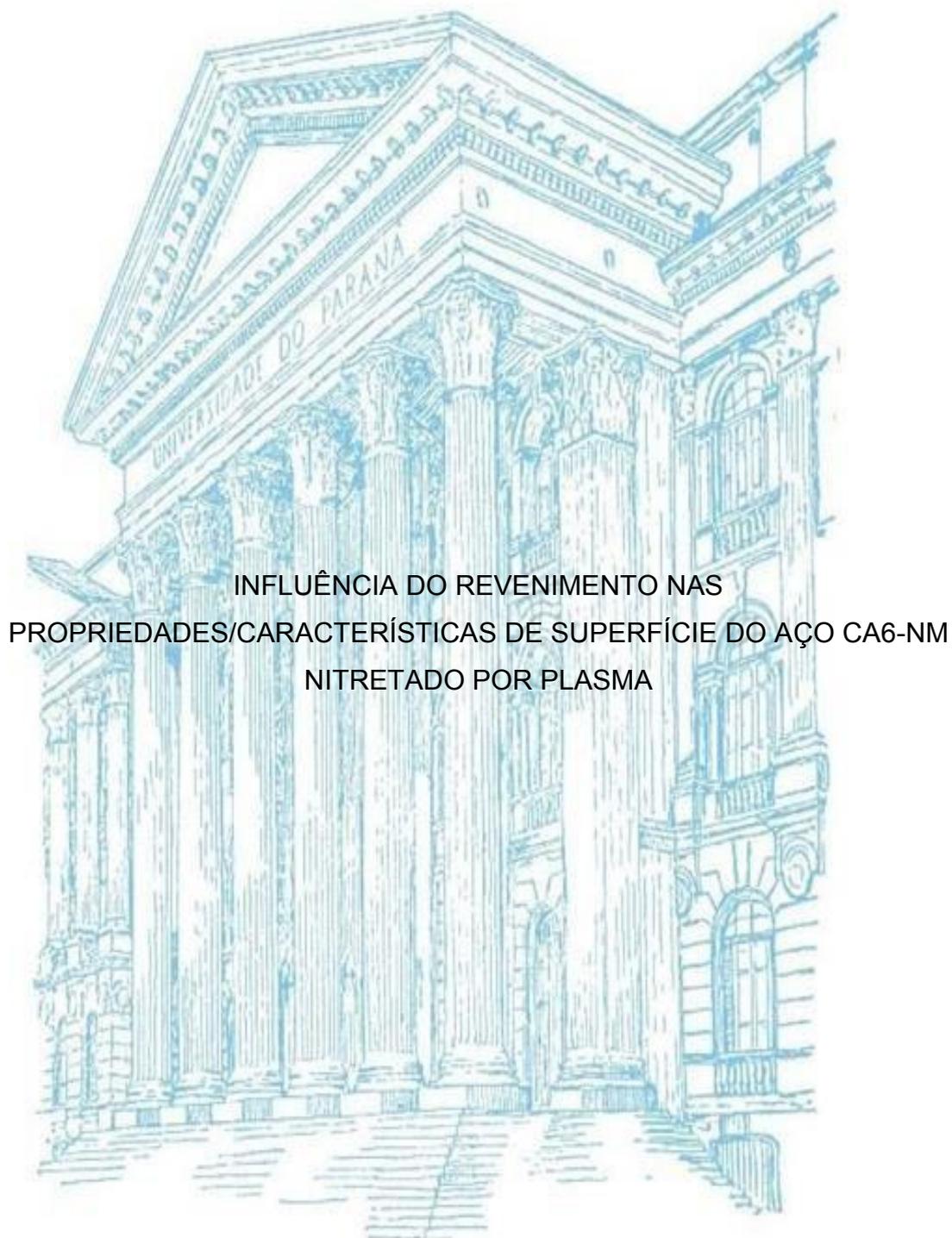


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEONARDO LUIS SANTOS



CURITIBA

2016

LEONARDO LUIS SANTOS

INFLUÊNCIA DO REVENIMENTO NAS  
PROPRIEDADES/CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE DO AÇO CA6-NM  
NITRETADO POR PLASMA

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

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto;  
Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso.

CURITIBA

2016

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas,  
UFPR Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S237i

Santos, Leonardo Luis

Influência do revenimento nas propriedades/características de superfície do aço ca6-nm nitretado por plasma / Leonardo Luis Santos. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Sílvio Francisco Brunatto. Coorientador: Rodrigo Perito Cardoso.

1. Aço inoxidável. 2. Austenita. 3. Martensita. I. Universidade Federal do Paraná. II. Brunatto, Sílvio Francisco. III. Cardoso, Rodrigo Perito. IV. Título.

CDD: 620.11

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



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

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e quatro dias do mês de fevereiro de 2016, na Sala PGMec - 02 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. César Augusto Dartora, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trecentésima décima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto (UFPR), Carlos Mauricio Lepienski (UFPR), Sergio Luiz Henke (UFPR) Marcio Mafra (UTFPR), Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **LEONARDO LUIS SANTOS** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“INFLUÊNCIA DO REVENIMENTO NAS PROPRIEDADES/CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE DO AÇO CA6-NM NITRETADO POR PLASMA.”** O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 24 de fevereiro de 2016.

Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto  
Orientador

Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski  
Examinador

Prof. Dr. Sergio Luiz Henke  
Examinador

Prof. Dr. Marcio Mafra  
Examinador

Prof. Dr. César Augusto Dartora  
Vice-Coordenador do PIPE

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Sílvio Francisco Brunatto pela orientação e amizade, e também ao Professor Rodrigo Perito Cardoso pela excelente co-orientação neste trabalho.

Aos amigos de laboratório que fizeram parte desta caminhada, Katherine Sicacha Velez, Fernando Irto Zanetti, Adriano David dos Anjos, Cristiano José Scheuer, Lauro Mariano Ferreira, Maressa, José Dellamano, Guilherme, Leon, Ana Carolina, Iesus, Ricardo Kertscher, Rogério Breganon e Gismar.

Aos amigos Gustavo Bavaresco, Pedro, Edson, Ederson, Luiz, José técnico do laboratório de usinagem do Departamento de Engenharia mecânica da UFPR, e ao Professor Sérgio Luiz Henke.

Aos responsáveis de 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. Para Franciele responsável pelas análises de fluorescência de raios-X no LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas), Deonir e Gustavo técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

A Empresa Metalus pelo seccionamento das amostras através da técnica de eletro erosão a fio, e a LACTEC pelo fornecimento do aço CA6-NM empregado neste estudo.

E quero agradecer muito a Deus e minha família, principalmente minha mãe Rosana, pela força e carinho.

Agradeço ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI e à Petrobras.

Obrigado a todos.

## RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo principal estudar a influência do revenimento nas características de superfície do aço CA6-NM, e posteriormente, verificar o efeito deste tratamento térmico na etapa de nitretação por plasma. Para tanto, a nitretação por plasma à baixa temperatura foi considerando-se o uso de uma atmosfera de nitretação de (5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub>), numa temperatura de 350 °C, e tempo de 24 horas para cada tratamento térmico realizado. O estudo foi realizado para duas estruturas de martensita distintas, a saber: i) martensita tetragonal de corpo centrado (TCC), para a condição inicial das amostras “como-temperadas”; e ii) martensita cúbica de corpo centrado (CCC), para a condição inicial das amostras “como-revenidas”. Duas séries de tratamentos térmicos foram realizadas: i) com objetivo de verificar o efeito da temperatura de revenimento na formação da austenita; e em ii) verificar o efeito do tempo no volume de austenita formada numa temperatura ideal de revenimento (620 °C). A condição ideal de temperatura de revenimento foi de 620 °C, na qual foi obtido um valor de fração volumétrica de austenita de aproximadamente 10%. Por outro lado, o tempo de revenimento ideal para o aço CA6-NM de estudo foi de 10 horas, de forma que a cinética de crescimento da austenita foi efetiva. Na etapa seguinte, quando aplicado o processo de nitretação, os resultados indicam que a condição inicial de tratamento térmico resulta em uma matriz com características distintas e que apresenta forte influência nas propriedades da superfície nitretada, tendo sido verificado camadas nitretadas apresentando diferentes fases expandidas ( $\gamma_N$  e  $\alpha'_N$ ) e o nitreto de ferro ( $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N), com diferentes propriedades.

Palavras-chave: Aço inoxidável martensítico CA6-NM, Austenita proveniente do revenimento, Austenita expandida por nitrogênio.

## ABSTRACT

The present work has as its major objective to study the influence of the tempering on the surface characteristics of the steel CA6-NM, and then check the effect of heat treatment on plasma nitriding step. For that, the low temperature plasma nitriding was considering the use of a nitriding atmosphere of (5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub>), in a temperature of 350 °C, and time of 24 hours for each heat treatment realized. The study was accomplished for two distinct martensitic structures, namely: i) Body-centered tetragonal martensite (BCT), for the samples initial condition "as-quenched"; and ii) Body-centered cubic martensite (BCC), for the samples initial condition of "as-tempered". Two heat treatment series were performed: i) with the objective to verify the effect of the tempering temperature on the austenite formation; and in ii) verify the effect of the time on the volume of austenite formed in the ideal temperature of tempering (620 °C). The ideal tempering temperature condition was 620 °C, in which was obtained austenite's volumetric fraction value of 10 %. On the other hand, the study's ideal time of tempering to the steel CA6-NM was 10 hours, so that the austenite kinetic growth was effective. In the next step, when applied the process of nitriding, the results indicate that the initial condition of heat treatment results in a matrix with distinct characteristics that present strong influences on the properties on the nitrided surface, having been verified nitrided layers presenting different expanded phases ( $\gamma_N$  e  $\alpha'_N$ ) and the Iron nitride ( $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N), with different properties.

Key words: Martensitic stainless steel CA6-NM, Austenite from tempering, Nitrogen-expanded austenite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Passividade dos aços ao cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial. Adaptado de [23].	18
Figura 2. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr. Adaptado de [16].	20
Figura 3. Efeito do carbono na expansão do campo de estabilidade da fase austenítica. Adaptado de [16].	21
Figura 4. Perfil de concentração de um diagrama ternário Fe-Cr-Ni, apresentado numa razão de 3:1 de cromo para níquel. Adaptado de [25].	22
Figura 5. Diagrama TRC de um aço CA6-NM. Adaptado de [1].	27
Figura 6. Porcentagem de austenita em função da temperatura de revenimento. Adaptado de [1].	29
Figura 7. Influência da temperatura de revenimento no conteúdo de austenita, tensão de escoamento, tensão de tração máxima e energia de impacto. Adaptado de [28].	31
Figura 8. Sequência de precipitação de carbonetos. Adaptado de [49].	33
Figura 9. Distribuição do potencial do plasma bem como das regiões presentes na descarga. Adaptado de [50].	35
Figura 10. Interação entre as espécies do plasma com a superfície do substrato. Adaptado de [50].	36
Figura 11. Diagrama de equilíbrio Fe-N. Adaptado de [52].	38
Figura 12. Esquema do forno utilizado nos tratamentos térmicos do aço CA6-NM.	48
Figura 13. Esquema do reator de plasma para nitretação do aço CA6-NM. Adaptado da Tese de Cristiano José Scheuer [71].	53
Figura 14. Representação esquemática da câmara de vácuo e do suporte das amostras utilizado no processo de nitretação.	55
Figura 15. Processo de nitretação adotado neste estudo.	57
Figura 16. Microestrutura do aço como fornecido. Reagente Vilella, 200X.	59
Figura 17. DRX do material no estado como fornecido.	60
Figura 18. Microestruturas do aço CA6-NM, a) Temperada; b) 555 °C; c) 585 °C; d) 620 °C; e) 650 °C; (f) 680 °C obtidas após tratamento térmico. Série1, Reagente Vilella, 500X.	62
Figura 19. MEV de superfície, a) Temperada; b) 555 °C; c) 585 °C; d) 620 °C; e) 650 °C; f) 680 °C obtidas nas condições de tratamento térmico. Série1, Reagente Vilella, 5000X.	64
Figura 20. DRX referente a cada condição de tratamento térmico da Série1 do aço CA6-NM.	65
Figura 21. DRX com ângulo de varredura restrito entre 40-55° da condição de tratamento térmico da Série1 do aço CA6-NM.	66
Figura 22. Microdureza de topo em função do volume de austenita formada na condição de tratamento térmico da Série1 do aço CA6-NM.	69
Figura 23. DRX referente as amostras revenidas a 525 e 635 °C da Série1, (a) Varredura 30–120°; (b) Varredura 35–55°.	71
Figura 24. Estágios de formação da austenita em função da temperatura de revenimento do aço CA6-NM aplicado neste estudo. Tratamento térmico da Série1.	72
Figura 25. Medidas de nanodureza de topo em função da profundidade de penetração efetuadas nas condições de tratamento térmico da Série1 do aço CA6-NM.	74

Figura 26. DRX comparando as amostras da Série1 nas condições de tratamento térmico e após processo de nitretação por plasma, (a) Temperada; (b) Revenida 555 °C; (c) Revenida 585 °C; (d) Revenida 620 °C; (e) Revenida 650 °C; (f) Revenida 680 °C.....	78
Figura 27. DRX da amostra de 620 °C com ângulo específico de varredura (35-55°) referente a Série1 de tratamento térmico e termoquímico, (a) Comparação dos difratogramas da condição de 620 °C, antes e depois da nitretação por plasma; (b) Método de deconvolução lorentziana aplicado na amostra de 620 °C nitretada por plasma.....	83
Figura 28. Razão de intensidade entre as fases austenita ( $\gamma_N$ ) e martensita ( $\alpha'_N$ ) após nitretação por plasma da Série1.....	85
Figura 29. Microdureza e DRX das amostras nitretadas da Série1, (a) Microdureza de topo das amostras da Série1 após NPP; (b) DRX das amostras nitretadas por plasma da Série1 num ângulo de varredura específico (38–52°).....	86
Figura 30. Medidas de nanodureza de topo em função da profundidade de penetração efetuadas nas diferentes amostras nitretadas da Série1.....	88
Figura 31. Microestruturas do aço CA6-NM, a) Temperada; b) 620 °C - 1 h; c) 620 °C - 5 h; d) 620 °C - 10 h; e) 620 °C - 20 h; (f) 620 °C - 40 h, obtidas após tratamento térmico. Série2, Reagente Vilella, 500X.....	91
Figura 32. MEV de superfície com EDS para identificação da austenita na microestrutura. Tratamento térmico Série2. Amostra revenida a 620 °C por 40 horas, Reagente Vilella, 10000X.....	92
Figura 33. DRX referente a cada condição de tratamento térmico da Série2 do aço CA6-NM.....	93
Figura 34. DRX referente a cada condição de tratamento térmico da Série2 do aço CA6-NM num ângulo de varredura entre 35-55°.....	94
Figura 35. DRX referente as condições de tratamento térmico da Série2 do aço CA6-NM num ângulo de varredura entre 43-51,5°.....	94
Figura 36. Microdureza de topo em função do volume de austenita formada na Série2 de tratamento térmico do aço CA6-NM.....	96
Figura 37. Medidas de nanodureza de topo em função da profundidade de penetração efetuadas nas condições de tratamento térmico da Série2 do aço CA6-NM.....	98
Figura 38. DRX comparando as amostras da Série2 nas condições de tratamento térmico e após processo de nitretação por plasma, (a) Temperada; (b) Revenida 620 °C - 1 h; (c) Revenida 620 °C - 5 h; (d) Revenida 620 °C - 10 h; (e) Revenida 620 °C - 20 h; (f) Revenida 620 °C - 40 h.....	102
Figura 39. Razão de intensidade entre as fases austenita ( $\gamma_N$ ) e martensita ( $\alpha'_N$ ) após nitretação por plasma da Série2.....	106
Figura 40. Microdureza e DRX das amostras nitretadas da Série2, (a) Microdureza de topo das amostras revenidas da Série2 NPP; (b) DRX das amostras nitretadas por plasma da Série2 num ângulo de varredura específico (35-55°).....	108
Figura 41. MEV de superfície, a) EDS em mapa, ênfase nas séries cromo e níquel; b) EDS pontual, espectros 3 e 4, respectivamente. Reagente Vilella, 1000X. Tratamento térmico referente a Série1. Amostra revenida a 585 °C.	122
Figura 42. DRX amostra teste com varredura entre 30–120°.....	123
Figura 43. Microestruturas do aço CA6-NM, a) 555 °C - NPP; b) 585 °C - NPP; c) 620 °C - 10 h - NPP; d) 620 °C - 40 h - NPP. Reagente Vilella, 500X.....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química nominal do aço inoxidável martensítico CA6-NM de acordo com a norma ASTM A743-743M. Adaptado de [30].	24
Tabela 2. Propriedades mecânicas do aço CA6-NM exigidas pela norma ASTM A743-743M. Adaptado de [30].	25
Tabela 3. Energia livre de formação dos nitretos de ferro de interesse para aplicações industriais em diferentes temperaturas. Adaptado de [57].	41
Tabela 4. Nitretação por plasma do aço CA6-NM em função das Séries adotadas no tratamento térmico.	56
Tabela 5. Valores especificados da composição química para o aço CA6-NM comparados aos valores obtidos para a amostra ensaiada.	59
Tabela 6. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita, e volume de austenita médio presente na microestrutura do aço. Série1 de tratamento térmico.	70
Tabela 7. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita quando expandidas, e volume de austenita presente na camada nitretada do aço. Série1 após tratamento termoquímico.	84
Tabela 8. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita, e volume de austenita médio presente na microestrutura do aço. Série2 de tratamento térmico.	97
Tabela 9. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita quando expandidas, e volume de austenita presente na camada nitretada do aço. Série2 após tratamento termoquímico.	105
Tabela 10. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita, e volume de austenita presente na microestrutura do aço, nas condições como fornecido e revenido a 525 e 635 °C.	125

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AIMM - Aços Inoxidáveis Martensíticos Macios  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
AISI - American Iron and Steel Institute  
CCC - Cúbica de Corpo Centrado  
CFC - Cúbica de Face Centrada  
d.d.p - Diferença de Potencial Elétrico  
D – Coeficiente de difusão  
DEMEC - Departamento de Engenharia Mecânica  
DRX - Difração de Raios-x  
EDS - Energy Dispersed Spectroscopy (energia dispersiva de raios-x)  
FRX - Fluorescência de Raios-x  
HB - Hardness Brinell  
HRC - Rockwell (C) hardness  
HV - Hardness Vickers  
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards  
LTPP - Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura  
Q - Energia de Ativação  
E - Módulo de Elasticidade  
MO - Microscopia Óptica  
NPP - Nitretação por Plasma  
PAPM - Plasma Assisted Parts Manufacturing  
SCCM – Standard Centimeters Cubic per Minute  
TCC - Tetragonal de Corpo Centrado  
TRC - Transformação à Resfriamento Contínuo  
UFPR - Universidade Federal do Paraná  
 $\alpha'_N$  - Martensita expandida com nitrogênio  
 $\gamma_N$  - Austenita expandida com nitrogênio  
 $\alpha'$  - Martensita  
 $\gamma$  - Austenita  
 $\alpha$  – Ferrita  
% - Porcentagem  
Å – Angstrom  
V - Volts

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1 APRESENTAÇÃO E CONTEXTO .....	14
1.2 JUSTIFICATIVAS .....	16
1.3 OBJETIVOS .....	17
1.3.1 Objetivo Geral .....	17
1.3.2 Objetivos Específicos .....	17
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	18
2.1.1 Diagrama de Equilíbrio de Fases - Aços Inoxidáveis .....	19
2.1.2 Aços inoxidáveis martensíticos .....	22
2.1.3 Aços inoxidáveis martensíticos Cr - Ni baixo carbono (Aços inoxidáveis martensíticos macios).....	23
2.1.4 Aço inoxidável martensítico macio CA6-NM .....	24
2.1.4.1 Tratamento térmico do aço CA6-NM .....	25
2.1.4.1.1 Processo de Têmpera e sua aplicação no aço CA6-NM .....	25
2.1.4.1.2 Processo de Revenimento e sua aplicação no aço CA6-NM..	28
2.1.4.1.3 Precipitados nos aços inoxidáveis martensíticos .....	33
2.2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DO PLASMA .....	34
2.2.1 A Descarga Elétrica Luminescente em regime Anormal .....	34
2.2.2 Interações que ocorrem Plasma - Superfície .....	36
2.2.3 Nitretação por Plasma.....	37
2.2.3.1 Aspectos metalúrgicos e termodinâmicos das camadas nitretadas por plasma .....	38
I) Sistema Binário Ferro - Nitrogênio (Fe-N) .....	38
2.2.3.2 Camadas obtidas em materiais ferrosos à partir da Nitretação por Plasma.....	41
2.2.3.3 Nitretação por plasma de aços inoxidáveis .....	42
I) Formação da Martensita e Austenita Expandida - Fases Metaestáveis .....	44
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>47</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA - PRIMA .....	47
3.2 TRATAMENTO TÉRMICO DO AÇO CA6-NM.....	48
3.2.1 Caracterização após tratamento térmico.....	50
3.3 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DO AÇO CA6-NM.....	53
3.3.1 Caracterização das amostras após tratamento termoquímico .....	57
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA - PRIMA .....	59
4.2) Série1 - Temperatura de Revenimento.....	61
4.2.1 Tratamento térmico .....	61
4.2.1.1 Análise metalográfica .....	61

4.2.1.2	Análise das fases formadas por DRX .....	64
4.2.1.3	Análise de dureza e conteúdo de austenita em função do tratamento térmico realizado .....	68
4.2.2	Tratamento termoquímico (NPP).....	75
4.2.2.1	Análise das fases formadas por DRX .....	75
4.2.2.2	Análise de dureza nas camadas nitretadas .....	85
4.3)	Série2 - Tempo de Revenimento .....	89
4.3.1	Tratamento térmico .....	89
4.3.1.1	Análise metalográfica .....	89
4.3.1.2	Análise das fases formadas por DRX .....	92
4.3.1.3	Análise de dureza e conteúdo de austenita em função do tratamento térmico realizado .....	95
4.3.2	Tratamento termoquímico - Nitretação .....	99
4.3.2.1	Análise das fases formadas por DRX .....	99
4.3.2.2	Análise de dureza nas camadas nitretadas .....	107
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>110</b>
5.1	CONCLUSÕES.....	110
5.1.1	Série1 de tratamento.....	110
5.1.2	Série2 de tratamento.....	111
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	112
<b>REFERÊNCIAS.....</b>		<b>114</b>
<b>APÊNDICE.....</b>		<b>121</b>
A1)	FERRITA DELTA ( $\delta$ ).....	121
A2)	TESTE - DRX E MICRODUREZA DE TOPO .....	123
A3)	IDENTIFICAÇÃO DA CAMADA NITRETADA .....	124
A4)	FRAÇÃO DE AUSTENITA NAS CONDIÇÕES DO AÇO COMO RECEBIDO E REVENIDO A 525 E 635 °C .....	125

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 APRESENTAÇÃO E CONTEXTO

No início da década de 60, na Suíça, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), com o objetivo de melhorar a resistência mecânica e de corrosão desses materiais e, principalmente, diminuir defeitos de solidificação que ocorriam com frequência nos aços inoxidáveis martensíticos tradicionais [1], bem como melhorar sua soldabilidade quando comparado aos aços inoxidáveis martensíticos com significativo teor de carbono.

O aço inoxidável martensítico tipo CA-6NM é um exemplo de AIMM. Este aço tem sido utilizado na fabricação de componentes de grandes seções como: bombas, compressores, componentes da indústria química e de petróleo, rotores de turbinas hidráulicas, e entre outros devido às suas excelentes propriedades mecânicas de resistência à deformação, resistência à erosão por cavitação, alta temperabilidade, tenacidade e soldabilidade [2]. Importante atenção deve ser fornecida ao aço CA6-NM no que diz respeito à sua composição química e tratamento térmico empregado com o objetivo de obter eficiência nas propriedades mecânicas descritas.

O aço CA6-NM é utilizado para diversas aplicações industriais na condição temperados e revenido, com o intuito de aperfeiçoar suas propriedades mecânicas, e isto é devido à formação de austenita metaestável durante revenimento do material. Quando da aplicação de temperaturas de revenimento próximas de  $A_{c1}$ , onde se tem o início do campo bifásico formado pela austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\alpha$ ) para condições próximas do equilíbrio, ocorre à formação de austenita finamente distribuída ao longo dos contornos da fase martensita e nos contornos de grão ferrítico [3]. Este aspecto será aqui considerado de forma detalhada, pois fundamenta a discussão de todos os resultados obtidos no presente trabalho.

Deve-se destacar que diversas técnicas podem ser empregadas para aumentar a dureza e a resistência ao desgaste de superfície, bem como aumentar, de acordo com a finalidade específica de uso do aço, sua resistência

à fadiga, à corrosão, à oxidação em altas temperaturas, entre outras. Merece destaque a prática de tratamentos térmicos, de revestimentos por aspersão térmica e deposição por soldagem, além de tratamentos termoquímicos utilizando o plasma [4].

No contexto industrial, processos de fabricação assistidos por plasma (PAPM - Plasma Assisted Parts Manufacturing), denominados por [5,6] têm sido empregados com o objetivo de melhorar as propriedades de diferentes materiais, buscando maior eficiência nas características superficiais do componente tratado. Isso é observado em tratamentos termoquímicos com diferentes atmosferas a baixa temperatura de aços inoxidáveis, que normalmente aumentam a dureza superficial do material, sem diminuir sua resistência à corrosão, e que tem sido confirmado em diferentes trabalhos do grupo de pesquisa do LTPP (Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma) /DEMEC (Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná) [7-9].

De acordo com a técnica de nitretação por plasma a baixa temperatura, tem-se normalmente endurecimento superficial por meio da difusão de átomos de nitrogênio na superfície do material, proporcionando um aumento na resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga [10]. Isso se deve à formação de uma solução sólida supersaturada de nitrogênio, na camada obtida, a qual é metaestável, sendo geralmente denominada de austenita ou martensita expandida por nitrogênio, dependendo se o substrato do aço tratado é austenítico, martensítico ou mesmo quando ambas as fases estão presentes na microestrutura [11-14].

No entanto, dependendo da temperatura do tratamento termoquímico utilizado, que é normalmente evidenciado para temperaturas acima de 400 °C, a possibilidade de ocorrer deterioração da resistência à corrosão do aço tratado. Neste caso, a diminuição da resistência à corrosão é ocasionada devido à precipitação de nitretos de cromo na superfície, e consequente redução do teor de cromo dissolvido em solução sólida na matriz do aço inoxidável nitretado [15], para valores menores do que 10,5% de Cr em peso na liga [16].

Com relação à aplicação de tratamentos assistidos por plasma a baixa temperatura em aços inoxidáveis martensíticos, há um elevado número de

trabalhos relacionados à nitretação [11-15], porém, nenhum desses estudos analisa o papel do revenimento aplicado ao aço inoxidável, o qual pode ter influência na formação de fases expandidas por nitrogênio via técnica de nitretação assistida por plasma.

Neste contexto, o presente trabalho foi realizado com o intuito de definir a potencialidade da aplicação de diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico de revenimento na obtenção de fases metaestáveis expandidas por nitrogênio através da nitretação por plasma a baixa temperatura no aço CA6-NM, procurando-se detalhar a influência deste tratamento na obtenção de superfícies com diferentes fases e, portanto, com diferentes propriedades.

## 1.2 JUSTIFICATIVAS

Estudos realizados por [17-19] demonstram um aumento significativo das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos tais como: tenacidade ao impacto e ductilidade em baixas temperaturas, devido à existência de austenita na microestrutura. Outro fator importante na melhoria dessas propriedades mecânicas é proporcionado pela matriz martensítica após tratamento térmico de revenimento. Neste contexto, especial atenção é dada neste estudo à formação da austenita proveniente do revenimento do aço CA6-NM e à influência desta fase na formação da austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma_N$ ) bem como da martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha'_N$ ) via técnica de nitretação assistida por plasma a baixa temperatura, pelo fato de que essas fases metaestáveis normalmente proporcionam elevada dureza superficial, melhoria no desempenho de desgaste e excelente resistência à corrosão dos aços inoxidáveis [20, 21].

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo Geral

Estudar a influência do revenimento nas propriedades e características superficiais do aço CA6-NM, e posteriormente, analisar o efeito do tratamento térmico quando aplicado a nitretação por plasma a baixa temperatura. Para tanto a abordagem aqui empregada é dividida em duas etapas: i) primeiramente procurar-se-a avaliar o efeito do revenimento sobre as características do núcleo do substrato. Neste ponto ênfase é dada à obtenção da fase austenita variando-se as condições de revenimento na amostra temperada; e ii) avaliar o papel da nitretação por plasma a baixa temperatura nas amostras acima obtidas, com ênfase na forma que as fases expandidas pelo nitrogênio evoluem à medida em que a nitretação ocorre.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Analisar o efeito da têmpera e do revenimento na obtenção da austenita metaestável dispersa na matriz martensítica;
- Analisar o efeito da austenita metaestável formada durante revenimento na formação da austenita expandida por nitrogênio no tratamento por plasma;
- Analisar o efeito do nitrogênio na transformação da matriz do aço junto à superfície tratada;
- Analisar como ocorre saturação da rede cristalina das fases expandidas, e conseqüente formação de nitretos de ferro na superfície nitretada.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

O estudo dos aços inoxidáveis é baseado, principalmente, nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Estes aços possuem excelente resistência à corrosão e à oxidação devido à presença do cromo que forma uma película de óxido protetora que separa o metal-base do meio corrosivo. De acordo com [16, 22], para serem considerados inoxidáveis os aços devem conter no mínimo 10,5% Cr, em peso, dissolvido em solução sólida. A Figura 1 demonstra o aumento da resistência à corrosão numa atmosfera industrial dos aços inoxidáveis em função do aumento do teor de cromo.

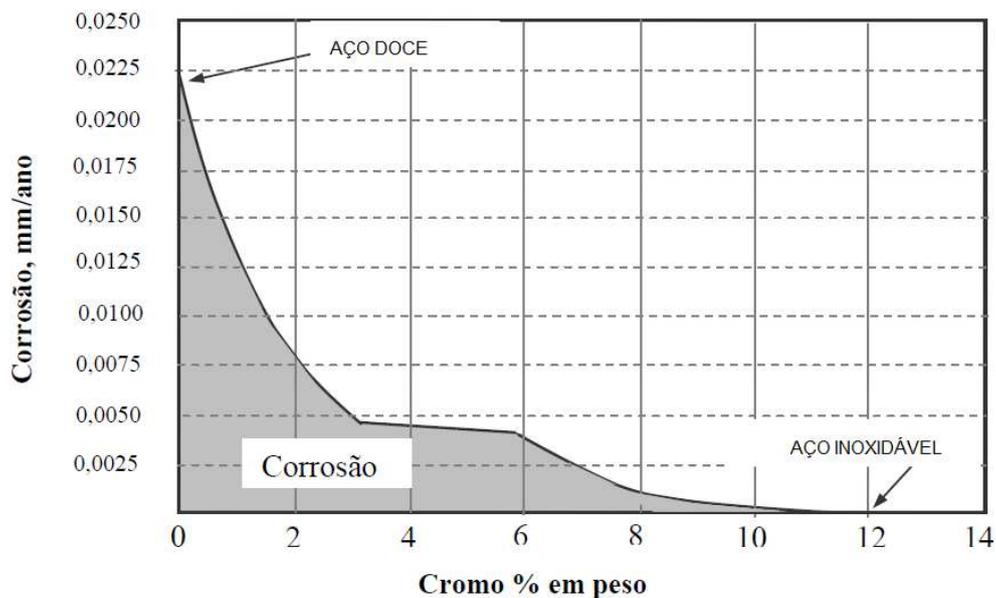


Figura 1. Passividade dos aços ao cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial. Adaptado de [23].

Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com as características da estrutura cristalográfica/microestrutura [24] como: ferríticos, austeníticos e martensíticos, sendo estes últimos passíveis de endurecimento por têmpera. Vale ressaltar que existem também, os aços inoxidáveis duplex, e os endurecíveis por precipitação [22].

Neste contexto de estrutura cristalina, basicamente os ferríticos são aqueles que apresentam estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente; os austeníticos apresentam adição de elementos de liga austenitizantes com o objetivo de manter a estrutura cúbica de face centrada (CFC) estável à temperatura ambiente; os martensíticos apresentam significativa adição de elementos de liga para aumentar sua temperabilidade, e conseqüentemente obter estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) devido processo de têmpera, e quando do tratamento térmico de revenimento sua estrutura é transformada em cúbica de corpo centrado (CCC) pelo alívio de tensões internas na microestrutura; os aços duplex apresentam uma estrutura mista, composta de 50% da fase ferrítica e 50% da fase austenítica; e por fim os endurecíveis por precipitação são formados de precipitados e pelo endurecimento obtido através do tratamento térmico de envelhecimento após solubilização, sendo a fase da matriz, na qual os precipitados são formados, martensítica ou austenítica [16]. Neste trabalho, a discussão ficará restrita aos aços inoxidáveis martensíticos, devido a sua grande utilização em sistemas industriais que necessitam de materiais com significativa resistência mecânica e tenacidade ao impacto, que é o tipo de aço inoxidável analisado no presente trabalho, no caso o aço CA6-NM.

### 2.1.1 Diagrama de Equilíbrio de Fases - Aços Inoxidáveis

O diagrama Fe-Cr é o ponto inicial para descrever as fases estáveis dos aços inoxidáveis, uma vez que o Cr é o elemento de liga principal nestes aços (Figura 2). Este diagrama é preferencialmente usado no estudo dos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos.

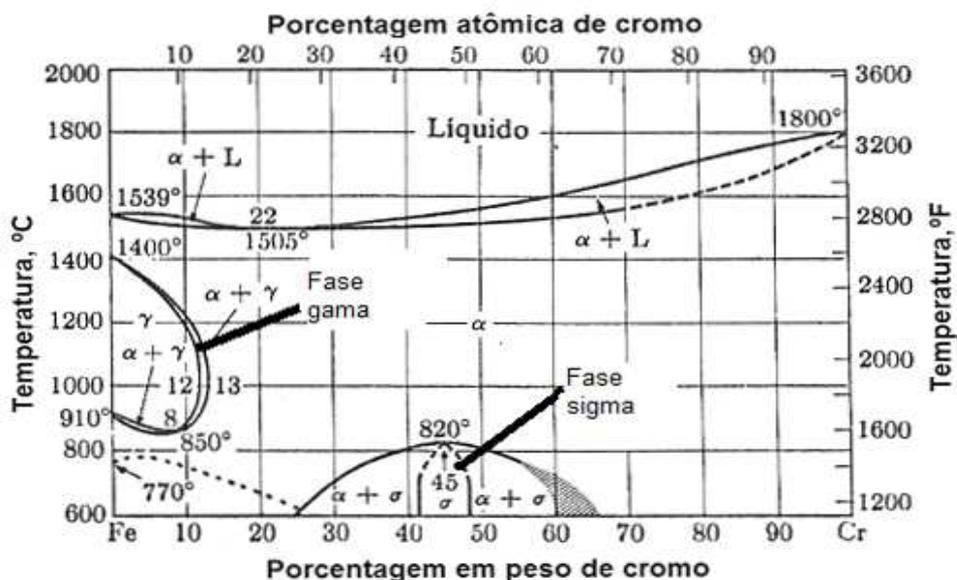


Figura 2. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr. Adaptado de [16].

Numa baixa concentração de Cr existe a fase austenita, num intervalo de temperatura entre 912-1394 °C aproximadamente. Ligas com teores de cromo em peso entre a 12-13% apresentam estabilidade a elevadas temperaturas num campo bifásico, o qual é constituído de ferrita e austenita em equilíbrio termodinâmico. Quando a concentração de cromo na liga é inferior a 12% em peso, a fase austenítica é estável a temperaturas superiores. Com resfriamento rápido, a fase austenítica pode ser transformada em martensita [16]. Sob condições de recozimento pleno, as ligas deste sistema são ferríticas.

No equilíbrio de fases a baixa temperatura, a fase “sigma” se torna estável, e apresenta estrutura cristalina tetragonal. Essa fase se forma a partir de concentrações de cromo entre 42-48%, e apresenta característica de extrema dureza, ou seja, é quebradiça, pouco dúctil [16], conferindo fragilidade ao aço.

Com adição do elemento químico carbono no sistema Fe-Cr, tem-se significativa variação no equilíbrio de fases do diagrama, uma vez que o carbono é responsável por expandir o campo de fase austenítico. Isto é muito importante para o desenvolvimento do aço inoxidável martensítico, uma vez que sua formação ocorre durante resfriamento a partir do campo austenítico a elevadas temperaturas [16]. A Figura 3 relaciona o efeito do elemento carbono

e do nitrogênio na expansão do campo de fase austenítica (Fe- $\gamma$ ) do diagrama de equilíbrio Fe-Cr da Figura 2 acima.

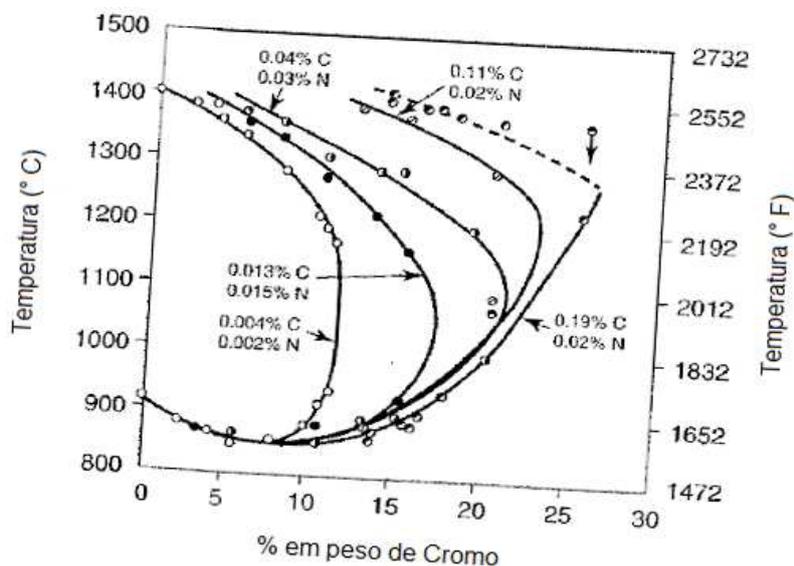


Figura 3. Efeito do carbono e do nitrogênio na expansão do campo de estabilidade da fase austenítica. Adaptado de [16].

A adição de Níquel no sistema Fe-Cr também expande o campo da austenita e permite a estabilidade da fase em temperatura ambiente [16]. Na Figura 4 é fornecido um diagrama que correlaciona o efeito do Cr e Ni na estrutura cristalina do ferro, onde a proporção do cromo para o níquel é de 3:1. Este diagrama (Figura 4) é muito utilizado no estudo dos aços inoxidáveis martensíticos macios, sendo muito importante no presente trabalho uma vez que o aço CA6-NM apresenta cerca de até 14% de Cr e 4,5% de Ni e, portanto, apresentando aproximadamente uma razão Cr:Ni similar a 3:1, e estando de acordo com o previsto para o diagrama. É claro que seu uso é válido apenas numa primeira aproximação, já que a liga CA6-NM de estudo também apresenta até 1% de Mo, que é importante elemento de liga ferritizante além de ser forte carbonetante. Este diagrama será usado à frente para discussão dos resultados do presente trabalho.

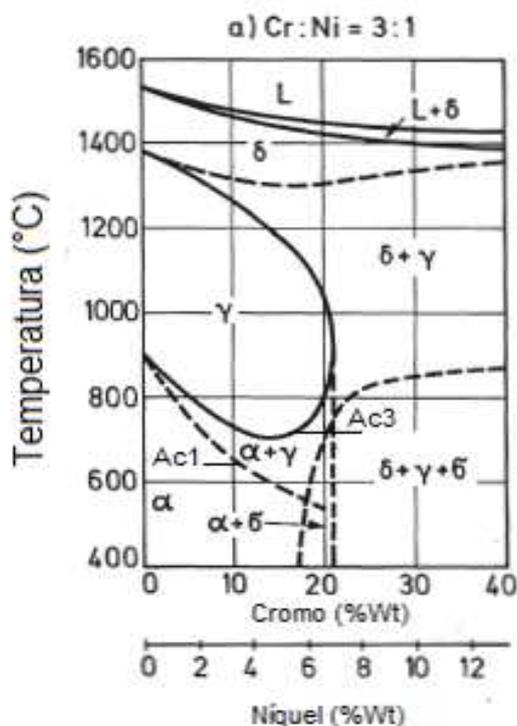


Figura 4. Perfil de concentração de um diagrama ternário Fe-Cr-Ni, apresentado numa razão de 3:1 de cromo para níquel. Adaptado de [25].

### 2.1.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos

O estudo desses aços é fundamentado no sistema ternário Fe-Cr-C, os quais são austenitizados, endurecidos pelo tratamento térmico de têmpera e revenidos com o objetivo de aumentar a ductilidade e a tenacidade do material [21]. Alguns tipos desta classe de aços são: AISI 403, 410, 410 Ni Mo, 414, 416, 420, e 431 [21].

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas essencialmente contendo ferro, cromo e carbono, de tal forma que o teor de cromo varia na faixa entre 10,5-18%. A transformação martensítica assegura a essa classe de aços resistência moderada à corrosão, elevada dureza, boa resistência à fadiga e excelente resistência ao desgaste quando comparada aos demais aços inoxidáveis [26].

O teor de carbono presente no aço inoxidável martensítico influencia a resistência mecânica e a resistência ao desgaste que é obtido durante o tratamento térmico, de tal forma que quanto maior a presença desse elemento na liga, maior é a dureza do material, acarretando também a formação de

carbonetos primários que possibilitam um aumento da resistência ao desgaste. Outra importância significativa desse elemento químico é o fato de ser um estabilizador da fase austenítica, proporcionando à expansão do campo de estabilidade dessa fase, sendo possível adicionar quantidades superiores de cromo na composição da liga e aumentar a resistência à corrosão do material produzido, sem afetar a estabilidade da fase austenítica a temperaturas elevadas [25]. Nota-se que é devido à presença deste campo austenítico que a têmpera é possível de ser realizada para obtenção deste tipo de aço.

Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados com diferentes finalidades, tais como: os de baixo carbono - “tipo turbina” - são utilizados devido as suas boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão relativamente elevada; os que apresentam médio carbono - “cutelaria” - são empregados onde é necessária uma dureza satisfatória, aliado a uma ductilidade razoável; e os tipos de alto carbono - “cutelaria e resistentes ao desgaste” - são utilizados pelo fato de apresentar elevada dureza, a qual, porém, é obtida com sacrifício da ductilidade [27].

### 2.1.3 Aços inoxidáveis martensíticos Cr - Ni baixo carbono (Aços inoxidáveis martensíticos macios)

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis martensíticos macios foi em meados da década de 1950 na Suíça. Estes aços diferenciam-se dos martensíticos comuns por apresentarem adições de Ni na liga. Com adição de Ni, normalmente para teores entre 4-6%, o campo da fase austenita expande, e o desenvolvimento de ferrita delta é eliminado completamente [28]. Esta classe de aços é sempre utilizada na condição temperada e revenida com objetivo de obter excelente combinação entre resistência mecânica e tenacidade [29], além de possuírem elevada soldabilidade.

Nesta classe de aços, devido alto conteúdo de níquel, as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  de início e fim da transformação martensítica, respectivamente, são consideravelmente menores do que para os aços que não apresentam níquel na composição química [29].

#### 2.1.4 Aço inoxidável martensítico macio CA6-NM

Este aço inoxidável martensítico macio (AIMM) foi desenvolvido na Suíça na década de 1960. Este aço é designado pela ASTM (American Society for Testing and Materials) como A743-A743M grau CA-6NM [30]. Neste aço fundido a primeira letra representa a sua resistência em meios corrosivos (C), a segunda letra indica o valor nominal do teor de níquel, de modo que com o aumento do teor de Ni, a designação se altera de A até Z, os números que seguem as duas primeiras letras indicam a porcentagem máxima de carbono (0,06% em peso de carbono máximo na liga) e, por último, as letras subsequentes, correspondem à primeira letra dos elementos de liga presentes no material, nesse caso, Níquel (N) e Molibdênio (M).

Conforme apresentado em [30] e citado por [7, 8], a Tabela 1 apresenta a composição química do aço CA-6NM, de maneira que o elemento níquel adicionado proporciona maior tenacidade a este material. Possui estrutura martensítica cúbica, devido ao baixo teor de carbono, além de pequenas quantidades de austenita retida que podem estar presentes na microestrutura. Essa estrutura martensítica é obtida após processo de têmpera do aço.

Tabela 1. Composição química nominal do aço inoxidável martensítico CA6-NM de acordo com a norma ASTM A743-A743M. Adaptado de [30].

Elemento químico	C (máx)	Mn (máx)	Si (máx)	Cr	Ni	Mo	P (máx)	S (máx)
Percentual	0,06	1,00	1,00	11,5-14,0	3,5-4,5	0,4-1,00	0,04	0,03

Com relação às propriedades mecânicas do aço CA6-NM, é exigido pela norma ASTM A743-A743M no mínimo as seguintes características quando temperado e revenido entre 565-620 °C, de acordo com a Tabela 2, que foi citado por [7, 8].

Tabela 2. Propriedades mecânicas do aço CA6-NM exigidas pela norma ASTM A743-A743M. Adaptado de [30].

Resistência à tração (MPa)	Resistência ao escoamento (MPa)	Alongamento em 50mm (%)	Redução em área (%)
755 mín.	550 mín.	15 mín.	35 mín.

#### 2.1.4.1 Tratamento térmico do aço CA6-NM

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da liga CA-6NM podem ser empregados diferentes tratamentos térmicos. De acordo com [31], a têmpera é o tratamento térmico mais importante, porque através dele, e acompanhado pelo revenido, é possível obter as estruturas e as propriedades que permitem o emprego dos aços em peças de maior responsabilidade e em aplicações mais críticas, como na indústria mecânica, na indústria de transporte e em outros diversos segmentos industriais.

##### 2.1.4.1.1 Processo de Têmpera e sua aplicação no aço CA6-NM

Essa operação consiste em resfriamento, a partir da temperatura de austenitização (solubilização), em meio de grande capacidade de resfriamento, como água, óleo e ao ar, para evitar transformações perlíticas e bainíticas na peça em questão. Com o término do resfriamento, obtém-se a estrutura martensítica metaestável que confere elevada dureza e grande fragilidade ao aço na condição temperado, já que é uma fase tetragonal de corpo centrado (TCC) supersaturada de carbono nos interstícios da rede cristalina do ferro, apresentando elevada densidade de discordâncias, e cuja resistência à tração também aumenta consideravelmente [32]. Para [33] é possível que a liga apresente austenita que é proveniente da têmpera do aço, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, tais como: dureza, ductilidade, resistência mecânica e tenacidade.

Ao mesmo tempo em que as propriedades mecânicas sofrem grande alteração ocasionada pela têmpera, originam-se, nas peças temperadas, tensões elevadas, tanto de natureza térmica quanto de mudança drástica de fases.

Os aços CA6-NM normalmente são austenitizados entre 950 a 1050 °C, na qual, ocorre a homogeneização dos elementos segregados, a dissolução de carbonetos e decomposição da ferrita delta oriunda do material bruto de fundição [34]. Além da temperatura de solubilização, o resfriamento de têmpera também é um fator importante no tratamento térmico e, nos aços CA6NM geralmente procura-se fazê-lo de maneira a evitar a precipitação de carbonetos. Em contrapartida, resfriamentos bruscos podem induzir altas tensões internas na peça, podendo causar defeitos macroscópicos como trincas e o empenamento [35].

Na Figura 5 é apresentado um diagrama de transformação a resfriamento contínuo (TRC) do aço CA6-NM. Neste diagrama (TRC) é possível observar a alta temperabilidade do aço em estudo, e mesmo com um resfriamento lento (aproximadamente 30 horas) não ocorre nenhuma transformação difusional na microestrutura, ou seja, da austenita para perlita, ferrita ou bainita, apenas verificando-se a formação da martensita. Outra característica importante apresentada no diagrama TRC é que no fim de cada curva de resfriamento é obtido o valor de dureza da martensita formada. Estes valores não são elevados quando comparados a outros aços inoxidáveis martensíticos que contêm um teor de carbono maior em peso na sua composição química, e isto se deve a dureza da martensita ser proporcional a quantidade de carbono supersaturando os interstícios da rede cristalina do ferro.

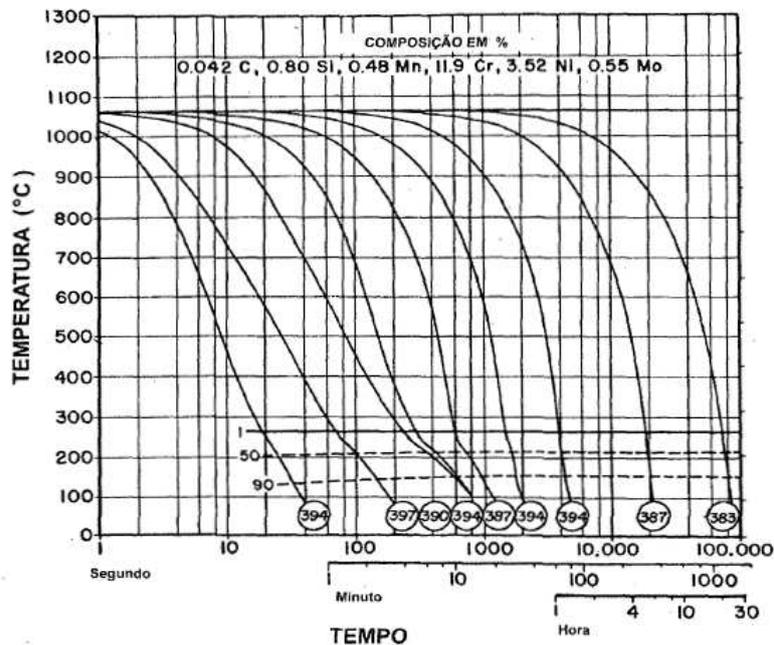


Figura 5. Diagrama TRC de um aço CA6-NM. Adaptado de [1].

De acordo com a Figura 5, a curva de início de transformação martensítica ( $M_s$ ) é de aproximadamente 270 °C. Para [16] essa temperatura  $M_s$  de formação da martensita é primeiramente uma função da composição do aço. Quase todos os elementos de liga adicionados ao aço (exceto cobalto) diminuem a temperatura de início de transformação martensítica ( $M_s$ ), e o carbono exerce maior influência na formação desta fase. Um exemplo de Equação 1 para estimar a temperatura  $M_s$  à partir de [16] é:

$$M_s \text{ (}^\circ\text{C)} = 540 - (497C + 6,3Mn + 36,3Ni + 10,8Cr + 46,6Mo) \quad (1)$$

A temperatura de fim de transformação martensítica ( $M_f$ ) é aproximadamente 100 °C abaixo do valor da  $M_s$ . Na maioria dos aços altamente ligados, principalmente aqueles que contêm 4% Ni ou mais, onde a  $M_f$  pode ter um valor abaixo da temperatura ambiente, alguma quantidade de austenita pode ficar retida na microestrutura. Isto pode ser potencialmente benéfico para a tenacidade do aço [16].

A presença da austenita retida na microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AIMM) pode estar relacionada ao efeito dos elementos substitucionais adicionados ao aço que diminuem a temperatura de início de

transformação martensítica ( $M_s$ ). Conseqüentemente o resfriamento a partir do campo austenítico pode acarretar uma incompleta transformação martensítica, e isto pode provocar a permanência da austenita retida do processo de têmpera do aço [36, 37]. Sendo de interesse do leitor, maiores detalhes de martensita e austenita retida podem ser encontrados em [32, 38, 39, 40, 41].

#### 2.1.4.1.2 Processo de Revenimento e sua aplicação no aço CA6-NM

No revenimento as peças temperadas são reaquecidas com o intuito principal de aumentar a ductilidade dos aços, devido alívio de tensões presentes na estrutura martensítica tetragonal de corpo centrado (TCC), de tal forma que a martensita revenida apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e proporciona ao aço significativa resistência mecânica e tenacidade. Dependendo da temperatura aplicada, pequenas ou grandes transformações na estrutura martensítica podem ocorrer [32].

De acordo com [1], durante o revenimento do aço CA6-NM numa temperatura de 530 °C tem-se o início da formação da austenita, que é menor que a temperatura de transformação ( $A_{c1}$ ). Esta temperatura é menor que a normalmente utilizada no revenimento deste aço inoxidável martensítico que é entre 605–620 °C, então, alguma austenita é sempre formada quando adotado a temperatura de revenimento comum deste aço. E de acordo com [39] a presença do níquel diminui a curva ( $A_{c1}$ ) de temperatura do aço CA6-NM, e normalmente o revenimento é realizado em torno de 620 °C. A Figura 6 fornece o volume de austenita formado com o aumento da temperatura de revenimento.

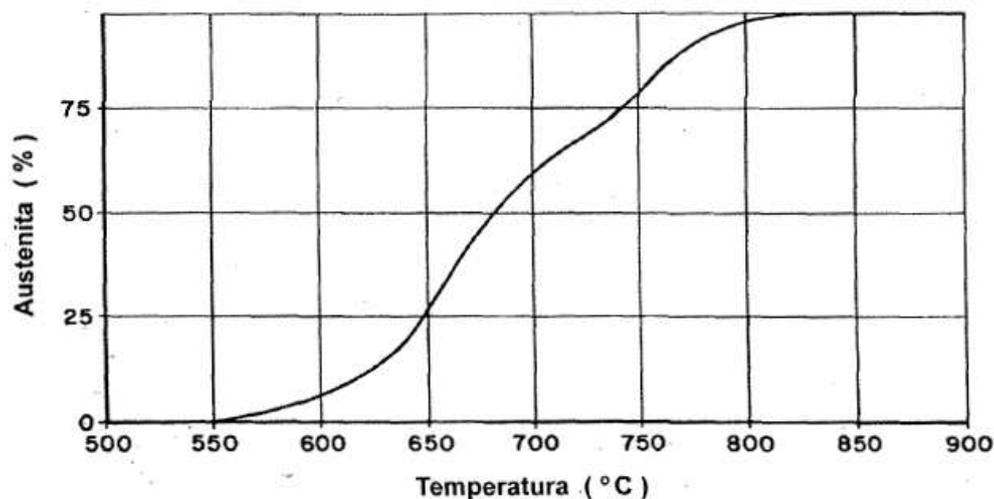


Figura 6. Porcentagem de austenita em função da temperatura de revenimento. Adaptado de [1].

De acordo com a Figura 6, uma estrutura 100% austenítica pode ser alcançada numa temperatura de aproximadamente 800 °C, porém, devido à elevada temperatura a liga sofre novamente o fenômeno de solubilização quando do resfriamento brusco a partir da temperatura de revenido e, portanto, uma estrutura martensítica dura e frágil é produzida novamente.

A presença da austenita na microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AIMM) pode estar relacionada a um “tratamento de recozimento intercrítico”, ou seja, a partir de um revenimento específico, quando realizado acima da temperatura de formação da austenita no aquecimento ( $Ac_1$  - início do campo bifásico  $[\alpha + \gamma]$ ). Neste caso, a austenita formada é dependente da temperatura e do tempo de duração do tratamento térmico, por exemplo, se a temperatura  $Ac_1$  for excedida 40 °C apenas uma pequena quantidade desta fase é formada, pelo fato, que a transformação é difusional e a austenita tenderá a ser enriquecida preferencialmente com elementos como Ni, Mn, C e N. Este enriquecimento causa forte decaimento da temperatura  $M_s$ , e conseqüentemente a austenita permanece na microestrutura após resfriamento. Caso a temperatura de revenimento seja suficientemente elevada, na qual o conteúdo de austenita em equilíbrio é grande, o relativo enriquecimento dos elementos de liga como Ni, Mn, C e N na fase austenita

são reduzidos, e o resfriamento à temperatura ambiente proporciona completa transformação martensítica [36, 37].

Nos aços inoxidáveis martensíticos macios, no qual está incluso o aço CA6-NM, os excelentes valores de tenacidade obtidos são devido à austenita finamente distribuída na microestrutura da matriz martensítica, que se forma durante revenimento numa temperatura de 600 °C e que não pode ser detectada por microscopia óptica [29].

De acordo com [28], nestes aços do tipo CA6-NM é possível ter três estágios distintos de obtenção da austenita, e são eles:

- I) Austenita 1 ou  $A_1$  - 7% de austenita estável residual proveniente do processo de têmpera do aço inoxidável;
- II) Austenita 2 ou  $A_2$  - Austenita estável finamente dispersa na matriz martensítica produzida durante revenimento, que alcança um valor máximo de aproximadamente 28% na temperatura de 615 °C;
- III) Austenita 3 ou  $A_3$  - Austenita instável, que precipita numa temperatura acima de 615 °C, e que se transforma em martensita com estrutura cristalina (TCC) durante resfriamento após revenimento.

A Figura 7 demonstra o efeito da temperatura de revenimento em determinadas propriedades mecânicas de um aço com a seguinte composição química em peso na liga (%): C=0,039; Si=0,35; Mn=0,69; Cr=11,82; Mo=1,49 e Ni=5,23.

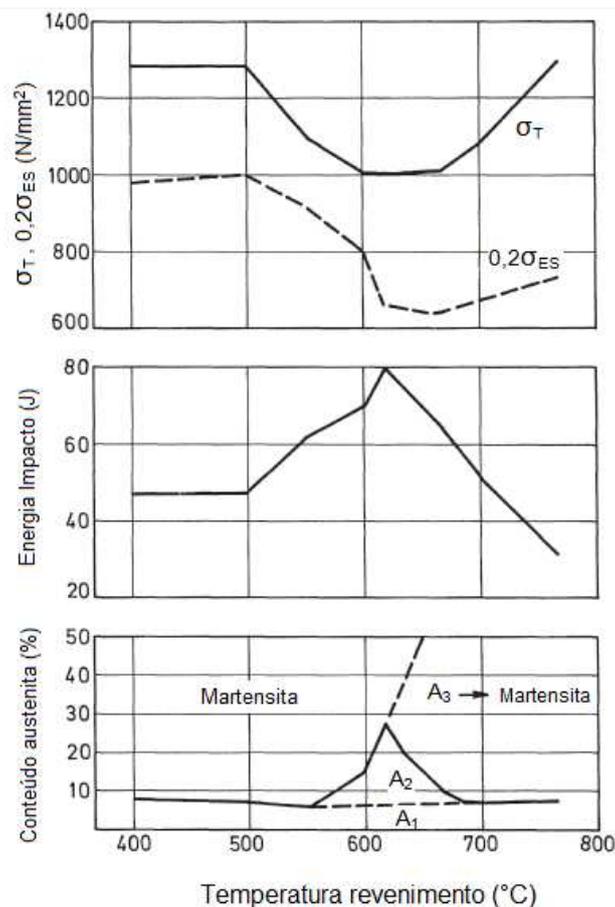


Figura 7. Influência da temperatura de revenimento no conteúdo de austenita, tensão de escoamento, tensão de tração máxima e energia de impacto. Adaptado de [28].

No aço da Figura 7, é possível estabilizar uma quantidade de austenita  $A_2$  de aproximadamente 28% na microestrutura. Para [29] o conteúdo de austenita aumenta com o incremento no conteúdo de níquel nos aços inoxidáveis martensíticos Cr-Ni de baixo carbono. Quando 4% de Ni, o máximo que pode ser formado é de 15%, e com 6% de Ni esse valor pode chegar a 30%.

De acordo com a Figura 7, durante o revenimento do aço CA6-NM, além da martensita revenida é possível ocorrer à formação da austenita  $A_2$  e/ou  $A_3$  de acordo com a temperatura de revenimento.

Deve-se destacar que a austenita do tipo ( $A_2$ ) formada durante revenimento do aço CA6-NM proporciona excelentes propriedades mecânicas, principalmente na tenacidade ao impacto do material a baixas temperaturas. O enriquecimento desta fase pelos solutos Ni, Cr e Mn foi atribuído como fator

preponderante no decaimento da temperatura  $M_s$  e assim proporcionar sua estabilidade térmica a baixas temperaturas [42].

A formação da austenita do tipo ( $A_2$ ) foi investigada por [43] nas temperaturas de revenimento 580 e 610 °C, e foi verificado que com o aumento do tempo nas temperaturas estabelecidas ocorre aumento da quantidade de austenita, e este resultado foi atribuído principalmente à difusão de níquel na microestrutura do aço que promove o crescimento desta fase. Este efeito de difusão do Ni é relatado como a força motriz para a formação da fase ( $A_2$ ).

O aço inoxidável Cr16Ni5Mo foi estudado por [44] para verificar o efeito da temperatura de revenimento nas propriedades do material. As amostras foram aquecidas entre 525–625 °C por um período de 2 horas, e na condição de revenido a 600 °C foi obtido a maior energia de impacto e tensão de tração máxima nas amostras, e tais propriedades têm sido atribuídas à presença de elevada quantidade de austenita do tipo  $A_2$  na microestrutura.

Em resumo, a formação da austenita do tipo  $A_2$  é fortemente benéfica para aumentar a tenacidade do aço CA6-NM, e sua formação deve ser sempre aperfeiçoada neste caso.

O efeito o tratamento térmico na formação da austenita foi também investigado por [45] utilizando o aço inoxidável supermartensítico Cr15 (com 15% de Cr em peso), onde as amostras foram revenidas entre 550–750 °C. A quantidade de austenita na microestrutura aumentou em função do aumento da temperatura de revenimento e atingiu o teor máximo a 700 °C. Com aumento dessa temperatura o volume de austenita o tipo  $A_3$  foi diminuindo gradativamente resultando na formação de martensita. A explicação para esse processo foi baseado na difusão do níquel para martensita, de tal forma que acima de 700 °C o coeficiente de difusão do Ni ( $D$  -  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) é elevado o suficiente para ocasionar processos difusivos na microestrutura e promover a dissolução da austenita na matriz martensítica, e quando isso ocorre uma nova martensita é formada durante o processo de resfriamento devido à concentração relativa de níquel ser uniforme na matriz. Portanto, a fração volumétrica de austenita decresce gradualmente.

### 2.1.4.1.3 Precipitados nos aços inoxidáveis martensíticos

De acordo com [43] durante o revenimento do aço Cr13Ni4Mo foi verificado que ocorre partição do carbono para os carbonetos e níquel para a austenita. Foi confirmado por [46], e citado por [43], que o primeiro estágio de precipitação é dos carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  ao longo dos contornos das “ripas” da fase martensítica. Nos aços Cr13Ni4Mo, temperaturas de revenimento entre 580–650 °C são baixas para completa dissolução dos carbonetos.

Segundo [47], e citado por [3], durante revenimento de aços com composição química principal de 12Cr0,1C, pode ocorrer a precipitação do carbono na forma de carbonetos tais como:  $M_3C$ ,  $M_2(C,N)$ ,  $M_7C_3$ , e  $M_{23}C_6$ . E foi verificado no estudo de [3] que ao soldar o aço inoxidável martensítico 13Cr-NiMo com 0,03%C ocorreu a formação de  $M_2(C,N)$  durante processo de revenimento simples (600 °C - 2 horas) e duplo (670 °C - 2 horas + 600 °C - 8 horas). Este resultado de formação de  $M_2(C,N)$  ao invés dos carbonetos do tipo  $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$  é associado com o auto conteúdo de nitrogênio no metal de solda junto com a presença de molibdênio.

Foi verificado por [48], utilizando o aço inoxidável martensítico Fe-13%Cr-4%Ni, que tempos prolongados numa temperatura de revenimento provoca redução da concentração de carbono na austenita, e isto se deve a formação e crescimento do carboneto do tipo  $M_{23}C_6$ , que reduz a estabilidade térmica da austenita formada durante revenimento.

Dependendo do tipo de aço inoxidável de estudo, podem ser formados diferentes carbonetos na microestrutura do material. De acordo com [49], a sequência de formação dos carbonetos é apresentada na Figura 8.

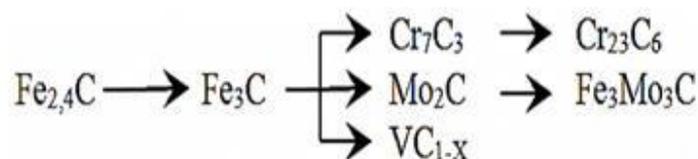


Figura 8. Sequência de precipitação de carbonetos. Adaptado de [49].

De acordo com [24], os carbonetos tendem a precipitar nas seguintes regiões da estrutura cristalina, de acordo com a menor energia necessária para

criação da interface entre as fases: aleatoriamente nos contornos de grão, interfaces coerentes e não coerentes dos contornos de macla e discordâncias intragranulares.

## 2.2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DO PLASMA

A obtenção de descargas elétricas luminescentes pode ser realizada de modo simples, bastando aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos situados em um meio gasoso, a baixa pressão. Os elétrons acelerados pelo campo elétrico darão início a processos de colisões com as espécies neutras do gás (átomos e/ou moléculas) promovendo a ionização deste. Nos tratamentos de superfície normalmente são empregados plasmas pouco ionizados (plasmas frios), apresentando grau de ionização da ordem de  $10^{-5}$  [50]. Plasmas frios são constituídos de um mesmo número de cargas positivas (íons) e negativas (elétrons), dispostas randomicamente no meio de uma grande quantidade de espécies neutras. [51].

### 2.2.1 A Descarga Elétrica Luminescente em regime Anormal

Dentre as diferentes descargas elétricas [51] o regime de descarga anormal é o único em que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, e isto decorre das características básicas deste regime, que permite a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior ionização do gás e, conseqüentemente, no adequado controle da corrente. É no cátodo que frequentemente são dispostos os componentes a serem tratados [51]. Outro fator importante [52], é que o trabalho em regime de arco pode ser estabelecido caso a tensão crítica do sistema for ultrapassada, de tal forma que neste regime de descarga o bombardeamento de partículas aumenta a temperatura do cátodo, a níveis em que ocorre emissão de elétrons por efeito térmico e não mais apenas por bombardeamento iônico. Este regime de arco deve ser evitado, pois é caracterizado por apresentar alta densidade de corrente a uma baixa voltagem que causa elevação da temperatura no sistema, podendo afetar a integridade física do cátodo ou peça a ser tratada. A Figura 9 apresenta uma

distribuição do potencial de plasma típica de uma descarga elétrica em que a peça fica posicionada no cátodo, e que foi utilizada neste presente trabalho de pesquisa.

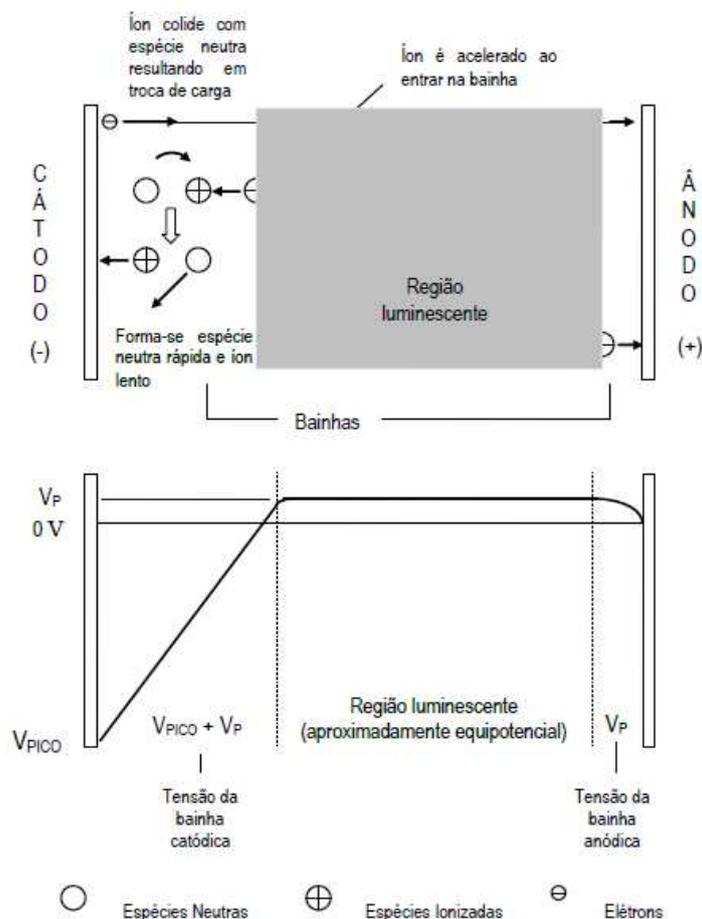


Figura 9. Distribuição do potencial do plasma bem como das regiões presentes na descarga. Adaptado de [50].

O plasma pode ser caracterizado pela região luminescente, no qual o seu potencial é constante ( $V_p$ ). Os campos elétricos ficam restritos às regiões da bainha catódica e anódica que isolam a região equipotencial (plasma) dos eletrodos.

É na região equipotencial que ocorre a maioria das reações do plasma. É nela em que são formadas as espécies ativas do gás, por meio de colisões entre as partículas presentes no meio. As colisões mais importantes são as inelásticas que produzem, por exemplo, ionização, excitação e dissociação de átomos/moléculas. Parte dos átomos excitados irá, posteriormente, sofrer relaxação a qual leva à luminescência do plasma. Na região da bainha catódica

tem-se um forte campo elétrico, o qual é responsável pela aceleração das espécies carregadas eletricamente, sendo as negativas aceleradas em direção à região equipotencial e as positivas atraídas na direção do cátodo. A bainha anódica é caracterizada por apresentar um campo elétrico de baixa intensidade, o qual é capaz de aprisionar uma quantidade suficiente de elétrons na região equipotencial, uma vez que somente os elétrons com elevada energia (maior que a barreira energética relativa ao campo elétrico) conseguem alcançar o ânodo [50].

### 2.2.2 Interações que ocorrem Plasma - Superfície

Interação de íons e demais espécies com as superfícies do cátodo tem um efeito direto nos resultados dos tratamentos de superfície. Na Figura 10, é possível observar as possíveis modificações acarretadas pelo bombardeamento do cátodo por espécies excitadas, íons e neutras.

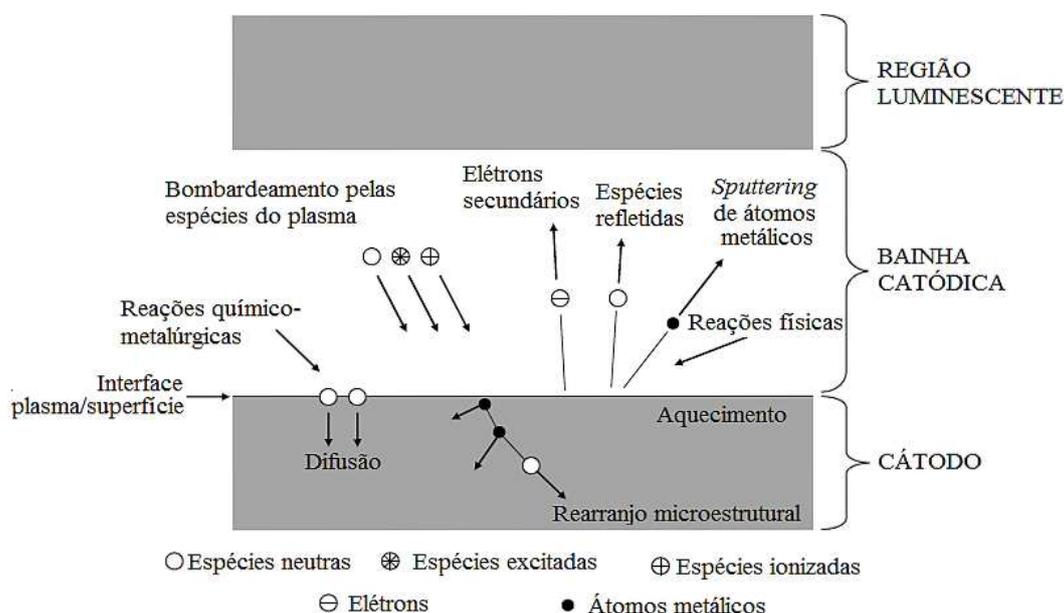


Figura 10. Interação entre as espécies do plasma com a superfície do substrato. Adaptado de [50].

De acordo com [50], uma partícula ao atingir um substrato (i.e cátodo - quando amostra posicionada no cátodo do sistema) pode sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon; causar a emissão de elétrons secundários; ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do

material tratado; causar a ejeção de átomos metálicos para o plasma (sputtering); acarretar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando sua densidade de defeitos (ex: vazios) e proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como: nitrogênio, carbono e entre outros.

Os métodos mais comuns empregados em tratamentos termoquímicos são aqueles que empregam atmosferas contendo elementos não metálicos, tais como: nitrogênio, carbono, boro e oxigênio, resultando nos tratamentos de nitretação, cementação, boretação e oxidação, respectivamente.

As reações que ocorrem na interface plasma/substrato formam um meio físico-quimicamente ativo responsável pela formação das camadas cementadas, nitretadas, e entre outras, dependendo da mistura gasosa utilizada no processamento do material por plasma. Neste estudo serão analisadas as reações acarretadas pelo nitrogênio na superfície do material tratado, ou seja, nitretação assistida por plasma.

### 2.2.3 Nitretação por Plasma

É um tratamento termoquímico que utiliza o regime de descarga elétrica anormal para adição por meio da difusão do elemento nitrogênio na superfície do aço. Os íons de nitrogênio formados nos processos colisionais inelásticos durante a descarga elétrica são acelerados em direção à peça (que está posicionada no cátodo). Esse bombardeamento de espécies do plasma (neutros e íons) provoca aquecimento da peça e limpa sua superfície, além de fornecer o nitrogênio ativo para ser difundido na superfície do aço [53].

O processo de nitretação por plasma é muito atrativo, e isto se deve a possibilidade de modificações superficiais no material nitretado para promover aumento de dureza, resistência ao desgaste, resistência à fadiga, resistência à erosão por cavitação, e entre outras vantagens de acordo com a finalidade de aplicação do material [54].

Em relação aos processos convencionais (nitretação líquida e gasosa), a nitretação por plasma apresenta um melhor controle da uniformidade e da

composição química da camada, além de provocar menor distorção nas peças [53].

### 2.2.3.1 Aspectos metalúrgicos e termodinâmicos das camadas nitretadas por plasma

#### I) Sistema Binário Ferro - Nitrogênio (Fe-N)

Este sistema de equilíbrio é muito parecido com o sistema Fe-C, e isto se refere às fases ferrita ( $\alpha$ -CCC) e austenita ( $\gamma$ -CFC) do ferro puro, ou seja, com o nitrogênio em solução sólida na estrutura cristalina. A Figura 11 apresenta este diagrama.

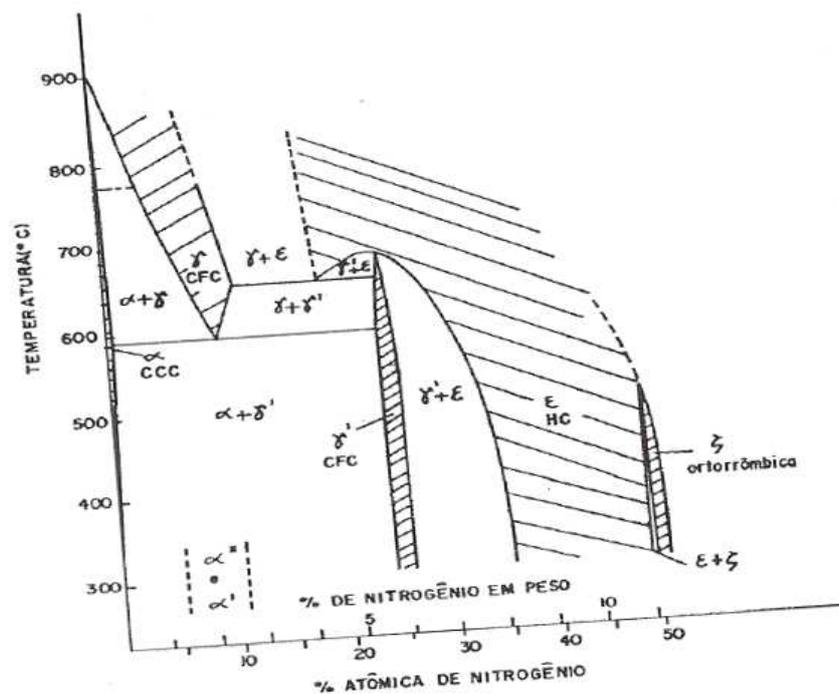


Figura 11. Diagrama de equilíbrio Fe-N. Adaptado de [52].

Na Figura 11, é possível observar que o limite de solubilidade do nitrogênio na ferrita é de 0,1% (Wt) em aproximadamente 600 °C, e na austenita esse máximo de solubilidade é de 2,8% (Wt) de N na temperatura de 650 °C. Na temperatura de 592 °C além da fase austenita ser estável tem-se também uma reação invariante eutetóide na composição química de 2,35% N

(Wt), onde a austenita se decompõe nas fases ferrita ( $\alpha$ ) e nitreto de ferro  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) durante resfriamento no equilíbrio, e caso esse resfriamento ocorra fora do equilíbrio termodinâmico é possível a transformação martensítica [52].

Neste diagrama Fe-N, o efeito dos elementos de liga é semelhante aquele observado no sistema Fe-C, de tal forma que o campo de estabilidade ferrítico ou austenítico pode ser alterado em função do efeito do elemento químico na microestrutura, alfacagêneo ou gamagêneo [51]. Todos nitretos de ferro são metaestáveis, e aqueles que apresentam interesse para indústria metal-mecânica são as fases  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) e  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) [52].

A fase  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) possui uma estequiometria entre 5,30 e 5,75% N (Wt), estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), sendo a fase mais estável deste sistema até uma temperatura de aproximadamente 650 °C. No que se referem as suas propriedades mecânicas, esta fase apresenta menor dureza e maior ductilidade entre a camada branca e a matriz, quando comparada a fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) [52].

Com relação à fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) é possível verificar uma larga faixa de estequiometria entre 5,75 e 11% N (Wt), possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), sua estabilidade térmica vai até aproximadamente 580 °C, e acima desta temperatura se transforma em  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Esta fase pode apresentar maior dureza e fragilidade em relação ao nitreto de ferro  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) [52].

A fundamentação termodinâmica que embasa a sequência preferencial de precipitação ou formação dos diferentes tipos de nitretos apresentados no diagrama de equilíbrio Fe-N (Figura 11) é controlada pelo estudo da Variação da Energia Livre de Gibbs na formação dos compostos do tipo nitretos, em função da temperatura absoluta em que o sistema constituído pelos componentes Fe-N se encontra.

A variação da Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é uma função de estado utilizada para identificar se uma determinada reação é termodinamicamente possível de ocorrer e é representada pela Equação 2 [56]. Nesta equação, a variação de Entalpia ( $\Delta H$ ) do sistema está relacionada basicamente com a energia das ligações entre os átomos da rede cristalina, enquanto que a Variação de Entropia ( $\Delta S$ ) com o grau de desordem dos átomos com absorção

de energia térmica pelo sistema (entropia vibracional) e também devido à entropia configuracional da rede cristalina (arranjo dos átomos na estrutura) [52]. A Equação 2 é a seguinte:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Onde:

$\Delta G$  = Variação de Energia Livre de Gibbs (KJ/mol);

$\Delta H$  = Variação de Entalpia (KJ/mol);

$\Delta S$  = Variação de Entropia (J/K);

T = Temperatura Absoluta (K).

Num sistema termodinâmico quando a Variação da Energia Livre de Gibbs é menor que zero ( $\Delta G < 0$ ), então, a reação considerada ocorrerá de forma espontânea. No entanto, a reação não ocorrerá de forma espontânea se  $\Delta G > 0$ . Por fim, para o caso de  $\Delta G = 0$ , tem-se a condição de equilíbrio termodinâmico, no sistema considerado.

A partir dos diagramas de Ellingham, que utilizam a energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ) para o cálculo de diferentes compostos numa temperatura de referência de 298 K, para representar a estabilidade de formação de óxidos, sulfetos, nitretos e carbonetos em diferentes temperaturas, é possível identificar as fases mais estáveis que se formam de acordo com a energia livre de formação ( $\Delta G$ ). Neste caso, a que apresentar o  $\Delta G$  mais negativo, será a fase preferencial a ser formada, ou seja, a fase mais estável no sistema considerado.

Na Tabela 3 é apresentada a energia livre de formação dos nitretos de ferro  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ) e  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ).

Tabela 3. Energia livre de formação dos nitretos de ferro de interesse para aplicações industriais em diferentes temperaturas. Adaptado de [57].

Temperatura (°C)	$\Delta G$ Formação (kcal)	
	Fe <sub>4</sub> N ( $\gamma'$ )	Fe <sub>2-3</sub> N ( $\epsilon$ )
2	2	-
200	6	-
400	10	-
600	18	-

Os nitretos de ferro da Tabela 3 apresentam  $\Delta G$  positivo, ou seja, não são formados de maneira espontânea, de tal forma que necessitam de alguma fonte de energia para serem formados. O nitreto Fe<sub>2-3</sub>N ( $\epsilon$ ) não foi identificado em nenhum diagrama de Ellingham para nitretos que apresentou  $\Delta G$  (formação) máximo de 60 kcal. A Tabela 3 apenas confirma a maior estabilidade do nitreto Fe<sub>4</sub>N ( $\gamma'$ ) quando comparado com Fe<sub>2-3</sub>N ( $\epsilon$ ).

#### 2.2.3.2 Camadas obtidas em materiais ferrosos à partir da Nitretação por Plasma

Quando da aplicação do processo de nitretação por plasma (NPP), e considerando uma temperatura de tratamento inferior a 585 °C (que está abaixo da temperatura de transformação  $\alpha/\gamma$  no diagrama de equilíbrio Fe-N) é possível ocorrer à formação de duas camadas distintas, uma mais externa conhecida como composta e a outra mais interna chamada de difusão. No caso da nitretação de aços inoxidáveis a constituição da camada de compostos dependerá da porcentagem de nitrogênio na mistura dos gases, da quantidade de cromo na liga, e da temperatura de nitretação. Na dissertação de mestrado de [7], a nitretação do aço CA6-NM foi estudada detalhadamente e verificou-se que a 500 °C a camada composta é formada por  $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N,  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N, CrN e Cr<sub>2</sub>N. Para o caso do aço CA6-NM nitretado a 350 °C foi verificado por [8] a formação das fases expandidas ( $\gamma_N$  e  $\alpha'_N$ ) na camada nitretada, podendo-se eventualmente observar a fase ( $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N) também presente nesta camada.

De acordo com [58] e citado por [53] a camada nitretada pode ser dividida em duas regiões: branca (zona composta) e de difusão (zona de difusão). Na zona composta a dureza não é afetada pelos elementos de liga formadores de carbonetos (Al, Cr, Mo, Ti, V, etc), pelo fato que é formada por nitretos de ferro do tipo  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e/ou  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). Importante influência tem a mistura de gás empregada durante o processo na formação da camada nitretada, de maneira que pode haver ou não a formação de uma zona composta em função da porcentagem de nitrogênio na composição do gás, e bem como da temperatura de tratamento termoquímico empregado. Na região de difusão, uma parte do nitrogênio fica dissolvido nos interstícios das células unitárias (CCC e/ou CFC), provocando endurecimento por solução sólida e a outra parte forma nitretos de ferro e de elementos de liga, finos e coerentes, provocando endurecimento por precipitação. A região de difusão é de difícil identificação por microscopia óptica.

#### 2.2.3.3 Nitretação por plasma de aços inoxidáveis

Aplicando a técnica de nitretação por plasma em aço inoxidável martensítico AISI 420 [59] em temperaturas de 480 e 560 °C por períodos entre 4 e 16 horas, obteve-se valores de dureza superficial de 1500 HV, e isto foi atribuído a presença da camada de compostos formada por nitretos do tipo  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ),  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ),  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$ , e seguido por uma camada de difusão.

O aço CA6-NM foi nitretado por plasma a baixa temperatura por [11] para verificar a resposta de uma camada nitretada na resistência a erosão por cavitação deste material. Para tanto o material foi nitretado numa temperatura de 350 °C, com mistura gasosa de 5%  $\text{N}_2$  + 95%  $\text{H}_2$  e tempos de 6, 12 e 24 horas. Os resultados demonstram um período de incubação de 11 horas quando da nitretação por 24 horas, e acredita-se ser devido à presença de austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma_{\text{N-Fe}}$ ) formada a partir do revenimento da martensita e modificada pela introdução de nitrogênio na superfície.

Utilizando a técnica de nitretação assistida por plasma com o objetivo de verificar o efeito da camada obtida na resistência à erosão por cavitação e mecanismos de desgaste, o aço inoxidável martensítico AISI 410 foi nitretado

por [13], sob mistura gasosa de 75% N<sub>2</sub> + 25% H<sub>2</sub> durante 20 horas em 400 °C. A camada foi formada pela martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha'_N$ ) e nitretos de ferro do tipo ( $\epsilon$  - Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub>), e medidas de dureza de topo demonstraram valores da ordem de 1275 HV na camada nitretada. O incremento na resistência à erosão por cavitação foi atribuído à dureza da camada bem como devido à resposta elástica da martensita expandida.

De acordo com [12], realizando a nitretação por plasma a 350 °C por 12 horas do aço CA6-NM sob duas misturas gasosas (de baixa e alta mistura de H<sub>2</sub>), obteve fortes evidências da transformação de martensita para austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma'_N$ ). A principal evidência é a presença de grãos maclados na microestrutura da camada nitretada na condição de alta mistura de H<sub>2</sub> (5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>), e também modificações nos padrões de DRX e medidas de concentração de nitrogênio na superfície.

Foi observado por [60] ao nitretar o aço inoxidável supermartensítico HP13Cr (na condição como temperado e revenido, que apresentou microestrutura 100% martensítica) em 350, 400 e 450 °C sob mistura gasosa de 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> e tempo de 6 horas, que a camada formada apresentou nitretos de ferro do tipo  $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N, e ainda a adição de nitrogênio em solução sólida (martensita -  $\alpha'_N$ ). Medidas de dureza de superfície através de indentação instrumentada, indicam um incremento de dureza de 3,8 para 14 GPa após formação da camada nitretada.

Para verificar o efeito da nitretação por plasma a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 nas suas propriedades mecânicas, foi utilizado por [21] uma mistura gasosa de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>, temperatura de 350 °C e tempo de 15 horas. Os resultados demonstraram a presença de nitretos de ferro do tipo  $\epsilon$  - Fe<sub>3</sub>N e martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha'_N$ ) na camada nitretada, com dureza superficial de 1229 HV<sub>0,025</sub>. As propriedades tribológicas do material foram melhoradas como resultado da combinação da microestrutura, alta dureza superficial e elevada tensão residual compressiva na camada.

Segundo [61, 62] a introdução do elemento nitrogênio na superfície do material base através do processamento por plasma, proporciona no aço

inoxidável martensítico a formação da martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha'_N$ ) numa temperatura de tratamento de 400 °C.

Foi encontrado por [63], nitretando o aço inoxidável austenítico 316L numa mistura de 80% H<sub>2</sub> + 20% N<sub>2</sub>, nas temperaturas de 400 e 500 °C, e tempo de 5 horas uma camada formada pela fase “S” (austenita expandida) que proporcionou ao material elevada dureza e resistência à corrosão por pitting.

Nitretando o aço inoxidável austenítico AISI 304 numa atmosfera de NH<sub>3</sub> por 4 horas entre 360-420 °C, foi verificado por [64] a presença de austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma_N$ ) na camada formada, de tal forma que o aumento da resistência à corrosão localizada bem como da dureza superficial do aço é relacionado à presença desta fase.

Foi observado por [65], quando da aplicação da técnica de nitretação por plasma do aço inoxidável austenítico 316L em diferentes tempos de tratamento entre 5 min - 33 horas, que os picos de difração da austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma_{N-111}$  e  $\gamma_{N-200}$ ) são deslocados em maior grau (ângulo  $2\theta$ ) para esquerda com o aumento do tempo de nitretação.

#### I) Formação da Martensita e Austenita Expandida - Fases Metaestáveis

De acordo com [61], dependendo do tipo de aço a ser tratado termoquimicamente, é possível a formação de fases metaestáveis expandidas por carbono e nitrogênio, tais como: austenita expandida, ferrita (ou martensita cúbica) expandida. Essas fases que podem ser formadas são soluções sólidas supersaturadas intersticiais que proporcionam ao material aumento de dureza, boa tenacidade e aumento da vida em fadiga, e de acordo com a temperatura aplicada no processo de plasma à formação de compostos intermetálicos de elevada dureza não são observados.

Na estrutura cristalina do Fe-CCC ou Fe-CFC, onde o raio atômico do ferro é aproximadamente 1,24 Å, a introdução, por exemplo, de carbono que apresenta raio atômico de 0,77 Å, ocorre nos sítios intersticiais da rede cristalina. O carbono em solução sólida no ferro pode ocupar espaços intersticiais tetraédricos e octaédricos em ambas as estruturas cristalinas do

ferro, porém, nos dois sítios intersticiais a acomodação do carbono causa distorção na rede cristalina [40]. Esta distorção ocorre devido diâmetro atômico do elemento carbono apresentar dimensão maior que os interstícios das células unitárias CCC e CFC, portanto, ocorre um aumento do espaçamento interplanar da estrutura, possibilitando a formação das fases metaestáveis expandidas, que causam na rede elevadas tensões residuais de compressão.

Outro fator importante na formação das fases metaestáveis nos aços é o efeito dos elementos de liga na estrutura cristalina. Os elementos gamagêneos (Ni, Mn, N, C) estabilizam a fase austenítica. Por outro lado, elementos alfa-gêneos (Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, etc) estabilizam a fase ferrítica e possibilitam a formação de carbonetos.

Vale ressaltar que a formação da austenita e martensita expandida nos aços causa deslocamento dos picos das fases de referência, caracterizadas pela técnica de difratometria de raios-X (DRX), para a esquerda (menores valores de ângulo  $2\theta$ ), de acordo com a Lei de Bragg. A expansão da rede cristalina provocada pela difusão dos elementos intersticiais acarreta aumento do espaçamento interplanar (d), daí o uso do termo “expandido” para a estrutura cristalina resultante.

Outro aspecto importante relacionado à formação dessas fases expandidas é a difusividade dos elementos intersticiais nas diferentes estruturas cristalinas do ferro. Considerando o elemento químico nitrogênio (N) se difundindo na rede cristalina do ferro, foram obtidos por [66] as energias de ativação (Q) do nitrogênio na fase ferrítica (CCC) e austenítica (CFC). Na estrutura CCC a energia foi de 18,3 kcal/mol e na CFC a energia necessária foi de 34,6 kcal/mol. Como menores energias de ativação (Q) aumentam o coeficiente de difusão, em uma determinada temperatura, pode-se observar que o N apresenta uma maior difusão na fase ferrita/martensita revenida (CCC) do que na fase austenita (CFC).

Segundo [67] nitretando o aço inoxidável AISI 304, o processo de formação da camada nitretada ocorre em duas etapas. No primeiro estágio a fase martensita ( $\alpha'$ ) preferencialmente transforma-se em austenita ( $\gamma$ ), e com a continuidade do processo de nitretação (2º estágio) a austenita se transforma na fase expandida ( $\gamma_N$ ). Essa transformação de ( $\alpha' \rightarrow \gamma$ ) é dependente do

conteúdo de nitrogênio dissolvido na fase ( $\alpha'$ ). Isto significa que a difusão e dissolução do nitrogênio preferencialmente ocorrem na martensita, pelo fato que o coeficiente de difusão deste elemento intersticial é maior na fase ( $\alpha'$ ) quando comparada com a fase austenita.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA - PRIMA

O material empregado neste trabalho foi o aço inoxidável martensítico ASTM CA6-NM, obtido por fundição e que fazia parte de uma pá de turbina do tipo Francis (Francis Runner Crown). As amostras foram seccionadas utilizando a técnica de eletro erosão a fio nas dimensões de 30X20X10 mm<sup>3</sup>. Nesta técnica de usinagem por wire electrical discharge machine (WEDM) o metal é removido através de uma série rápida de repetitivas descargas elétricas.

A análise de composição química do aço em estudo foi realizada através da técnica de espectrometria de emissão óptica, realizada conforme a norma IT 20 – Ensaio de Espectrometria BAIRD – Rev 04 – Padrões BS88E / BS89E, sob temperatura de 21,1 °C e umidade de 49%.

Medições de dureza e análise metalográfica foram realizadas com o objetivo de verificar qual a condição do material no seu estado de fornecimento. A determinação da microestrutura seguiu as etapas convencionais de preparação metalográfica, envolvendo corte, lixamento e polimento. Foram utilizadas lixas de granulometria 120, 220, 320, 400, 600 e 1200, e o polimento foi efetuado com alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em suspensão de (1 µm). O ataque metalográfico foi realizado com reagente químico vilella apropriado para o material analisado. As medições de dureza foram executadas na superfície da amostra utilizando um microdurômetro marca Shimadzu modelo HMV-2T, equipado com um penetrador piramidal tipo Vickers (HV), e que possui um conversor de dureza para escala Rockwel (HRC), sendo aplicado carga de 0,5 kg (HV<sub>0,5</sub>).

A difração de raios-X (DRX) foi realizada com o objetivo de verificar as fases presentes na matéria-prima, com ângulo de varredura entre 30-90° e velocidade de varredura de 1°/min.

### 3.2 TRATAMENTO TÉRMICO DO AÇO CA6-NM

Os tratamentos térmicos foram efetuados num forno a vácuo, da marca EDG, modelo 10P-S, que se encontra no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A Figura 12 fornece o esquema ilustrativo do forno empregado.

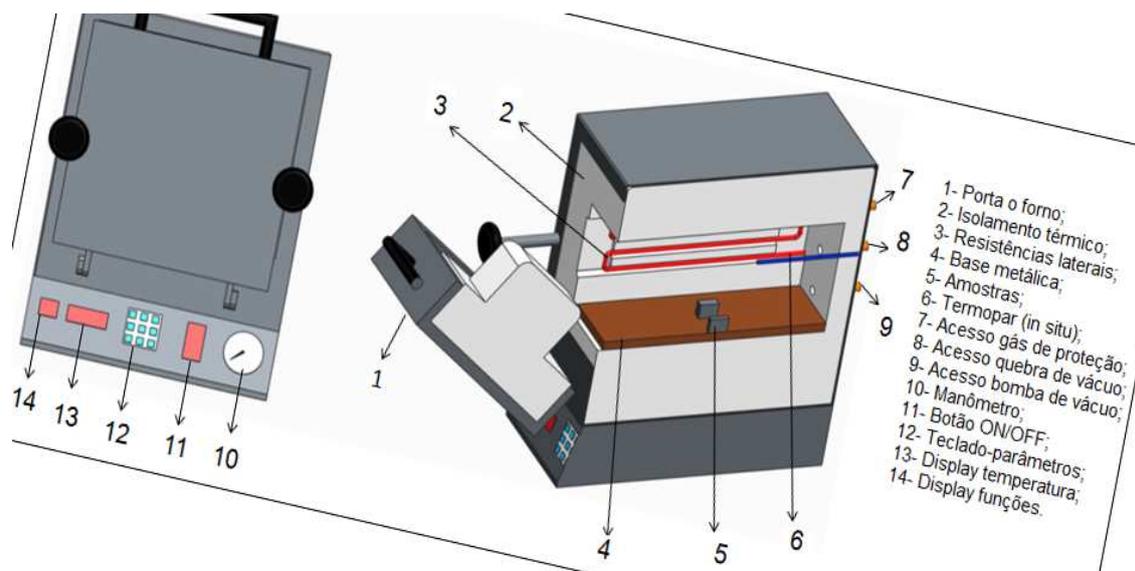


Figura 12. Esquema do forno utilizado nos tratamentos térmicos do aço CA6-NM.

O forno apresenta as dimensões de 580X420X550 mm<sup>3</sup>, sendo constituído de isolamento térmico cerâmico para diminuir as perdas de energia para o meio, devido baixa condutividade térmica destes materiais. É constituído de resistências laterais, e a temperatura máxima de operação é de 1200 °C.

O sistema possui na base do forno uma chapa metálica (item 4) que é responsável por homogeneizar a temperatura, devido significativa condutividade térmica dos metais. Os itens (8 e 9) são referentes ao processo de vácuo no forno, de tal forma que em (8) uma válvula é utilizada para o controle da entrada de ar no sistema, e em (9) tem-se o acesso da mangueira da bomba de vácuo. O controle de temperatura é realizado por um termopar do (tipo K) que se encontra nos fundos do forno, e o controle de pressão é efetuado por um manômetro de pressão relativa. Com objetivo de verificar o gradiente de temperatura existente entre o meio e as amostras, um termopar do tipo K foi colocado lateralmente em uma das amostras com profundidade de

15 mm. Este gradiente entre ambos foi de 5 °C para todas as condições de tratamento térmico.

Todas as amostras foram lixadas antes do processo de solubilização da liga, devido rugosidade inicial poder influenciar na adesão de óxidos na superfície durante resfriamento ao ar. Foram utilizadas lixas das seguintes granulometrias 80, 120, 220, 320 e 400.

O tratamento de têmpera do CA6-NM no campo de solubilização da liga foi realizado na temperatura de 1000 °C por um período de 0,5 horas e, posterior, resfriamento ao ar. Devido à oxidação da amostra durante resfriamento, o material foi lixado novamente para retirar a “carepa” óxida superficial com granulometrias de 120, 220, 320 e 400, antes do revenimento. Portanto, depois de realizado todos os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, as amostras foram lixadas seguindo as granulometrias de 120, 220, 320, 400, 600 e 1200, e polidas com alumina ( $Al_2O_3$ ) em suspensão de 1  $\mu m$  com o objetivo de caracterizar o material.

O revenimento do aço foi dividido em duas séries:

- Série1) Variando a temperatura: 555, 585, 620, 650 e 680 °C, por um período de 10 horas e, posterior resfriamento ao ar;
- Série2) Variando o tempo: 1, 5, 10, 20 e 40 horas, na temperatura de 620 °C e, posterior resfriamento ao ar.

A temperatura e tempo de solubilização aplicados neste estudo foram definidos em função dos elementos de liga que fazem parte da composição química do aço CA6-NM, ou seja, o objetivo foi fazer com que estes elementos fossem solubilizados, e completa austenita fosse obtida. Por outro lado, as temperaturas de revenimento foram definidas com o objetivo de promover o controle da quantidade de austenita formada na microestrutura, que pode fornecer ao aço resistência e significativa ductilidade.

### 3.2.1 Caracterização após tratamento térmico

A caracterização consistiu em diferentes técnicas com o objetivo de identificar a formação da austenita na microestrutura do material. As técnicas empregadas foram: difratometria de raios-X (DRX), micro e nanodurezas de topo, microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) para análise metalográfica das microestruturas, e análise química através da técnica de EDS.

Para realização das caracterizações as amostras foram lixadas com granulometrias de lixas de 120, 220, 320, 400, 600 e 1200, seguidos de polimento com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em suspensão de 1  $\mu\text{m}$ . Este cuidado na etapa de lixamento/polimento foi necessário para poder obter uma menor tensão na superfície do aço devido impacto de partículas abrasivas, de maneira a reduzir a deformação plástica na superfície do material. Foi relatado por [68] que essa deformação plástica tem forte influência na transformação da austenita em martensita, e que quanto maior o tamanho de grão do abrasivo utilizado na preparação maior é a profundidade de deformação ocasionada, de maneira que a intensidade do pico referente à austenita ( $\gamma$ -111 $\approx$ 43,5°) nos aços inoxidáveis supermartensíticos é reduzido, e o cálculo semi-quantitativo da fração de austenita pode ser errôneo. O ataque químico para observações microestruturais foi realizado utilizando o reagente vilella [69] que é composto de (1 g de ácido pícrico + 5 ml de ácido clorídrico + 100 ml de álcool absoluto). As amostras foram submersas na solução por um período de 30 segundos sob agitação manual, e para remoção do reagente foi empregado o uso de água corrente e álcool absoluto. Tendo sido efetuado o ataque da microestrutura, as amostras do aço inoxidável martensítico CA6-NM foram analisadas por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), através de um microscópio ótico Olympus BX51M, microscópio eletrônico de varredura Tescan LMU Vega 3 acoplado com sonda oxford (Xmax-80) para análise química (EDS - energia dispersiva de raios-x).

A difratometria de raios-X (DRX) foi empregada para identificar as fases presentes na microestrutura do aço CA6-NM, onde o princípio de utilização é baseado na Lei de Bragg, na qual basicamente um feixe de raios-X incide na

superfície de uma amostra com um ângulo ( $\theta$ ), este feixe é refletido com um ângulo ( $2\theta$ ) que coincide com um plano atômico (h,k,l) do material analisado, e que caracteriza determinada fase presente na microestrutura. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XDR 7000 na configuração Bragg-Brentano, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com comprimento de onda  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . O intervalo de varredura foi entre  $30\text{-}120^\circ$  e entre  $35\text{-}55^\circ$ , e velocidade de varredura de  $0,15$  e  $0,1^\circ/\text{min}$ , respectivamente, sendo que estas velocidades foram distintas para otimizar um maior número de difratogramas para comparação de resultados. As fases foram identificadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do JCPDS - "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" através do software X'Pert HighScore Plus, e essas cartas fornecem as distâncias interplanares (d), o ângulo ( $2\theta$ ) de difração, a intensidade de reflexão (I) e os índices de Miller (h k l) de cada pico difratado do material.

A Equação 3 abaixo fornece a Lei de Bragg [69]:

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (3)$$

Onde:

$n = n^\circ$  inteiro;

$\lambda =$  comprimento de onda da radiação incidente;

$d =$  distância entre planos atômicos;

$\theta =$  ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

Com auxílio da técnica de DRX, foi possível calcular a fração volumétrica de austenita proveniente dos diferentes tratamentos térmicos efetuados. Neste método de intensidade relativa, que envolve os picos principais (que se referem a 100%) das fases austenita e martensita, considera-se que o material analisado não possui efeito de texturização (plano preferencial de crescimento cristalino). As Equações 4 e 5 abaixo se referem a este método de análise semi-quantitativa [17] e citado por [70, 19]:

$$V_{\gamma} + V_{\alpha'} = 1 \quad (4)$$

$$V_{\gamma} = (1,4 I_{\gamma} / [I_{\alpha'} + 1,4 I_{\gamma}]) \quad (5)$$

Onde:

$V_{\gamma}$  = Volume de fração de austenita;

$V_{\alpha'}$  = Volume de fração de martensita;

$I_{\gamma}$  = Intensidade relativa de 100% da austenita  $\gamma$ -Fe (111);

$I_{\alpha'}$  = Intensidade relativa de 100% da martensita  $\alpha'$ -Fe (110).

Para determinação deste volume de austenita simplificações foram realizadas de forma que se considera a inexistência de carbonetos, e a presença apenas das fases austenita e martensita na microestrutura, e mede-se somente a intensidade dos picos difratados referentes aos planos  $\gamma(111)$  e  $\alpha'(110)$ .

A propriedade mecânica de dureza na escala Vickers (HV) foi determinada através de medidas de indentações realizadas na superfície de cada amostra submetida à têmpera e revenido. Com o objetivo de verificar o efeito das fases austenita e martensita no material de estudo, a carga escolhida foi de 500 gf ( $\approx 4,903$  N), e o tempo de aplicação da força foi de 15 segundos. Com uma carga elevada, a área de penetração do indentador é maior, sendo possível verificar o efeito simultâneo da matriz martensítica e a austenita dispersa como segunda fase na microestrutura do aço CA6-NM. Foram realizadas nove medições por superfície, no formato de uma matriz retangular 3X3, e a distância entre cada indentação foi de 1 mm com o objetivo de obter um valor médio de microdureza.

Além de análises de microdureza, as amostras foram submetidas à técnica de nanoindentação para determinação das propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade (E). O equipamento utilizado nas medições foi um Nano Indenter XP da marca MTS Systems, com uma carga de 40 gf ( $\approx 400$  mN) e 12 carregamentos por indentação efetuada, tendo sido efetuada uma matriz retangular 5X5 e distância de 100  $\mu$ m entre as nanoindentações. Nesta técnica o indentador foi do tipo piramidal, conhecido como "Berkovich".

### 3.3 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DO AÇO CA6-NM

Depois de efetuado os tratamentos térmicos e caracterizações do material, as amostras foram submetidas ao processo de nitretação por plasma. Este processo foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP), Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

O reator de plasma é uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com dimensões de 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro, e entre as tampas e o cilindro, a vedação é realizada com anéis de silicone. Quando da aplicação da descarga elétrica, é possível visualizar como esta o comportamento do plasma por uma janela que se encontra na tampa superior do reator. O sistema é evacuado através da utilização de uma bomba mecânica da marca Edwards, de tal forma que a pressão é da ordem de  $10^{-2}$  Torr (1,33 Pa), e o controle dessa pressão da câmara é medido por meio da utilização de um manômetro capacitivo da marca Edwards da série 600 que tem intervalo de medição entre 0–100 Torr (0 a  $1,33 \times 10^4$  Pa), e o ajuste é efetuado com uma válvula manual, e a leitura da pressão é realizada através de um display digital Edwards. Na Figura 13 é apresentado um esquema do sistema de processamento de materiais por plasma que foi adaptado a partir da tese de mestrado de Scheuer [71].

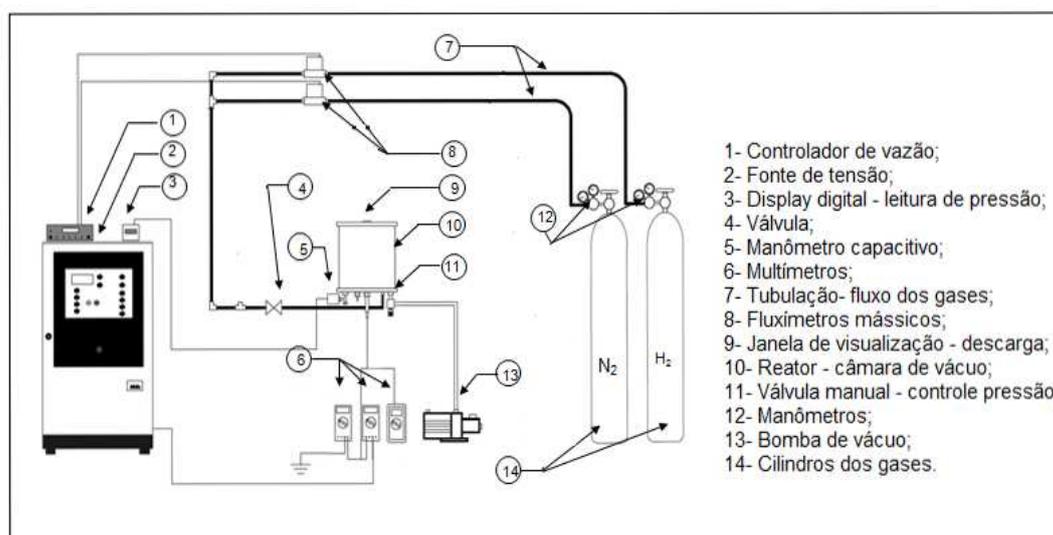


Figura 13. Esquema do reator de plasma para nitretação do aço CA6-NM. Adaptado da Tese de Cristiano José Scheuer [71].

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

A alimentação dos gases utilizados foi feita por meio dos cilindros dos gases de Hidrogênio e Nitrogênio ultra-puros (pureza de 99,999%), com os reguladores de pressão das garrafas ajustado em  $3 \text{ kgf cm}^{-2}$ .

A fonte utilizada no reator para gerar a descarga elétrica é de tensão pulsada com frequência de 4,2 kHz que fornece ao sistema determinados valores de pulsos com tempo de duração ( $t_{\text{on}}$ ) e tempos de repetição ( $t_{\text{off}}$ ). O período de pulso ( $t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$ ) é de 240  $\mu\text{s}$  e o valor de  $t_{\text{on}}$  pode variar de 10 até 230  $\mu\text{s}$ , de tal forma que quanto maior o tempo de pulso ligado maior é a energia fornecida ao sistema e, conseqüentemente, maior é a temperatura de tratamento. O  $t_{\text{on}}$  está indiretamente associado à potência fornecida pela fonte, e a tensão de pico (pulso) pode ser variada entre 400 e 700 V.

A medição dos parâmetros da descarga foi obtida por multímetros marca Minipa modelo ET2045 e ET2700 (medindo, nessa ordem, tensão e corrente). Para medir a temperatura foi utilizado um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço AISI 310 e isolamento cerâmico. O erro máximo destes termopares, na faixa de medição de 0 a 1260 °C é de  $\pm 0,75\%$ . Os valores de temperatura do termopar foram obtidos através de multímetro marca Minipa modelo ET2700, de tal forma que por meio dos valores medidos de voltagem foi possível aplicar uma interpolação para obtenção dos valores de temperatura, através da utilização de uma tabela de correlação de termopares tipo K (temperatura em função da força eletromotriz).

Com objetivo de realizar a nitretação por plasma de 6 amostras por série de tratamento, foi confeccionado um suporte em aço AISI 410 de diâmetro 32 mm, e na face lateral deste "cilindro" foram dispostos varetas de eletrodo de solda em aço AISI 308L com comprimento 30 mm e diâmetro de 2 mm com

profundidade de 10 mm à partir da face lateral e em direção ao centro do suporte para o encaixe das amostras. Estas “varetas” foram dispostas com uma distância de  $60^\circ$  entre si. O suporte atuou como cátodo da descarga elétrica, e o termopar presente neste cátodo ficou posicionado a uma profundidade de 10 mm em relação à base central do porta-amostras. A Figura 14 apresenta este esquema de nitretação simultânea de seis amostras.

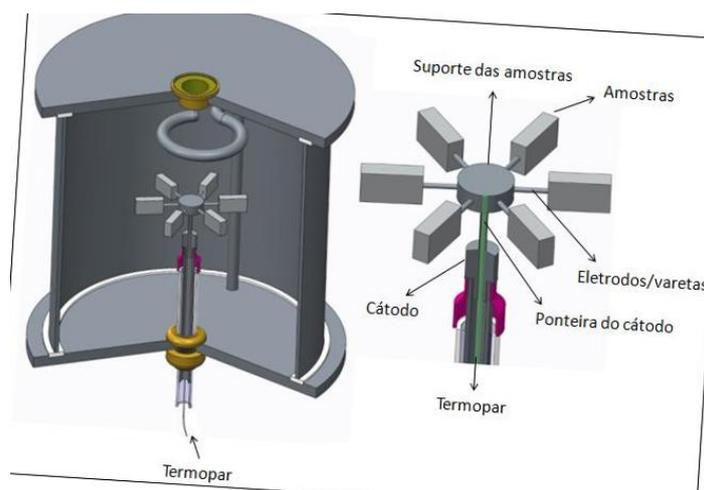


Figura 14. Representação esquemática da câmara de vácuo e do suporte das amostras utilizado no processo de nitretação.

Neste sistema da Figura 14, foram tomadas as devidas precauções para evitar o fenômeno do cátodo oco e de coluna positiva durante o regime de descarga anormal. Com objetivo de avaliar o gradiente de temperatura entre o suporte e as amostras, um termopar do (tipo K) foi colocado na face inferior de uma dessas amostras com profundidade de 12 mm. O gradiente de temperatura entre ambos foi de  $20^\circ\text{C}$ , e se manteve para todas condições de estudo.

Os tratamentos por plasma foram efetuados nas duas séries de revenimento, no qual os parâmetros do processo de nitretação foram fixos, sendo os seguintes:

- Temperatura:  $350^\circ\text{C}$ ;
- Tempo: 24 horas;
- Mistura gasosa:  $5\% \text{N}_2 + 95\% \text{H}_2$ ;
- Pressão de trabalho: 3 Torr;

- Fluxo de renovação dos gases: 300 sccm;
- Tensão aplicada: 700 V.

A Tabela 4 apresenta as amostras que foram nitretadas depois de efetuado o tratamento térmico em cada uma das séries.

Tabela 4. Nitretação por plasma do aço CA6-NM em função das séries adotadas no tratamento térmico.

Tratamento de nitretação por plasma	
1° Nitretação/Série1	2° Nitretação/Série2
Temperada	Temperada
Revenida 555 °C - 10 h	Revenida 620 °C - 1 h
Revenida 585 °C - 10 h	Revenida 620 °C - 5 h
Revenida 620 °C - 10 h	Revenida 620 °C - 10 h
Revenida 650 °C - 10 h	Revenida 620 °C - 20 h
Revenida 680 °C - 10 h	Revenida 620 °C - 40 h

Antes do processo de nitretação propriamente dito, alguns procedimentos foram realizados para tentar diminuir os problemas de contaminação na câmara pela presença de gases não desejados durante a realização do plasma. Os quais foram:

- Limpeza das amostras através de banho em ultrassom imerso em álcool absoluto por 10 minutos, e posterior secagem do aço CA6-NM;
- Limpeza dos aparatos do reator, como cerâmicas, blindagens metálicas e a própria parede do reator;
- Quando já efetuado os dois itens cima, e a montagem das amostras dentro do reator foi finalizada, o sistema foi submetido a três processos de degasagem, seguidos de fluxo de H<sub>2</sub> até uma pressão de 8 Torr e evacuado até aproximadamente 10<sup>-2</sup> Torr;
- Por fim, antes do início da nitretação, foi realizada uma limpeza no reator por um período de 30 minutos na temperatura de 300 °C sob descarga elétrica apenas de H<sub>2</sub>, com objetivo de retirar qualquer contaminante que possa estar adsorvido nas paredes do reator, blindagens, procurando-se remover o filme passivo de óxido de cromo do aço CA6-

NM e tornar a superfície metálica ativa para tratamento devido bombardeamento de espécies rápidas presentes na descarga.

A Figura 15 demonstra o ciclo adotado nos dois procedimentos de nitretação por plasma.

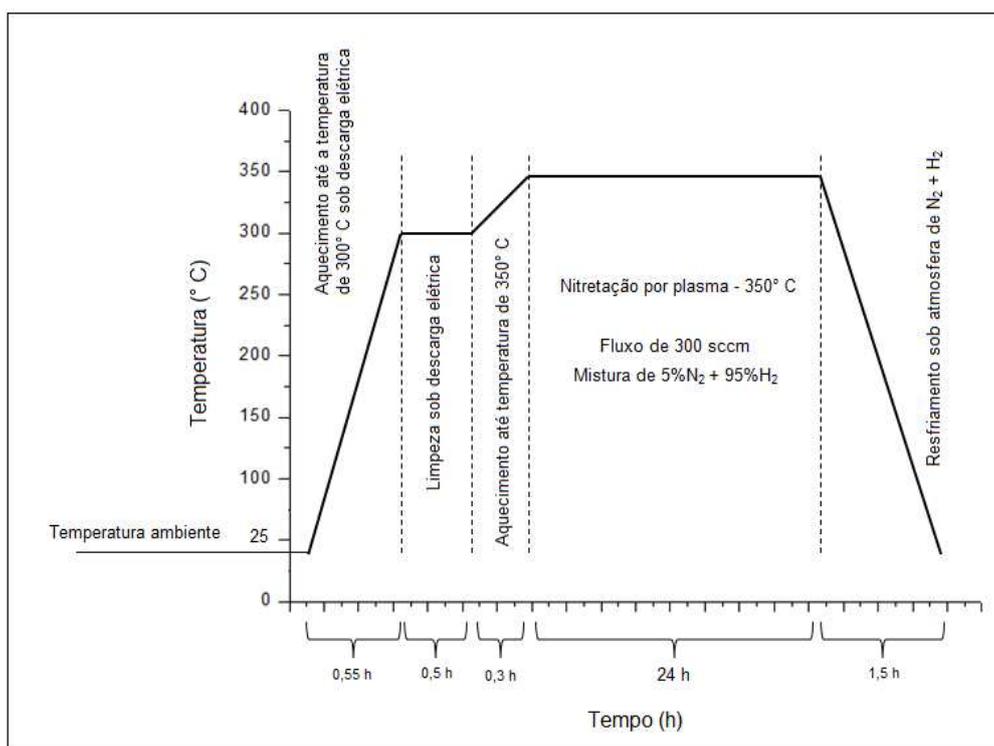


Figura 15. Processo de nitretação adotado neste estudo.

### 3.3.1 Caracterização das amostras após tratamento termoquímico

Depois de realizado os tratamentos assistidos por plasma, as amostras foram submetidas a diferentes técnicas de caracterizações com o objetivo de determinar as fases formadas durante a nitretação, verificar o efeito do nitrogênio introduzido na superfície do aço como elemento austenitizante, e a dureza proporcionada por diferentes fases expandidas e nitretos de ferro na camada nitretada. As técnicas adotadas foram a difratometria de raios-X (DRX), medidas de micro e nanodurezas de topo/superfície, microscopias óptica (MO) para verificar espessura da camada e eletrônica de varredura (MEV) com sistema acoplado de EDS para verificar o perfil de profundidade da difusão do nitrogênio a partir da superfície do aço e também para confirmar

a espessura da camada nitretada. Os equipamentos empregados nesta etapa de caracterização foram os mesmos utilizados na caracterização do tratamento térmico.

A difratometria de raios-X (DRX) foi empregada para identificar as fases presentes na superfície nitretada do aço CA6-NM, e como utilizada nas amostras temperadas e revenidas seguiu a configuração Bragg-Brentano. O intervalo de varredura foi entre 30-120° e entre 35-55°, e velocidade de varredura de 0,15 e 0,1°/min, respectivamente. As fases foram determinadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do JCPDS - "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" através do software X'Pert HighScore Plus.

Nas medidas de microdurezas de topo a carga empregada nas indentações foi de 25 gf ( $\approx 245,2$  mN), devido objetivo de eliminar o efeito do substrato nas medições. Como a força empregada nas impressões é menor, o efeito da camada superficial é maior, aproximando esses valores da dureza real da camada nitretada. Foi realizado uma matriz retangular 3X3 proporcionando nove medidas de indentações, e a distância entre essas impressões foi de 1 mm. Portanto, foi obtido a microdureza média de cada amostra.

Medidas de nanodureza de topo foram efetuadas para confirmar os resultados obtidos pela técnica de microdureza, e também para obter o módulo de elasticidade (E) de cada amostra. Foi empregado uma carga de 40 gf ( $\approx 400$  mN) e 12 carregamentos, tendo sido realizado 25 indentações à partir de uma matriz retangular 5X5 e distância entre impressões de 100  $\mu\text{m}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA - PRIMA

Antes da primeira etapa deste trabalho, que foi a realização dos tratamentos térmicos no aço CA6-NM, o material foi caracterizado como fornecido. A Tabela 5 fornece a composição química do aço CA6-NM em porcentagem de peso na liga, que foi obtido através da técnica de fluorescência de raios-x. Os resultados de FRX estão de acordo com a norma ASTM A743/A743M/95 (valor nominal) [30].

Tabela 5. Valores especificados da composição química para o aço CA6-NM comparados aos valores obtidos para a amostra ensaiada.

ASTM CA6-NM	C (máx.)	Mn (máx.)	Si (máx.)	Cr	Ni	Mo	P (máx.)	S (máx.)
Valor nominal (%Wt)	0,06	1,00	1,00	11,5-14,0	3,5-4,5	0,4-1,0	0,04	0,03
Valor determinado - amostra (%Wt)	-	0,9	0,3	12,2	4,0	0,4	0,03	0,02

A microestrutura do material como recebido à partir de uma pá de turbina é apresentada na Figura 16. É possível verificar a presença da matriz martensítica. A dureza média obtida foi de  $310 \pm 5 \text{ HV}_{0,5}$ .

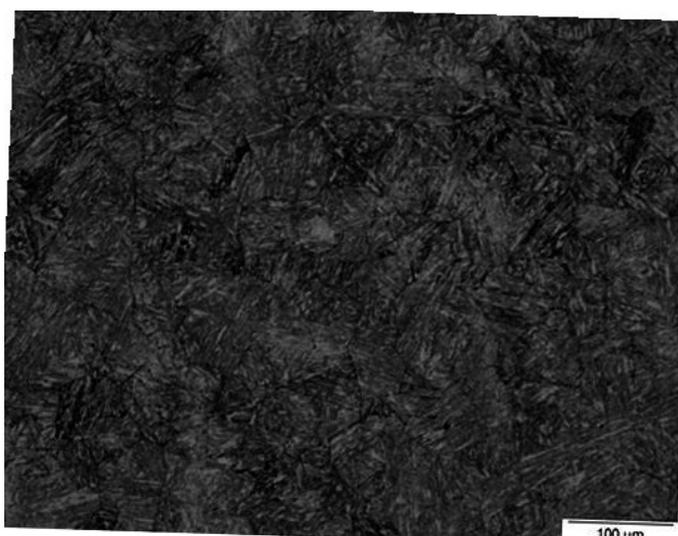


Figura 16. Microestrutura do aço como fornecido. Reagente Vilella, 200X.

Na Figura 17 é apresentado o difratograma do material no estado como fornecido. Foi verificado através da análise destes espectros de difração que o aço CA6-NM apresenta as fases martensita ( $\alpha'$ ) e austenita ( $\gamma$ ) na microestrutura, com preferência para fase martensítica, considerando-se a relação de intensidade dos picos principais de ambas as fases.

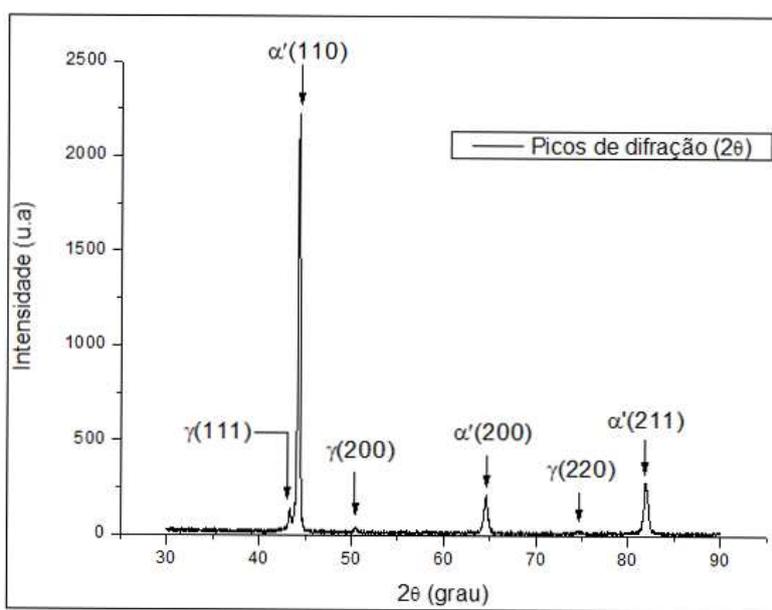


Figura 17. DRX do material no estado como fornecido.

Utilizando as Equações 4 e 5 e os picos de difração que representam 100% das fases austenita e martensita (Figura 17), foi possível obter um valor de aproximadamente 8% de austenita no aço CA6-NM fornecido.

Após a caracterização do material como fornecido, as amostras foram submetidas aos tratamentos térmicos e termoquímicos, de maneira que os resultados obtidos serão apresentados em duas Séries de caracterizações de amostras.

- A primeira Série que se refere ao estudo da temperatura de revenimento e, posterior processo de nitretação assistido por plasma.
- A segunda Série que diz respeito ao estudo do tempo de revenimento e, posterior processo de nitretação assistido por plasma.

## 4.2) Série1 - Temperatura de Revenimento

### 4.2.1 Tratamento térmico

#### 4.2.1.1 Análise metalográfica

As micrografias referentes a cada um dos tratamentos térmicos realizados no aço CA6-NM são apresentadas na Figura 18. É possível verificar a matriz martensítica em todas condições, porém, a fase austenita que pode estar presente na microestrutura do aço em estudo não foi identificada nestas imagens. Este resultado está de acordo com [29] que relata que a austenita não pode ser identificada no aço CA6-NM quando da utilização da técnica de microscopia óptica.



(a) Temperada

(b) 555 °C

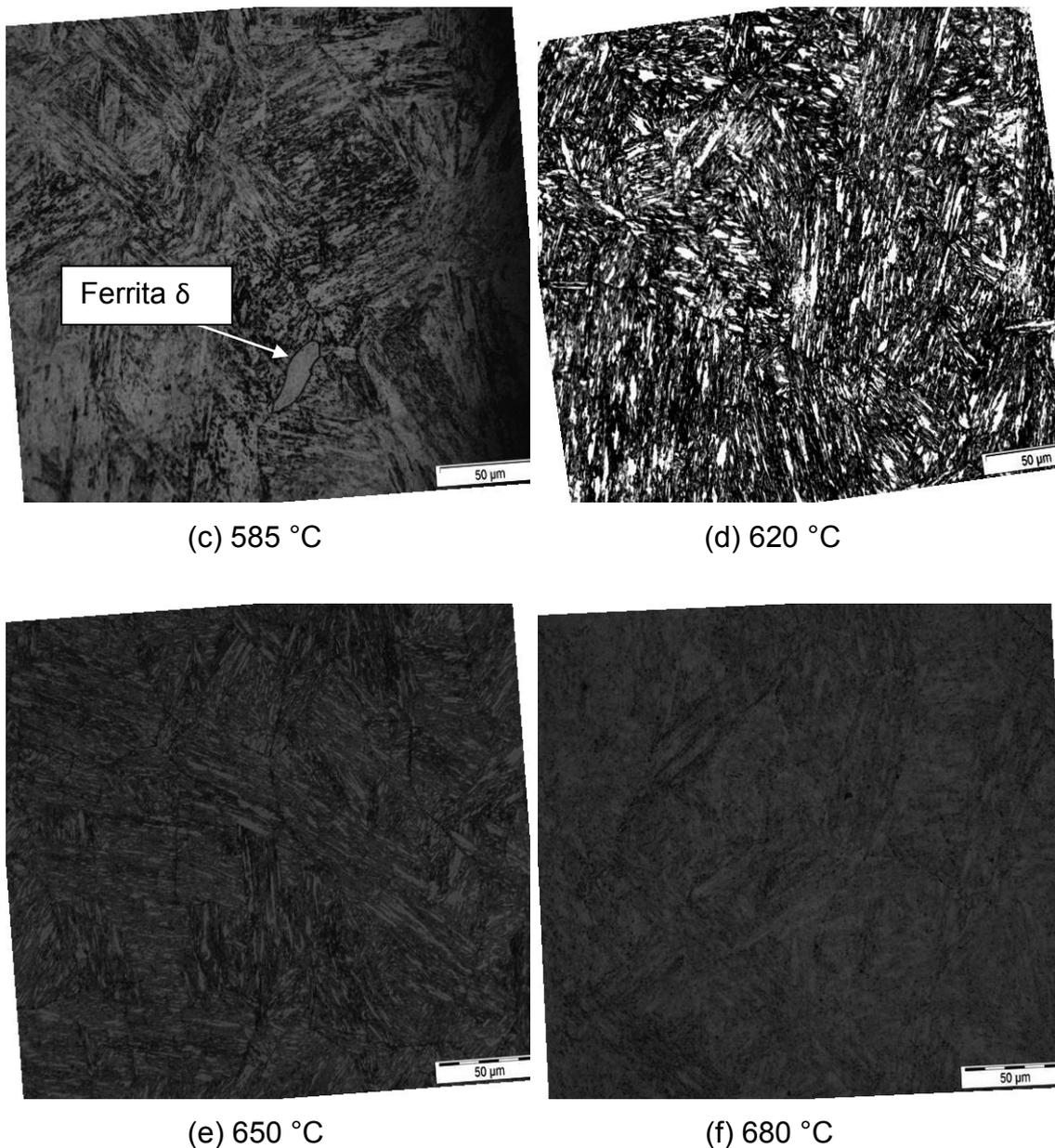
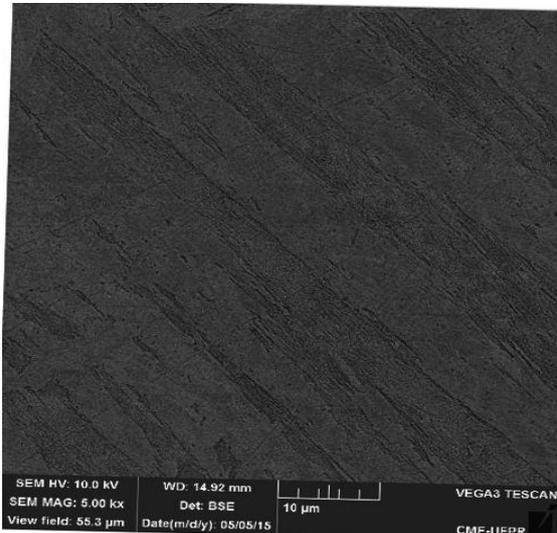


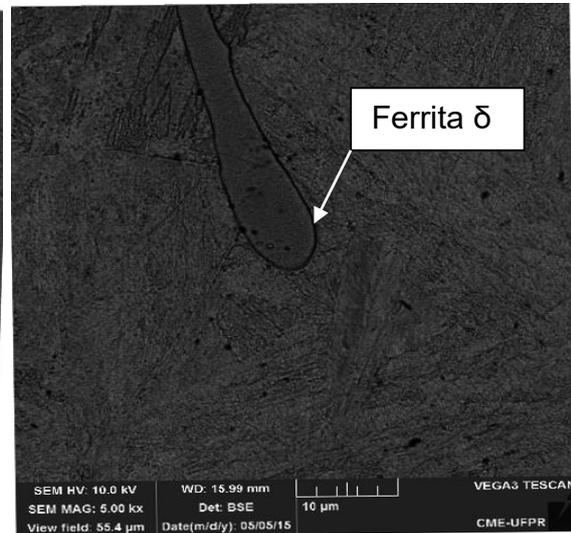
Figura 18. Microestruturas do aço CA6-NM, a) Temperada; b) 555 °C; c) 585 °C; d) 620 °C; e) 650 °C; (f) 680 °C obtidas após tratamento térmico. Série1, Reagente Vilella, 500X.

Uma das características da fase martensita ( $\text{Fe-}\alpha'$ ) presente nas microestruturas da Figura 18 [a-f] é sua morfologia que apresenta aspecto de “ripas”, e que foi relatado por [32] como efeito do baixo teor de carbono no aço que proporciona uma microestrutura padrão. No apêndice (A1) são apresentados os estudos detalhados da microestrutura original do aço, procurando-se discutir a ocorrência de ferrita ( $\delta$ ) nas amostras aqui estudadas.

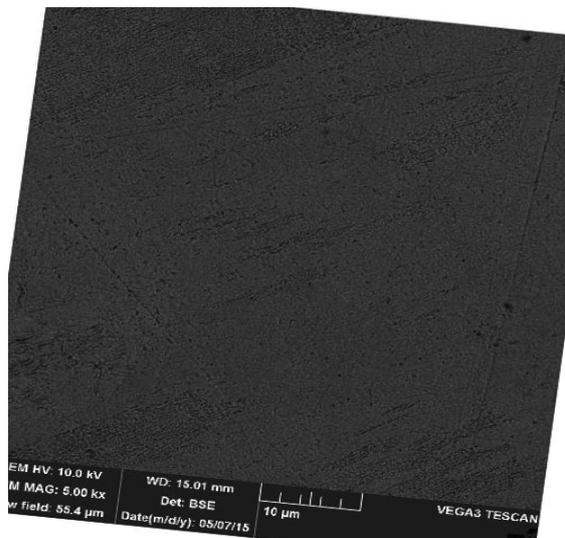
A Figura 19 apresenta as micrografias feitas através da técnica de MEV das condições de tratamento térmico do aço CA6-NM no estado como temperado e revenido.



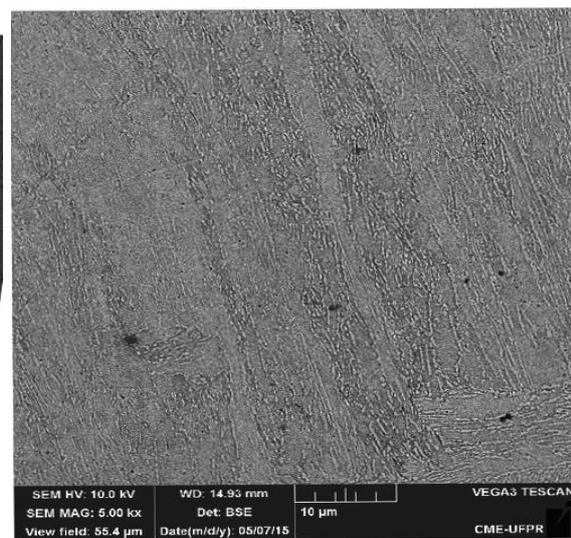
(a) Temperada



(b) 555 °C



(c) 585 °C



(d) 620 °C

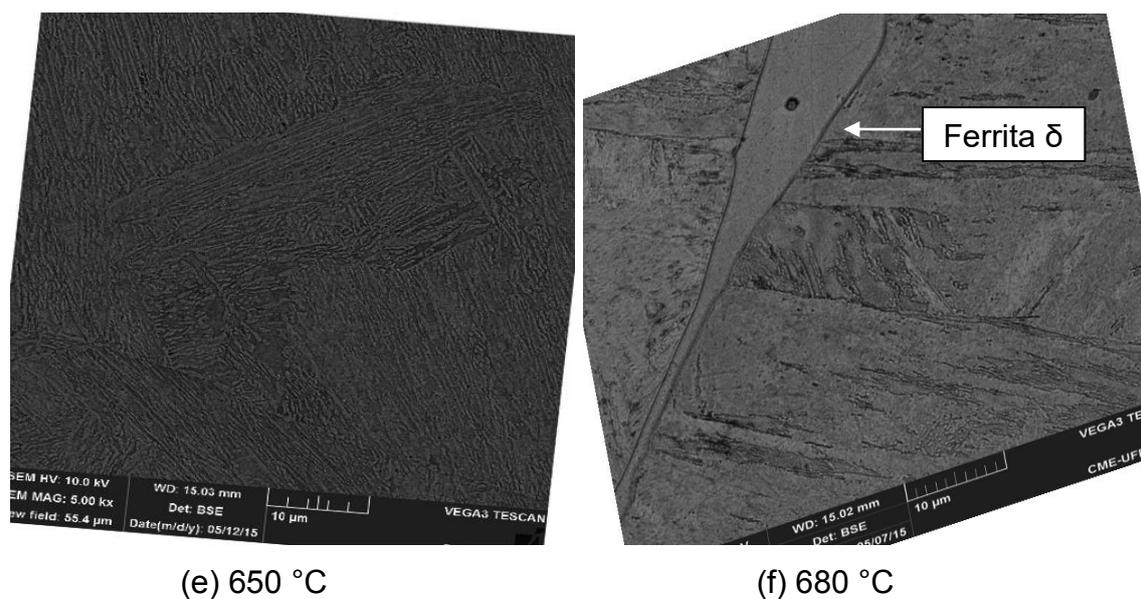


Figura 19. MEV de superfície, a) Temperada; b) 555 °C; c) 585 °C; d) 620 °C; e) 650 °C; f) 680 °C obtidas nas condições de tratamento térmico. Série1, Reagente Vilella, 5000X.

Nas micrografias apresentadas na Figura 19 [a-f] é possível verificar a matriz martensítica. E aplicando a técnica de análise química por (EDS) não foi verificado a distinção entre as fases martensita e austenita, quando da presença das duas estruturas cristalinas no material. Nesta técnica utilizada não ocorreu uma distinção clara do principal elemento formador da austenita, o níquel nas áreas analisadas. Nas condições de revenimento a 555 e 680 °C, foi possível identificar a presença de ferrita delta ( $\delta$ ) nas microestruturas.

#### 4.2.1.2 Análise das fases formadas por DRX

Com o objetivo de verificar as fases presentes em cada uma das condições de tratamento térmico, as amostras do aço ASTM CA6-NM foram analisadas pela difratometria de raios-x (DRX). As fases foram identificadas com as seguintes cartas de análises de picos de difração ( $2\theta$ ) no material:

- Carta JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 34 - 0396: representa a fase martensítica ( $\text{Fe-}\alpha'$ ), com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado;

- Carta JCPDS 33 - 0397: representa a fase austenítica (Fe- $\gamma$ ), de estrutura cristalina cúbica de face centrada.

A Figura 20 apresenta os difratogramas das condições de estudo do tratamento térmico do aço entre 30-120°.

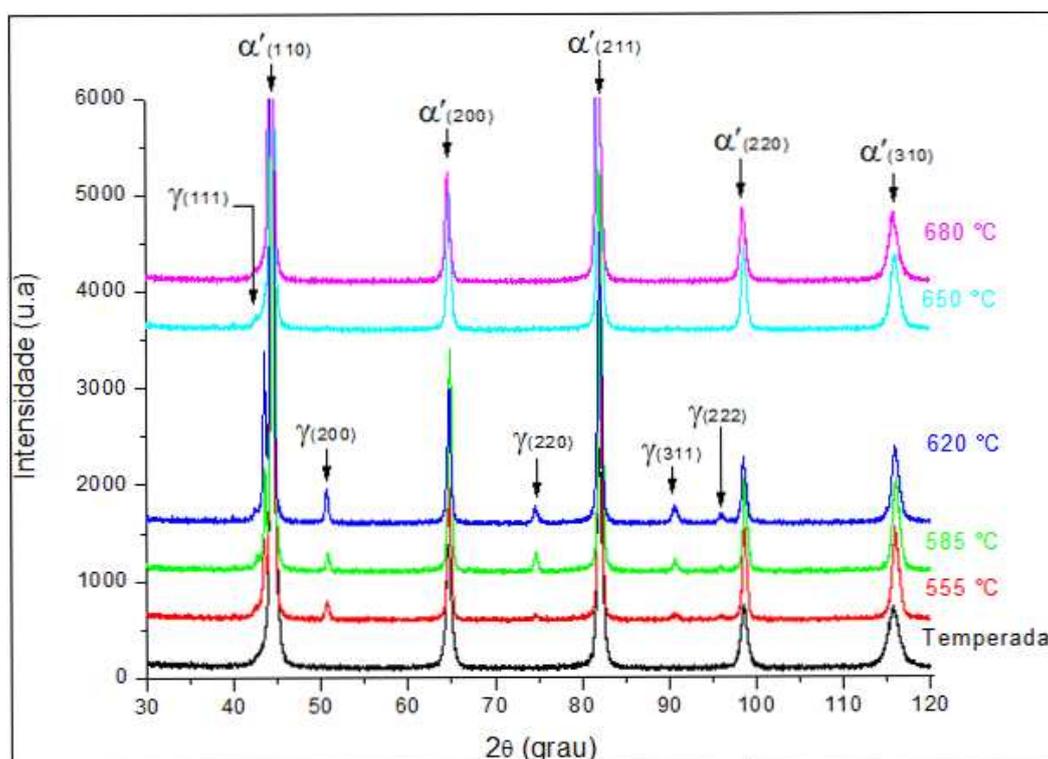


Figura 20. DRX referente a cada condição de tratamento térmico da Série1 do aço CA6-NM.

$\gamma$ =austenita;  $\alpha'$ =martensita.

Os resultados da Figura 20 são apresentados em detalhe para uma faixa de ângulos ( $2\theta$ ) restrito entre 40-55°, visando facilitar o entendimento dos resultados aqui obtidos. A Figura 21 apresenta estes difratogramas restritos das condições de tratamento térmico da Série1.

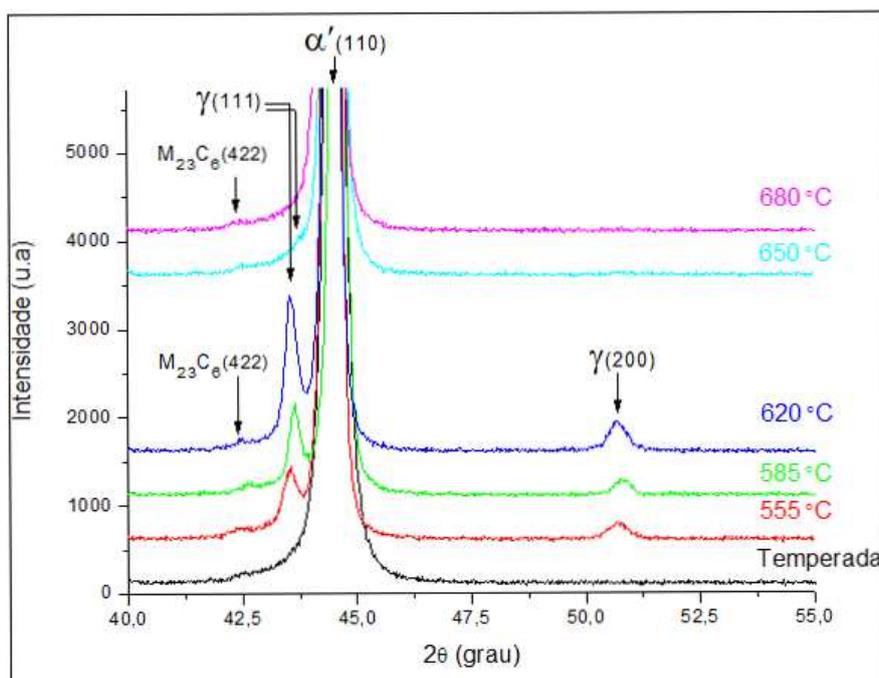


Figura 21. DRX com ângulo de varredura restrito entre 40-55° da condição de tratamento térmico da Série1 do aço CA6-NM.  
M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>=Carboneto.

Analisando as Figuras 20 e 21, é possível verificar que na condição temperada a austenita retida não está presente no material, e apenas os picos referentes a fase martensita foram identificados, de tal forma que pressupõe que o efeito dos elementos de liga no aço em estudo não foi suficiente para deslocar as linha Ms e Mf de início e fim de transformação martensítica para temperaturas menores. Este resultado está de acordo com [36, 37], que relaciona a presença da austenita do tipo A<sub>1</sub> com o efeito dos elementos de liga nas temperaturas Ms e Mf. De acordo com [1], a microestrutura do aço CA6-NM após processo de têmpera pode consistir 100% da fase martensítica.

Nas Figuras 20 e 21, considerando as condições revenidas de 555, 585 e 620 °C foi possível identificar os picos da matriz martensítica bem como da austenita formada durante revenimento de 10 h. Essas temperaturas entre 555-620 °C estão provavelmente acima da temperatura (Ac<sub>1</sub>) de início do campo bifásico (γ + α), e com o aumento de temperatura até 620 °C o coeficiente de difusão (D) dos elementos austenitizantes como C, Mn e Ni na microestrutura também aumenta de maneira significativa, sendo fundamental para formar uma quantidade maior de austenita, e que foi mencionado por [36, 37]. Essa

transformação da martensita para austenita durante revenimento foi relatada por [43] como o fenômeno de partição do níquel para a austenita que decresce a temperatura ( $Ac_1$ ) e que estabiliza a estrutura CFC à temperatura ambiente, e de acordo com [45] o crescimento da austenita é por meio da difusão do níquel na microestrutura do aço CA6-NM.

Nas Figuras 20 e 21 também foi possível verificar que acima da condição de temperatura de revenido de 620 °C ocorreram processos difusivos na microestrutura que acarretaram a dissolução da austenita e formação da martensita. Isto foi devido a proximidade da temperatura ( $Ac_3$ ) de fim do campo bifásico ( $\gamma + \alpha$ ), onde os elementos que enriquecem a fase austenítica são difundidos para a martensita circundante para iniciar o processo de re-solubilização da liga, e que foi mencionado por [36, 37]. Deve-se lembrar que com uma maior temperatura de revenimento a ductilidade da martensita aumenta, e a austenita remanescente pode ser expandida resultando na transformação da mesma em martensita.

Analisando mais detalhadamente os difratogramas da Figura 21, é possível observar que o pico de intensidade principal da fase austenita ( $2\theta \approx 43,5^\circ$ ) aumenta entre 555 e 620 °C. Na temperatura de 620 °C foi possível formar uma maior quantidade de austenita, que está muito próximo com a temperatura citada por [28]. Acima deste pico de intensidade obtido na temperatura de 620 °C, a austenita começa a se tornar instável, de forma que após resfriamento ao ar do processo de revenimento o aço CA6-NM sofre um fenômeno de re-têmpera e forma uma nova martensita, e que está de acordo com o que foi relatado por [28]. Vale ressaltar que os difratogramas das amostras revenidas a 650 e 680 °C são muito semelhantes a condição temperada, e isto é um forte indício do início do processo de re-solubilização da liga.

Foi verificado também, observando a Figura 21, a presença do pico de difração ( $2\theta \approx 42,5^\circ$ ) que pode representar o carboneto do tipo  $M_{23}C_6$ . No entanto, não é possível afirmar que tenha sido obtido este carboneto na microestrutura do aço e, isto é devido a dificuldade de confirmar a existência de uma fase através da utilização da técnica de (DRX) com apenas um plano atômico de reflexão. Este pico de baixa intensidade ( $2\theta \approx 42,5^\circ$ ) foi observado

em todas as condições de tratamento térmico, de maneira que a presença deste carboneto pode estar relacionado com tempo utilizado tanto na austenitização como revenimento da liga. Durante processo difusivo de solubilização do aço CA6-NM no campo austenítico, é possível que o tempo de 0,5 horas tenha sido insuficiente para promover completa dissolução dos carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ . Por outro lado, o tempo prolongado de revenimento (10 horas) pode ter sido suficiente para promover o processo difusivo de elementos substitucionais na rede cristalina do ferro, de maneira que a formação do carboneto pode ter ocorrido.

#### 4.2.1.3 Análise de dureza e conteúdo de austenita em função do tratamento térmico realizado

Medidas de microdurezas de topo em cada uma das condições de tratamento térmico demonstram o efeito da austenita formada na microestrutura do aço CA6-NM. Na condição temperada o valor obtido foi de  $392 \pm 5 \text{ HV}_{0.5}$  (temperatura de referência de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), que está de acordo com o valor apresentado pelos aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM) no estado temperado, pelo fato do baixo teor de carbono em solução sólida na martensita tetragonal de corpo centrado (TCC). Quando do revenimento entre  $555$  e  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ , os valores medidos diminuíram devido revenido da martensita e aumento do conteúdo de austenita, porém, nas temperaturas de  $650$  e  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  processos difusivos na microestrutura acarretaram dissolução da austenita e re-solubilização da liga, de maneira que o valor medido de dureza aumentou significativamente. Na condição de revenimento a  $680 \text{ }^\circ\text{C}$ , essa propriedade apresentou valores próximos da amostra temperada, que é mais um forte indício do processo de re-solubilização da liga que acarreta a formação de nova martensita na microestrutura, e que proporciona aumento de dureza e fragilidade do material, de maneira que se faz necessário realizar um novo processo de revenimento para aumentar ductilidade do aço CA6-NM.

A Figura 22 correlaciona os valores obtidos de microdureza com o conteúdo de austenita formado durante revenimento do aço CA6-NM, que foi calculado à partir da intensidade dos picos apresentados nas Figuras 20 e 21, e utilizando as Equações 4 e 5 descritas no procedimento experimental.

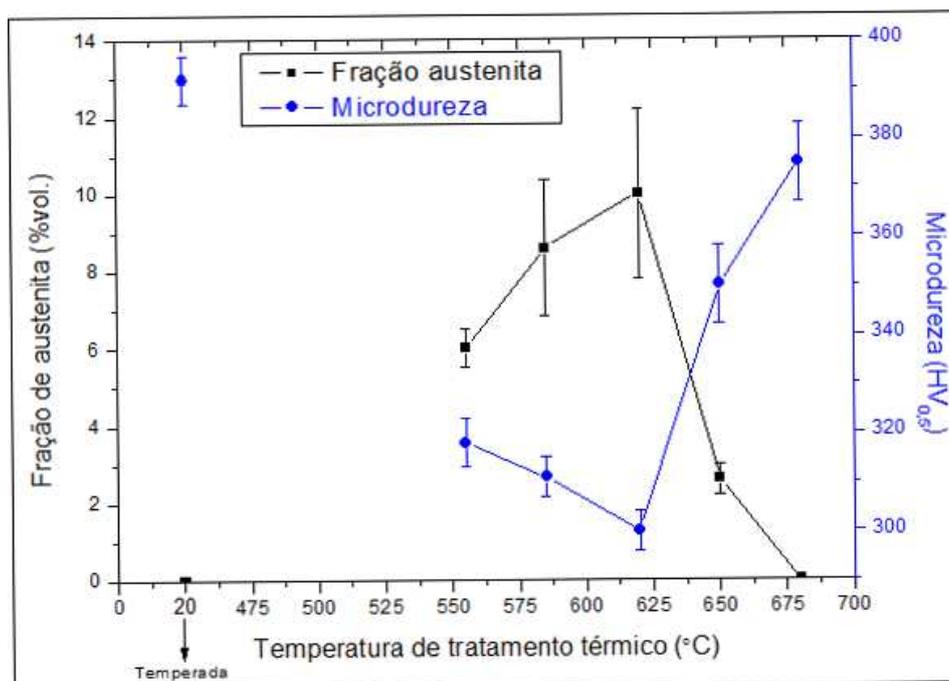


Figura 22. Microdureza de topo em função do volume de austenita formada na condição de tratamento térmico da Série1 do aço CA6-NM.

Analisando a Figura 22, é possível verificar que na condição ideal de revenimento (620 °C) a microdureza medida foi a menor de todas as condições de estudo, de tal forma que este valor de dureza pode estar relacionado com o papel dessa fase dispersa na matriz, que pode aumentar a tenacidade do material, e que foi verificado por [42, 44, 45]. Essa temperatura de 620 °C está muito próxima da temperatura ideal citada por [28], na qual o material obteve maior energia de impacto absorvida, bem como menores valores de resistência ao escoamento e de tensão de tração máxima, devido quantidade de austenita do tipo A<sub>2</sub> presente na microestrutura.

De acordo com a Figura 22, nas condições de 555 e 585 °C a quantidade de austenita formada proporcionou valores de dureza menores do que aqueles apresentados nas amostras revenidas a 650 e 680 °C. Estes resultados corroboram com a relação de que essas menores durezas obtidas devem estar relacionadas com a fase austenítica presente na microestrutura de matriz martensítica, bem como devido alívio de tensões internas da fase martensita. Nas temperaturas de 650 e 680 °C, onde o volume de austenita foi pequeno ou inexistente, ocorre aumento de dureza no material, que confirma os resultados obtidos pela técnica de difratometria, em que o aço está sendo

parcialmente re-solubilizado, devido ausência de picos referentes a austenita (ou que apresentam um único pico com intensidade muito baixa relativo ao pico de 100% de intensidade), de tal maneira que as microdurezas medidas apresentam valores próximos da condição temperada, principalmente a amostra de 680 °C. Este resultado de relação inversa entre microdureza e fração de austenita na microestrutura dos aços inoxidáveis supermartensíticos (macios) está de acordo com o que foi observado por [45].

A Tabela 6 apresenta as intensidades dos picos de 100% das fases austenita e martensita, bem como o volume de fração médio de austenita no aço CA6-NM, que foi calculado a partir das Equações 4 e 5 descritas no procedimento experimental.

Tabela 6. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita, e volume de austenita médio presente na microestrutura do aço. Série1 de tratamento térmico.

Condição	Amostra1		Amostra2		Amostra3		Vol. $\gamma$ médio(%)
	I ( $\gamma$ )	I ( $\alpha'$ )	I ( $\gamma$ )	I ( $\alpha'$ )	I ( $\gamma$ )	I ( $\alpha'$ )	
Temperada	-	-	-	17492	-	31760	0
555 °C	368	7184	814	19602	944	21428	6 ± 0,5
585 °C	1536	23232	1500	17374	1164	23488	8,6 ± 1,75
620 °C	628	8200	962	16766	1884	18032	10 ± 2,2
650 °C	-	-	470	20996	368	22710	2,6 ± 0,4
680 °C	-	-	-	16506	-	19838	0

I( $\gamma$ )=Intensidade austenita; I( $\alpha'$ )=Intensidade martensita; Amostra1 das condições temperada, 650 e 680 °C o DRX não foi realizado.

Com objetivo de comparar os resultados aqui obtidos com os de [28], que utilizou um aço CA6-NM de composição química diferente do estabelecido pela norma ASTM A743-743M/95, foi realizado mais dois tratamentos térmicos de revenimento nas temperaturas de 525 e 635 °C por um período de 10 horas. O revenimento foi realizado para possibilitar a identificação do início de nucleação e crescimento da fase, bem como para determinar a temperatura de início dos processos difusivos que acarretam dissolução completa dessa austenita para o aço aqui utilizado neste trabalho. A Figura 23 fornece os difratogramas das amostras de 525 e 635 °C.

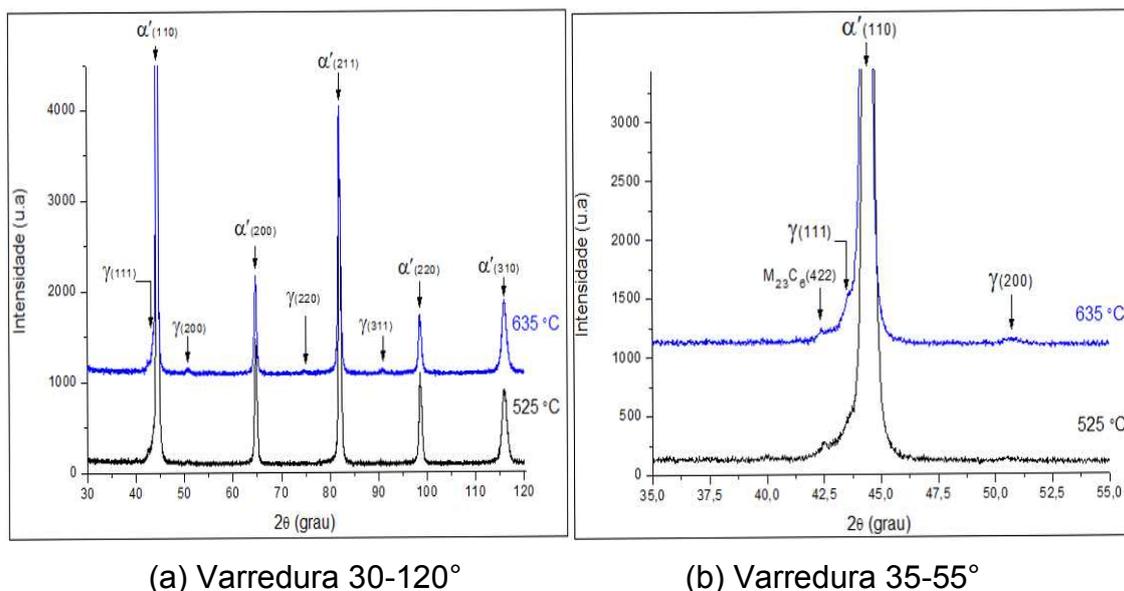


Figura 23. DRX referente as amostras revenidas a 525 e 635 °C da Série1, (a) Varredura 30-120°; (b) Varredura 35-55°.

$M_{23}C_6$ =Carboneto.

Com base nos difratogramas apresentados na Figura 23 [a-b], é possível observar que na condição de 525 °C dois picos de austenita de pequena intensidade começam a ser formados, em ( $2\theta$ ) de aproximadamente 43,5 e 50,7°, respectivamente, e que pode ter sido a temperatura de revenimento de início de transformação austenítica para este aço CA6-NM de estudo. Quando aplicada a temperatura de 635 °C, o material apresentou os picos de difração referentes à austenita com muito baixa intensidade, que indica o início dos processos difusivos que causam a dissolução da austenita e formação da martensita à partir de uma temperatura de revenimento imediatamente acima de 620 °C. Foi verificado também na Figura 23 [b] o pico de reflexão ( $2\theta \approx 42,5^\circ$ ) que pode se referir ao carboneto do tipo  $M_{23}C_6$ .

A Figura 24 apresenta o volume e a estabilidade da austenita formada na microestrutura em função da temperatura de revenimento da Série1, tendo sido inserido nesses resultados as temperaturas de 525 e 635 °C.

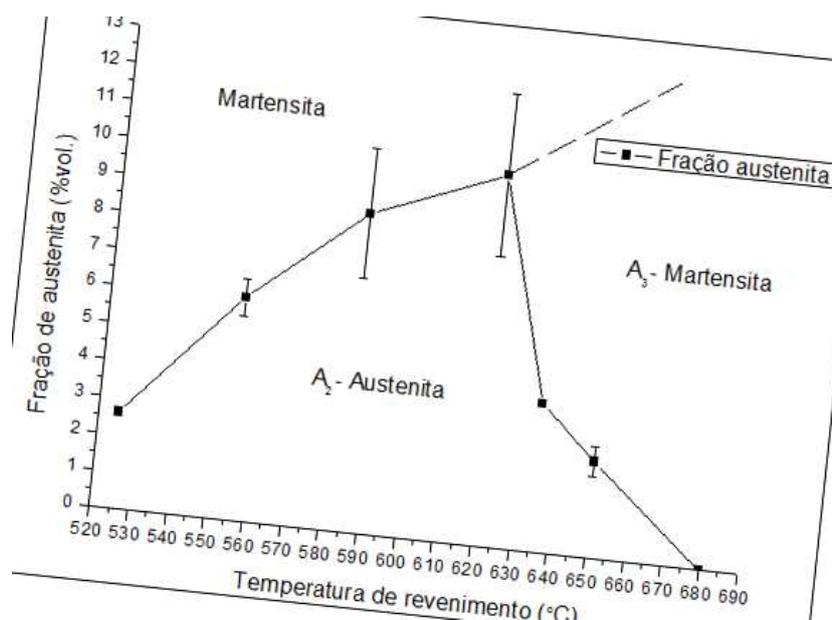


Figura 24. Estágios de formação da austenita em função da temperatura de revenimento do aço CA6-NM aplicado neste estudo. Tratamento térmico da Série1.

A<sub>2</sub> - austenita; A<sub>3</sub> - austenita instável.

Comparando a Figura 24 com o apresentado por [28], os resultados sugerem que a austenita retida do tipo A<sub>1</sub> da têmpera não está presente na microestrutura do aço CA6-NM aqui estudado. Neste caso, o efeito dos elementos de liga na composição química do material exerce grande influência na presença desta austenita retida. No aço analisado por [28], as concentrações dos elementos níquel e molibdênio apresentam valores acima do determinado pela norma ASTM A743-743M, de tal forma que o efeito de deslocar a Ms para temperaturas menores pode ser mais significativo do que o apresentado no aço CA6-NM deste estudo. Este fato pode ser mais agravado se o teor de carbono da liga for considerado. Como a norma ASTM prevê um conteúdo máximo de 0,06% de carbono, flutuações neste parâmetro podem ser importantes. Portanto, a composição química deste aço, que está de acordo com a norma, parece não ter sido suficiente para proporcionar a presença de austenita do tipo A<sub>1</sub> à temperatura ambiente. Realizando o cálculo da temperatura Ms com base na Equação 1 apresentada na revisão bibliográfica [16], que leva em conta a composição química do aço, foi observado que a temperatura Ms do aço CA6-NM analisado por [28] é de aproximadamente 129 °C e, por outro lado, do aço CA6-NM empregado neste estudo é em torno de 208 °C (considerando teor máximo de carbono na liga de 0,06%). Este

resultado confirma a premissa do efeito da composição química na presença da austenita do tipo A<sub>1</sub>, de maneira que essa diferença de 79 °C nas duas temperaturas (Ms) pode ter sido determinante para austenita retida estar presente na microestrutura.

Quando aplicado o revenimento do material, a formação da austenita do tipo A<sub>2</sub> em ambos os aços CA6-NM comparados apresentam similaridades com relação as temperaturas usadas. De acordo com [28], essa formação inicia-se em aproximadamente 570 °C e atinge seu ápice em 615 °C. Na Figura 24, a 525 °C é possível verificar a presença desta fase, e entre 555-620 °C é nítido o seu crescimento na microestrutura até atingir seu valor máximo em 620 °C. O interessante é notar que até o conteúdo de austenita do tipo A<sub>2</sub> máximo está de acordo com o citado por [29] em função do teor de níquel presente na composição química do material. Por exemplo, baseado neste CA6-NM da pesquisa que possui 4% de níquel e de acordo com [29], é possível um teor máximo de austenita do tipo A<sub>2</sub> de 15%.

Com relação a austenita (A<sub>3</sub>), os resultados obtidos por [28] e os resultados apresentados na Figura 24 apresentam semelhanças, porque a partir de 615 e 620 °C, respectivamente, a austenita formada começa a se tornar instável, e quando o aço é resfriado à temperatura ambiente ocorre o processo de re-têmpera, e conseqüentemente a formação de martensita com significativa dureza e fragilidade, de maneira que um novo processo de revenimento na liga se faz necessário.

Medidas de nanodureza de superfície foram realizadas com o objetivo de verificar se a tendência observada nas análises de microdureza de topo são semelhantes, e assim poder confirmar o efeito de cada fase presente na microestrutura do aço em função do tratamento térmico realizado. A Figura 25 apresenta essas nanoindentações.

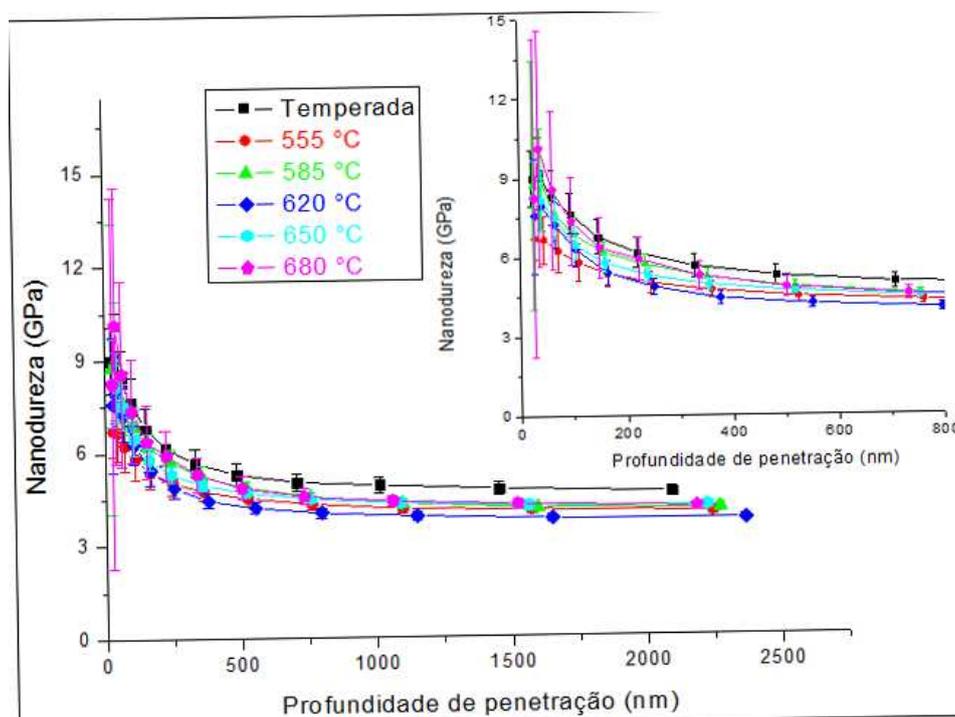


Figura 25. Medidas de nanodureza de topo em função da profundidade de penetração efetuadas nas condições de tratamento térmico da Série1 do aço CA6-NM.

De acordo com a Figura 25, é possível verificar o efeito de rugosidade e encruamento superficial de todas as amostras até uma profundidade de aproximadamente de 200 nm devido preparação da superfície (lixamento e polimento), e depois destes efeitos os valores medidos apresentam maior confiabilidade. Outro valor obtido pela técnica de nanoindentação foi o módulo de elasticidade (E), que apresentou valor próximo do ferro puro, já que o elemento de maior concentração no aço é o ferro. Estes valores foram da ordem de  $210 \pm 15$  GPa.

As medidas de nanodureza confirmam os resultados obtidos através da técnica de microdureza, de tal forma que a condição temperada apresenta o maior valor entre 6,5-4,7 GPa, e a revenida de 620 °C o menor valor entre 5,8-3,8 GPa de dureza, considerando profundidades entre 200 e aproximadamente 2500 nm. Estes resultados corroboram com a tendência de que a fase austenítica proporciona menor dureza ao aço CA6-NM. Nas amostras revenidas de 555, 585, 650 e 680 °C as curvas de dureza em função da profundidade de indentação apresentam características semelhantes, de forma que o teor de austenita presente nas amostras de 555 e 585 °C proporcionou apenas uma pequena tendência de menor dureza em relação as condições

onde a fase austenita é submetida a processos difusivos que causam sua dissolução. Resultados obtidos por [11] de nanodureza no aço CA6-NM supostamente revenido a 620 °C por 10 horas (entre 5,5-3,6 GPa) são muito semelhantes com os valores obtidos nesta pesquisa com relação a condição ideal da Série1 de tratamento térmico (620 °C).

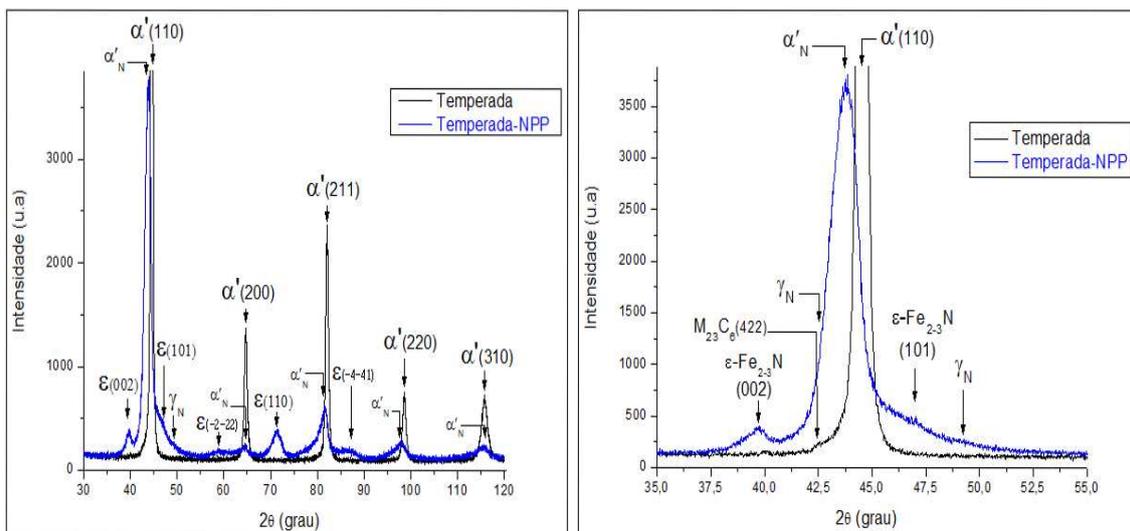
#### 4.2.2 Tratamento termoquímico (NPP)

##### 4.2.2.1 Análise das fases formadas por DRX

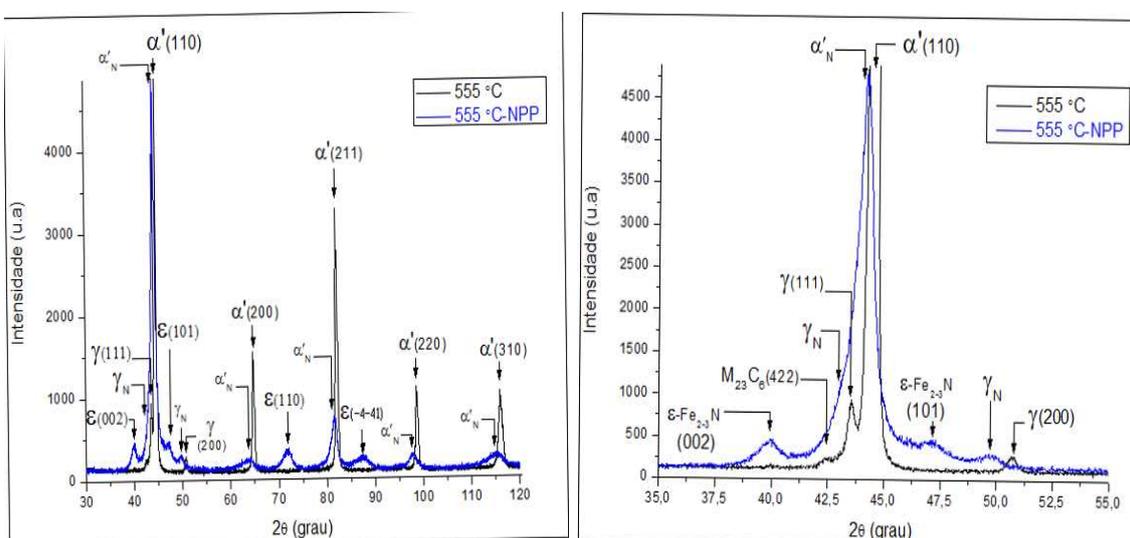
A técnica de difratometria de raios-x foi utilizada para identificar as fases presentes na camada nitretada das diferentes condições da Série1. Para identificar essas fases foram empregadas as cartas de difração JCPDS. Para verificar a presença das fases expandidas por nitrogênio as cartas 34 - 0396 e 33 - 0397 foram analisadas, pelo fato que correspondem, respectivamente, as fases martensita (Fe- $\alpha'$ ) e austenita (Fe- $\gamma$ ). Os nitretos de ferro foram confirmados à partir das seguintes cartas de difração.

- 01 - 1236: Nitreto de ferro (Fe<sub>3</sub>N), que apresenta estrutura cristalina hexagonal;
- 01 - 73 - 2103: Nitreto de ferro (Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub>) -  $\epsilon$  (Fe<sub>2-3</sub>N), que apresenta estrutura cristalina hexagonal;
- 01 - 73 - 2101: Nitreto de ferro (Fe<sub>3</sub>N), que apresenta estrutura cristalina hexagonal.

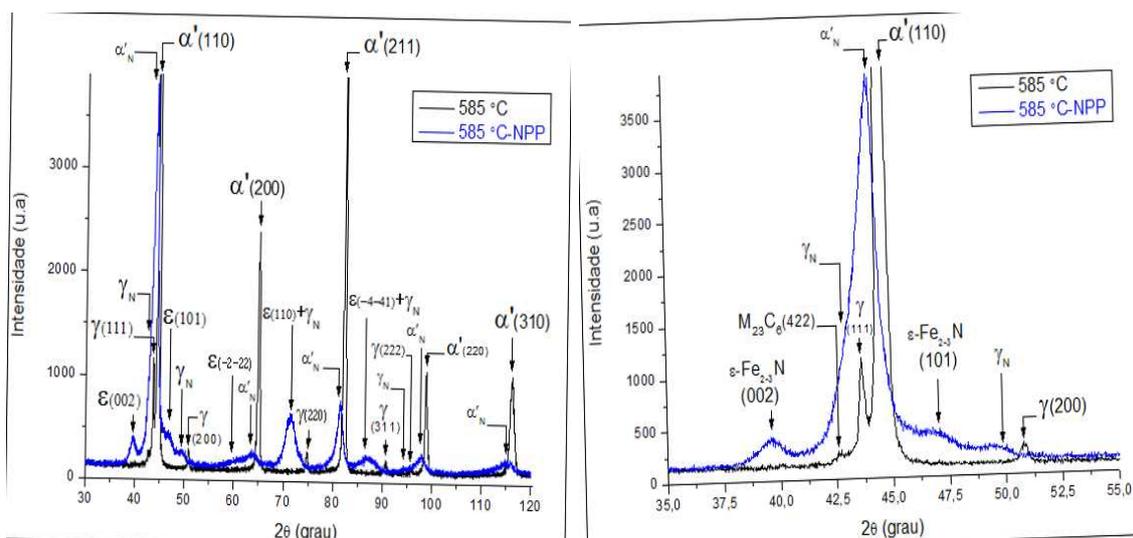
A Figura 26 apresenta os difratogramas do material comparando as condições de tratamento térmico e de nitretação assistida por plasma nas amostras da Série1.



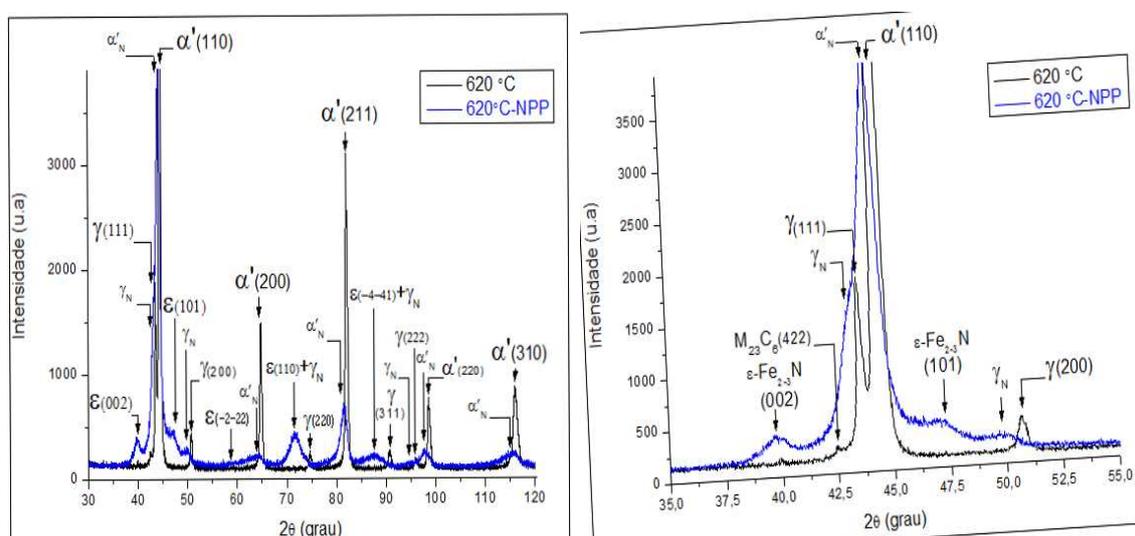
(a) Comparação condição temperada, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



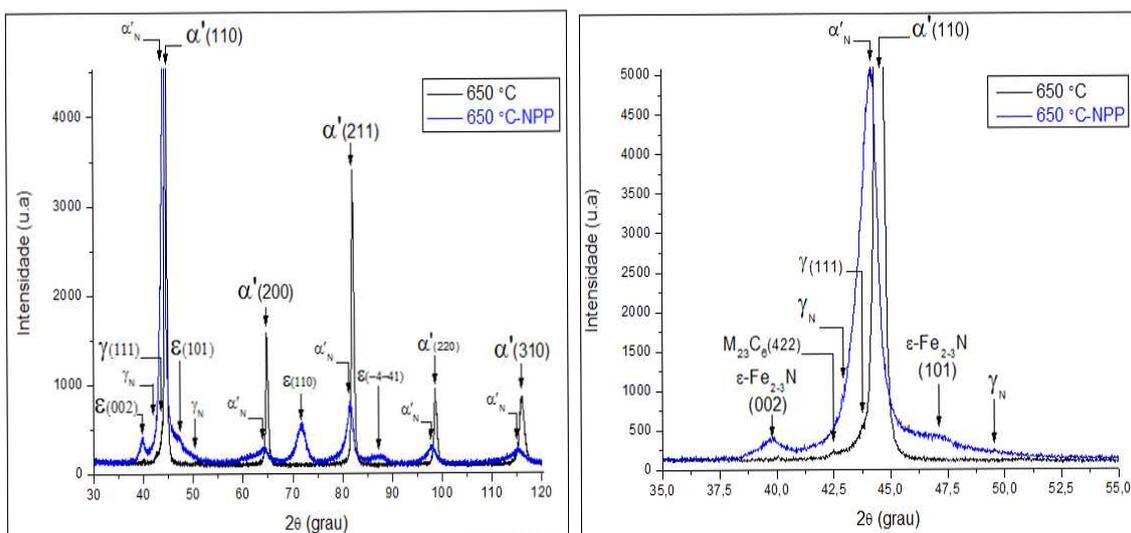
(b) Comparação condição revenida 555 °C, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



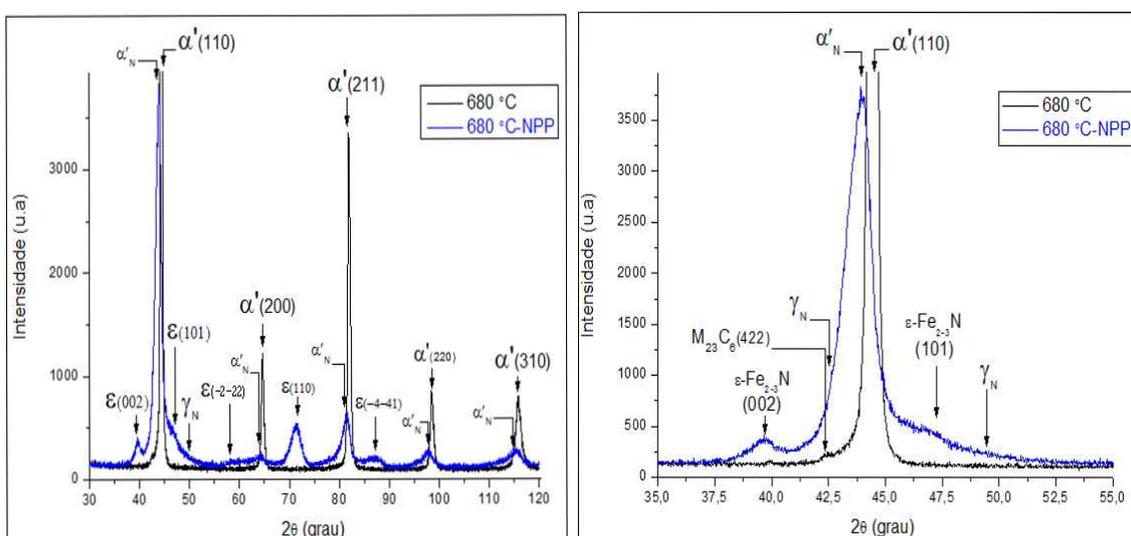
(c) Comparação condição revenida 585 °C, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



(d) Comparação condição revenida 620 °C, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



(e) Comparação condição revenida 650 °C, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



(f) Comparação condição revenida 680 °C, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.

Figura 26. DRX comparando as amostras da Série1 nas condições de tratamento térmico e após processo de nitretação por plasma, (a) Temperada; (b) Revenida 555 °C; (c) Revenida 585 °C; (d) Revenida 620 °C; (e) Revenida 650 °C; (f) Revenida 680 °C.

$\alpha'$ =martensita;  $\alpha'_N$ =martensita expandida por nitrogênio;  $\gamma$ =austenita;  $\gamma_N$ =austenita expandida por nitrogênio;  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ =nitreto de ferro;  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ =carboneto.

De acordo com a Figura 26 [a-f], é possível observar que o nitrogênio difundido à partir da superfície do aço proporcionou a formação de fases expandidas (martensita e austenita) bem como a formação de nitretos de ferro  $\epsilon$  - ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) nas diferentes condições de tratamento térmico do aço CA6-NM. Importante notar que todos os picos referentes as fases expandidas

apresentam as seguintes características: i) assimetria dos planos difratados devido gradiente de concentração; ii) intensidades reduzidas e alargamento que se referem a tensão residual na rede cristalina; e iii) deslocamento para esquerda desses picos para ângulos  $2\theta$  menores, indicando a expansão do reticulado cristalino pelo intersticial. A formação dos picos referentes aos nitretos de ferro está condicionado à supersaturação das fases expandidas na camada nitretada, de maneira que ocorre diminuição de picos expandidos de martensita e/ou austenita.

Na Figura 26 [a], onde tem-se a condição de microestrutura inicial (mais afastada do equilíbrio) devido às tensões internas da têmpera do aço, foi possível verificar que os picos da fase martensítica foram deslocados para esquerda, de forma mais intensa comparativamente as demais condições, que indica a formação da martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha'_N$ ), como relatado por [11, 12, 13, 21, 60, 61, 62]. Esses picos apresentam característica típica de tensão residual na rede cristalina, devido ao elemento nitrogênio que supersatura a matriz do ferro, resultando em uma fase expandida metaestável. Devido à grande “oferta” de nitrogênio na superfície, quando da supersaturação da rede cristalina do ferro, os padrões de DRX sugerem também a ocorrência de nitretos de ferro do tipo  $\epsilon$  - ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ), apesar da maior estabilidade termodinâmica do nitreto  $\gamma'$  - ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). É possível que o meio rico em nitrogênio ativo tenha possibilitado a formação de um nitreto com relação estequiométrica menor entre ferro e nitrogênio, ou também devido ao tempo de nitretação que pode ter ocasionado a transformação da estrutura cristalina cúbica do nitreto  $\gamma'$  - ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) para hexagonal que representa o nitreto  $\epsilon$  - ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). Ao observar o difratograma entre  $35-55^\circ$ , não é possível afirmar a ocorrência do pico de austenita expandida com intensidade baixa em ( $2\theta \approx 49,3^\circ$ ), uma vez que, de acordo com [12], quando da presença deste plano atômico ( $\gamma$ -200- $50,5^\circ$  original) específico, o pico de intensidade de 100% da austenita enquanto expandida estaria também presente no difratograma do aço CA6-NM. Porém, pode-se notar uma tendência de início de formação desta fase expandida ( $\gamma_N$ ) próximo a  $49,3^\circ$ . Portanto, ao analisar o difratograma entre  $35-55^\circ$  é possível concluir que apesar da pequena assimetria do pico de  $\alpha'_N$  ( $2\theta \approx 44^\circ$ ), pode-se considerar que a formação da austenita expandida tem início, de maneira que o nitrogênio

atuou na matriz martensítica como elemento formador da austenita na camada nitretada.

Na Figura 26 [b] para amostra revenida a 555 °C, é possível verificar o mesmo efeito do nitrogênio nos picos de difração referentes a martensita, ou seja, deslocamento dos picos para a esquerda (menor ângulo de reflexão  $2\theta$ ), e diminuição da intensidade e alargamento desses picos, que indicam tendência de expansão e tensão residual desta rede pela introdução do nitrogênio, respectivamente. Foi verificado também que ocorre a formação de nitretos de ferro  $\epsilon$  - ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) quando ocorre saturação da rede cristalina da martensita e austenita. Porém, nesta temperatura de 555 °C, é nítido que os dois picos de austenita foram expandidos ( $2\theta \approx 43$  e  $49,7^\circ$ ), confirmando-se o efeito do nitrogênio em estabilizar a fase austenítica ( $\text{Fe}-\gamma$ ), além de expandi-la.

Na Figura 26 [c] para amostra revenida a 585 °C, o difratograma apresentado demonstra a formação das fases expandidas por nitrogênio (austenita e martensita) e também a presença de nitretos de ferro  $\epsilon$  - ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). Nesta condição a intensidade do pico de  $\gamma_{\text{N}} \approx 43^\circ$  aumentou em relação a condição apenas revenida  $\gamma \approx 43,6^\circ$ , que pode estar relacionado com um pequeno aumento da quantidade de austenita na camada nitretada. Nos demais picos de austenita expandida ( $\gamma_{\text{N}} \approx 49,5$  e  $94^\circ$ ) a tensão residual foi elevada, e atuou de forma a diminuir a intensidade e alargar os picos desta fase. Importante notar que os demais picos de austenita ( $\gamma \approx 74,7$  e  $90,7^\circ$ ) que tinham sido formados durante o revenimento também foram alargados tendo suas intensidades reduzidas, e que está relacionado com a elevada tensão na rede destes planos atômicos específicos.

Na Figura 26 [d] para amostra revenida a 620 °C, o difratograma apresenta picos de difração semelhantes a condição de 585 °C, onde os picos de martensita foram deslocados para ângulos  $2(\theta)$  menores, apresentaram intensidades menores e alargamento de picos que indicam a formação da martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha'_{\text{N}}$ ). Nas posições  $2(\theta) \approx 43, 49,7$  e  $95^\circ$ , é possível verificar a presença da fase austenita expandida, de maneira que o pico de intensidade ( $\gamma_{\text{N}} \approx 43^\circ$ ) apresentou uma intensidade semelhante a condição revenida de 585 °C e NPP ( $\gamma_{\text{N}} \approx 43^\circ$ ), de forma que se pressupõe que

o aço pode ter atingido seu conteúdo máximo de austenita nesta temperatura de 620 °C. Nos picos de ( $2\theta \approx 49,7$  e  $95^\circ$ ) a tensão residual é elevada, de maneira que estes picos apresentaram significativa diminuição de intensidade e alargamento. Foi verificado também a formação dos nitretos de ferro  $\epsilon$  - ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) quando da saturação das fases expandidas. Nesta mesma condição de nitretação (revenida 620 °C e NPP), foi obtido por [11] as fases expandidas por nitrogênio ( $\gamma_{\text{N}}$  e  $\alpha'_{\text{N}}$ ) bem como os nitretos de ferro  $\epsilon$  - ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ), no entanto, os picos de intensidade de 100% das fases expandidas apresentaram ângulos de difração  $2(\theta)$  bem definidos, e que difere do apresentado na Figura 26 [d]. Uma das explicações para essa diferença pode estar relacionada com o maior teor de níquel na composição do aço CA6-NM empregado por [11], que era de 4,42% de Ni, contra apenas 4,0% de Ni na liga aqui estudada.

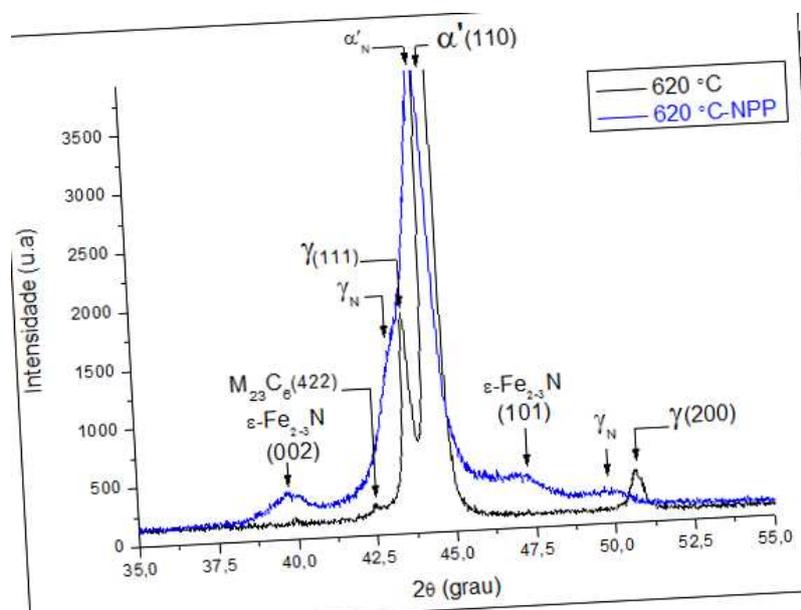
Na Figura 26 [e] para amostra revenida a 650 °C, fica nítida a diminuição de intensidade dos picos da fase austenítica expandida para  $2\theta \approx 43$  e  $49,6^\circ$ , sendo que a expansão da fase  $\alpha'_{\text{N}}$  volta a ser intensificado, à medida que a temperatura de revenido sobe para 680 °C.

Por fim, na Figura 26 [f] para amostra revenida a 680 °C, o difratograma apresentado possui grande similaridade com a condição temperada, que torna o efeito de expansão da fase  $\alpha'_{\text{N}}$  para esta condição estudada mais evidente. Foi verificado nesta condição a presença preponderante de martensita expandida e do nitreto de ferro  $\epsilon$  - ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ).

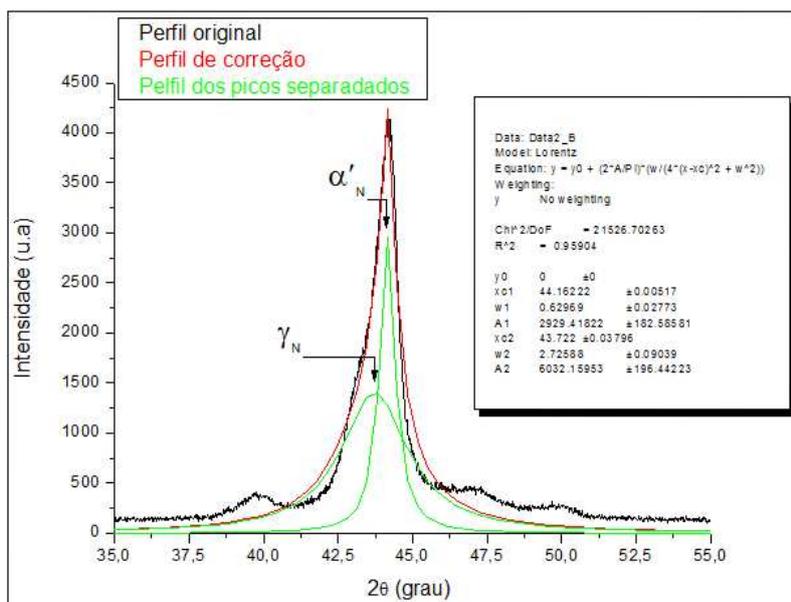
Uma primeira conclusão pode ser obtida com base nos difratogramas da Figura 26. O conhecido efeito do nitrogênio como forte elemento gamagêneo foi aqui confirmado, ou seja, o nitrogênio exerce importante efeito como elemento estabilizador da austenita nas diferentes condições de tratamento térmico da Série1 quando aplicado processo de nitretação por plasma. Em resumo, na amostra temperada, o nitrogênio atua de forma discreta como elemento formador da austenita na camada nitretada. Com a adição do revenimento, para faixa entre 555 e 620 °C observa-se nitidamente que a expansão da fase  $\gamma_{\text{N}}$  e intensificação da mesma leva à uma diminuição de deslocamento para ângulos  $2\theta$  menores do pico relativo à fase  $\alpha'_{\text{N}}$ . Este efeito é melhor observado na Figura 29 [b] onde todas condições são comparadas em um mesmo gráfico de forma detalhada entre ângulos  $2\theta$  variando entre 38-

52°. Por fim, o efeito contrário volta a ocorrer para a faixa de revenido entre 620 e 680 °C, ou seja, a fase austenita expandida tende a desaparecer com o aumento da temperatura de revenido, e o deslocamento para ângulo  $2\theta$  menor da fase  $\alpha'_N$  volta a ser incrementado, sendo muito similar ao verificado para amostra temperada. Importante notar que durante processo de formação e crescimento dessas fases expandidas tem-se uma maior difusividade do nitrogênio na fase ferrita/martensita revenida (CCC) em relação à fase austenita (CFC), bem como efeito do N como elemento gamagêneo, e estes efeitos metalúrgicos estão ocorrendo de forma simultânea na camada nitretada do aço CA6-NM.

Com o objetivo de analisar de forma mais detalhada o efeito do nitrogênio após a nitretação sobre a posição dos picos bem como formação das fases expandidas, o método da deconvolução lorentziana foi utilizado. Nesta condição de análise pretende-se separar os picos das fases expandidas de austenita ( $2\theta \approx 43^\circ$ ) e martensita ( $2\theta \approx 44^\circ$ ). Na Figura 27 é possível observar o DRX da amostra revenida a 620 °C antes e depois da nitretação, bem como o método aplicado através do programa de análise de dados origin pro7.



(a) Comparação dos difratogramas da condição de 620 °C, antes e depois da nitretação por plasma.



(b) Método de deconvolução lorentziana aplicado na amostra de 620 °C nitretada por plasma.

Figura 27. DRX da amostra de 620 °C com ângulo específico de varredura (35-55°) referente a Série1 de tratamento térmico e termoquímico, (a) Comparação dos difratogramas da condição de 620 °C, antes e depois da nitretação por plasma; (b) Método de deconvolução lorentziana aplicado na amostra de 620 °C nitretada por plasma.

A aplicação do método de deconvolução é ilustrado na Figura 27 [a-b], e foi observado que o pico da austenita formado durante revenimento tem seu parâmetro de rede expandido, devido deslocamento do pico para esquerda em relação à condição não nitretada, e portanto, ocorreu a formação da austenita ( $\gamma_N$ ) na superfície nitretada. Este método de deconvolução foi aplicado para obter maior confiabilidade da presença desta austenita na superfície, além do gradiente de concentração que também caracteriza as fases expandidas.

Quando da aplicação do método propriamente dito, Figura 27 [b], é possível verificar o perfil de correção, e logo abaixo o perfil de separação dos picos. Essa separação fornece forte evidência da presença da austenita e martensita expandida. A título de exemplo, para ter uma ideia de análise semi-quantitativa do teor de austenita após processo de nitretação da amostra revenida a 620 °C, as Equações 4 e 5 apresentadas no procedimento experimental bem como as intensidades apresentadas na Figura 27 [a] foram empregadas para o cálculo de fração de austenita. Os resultados indicam um conteúdo de austenita em torno de 34,8%, e quando comparado com o resultado apenas do volume proporcionado pelo revenimento do aço (10%), foi

obtido um aumento de aproximadamente 28,8% do pico de intensidade de 100% da austenita expandida ( $\gamma_N$ ) quando comparado a condição revenida ( $\gamma$ ). Portanto, ocorreu a transformação da martensita ( $\alpha'$ ) para austenita expandida ( $\gamma_N$ ).

Na Tabela 7 são apresentadas as intensidades dos picos de 100% das fases austenita e martensita após NPP da Série1 de estudo, bem como volume de austenita na camada nitretada, que foi calculada aplicando as Equações 4 e 5 presentes no procedimento experimental. Estes resultados de quantificação de austenita na camada obtida é apenas uma análise semi-quantitativa, devido influência do substrato do aço nas intensidades dos picos obtidos. O correto para ter uma análise mais confiável dos dados seria utilizar a técnica de DRX com ângulo rasante, de forma a tentar obter os picos de difração ( $2\theta$ ) referentes apenas a camada nitretada. Nos resultados das amostras revenidas a 650 e 680 °C, o valor obtido de intensidade de pico da austenita expandida é subjetivo, pela dificuldade de visualização desta fase a partir da Figura 26. Na amostra temperada a intensidade de pico ( $\gamma_N$ ) não foi inserido na Tabela abaixo, assim como o volume de austenita expandida devido dificuldade de definir o pico de reflexão desta fase.

Tabela 7. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita quando expandidas, e volume de austenita presente na camada nitretada do aço. Série1 após tratamento termoquímico.

Condição	Intensidades		Vol. $\gamma_N$ (%)
	I ( $\gamma_N$ )	I ( $\alpha'_N$ )	
Temperada	-	3700	-
555 °C	1240	4788	26,6
585 °C	1352	3796	33
620 °C	1574	4124	34,8
650 °C	970	4960	21,5
680 °C	1000	3836	26,7

$I(\gamma_N)$ =Intensidade austenita expandida;  $I(\alpha'_N)$ =Intensidade martensita expandida.

Na Figura 28 é relacionado a razão das intensidades entre as fases austenita ( $\gamma_N$ ) e martensita ( $\alpha'_N$ ) apresentadas na Tabela 7, de acordo com a condição de tratamento térmico e termoquímico efetuado na Série1 de estudo.

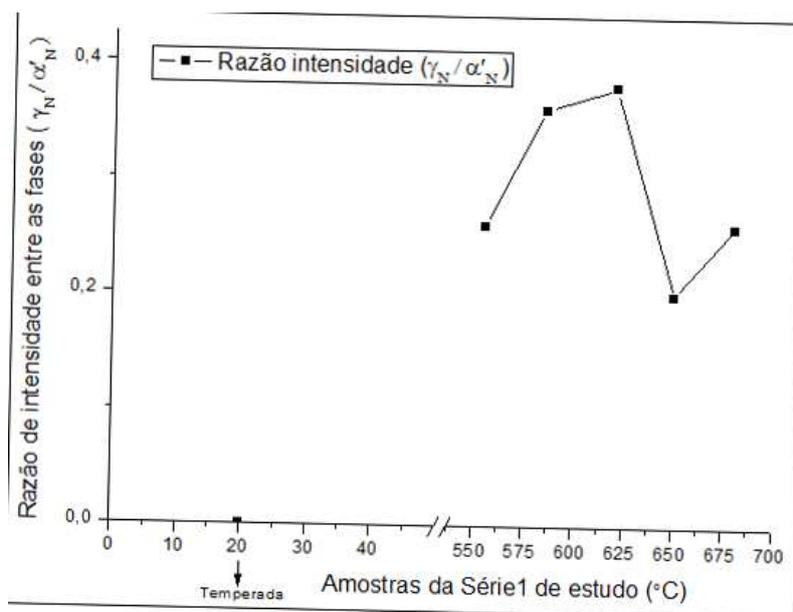


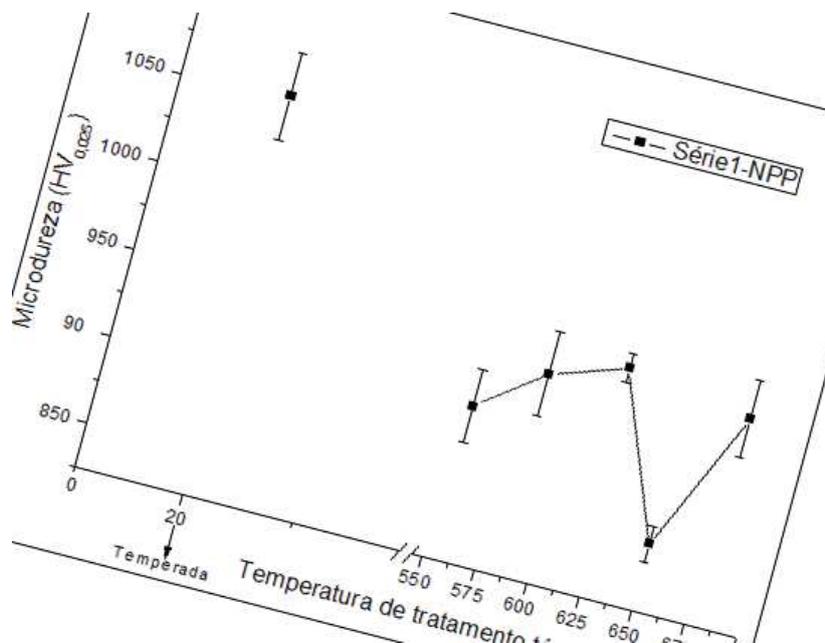
Figura 28. Razão de intensidade entre as fases austenita ( $\gamma_N$ ) e martensita ( $\alpha'_N$ ) após nitretação por plasma da Série 1.

Observando a Figura 28, é possível verificar que na amostra temperada (referência de 20 °C), a razão de intensidade entre as fases assume valor zero, e isto, indica presença apenas da fase martensita (apesar que existe intensidade da fase austenita, porém, é muito baixa e isto dificulta sua visualização). Nas temperaturas entre 555-620 °C a razão de intensidade entre as fases cresce (em direção ao valor 1), e isto, demonstra o gradativo aumento da fase austenita em relação a matriz martensítica do aço CA6-NM. Nas demais condições de temperatura, 650 e 680 °C, ocorre uma queda significativa dessa razão de intensidade entre as fases, que indica uma diminuição da fase austenita e conseqüentemente crescimento da fase martensita no material de estudo. Estes resultados apresentados na Figura 28 apenas confirmam o que já foi discutido anteriormente com auxílio das Figuras 26 e 27.

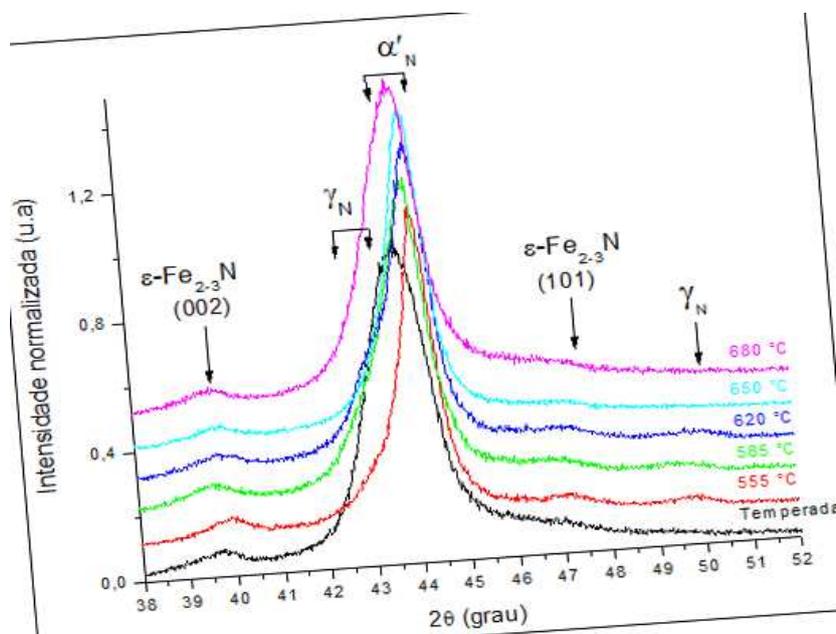
#### 4.2.2.2 Análise de dureza nas camadas nitretadas

Medidas de microdurezas de topo foram realizadas para verificar a dureza superficial obtida em cada uma das amostras nitretadas. A Figura 29 apresenta esses valores de dureza bem como os difratogramas das amostras

nitretadas num ângulo de varredura específico de 38–52°. Importante relatar que devido dificuldades de verificar espessura de camada por análise metalográfica de seção transversal, que pressupõe uma camada muito fina, foi adotado carga de 25 gf (245,2 mN) para diminuir o efeito do núcleo (substrato) nos valores medidos.



(a) Microdureza de topo das amostras da Série1 após NPP.



(b) DRX das amostras nitretadas por plasma da Série1 (38–52°).

Figura 29. Microdureza e DRX das amostras nitretadas da Série1, (a) Microdureza de topo das amostras da Série1 após NPP; (b) DRX das amostras nitretadas por plasma da Série1 num ângulo de varredura específico (38–52°).

Os resultados apresentados na Figura 29 [a] demonstram um elevado aumento de dureza nas amostras nitretadas. Este aumento está relacionado às fases expandidas (austenita e martensita) devido nitrogênio em solução sólida bem como da presença de um composto cerâmico (nitreto de ferro) nessa superfície nitretada. Na amostra temperada (temperatura de referência de 20 °C) a dureza média foi acima de 1000 HV, e esse valor pode estar relacionado com o deslocamento mais acentuado para ângulos ( $2\theta$ ) menores do pico de martensita expandida ( $2\theta \approx 44^\circ$ ) quando comparado as outras condições de nitretação, e que sugere uma maior tensão na rede desta fase. E também de acordo com a Figura 29 [b] a presença do nitreto de ferro  $\epsilon$  - ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) contribui para este aumento de dureza.

Nas amostras revenidas a 555, 585 e 620 °C é nítido o papel da fase  $\gamma_{\text{N}}$  nas propriedades da superfície nitretada. Neste caso, os valores de dureza obtidos de 912,5, 940 e 954,2  $\text{HV}_{0,025}$ , Figura 29 [a], respectivamente, indicam que a quantidade crescente de austenita expandida na camada nitretada proporciona uma dureza maior em relação as amostras não nitretadas, além da expansão da rede da martensita ( $\alpha'_{\text{N}}$ ) e da formação do nitreto de ferro nessa superfície. Na Figura 29 [b], os picos de martensita expandida ( $2\theta \approx 44^\circ$ ) das três condições (555, 585 e 620 °C) apresentam um expansão de rede menor do que verificado na amostra temperada, de maneira que esse deslocamento menos acentuado pode ter contribuído para uma diferença de dureza de no mínimo 100 HV menor nos valores das amostras revenidas para a situação de maior valor obtido.

De acordo com a Figura 29 [a], a amostra de 650 °C apresenta a menor dureza de todas as amostras nitretadas. A explicação deste resultado é um pouco mais complexa, pois nesta condição de revenimento nitidamente a fase  $\gamma$  regrediu (Figura 26 [e]), e provavelmente devido reaquecimento no campo bifásico  $\alpha + \gamma$  (ver Figura 4). Apesar da fase expandida  $\alpha'_{\text{N}}$  estar presente após nitretação, a matriz martensítica ( $\alpha'$ ) sofre grande revenimento. Assim sendo, pode ser que efeitos metalúrgicos esperados para revenimentos em estágios avançados, tais como o início da obtenção da ferrita equiaxial à partir da martensita cúbica ou tetragonal esteja ocorrendo neste caso, de maneira que

quando aplicado a nitretação essa expansão da rede da martensita (Figura 29 [b]) não foi tão significativa devido diminuição dos caminhos de alta difusividade na microestrutura, que pode acarretar a menor dureza após nitretação.

Observando a Figura 29 [a], a amostra de 680 °C começa a apresentar um significativo aumento de dureza, em torno de 944 HV. Ao verificar a Figura 29 [b], o difratograma desta condição é semelhante a amostra temperada, de maneira que essa expansão da rede da martensita volta a ser mais pronunciado que nas demais condições revenidas, o que é confirmado pelo pico  $\alpha'_N$  deslocado de forma mais efetiva para um ângulo  $2\theta$  menor (Figura 29 [b]).

Com o objetivo de detalhar melhor apenas o efeito de endurecimento da camada, medidas de nanodureza de topo (Figura 30) foram plotadas em função da profundidade de penetração nas amostras da Série1 de tratamento via técnica de nitretação por plasma. Além dos resultados de nanodureza obtidos, foi possível determinar o módulo de elasticidade (E) do aço CA6-NM após nitretação, e foi de aproximadamente  $230 \pm 20$  GPa.

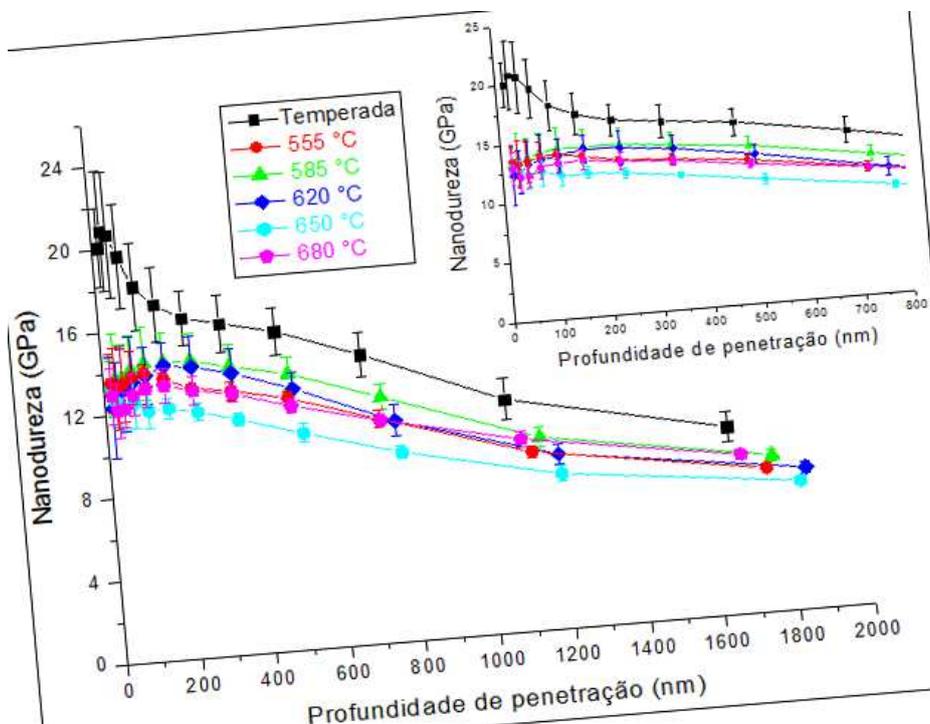


Figura 30. Medidas de nanodureza de topo em função da profundidade de penetração efetuadas nas diferentes amostras nitretadas da Série1.

Os resultados (Figura 30) apresentam nanodurezas entre 12-17 GPa numa profundidade de 150 nm, que já descarta efeitos de rugosidade superficial causados pelo bombardeamento de neutros rápidos e íons durante nitretação, e que foi verificado por [72]. Essa dureza elevada é efeito das fases expandidas e dos nitretos de ferro presentes na camada. Em todas condições de estudo a última impressão de dureza ficou entre 6,5-9,5 GPa (650-950 HV), que apresenta valores superiores aqueles verificados após tratamento térmico de têmpera e revenido da Série1. Estes resultados possibilitam mencionar que a profundidade de penetração do nitrogênio pode ter sido superior a 2  $\mu\text{m}$ , e mesmo tendo um efeito menor de distorção na rede do ferro nessa profundidade, os valores de dureza são significativamente maiores que nas condições sem nitretação. Ao comparar a curva de dureza da amostra revenida a 620 °C com os valores obtidos por [11], na condição de nitretação de 24 horas, é possível verificar semelhança nos resultados obtidos, e foram entre 14-8 GPa, considerando uma profundidade máxima de penetração de 1200 nm. Importante verificar que a condição temperada apresentou maior valor de dureza, e de acordo com as condições de revenimento esse valor medido foi reduzido, e apresentam uma tendência semelhante as medidas efetuadas através da técnica de microdureza (Figura 29 [a]). Note-se que aqui, a condição de 650 °C é que apresenta menor dureza de todas até uma profundidade de 1800 nm, confirmando os resultados até aqui apresentados e discutidos, tendo uma boa concordância com os demais.

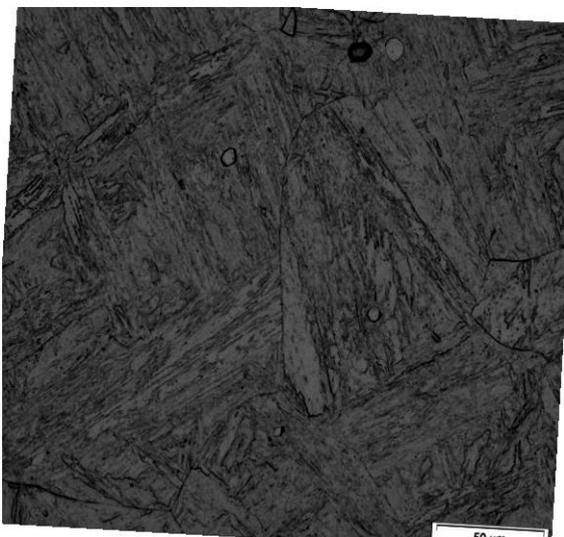
#### 4.3) Série2 - Tempo de Revenimento

##### 4.3.1 Tratamento térmico

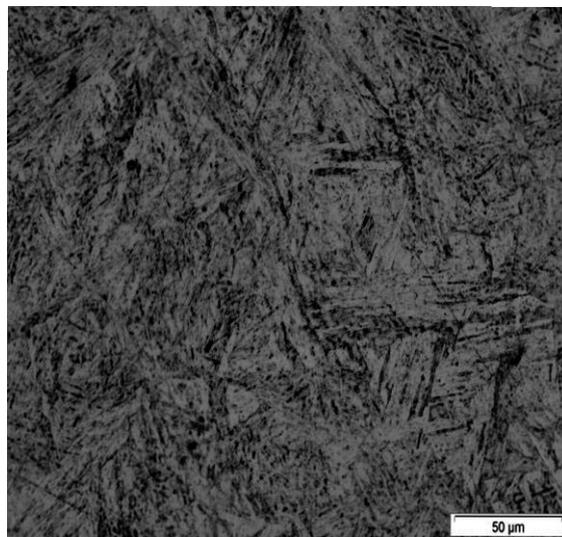
###### 4.3.1.1 Análise metalográfica

As micrografias ópticas de cada uma das condições de tratamento térmico da Série2 foram analisadas, e a matriz martensítica está presente em todas as amostras, no entanto, a fase austenítica não pôde ser confirmada com

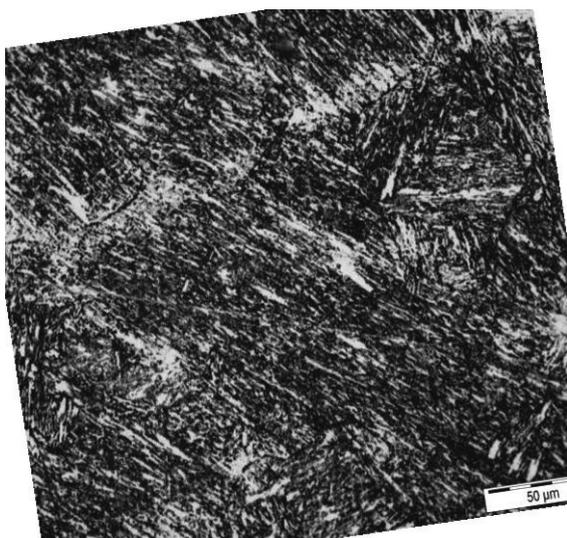
a utilização desta técnica de microscopia, que está de acordo com o que foi mencionado por [29]. Na Figura 31 são apresentadas essas micrografias.



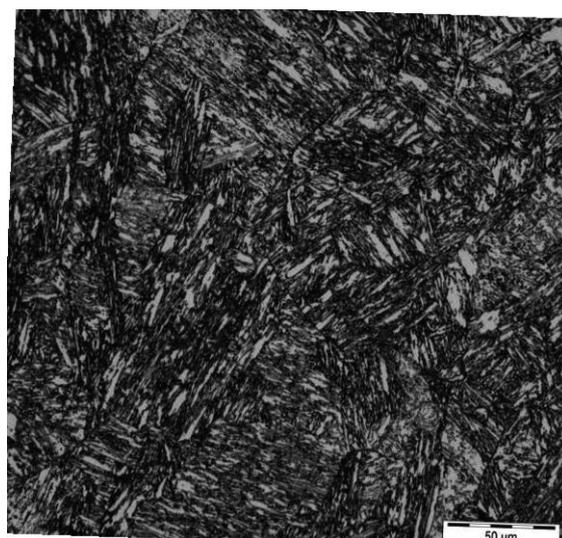
(a) Temperada



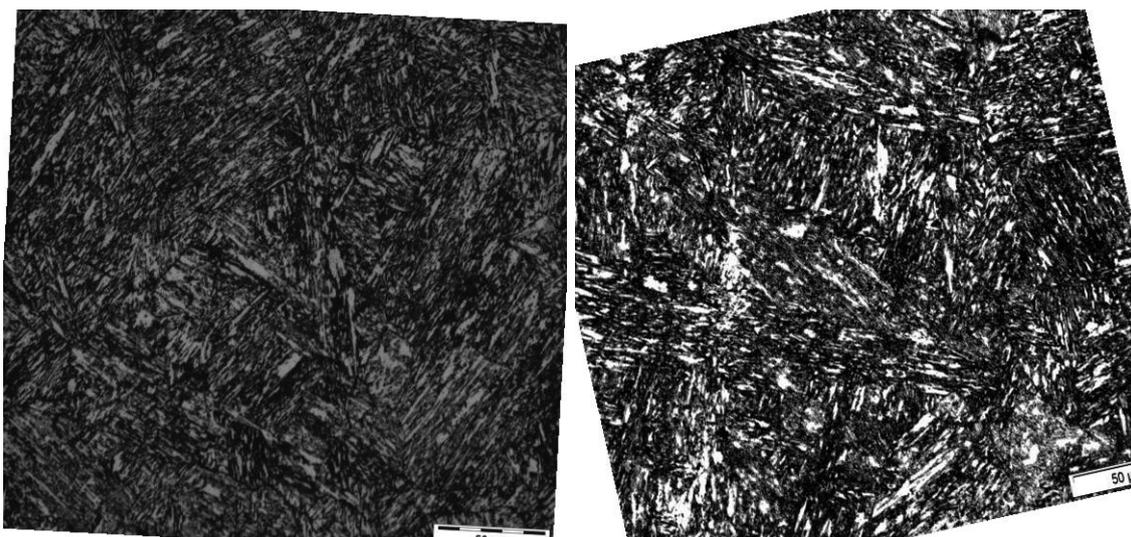
(b) 620 °C - 1 h



(c) 620 °C - 5 h



(d) 620 °C - 10 h



(e) 620 °C - 20 h

(f) 620 °C - 40 h

Figura 31. Microestruturas do aço CA6-NM, a) Temperada; b) 620 °C - 1 h; c) 620 °C - 5 h; d) 620 °C - 10 h; e) 620 °C - 20 h; (f) 620 °C - 40 h, obtidas após tratamento térmico. Série2, Reagente Vilella, 500X.

Na Figura 31 [a-f], nas diferentes condições verificadas não é possível afirmar que a fase austenita está presente no aço. De acordo com [18] as regiões de coloração branca se referem a austenita, porém, é subjetivo afirmar que todas as áreas brancas presentes na microestrutura são da fase austenítica. Portanto, essa técnica não fornece informações concretas com relação a obtenção desta fase.

Com objetivo de verificar alguma distinção entre os elementos presentes nas fases ( $\gamma$  e  $\alpha'$ ), principalmente o níquel na austenita, para confirmar a formação desta fase no processo de revenimento do aço CA6-NM, as amostras foram submetidas a análise química por EDS. Porém, a única condição que foi possível obter uma distinção de composição química entre as fases ( $\gamma$  e  $\alpha'$ ) foi na amostra revenida por 40 horas. A Figura 32 fornece a micrografia obtida por MEV, bem como os espectros gerados por EDS em possíveis locais de distinção entre as fases.

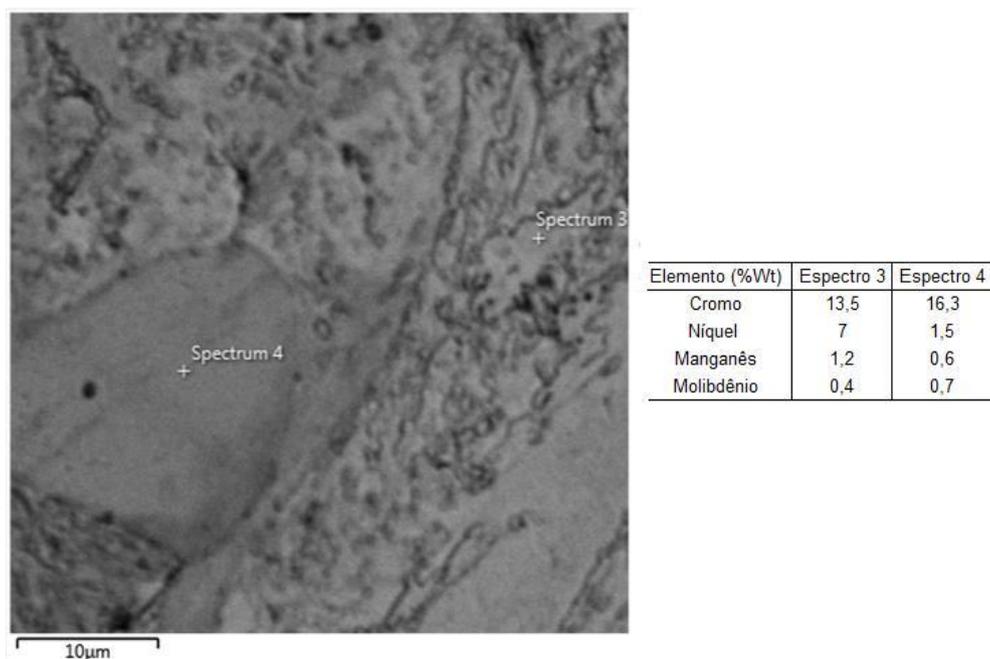


Figura 32. MEV de superfície com EDS para identificação da austenita na microestrutura. Tratamento térmico Série2. Amostra revenida a 620 °C por 40 horas, Reagente Vilella, 10000X.

Foi verificado (Figura 32) partículas finamente distribuídas de maneira aleatória na microestrutura, e em uma dessas pequenas aglomerações foi realizado o espectro 3. Neste espectro a composição química dos elementos austenitizantes é elevado, principalmente do níquel, que colabora para uma possível fase austenítica detectada. No espectro 4, o teor de níquel diminuiu para cerca de 21,4% do observado no espectro 3, e o elemento cromo obteve um aumento significativo na sua composição de cerca de 21%, e similar efeito é verificado para outro elemento ferritizante, no caso o Molibdênio. Em virtude do efeito ferritizante do cromo e do molibdênio, o espectro 4 se refere a fase ferrita delta ( $\delta$ ) presente no aço CA6-NM, principalmente devido teor de cromo (16,3% Wt) que esta significativamente acima do limite permitido pela norma ASTM A743-743M.

#### 4.3.1.2 Análise das fases formadas por DRX

Na Figura 33 são apresentados os difratogramas referentes aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento da Série2 com ângulo de varredura entre 30-120°.

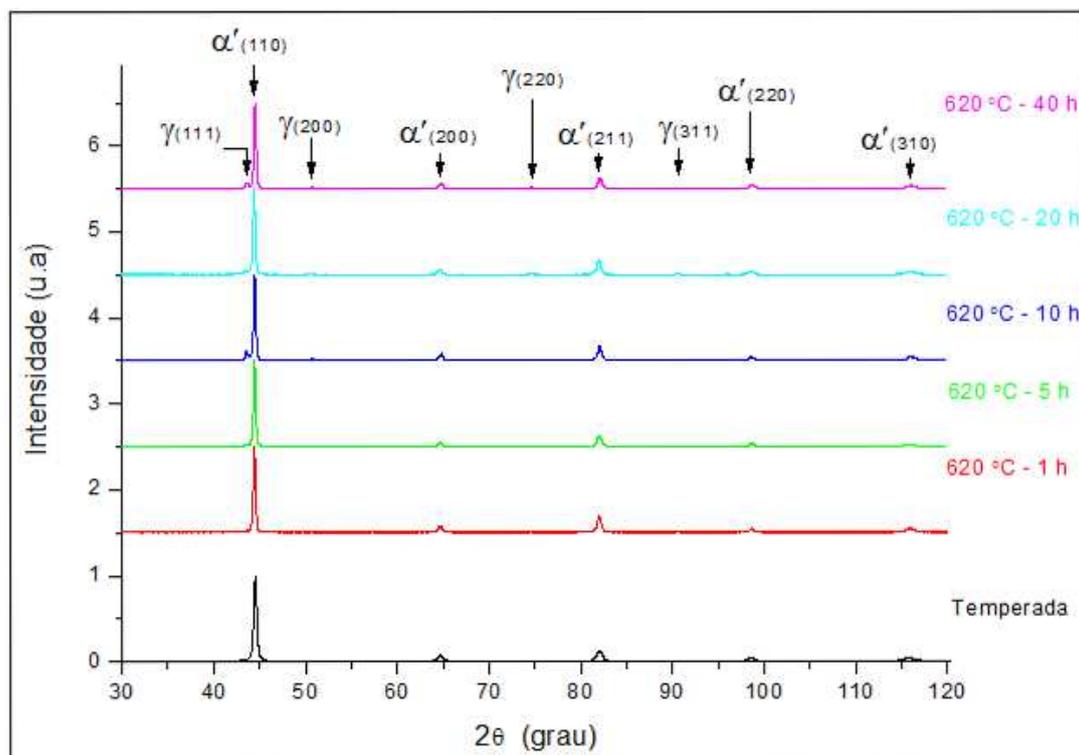


Figura 33. DRX referente a cada condição de tratamento térmico da Série2 do aço CA6-NM.

$\gamma$ =austenita;  $\alpha'$ =martensita

De acordo com a Figura 33, além do pico principal de austenita ( $2\theta \approx 43,5^\circ$ ), é possível verificar que também ocorre um crescimento significativo dos demais picos de difração referentes a fase austenítica ( $2\theta \approx 51^\circ$ ,  $75^\circ$  e  $91^\circ$ ) à partir de 10 horas de revenimento. Este resultado é mais uma evidência do efeito da cinética na formação da austenita, de tal forma que mesmo na temperatura ideal de revenimento para este aço em estudo ( $620^\circ\text{C}$ ), se o tempo para difusão de elementos austenitizantes na microestrutura for insuficiente, a etapa de nucleação e posterior crescimento será prejudicada.

Nas Figuras 34 e 35 são apresentados os difratogramas referentes a Série2 de tratamento térmico buscando detalhar melhor o efeito do tempo na formação da austenita, para tanto os ângulos de varredura foram restringidos, com o objetivo de analisar os picos principais de ambas as fases.

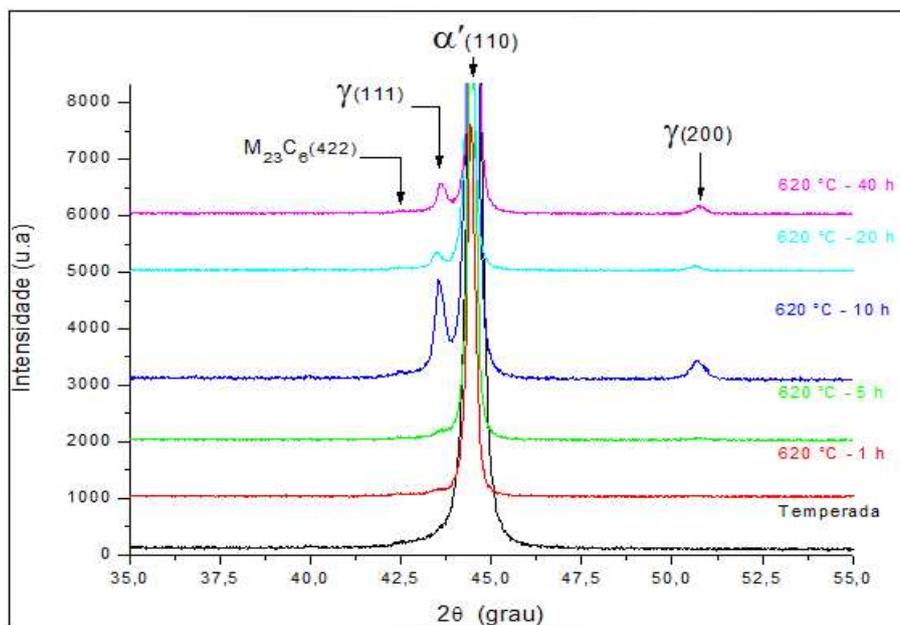


Figura 34. DRX referente a cada condição de tratamento térmico da Série2 do aço CA6-NM num ângulo de varredura entre 35-55°.

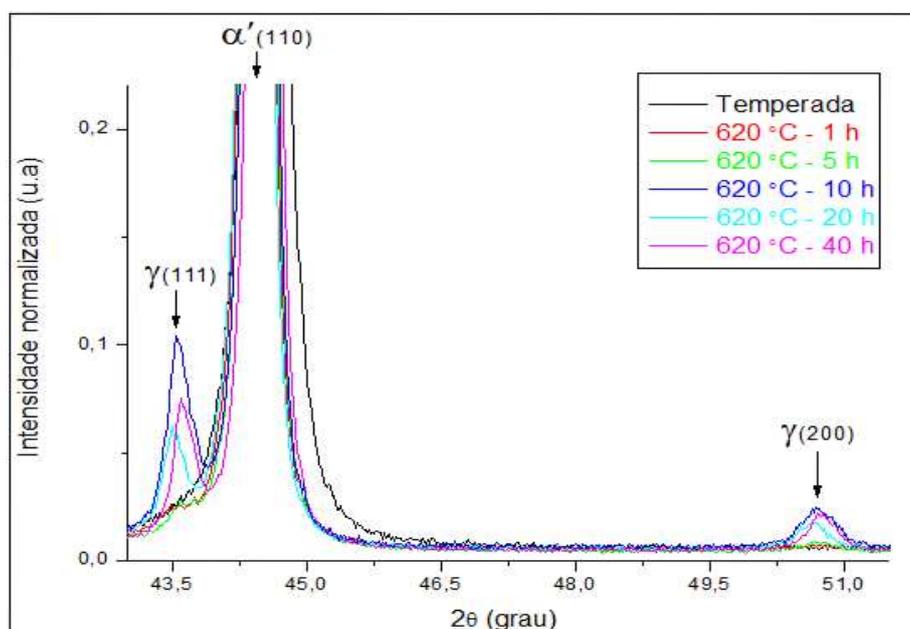


Figura 35. DRX referente as condições de tratamento térmico da Série2 do aço CA6-NM num ângulo de varredura entre 43-51,5°.

De acordo com as Figuras 34 e 35, foi possível analisar a cinética de crescimento da austenita durante o revenimento do material. A condição solubilizada e temperada proporcionou apenas a fase martensítica, e que está de acordo com [1] que relata que o aço CA6-NM na condição temperado apresenta microestrutura 100% martensítica. Nas condições revenidas foi

possível confirmar que para períodos maiores de tratamento térmico, o pico da austenita ( $2\theta \approx 43,5^\circ$ ) aumentou gradativamente, e de acordo com as Equações 4 e 5 esta reflexão mais intensa é um indicativo do aumento da fração volumétrica desta fase na microestrutura. Este resultado está de acordo com o mencionado por [36, 37], em que a formação da austenita é um processo de difusão controlada que envolve tempo e temperatura. Importante notar, que nas amostras revenidas durante 1 e 5 horas a fase Fe- $\gamma$  (austenita), que já tinha sido “nucleada”, não apresentou um crescimento efetivo à partir do pico de difração ( $2\theta \approx 43,5^\circ$ ), e este fato tem sido relacionado com a cinética de crescimento desta fase na matriz martensítica que foi afetado pelo curto período de tempo de revenimento. A partir de 10 horas de tratamento a cinética do processo difusivo do níquel na microestrutura é suficiente para formar uma quantidade significativa de austenita dispersa na matriz. Importante notar, que novamente o pico de difração ( $2\theta \approx 42,5^\circ$ ) que pode ser do carboneto do tipo ( $M_{23}C_6$ ) foi verificado nas diferentes condições de tratamento térmico analisadas na Figura 34.

Na Figura 35 foi verificado que a partir de 10 horas de revenimento a fase austenítica apresenta um pico de intensidade ( $2\theta \approx 43,5^\circ$ ) bem definido, e este pico não cresce nas condições de 20 e 40 horas. No entanto, é interessante salientar que além deste pico principal de austenita, os demais planos atômicos desta fase (Figura 33) apresentaram um aumento de intensidade significativo a partir de 10 horas de revenimento. Portanto, de acordo com as Figuras 33, 34 e 35, o tempo ideal de revenimento deste aço CA6-NM é de 10 horas, tendo como objetivo a formação de uma fração de austenita significativa na matriz martensítica.

#### 4.3.1.3 Análise de dureza e conteúdo de austenita em função do tratamento térmico realizado

Medidas de microdureza de topo foram efetuadas na Série2 de tratamento térmico. Na condição da amostra como temperada (tempo de referência de 0 h) o valor de dureza foi de  $388 \pm 6 \text{ HV}_{0,5}$ . Esta condição foi a única que não apresentou austenita na microestrutura, e quando aplicado

processo de revenimento, as medidas de dureza foram diminuindo com o aumento do tempo deste tratamento térmico. Com base na Figura 35 e aplicando as Equações 4 e 5 presentes no procedimento experimental, foi possível determinar a fração volumétrica de austenita em cada uma das condições de estudo.

Na Figura 36 são correlacionados os parâmetros de fração de austenita e microdureza em função do tratamento térmico da Série2 do aço CA6-NM.

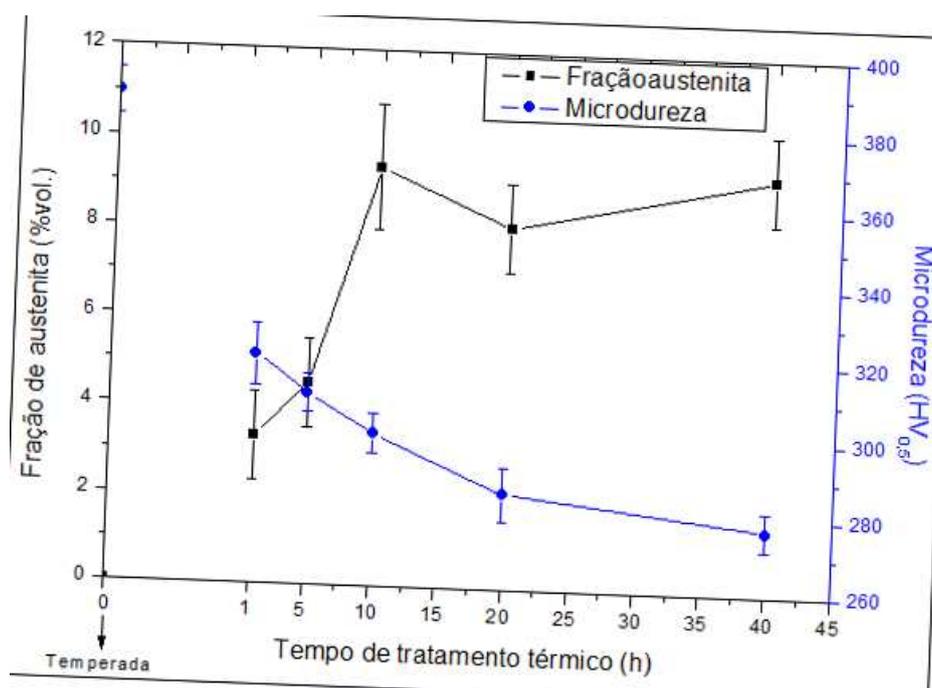


Figura 36. Microdureza de topo em função do volume de austenita formada na Série2 de tratamento térmico do aço CA6-NM.

Analisando a Figura 36, foi possível observar que até 10 horas de revenimento o aumento do conteúdo de austenita proporcionou menor dureza do material. Porém, com 20 e 40 horas o conteúdo de austenita foi semelhante àquele apresentado na situação de 10 horas e, no entanto, o valor de dureza apresentou diminuição até o tempo máximo de revenimento. Este resultado pode ser atribuído a dois fatores presentes na microestrutura, o primeiro devido conteúdo de austenita ser semelhante nos três tempos de tratamento térmico, e o segundo que está relacionado com tempos prolongados de revenimento na temperatura de 620 °C, de forma que o alívio de tensões da fase martensítica foi tão pronunciado que ocorreu coalescimento das agulhas de martensita e

formação de ferrita equiaxial, de maneira que a dureza do aço diminuiu devido significativa ductilidade desta fase formada.

A Tabela 8 apresenta as intensidades dos picos de 100% das fases austenita e martensita, bem como o volume de fração médio de austenita no aço CA6-NM, que foi calculado a partir das Equações 4 e 5 descritas no procedimento experimental.

Tabela 8. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita, e volume de austenita médio presente na microestrutura do aço. Série2 de tratamento térmico.

Condição	Intensidades		Vol. $\gamma$ médio(%)
	I ( $\gamma$ )	I ( $\alpha'$ )	
Temperada	-	17492	0
620 °C - 1 h	168	6610	3,4
620 °C - 5 h	230	8128	3,8
620 °C - 10 h	-	-	10 $\pm$ 2,2
620 °C - 20 h	370	5978	8
620 °C - 40 h	566	7816	9,2

I( $\gamma$ )=Intensidade austenita; I( $\alpha'$ )=Intensidade martensita; Na amostra revenida por 10 h a intensidade dos picos não foram inseridas, pelo fato que fazem parte de uma média de 3 amostras desta condição, e que foi verificado na Tabela 6.

Com o objetivo de confirmar os valores medidos de microdureza, as amostras foram submetidas a análises de nanodureza de topo. A partir desta técnica de indentação instrumentada foi obtido o módulo de elasticidade (E) do aço CA6-NM, e como verificado na Série1 de tratamento térmico esse valor ficou próximo ao (E) do ferro puro, e foi de 215  $\pm$  10 GPa. A Figura 37 fornece os valores obtidos de nanodureza em função do tratamento térmico da Série2 aplicado no material de estudo.

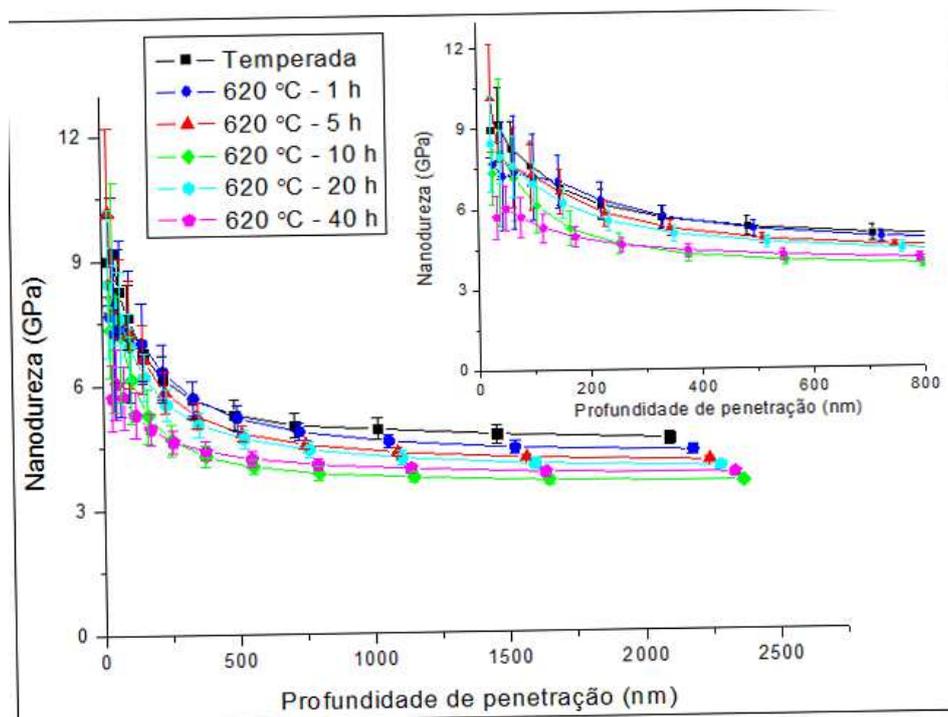


Figura 37. Medidas de nanodureza de topo em função da profundidade de penetração efetuadas nas condições de tratamento térmico da Série2 do aço CA6-NM.

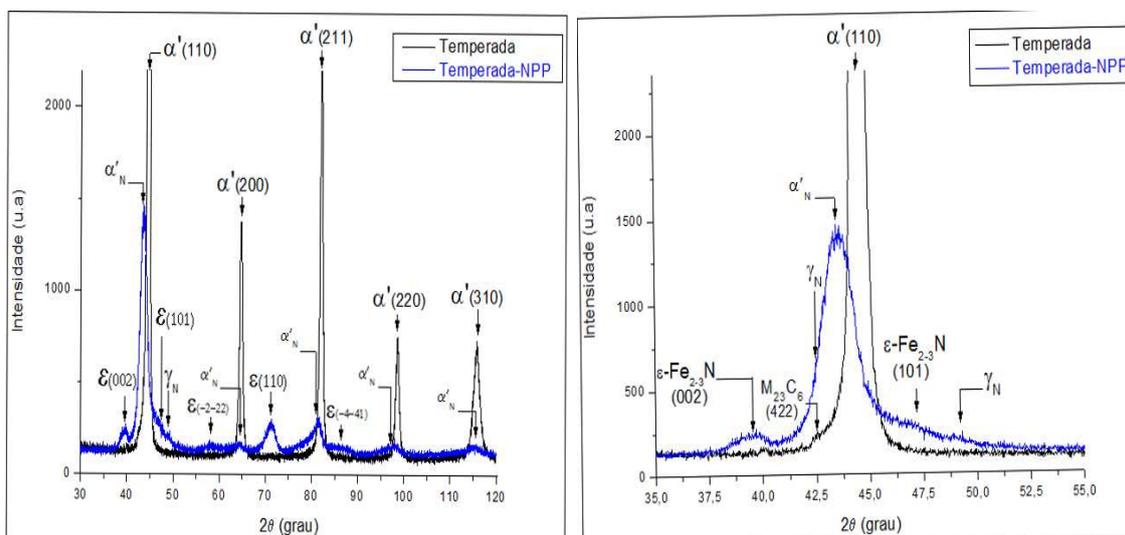
Analisando os resultados apresentados na Figura 37, foi possível observar o efeito do encruamento e da rugosidade na superfície das amostras até profundidades de aproximadamente 200 nm. Com profundidades maiores o efeito das fases presentes na microestrutura em função do tratamento térmico começa a ser observado. A condição temperada, como esperado, é a que apresenta maior dureza, e de acordo com o aumento do tempo de revenimento de até 10 horas, foi possível verificar uma diminuição dos valores de dureza. No entanto, nas condições de 20 e 40 horas os valores de dureza são maiores do que o apresentado pela condição de 10 horas. A pequena variação de dureza nos três tempos de revenimento (10, 20 e 40 h) é atribuído a pequena variação de austenita nessas amostras, de tal forma que na condição com maior fração de austenita foi obtido o menor valor de dureza, e também devido os tempos prolongados de revenimento que podem ter causado crescimento dos carbonetos ( $M_{23}C_6$ ) e conseqüentemente diminuição de carbono presente na austenita, conforme mencionado por [48]. Portanto, utilizando como referência apenas estes resultados apresentados na Figura 37 pode-se afirmar que tempos de revenimento superiores a 10 horas não proporcionam

diminuição na propriedade mecânica de nanodureza do aço CA6-NM. Interessante salientar que os valores obtidos de dureza na amostra revenida por 10 horas entre 6–3,5 GPa são semelhantes ao verificado por [11], em que as medidas de nanodureza ficaram em torno de 6,3-3,1 GPa, considerando profundidades de penetração entre 180–1600 nm.

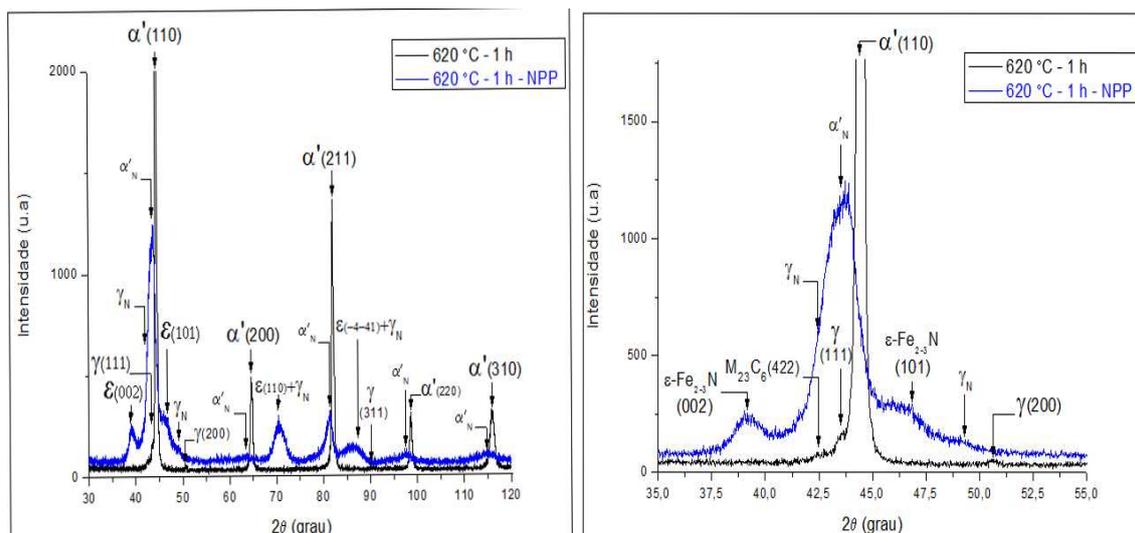
#### 4.3.2 Tratamento termoquímico - Nitretação

##### 4.3.2.1 Análise das fases formadas por DRX

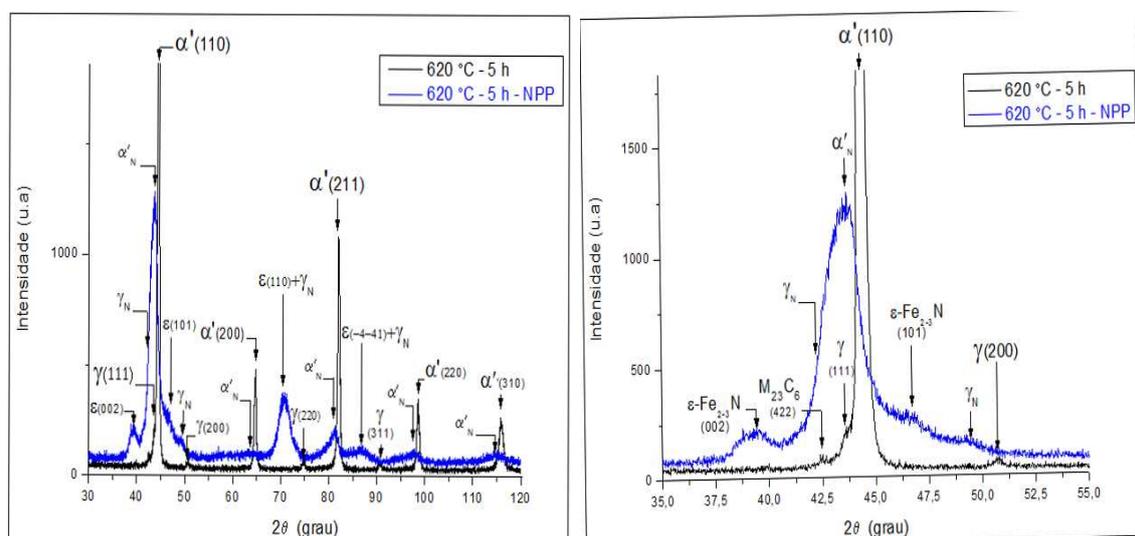
Os difratogramas das amostras nitretadas da Série2 são apresentados na Figura 38 bem como das amostras apenas tratadas termicamente. É possível verificar que nas camadas nitretadas coexistem as fases expandidas por nitrogênio (austenita e martensita) e o nitreto de ferro ( $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). Também foi verificado a presença do pico de reflexão ( $2\theta \approx 42,5^\circ$ ) nas amostras da Série2 após tratamento térmico, de maneira que pode ser um indicativo da presença do carboneto tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , apesar que apenas um pico de difração não confirma a presença desta fase na microestrutura do aço CA6-NM.



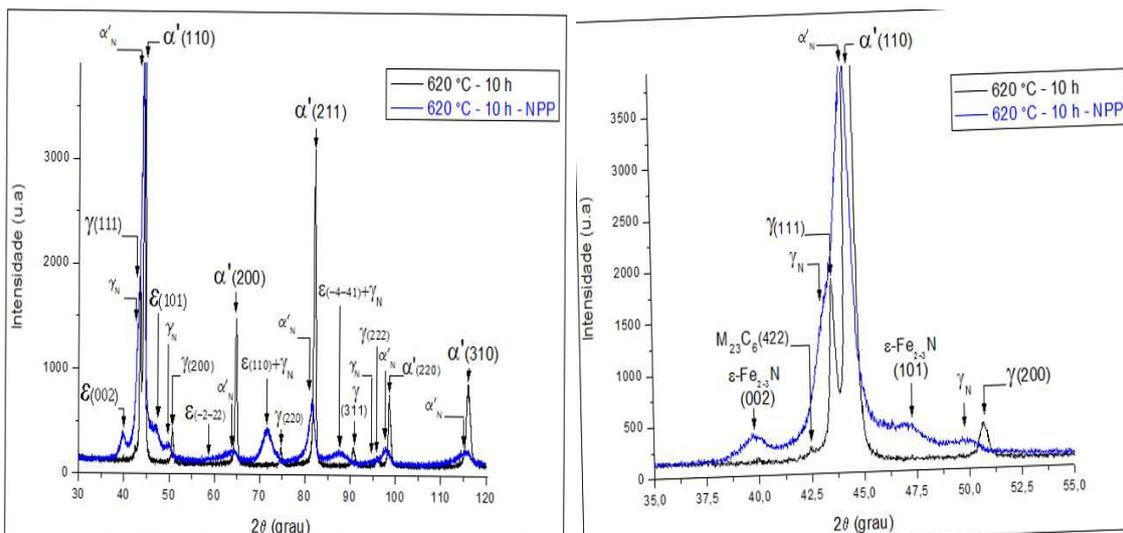
(a) Comparação condição temperada, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



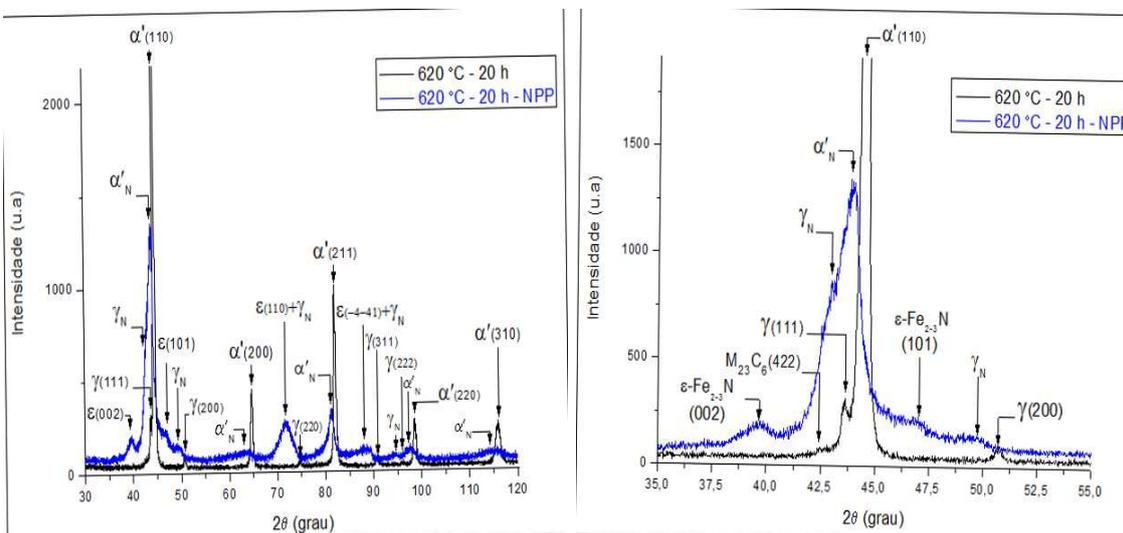
(b) Comparação condição revenida 620 °C - 1 h, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



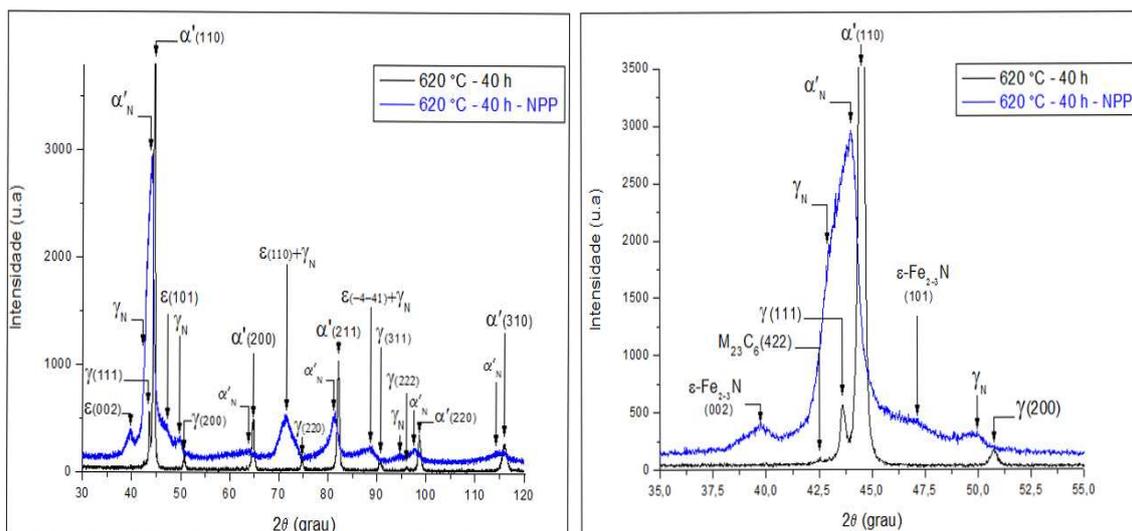
(c) Comparação condição revenida 620 °C - 5 h, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



(d) Comparação condição revenida 620 °C - 10 h, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



(e) Comparação condição revenida 620 °C - 20 h, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.



(f) Comparação condição revenida 620 °C - 40 h, a esquerda de 30-120°, e a direita varredura restrita de 35-55°.

Figura 38. DRX comparando as amostras da Série2 nas condições de tratamento térmico e após processo de nitretação por plasma, (a) Temperada; (b) Revenida 620 °C - 1 h; (c) Revenida 620 °C - 5 h; (d) Revenida 620 °C - 10 h; (e) Revenida 620 °C - 20 h; (f) Revenida 620 °C - 40 h.

$\alpha'$ =martensita;  $\alpha'_N$ =martensita expandida por nitrogênio;  $\gamma$ =austenita;  $\gamma_N$ =austenita expandida por nitrogênio;  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N=nitreto de ferro; M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>=carboneto.

De acordo com a Figura 38 [a-f], em todas as fases expandidas foi verificado gradientes de concentração, devido assimetria dos picos de difração ( $2\theta$ ). Foi observado que ocorreu diminuição e alargamento desses picos, que está relacionado com uma tensão residual na rede cristalina. E após supersaturação da rede dessas fases expandidas ( $\gamma_N$  e  $\alpha'_N$ ) é formado o nitreto de ferro ( $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N) na superfície nitretada.

Na Figura 38 [a] referente a amostra temperada, o efeito do nitrogênio é de expandir a rede cristalina da martensita (deslocamento para ângulos  $2\theta$  menores) desses picos de difração, e formar os nitretos de ferro ( $\epsilon$ ). A tensão residual foi tão elevada na martensita expandida ( $\alpha'_N$ ) que um dos planos de difração foi praticamente eliminado em ( $2\theta \approx 64,6^\circ$ ). Existe forte tendência do nitrogênio ter atuado na estabilização e possível expansão da rede da fase austenita, devido pequena intensidade referente ao pico de austenita expandida em ( $2\theta \approx 49,2^\circ$ ), que pode ser uma confirmação de ter ocorrido a formação do pico de intensidade de 100% da austenita ( $\gamma_N$ ), e que estaria de acordo com o que foi verificado por [12].

Na Figura 38 [b] para amostra revenida a 620 °C por 1 h, foi possível verificar que o nitrogênio difundido à partir da superfície do aço expandiu as redes cristalinas da austenita e martensita, devido deslocamento para esquerda desses picos (ângulos  $2\theta$  menores) que se refere a uma tensão compressiva nessas redes, e após saturação dessas fases expandidas ocorreu a formação do nitreto de ferro ( $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). Dois picos referentes a austenita expandida ( $2\theta \approx 42,5$  e  $49,2^\circ$ ) apresentaram aumento de intensidade em relação a condição sem nitretação, de maneira que o efeito do nitrogênio parece ter sido de aumentar a quantidade de austenita na camada nitretada. Importante notar que após a nitretação, devido tensão residual elevada num plano de difração específico ( $2\theta \approx 64,7^\circ$ ) da martensita, sua intensidade foi praticamente eliminada.

De acordo com a Figura 38 [c] referente a amostra revenida a 620 °C por 5 h, também foi verificado a formação de martensita e austenita expandida, e do nitreto de ferro ( $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). Os picos de austenita expandida ( $2\theta \approx 42,5$  e  $49,4^\circ$ ) apresentaram novamente uma intensidade maior que na amostra sem nitretação, e este fato pode estar relacionado com o efeito do nitrogênio de atuar no crescimento desta fase na camada nitretada. Porém, os picos de austenita de ( $2\theta \approx 74,8$  e  $90,8^\circ$ ) que tinham sido formados durante revenimento foram praticamente eliminados após processo de nitretação, e uma das explicações pode ser devido a difusividade do nitrogênio, que é maior na fase ferrítica/martensita quando comparada com a fase austenita, e isto pode ter ocasionado uma supersaturação da rede cristalina da matriz do aço CA6-NM. Fato semelhante foi observado no pico da martensita de ( $2\theta \approx 64,6^\circ$ ), que praticamente desapareceu sua intensidade após nitretação por plasma, ou seja, este plano atômico da martensita pode ter sido transformado em austenita expandida ( $\gamma_{\text{N}}$ ).

Com base na Figura 38 [d] para amostra revenida a 620 °C por 10 h, é possível afirmar que ocorreu expansão das fases austenita e martensita bem como formação de nitreto de ferro ( $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). A princípio a expansão da rede da austenita ocorreu nos picos de difração em ( $2\theta \approx 43$  e  $50^\circ$ ), de maneira que o efeito do nitrogênio é de expandir a rede desta fase, e o pico de intensidade de 100% da austenita expandida ( $2\theta \approx 43^\circ$ ) obteve uma intensidade maior que as

condições analisadas anteriormente. Importante notar, que conforme observado nas condições anteriores, o pico da martensita ( $2\theta \approx 64,8^\circ$ ) foi praticamente eliminado após nitretação. Resultado similar foi obtido por [11] nitretando o aço CA6-NM numa mesma mistura gasosa e tempo de tratamento, porém, os picos de intensidade de 100% das fases expandidas ( $\gamma_N \approx 43^\circ$  e  $\alpha'_N \approx 44,2^\circ$ ) apresentaram uma separação mais nítida desses planos de difração do que o verificado na Figura 38 [d], e uma das explicações pode estar relacionado com o maior teor de níquel do aço CA6-NM nitretado por [11], de forma que uma maior quantidade de austenita pode ter sido formada durante revenimento, e quando efetuado a nitretação a expansão da rede da austenita para ângulos ( $2\theta$ ) menores foi mais significativo.

Na Figura 38 [e] para amostra revenida a  $620^\circ\text{C}$  por 20 h, os picos referentes a austenita e martensita foram expandidos e após saturação dessas redes cristalinas foi verificado a formação do nitreto de ferro ( $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) na camada nitretada. Três picos referentes a austenita expandida ( $2\theta \approx 42,6, 49,6$  e  $94,2^\circ$ ) apresentaram intensidade maior que a situação sem nitretação, e pode ser relacionado com o efeito do nitrogênio de estabilizar a austenita na camada.

Ao analisar a Figura 38 [f], amostra revenida a  $620^\circ\text{C}$  por 40 h, os resultados obtidos são muito semelhantes ao verificado na Figura 38 [e], de maneira que os mesmos picos de austenita expandida ( $2\theta \approx 42,6, 49,8$  e  $94,7^\circ$ ) apresentaram uma intensidade maior que a condição sem nitretação, e este resultado confirma o efeito positivo do nitrogênio de estabilizar a austenita na camada nitretada. Foi verificado também a expansão dos picos referentes a fase martensítica, e a formação do nitreto de ferro ( $\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ).

Uma primeira conclusão pode ser obtida com base nos difratogramas da Figura 38. O nitrogênio exerce forte efeito como elemento estabilizador da austenita nas diferentes condições de tratamento térmico da Série2 quando realizado o processo de nitretação por plasma. De forma geral, na amostra temperada o nitrogênio começa a atuar como elemento estabilizador da austenita, de maneira a formar a  $\gamma_N$ . Quando aplicado os diferentes tempos de revenimento fica nítido a expansão da fase austenita e, isto é, devido a

formação do pico expandido em aproximadamente  $2\theta \approx 50^\circ$  ( $\gamma_N$ ), que é forte indicativo da existência do pico principal de expansão da austenita em ( $2\theta \approx 43^\circ$ ). Portanto, como a austenita já foi formada durante revenimento do aço CA6-NM, independente do tempo empregado entre 1-40 horas, o efeito do nitrogênio difundido é mais pronunciado no crescimento da fase, ou seja, o N não precisa nuclear a austenita expandida como na amostra temperada. Importante salientar que a difusividade do nitrogênio é maior na ferrita/martensita revenida do que na fase austenita, de maneira que esta maior difusão influencia de maneira direta na formação das fases expandidas ( $\alpha'_N$  e  $\gamma_N$ ).

Na Tabela 9 são apresentadas intensidades dos picos de 100% das fases austenita e martensita após NPP da Série2 de estudo, bem como volume de austenita na camada nitretada, que foi calculada aplicando as Equações 4 e 5 presentes no procedimento experimental. Estes resultados de quantificação de austenita na camada obtida é apenas uma análise semi-quantitativa, devido influência do substrato do aço nas intensidades dos picos obtidos. Na amostra temperada não foi inserido o pico de intensidade da austenita expandida, bem como o volume desta fase na camada nitretada e, isto se deve a dificuldade de definir o pico de difração ( $2\theta$ ).

Tabela 9. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita quando expandidas, e volume de austenita presente na camada nitretada do aço. Série2 após tratamento termoquímico.

Condição	Intensidades		Vol. $\gamma_N$ (%)
	I ( $\gamma_N$ )	I ( $\alpha'_N$ )	
Temperada	-	1394	-
620 °C - 1 h	618	1200	42
620 °C - 5 h	550	1224	38,7
620 °C - 10 h	1574	4124	34,8
620 °C - 20 h	838	1302	54,8
620 °C - 40 h	1954	2912	48,4

$I(\gamma_N)$ =Intensidade austenita expandida;  $I(\alpha'_N)$ =Intensidade martensita expandida.

Apesar dos resultados apresentados na Tabela 9 fornecerem uma análise semi-quantitativa, é possível, de acordo com [67] dizer que a maior

quantidade de austenita formada após processo de nitretação (austenita expandida), pode ser devido uma maior quantidade de átomos de nitrogênio dissolvido na fase martensita que pode estabilizar uma quantidade maior da fase austenita.

Na Figura 39 é relacionado a razão das intensidades entre as fases austenita ( $\gamma_N$ ) e martensita ( $\alpha'_N$ ) apresentadas na Tabela 9, de acordo com a condição de tratamento térmico e termoquímico efetuado na Série2 de estudo.

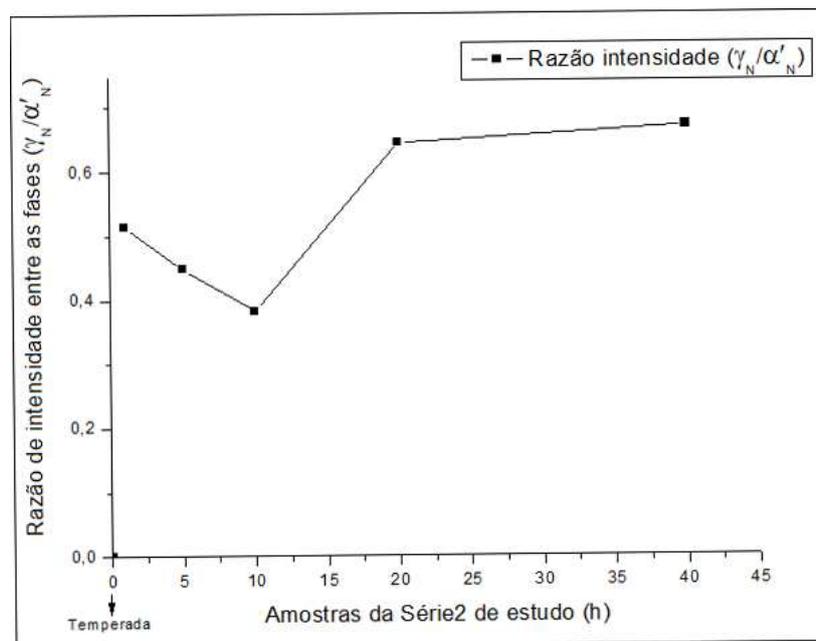


Figura 39. Razão de intensidade entre as fases austenita ( $\gamma_N$ ) e martensita ( $\alpha'_N$ ) após nitretação por plasma da Série2.

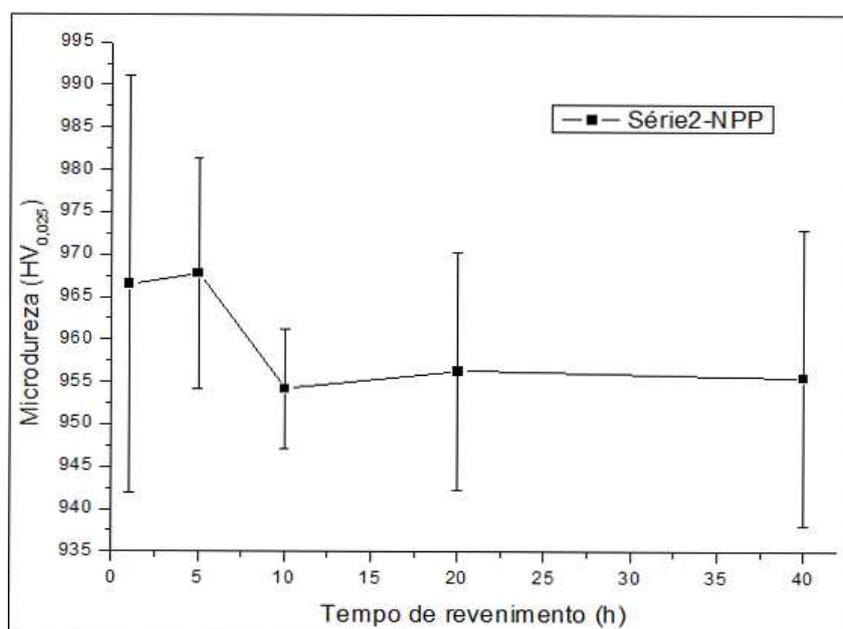
Observando a Figura 39, é possível verificar que na amostra temperada (referência de 0 horas), a razão de intensidade entre as fases assume valor zero, e isto indica presença apenas da fase martensita (apesar que existe intensidade da fase austenita, porém, é muito baixa e isto dificulta sua visualização). Nas amostras revenidas (1, 5, 10, 20 e 40 horas) a razão de intensidade entre as fases cresce (em direção valor 1), e isto, demonstra o aumento da fase austenita em relação a matriz martensítica do aço CA6-NM. Importante ressaltar, que apesar da diferença de razão de intensidade entre as fases nas amostras revenidas e nitretadas (devido dificuldade de identificar com precisão o pico principal da  $\gamma_N$ ), o efeito do nitrogênio é mais relevante nessas condições que já apresentam a fase austenita proveniente do

tratamento térmico de revenimento do aço CA6-NM do que na amostra apenas temperada e nitretada. Estes resultados apresentados na Figura 39 apenas confirmam o que já foi discutido anteriormente com auxílio da Figura 38.

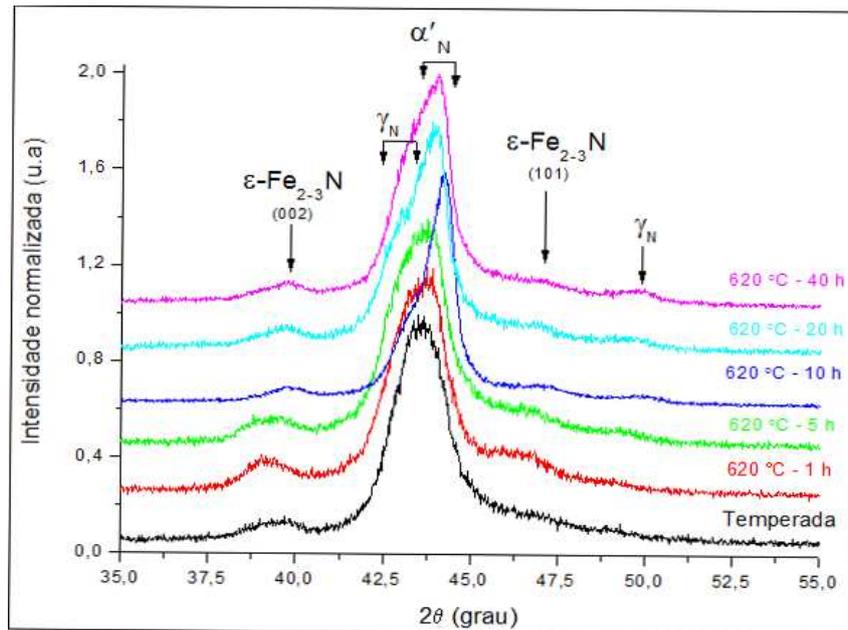
#### 4.3.2.2 Análise de dureza nas camadas nitretadas

Medidas de microdurezas de topo foram realizadas para verificar a dureza superficial obtida em cada uma das amostras nitretadas da Série2. A Figura 40 apresenta esses valores de dureza bem como difratograma com varredura específica entre 35–55°. Importante relatar que devido dificuldades de verificar espessura de camada por análise metalográfica de seção transversal, que pressupõe uma camada muito fina, foi adotado carga de 25 gf (245,2 mN) para diminuir o efeito do núcleo (substrato) nos valores medidos e, isto, se deve a não obtenção de um perfil de dureza.

Na condição temperada e nitretada a dureza foi em torno de  $1070,7 \pm 20,3 \text{ HV}_{0,025}$ , e nas demais condições foi verificado uma diminuição de microdureza.



(a) Microdureza de topo das amostras revenidas da Série2 e NPP.



(b) DRX das amostras nitretadas por plasma da Série2 (35-55°).  
 Figura 40. Microdureza e DRX das amostras nitretadas da Série2, (a) Microdureza de topo das amostras revenidas da Série2 NPP; (b) DRX das amostras nitretadas por plasma da Série2 num ângulo de varredura específico (35-55°).

Na Figura 40 [a] é possível observar um aumento significativo de dureza proporcionado pelas fases que são formadas na camada nitretada. Entre as amostras revenidas, os valores medidos de dureza apresentam resultados próximos entre 955-968 HV (sem considerar desvio padrão dos valores medidos), de maneira que o efeito de uma quantidade maior de austenita proveniente do revenimento não proporcionou diferença significativa na propriedade mecânica de dureza. Ao observar a Figura 40 [b], o pico da martensita expandida ( $2\theta \approx 44^\circ$ ) na condição temperada apresenta uma tensão residual maior que nas condições revenidas, e este deslocamento ( $2\theta$ ) para ângulos menores pode explicar essa diferença de dureza obtida. E com o aumento do tempo de revenimento das amostras nitretadas, o pico da martensita expandida começa a apresentar um deslocamento para direita (ângulos  $2\theta$  maiores), que demonstra uma tensão residual menor neste pico de difração, principalmente nas condições de 10, 20 e 40 horas, e que pode ter relação direta nessa dureza medida. Importante notar, que de acordo com a Figura 40 [b], parece que o pico principal de austenita expandida ( $\gamma_N \approx 43^\circ$ ) está presente em todas as amostras nitretadas da Série2, e a possível presença

deste pico de 100% esta relacionado a expansão do pico de austenita em ( $2\theta \approx 50^\circ$ ).

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 CONCLUSÕES

As conclusões fornecidas serão separadas de acordo com as séries de tratamento efetuadas.

#### 5.1.1 Série1 de tratamento

- Foi possível verificar que a quantidade de austenita formada durante tratamento térmico de revenimento do aço CA6-NM pode ser alterado de acordo com a temperatura utilizada. Os valores obtidos de austenita na microestrutura estão de acordo com a composição química do aço no que se refere principalmente ao teor de níquel na liga;
- O teor máximo de austenita obtido no revenimento foi de aproximadamente 10%, e na temperatura de 620 °C, que está de acordo com a temperatura normalmente empregada no revenimento do aço CA6-NM;
- Acima da temperatura de 620 °C, a liga começa a sofrer o processo de solubilização, de maneira que ocorrem processos difusivos na microestrutura, o que acarreta na dissolução da austenita e formação de martensita;
- Resultados de dureza após etapa de tratamento térmico confirmam que existem dois efeitos simultâneos na microestrutura do aço CA6-NM: o primeiro que se refere ao conteúdo de austenita, e o segundo que está relacionado ao alívio das tensões presentes na fase martensítica;
- Quando aplicado a nitretação por plasma na amostra como temperada, foi verificado que o nitrogênio apresentou efeito de formação e estabilização da fase austenita na camada nitretada.
- Nas condições de 555, 585 e 650 °C a austenita que foi formada durante revenimento apresentou fortes evidências de um crescimento na camada nitretada, de forma que o nitrogênio pode ter atuado diretamente nesse efeito de crescimento;

- Resultados de dureza após tratamento termoquímico confirmam a formação de uma camada nitretada no aço CA6-NM, que se refere as fases expandidas ( $\gamma_N$  e  $\alpha'_N$ ) e aos nitretos de ferro ( $\epsilon$  -  $Fe_{2-3}N$ );
- O revenimento é importante na medida em que facilita a obtenção prévia da austenita na liga, de maneira que o papel do nitrogênio como elemento gamagêneo é acentuado nas amostras em que a austenita está presente.

### 5.1.2 Série2 de tratamento

- Na condição ideal de revenimento (620 °C) foi possível analisar a cinética de crescimento da austenita na microestrutura. Com 1 e 5 horas de revenimento, o tempo para difusão de elementos austenitizantes foi insuficiente, de maneira que o pico principal de austenita ( $2\theta \approx 43,5^\circ$ ) não apresentou um crescimento significativo. Com 10 horas de revenimento, este pico máximo de austenita obteve um crescimento efetivo, e nas amostras de 20 e 40 horas ocorreu uma diminuição deste pico principal de intensidade. Este resultado indica que a formação da austenita é um processo de difusão controlada (envolve temperatura e tempo), de maneira que com tempos prolongados de revenimento o efeito dos elementos austenitizantes tende a ser reduzido. Portanto, com objetivo de formar uma quantidade significativa de austenita na matriz martensítica o tempo ideal de revenimento é 10 horas;
- O conteúdo de austenita na microestrutura difere pouco nas condições de 10, 20 e 40 horas de tratamento térmico, porém, resultados de microdureza indicam que o aço apresenta estágio de revenimento avançado, de maneira que alívio de tensões da fase martensita é acentuado para períodos prolongados de revenimento, e por isso o valor de dureza é menor na amostra revenida por 40 horas (coalescimento de possíveis carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , e coalescimento das “ripas” de martensita);
- Quando realizado a nitretação por plasma, todas condições analisadas apresentaram a austenita expandida na camada nitretada. Na amostra

temperada, tem fortes evidências que o nitrogênio pode ter ocasionado a formação e estabilização dessa fase expandida, e nas amostras revenidas (1, 5, 10, 20 e 40 h) foi responsável pelo crescimento da austenita expandida na camada formada;

- Medidas de dureza confirmam a formação de fases expandidas (austenita e martensita) e do nitreto de ferro ( $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N) na camada nitretada;
- Como verificado na Série1, o revenimento é importante na medida em que facilita a obtenção prévia da austenita na liga, sendo que o papel de elemento gamagêneo do nitrogênio é acentuado nas amostras em que a austenita está presente.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para possíveis trabalhos futuros seguindo esta mesma linha de pesquisa:

- Realizar o processo de têmpera sub-zero do aço CA6-NM para verificar com maior precisão se a formação da fase austenita é restringida;
- Realizar a técnica de espectroscopia de Mossbauer para identificar e quantificar as fases austenita e martensita no material de estudo, e comparar os resultados obtidos com a técnica de DRX aqui apresentadas;
- Aplicar o método de Rietveld para quantificação de fases presentes na microestrutura do aço CA6-NM (austenita e martensita), e comparar os resultados obtidos com o método de intensidade relativa que foi aplicado neste estudo;
- Efetuar ensaios de cavitação nas amostras tratadas termicamente para verificar efeito da fase austenita no período de incubação do aço CA6-NM, e depois verificar efeito da NPP nos estágios do processo de erosão por cavitação;

- Verificar efeito das variáveis do processo de nitretação por plasma (tempo, temperatura e mistura gasosa) na formação das fases expandidas;
- Verificar efeito da nitretação em aço martensítico sem a presença de níquel na composição química para analisar possível formação da austenita expandida na camada;
- Realizar processo de carbonitretação para verificar efeito de dois elementos intersticiais na camada formada.

## REFERÊNCIAS

- [1] CA6-NM - An Update - JAMES D. CRAWFORD. Paper presented at the 29<sup>th</sup> Annual Steel Founders' Society of America. Technical and Operating Conference (November, 1974).
- [2] SONG, Y. LI, X. RONG, L. LI, Y. Anomalous phase transformation from martensite to austenite in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2010, 26(9), 823-826.
- [3] BILMES P D, SOLARI M, LLORENTE C L. Characteristics and Effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals [J]. *Materials Characterization*, 2001, 46(4), 285.
- [4] BARRA, S. R. Influência dos Procedimentos de Soldagem sobre a Resistência a Cavitação de depósitos obtidos com a utilização de arames tubulares de Aços Inoxidáveis ligados ao Cobalto. Florianópolis, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, p. 01 e 08.
- [5] BRUNATTO, S.F. Plasma assisted parts' manufacturing: sintering and surface texturing – Part I – Influence of sintering time and temperature. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science & Engineering*, v. 32, n. 2, 2010.
- [6] BRUNATTO, S.F. Plasma assisted parts' manufacturing: sintering and surface texturing – Part II – Influence of interCathode distance and gas pressure. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science & Engineering*, v. 32, n. 2, 2010.
- [7] A.N. ALLENSTEIN. Estudo da resistência à cavitação do aço inoxidável martensítico CA6-NM nitretado por plasma. Curitiba, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Curitiba.
- [8] A.N. ALLENSTEIN. Modificação da superfície pela introdução de nitrogênio no aço inoxidável martensítico utilizado em componentes hidráulicos. Curitiba, 2011. Dissertação (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Curitiba.
- [9] SCHEUER, C. J. Comportamento tribológico e resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma a baixa temperatura. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, Paraná, 2015.
- [10] WANKE, C. H. Influência da temperatura e da atmosfera do plasma na nitretação iônica do aço rápido M<sub>2</sub> convencional e sinterizado. Joinville, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados) - Universidade do Estado de Santa Catarina.

- [11] A.N. ALLENSTEIN., C.M. LEPIENSKI., A.J.A. BUSCHINELLI., S.F. BRUNATTO. Improvement of the cavitation erosion resistance for low-temperature plasma nitrided Ca-6NM martensitic stainless steel. *Wear* 309 (2014) p.159–165.
- [12] A.N. ALLENSTEIN, R.P. CARDOSO, K.D. MACHADO, S. WEBER, K.M.P. PEREIRA, C.A.L. DOS SANTOS, Z. PANOSSIAN, A.J.A. BUSCHINELLI, S.F. BRUNATTO. Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogen-expanded austenite transformation in CA-6NM steel. *Materials Science and Engineering A* 552 (2012) p.569– 572.
- [13] L.A. ESPITIA, HANSHAN Dong, XIAO-YING LI, C.E. PINEDO, A.P. TSCHIPTSCHIN. Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Wear* 332-333 (2015) 1070–1079.
- [14] L.A. ESPITIA, L. VARELA, C.E. PINEDO, A.P. TSCHIPTSCHIN. Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel. *Wear* 301 (2013) 449–456.
- [15] B. LARISCH, U. BRUSKY, H.- J. SPIES. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures, *Surf. Coat. Technol.* 116–119 (1999) 205–211.
- [16] LIPPOLD C.J., DAMIAN K.J., *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. Canadá. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken. 2005.
- [17] D. S. LEEM, Y. D. LEE, J. H. JUN and C.S. CHOI. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel. *Scripta Materialia*, 2001, V. 45, p767-772. *Scripta Mater.*, 2001, 45, 772.
- [18] DE-NING, Z. YING, H. WEI, Z. XU-DONG, F. Influence of tempering process on mechanical properties of Cr13Ni4Mo supermartensitic stainless steel. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2010, 17(8): 50-54;
- [19] SONG, Y. LI, X. RONG, L. LI, Y. The influence of tempering temperature on the reversed austenite formation and tensile properties in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo low carbon martensite stainless steels. *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 4075-4079;
- [20] C.X. LI and T. BELL. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. *Corrosion Science* 46 (2004) 527–1547.
- [21] Y. T. XI, D.X. LIU, D. HAN and Z. F. HAN. Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* V01.21 No.1 pp21-29 Feb. 2008.

- [22] LILLBACKA, R., CHAI G., EKH, M; LIU P., JOHNSON, E.; K. Improving the surface properties of A286 precipitation-hardening stainless steel by low-temperature plasma nitriding. December 2006-Elsevier.
- [23] CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. Associação Brasileira de Metais, 1977.
- [24] LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering*, v. 65, pp. 39–104, 2009.
- [25] ASM. Specialty Handbook, Stainless Steel, 2<sup>th</sup> ed, 1996.
- [26] ASM Metals Handbook-2005, v 13B, Corrosion: materials.
- [27] CHIAVERINI, V. Aços-Carbono e Aços Liga. Associação Brasileira de Metais, 1971.
- [28] FOLKHARD, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Springer-Verlag Wien. New York, 1988.
- [29] HERMANN-JOSEF NIEDERAU. State of development of soft martensitic stainless chromium-nickel steels. 119th General Session of the Materials Committee of VDEh on December 15, 1977 in Dusseldorf.
- [30] ASTM A743/A743M/95: Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application.
- [31] CHIAVERINI, V. *Tratamentos Térmicos das Ligas Ferrosas*. Associação Brasileira de Metais, 1985.
- [32] SILVA, A. L. C., MEI, P. R. *Aços e Ligas Especiais*. 2<sup>o</sup> ed: Eletrometal S. A. Metais Especiais, 1988.
- [33] FERREÑO, D., ÁLVAREZ, J.A., RUIZ, E., MENDEZ, D., RODRÍGUEZ, L., HERNÁNDEZ, D. Failure analysis of a pelton turbine manufactured in soft martensitic stainless steel casting. *Engineering Failure Analysis*, p. 256-270, 2011.
- [34] CRAWFORD, J.D. et al. "High-strength cast stainless steels with enhanced corrosion resistance," stainless steel. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. 1982, p355-368.
- [35] IWABUCHI, Y. e SAWADA. S. "Metallurgical characteristics of a large hydraulic runner casting of type 13Cr-Ni stainless steel," stainless steel. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. 1982, p332-354.
- [36] D. CARROUGE, H. K. D. H. BHADSHIA AND P. WOOLLIN, Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon

weldable 13 %Cr martensitic stainless steels, Proceedings of the Stainless Steel World conference 2002 (Houston, Texas, USA), 61-67.

[37] P. WOOLLIN AND D. CARROUGE, Heat-affected zone microstructures in supermartensitic stainless steels, Proceedings of the Supermartensitic Stainless Steels conference 2002 (Brussels, Belgium), 199-204.

[38] KRAUSS, G. Martensite in steel: strength and structure. Materials Science and Engineering, A273-275, 1999, p40-57.

[39] GOOCH, T. G. Heat treatment of welding 13%Cr-4%Ni martensitic stainless steel for sour service. Welding Research Supplement. July, 1995, p 213-222.

[40] D.A. PORTER, K.E. EASTERLING. Phase transformations in metals and alloys. 2ed. 1992.

[41] K. E. THELNING. Steel and its heat treatment. 2ed, 1984.

[42] Y.Y. SONG, D.H. PING, F.X. YIN, X.Y. LI, Y.Y. LI. Microstructural evolution and low temperature impact toughness of a Fe-13%-4%Ni-Mo martensitic stainless steel. Materials Science and Engineering A 527 (2010) 614-618.

[43] Y.Y. SONG, X.Y. LI, L.J. RONG, Y.Y. LI, T. NAGAI. Reversed austenite in 0Cr13Ni4Mo martensitic stainless steels. Materials Chemistry and Physics 143 (2014) 728-734.

[44] B. QIN, Z.Y. WANG, Q.S. SUN. Effect of tempering temperature on properties of Cr16Ni5Mo stainless steel. Materials Characterization 59 (2008) 1096-1100.

[45] WEN, J. KUN-YU, Z. DONG, Y. JUN, L. ZHI-DONG, L. JIE, S. Effect of heat treatment on reversed austenite in Cr15 super martensitic stainless steel. Journal of Iron and Steel Research, International. 2013, 20(5): 61-65.

[46] Y.Y. SONG, X.Y. LI, L.J. RONG, D.H. PING, F.X. YIN, Y.Y. LI. Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel. Materials Letters 64 (2010) 1411-1414.

[47] IRVINE, K. J. et al. The physical metallurgy of 12% chromium steels. Journal of the Iron and Steel Institute, Agosto 1960, p 386-405.

[48] S. ZHANG, P. WANG, D. LI, Y. LI. Investigation of the evolution of retained austenite in Fe-13%Cr-4%Ni martensitic stainless steel during intercritical tempering. Materials and Design 84 (2015) 385-394.

- [49] JACK, D.H., JACK, K.H. Invited review: Carbides and nitrides in steel. *Materials. Science and Engineering*, v. 11, 1973.
- [50] CHAPMAN, B. N. *Glow Discharge Process*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [51] BRUNATTO, S.F. Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.
- [52] BRUNATTO, S.F. Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1993.
- [53] SILVA, A. L. C., MEI, P. R. *Aços e Ligas Especiais*. 2° ed: revista e ampliada. Villares Metals, editora: Edgard blucher.
- [54] CZERWIEC, T., RENEVIER, N., MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. *Surface and Coatings Technology* 131 (2000) 267-277.
- [55] ASM International Handbook Committee, *ASM Handbook*, 2th ed, vol. 4, 1997, pg. 424.
- [56] SWALIN R.A., *Thermodynamics of Solids*. John Wiley & Sons, Inc. 1962.
- [57] *Smithells Metals Reference*, 7 ed., 1992. Edited by E.A. BRANDES & G.B. BROOK.
- [58] ASM International Handbook Committee, *ASM Handbook*, vol. 4, 1994, p.257-664.
- [59] CARLOS E. PINEDO. Tratamento térmico e superficial do aço inoxidável martensítico AISI 420 destinado a moldes para injeção de polímeros. 2° Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes – ABM, 21 A 23 de Setembro, São Paulo.
- [60] BRUNA C.E.S. KURELO, GELSON B. DE SOUZA, SÍLVIO L. RUTZ DA SILVA, FRANCISCO C. SERBANA, CARLOS E. FOERSTER, CLODOMIRO ALVES JR. Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel. *Applied Surface Science* 349 (2015) 403-414.
- [61] KIM, S.K. et al. (2003). Characteristics of martensitic stainless steel nitride in a low-pressure. *R.F. Plasma Surface and Coatings Technology*, v. 163-164, p.380-385.

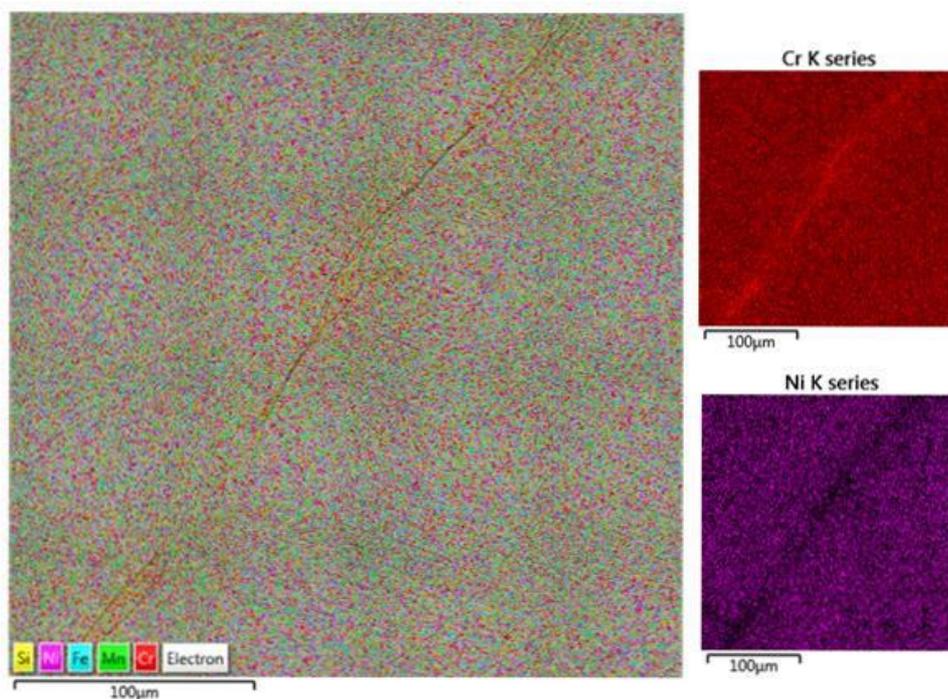
- [62] S. MANDL, B. RAUSCHENBACH. Comparison of expanded austenite and expanded martensite formed after nitrogen PIII. Surf, Coat. Technol, 186 (2004). p. 277-281.
- [63] A.M. de OLIVEIRA; R.M. MUÑOZ RIOFANO; L.C. CASTELETTI; G.F. TREMILIOSI; C.A.S. BENTO. Effect of the temperature of plasma nitriding in aisi 316l austenitic stainless steel. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 22, n. 2, 63-66, 2003.
- [64] W. LIANG. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. Applied Surface Science 211 (2003) 308–314.
- [65] C. TEMPLIER, J.C. STINVILLE, P. VILLECHAISE, P.O. RENAULT, G. ABRASONIS, J.P. RIVIÈRE, A. MARTINAVIČIUS, M. DROUET. On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel. Surface & Coatings Technology 204 (2010) 2551–2558.
- [66] Y. ADDA, J. PHILIBERT, (1966). La Diffusion Dans les Solides. 2 ed., Presses Universitaires de France: Paris, 1268p.
- [67] Y. ZHIWEI, X. XIAOLEI, W. LIANG, Q. JIANBING, H. ZUKUN. Structural characteristics of low-temperature plasma-nitrided layers on AISI 304 stainless steel with an  $\alpha'$ -martensite layer. Surface and Coatings Technology 153 (2002) 125–130.
- [68] J. R. TOLCHARD, A. SOMME, J. K. SOLBERG and K. G. Solheim. On the measurement of austenite in supermartensitic stainless steel by X – ray diffraction. Materials Characterization 99 (2015) 238 – 242.
- [69] ASM Metals Handbook, vol. 9. Metallography and Microstructure, 2004. pp.568.
- [69] KLUG H. P, and ALEXANDER L. E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2 ed, John Wiley & Sons, Inc. 1974.
- [70] GRACIOSO, J.F.F. Efeito das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA-6NM. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- [71] SCHEUER, C. J. Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, Paraná, 2011.

[72] C. BORCZ, C.M. LEPIENSKI, S.F. BRUNATTO. Surface modification of pure niobium by plasma nitriding. *Surface & Coatings Technology* 224 (2013) 114–119.

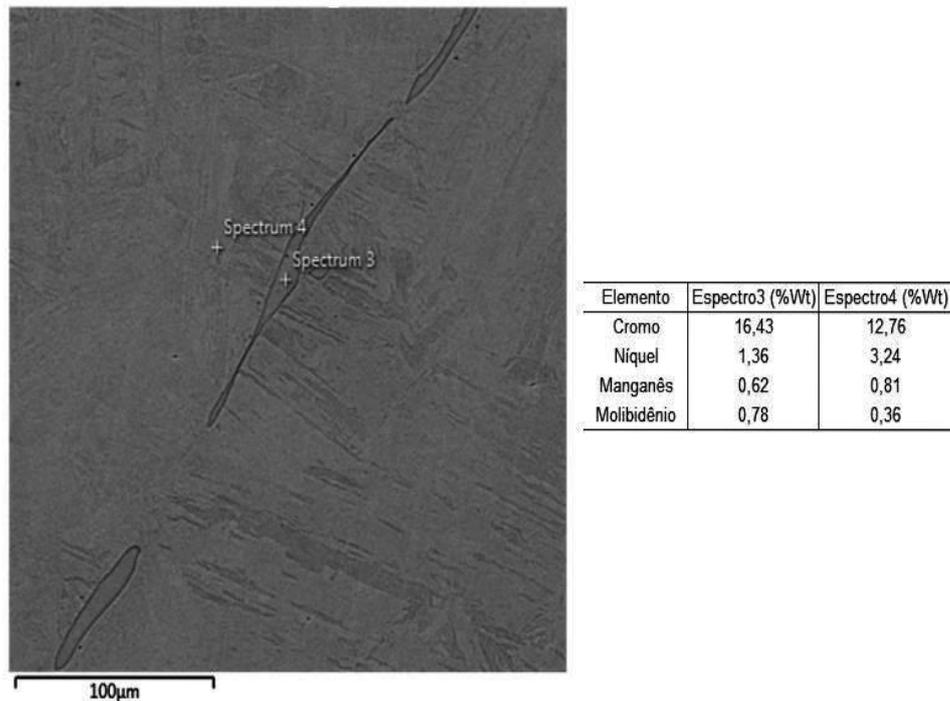
## APÊNDICE

### A1) FERRITA DELTA ( $\delta$ )

Nas micrografias da Figura 18, Série1 de tratamento térmico, foi verificado a possível presença de ferrita delta ( $\text{Fe-}\delta$ ) nos contornos de grãos originais da austenita, e sua formação corresponde ao processo de solidificação da liga a altas temperaturas. Para [28] o níquel em determinados teores na liga pode evitar a formação de ferrita delta ( $\delta$ ), no entanto, para esse aço de estudo foi verificado a presença desta fase. Análise de composição química (EDS) foi efetuada numa região que apresenta característica da presença desta fase, e na Figura 41 são apresentados os resultados obtidos.



(a) EDS em mapa, ênfase nas séries cromo e níquel.



(b) EDS pontual, espectros 3 e 4, respectivamente.

Figura 41. MEV de superfície, a) EDS em mapa, ênfase nas séries cromo e níquel; b) EDS pontual, espectros 3 e 4, respectivamente. Reagente Vilella, 1000X. Tratamento térmico referente a Série1. Amostra revenida a 585 °C.

As análises químicas fornecidas na Figura 41 [a-b] demonstram fortes evidências da existência desta fase na microestrutura. A região de detecção da ferrita ( $\delta$ ), foi ao longo dos contornos de grãos da matriz martensítica, e que está de acordo com o que foi verificado em [69]. A possível presença desta fase está relacionada a regiões ricas na microestrutura no elemento químico cromo, como apresentado na sua série (em coloração vermelha) e no espectro3, Figuras [a-b], respectivamente. No espectro 3 o teor de cromo é cerca de 28,8% maior que o apresentado no espectro 4, e como o cromo estabiliza a estrutura ferrítica do ferro (CCC), é possível que este espectro rico em cromo seja referente a ferrita delta ( $\delta$ ). O espectro 4 está de acordo com a norma ASTM A743-743M referente a composição química do aço CA6-NM. A presença da ferrita delta na microestrutura deste aço CA6-NM é devido a um tratamento térmico de solubilização efetuado de maneira inadequada após processo de solidificação da liga.

## A2) TESTE - DRX E MICRODUREZA DE TOPO

Este teste foi realizado com o objetivo de verificar se um tempo prolongado de revenimento (24 horas numa temperatura de 350 °C) é suficiente para promover a formação da austenita. A Figura 42 fornece o difratograma da amostra solubilizada (1000 °C - 30 min) e temperada ao ar e, posterior revenimento (350 °C - 24 h) com resfriamento ao ar.

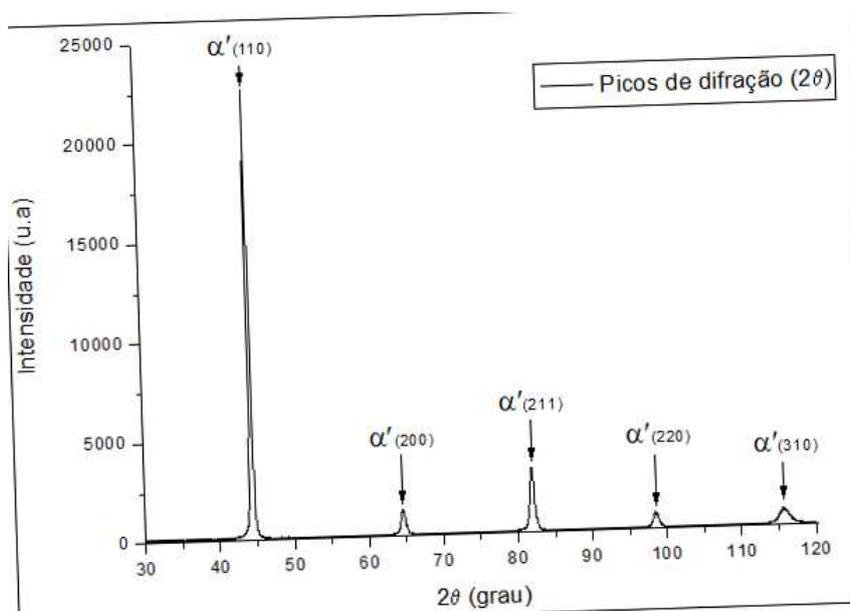


Figura 42. DRX amostra teste com varredura entre 30-120°.

Analisando a Figura 42, é possível observar apenas a formação da fase martensita, de maneira que um tempo prolongado de revenimento numa temperatura inferior do campo bifásico ( $\alpha + \gamma$ ) do aço CA6-NM não é suficiente para promover a formação da austenita. Portanto, para formar a austenita na microestrutura é necessário conciliar tempo e temperatura para difusão de elementos austenizantes, principalmente o níquel. Foi verificado também que não ocorreu a formação do pico de reflexão em ( $2\theta \approx 42,5^\circ$ ) que pode ser referente ao carboneto do tipo ( $M_{23}C_6$ ).

Medidas de microdureza de topo foram efetuadas na amostra teste, e o valor medido foi de  $384 \pm 6 \text{ HV}_{0,5}$ . Este resultado obtido está muito próximo dos valores apresentados pelas amostras temperadas da Série 1 e 2, portanto, o valor de microdureza da amostra teste é mais um forte indicativo que a fase

austenita não foi formada na microestrutura do aço. Neste tempo de 24 horas (350 °C) de revenimento ocorreu apenas o alívio das tensões internas da fase martensita.

### A3) IDENTIFICAÇÃO DA CAMADA NITRETADA

Várias tentativas foram realizadas para identificar a camada nitretada, e para possível medição da espessura desta camada. Na Figura 43 são demonstradas algumas micrografias de seções transversais das Séries1 e 2 obtidas pela técnica de microscopia óptica.

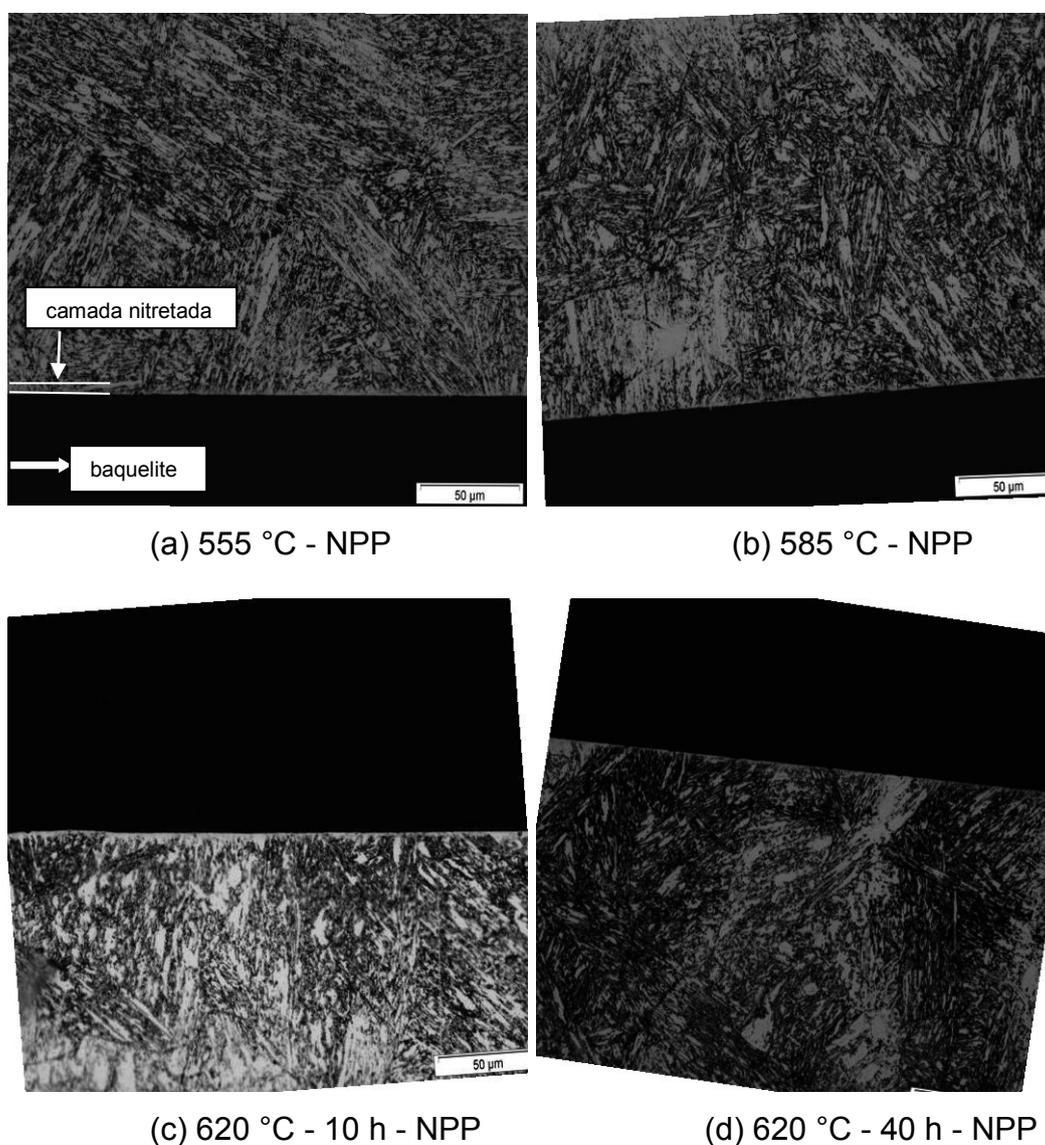


Figura 43. Microestruturas do aço CA6-NM, a) 555 °C - NPP; b) 585 °C - NPP; c) 620 °C - 10 h - NPP; d) 620 °C - 40 h - NPP. Reagente Vilella, 500X.

Analisando a Figura 43 [a-d], é difícil afirmar que existe uma camada nitretada bem definida após tratamento termoquímico, não ocorre uma distinção entre camada e substrato. De acordo com o que foi verificado por [58], pode ser que as fases formadas na camada nitretada ( $\gamma_N$ ,  $\alpha'_N$  e  $Fe_{2-3}N$ ) do aço CA6-NM tenham ficado na zona de difusão e, por isso da dificuldade de verificação destas camadas através da utilização da técnica de microscopia óptica. A explicação para estas possíveis camadas de difusão formadas no aço CA6-NM pode estar relacionada a temperatura de nitretação adotada no estudo bem como com teor de nitrogênio da mistura gasosa. A espessura da possível camada nitretada mencionada na amostra da Figura 43 [a], e que também pode estar presente nas demais condições apresentadas na Figura 43, é entre 0,8–1,5  $\mu m$ .

#### A4) FRAÇÃO DE AUSTENITA NAS CONDIÇÕES DO AÇO COMO RECEBIDO E REVENIDO A 525 E 635 °C

A Tabela 10 apresenta os picos de difração de intensidade principal (referentes a 100%) da fase austenita e martensita, respectivamente. A fração de austenita foi calculada utilizando as Equações 4 e 5.

Tabela 10. Intensidade dos picos principais das fases austenita e martensita, e volume de austenita presente na microestrutura do aço, nas condições como fornecido e revenido a 525 e 635 °C.

Condição	Intensidades		Vol. $\gamma$ (%)
	I ( $\gamma$ )	I ( $\alpha'$ )	
Fornecido	136	2224	7,9
525 °C	494	25870	2,6
635 °C	102	3148	4,3

I( $\gamma$ )=Intensidade austenita; I( $\alpha'$ )=Intensidade martensita.