D) tratada somente com plasma (t_{ON} 27 μs).

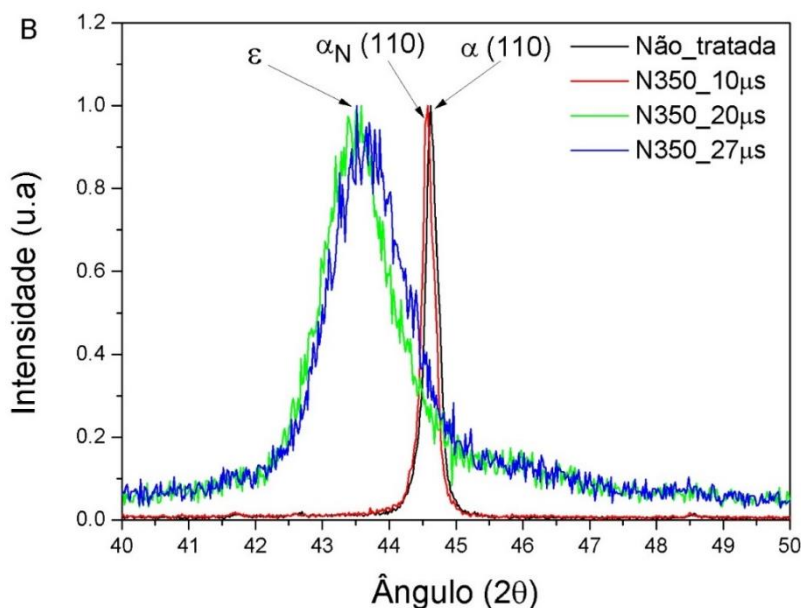
Analisando os difratogramas de raios X para temperatura de tratamento de 350 °C com diferentes potências de plasma aplicadas para a nitretação de amostras recozidas, pode-se observar, na FIGURA 21 (A e B), a evolução das fases presentes no material nitretado. Antes dos tratamentos verifica-se a presença de três picos correspondente aos ângulos em 44,62°, 64,88° e 82,26°, referentes aos picos da ferrita (α). Para a amostra nitretada com t_{ON} de 10 μ s observar-se que a amostra não apresenta uma diminuição na intensidade dos picos em comparação ao substrato, entretanto é possível observar um pequeno deslocamento dos picos referentes a ferrita (FIGURA 21 (B)) para ângulos menores, indicando a presença de átomos de nitrogênio em solução sólida na matriz ferrítica, ocasionando uma expansão na rede cristalina, referente à fase ferrita expandida (α_N). Em relação às amostras nitretadas com t_{ON} de 20 e 27 μ s, é possível observar que os picos referentes a fase ferrita sumiram e novos picos apareceram referentes a nitretos de ferro (ϵ -Fe₂₋₃N) são observados nestas mesmas condições.

FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO RECOZIDO NITRETADAS A 350°C COM DEFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 27 μ s) na condição recozido.

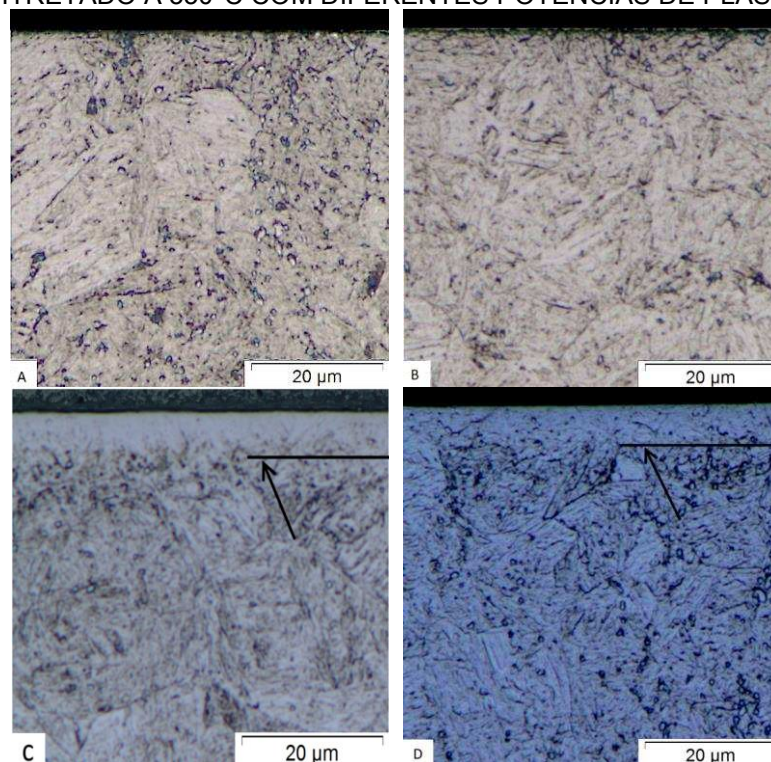


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X (sobpostos) das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 27µs) na condição recozida.

As micrografias da seção transversal das amostras no estado temperado e revenido na temperatura de 350°C das amostras nitretadas por 8 h a 350°C, juntamente com a micrografia de uma amostra não tratada, são apresentadas na FIGURA 22 (A e B). Observa-se que a microestrutura da amostra não tratada (FIGURA 22 (A)) e do núcleo de todas as amostras é formada por ripas de martensita revenida (α'), juntamente com a presença de alguns carbonetos de cromo, que não foram totalmente dissolvidos no processo de têmpera. Para a amostra nitretada com t_{ON} de 10 µs (FIGURA 22 (B)), não é possível observar alteração na microestrutura da superfície tratada. Para a amostra submetida ao tratamento de nitretação com t_{ON} de 20 µs (FIGURA 22 (C)) é possível observar uma clara diferença na morfologia da superfície do material (indicado pela flecha), formando uma camada mais clara na superfície do material, fato esse que ocorre também para a amostra nitretada somente com potência de plasma (27 µs), indicado na FIGURA 22 (D), e é atribuído à formação de uma camada nitretada composta por α_N e ϵ . Pode-se observar ainda que a espessura da camada são similar para as amostras tratadas com potência de 20 e 27 µs.

FIGURA 22 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO TEMPERADO E REVENIDO NITRETADO A 350°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA

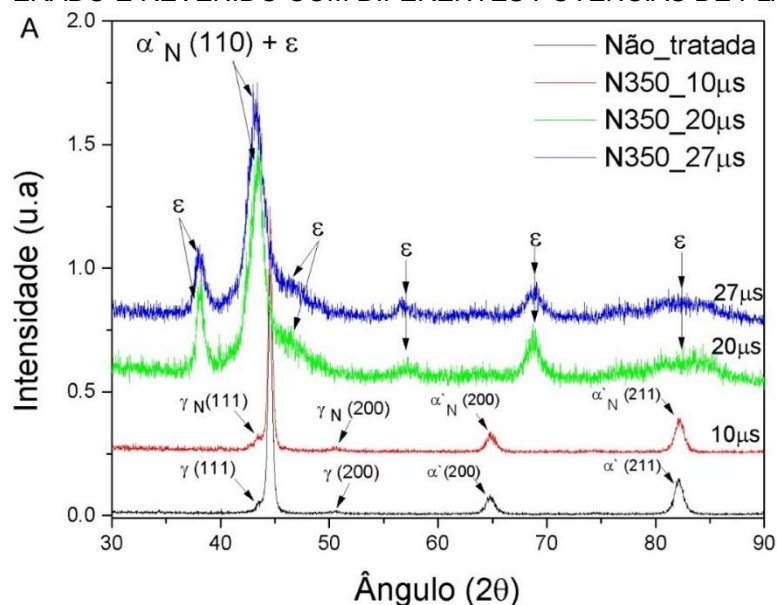


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Microestrutura do material no estado temperado e revenido nitretado na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma e sem tratamento; A) não tratada, B) tratada com t_{ON} 10µs, C) tratada com t_{ON} 20µs e D) tratada somente com plasma (t_{ON} 27µs).

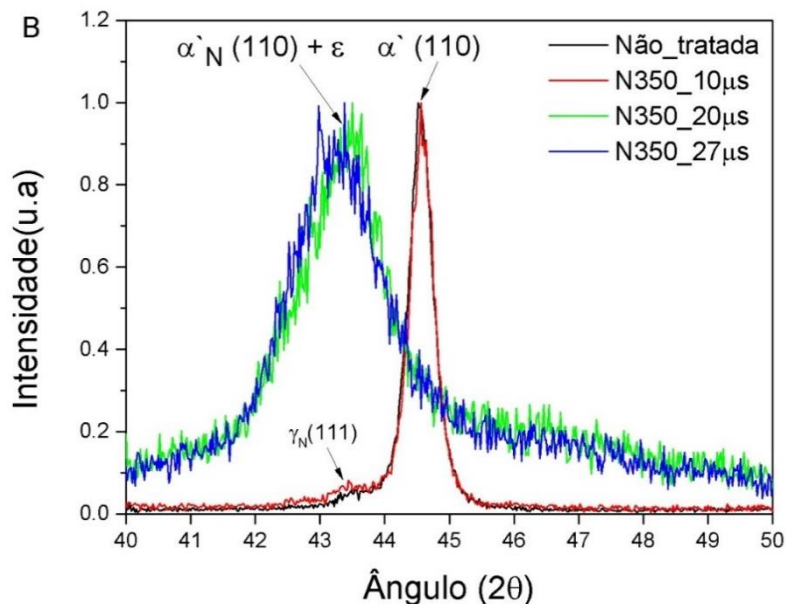
Na FIGURA 23 (A e B) são apresentados os resultados de DRX realizados nas amostras do aço AISI 420 no estado temperado e revenido na temperatura de tratamento de 350 °C, para amostras nitretadas e para uma amostra não nitretada. Pode-se observar que para a amostra nitretada com o t_{ON} 10 µs não se verifica qualquer deslocamento do pico da martensita (α' -110), apresentando um padrão similar à amostra não tratada (melhor visto na FIGURA 23 (B)). Para a amostra nitretada com t_{ON} 20 µs observa que o pico referente a martensita é deslocado para a esquerda, ou seja, para ângulos menores (43,44°), indicando assim a formação da martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N), mais a presença do nitreto de ferro (ϵ). Para amostra nitretada somente com a potência de plasma com t_{ON} de 27 µs observa-se que o deslocamento do pico referente ao pico da martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N - 110) é ainda mais deslocado para ângulos menores. Para as amostras nitretadas com t_{ON} de 20 como para 27 µs é possível verificar a presença de picos referentes aos nitretos de ferro do tipo (ϵ - Fe₂₋₃N), correspondente a ângulos em (38,04, 47,49°, 57,06, 68,92 e 82,46).

FIGURA 23 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 350°C NO ESTADO TEMPERADO E REVENIDO COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 27μs) na condição temperada e revenida.



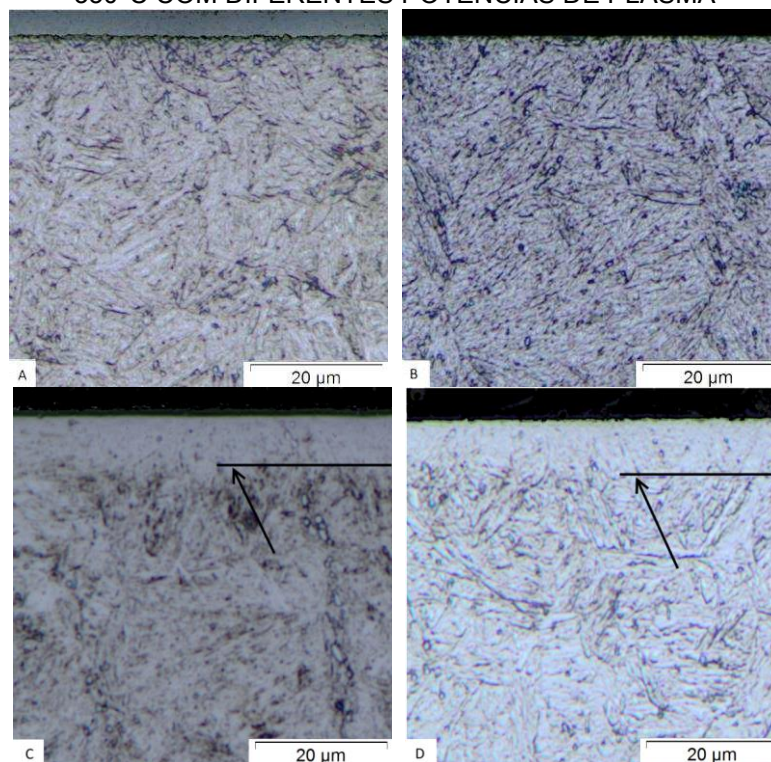
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X (sobpostos) das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 27μs) na condição temperada e revenida.

As micrografias da seção transversal das amostras no estado temperado e nitretadas por 8 horas na temperatura de 350 °C são apresentadas na FIGURA 24 juntamente com uma micrografia de uma amostra não nitretada. Para a amostra sem

tratamento de nitretação, FIGURA 24 (A), pode-se observar uma microestrutura formada por martensita (α') com carbonetos de cromo não dissolvidos dispersos pela matriz. Na FIGURA 24 (B), para a amostra que foi submetida a nitretação com t_{ON} de 10 μ s, não é possível observar qualquer tipo de alteração microestrutural na superfície tratada. Entretanto para a amostra submetida ao tratamento de nitretação com t_{ON} de 20 μ s (FIGURA 24 (C)) e para a amostra nitretada somente com potência de plasma 27 μ s (FIGURA 24 (D)) é possível observar uma camada (mais clara em relação ao substrato, indicada pelas flechas) possivelmente referente a martensita expandida (α'_N), juntamente com a presença de nitreto de ferro (ϵ), como sugeridos pelas análises de DRX (FIGURA 25 (A e B)). Em relação à espessura da camada formada, ambos os tratamentos apresentam espessuras similares. Resultados apresentado está de acordo com os resultados obtidos por Mariano, Brunatto e Cardoso (2015) que realizaram nitretação no mesmo material aqui estudado AISI 420, no estado de temperado.

FIGURA 24 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO TEMPERADO NITRETADO A 350°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



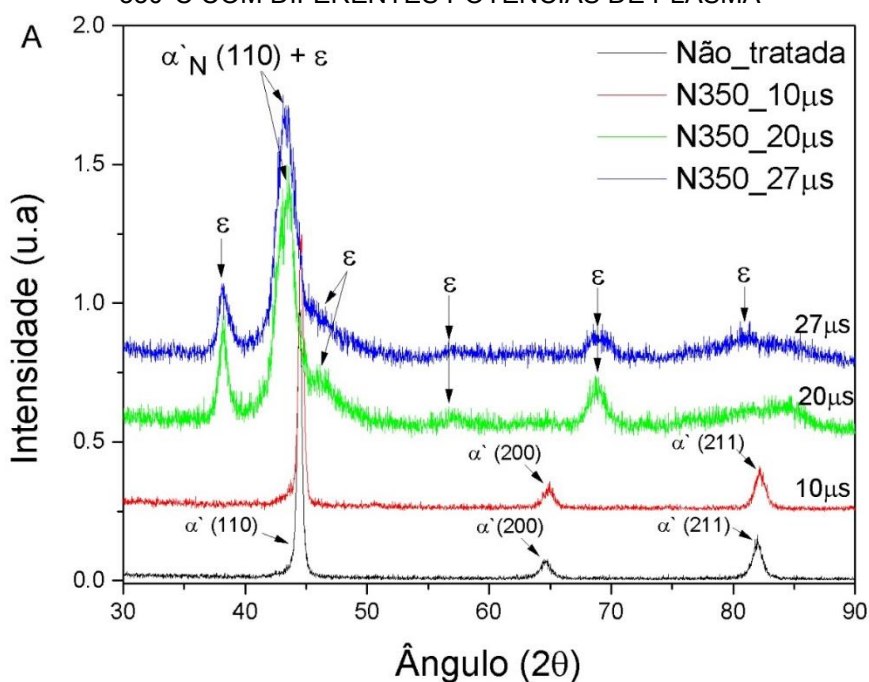
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Microestrutura do material no estado temperado nitretado na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma e sem tratamento; A) não tratada, B) tratada com t_{ON} 10 μ s, C) tratada com t_{ON} 20 μ s e D) tratada somente com plasma (t_{ON} 27 μ s).

Na FIGURA 25 (A e B) são apresentados os resultados de análise de DRX para as amostras somente temperadas da série N350. Para a amostra submetida à

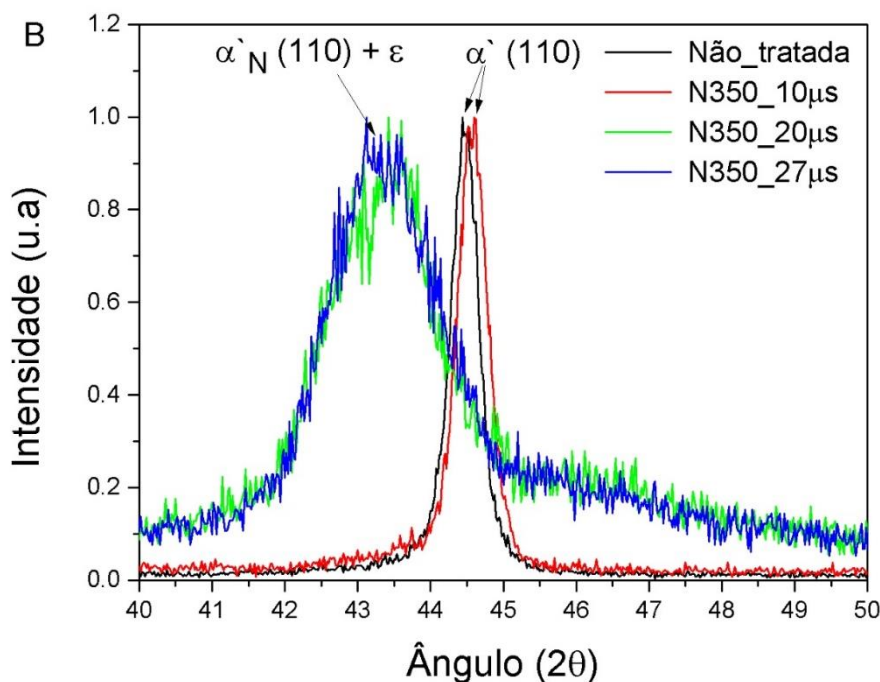
nitretação com t_{ON} de 10 μ s, pode-se observar que o pico referente a martensita (α' -110) se desloca para a direita, ou seja, para ângulos maiores, não ocorrendo a formação da martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N) e sim o revenimento da martensita (FIGURA 25 (B)). Em contrapartida para a amostra nitretada com t_{ON} de 20 μ s e t_{ON} de 27 μ s (somente plasma) obteve-se o contrário, sendo que os picos de ambos os tratamentos se sobrepõe, tendo um deslocamento para ângulos menores e indicando assim a expansão da martensita pelo nitrogênio (α'_N). Além disso, na FIGURA 25 (A), é possível verificar a presença de picos de nitreto de ferro do tipo ϵ -Fe₂₋₃N para o pico em 38,14° e 46,16°, 56,88° e 68,88°. Deve se destacar que para os tratamentos realizados com t_{ON} de a 20 e 27 μ s, o pico referente ao ângulo de 64,88° (α') desaparece em relação a amostra nitretada com potência de 10 μ s.

FIGURA 25 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO TEMPERADO NITRETADAS A 350°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 27 μ s) na condição temperada.



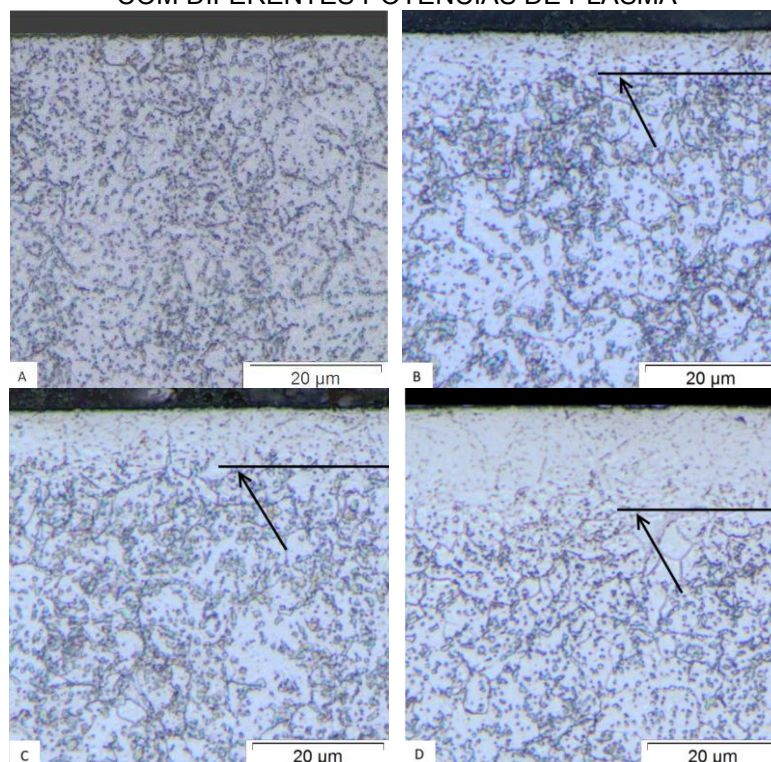
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X (sobpostos) das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 27μs) na condição temperada.

4.1.3 Série N400

As micrografias da seção transversal das amostras no estado recozido e nitretadas a 400 °C são apresentadas na FIGURA 26, juntamente com a micrografia de uma amostra não tratada. Pode-se observar que na FIGURA 26 (A) que, como no caso das amostras recozidas das series anteriores, a amostra sem tratamento tem microestrutura composta por uma fase predominante ferrítica com carbonetos de cromo dispersos pela matriz. Na amostra nitretada com t_{ON} de 10 μs (FIGURA 26 (B)), é possível observar, próximo a superfície, uma camada mais clara (indicada pela flecha) formada por nitretos de ferro e possivelmente α_N . Microestrutura similar foi observada para os tratamentos com t_{ON} de 20 μs (FIGURA 26 (C)) e 31 μs (FIGURA 26(D)), contudo, é possível observar que com o aumento da potência de plasma a espessura da camada tratada aumenta gradativamente.

FIGURA 26 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO RECOZIDO NITRETADO A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA

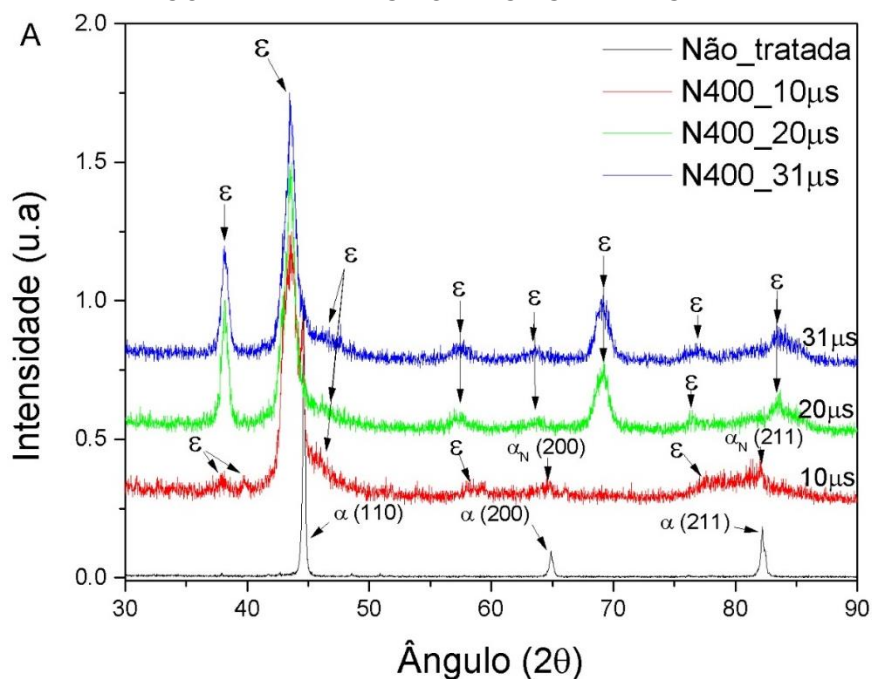


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Microestrutura do material no estado de recozido nitretado na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma e sem tratamento: A) não tratada, B) tratada com t_{ON} 10µs, C) tratada com t_{ON} 20µs e D) tratada somente com plasma (31µs).

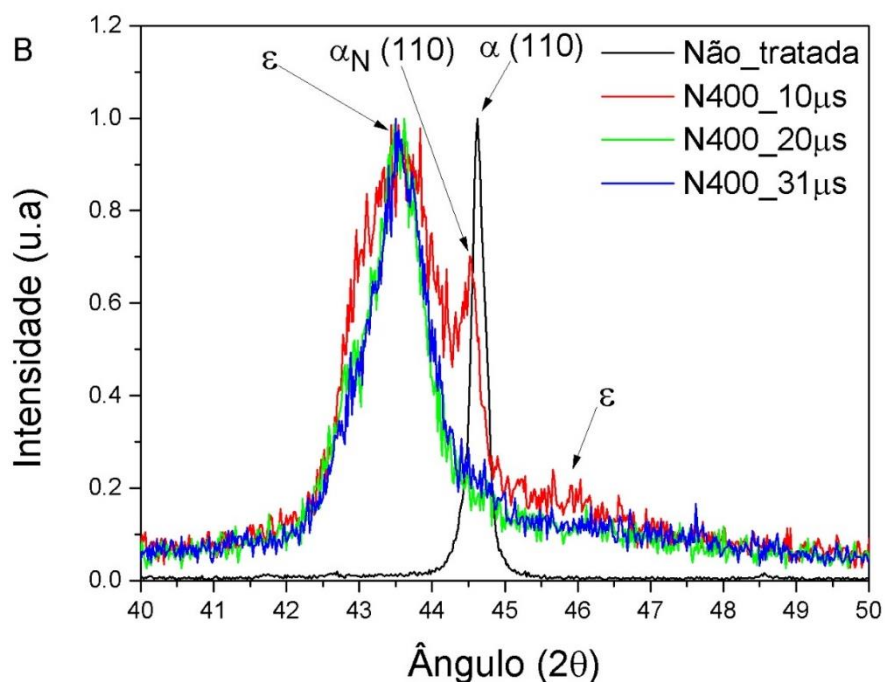
Na FIGURA 27 (A e B) são apresentados os resultados de DRX das amostras nitretadas a 400 °C com diferentes potências de plasma. O substrato (amostra sem tratamento) apresenta somente três picos na faixa analisada, e esses são referentes aos picos da ferrita (α). Pode-se observar que para a amostra nitretada com t_{ON} de 10 µs os picos referentes a ferrita estão deslocados para a esquerda (melhor observado na FIGURA 27 (B)), ou seja, para ângulos menores indicando a expansão da ferrita pelo nitrogênio (α'_N). Picos de nitreto de ferro do tipo (ϵ) são encontrados em ângulos 38,12°, 40,02°, 43,46°, 46,64°, 57,64° e 77,44°, esses são observados para todas as condições de tratamento. Para as amostras nitretadas com potência de plasma 20 e 31 µs, pode-se observar que a fase da ferrita desaparece. Entretanto, observa-se que picos referentes ao nitreto de ferro (ϵ), em ângulos em 38,12°, 46,64°, torna-se mais intensos e novos picos de nitretos são observados em 63,63°, 69,02° e 83,34°.

FIGURA 27 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO RECOZIDO NITRETADAS A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 31μs) na condição recozida.



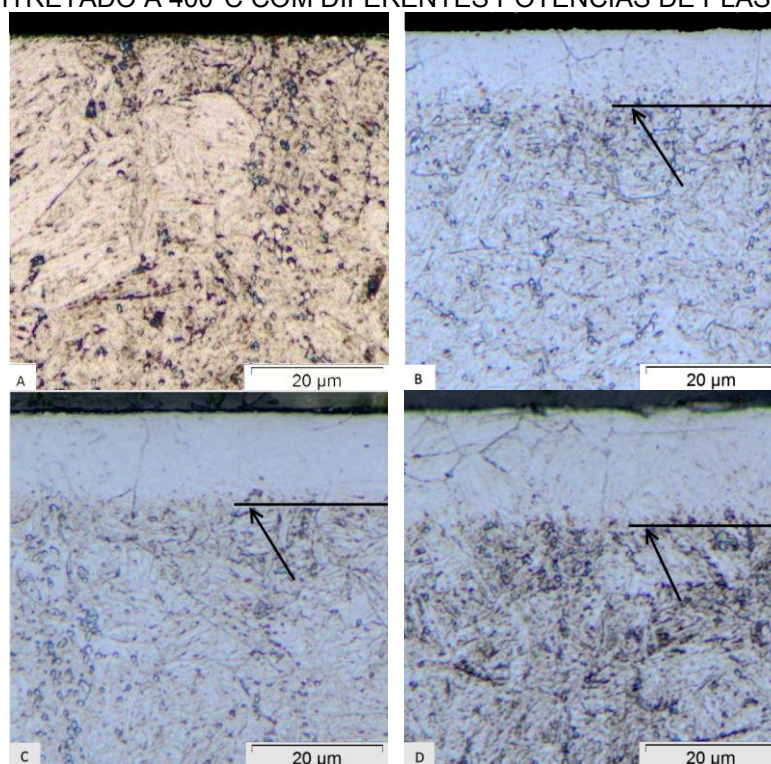
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X (sobpostos) das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 31μs) na condição recozida.

As micrografias da seção transversal das amostras no estado temperado e revenido na temperatura de 400 °C, nitretadas a 400 °C por 8 horas, são apresentadas

na FIGURA 28, juntamente com a micrografia de uma amostra não tratada. Na FIGURA 28 (A), da amostra sem tratamento, pode-se observar uma microestrutura formada por martensita (α') com carbonetos de cromo disperso na matriz. Na FIGURA 28(B) é apresentada a micrografia da amostra nitretada com t_{ON} de 10 μ s, pode-se observar uma camada mais clara na superfície tratada composta possivelmente por martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N) e nitreto de ferro do tipo (ϵ). Outro ponto observado é que alguns contornos de grãos começam a se destacar (são mais atacados), dado indícios de precipitação de nitreto de cromo (CrN). Essa mesma microestrutura é observada para as demais potências de plasma (t_{ON} de 20 μ s e 31 μ s), referentes as FIGURA 28 (C) e (D), respectivamente. Novamente observa-se que conforme a potência de plasma aumenta a espessura da camada formada aumenta.

FIGURA 28 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO DE TEMPERADO E REVENIDO NITRETADO A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



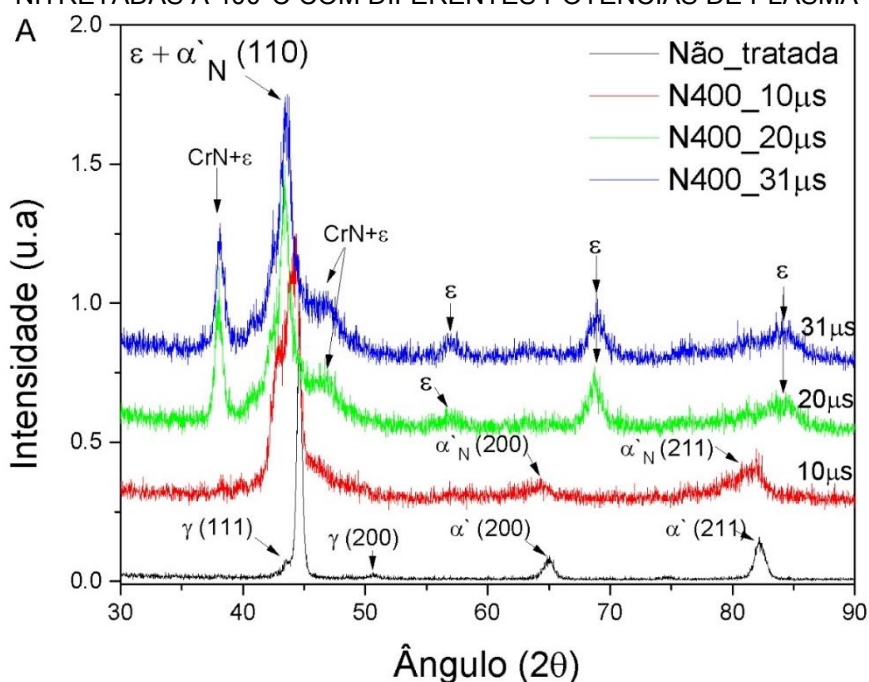
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Microestrutura do material no estado de temperado e revenido nitretado na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma e sem tratamento; A) não tratada, B) tratada com t_{ON} 10 μ s, C) tratada com t_{ON} 20 μ s e D) tratada somente com plasma (31 μ s).

Na FIGURA 29, são apresentados os resultados das análises de DRX realizadas nas amostras no estado temperado e revenido nitretadas a 400 °C e não nitretada. Pode-se observar que a amostra tratada com o t_{ON} de 10 μ s apresenta os picos referentes a martensita expandida (α'_N) (44,32°, 64,42°), com deslocamento

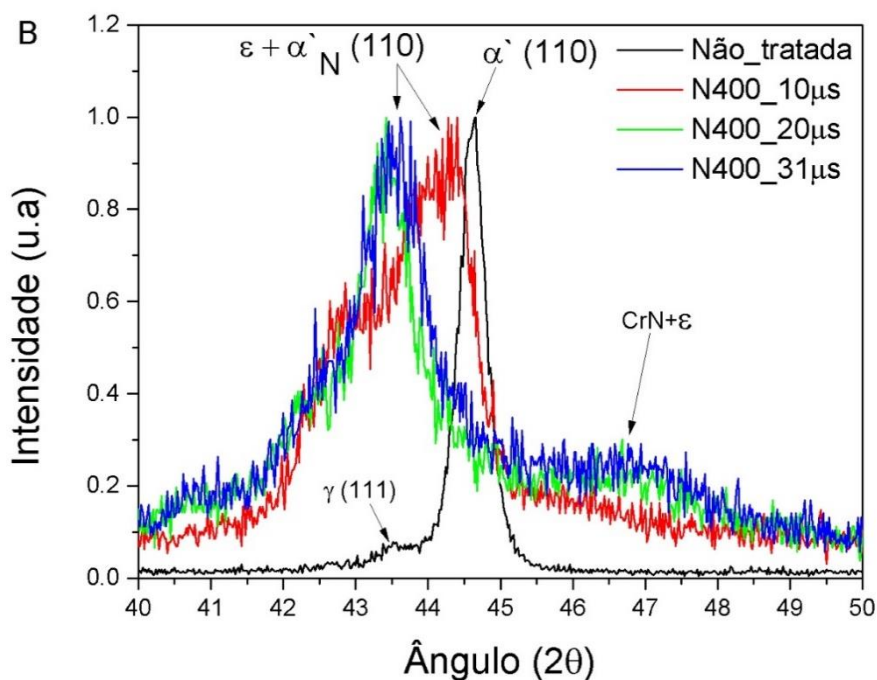
para ângulos menores que o material base, dando indicativo que essa fase foi expandida pelo nitrogênio, além disso, tem a presença do nitreto de ferro correspondente ao ângulo em aproximadamente ($\sim 42,98$), visto em detalhe na FIGURA 29 (B). Em relação às amostras nitretadas com potência de plasma em 20 e 31 μs , os picos referentes aos ângulos da martensita desaparecem ou diminuem fortemente de intensidade, (A). É possível sugerir a presença de nitreto de cromo (CrN) (relacionado ao ataque dos contornos de grão) identificados para ângulos em $38,1^\circ$, $46,84^\circ$, porem esses picos coincidem com os picos referentes aos nitretos de ferro (ϵ). Picos encontrados para ângulos em $56,98^\circ$, $69,16^\circ$ e $84,26^\circ$ são de nitreto de ferro do tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$.

FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS ESTADO TEMPERADO E REVENIDO NITRETADAS A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 31 μs) na condição temperado e revenido.

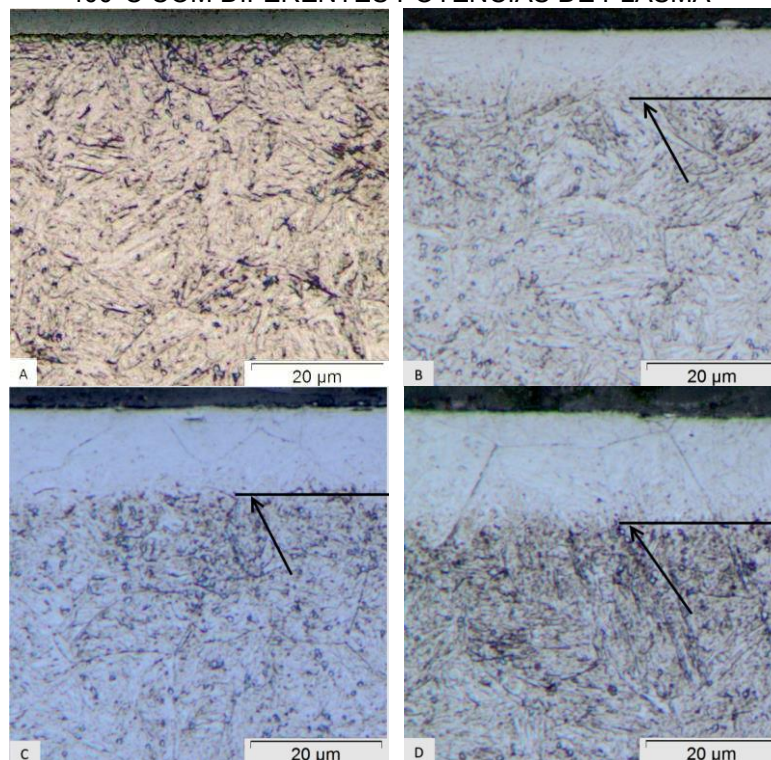


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X (sobpostos) das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma (referente aos tON 10, 20 e 31 μs) na condição temperado e revenido.

As micrografias da seção transversal das amostras no estado temperado nitretadas por 8 horas na temperatura de 400 °C são apresentadas na FIGURA 30 juntamente com a micrografia de uma amostra não tratada. Na FIGURA 30 (A), referente a amostra sem tratamento, pode-se observar uma microestrutura formada por martensita (α') e com carbonetos de cromo não dissolvidos dispersos na matriz. Na FIGURA 30 (B) é apresentada a microestrutura da amostra submetida à nitretação com tON de 10 μs, é possível verificar a presença de uma camada mais clara próximo a superfície, essa camada está presente para todos os tratamentos realizados nesta temperatura. Entretanto, para a amostra tratada com potência de plasma de 10 μs não é possível visualizar os contornos de grãos que estão presentes nos tratamentos realizados com potencias de plasma maiores (tON de 20 e 31 μs), referentes as FIGURA 30 (C) e (D), respectivamente. Verifica-se ainda na FIGURA 30 que conforme a potência fornecida ao plasma aumenta a espessura da camada formada na superfície do material aumenta.

FIGURA 30 - MICROESTRUTURA DO MATERIAL NO ESTADO DE TEMPERADO NITRETADO A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA

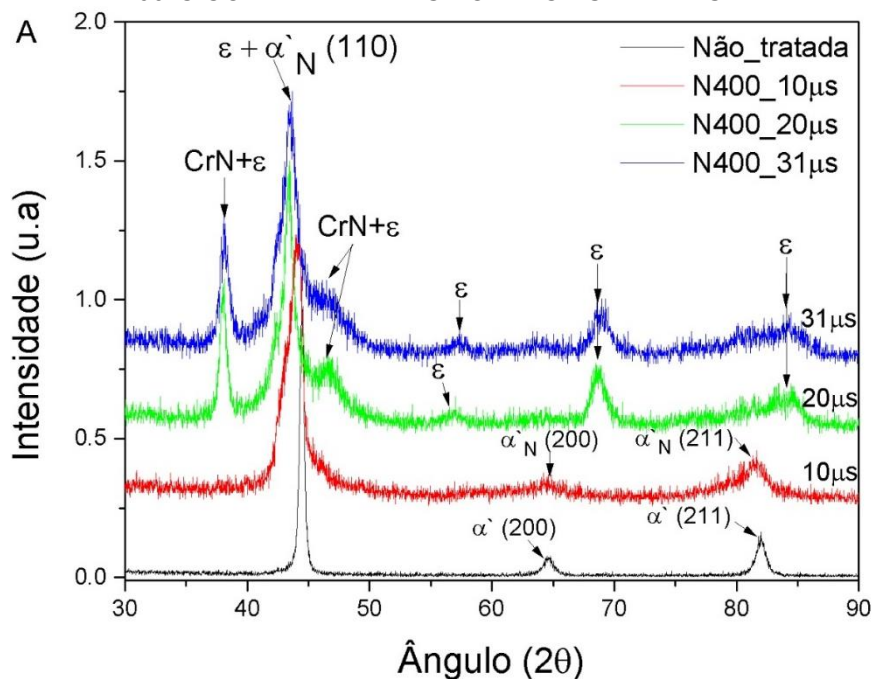


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Microestrutura do material no estado de temperado nitretado na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma e sem tratamento; A) não tratada, B) tratada com t_{ON} 10µs, C) tratada com t_{ON} 20µs e D) tratada somente com plasma (31µs).

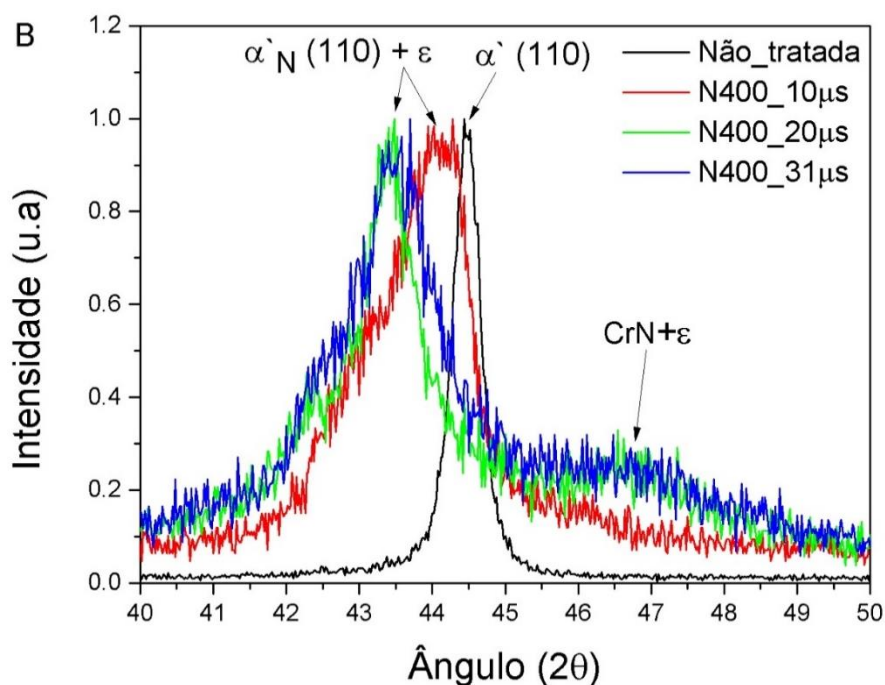
Na FIGURA 31 (A e B) são apresentados os resultados de DRX para as amostras somente temperadas nitretadas na temperatura de 400 °C, e para amostras somente temperadas não tratada. Pode-se observar que a amostra temperada e nitretada com o t_{ON} de 10 µs apresenta os picos referentes a martensita. Entretanto os mesmos apresentam um deslocamento para ângulos menores em relação ao material base, dando indicativo que essa fase foi expandida pelo nitrogênio, assim, pode-se dizer que a camada nitretada obtida com t_{ON} de 10 µs contém martensita expandida, entretanto, não é descartado a presença de nitreto de ferro nesta condição. Para as amostras nitretadas com t_{ON} de 20 e 31 µs, pode-se observar que os pico referentes a martensita 64,62° e 81,52 desaparecem. Em contrapartida, picos referentes a nitreto de ferro do tipo ϵ -Fe₂₋₃N são identificados para ângulos em 38,06°, 46,6°, 56,76°, estes podem coincidir com nitreto de cromo (CrN). Picos referentes a nitretos de ferro (ϵ) são ainda observados para ângulos em 57,4°, 68,8° e 83,8°.

FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO TEMPERADO NITRETADAS A 400°C COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PLASMA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 31μs) na condição temperada.



FONTE: O autor (2018).

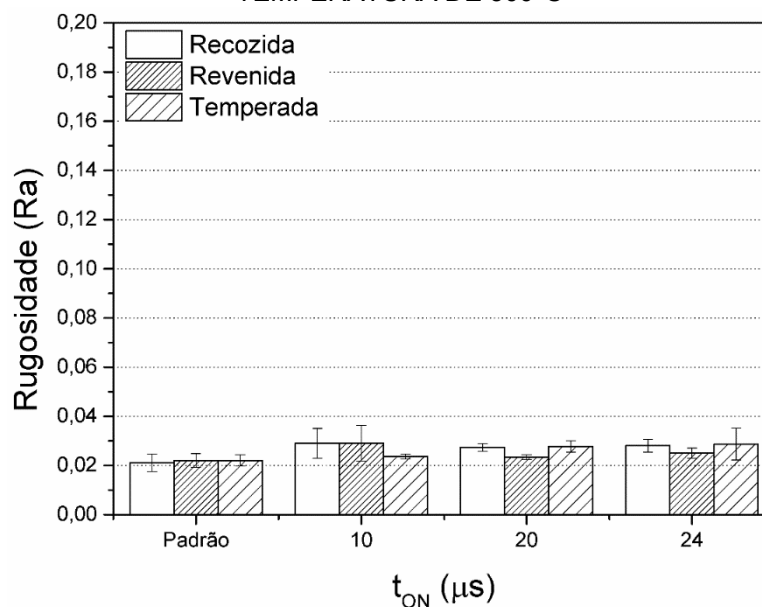
LEGENDA: Padrões de difração de raio X (sobpostos) das amostras não tratada e nitretadas na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma (referente aos t_{ON} 10, 20 e 31μs) na condição temperada.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

4.2.1 Série N300

Na FIGURA 32 são apresentados os resultados de medidas de rugosidade obtidas nas amostras nitretadas por 8 horas na temperatura de 300 °C, com diferentes potências de plasma, e para diferentes tratamentos térmicos do substrato. Observa-se que a rugosidade média (Ra), para todas as potências de plasma (referentes a t_{ON} de 10, 20 e 24 μs) e para todas condições de tratamento térmico, não apresentou alteração significativa de valor em relação à amostra sem tratamento, sendo os valores iguais se considerado o desvio padrão das medidas. As análises realizadas sugerem que na temperatura de 300 °C a energia de bombardeamento e as transformações de fase ocorridas durante os tratamentos não tem influência significativa sobre a rugosidade da amostra.

FIGURA 32 - ANÁLISES DE RUGOSIDADE PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 300°C



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Análises de rugosidade obtidas nas amostras padrão (sem tratamento) e nas amostras nitretadas a 300°C com diferentes potências de plasma, representada pela variação do t_{ON} 10, 20 e 24 μs , e para amostras com diferentes tratamentos térmicos.

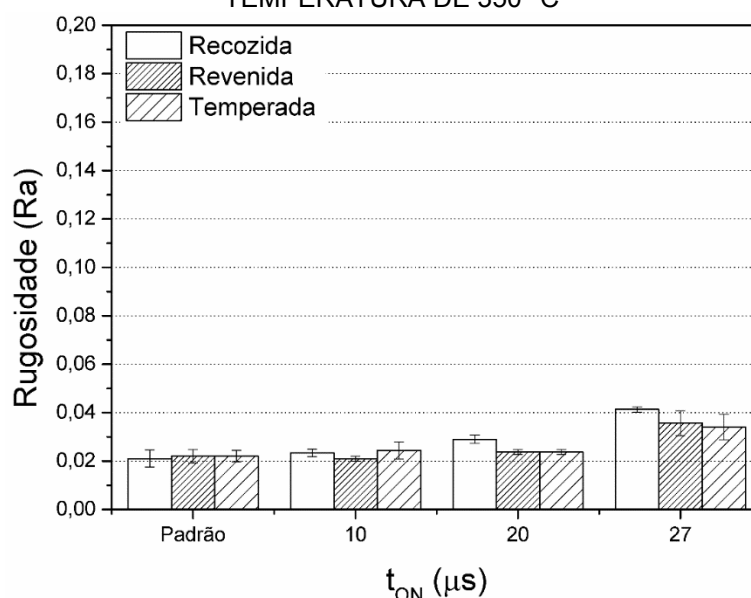
4.2.2 Série N350

Na FIGURA 33 são apresentados os valores de rugosidades obtidos nas amostras que foram nitretadas por 8 horas na temperatura de 350 °C, com diferentes

potências de plasma e para os diferentes tratamentos térmicos do substrato. Observa-se que a rugosidade média das amostras nitretadas com t_{ON} de 10 μs não sofreu alteração em relação às amostras padrão (sem tratamento), isto ocorre para todos os diferentes substratos investigados (recozido, temperado e revenido e somente temperado). Em contrapartida, para o tratamento realizado com t_{ON} de 20 μs é possível observar que a amostra no estado recozido sofre uma pequena variação na rugosidade média (R_a), fato este, não observado para as outras condições de tratamento térmico do substrato. Na mesma figura, é possível verificar que a rugosidade média sofre uma alteração mais significativa, em todas as condições analisadas, para os tratamentos com t_{ON} de 27 μs .

Supõe-se que essa variação de rugosidade está atrelada às transformações de fase ocorridas na superfície do material, com formação da camada composta por martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N) e de nitretos do ferro (ϵ), para a condição temperada e revenida e somente temperado, e composta de nitretos do ferro (ϵ) e ferrita expandida pelo nitrogênio (α_N) para o substrato no estado recozido.

FIGURA 33 - ANÁLISES DA RUGOSIDADE PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 350 °C



FONTE: O autor (2018).

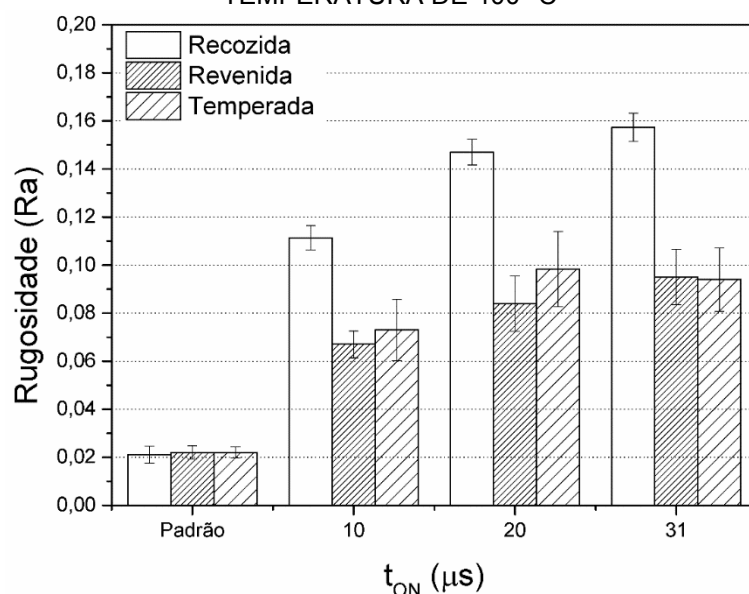
LEGENDA: Análises de rugosidade obtidas nas amostras padrão (sem tratamento) e nas amostras nitretada à 350°C com diferentes potências de plasma, representada pela variação do t_{ON} 10, 20 e 27 μs .

4.2.3 Série N400

A rugosidade média apresentada para as amostras nitretadas por 8h na temperatura de 400 °C são apresentadas na FIGURA 34. Pode-se observar que a

rugosidade apresentada em todas as condições é alterada após o tratamento de nitretação, em comparação à rugosidade do material de referência. Nota-se que o material na condição recozido apresenta uma rugosidade maior que as outras condições, e que a rugosidade aumenta com o aumento da potência de plasma para todos as condições de tratamento térmico do substrato. Comparando todos os resultados de rugosidade pode-se concluir que as alterações de rugosidade são devidas principalmente às transformações de fase na superfície tratada, visto que para a mesma condição de plasma, suportamente com mesma taxa de pulverização, a rugosidade aumenta com o aumento da temperatura de tratamento.

FIGURA 34 - ANÁLISES DA RUGOSIDADE PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 400 °C



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Análises de rugosidade obtidas nas amostras padrão (sem tratamento) e nas nitretadas 400°C com diferentes potências de plasma, representada pela variação do t_{ON} 10, 20 e 31 μs .

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através de medidas de microdureza de topo para todas as condições proposta no trabalho. Como na seção anterior, os resultados estão agrupados por temperatura de tratamento.

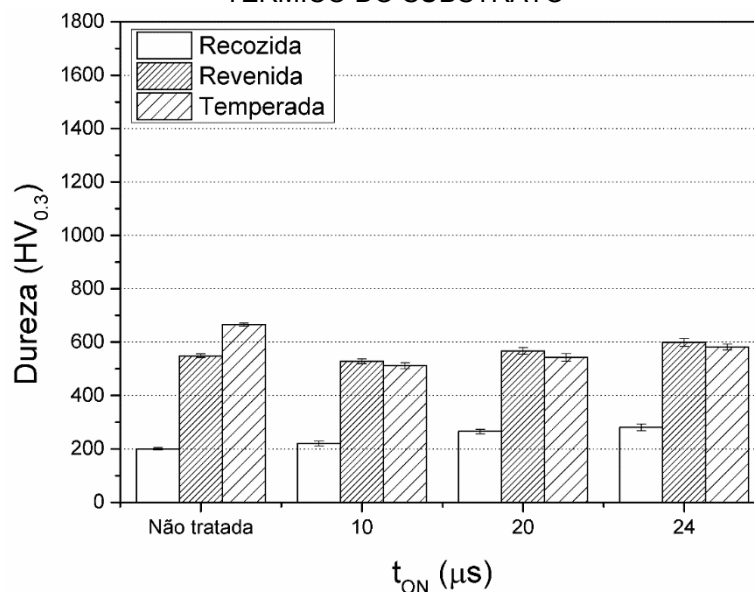
4.3.1 Série N300

Na FIGURA 35, são apresentados valores de dureza obtidos após a realização do tratamento de nitretação a 300 °C com diferentes potências de plasma para as diferentes condições de tratamento térmico do substrato aqui estudadas. Pode-se observar que a dureza das amostras no estado recozido apresenta um pequeno aumento de dureza superficial com o aumento da potência média de plasma (t_{ON} de 10, 20 e 24 μ s), adicionalmente, para todas as condições de nitretação a dureza é maior que a do material sem tratamento.

Para amostras na condição temperada e revenida, a dureza sofre uma pequena queda na comparação com a amostra não tratada, para a nitretação realizada com t_{ON} de 10 μ s. Entretanto, a dureza apresentada nos tratamentos com potência maiores (t_{ON} de 20 e 24 μ s), a dureza obtida apresenta um acréscimo em relação a dureza inicial do material. Novamente, considerando somente as amostras tratadas, conforme a potência de plasma aumenta a dureza superficial da amostra tratada aumenta.

Para as amostras no estado somente temperado, nitretada com diferentes potências de plasma (t_{ON} de 10, 20 e 24 μ s), houve uma redução da dureza em relação ao substrato, entretanto, a dureza teve um aumento para os tratamentos com potência de 20 e 24 μ s, em comparação ao tratado com o t_{ON} em 10 μ s, mesmo com esse pequeno aumento na dureza da superfície os valores não chegaram ao valor inicial do material na condição de temperado (sem tratamento). A redução de dureza é atribuída ao processo de revenimento das amostras temperadas que ocorre durante o tratamento de nitretação, conforme apresentado na TABELA 5 presente no Apêndice. Na mesma tabela pode perceber que para t_{ON} 20 e 24 μ s a dureza da superfície é maior que a do núcleo, indicando que o tratamento foi eficiente.

FIGURA 35 - DUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 300°C COM VARIAÇÃO DA POTÊNCIA MÉDIA DE PLASMA E DA CONDIÇÃO DE TRAMENTO TÉRMICO DO SUBSTRATO



FONTE: O autor (2018).

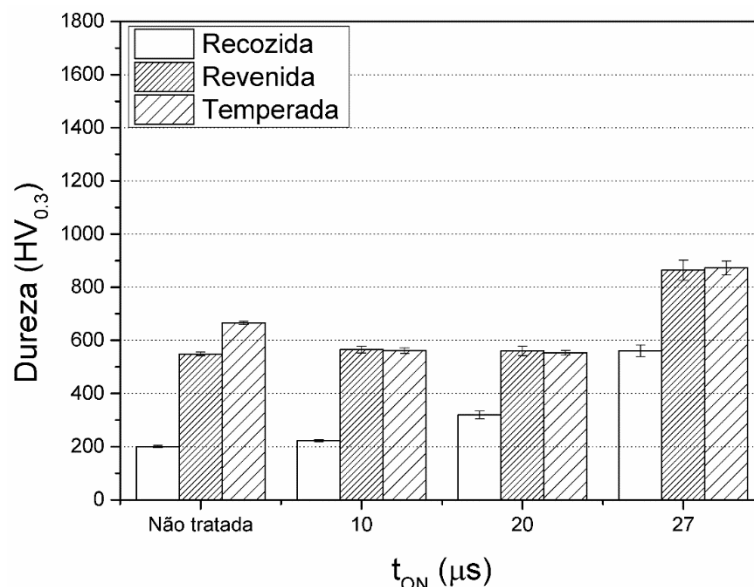
LEGENDA: Dureza de topo das amostras no estado padrão (sem tratamento de nitretação) e das amostras nitretadas na temperatura de 300°C com diferentes potências de plasma, representadas pela variação de t_{ON} 10, 20 e 24 μs.

4.3.2 Série N350

Na FIGURA 36 são apresentados os valores de dureza obtidos após a realização dos tratamentos de nitretação na temperatura de 350 °C por 8h, com diferentes potências de plasma e para as diferentes condições de tratamento térmico do substrato aqui estudadas. Pode-se observar que, como no caso da série N300, para a condição do material no estado recozido, os valores de dureza obtidos na superfície aumentam conforme a potência de plasma aumenta, e em todos os casos a dureza das amostras tratadas aumenta em comparação com a amostra não tratada. Para as amostras no estado temperado e revenido para t_{ON} de 10 e 20 μs não se observou aumento significativo de dureza em relação à amostra não tratada, entretanto para t_{ON} de 27 μs a dureza obtida é maior que a da amostra não tratada. Para as amostras no estado somente temperado, a dureza atingida é praticamente a mesma para os tratamentos com t_{ON} de 10 e 20 μs, entretanto a dureza é menor que a obtida na amostra sem tratamento. Para as amostras nitretadas com t_{ON} de 27 μs a dureza aumenta em relação a condição temperada. Novamente, como na série N300, a redução de dureza é atribuída ao processo de revenimento das amostras

temperadas que ocorre durante o tratamento de nitretação. Contudo, deve-se ressaltar que a dureza superficial é maior que o valor da dureza de núcleo destas amostras, que apresenta um valor médio de 551 HV_{0.3} como pode ser visto na TABELA 6 estando presente no APÊNDICE A.

FIGURA 36 - DUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 350°C COM VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DE PLASMA E DA CONDIÇÃO DE TRAMENTO TÉRMICO DO SUBSTRATO



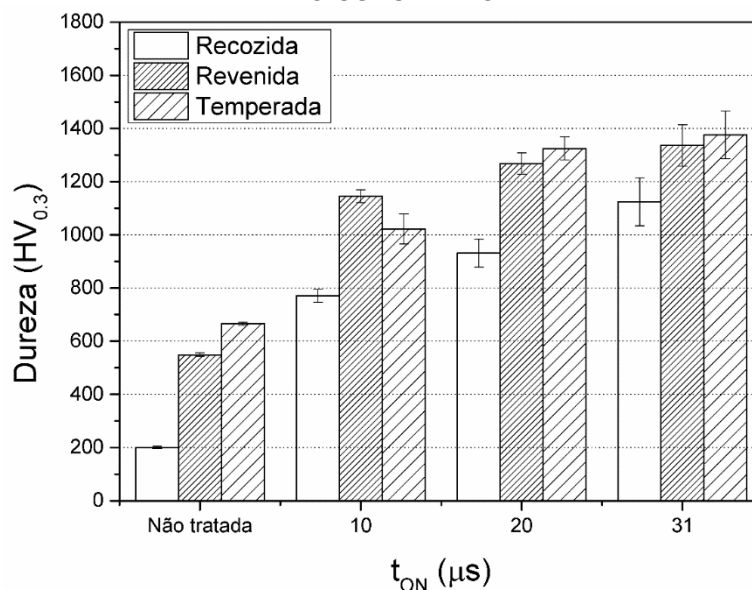
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Dureza de topo das amostras no estado padrão (sem tratamento de nitretação) e nas amostras nitretadas na temperatura de 350°C com diferentes potências de plasma, representadas pela variação do t_{ON} 10, 20 e 27μs.

4.3.3 Série N400

Os valores de durezas na superfície obtidos para os tratamentos realizado na temperatura de 400 °C são apresentadas na FIGURA 37. Pode-se observar que para todos os tratamentos realizados nos diferentes substratos e com diferentes potências de plasma a dureza aumentou em relação as amostras não tratadas. Entretanto, para a condição com t_{ON} de 10 μs, a dureza do material temperado e revenido é maior que a dureza do substrato na condição de somente temperado. Uma possível explicação para isso seria a maior precipitação de nitretos na condição de substrato temperado e revenido após tratamento, mas este ponto ainda mereceria um estudo mais aprofundado para que uma conclusão definitiva possa ser tirada a este respeito.

FIGURA 37 - DUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 400°C COM VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DE PLASMA E DA CONDIÇÃO DE TRAMENTO TÉRMICO DO SUBSTRATO



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Dureza de topo das amostras no estado padrão (sem tratamento de nitretação) e nas amostras nitretadas na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasma, representadas pela variação do t_{ON} 10, 20 e 31 μs.

Em relação às durezas de topo obtidas nas diferentes condições de tratamento e temperaturas, para as amostras no estado recozido, o aumento de dureza está relacionado à expansão da fase ferrítica pelo nitrogênio (α_N) e, em alguns casos, à presença de nitretos de ferro (ϵ) o que ocorre para máxima potência de plasma aplicada na temperatura de 300 °C (24 μs). Esta fase está presente para as condições de t_{ON} de 20 e 27 μs na temperatura de 350 °C e para a temperatura 400 °C está presente em todas as condições de plasma aplicado (t_{ON} de 10, 20 e 31 μs).

Para o substrato na condição de temperado e revenido o aumento de dureza é atribuído formação da camada tratada, onde ocorre a expansão da martensita pelo nitrogênio (α_N), além da presença de nitretos de ferro (ϵ). A camada tratada é mais visível a partir da temperatura de 350 °C para t_{ON} a partir de 20 μs o que se reflete nas medidas de dureza. Para o substrato na condição de somente temperado, houve aumento de dureza para tratamento a partir da temperatura de 350 °C com t_{ON} de 27 μs.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível chegar as seguintes conclusões sobre o tratamento de nitretação assistida por plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420 com sistema de aquecimento auxiliar resistivo:

- Para as amostras recozidas foi possível constatar, através da técnica de DRX, a expansão pelo nitrogênio da fase ferrita, que ocorre a partir de 300°C e em diferentes potências de plasma fornecidas. Para as amostras temperadas e revenidas e somente temperadas, ocorre expansão da martensita a partir do t_{ON} de 20 μ s, para as temperaturas de 300 e 350°C, já para 400°C esta fase ocorre em todas as condições tratadas. Não foi possível constatar a expansão da martensita para mínima potência aplicada (mínimo t_{ON}) para temperaturas de 300 e 350°C nas amostras nas condições de temperada e revenida e somente temperada.
- Nitretos de ferro foram formados a partir da temperatura de 300°C para t_{ON} de 24 μ s, em 350°C e a partir de t_{ON} de 20 μ s para todas as condições de tratamento térmico do material. Já para 400°C os mesmos são observados para todas as condições de tratamento, com exceção da amostra na condição somente temperada com t_{ON} e de 10 μ s. A 400°C as micrografias apresentam indícios do início da precipitação de nitretos de cromo (CrN).
- As camadas formadas são mais visíveis (mais espessas) para tratamentos a partir da temperatura de 350°C e com t_{ON} a partir de 20 μ s para os diferentes substratos estudados. Para a temperatura de 400°C a camada é facilmente detectável em todas as condições estudadas.
- Os ensaios de dureza realizados no topo das amostras indicam um aumento da dureza em todas as temperaturas e condições de t_{ON} , para o material no estado recozido. Já para o estado de temperado e revenido e somente temperado a dureza aumenta, em relação à amostra não tratadas, a partir da temperatura de 350°C, t_{ON} de 24 μ s.
- O aumento da rugosidade apresentado nas amostras tratadas, para as três condições de tratamento térmico do material, está relacionado com o aumento da temperatura. Pelos resultados apresentados, este aumento de rugosidade estaria

mais relacionado com a formação das fases presentes na camada do que com o fenômeno de pulverização catódica. Alterações significativas de rugosidade são notadas somente para tratamentos a partir da temperatura de 350°C com t_{ON} de 24 μs (somente plasma), sendo esta alteração significativa para todas as condições do material estudado para a temperatura de 400°C.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho contribuiu para o entendimento da influência dos parâmetros de plasma na formação da camada nitretada em aços inoxidáveis martensíticos (e ferríticos). Entretanto, no decorrer deste trabalho percebeu-se que alguns campos ainda podem ser explorados na busca de maior conhecimento dos tratamentos termoquímicos utilizando um sistema de aquecimento auxiliar, sendo sugeridos a seguir:

- Realizar estudos modificando outros parâmetros (mantendo as condições de plasma fixos) não realizados neste trabalho como: pressão, composição da mistura gasosa, tensão aplicada entre os eletrodos, tempo de tratamento. Esses parâmetros podem ou não contribuir para a não formação de precipitados na camada formada.
- Após tratamento, buscar outras técnicas de caracterização que possa dar maior detalhes, em relação a fase formada. Como a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), para analisar a formação de precipitados formados na camada.
- Aplicar tratamentos de cementação e nitrocementação nas mesmas condições aqui estudadas para ver a evolução das fases presentes na camada formada com diferentes potências médias de plasma aplicadas.
- Analisar a evolução das fases presentes antes e depois da nitretação, nas mesmas condições do substrato utilizando difração de raio X com aquecimento em diferentes temperaturas e verificar como as condições de tratamento podem influenciar a estabilidade das fases formadas.
- Estudar a dilatação térmica/estabilidade das fases formadas após a nitretação, com uso da técnica de dilatométrica, assim como, realizar análise térmica das fases formadas através de equipamento de termogravimetria e análise térmica

diferencias (TGA/DTA), novamente com intuito de verificar como as condições de tratamento podem influenciar a estabilidade/propriedades das fases formadas.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR, 6672/81. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6672/81: Materiais Metálicos – **Determinação da Dureza Vickers (Método de Ensaio)**, 1981.

ALLENSTEIN, A. N.; CARDOSO, R. P.; MACHADO, K. D.; et al. Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogen-expanded austenite transformation in CA-6NM steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 552, p. 569–572, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.075>>.

ALPHONSA, I.; CHAINANI, A.; RAOLE, P. M.; GANGULI, B.; JOHN, P. I. A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 150, n. 2–3, p. 263–268, 2002.

ALVES, C. J.; RODRIGUES, J. A.; MARTINELLI, A. E. The effect of pulse width on the microstructure of d.c.-plasma-nitrided layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, p. 112–117, 1999.

ANJOS, A. D.; SCHEUER, C. J.; BRUNATTO, S. F.; CARDOSO, R. P. Low-temperature plasma nitrocarburizing of the AISI 420 martensitic stainless steel: Microstructure and process kinetics. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 51–57, 2015. Elsevier B.V.

ASM HANDBOOK. AMERICAN SOCIETY FOR METAL – ASM. **Heat Treating**, 1991.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM A582/05. **Standard specification for stainless steel bars and shapes**. 2005.

BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2474–2480, 2005.

BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T.; PRADELLI, G. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18–19, p. 5505–5513, 2006.

BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. **Vacuum**, v. 127, p. 51–60, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.02.009>>.

BRUNATTO, S. F.; CARDOSO, R. P.; SCHEUER, C. J. Martensitic Stainless Steel: Direct Current Low-Temperature Plasma Carburizing. **Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys**, p. 2153–2168, 2016. Disponível em: <http://www.crcnetbase.com/doi/10.1081/E-EISA-120051667>>.

CARDOSO, R. P.; SCHEUER, C. J.; BRUNATTO, S. F. Stainless Steel: Low-Temperature Nitriding Kinetics. **Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys**, p. 3283–3293, 2016. Disponível em: <<http://www.crcnetbase.com/doi/10.1081/E-EISA-120051669>>.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. John Wiley ed. New York, 1980.

CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN, E. Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, n. 1, p. 63–69, 2004.

CUCATTI, S.; OCHOA, E. A.; MORALES, M.; et al. Effect of bombarding steel with Xe⁺ ions on the surface nanostructure and on pulsed plasma nitriding process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149, p. 261–269, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.10.015>>.

CZERWIEC, T.; HE, H.; MARCOS, G.; et al. Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, n. 6–7, p. 401–409, 2009.

DÍAZ-GUILLÉN, J. C.; CAMPA-CASTILLA, A.; PÉREZ-AGUILAR, S. I.; et al. Effect of duty cycle on surface properties of AISI 4340 using a pulsed plasma nitriding process. **Superficies y Vacío**, v. 22, n. 1, p. 1–4, 2009.

EDENHOFER, B. **Physical and metallurgical aspects of ionitriding - Part 2**,. 1974.

ESPITIA, L. A.; VARELA, L.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel. **Wear**, v. 301, n. 1–2, p. 449–456, 2013. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.12.029>>.

FOERSTER, C. E.; ASSMANN, A.; SILVA, S. L. R. DA; et al. AISI 304 nitrocarburized at low temperature: Mechanical and tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18–19, p. 3004–3008, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.12.030>>.

FOSSATI, A.; BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment time. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 11, p. 3511–3517, 2006.

GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133–145, 2002.

GARCÍA MOLLEJA, J.; MILANESE, M.; PICCOLI, M.; et al. Stability of expanded austenite, generated by ion carburizing and ion nitriding of AISI 316L SS, under high temperature and high energy pulsed ion beam irradiation. **Surface and Coatings Technology**, v. 218, n. 1, p. 142–151, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.043>>.

JONES, C. K.; MARTIN, S. W.; STRUGES, D. J.; HUDIS, M. **Ion Nitriding, Heat Treatment**'73. London,: The Metal Society, 1975.

KURELO, B. C. E. S.; SOUZA, G. B. DE; SILVA, S. L. R. DA; et al. Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 403–414, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.202>>.

LEE, I. Effect of processing temperatures on characteristics of surface layers of low temperature plasma nitrocarburized AISI 204Cu austenitic stainless steel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. SUPPL.3, p. s678–s682, 2012. The Nonferrous Metals Society of China. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(12\)61785-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(12)61785-3)>.

LEPIENSKI, C. M.; NASCIMENTO, F. C.; FOERSTER, C. E.; et al. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 489, n. 1–2, p. 201–206, 2008.

LI, Y.; HE, Y.; XIU, J. J.; et al. Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 329, p. 184–192, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.021>>.

LI, Y.; WANG, Z.; WANG, L. Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time. **Applied Surface Science**, v. 298, p. 243–250, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.177>>.

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

MARIANO, L.; FRANCISCO, S.; PERITO, R. Martensitic Stainless Steels Low-temperature Nitriding : Dependence of Substrate Composition 2 . Experimental Procedure. **Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 622–627, 2015.

MOTA, W. T. Palavras-chave: Cementação a plasma, aço inoxidável AISI 304, microdureza, desgaste microabrasivo. , p. 5942–5949, 2014.

NAEEM, M.; ZAKA-UL-ISLAM, M.; KHATTAK, Z. I.; SHAFIQ, M.; ZAKAULLAH, M. Influence of argon fraction on plasma parameters in H₂-N₂ mixture discharge with cathodic cage. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 77, n. 1, p. 10801, 2017. Disponível em: <<http://www.epjap.org/10.1051/epjap/2016160280>>.

NOSEI, L.; FARINA, S.; ÁVALOS, M.; et al. Corrosion behavior of ion nitrided AISI 316L stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 6, p. 1044–1050, 2008.

PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 2–3, p.

119–123, 2004.

SCHEUER, C. J.; CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. AISI 420 martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics. **Surface and Coatings Technology**, v. 214, p. 30–37, 2013.

SCHEUER, C. J.; CARDOSO, R. P.; PEREIRA, R.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low temperature plasma carburizing of martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 539, p. 369–372, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.085>>.

SFSA, S. F. S. O. A. – **STEEL FOUNDER'S SOCIETY OF AMERICA – SFSA**. 2004.

TUCKART, W.; FORLERER, E.; IURMAN, L. Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 1, p. 199–202, 2007.

VARMAN, A. M.; MADRAS, T. Effect of Pulse Repetition Time on Pulsed Plasma Nitriding of AISI 4340 Steel. **J. Mater. Sci. Surf. Eng.**, v. 4, n. 3, p. 386–391, 2016.

XI, Y. TAO; LIU, D. XIN; HAN, D. Improvement of erosion and erosion-corrosion resistance of AISI420 stainless steel by low temperature plasma nitriding. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 18, p. 5953–5958, 2008.

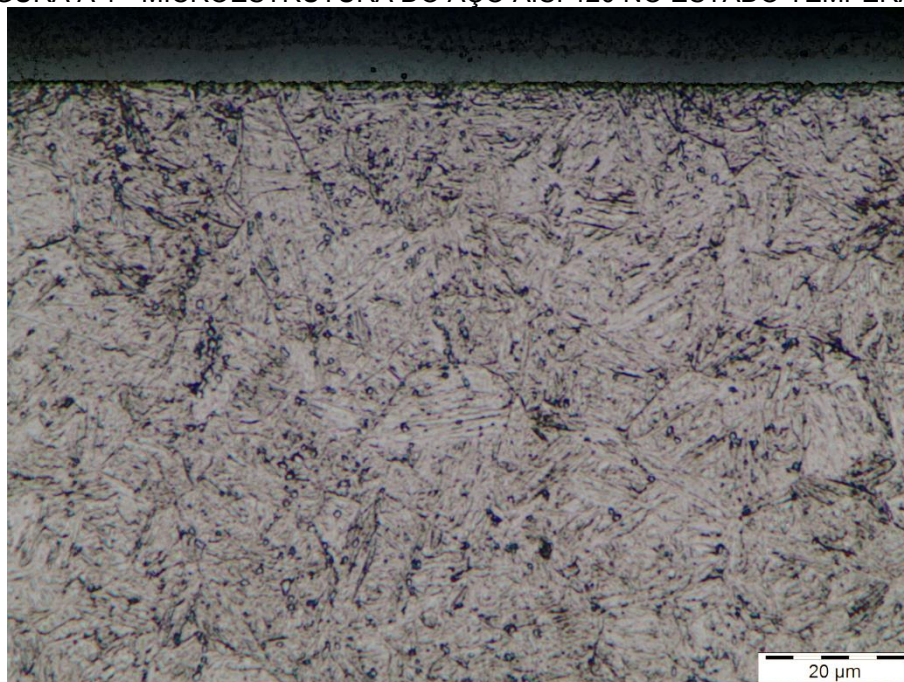
APÊNDICES

APÊNDICE A : DADOS COMPLEMENTARES DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE TRATAMENTOS ANTES DA NITRETAÇÃO

A.1 Análise microestrutural e medidas de dureza das amostras antes do tratamento por plasma

O material na condição de temperado é apresentado na FIGURA A 1. Pode-se observar, a presença de ripas de martensita com a presença de carbonetos de cromo não dissolvidos dispersos pela matriz, mas em menor número comparado com a imagem anterior (FIGURA A 1). A dureza apresentada nesta condição foi de $665 \text{ HV}_{0,3} \pm 23$ (TABELA 4).

FIGURA A 1 - MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO TEMPERADO



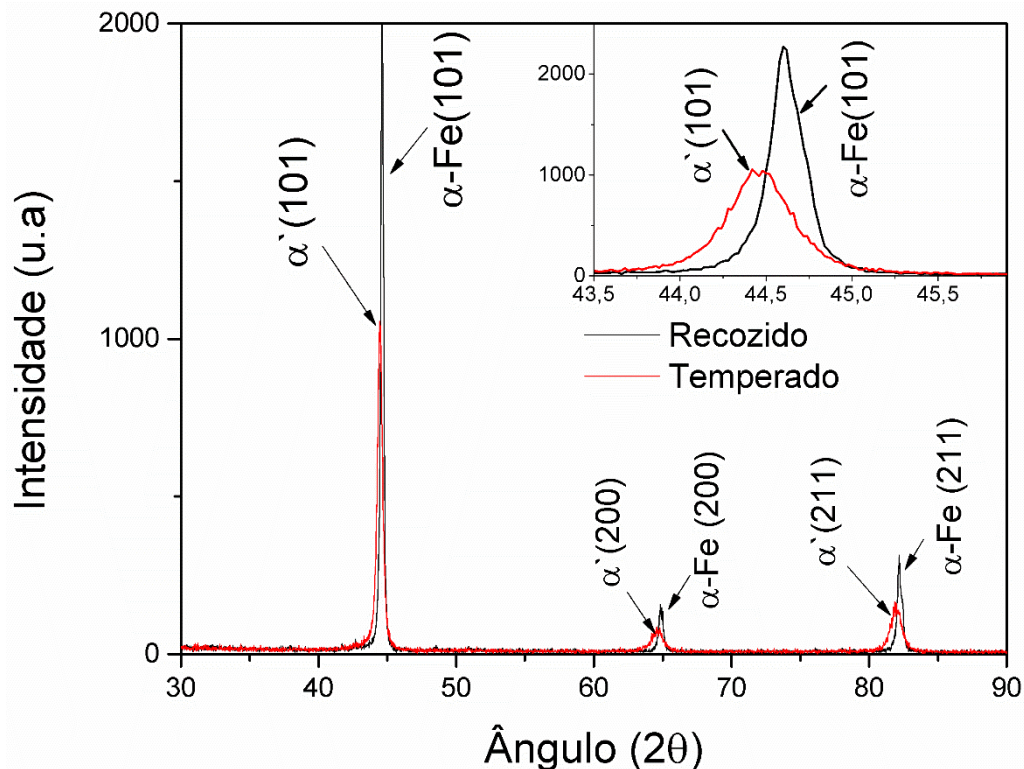
FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Microestrutura da amostra no estado temperado, ataque com reagente Vilella.

Na FIGURA A 2 são apresentados os padrões de DRX comparativo das amostras no estado recozido e temperada. Pode-se observar um deslocamento dos picos da martensita (α' -Fe) para ângulos menores, relacionado a isso, observa-se

uma diminuição da intensidade juntamente com alargamento dos picos, isto está associado a uma variação do parâmetro de rede, este está ligado a transformação da fase α -Fe (ferrita) em (α' -Fe) com maior quantidade de carbono em solução sólida.

FIGURA A 2 - DIFRATOGRAMAS DO AÇO AISI 420 NO ESTADO RECOZIDO E NO ESTADO TEMPERADO



FONTE: O autor (2018).

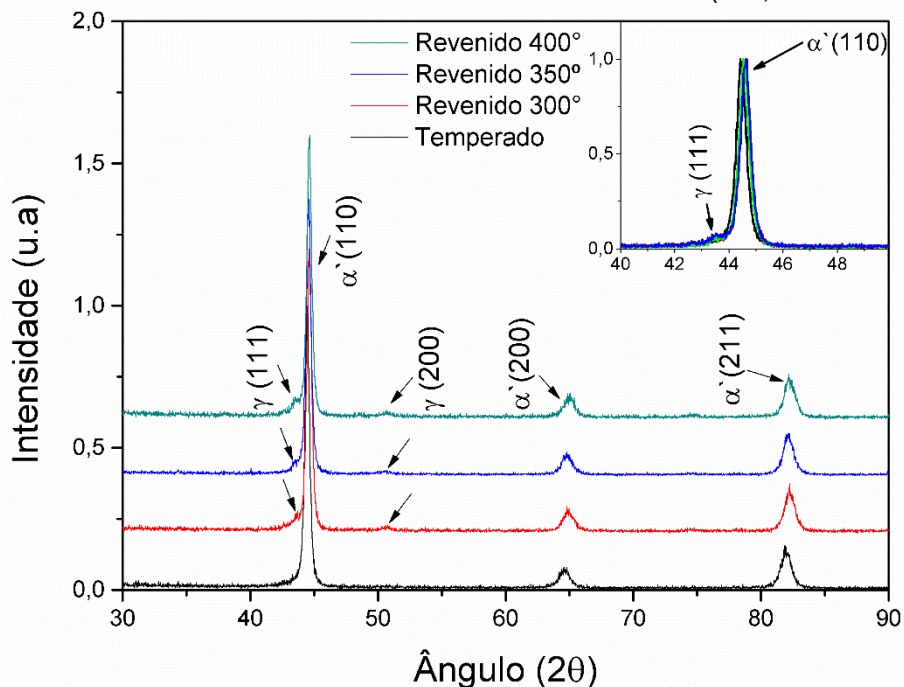
LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras no estado recozido e somente temperado sem tratamento.

Na FIGURA A 3 são apresentados dos padrões de difração de raios X das amostras revenidas na temperatura de tratamento. Pode-se observar que há um pequeno deslocamento dos picos em 2θ (44,5, 64,5 e 82) para direita, comparando com a amostra no estado temperado.

Pode-se observar também picos de menos intensidade nas amostras que foram temperadas e revenidas. Estes picos em 2θ (43,52 e 50,64) correspondem aos picos da fase austenita.

Para as amostras temperadas e revenidas nas temperaturas de tratamento as durezas medidas são apresentadas na TABELA 4. Pode-se observar uma diminuição de dureza em relação as amostras temperadas, como o esperado. Isto está associado a uma diminuição na tensão da rede cristalina e do teor de carbono dissolvido na martensita.

FIGURA A 3 - DIFRATOGRAMAS DO AÇO AISI 420 NO ESTADO TEMPERADO E REVENIDO PARA AS DIFENTES TEMPERATURAS DE REVENIMENTO (300, 350 E 400°C)



FONTE: o autor (2018).

LEGENDA: Padrões de difração de raio X das amostras no estado temperado e temperado e revenido nas temperaturas de tratamento (300, 350 e 400°C).

Na são TABELA 4 apresentados os valores de durezas obtidas para as amostras em todas as condições aqui estuda. Pode-se observar que as amostras no estado de recozido (como fornecido) apresenta uma dureza de 200 HV_{0,3}. Para as amostras com tratamento térmico de têmpera a dureza aumenta para 665 HV_{0,3}. Por fim, para as amostras que foram temperadas e revenidas nas temperaturas de tratamento (300, 350 e 400°C) foram obtidos valores de dureza inferior às amostras temperadas, tendo uma variação de dureza entre 560 a 545 HV_{0,3}. Deve se destacar que as medidas realizadas nas condições de recozida e temperado, foram as medidas de 10 amostras. Entretanto, para as amostras nas condições de revenidas (300, 350 e 400°C) foi realizada a média de todas as amostras utilizadas neste trabalho.

TABELA 4 - DUREZAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS NAS CONDIÇÕES RECOZIDAS, TEMPERADAS E TEMPERADAS E REVENIDAS (HV_{0,3})

Unidades	Recozido	Temperado	Revenido 300°	Revenido 350°	Revenido 400°
1	200	667	563	-	-
2	206	660	558	-	-
3	197	650	556	-	-
4	196	665	-	547	-
5	195	653	-	551	-
6	200	665	-	549	-
7	207	673	-	-	546
8	199	670	-	-	544
9	197	676	-	-	545
10	204	669	-	-	-
Média	200,03	664,97	559,1	548,78	545,0
Desvio Padrão	4,59	6,24	5,0	6,57	3,03

FONTE: o autor (2018).

Na TABELA 5 são apresentadas as medidas de dureza obtidas na superfície tratada e no núcleo do material para a temperatura de tratamento de 300°C. Deve se observar que a dureza do núcleo está sempre inferior a dureza apresentada na superfície do material após o tratamento para as diferentes condições do material, para as condições utilizando potencia de plasma de 20 e 24 µs. Entretanto, isso não é observado para as amostras nitretadas com potência de 10µs para os materiais nas condições de temperado e revenido e somente temperado, exceto na condição de recozido, fato esse atrelado ao processo de revenimento do material.

TABELA 5 - DUREZAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 300°C (DUREZA DE TOPO E NÚCLEO) (HV_{0,3})

Condição	Recozida		Revenida		Temperada	
	Núcleo	Topo	Núcleo	Topo	Núcleo	Topo
N300_10	202 ± 2	220±8	552 ±4	528±9	546±9	512±12
N300_20	207 ±5	265±8	553 ±8	567±11	539±4	542±14
N300_24	205 ±3	280±12	547±10	598±15	531±5	582±11

FONTE: O autor (2018).

As durezas obtidas no topo e no núcleo do material para as amostras nitretadas nas três diferentes condições do material (recozido, temperado e revenido e somente temperado) para a temperatura de 350°C são apresentadas na TABELA 6. Pode-se

observar que para todas as durezas obtidas no núcleo estão a baixo ou no mesmo valor obtido na superfície do material tratado em diferentes potências de plasma (10, 20 e 27 μ s).

TABELA 6 - DUREZAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 350°C (DUREZA DE TOPO E NÚCLEO) (HV_{0,3})

Condição	Recozida		Revenida		Temperada	
	Núcleo	Topo	Núcleo	Topo	Núcleo	Topo
N350_10	203±7	222±4	549±6	564±12	551±5	553±10
N350_20	199±11	319±15	542±13	560±15	560±3	561±9
N350_24	209±2	561±21	542±9	864±22	557±7	872±26

FONTE: O autor (2018).

Na TABELA 7, são apresentadas as durezas do núcleo e de topo das amostras nitretadas na temperatura de 400°C com diferentes potências de plasmas (10, 20 e 31 μ s). Pode-se observar que nesta temperatura a dureza de topo sempre foi maior que apresentada no núcleo do material.

TABELA 7 - DUREZAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS NA TEMPERATURA DE 400°C (DUREZA DE TOPO E NÚCLEO) (HV_{0,3})

Condição	Recozida		Revenida		Temperada	
	Núcleo	Topo	Núcleo	Topo	Núcleo	Topo
N400_10	207±4	771±24	558±5	1145±10	557±2	1022±20
N400_20	203±3	931±18	546±12	1268±8	543±10	1324±32
N400_24	194±7	1124±12	541±10	1336±30	554±4	1376±36

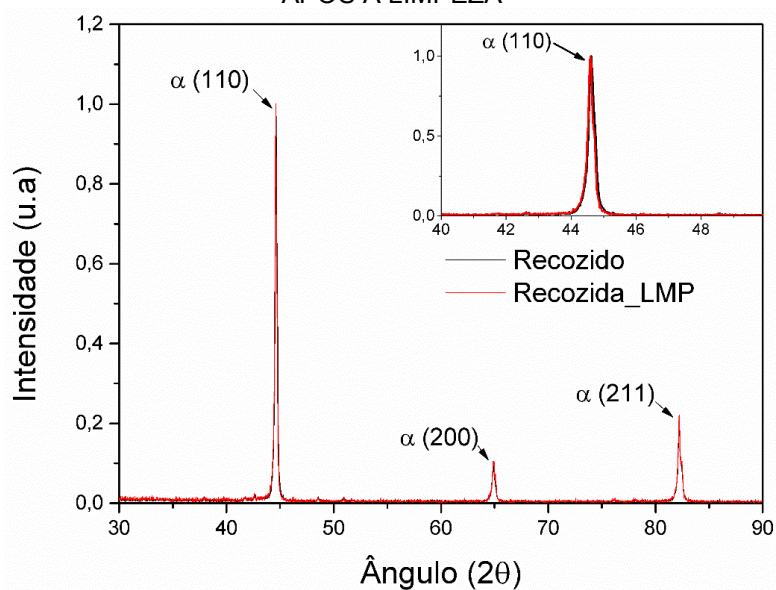
FONTE: O autor (2018).

A.2 Análise das propriedades das amostras após a limpeza

Neste subíndice serão apresentadas as análises realizadas nas amostras nas mesmas condições apresentadas no trabalho, recozido, temperado e revenido e somente temperado (deve se destacar que a amostra temperada e revenida analisada foi revenida na temperatura de 300°C). Essas análises foram feitas como parte deste estudo que tem como objetivo analisar a influência da potência de plasma na formação das fases e na rugosidade apresenta no material.

Na FIGURA A 4 são apresentados os DRXs referente a comparação das amostras no estado de recozida na condição padrão (sem tratamento) e na condição apresentada após a realização da limpeza (recozida_LMP). Pode-se observar a presença de três picos, referentes aos ângulos em 44,58°, 64,96 e 82,2°. Deve-se destacar que não houve qualquer tipo de alteração para amostra nesta condição após a limpeza ser interrompida, após um tempo de 0,5h.

FIGURA A 4 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NO ESTADO DE RECOZIDO E RECOZIDO APÓS A LIMPEZA

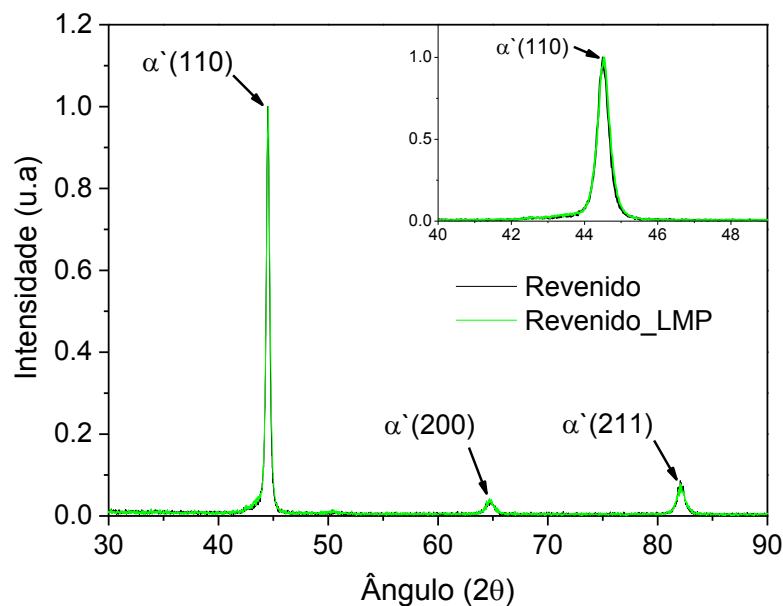


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Difratogramas das amostras no estado recozido, sem tratamento e após o tratamento de limpeza (LMP).

Na FIGURA A 5 é apresentado o difratograma das amostras no estado de temperado e revenido na condição padrão (sem tratamento) e na condição apresentada após a limpeza (revenida_LMP), pode se observar o ligeiro deslocamento dos picos referentes a martensita revenida (α' -110, 200 e 211) para ângulos menores que ~44.

FIGURA A 5 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS TEMPERADA E REVENIDA E TEMPERADA E REVENIDA APÓS A LIMPEZA

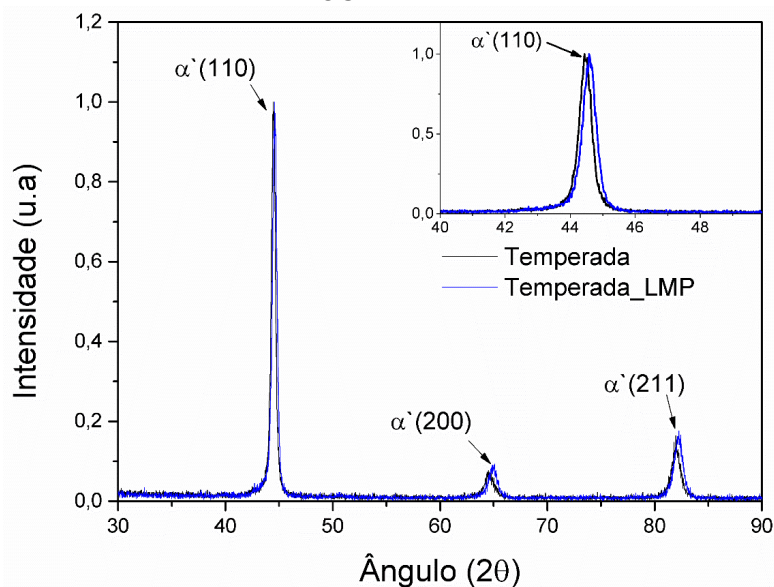


FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Difratoogramas das amostras no estado temperado e revenido, sem tratamento e após o tratamento de limpeza (LMP).

Na FIGURA A 6 são apresentados os DRXs das amostras somente temperadas antes e depois da limpeza. Pode-se observar a presença de três picos referentes a martensita (α') em 44,54°, 64,8 e 82,03°. Deve-se observar que após a limpeza os mesmos picos se deslocam para a direita, para ângulos maiores, indicando que o material sofre revenimento (α' revenida) após a limpeza, o que é esperado.

FIGURA A 6 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS SOMENTE TEMPERADA E TEMPERADA APÓS A LIMPEZA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Difratoogramas das amostras no estado temperado, sem tratamento e após o tratamento de limpeza (LMP).

Na TABELA 8 são apresentadas as durezas obtidas nas amostras nas condições analisadas nesta pesquisa (recozida, temperada e revenida e somente temperada), após a realização da limpeza. Observa-se que para a condição do material que se encontra no estado de recozido não houve alteração em comparação e da dureza no topo e na base do material. Para a condição de revenida a dureza apresentada no topo é um pouco menor que a dureza apresentada na base do material na mesma condição e por fim, a dureza apresentada no topo da amostra no estado de temperado é menor que a base. Neste caso, deve estar revenido o material conforme discutidos anteriormente com as análises comparando os DRX das amostras. Entretanto, para a diferença de dureza para amostra revenida, suponho que a limpeza utilizada para a remoção da camada passiva presente no material, está tendo o efeito de descarbonetização na superfície do material, destaca-se novamente que é pura suposição e que trabalhos futuros irão ser realizados para sanar esta dúvida apresentada em relação a esta questão.

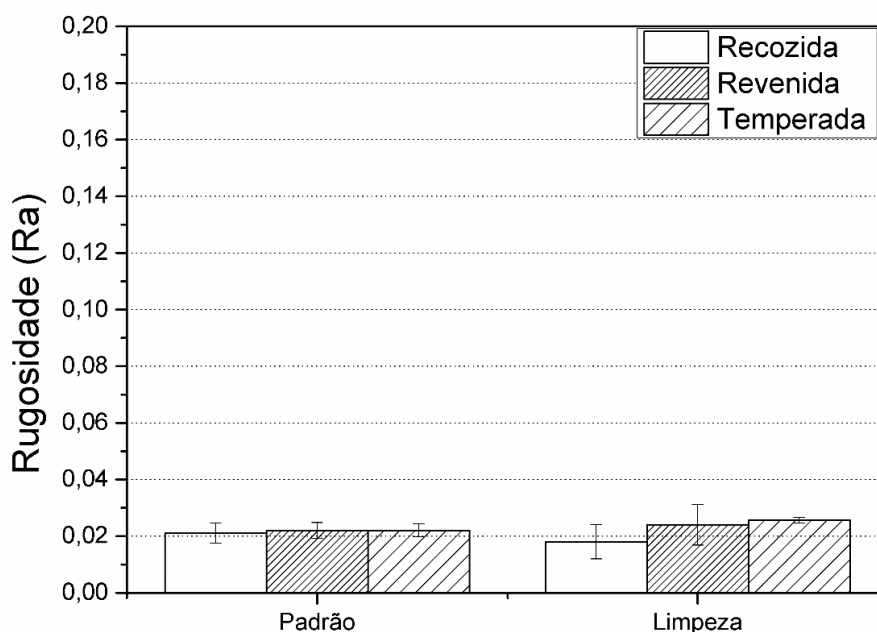
TABELA 8 – TABELA COM AS DUREZAS APRESENTAS NO TOPO E NA BASE DO MATERIAL APÓS A LIMPEZA ($HV_{0,3}$)

Condição	Recozida		Revenida		Temperada	
	Base	Topo	Base	Topo	Base	Topo
Limpeza	206±4	207 ± 2	546±10	510±7	535 ± 5	505 ± 5

FONTE: O autor (2018).

Na FIGURA A 7 são apresentadas as medidas de rugosidade nas amostras padrão (condição inicial) nas diferentes condições do material estudado e a rugosidade apresentada após a realização da limpeza. Pode-se observar que praticamente não ocorre alteração na rugosidade após a realização da limpeza, destaca-se que a pequena diferença mostrada pelo gráfico (FIGURA A 7) está dentro só desvio padrão obtido.

FIGURA A 7 - ANALISES DE RUGOSIDADE REALIZADA NO MATERIAL PADRÃO E APÓS A LIMPEZA



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: Medidas de rugosidade das amostras padrão (sem tratamento) e das amostras após a limpeza, na condição de recozida, temperada e revenida e somente temperado.

APÊNDICE B PARÂMETROS DE RUGOSIDADE

Para uma melhor compreensão das medidas de rugosidade, neste capítulo será realizado uma breve contextualização seguida de algumas definições sobre as técnicas utilizadas para medir a rugosidade das amostras nitretadas. Será apresentada ainda a definições do parâmetro de rugosidade adotado neste trabalho.

Todo e qualquer material tem uma superfície que fica em contato com algum meio, seja ele líquido, sólido ou gasoso. A superfície varia de material para material, dependendo da sua composição e/ou processo de fabricação pelo qual foi produzido.

Quando o material passa por algum processo de fabricação sua superfície é alterada. Essa alteração visa alcançar a geometria da peça a ser produzida (ex. usinagem), produzir um melhor acabamento (ex. retifica), fornecer alguma proteção (ex. pintura) e em alguns casos busca melhorar suas propriedades mecânicas (ex. nitretação, cementação, nitrocementação entre outros).

A superfície do material pode apresentar erros microgeométricos, formados por um conjunto de irregularidades na superfície, apresentando saliências (picos) e reentrâncias (vales). Essas irregularidades presentes na superfície dos materiais definem a rugosidade do material. Esta pode ser medida ou analisada utilizando diversos tipos de equipamentos, como microscópio confocal ou perfilômetro 3D.

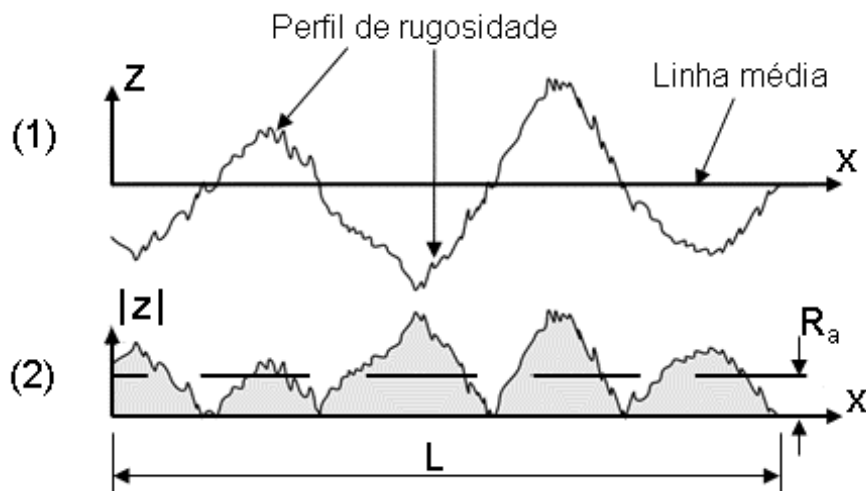
A caracterização de uma superfície pode ser realizada através de um conjunto de parâmetros de rugosidade, sendo que alguns parâmetros são mais relevantes que outros dependendo do objetivo a ser alcançado.(GADELMAWLA et al., 2002). Os principais parâmetros de rugosidade de são: rugosidade média (R_a ou S_a), máxima altura de pico (R_p ou S_p), máxima profundidade de vale (R_v ou S_v), assimetria (R_{sk} ou S_{sk}) e curtose (R_{ku} ou S_{ku}).

Para uma melhor compreensão dos parâmetros de rugosidade, é de suma importância conhecer a definição de linha média, sendo esta usada como base para os cálculos dos outros parâmetros de rugosidade. Esta é definida como sendo a linha que está posicionada onde se divide o perfil de rugosidade na altura de tal forma que a soma das áreas acima dela é igual à soma das áreas abaixo, como mostrado na FIGURA B 1.

B.2 Rugosidade média (Ra)

Segundo Gadelmawla et al., (2002), Ra é a rugosidade média sobre um determinado comprimento de amostragem (L), sendo que o efeito de um pico ou de um vale causado por um risco (por exemplo) praticamente não altera o resultado final. Na FIGURA B 1, é apresentada uma melhor definição de Ra, como um desvio médio absoluto das irregularidades presentes num determinado comprimento de amostragem, a partir da linha média. Pode-se observar que o primeiro gráfico (1) da FIGURA B 1, representa a linha média do perfil de rugosidade da superfície de um material, em um comprimento de amostragem (L). Adicionalmente, no gráfico dois (2), é apresentado o resultado final do cálculo pela rugosidade média (Ra) em relação a linha média (desvio absoluto), em um mesmo comprimento de amostragem.

FIGURA B 1 - REPRESENTAÇÃO DA (1) LINHA MÉDIA E (2) RUGOSIDADE MÉDIA (Ra)



FONTE: adaptado de GADELMAWLA (2002).

A equação que define a rugosidade média (Ra) é apresentada a seguir.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx$$

Onde:

L: comprimento da amostragem (m);

z: altura do perfil ao longo de 'x' (m);