

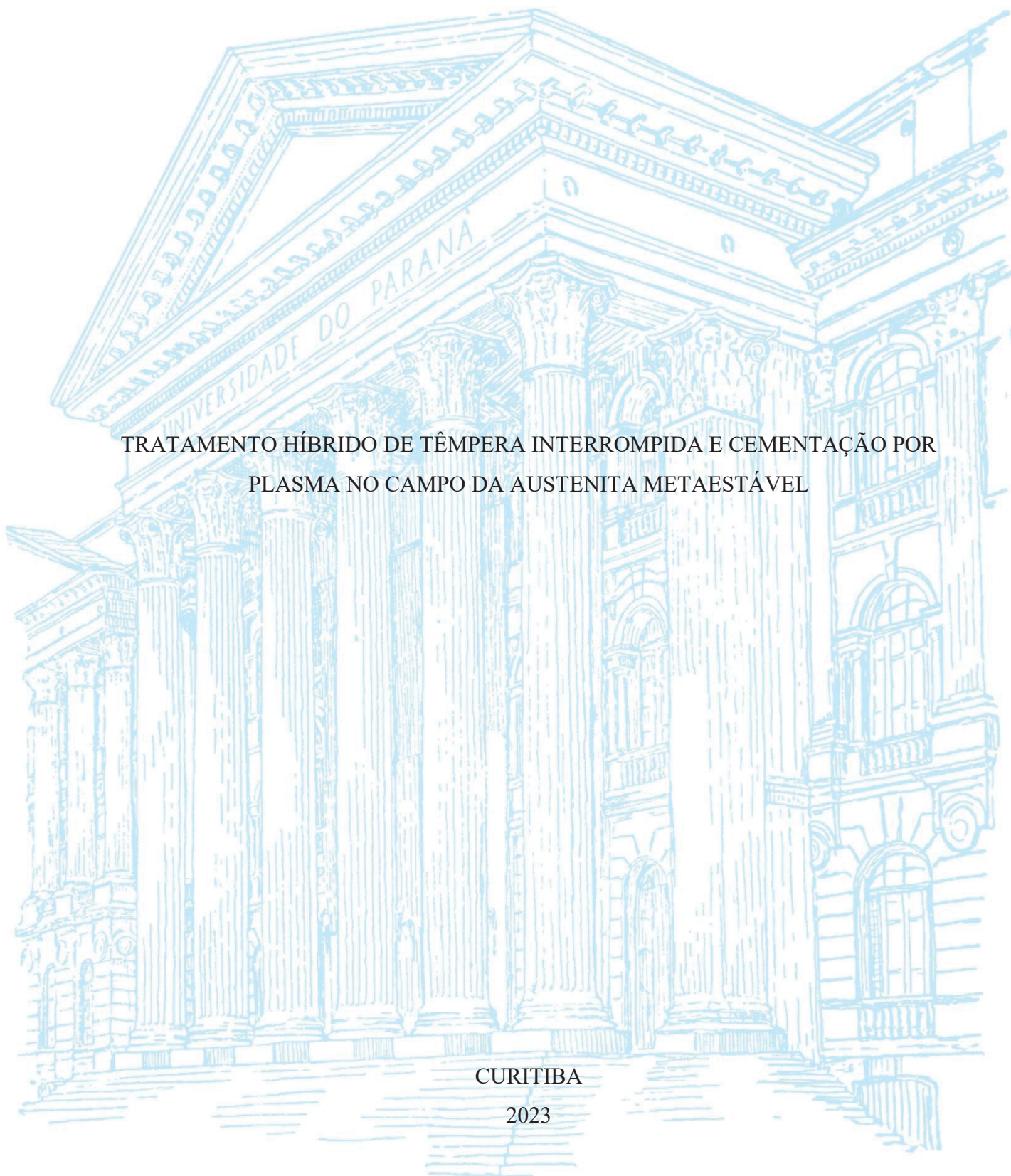
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FELIPE GONÇALVES JEDYN

TRATAMENTO HÍBRIDO DE TÊMPERA INTERROMPIDA E CEMENTAÇÃO POR  
PLASMA NO CAMPO DA AUSTENITA METAESTÁVEL

CURITIBA

2023



FELIPE GONÇALVES JEDYN

TRATAMENTO HÍBRIDO DE TÊMPERA INTERROMPIDA E CEMENTAÇÃO POR  
PLASMA NO CAMPO DA AUSTENITA METAESTÁVEL

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

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto  
Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Jedyn, Felipe Gonçalves

Tratamento híbrido de têmpera interrompida e cementação por plasma no campo da austenita metaestável / Felipe Gonçalves Jedyn. – Curitiba, 2023.  
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Silvio Francisco Brunatto  
Coorientador: Rodrigo Perito Cardoso

1. Plasma. 2. Aço inoxidável. 3. Descarbonetação de aço. 4. Austenita. 5. Metais - Têmpera. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Brunatto, Silvio Francisco. IV. Cardoso, Rodrigo Perito. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **FELIPE GONÇALVES JEDYN** intitulada: **TRATAMENTO HÍBRIDO DE TÊMPERA INTERROMPIDA E CEMENTAÇÃO POR PLASMA NO CAMPO DA AUSTENITA METAESTÁVEL**, sob orientação do Prof. Dr. SILVIO FRANCISCO BRUNATTO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 17 de Abril de 2023.

Assinatura Eletrônica  
19/04/2023 10:04:08.0  
SILVIO FRANCISCO BRUNATTO  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
25/04/2023 11:31:34.0  
MARCIO MAFRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
18/04/2023 19:46:01.0  
CRISTIANO JOSE SCHEUER  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA)

Assinatura Eletrônica  
19/04/2023 15:09:54.0  
GELSON BISCAIA DE SOUZA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar ao meu lado.

À minha mãe Loide e meu pai Gregório, minha irmã Paula e meu irmão André, pelo apoio sem o qual eu não teria chegado até aqui.

À Fabiane, que com sua companhia e apoio, ajudou a tornar tudo mais leve.

Aos meus orientadores, professores Silvio Francisco Brunatto e Rodrigo Perito Cardoso, por terem confiado em mim e me dado a oportunidade de trabalhar com este tema. Por terem, também, me acolhido em seu laboratório, pelos conhecimentos repassados, pela disponibilidade e paciência e por serem exemplos a serem seguidos como professores e pesquisadores.

Aos membros da banca de defesa de tese e também do projeto de tese, professores Gelson Biscaia de Souza, Márcio Mafra, Cristiano José Scheuer e Sérgio Luiz Henke, pelas valiosas contribuições.

Ao grande amigo e professor Claudimir José Rebeyka da UFPR, por todo o auxílio na preparação de amostras, e por todo o apoio ao longo do doutorado.

Ao professor Carlos Maurício Lepiensi, pelos conhecimentos repassados e por ter me disponibilizado o uso do nanoindentador e das instalações do LabNano da UFPR.

À professora Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira, por ter aberto as portas do Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR, onde utilizei diversos equipamentos e pude aprender e aplicar diversas técnicas de caracterização.

Ao professor Guinther Kellermann e ao técnico Daniel da Silva Costa pelas incontáveis análises de DRX realizadas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da UFPR.

Ao professor Julio Cesar Klein das Neves e ao técnico Alexandre José Gonçalves do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) por terem, mesmo em meio a pandemia, me auxiliado com análises tão importantes para o desenvolvimento do meu trabalho.

Aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, pelas incontáveis horas de trabalho bem feito e dedicação para que fossem realizadas as imagens de MEV e análises de EDS utilizadas nesse trabalho.

Aos amigos que fiz no doutorado, Carlos, Igor, Laércio, Fernando, Leonardo, João Felipe, João Miguel, Tarciana e Heber, pelo companheirismo e por tornarem mais fácil de

trilhar o caminho que percorri até aqui e também aos amigos de longa data, Foltran, Lucas, Roberta, Siroma e Iuri, com os quais sempre pude contar.

Aos professores e técnicos do departamento de Engenharia Mecânica e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPR e à própria Universidade Federal do Paraná, universidade pública e de qualidade, por toda a minha formação acadêmica.

Ao suporte financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), que me concedeu uma bolsa para a realização deste trabalho.

A todos aqueles que, mesmo não citados, me ajudaram a chegar até aqui.

## RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um novo tratamento híbrido assistido por plasma de têmpera interrompida e cementação no campo da austenita metaestável aplicável a aços de alta temperabilidade, onde camadas de austenita expandida por carbono foram obtidas sobre o substrato martensítico do aço inoxidável martensítico macio ASTM CA-6NM. A obtenção desse tipo de camada é possível já que a amostra é, num único ciclo de tratamento em plasma, primeiramente austenitizada e depois resfriada sob plasma, num processo análogo ao de têmpera, a qual é interrompida na temperatura onde a etapa de cementação é realizada isotermicamente. Como essa temperatura é superior à de início de transformação martensítica, a etapa de cementação por plasma ocorre no campo da austenita metaestável do aço, o que só é possível dada a sua altíssima temperabilidade. Ao final do tratamento, com o resfriamento da amostra, uma camada austenítica é estabilizada na superfície da amostra, devido ao seu enriquecimento por carbono, enquanto o substrato não modificado quimicamente sofre transformação martensítica. Uma mistura gasosa constituída de 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar foi utilizada na etapa de austenitização, enquanto que na etapa de cementação, diferentes teores de metano (CH<sub>4</sub>) foram adicionados à esta mistura base. Três séries de tratamentos foram realizadas, objetivando discutir, através das características das amostras tratadas: (i) a influência da mistura e do fluxo de mistura gasosa de cementação; (ii) a influência da etapa de austenitização nas propriedades do substrato submetido à têmpera interrompida sob plasma; (iii) a influência de um mesmo tratamento de cementação em substratos austenitizados por diferentes tempos. Mesmo tendo sido obtidas camadas de austenita expandida/estabilizada por carbono para todas as condições de tratamento da série i, foi verificado, através dos tratamentos da série ii, que a etapa de austenitização era responsável por gerar uma extensa região descarbonetada na superfície das amostras. Essa descarbonetação foi favorecida tanto pela presença da atmosfera rica em H<sub>2</sub>, quanto pelo processo de *sputtering* associados à etapa de austenitização. A realização de etapas idênticas de cementação, mesmo em substratos com níveis diferentes de descarbonetação (iii), obtidos para diferentes tempos de austenitização, produziu camadas austeníticas com características muito similares em termos de durezas superficiais e espessura da camada. O efeito de um maior tempo de austenitização foi percebido na morfologia alterada da superfície submetida ao mecanismo de *sputtering* em alta temperatura e na maior redução da dureza para maiores profundidades, devido a descarbonetação.

Palavras-chave: Tratamento híbrido assistido por plasma; Aço inoxidável martensítico CA-6NM de alta temperabilidade; Descarbonetação por plasma em alta temperatura; Têmpera interrompida + Cementação no campo da austenita metaestável; Cementação a baixa temperatura; Austenita expandida por carbono.

## ABSTRACT

This work presents the development of a new plasma-assisted hybrid treatment of interrupted hardening and carburizing in the metastable austenite field applicable to high-hardenability steels, where carbon-expanded austenite layers were obtained on the martensitic substrate of ASTM CA-6NM soft martensitic stainless steel. The obtainment of this kind of layer is possible since, in a single plasma treatment cycle, the sample is firstly plasma austenitized and then cooled under plasma, in a process analogous to an interrupted hardening treatment, at a temperature in which the plasma carburizing step is isothermally performed. As this temperature is over of the steel's  $M_s$  one, the plasma carburizing step takes place in the steel metastable austenite field, which is only possible given the extremely high hardenability of the considered steel. At the end of the treatment, when the sample is cooled down to the room temperature, an austenitic layer is stabilized on the surface of the sample, due to its enrichment by carbon, while the chemically unmodified substrate bulk undergoes martensitic transformation. A gas mixture consisting of 80%  $H_2$  + 20% Ar was used in the austenitizing step, while in the carburizing step, different contents of methane ( $CH_4$ ) were added to this base mixture. Three series of treatments were carried out, aiming to discuss, through the characteristics of the treated samples: (i) the influence of the gas mixture and the gas mixture flow on the carburizing process; (ii) the influence of the austenitizing step on the properties of the substrate subjected to interrupted plasma quenching; (iii) the influence of the same carburizing treatment on substrates austenitized for different times. Even though layers of carbon expanded/stabilized austenite were obtained for all treatment conditions of series i, it was verified, through the treatments of series ii, that the austenitization step was responsible for producing an extense decarburized region on the surface of the samples. This decarburization was favored both by the presence of an  $H_2$  rich atmosphere and by the sputtering process associated with the austenitizing step. Carrying out identical carburizing steps, even on substrates with different levels of decarburization (series iii), obtained after different austenitization times, produced austenitic layers with very similar characteristics in terms of surface hardness and layer thickness. The effect of a longer austenitization time was noticed in the altered morphology of the surface subjected to the sputtering mechanism at high temperature, and in the greater reduction in hardness, at greater depths, due to decarburization.

Key words: Plasma-assisted hybrid treatment. High hardenability CA-6NM martensitic stainless steel. High-temperature plasma decarburization. Interrupted quenching + Plasma carburizing in the metastable austenite field. Low-temperature plasma carburizing. Carbon-expanded austenite.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – EFEITO DO TEOR DE CROMO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Fe-Cr EM SOLUÇÃO FERVENTE DE 50% DE ÁCIDO SULFÚRICO H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CONTENDO SULFATO FÉRRICO Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	25
FIGURA 2 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES Fe-Cr. ....	26
FIGURA 3 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO NA EXPANSÃO DA LUPA AUSTENÍTICA DO SISTEMA Fe-Cr.....	28
FIGURA 4 – DIAGRAMA PSEUDOBINÁRIO DO SISTEMA Fe-Cr-C PARA O TEOR DE CROMO DE 13% EM PESO. ....	28
FIGURA 5 – DIAGRAMAS PSEUDOBINÁRIOS DO SISTEMA Fe-Cr-Ni PARA AS RAZÕES CROMO:NÍQUEL DE 3:1, 2:1 E 1:1.....	30
FIGURA 6 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE NÍQUEL NA EXPANSÃO DA LUPA AUSTENÍTICA DO SISTEMA Fe-Cr PARA UM TEOR FIXO DE CARBONO DE 0,05% EM PESO. ....	30
FIGURA 7 – POSIÇÃO DO AÇO CA-6NM NO DIAGRAMA DE SCHAEFFLER. ....	34
FIGURA 8 – DIAGRAMA DE TRANSFORMAÇÃO EM RESFRIAMENTO CONTÍNUO DO AÇO CA-6NM.....	35
FIGURA 9 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO PRESENTE NA AUSTENITA NAS TEMPERATURAS DE INÍCIO E DE FIM DE TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA (M <sub>s</sub> e M <sub>f</sub> ) E NO TIPO DE MARTENSITA OBTIDA. ....	36
FIGURA 10 – CURVA CARACTERÍSTICA TENSÃO-CORRENTE DE UMA DESCARGA ELÉTRICA ENTRE DOIS ELETRODOS EM CORRENTE CONTÍNUA E A BAIXA PRESSÃO. ....	41
FIGURA 11 – (a) DISTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL DE PLASMA. (b) COLISÃO GERANDO TROCA DE CARGA NA BAINHA. ....	41
FIGURA 12 – INTERAÇÕES ENTRE AS ESPÉCIES DO PLASMA E A SUPERFÍCIE DO CÁTODO.....	43
FIGURA 13 – COMPORTAMENTO, AO LONGO DO RESFRIAMENTO, DAS TENSÕES NA SUPERFÍCIE E NO NÚCLEO DE UM AÇO QUE SOFRE TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA OCASIONADAS PELA ALTERAÇÃO NO VOLUME.....	57
FIGURA 14 – ORGANOGRAMA DA PARTE EXPERIMENTAL DESTES TRABALHOS. .	59
FIGURA 15 – DIMENSÕES (mm) DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO. ....	60
FIGURA 16 – APARATO UTILIZADO NOS TRATAMENTOS ASSISTIDOS POR PLASMA.....	62
FIGURA 17 – FOTO DO REATOR MONTADO.....	64
FIGURA 18 – ORGANOGRAMA DOS TRATAMENTOS REALIZADOS PARA CADA UMA DAS CINCO SÉRIES. ....	66
FIGURA 19 – ETAPAS DOS TRATAMENTOS DA SÉRIE I. ....	67
FIGURA 20 – ETAPAS DOS TRATAMENTOS DA SÉRIE II.....	69

FIGURA 21 – ETAPAS DOS TRATAMENTOS DA SÉRIE III.....	70
FIGURA 22 – ESQUEMA DE SECCIONAMENTO DAS AMOSTRAS.....	72
FIGURA 23 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ÓTICA DE UMA MATRIZ DE INDENTAÇÕES REALIZADA PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NO TOPO DE UMA AMOSTRA.....	76
FIGURA 24 –MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ÓTICA DAS INDENTAÇÕES DO PERFIL DE DUREZA REALIZADO PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NA SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA AMOSTRA.....	76
FIGURA 25 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DO AÇO CA-6NM NO ESTADO TEMPERADO E TEMPERADO E REVENIDO. ....	78
FIGURA 26 –MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL REFERENTES ÀS AMOSTRAS DO AÇO ASTM CA-6NM REFERENTE AO LOTE 1 NOS ESTADOS TEMPERADO (a) E TEMPERADO E REVENIDO (b).....	79
FIGURA 27 – PRESENÇA DE FULIGEM NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS (INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA) APÓS OS TRATAMENTOS.....	80
FIGURA 28 – VARIAÇÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO ( $T_{on}$ ) AO LONGO DE TODA A ETAPA DE CEMENTAÇÃO (INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA).....	81
FIGURA 29 – PRESENÇA DE FULIGEM NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS (INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA) APÓS OS TRATAMENTOS. ....	82
FIGURA 30 – VARIAÇÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO ( $T_{on}$ ) AO LONGO DE TODA A ETAPA DE CEMENTAÇÃO (INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA).....	83
FIGURA 31 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.....	85
FIGURA 32 – COMPARAÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SÉRIE I. ....	86
FIGURA 33 – DIFRATOGRAMAS NA CONFIGURAÇÃO DE ÂNGULO DE INCIDÊNCIA RASANTE .....	87
FIGURA 34 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NA SÉRIE I. .....	89
FIGURA 35 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DAS MARCAS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,1% DE CH <sub>4</sub> E 100 SCCM. ....	92
FIGURA 36 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DAS MARCAS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,25% DE CH <sub>4</sub> E 300 SCCM. ....	94
FIGURA 37 – ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,25% DE CH <sub>4</sub> E 300 SCCM.....	94
FIGURA 38 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DAS MARCAS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,5% DE CH <sub>4</sub> E 300 SCCM. ....	95
FIGURA 39 – ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,5% DE CH <sub>4</sub> E 300 SCCM.....	95

FIGURA 40 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA FORMAÇÃO DE CAVIDADES NOS CONTORNOS DE GRÃO DA AUSTENITA EXPANDIDA PARA A AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,1% DE CH <sub>4</sub> E 200 SCCM. ....	96
FIGURA 41 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA FORMAÇÃO DE CAVIDADES NOS CONTORNOS DE GRÃO DA AUSTENITA EXPANDIDA PARA A AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,1% DE CH <sub>4</sub> E 300 SCCM. ....	97
FIGURA 42 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I. ....	99
FIGURA 43 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL (REGIÃO DA CAMADA PARA AS AMOSTRAS DO ESTUDO DO FLUXO DE MISTURA GASOSA). ....	100
FIGURA 44 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL (REGIÃO DA CAMADA PARA AS AMOSTRAS DO ESTUDO DA MISTURA GASOSA). ....	100
FIGURA 45 – ESPESSURA DAS CAMADAS DE AUSTENITA EXPANDIDA POR CARBONO ( $\gamma_c$ ) PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I. ....	101
FIGURA 46 – PARÂMETRO DE REDE OBTIDO PARA OS PICOS DA AUSTENITA ( $a_{hkl}$ ) EM FUNÇÃO DE $\cos\theta\cot\theta$ PARA AS AMOSTRAS CEMENTADAS DA SÉRIE I COMPARADAS AO ESTADO INICIAL. ....	103
FIGURA 47 – MEDIDAS DE MICRODUREZA OBTIDAS PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE I. ....	105
FIGURA 48 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE I. ....	106
FIGURA 49 – COMPARAÇÃO DAS MEDIDAS DE DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA OS ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DO FLUXO DE MISTURA GASOSA. ....	109
FIGURA 50 – PERFIS DE DUREZA PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO E CARGA DE 20 mN PARA OS ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DO FLUXO DE MISTURA GASOSA. ....	112
FIGURA 51 – MAPEAMENTO POR EBSD PARA IDENTIFICAÇÃO DE FASES PARA A AMOSTRA TRATADA SOB AS CONDIÇÕES DE 0,1% DE CH <sub>4</sub> E 300 SCCM. ....	114
FIGURA 52 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO PARA A AMOSTRA TRATADA SOB AS CONDIÇÕES DE 0,1% DE CH <sub>4</sub> E 300 SCCM. ....	120
FIGURA 53 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I APÓS TÊMPERA EM NITROGÊNIO LÍQUIDO. ....	122
FIGURA 54 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS PELOS TEMPOS DE 0 E 45 MINUTOS E TEMPERADAS. ....	125
FIGURA 55 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SUPERFÍCIE DE TODAS AS AMOSTRAS DA SÉRIE II. ....	125
FIGURA 56 – DIFRATOGRAMAS NA CONFIGURAÇÃO DE ÂNGULO DE INCIDÊNCIA RASANTE. ....	127

FIGURA 57 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NA SÉRIE II.....	128
FIGURA 58 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NA SÉRIE II. AUMENTO DE 10kX. ....	130
FIGURA 59 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DA SÉRIE II...	131
FIGURA 60 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MARTENSITA COM A MORFOLOGIA DE RIPAS. ....	132
FIGURA 61 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA PELOS TEMPOS DE 0 E 45 MINUTOS E TEMPERADAS. ....	134
FIGURA 62 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA A SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA E TEMPERADAS DA SÉRIE II.....	135
FIGURA 63 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO DE MEDIÇÕES CÍCLICAS PARA A SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA E TEMPERADAS DA SÉRIE II.....	137
FIGURA 64 – PERFIS DE DUREZA OBTIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO PARA AS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA POR 0 E 45 MINUTOS E TEMPERADAS. ....	138
FIGURA 65 – PRESENÇA DE FULIGEM NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DA SÉRIE III. ....	142
FIGURA 66 – VARIAÇÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO ( $T_{ON}$ ) AO LONGO DA ETAPA DE CEMENTAÇÃO PARA AS AMOSTRAS DA SÉRIE III.....	143
FIGURA 67 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS CEMENTADAS APÓS SEREM AUSTENITIZADAS PELOS TEMPOS DE 0 E 45 MINUTOS. ....	144
FIGURA 68 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NA SÉRIE III. ....	146
FIGURA 69 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS CEMENTADAS DA SÉRIE III. ....	147
FIGURA 70 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DA SÉRIE III.	148
FIGURA 71 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL (REGIÃO DA CAMADA) PARA AS AMOSTRAS DA SÉRIE III. ....	149
FIGURA 72 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA AS AMOSTRAS DA SÉRIE III.....	150
FIGURA 73 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO DE MEDIÇÕES CÍCLICAS PARA A SUPERFÍCIE DE AMOSTRAS DAS SÉRIES II E III. ....	152

FIGURA 74 – PERFIS DE DUREZA OBTIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO PARA AS AMOSTRAS CEMENTADAS DA SÉRIE III.....	153
FIGURA 75 – PERFIS DE DUREZA OBTIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO PARA AMOSTRAS DAS SÉRIES II E III.....	154
FIGURA 76 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DO AÇO CA-6NM SUBMETIDAS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS (CONVENCIONAIS E POR PLASMA).....	168
FIGURA 77 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA E TEMPERADA REFERENTES À SUPERFÍCIE (a) E AO NÚCLEO (b). ....	168
FIGURA 78 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA APRESENTANDO BANDAS DE DESLIZAMENTO (a e b) E MARCAS NOS CONTORNOS DE GRÃO AUSTENÍTICOS (b).....	169
FIGURA 79 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA E TEMPERADA. ....	170
FIGURA 80 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL PARA A AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA E TEMPERADA. ....	170
FIGURA 81 – MAPEAMENTO POR EBSD PARA IDENTIFICAÇÃO DE FASES PARA A AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA E TEMPERADA.....	171
FIGURA 82 – RESULTADOS DE MICRODUREZA OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DO AÇO CA-6NM SUBMETIDAS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS (CONVENCIONAIS E POR PLASMA). ....	172
FIGURA 83 – ETAPAS DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA. ....	174
FIGURA 84 – PRESENÇA DE FULIGEM NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS APÓS OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA. ....	176
FIGURA 85 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA. ....	177
FIGURA 86 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I E DA TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA. ....	178
FIGURA 87 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA. ....	180
FIGURA 88 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL PARA TODOS OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA. ....	181

FIGURA 89 – ESPESSURA DAS CAMADAS DE AUSTENITA EXPANDIDA POR CARBONO ( $\gamma_C$ e $\gamma_{N,C}$ ) PARA OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA BEM COMO PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I. ....	182
FIGURA 90 – PARÂMETRO DE REDE OBTIDO PARA CADA UM DOS PICOS DA AUSTENITA ( $ahkl$ ) EM FUNÇÃO DE $\cos\theta\cot\theta$ PARA AS AMOSTRAS DOS OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA COMPARADAS AO ESTADO INICIAL E UMA AMOSTRA DA SÉRIE I. ....	183
FIGURA 91 – RESULTADOS DE MICRODUREZA OBTIDOS PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA BEM COMO PARA UMA AMOSTRA DA SÉRIE I. ....	185

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO CA-6NM DE ACORDO COM A NORMA ASTM A 743/A 743M – 03.....	33
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA NOMINAL DO AÇO CA-6NM DE ACORDO COM A NORMA ASTM A 743/A 743M – 03.....	34
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO CA-6NM. ....	61
TABELA 4 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DO $T_{on}$ NOS 120 MINUTOS FINAIS DA ETAPA DE CEMENTAÇÃO (INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA).....	81
TABELA 5 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DO $T_{on}$ NOS 120 MINUTOS FINAIS DA ETAPA DE CEMENTAÇÃO (INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA). ....	84
TABELA 6 – RUGOSIDADE SUPERFICIAL ( $S_a$ ) PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.....	98
TABELA 7 – PARÂMETRO DE REDE E SEU AUMENTO PERCENTUAL EM RELAÇÃO À CONDIÇÃO INICIAL PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.....	103
TABELA 8 – VALORES DE DUREZA MEDIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NA SUPERFÍCIE E NO NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE I. ....	108
TABELA 9 – RESUMO DE DADOS COLETADOS DOS PERFIS DE DUREZA BEM COMO O $T_{on}$ MÉDIO REGISTRADO NA ETAPA DE AUSTENITIZAÇÃO PARA CADA UMA DAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO DA SÉRIE I.....	117
TABELA 10 – RUGOSIDADE SUPERFICIAL ( $S_a$ ) PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE II. ....	130
TABELA 11 – VALORES DE DUREZA MEDIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NA SUPERFÍCIE E NO NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE II. ....	136
TABELA 12 – RESUMO DE DADOS COLETADOS DOS PERFIS DE DUREZA PARA AS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA PELOS TEMPOS DE 0 E 45 MINUTOS E TEMPERADAS.....	139
TABELA 13 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DO $T_{on}$ NOS 120 MINUTOS FINAIS DA ETAPA DE CEMENTAÇÃO PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE III.....	143
TABELA 14 – RUGOSIDADE SUPERFICIAL ( $S_a$ ) PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE III.....	148
TABELA 15 – ESPESSURA DAS CAMADAS AUSTENÍTICAS PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE III.....	149
TABELA 16 – VALORES DE DUREZA MEDIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NA SUPERFÍCIE E NO NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE III. ....	151
TABELA 17 – RESUMO DE DADOS COLETADOS DOS PERFIS DE DUREZA PARA AS AMOSTRAS CEMENTADAS DA SÉRIE III. ....	155

TABELA 18 – PARÂMETRO DE REDE E SEU AUMENTO PERCENTUAL EM RELAÇÃO À CONDIÇÃO INICIAL PARA OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA E UMA AMOSTRA DA SÉRIE I. ....	183
---	-----



## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – SUMARIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.....	67
QUADRO 2 – DURAÇÃO DE CADA UMA DAS SETE ETAPAS (EM MINUTOS) DA SÉRIE I.....	68
QUADRO 3 – DURAÇÃO DE CADA UMA DAS ETAPAS (EM MINUTOS) DA SÉRIE II. ....	69
QUADRO 4 – DURAÇÃO DE CADA UMA DAS ETAPAS (EM MINUTOS) DA SÉRIE III. ....	71
QUADRO 5 – SUMARIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA. ....	175
QUADRO 6 – DURAÇÃO DE CADA UMA DAS SETE ETAPAS (EM MINUTOS) DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA. ....	175

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACI	<i>Alloy Casting Institute</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> – Instituto Americano do Ferro e do Aço
AIMM	Aços Inoxidáveis Martensíticos Macios
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BSE	<i>Backscattering Electron</i> – Elétrons Retroespalhados
CCC	Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura Cristalina Cúbica de Faces Centradas
CME	Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná
CPP	Tratamentos Termoquímicos de Cementação Assistida por Plasma
DDP	Diferença de Potencial
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
GD-OES	Espectroscopia de Emissão Ótica por Descarga Luminescente
HRC	<i>Hardness Rockwell C</i> – Dureza Rockwell C
HV	<i>Hardness Vickers</i> – Dureza Vickers
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LORXI	Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná
LTPP	Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma da Universidade Federal do Paraná
LVDT	<i>Linear Variable Differential Displacement Transducer</i> – Transdutor de Deslocamento Variável Linear
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPP	Tratamentos Termoquímicos de Nitretação Assistida por Plasma
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> – Potencial de Circuito Aberto
PG-Mec	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná
PID	Proporcional Integral Derivativo
PTFE	Politetrafluoretileno
QCSM	<i>Quasi-Continuous Stiffness Measurement</i> – Medição Quase Contínua da Rigidez de Contato
SCCM	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
SE	<i>Secondary Electron</i> – Elétrons Secundários
TAPP	Têmpera com Austenitização Assistida por Plasma
TCC	Estrutura Cristalina Tetragonal de Corpo Centrado
TFC	Estrutura Cristalina Tetragonal de Faces Centradas
UFPR	Universidade Federal do Paraná
WDS	Espectroscopia por Comprimento de Onda Dispersivo

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha'$	Martensita
Fe- $\alpha$	Ferrita $\alpha$
Fe- $\gamma$	Austenita
$M_s$	Temperatura de início de transformação martensítica
$M_f$	Temperatura de fim de transformação martensítica
$T_{on}$	Período de pulso ligado
$V_p$	Potencial do plasma
$V_{PICO}$	Tensão de pico aplicada
$\gamma_C$	Austenita expandida por carbono
$\gamma_N$	Austenita expandida por nitrogênio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>24</b>
3.1	OS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	24
3.1.1	O sistema ferro-cromo .....	25
3.1.2	Os efeitos do carbono e níquel sobre o sistema ferro-cromo.....	27
3.1.3	Os aços inoxidáveis martensíticos .....	31
3.1.4	O aço inoxidável martensítico macio CA-6NM .....	32
3.1.4.1	Considerações sobre os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento para o aço CA-6NM .....	35
3.2	PLASMA DE CORRENTE CONTÍNUA.....	40
3.2.1	Aspectos básicos do plasma.....	40
3.2.2	Os regimes de descarga elétrica em corrente contínua .....	40
3.2.3	Distribuição do potencial do plasma no regime anormal .....	41
3.2.4	Interações entre o plasma e a superfície .....	43
3.3	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLASMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS .....	44
3.3.1	A fase austenita expandida em aços inoxidáveis austeníticos .....	46
3.3.2	Estudos envolvendo a formação da austenita expandida por carbono nos aços inoxidáveis austeníticos .....	52
3.3.3	Estudos de tratamentos termoquímicos envolvendo o aço CA-6NM.....	54
3.3.4	A obtenção da fase austenita expandida no campo da austenita metaestável sobre um substrato martensítico no aço CA-6NM .....	55
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>58</b>
4.1	O AÇO ASTM CA-6NM UTILIZADO NESTE TRABALHO.....	59
4.1.1	Preparo das amostras .....	60
4.1.2	Caracterização das amostras .....	61
4.2	APARATO UTILIZADO NOS TRATAMENTOS ASSISTIDOS POR PLASMA .....	62
4.3	TRATAMENTOS ASSISTIDOS POR PLASMA.....	64
4.3.1	Procedimentos comuns a todas as séries .....	64
4.3.2	Série i – Estudo da influência da mistura gasosa e do fluxo de mistura gasosa nos tratamentos de cementação por plasma no campo da austenita metaestável.....	66

4.3.3	Série ii – Estudo da etapa de austenitização através de tratamentos de têmpera com austenitização assistida por plasma (TAPP).....	68
4.3.4	Série iii – Estudo do efeito da cementação por plasma no campo da austenita metaestável para amostras austenitizadas por diferentes tempos .....	70
4.4	<b>ETAPAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS .....</b>	<b>71</b>
4.4.1	Corte e preparação metalográfica das amostras de seção transversal.....	72
4.4.2	Caracterização da microestrutura .....	73
4.4.2.1	Determinação das fases presentes.....	73
4.4.2.2	Determinação da microestrutura e espessura da camada.....	73
4.4.3	Determinação do gradiente de concentração do carbono .....	74
4.4.4	Caracterização mecânica .....	75
4.4.4.1	Dureza superficial e do núcleo das amostras tratadas .....	75
4.4.4.2	Determinação do perfil de dureza.....	76
<b>5</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>78</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO CA-6NM UTILIZADO.....	78
5.2	SÉRIE I – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DO FLUXO DE MISTURA GASOSA NOS TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO POR PLASMA NO CAMPO DA AUSTENITA METAESTÁVEL.....	80
5.2.1	Formação de fuligem na superfície das amostras e a relação com o tempo de pulso ligado .....	80
5.2.2	Caracterização microestrutural da superfície das amostras .....	85
5.2.2.1	Demais características superficiais das amostras .....	92
5.2.3	Caracterização microestrutural da seção transversal das amostras.....	98
5.2.4	Parâmetro de rede da austenita expandida por carbono.....	101
5.2.5	Caracterização mecânica na superfície das amostras .....	104
5.2.6	Caracterização mecânica na seção transversal das amostras.....	111
5.2.7	Determinação do gradiente de concentração do carbono .....	120
5.2.8	Considerações gerais sobre os resultados da série i.....	123
5.3	SÉRIE II – ESTUDO DA ETAPA DE AUSTENITIZAÇÃO ATRAVÉS DE TRATAMENTOS DE TÊMPERA COM AUSTENITIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA .....	124
5.3.1	Caracterização microestrutural da superfície das amostras .....	124
5.3.2	Caracterização microestrutural da seção transversal das amostras.....	131
5.3.3	Caracterização mecânica na superfície das amostras .....	133
5.3.4	Caracterização mecânica na seção transversal das amostras.....	138
5.4	SÉRIE III – ESTUDO DO EFEITO DA CEMENTAÇÃO POR PLASMA NO CAMPO DA AUSTENITA METAESTÁVEL PARA AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR DIFERENTES TEMPOS.....	142

5.4.1	Formação de fuligem na superfície das amostras .....	142
5.4.2	Caracterização microestrutural da superfície das amostras .....	144
5.4.3	Caracterização microestrutural da seção transversal das amostras.....	148
5.4.4	Caracterização mecânica na superfície das amostras .....	149
5.4.5	Caracterização mecânica na seção transversal das amostras .....	153
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>156</b>
6.1	Sugestões para trabalhos futuros .....	158
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>160</b>
	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>167</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Diversas pesquisas têm sido realizadas a respeito da obtenção e da caracterização da austenita expandida, ou fase S, como também é chamada, desde a década de 1980, quando ela foi primeiramente observada (ZHANG e BELL, 1985; ICHII, FUJIMURA e TAKESE, 1986). Camadas dessa fase são produzidas pelo enriquecimento da superfície dos aços inoxidáveis austeníticos por nitrogênio, carbono, ou ambos, a partir de tratamentos assistidos por plasma a baixa temperatura. Além disso, mesmo com a alta afinidade desses elementos com o cromo, o que permite que altos teores destes intersticiais estejam presentes na solução sólida, a precipitação de nitretos ou carbonetos de cromo pode ser evitada, já que estes tratamentos ocorrem a baixas temperaturas, numa condição denominada de para-equilíbrio onde, na prática, somente o elemento intersticial tem mobilidade (ZHANG e BELL, 1985; ICHII, FUJIMURA e TAKESE, 1986; BELL e SUN, 2002; CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005; MICHAL et al., 2006; CASTELETTI, LOMBARDI NETO E TOTTEN, 2014).

Essa combinação entre a alta concentração de elementos intersticiais e o fato de ser livre da presença de precipitados de cromo, resulta, para as camadas de austenita expandida, em um conjunto positivo de propriedades. Neste sentido, estudos têm obtido superfícies mais duras e resistentes ao desgaste (SUN, LI e BELL, 1999b; BARCELOS et al. 2017; CISQUINI et al., 2019b) e também resistentes do ponto de vista da corrosão (SUN, LI e BELL, 1999b; CHENG et al., 2005; CISQUINI et al., 2019b). Além disso, devido à imposição de tensões residuais de natureza compressiva nas superfícies tratadas, o que é devido à expansão da rede pelos elementos intersticiais, uma melhora na resistência à fadiga também pode ser observada (MICHAL et al., 2006).

Camadas desse tipo têm sido obtidas principalmente em aços inoxidáveis austeníticos, e em alguns casos, em aços inoxidáveis duplex, como descrito por Lima et al. (2022). Entretanto, Toscano, Cardoso e Brunatto (2020) desenvolveram, recentemente, uma nova metodologia de tratamento térmico-termoquímico híbrido que possibilita a estabilização de uma camada de austenita expandida por nitrogênio sobre um substrato martensítico, no caso, do aço ASTM CA-6NM. Isso é possível já que a nitretação por plasma ocorre no campo da austenita metaestável do referido aço sendo, portanto, necessário que este seja altamente temperável.

Vale ressaltar que, em geral, os aços inoxidáveis martensíticos, submetidos a tratamentos por plasma a baixa temperatura, se encontram ou no estado temperado e revenido (ALLENSTEIN et al., 2012; ALLENSTEIN et al, 2014), ou no estado temperado, com o

revenimento ocorrendo ao longo do tratamento (SCHEUER et al., 2012a; SCHEUER et al., 2012b, SCHEUER et al., 2013). Então, para que o aço seja tratado no campo da austenita metaestável a baixa temperatura, faz-se necessário que este seja previamente austenitizado por plasma a alta temperatura, dentro do próprio reator, o que pode trazer modificações na superfície do material.

Assim, este trabalho trata do desenvolvimento, a partir dessa nova metodologia, de um novo tratamento híbrido de têmpera interrompida e cementação por plasma no campo da austenita metaestável, aplicável a aços de alta temperabilidade, visando a obtenção de camadas de austenita expandida por carbono sobre o substrato martensítico do aço.

Como mencionado, isso é conseguido uma vez que as amostras do aço são totalmente austenitizadas por plasma, no campo da austenita estável, e então resfriadas, ainda sob a descarga elétrica, num processo análogo ao de têmpera, a qual é interrompida na temperatura em que ocorre a etapa de cementação. Como essa temperatura é superior à de início de transformação martensítica, o tratamento de cementação por plasma, no qual a superfície é enriquecida por carbono, ocorre inteiramente no campo da austenita metaestável. Isso só é possível devido à altíssima temperabilidade da liga, neste caso, o aço inoxidável martensítico ASTM CA-6NM. Ao final do tratamento de cementação, a descarga é desligada, e enquanto o substrato sofre transformação martensítica devido ao resfriamento da amostra, a superfície permanece austenítica, já que esta fase foi estabilizada pela adição de carbono. Por isso, diz-se que camadas de austenita expandida ou estabilizada por carbono são obtidas sobre um substrato martensítico.

Os tratamentos realizados neste trabalho estão compreendidos dentro de três séries de estudos, sendo a primeira (denominada série i), de tratamentos híbridos de têmpera interrompida e cementação por plasma no campo da austenita metaestável (ou seja, de tratamentos completos) visando compreender a influência do uso de diferentes misturas gasosas e fluxos de mistura gasosa sobre as características das camadas e do substrato das amostras tratadas. A série ii tratou da realização de tratamentos de têmpera (sem a etapa de cementação) com diferentes tempos de austenitização por plasma, de forma que os efeitos da etapa de austenitização sobre as superfícies das amostras pudessem ser compreendidos. Neste caso, aspectos da descarbonetação por plasma a altas temperaturas foram enfatizados. Por fim, a série iii, de tratamentos completos, tratou da verificação da influência de um mesmo tratamento de cementação sobre substratos modificados por diferentes tempos de austenitização, onde se pôde avaliar melhor o alcance da etapa de cementação.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de um tratamento híbrido de têmpera interrompida e cementação por plasma no campo da austenita metaestável aplicável em aços de alta temperabilidade, através do qual camadas de austenita expandida/estabilizada por carbono são obtidas sobre um substrato martensítico.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de que o objetivo geral deste trabalho seja atingido, uma série de estudos teve de ser realizada, os quais envolveram:

- Como primeiros resultados, a partir do desenvolvimento deste novo processo, buscou-se realizar tratamentos híbridos de têmpera interrompida e cementação por plasma no campo da austenita metaestável em aço de alta temperabilidade, a fim de se entender, mediante a caracterização das amostras tratadas, a influência da mistura gasosa e do fluxo de mistura gasosa sobre as características das amostras tratadas;
- Compreender qual é a influência da etapa de austenitização assistida por plasma realizada previamente aos tratamentos termoquímicos sobre o substrato, no momento da cementação;
- Compreender o efeito do tratamento termoquímico de cementação no campo da austenita metaestável, realizado em substratos diferentemente modificados pela etapa do tratamento térmico de austenitização.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

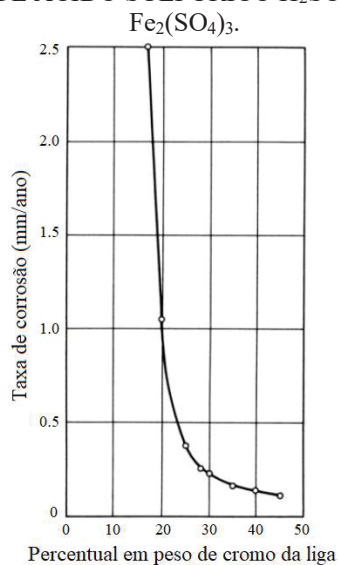
#### 3.1 OS AÇOS INOXIDÁVEIS

Dentro de um contexto geral, os aços são ligas ferrosas contendo baixos teores de carbono, que variam desde traços (aproximadamente 0,005% em peso) até 2,1% em peso. Além do ferro e do carbono, os aços contêm, em pequenas quantidades, elementos provenientes dos processos siderúrgicos para a sua obtenção (redução e refino), como manganês, silício, fósforo e enxofre. Elementos de liga também podem ser intencionalmente adicionados a estes materiais, de forma que eles alcancem as características necessárias para as diversas aplicações que lhes podem ser atribuídas. Dessa forma, os aços podem ser classificados de diversas maneiras, seja pela sua composição, pelo método utilizado na sua obtenção, pela sua microestrutura, pelas suas propriedades mecânicas ou tendo em vista a sua aplicação. Quanto à composição química, os aços podem ser divididos em aços-ao-carbono comuns, aços de baixa-liga e aços de alta-liga (SILVA e MEI, 1988; GUTHRIE e JONAS, 1993; VERHOEVEN, 2005).

Dentre os diferentes elementos de liga que podem ser adicionados aos aços, o cromo, especificamente, pode ter o efeito de aumentar a resistência à corrosão e oxidação da liga. Os aços inoxidáveis constituem, então, um grupo de aços de alta-liga contendo um teor mínimo de cromo de 10,5% em peso dissolvido na matriz (ou seja, em solução sólida), o qual permite a formação de uma fina e invisível camada óxida, bastante estável, normalmente constituída de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na superfície do material. Essa camada, rica em cromo, é responsável por proteger dos processos corrosivos o aço, prevenindo a ocorrência da oxidação e corrosão, inclusive em altas temperaturas – motivo pelo qual essas ligas também são chamadas de aços resistentes ao calor. No entanto, a formação desta camada óxida, em um fenômeno chamado de passivação, não torna o material totalmente inoxidável: a resistência do aço à corrosão irá depender da taxa de dissolução desta camada e de sua impermeabilidade em relação ao meio. Assim, é importante levar consideração o ambiente, bem como as condições de trabalho para a correta seleção de um aço inoxidável para determinada aplicação (SILVA e MEI, 1988; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

A Figura 1 ilustra o efeito do teor de cromo sobre a taxa de corrosão em ligas ferro-cromo em solução fervente de 50% de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , contendo sulfato férrico,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Levando em conta que em todos os casos as ligas estão passivadas, observa-se que para menores teores de cromo, a camada óxida passiva é mais solúvel ao ácido e consequentemente, mais metal é dissolvido de forma a reparar o filme.

FIGURA 1 – EFEITO DO TEOR DE CROMO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Fe-Cr EM SOLUÇÃO FERVENTE DE 50% DE ÁCIDO SULFÚRICO  $H_2SO_4$  CONTENDO SULFATO FÉRRICO



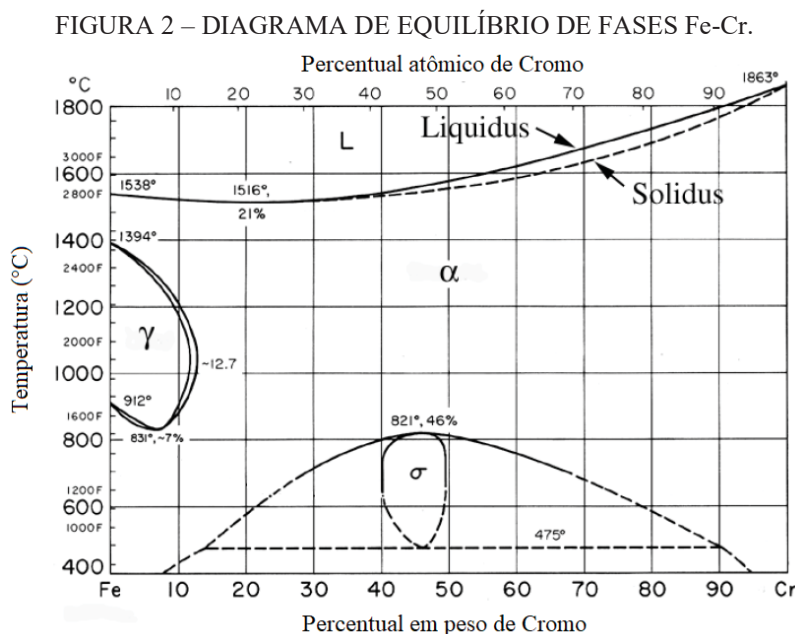
FONTE: Adaptado de Fritz (2003).

De acordo com Lippold e Kotecki (2005), a classificação dos aços inoxidáveis é feita com base na fase presente que é predominante na microestrutura do material. As possíveis fases para este tipo de aço são a ferrita, a martensita e a austenita, sendo então possível listar três diferentes classes destes materiais: aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos e austeníticos, os quais têm seus estudos fundamentados, respectivamente, pelos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Além destas três classes, outras duas podem ser citadas: os aços inoxidáveis duplex (que apresentam em sua microestrutura ferrita e austenita, numa proporção aproximada de 1:1) e os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação. Vale destacar, para este último caso, que os precipitados responsáveis pelo endurecimento do material são formados após tratamento térmico de envelhecimento, e estão dispersos em uma matriz que pode ser austenítica, semi-austenítica ou martensítica.

### 3.1.1 O sistema ferro-cromo

Como descrito anteriormente, a própria definição de aço inoxidável está intrinsecamente ligada à presença do elemento cromo. Dessa maneira, a compreensão do sistema ferro-cromo, através do estudo do seu diagrama de equilíbrio de fases, é de grande importância para o entendimento das transformações, bem como da estabilidade das fases presentes nos aços inoxidáveis, mesmo que tal diagrama esteja submetido às condições de equilíbrio termodinâmico.

A Figura 2 apresenta o diagrama de equilíbrio Fe-Cr. O primeiro ponto a ser discutido é que a presença do cromo, o qual é um forte estabilizador da ferrita ( $\text{Fe-}\alpha$ ), de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), restringe o campo austenítico ( $\text{Fe-}\gamma$ ), de maneira que, para teores de cromo acima de 12,7% em peso, aproximadamente, a fase austenita, de estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC), desaparece completamente. Para altas temperaturas, o cromo é totalmente solúvel no ferro, o que pode ser verificado pela presença do grande campo monofásico da ferrita. Além disso, a solidificação de qualquer uma das ligas deste sistema resultará na precipitação de cristais de ferrita. É importante notar que neste diagrama não é feita distinção entre ferrita  $\alpha$  ( $\text{Fe-}\alpha$ ) e ferrita  $\delta$  ( $\text{Fe-}\delta$ ), ambas de estrutura CCC, mas consideradas como ferritas de baixa e alta temperatura, respectivamente, (FOLKHARD, 1984; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).



FONTE: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

O campo austenítico, neste caso também chamado de lupa austenítica, existirá então para baixas concentrações de cromo entre as temperaturas de 912 e 1394 °C. De acordo com o diagrama, isto significa que ligas com teores de cromo inferiores a 12,7% em peso, ao serem aquecidas no intervalo de temperaturas mencionado acima, poderão ser completamente austenitizadas. Tal fato se torna relevante do ponto de vista dos tratamentos térmicos, uma vez que, a austenita, mediante o seu rápido resfriamento, pode se transformar em martensita (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Em torno de 820 °C, para teores de cromo mais elevados, têm início a precipitação da fase  $\sigma$ . Tal fase, um composto metálico de ferro e cromo de estequiometria (Fe,Cr), apresenta

uma estrutura cristalina tetragonal e é considerada uma fase frágil, devido ao seu alto teor de cromo (de aproximadamente 45% em peso) e por isso, sua presença deve ser evitada nos aços inoxidáveis. Além disso, a formação desta fase pode ainda causar a redução de cromo livre na matriz, prejudicando a resistência à corrosão do material. No entanto, a fase  $\sigma$  não se formará a menos que a liga seja mantida por um período prolongado no intervalo de temperatura compreendido entre 600 e 800 °C. Isso se dá pelo fato de que nestas temperaturas, consideradas mais baixas, a cinética de formação é lenta (FOLKHARD, 1984; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; VERHOEVEN, 2005).

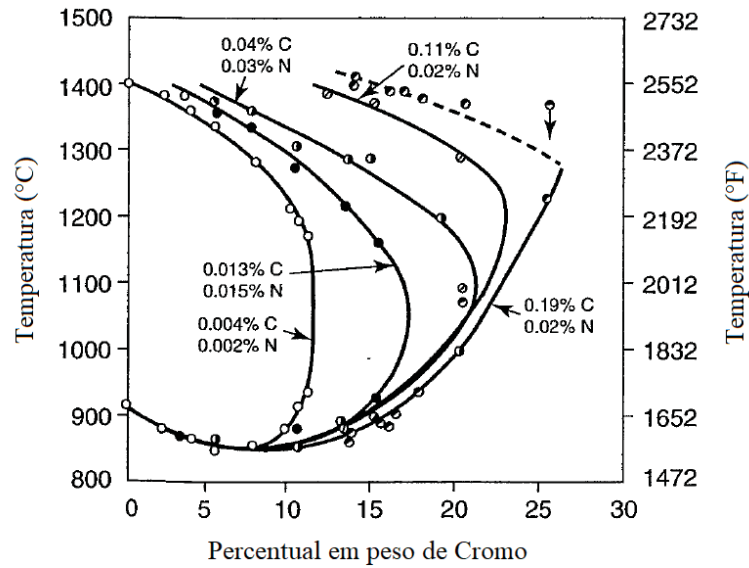
Ainda com relação ao diagrama da Figura 2, é possível observar uma linha tracejada a 475 °C, a qual está relacionada a um fenômeno chamado de fragilização do aço inoxidável a 475 °C. Esta fragilização, que ocorre de fato entre 400 e 540 °C, se dá pela precipitação de cristais  $\alpha'$ , ricos em cromo, na matriz  $\alpha$ . Como ocorre para a fase  $\sigma$ , pode-se esperar que a formação da fase  $\alpha'$  também será lenta, pelos mesmos motivos já mencionados no parágrafo anterior (FOLKHARD, 1984; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

### 3.1.2 Os efeitos do carbono e níquel sobre o sistema ferro-cromo

O estudo da influência do C e Ni sobre o sistema Fe-Cr é de fundamental importância para a compreensão dos aços inoxidáveis já que estes elementos, ambos estabilizadores da austenita, geram alterações significativas sobre o equilíbrio das fases presentes. Além disso, os conceitos apresentados aqui servirão de subsídio para a discussão e compreensão do aço inoxidável martensítico CA-6NM, liga esta que apresenta em sua composição C e Ni, além do Cr, para a qual os tratamentos propostos neste trabalho são realizados.

A adição do carbono, mesmo que em pequenas quantidades, irá expandir significativamente a lupa austenítica observada na Figura 2, fazendo com que a austenita seja estável para maiores teores de cromo, como pode ser observado na Figura 3. Esse efeito é devido ao já mencionado fato de o carbono ser um elemento gamagêneo (estabilizador da austenita). Essa expansão do campo austenítico é de grande importância para os aços inoxidáveis martensíticos, uma vez que a liga deve ser previamente austenitizada em alta temperatura e depois resfriada de forma suficientemente rápida para que a microestrutura martensítica seja obtida. Por outro lado, com relação aos aços inoxidáveis ferríticos, a transformação austenítica deve ser evitada com o controle do alcance da lupa austenítica (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

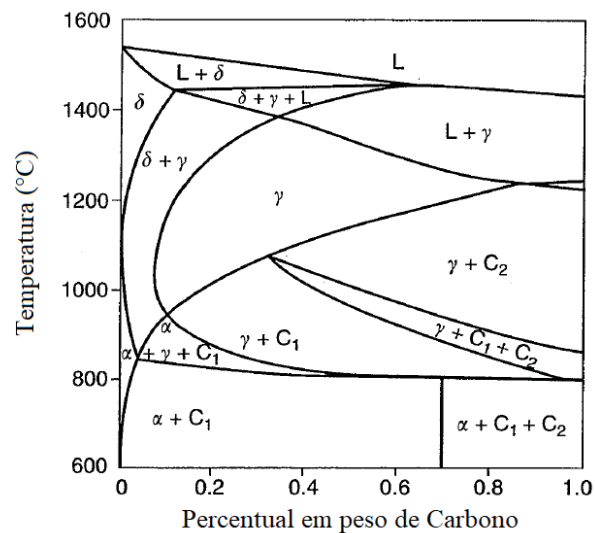
FIGURA 3 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO NA EXPANSÃO DA LUPA AUSTENÍTICA DO SISTEMA Fe-Cr.



FONTE: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

De acordo com Lippold e Kotecki (2005), a influência do carbono sobre o sistema Fe-Cr pode ser discutida também através de diagramas pseudobinários. Tais diagramas permitem verificar o equilíbrio e as transformações de fase em função da temperatura, em sistemas com três componentes, no caso, o sistema Fe-Cr-C. Para isso, o teor de um dos elementos é mantido constante, como é o caso do cromo, no diagrama da Figura 4, com composição fixa de 13% em peso.

FIGURA 4 – DIAGRAMA PSEUDOBINÁRIO DO SISTEMA Fe-Cr-C PARA O TEOR DE CROMO DE 13% EM PESO.



FONTE: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

Algumas considerações devem ser feitas para o diagrama pseudobinário da Figura 4. Primeiramente é possível observar a presença dos carbonetos, sendo eles indicados por  $C_1$  e  $C_2$ , os quais correspondem respectivamente a  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  e  $(Cr,Fe)_7C_3$  (os quais podem ser designados como  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$ ). De acordo com Folkhard (1984), o cromo é um forte formador de carbonetos, como o  $Cr_{23}C_6$  e  $Cr_7C_3$ , entretanto, na maioria dos casos, carbonetos mistos, como os listados acima (na presença do ferro), irão se formar. O autor ainda informa que o Ni não forma carbonetos, sendo que no sistema Ni-C, o carbono precipita-se sempre na forma de grafita. Nos aços inoxidáveis, o carbono tenderá a ligar-se primeiro com o Cr e depois com o Fe, nunca precipitando na forma de grafita.

O aço CA-6NM contém cromo, em teores que variam entre 11,5 e 14% em peso. Assim, em princípio, pode parecer que o diagrama pseudobinário da Figura 4 seria adequado ao estudo deste material. Entretanto, o CA-6NM apresenta também em sua composição o níquel, em teores variando de 3,5 a 4,5% em peso, que alteram de forma significativa o equilíbrio das fases, uma vez que o níquel é um elemento gamagêneo.

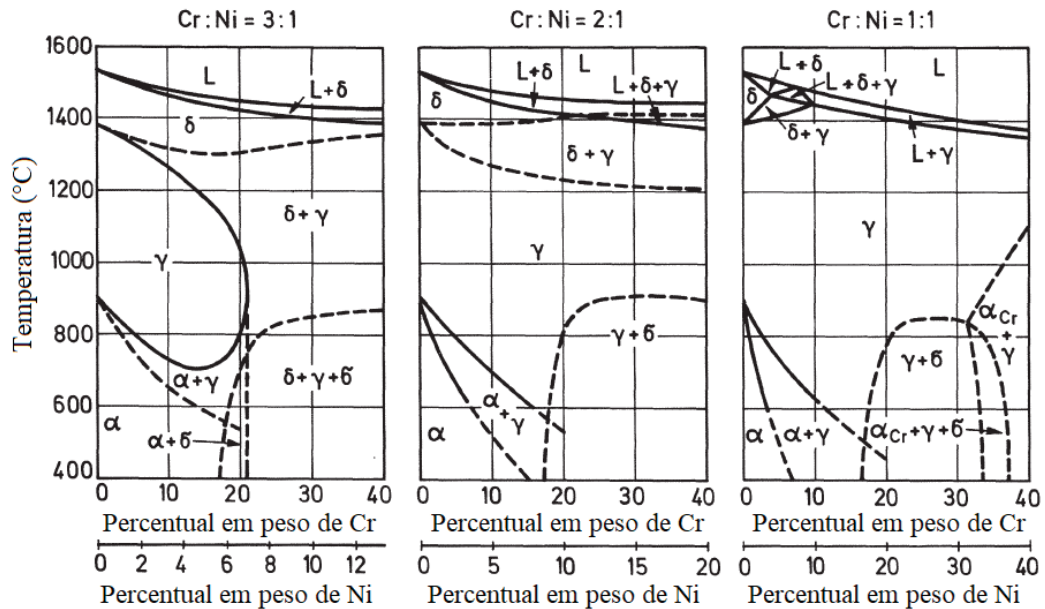
De acordo com Lippold e Kotecki (2005), o diagrama da Figura 4 é a base para os aços inoxidáveis ferríticos de baixo teor de cromo, tal como o AISI 409, já que para teores de carbono bastante baixos, a liga ternária é totalmente ferrítica em altas temperaturas, e o seu rápido resfriamento resulta em uma microestrutura constituída totalmente pela ferrita. O equilíbrio de fases representado no diagrama pseudobinário da Figura 4 pode também ser aplicado a alguns aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de cromo, entretanto, para que esta discussão continue a se direcionar para o aço CA-6NM, faz-se necessário estudar a influência do níquel, além do carbono, no sistema Fe-Cr.

O potencial do níquel como estabilizador da austenita pode ser observado através dos diagramas pseudobinários do sistema Fe-Cr-Ni da Figura 5, que apresentam perfis de concentração para três razões Cr:Ni, sendo elas 3:1, 2:1 e 1:1, as quais são mantidas constantes para cada caso. À medida que o teor de níquel em função do teor de cromo aumenta, aumenta também o campo monofásico referente à austenita, enquanto que os campos referentes à ferrita  $\delta$  e  $\alpha$  são reduzidos (FOLKHARD, 1984). É interessante notar que o aço CA-6NM apresenta uma razão Cr:Ni semelhante à do primeiro caso (3:1) dado os valores de Cr e Ni apresentados anteriormente para este aço.

Através do diagrama apresentado na Figura 6 é possível observar a influência de diferentes concentrações de níquel sobre o sistema Fe-Cr, do ponto de vista do campo austenítico, levando em conta ainda um teor de carbono fixo de 0,05% em peso. Considerando

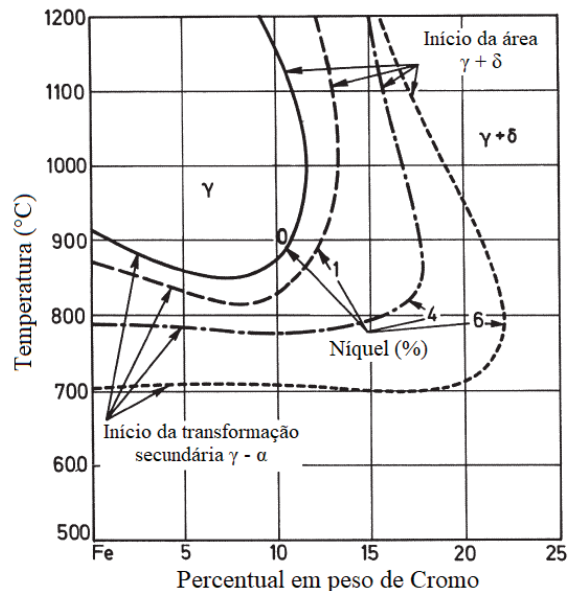
os teores de níquel são de 0%, 1%, 4% e 6% em peso, é possível observar que, quanto maior a concentração deste elemento, maior o alcance da lupa austenítica (FOLKHARD, 1984).

FIGURA 5 – DIAGRAMAS PSEUDOBINÁRIOS DO SISTEMA Fe-Cr-Ni PARA AS RAZÕES CROMO:NÍQUEL DE 3:1, 2:1 E 1:1.



FONTE: Adaptado de Folkhard (1984).

FIGURA 6 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE NÍQUEL NA EXPANSÃO DA LUPA AUSTENÍTICA DO SISTEMA Fe-Cr PARA UM TEOR FIXO DE CARBONO DE 0,05% EM PESO.



FONTE: Adaptado de Folkhard (1984).

Este diagrama é de particular interesse para o caso do aço CA-6NM, o qual apresenta um teor máximo de 0,06% em peso de carbono, próximo do valor de 0,05% levado em conta neste exemplo. Vale salientar que tal comparação é uma aproximação, visto que o CA-6NM



apresenta ainda em sua composição outros elementos como o molibdênio, em teores que variam desde 0,4 até 1% em peso, além de manganês e silício, em teores que podem chegar a 1% em peso da liga. Entretanto, a observação dos efeitos do níquel sobre o sistema ferro-cromo indica como é possível a obtenção de uma estrutura martensítica, transformada a partir da austenita, mesmo para baixos teores de carbono, como é o caso do CA-6NM. Neste ponto, é importante considerar que este material pertence ao grupo dos aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), os quais apresentam baixo teor de carbono.

De fato, para Folkhard (1984), o desenvolvimento destes aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de carbono se deve em grande parte aos efeitos produzidos pelo níquel. Este aumento no campo austenítico, além de permitir a obtenção da estrutura martensítica, limita ainda a formação da ferrita  $\delta$ , o que é um fator positivo já que a resistência mecânica do material pode ser reduzida devido à presença de tal fase (DALMAU, RICHARD e IGUAL-MUÑOZ, 2018). Esta classe de aços será apresentada dentro do contexto dos aços inoxidáveis martensíticos, ao final da próxima seção.

### 3.1.3 Os aços inoxidáveis martensíticos

Como mencionado anteriormente, os aços inoxidáveis martensíticos tem seu estudo fundamentado no sistema ternário Fe-Cr-C. Tal sistema é adequado a este grupo de aços devido aos conceitos expostos anteriormente: o carbono tem o efeito de expandir o campo austenítico permitindo, mediante o aquecimento, a austenitização da liga. A austenita então é posteriormente transformada em martensita, desde que as taxas de resfriamento envolvidas no processo de têmpera não sejam demasiadamente lentas, o que depende fortemente da temperabilidade do aço considerado, ou seja, da sua composição química. De maneira geral, o resfriamento ao ar é suficiente para que a estrutura martensítica seja obtida uma vez que estes aços são altamente temperáveis devido, principalmente, ao alto teor de cromo. Tais aços são, via de regra, revenidos após a têmpera, o que é necessário para que o material atinja valores de tenacidade e ductilidade adequados para a sua utilização. Além disso, as suas propriedades no estado recozido também são importantes do ponto de vista de processos de fabricação nos quais a ductilidade deve ser considerada (SILVA e MEI, 1988; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; VERHOEVEN, 2005).

Devido ao baixo teor de cromo (em torno de 12 a 14% em peso) e ao maior teor de carbono, os aços inoxidáveis martensíticos são menos resistentes à corrosão do que as outras classes de aços inoxidáveis. Além disso, dentre todos os aços inoxidáveis, os martensíticos são

considerados os menos propensos de serem soldados devido à formação de martensita não revenida durante este processo. Essa martensita é resultado da transformação da austenita formada no aquecimento decorrente do processo de solda. Como discutido, maiores teores de carbono promovem o aumento do campo austenítico, o que pode levar a uma estrutura final totalmente martensítica. Somando-se a isso, o maior teor de carbono implica que tal martensita seja mais dura e mais frágil, sendo por isso, mais suscetível a trincas a frio induzidas por hidrogênio e, por conseguinte, a fraturas frágeis (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Essa baixa propensão à soldabilidade por parte dos aços inoxidáveis martensíticos comuns levou ao desenvolvimento, no final dos anos 50, dos aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), também conhecidos como aços inoxidáveis martensíticos cromo-níquel de baixo-carbono. O baixo teor de carbono, no caso, tem por objetivo o aumento da tenacidade da estrutura martensítica formada, reduzindo a vulnerabilidade do material às trincas a frio. Além disso, a adição de níquel em baixos teores (entre 4 e 6% em peso) é responsável pelo aumento do campo austenítico o que conseqüentemente reduz a chance de formação de ferrita  $\delta$ , como discutido anteriormente. Outra consequência é a redução das temperaturas de início e de fim de transformação martensítica,  $M_s$  e  $M_f$ , respectivamente (FOLKHARD, 1984).

Os aços inoxidáveis martensíticos macios contendo 13% em peso de cromo e 4% em peso de níquel são relativamente fáceis de serem fundidos e soldados, o que somado a sua resistência à corrosão e à erosão por cavitação, faz com que estes materiais sejam atualmente usados na produção de rotores de turbinas hidráulicas (THIBAUT et al., 2011). Esse é o caso do aço CA-6NM, que será discutido a seguir.

#### 3.1.4 O aço inoxidável martensítico macio CA-6NM

Em 1959 foram realizados os primeiros experimentos com o aço inoxidável martensítico CA-6NM, o qual entrou no mercado em 1964, com a entrega do primeiro rotor para turbina Pelton feito deste material. O desenvolvimento deste aço, pela fundição suíça Georg Fischer, tinha como objetivos iniciais o aumento da resistência ao impacto e o aprimoramento de sua soldabilidade através da redução do teor de carbono, uma melhora na resistência à corrosão além da eliminação da fragilização no revenimento mediante a adoção de molibdênio em teores adequados, e a obtenção de uma estrutura livre de ferrita  $\delta$  pelo aumento do teor de níquel (GYSEL, GERBER e TRAUTWEIN, 1982).

O CA-6NM substituiu outro aço inoxidável martensítico, o CA15 em diversas de suas aplicações pelo fato de ser mais propenso de ser soldado, e por ter melhores características de

processamento durante o processo de fundição: a solidificação do CA-6NM ocorre dentro de uma faixa de temperaturas muito mais estreita do que aquela para o CA15 (de 26 contra 115 °C). Defeitos como micro vazios e porosidade, os quais podem levar a trincas devido à contração do material, são mais prováveis para uma maior faixa de temperaturas na solidificação do material (NALBONE, 1982).

Devido às suas propriedades, como a alta tenacidade e ductilidade mesmo em baixas temperaturas combinadas à uma boa resistência à corrosão, diversas aplicações podem ser atribuídas ao CA-6NM. Assim, o uso desta liga se estende por diversos setores industriais como o químico, o naval, na extração e no refino de petróleo e na geração de energia, em componentes como válvulas e rotores de bombas, compressores e turbinas hidráulicas, dentre outros (STEEL FOUNDERS' SOCIETY OF AMERICA, 2004; SONG et al., 2010a; AKHAVAN TABATABAE, ASHRAFIZADEH e HASSANLI, 2011).

Os aços inoxidáveis fundidos, como é caso do CA-6NM, são especificados com base em sua composição, usando a nomenclatura fornecida pelo *High Alloy Product Group of the Steel Founders' Society of America* (que substituiu o *Alloy Casting Institute* ou ACI). Nessa designação, a primeira letra (C) indica que a liga é recomendada para aplicações que exijam resistência à corrosão. A segunda letra (A) indica os teores de cromo e níquel do aço. À medida que o teor de níquel aumenta, a segunda letra da designação varia de A até Z. Neste caso, o CA-6NM é um aço do tipo 13Cr-4Ni. O número (ou números) que aparecem após as duas primeiras letras corresponde ao máximo teor de carbono da liga (percentual multiplicado por 100), que neste caso é de 0,06% em peso. As duas últimas letras indicam a adição de elementos de liga, e são correspondentes à primeira letra do nome do elemento de liga em questão. No caso do CA-6NM, a letra N corresponde ao níquel e a letra M ao molibdênio (BLAIR, 1993; HENKE, 1998).

A norma ASTM A 743/A 743M – 03, define, para o CA-6NM, as propriedades mecânicas (para a liga temperada e revenida entre as temperaturas de 565 e 620 °C), listadas na Tabela 1, bem como a composição deste aço, apresentada na Tabela 2.

TABELA 1 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO CA-6NM DE ACORDO COM A NORMA ASTM A 743/A 743M – 03

Resistência à Tração, mínima (MPa)	Limite de Escoamento, mínimo (MPa)	Alongamento em 50 mm, mínimo (%)	Redução da Área, mínima (%)
755	550	15	35

FONTE: Adaptado de ASTM A 743/A 743M – 03 (2003)

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA NOMINAL DO AÇO CA-6NM DE ACORDO COM A NORMA ASTM A 743/A 743M – 03

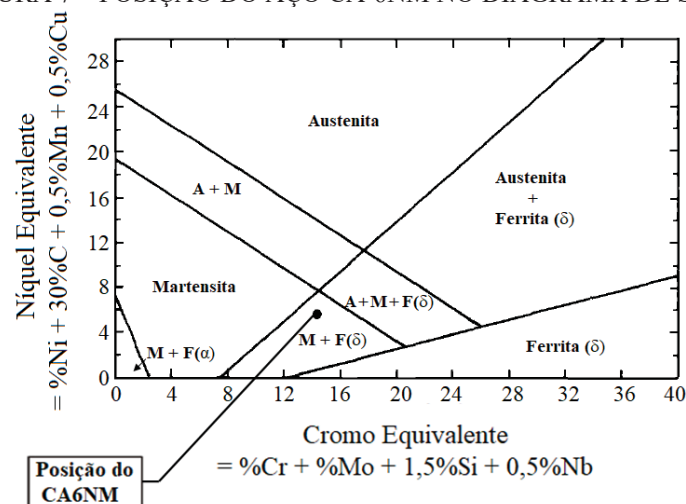
Elemento	Teor em peso (%)
Carbono	0,06 (máximo)
Manganês	1,00 (máximo)
Silício	1,00 (máximo)
Fósforo	0,04 (máximo)
Enxofre	0,03 (máximo)
Cromo	11,5 – 14,0
Níquel	3,5 – 4,5
Molibdênio	0,4 – 1

FONTE: Adaptado de ASTM A 743/A 743M – 03 (2003)

O aço inoxidável martensítico macio CA-6NM é utilizado em geral no estado temperado e revenido. Este material, além de uma pequena quantidade de carbonetos finamente precipitados, pode conter quantidades consideráveis de austenita revertida formada a partir da decomposição da martensita durante o revenimento, o que produz uma estrutura mista composta desta fase e martensita revenida. Tal combinação pode ser benéfica em termos de propriedades mecânicas como a tenacidade e a ductilidade do material (SONG et al., 2010a; THIBAUT et al., 2011; AKHAVAN TABATABAE, ASHRAFIZADEH e HASSANLI, 2011).

De acordo Crawford, Rohrig e Bechet (1982), a microestrutura deste aço pode apresentar ainda a fase ferrita  $\delta$ , o que pode ser verificado através do diagrama de Schaeffler, tendo em vista o cálculo de cromo e níquel equivalentes (para a liga por eles estudada) como mostra a Figura 7. Entretanto, para Akhavan Tabatabae, Ashrafizadeh e Hassanli (2011), se houver tempo suficiente durante o resfriamento após a solidificação do material, a ferrita  $\delta$  pode se transformar em austenita a qual se transforma, por sua vez, em martensita, mediante o resfriamento do material.

FIGURA 7 – POSIÇÃO DO AÇO CA-6NM NO DIAGRAMA DE SCHAEFFLER.



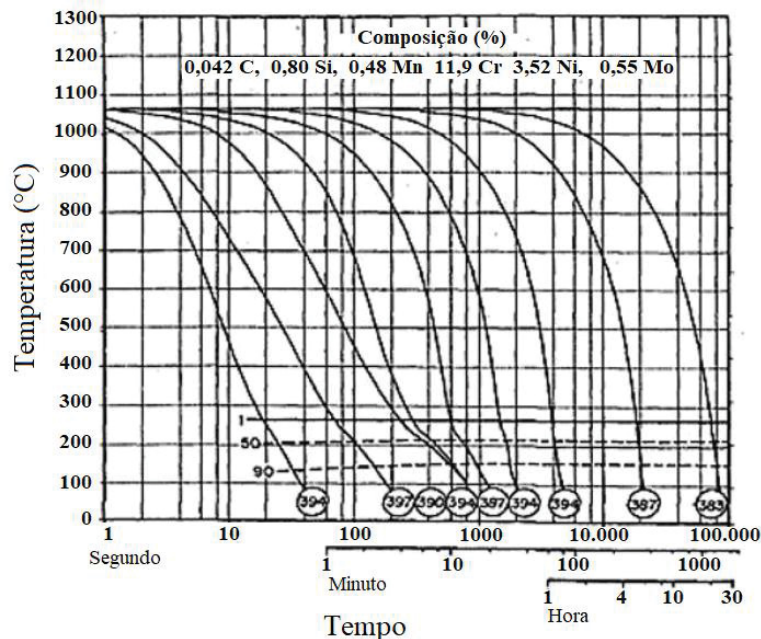
FONTE: Adaptado de Rohrig e Bechet (1982).

### 3.1.4.1 Considerações sobre os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento para o aço CA-6NM

De forma geral, para taxas de resfriamento suficientemente altas a partir do campo austenítico, a estrutura de um aço torna-se martensítica mediante a transformação adifusional da austenita. O rápido resfriamento impede que os átomos de carbono deixem a rede cristalina do aço, os quais permanecem então em solução sólida. Como o espaço disponível para o carbono no ferro  $\alpha$  (ferrita) é menor do que no ferro  $\gamma$  (austenita), ocorre a expansão da rede, produzindo um estado de tensão que aumenta a dureza do aço. Esses fenômenos são produzidos através do tratamento térmico de têmpera, e a microestrutura obtida, a martensita, de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), é definida como uma solução sólida supersaturada de carbono no ferro (THELNING, 1984; SILVA e MEI, 1988).

O aço inoxidável martensítico CA-6NM apresenta uma notável temperabilidade, como mostra o diagrama de transformação em resfriamento contínuo da Figura 8. Nele é possível observar que, mesmo para taxas de resfriamento muito lentas, da ordem de 30 horas, somente a estrutura martensítica é obtida, ou seja, toda a transformação da austenita ocorre de maneira adifusional pelo mecanismo de cisalhamento da estrutura, não sendo observadas então transformações pelo mecanismo de difusão como a formação da ferrita acompanhada da precipitação de carbonetos de ferro (cementita) (CRAWFORD, 1974; AKHAVAN TABATABAE, ASHRAFIZADEH e HASSANLI, 2011).

FIGURA 8 – DIAGRAMA DE TRANSFORMAÇÃO EM RESFRIAMENTO CONTÍNUO DO AÇO CA-6NM.

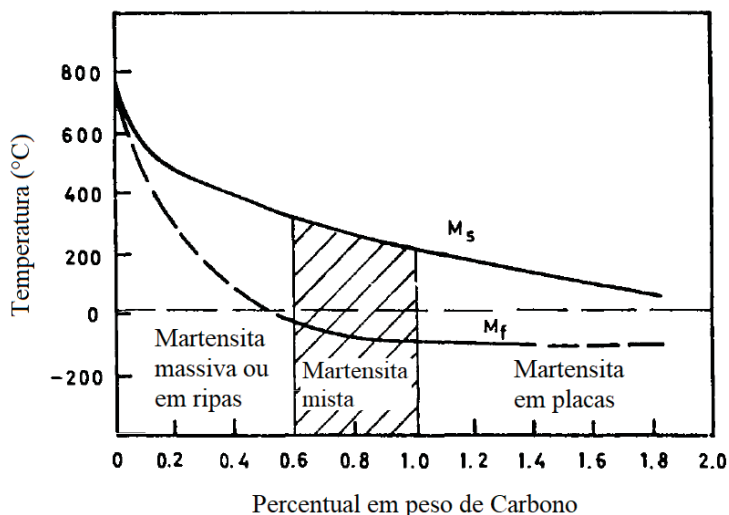


FONTE: Adaptado de Crawford (1974).

Algumas considerações importantes devem ser feitas com relação ao processo de têmpera do CA-6NM. Em primeiro lugar, a presença do níquel, apesar de colaborar para alta temperabilidade do aço, retardando qualquer transformação difusional, é responsável pela redução das temperaturas de início e fim de transformação martensítica, o que já foi mencionado anteriormente. Logo, pode haver a possibilidade de que nem toda austenita possa ser transformada em martensita, resultando na presença de austenita retida após a têmpera (IWABUCHI e SAWADA, 1982).

Além disso, no diagrama da Figura 8, estão apresentados os valores de dureza (dentro dos círculos) obtidos para diversas taxas de resfriamento, os quais variam de 383 a 397 HV. Tais valores são mais baixos quando comparados aos valores de dureza obtidos para outros aços com teores de carbono superiores, o que faz sentido, levando-se em consideração o baixo teor de carbono do CA-6NM, tendo em vista que, de acordo com Thelning (1984), a dureza martensítica depende do teor de carbono da liga. De acordo com o autor, além da dureza martensítica, a morfologia da martensita obtida após a têmpera do material também depende do teor de carbono, podendo assumir a forma de ripas em aços contendo teores de carbono inferiores a 0,6% em peso, ou de placas, para teores de carbono acima de 1,0% em peso. Aços contendo teores de carbono variando entre estes valores irão apresentar uma estrutura martensítica mista (ripas e placas), como mostra a Figura 9. A figura também relaciona o teor de carbono presente na austenita às temperaturas de início e de fim de transformação martensítica,  $M_s$  e  $M_f$ , o que, para o caso do CA-6NM deve ser analisado com cuidado, uma vez que não é levado em conta neste caso o efeito dos elementos de liga.

FIGURA 9 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO PRESENTE NA AUSTENITA NAS TEMPERATURAS DE INÍCIO E DE FIM DE TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA ( $M_s$  e  $M_f$ ) E NO TIPO DE MARTENSITA OBTIDA.



FONTE: Adaptado de Thelning (1984).

Thelning (1984) ainda explica que o tipo de martensita formada também depende da temperatura na qual ela se forma. Segundo o autor, a presença de elementos de liga, como o níquel ou o manganês, que reduzem a temperatura  $M_s$ , promovem a formação da martensita em forma de placas. Entretanto, tal efeito parece não se fazer presente no aço CA-6NM, uma vez que sua martensita apresenta a forma de ripas, como descrevem Gooch (1995), Akhavan Tabatabae, Ashrafizadeh e Hassanli (2011) e Thibault et al. (2011).

Crawford, Rohrig e Bechet (1982) apontam que temperaturas entre 950 e 1050 °C são altas o suficiente para que todos os carbonetos presentes no aço possam ser dissolvidos. Assim, temperaturas contidas dentro deste intervalo são adequadas para a austenitização do aço CA-6NM. Além disso, os autores determinaram as temperaturas de início e fim de transformação martensítica de sua liga,  $M_s$  e  $M_f$ , como sendo de aproximadamente 280 °C e 30 °C, respectivamente, o que está de acordo com a Figura 8 (levando em conta o valor de  $M_s$ ). Neste sentido, Lippold e Kotecki (2005) listam diversas relações que tem como objetivo prever a temperatura  $M_s$  de acordo com a composição da liga, sendo uma delas apresentada na Equação 1. Para os autores, a maioria dos elementos de liga atuam no sentido de reduzir a temperatura na qual a martensita começa a se formar (sendo o cobalto uma exceção), sendo este efeito maior no caso do carbono, o que pode ser observado pelo seu coeficiente de multiplicação na Equação 1:

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

onde C, Mn, Ni, Cr e Mo representam os teores em peso destes elementos na liga.

De maneira geral, a martensita obtida após a têmpera do aço é demasiadamente frágil, a ponto deste tipo de estrutura não ter qualquer emprego prático. Faz-se necessário então a realização do tratamento térmico de revenimento, que resulta geralmente na redução da dureza e no aumento na tenacidade, além do alívio das tensões internas no material, decorrentes da têmpera. De maneira geral, no revenimento, o aço é reaquecido a uma temperatura que pode variar entre 160 e 650 °C, pelo tempo necessário para que as propriedades desejadas sejam alcançadas. Durante o tratamento, o aquecimento do material fornece energia suficiente para que o processo de difusão seja ativado, permitindo que o carbono, que outrora estava em solução sólida no ferro, seja precipitado na forma de carboneto. A estrutura cristalina do material deixa então de ser tetragonal e o ferro retorna à estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (THELNING, 1984; SILVA e MEI, 1988).

Da mesma maneira que para a têmpera, considerações sobre o tratamento térmico de revenimento devem ser feitas especificamente para o caso do CA-6NM. Em primeiro lugar, a

presença do níquel em aços com 13% em peso de cromo reduz a temperatura  $A_{c1}$  (temperatura de transformação de ferro  $\alpha$  em ferro  $\gamma$  no aquecimento) para uma faixa entre 500 e 550 °C. Dessa forma, alguma austenita revertida (resultante da decomposição da martensita) será formada durante revenimentos realizados entre 600 e 700 °C (CRAWFORD, ROHRIG, e BECHET, 1982).

A austenita formada no intervalo de temperaturas entre 600 e 620 °C permanecerá retida no material a temperatura ambiente. De fato, essa austenita é muito estável, a ponto de não se transformar em martensita mesmo quando resfriada a -196 °C. Tal estabilização ocorre principalmente devido ao efeito do enriquecimento da austenita em níquel, o que reduz a temperatura de início de transformação martensítica  $M_s$ . Entretanto, acima deste limite, uma quantidade muito grande de austenita é formada, e o enriquecimento em níquel deixa de ser suficiente para que esta fase permaneça estável, e a mesma se transforma em martensita no resfriamento. Esse limite de temperatura, a partir do qual a austenita formada deixa de ser estável varia de acordo com as fontes consultadas (sendo de 615, 620 ou 630 °C), e recomenda-se que o tratamento térmico de revenimento seja feito abaixo deste limite, de forma que não ocorra a formação de martensita não revenida no processo (CRAWFORD, ROHRIG, e BECHET, 1982; NIEDERAU, 1982; FOLKHARD, 1984; THIBAUT et al., 2011, NIESSEN, 2018).

Em termos de propriedades mecânicas, essa austenita finamente dispersa na matriz, formada no revenimento intercítico (realizado acima da temperatura de início de transformação da austenita  $A_{c1}$ ), é responsável pela grande tenacidade observada nos inoxidáveis martensíticos cromo-níquel de baixo-carbono mesmo em baixas temperaturas (SONG et al., 2010a; SONG et al., 2010b; AKHAVAN TABATABAE, ASHRAFIZADEH e HASSANLI, 2011; SONG et al., 2011; ZHANG et al., 2015; NIESSEN, 2018). Vale recapitular, então, que para este grupo de aços é possível a formação de três tipos de austenita: a austenita retida, proveniente do processo de têmpera, a austenita estável (revertida) decorrente do tratamento térmico de revenimento, e a austenita instável, que se forma acima do limite de temperatura mencionado no parágrafo anterior, e que se transforma em martensita durante o resfriamento após o revenimento (FOLKHARD, 1984).

Ainda, dentro do contexto do revenimento, Folkhard (1984) discute que nos aços inoxidáveis martensíticos cromo-níquel de baixo-carbono, é possível que ocorra a precipitação de carbonetos como  $M_3C$ ,  $M_2(C,N)$ ,  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ . Para o caso específico do CA-6NM, Akhavan Tabatabae, Ashrafizadeh e Hassanli (2011) observaram a presença de carbonetos de cromo (provavelmente  $Cr_{23}C_6$  e  $Cr_7C_3$ ) para a realização do revenimento a 600 °C por um



período de 4 horas. De acordo com os autores, tais carbonetos se precipitaram devido à difusão de átomos de cromo e de carbono para os contornos de grão originais da austenita (ou seja, da austenita formada no processo de austenitização do material), e foram responsáveis pelo aumento da dureza, além da redução na tenacidade do material.

Niessen (2018) discute, para os aços inoxidáveis martensíticos com baixo teor de carbono, a relação entre o carboneto de cromo  $M_{23}C_6$  e a austenita revertida, os quais podem ser formados no revenimento de forma cooperativa. O autor explica que a austenita, para que cresça, deve se tornar mais rica em níquel enquanto perde cromo. Já o crescimento deste carboneto de cromo requer o contrário. Song et al. (2010b) também relacionaram a formação da austenita revertida à presença de carbonetos de cromo para o aço Fe-13%Cr-4%Ni-Mo contendo um teor de carbono de 0,051% em peso (cuja composição se enquadra dentro dos valores nominais para o aço CA-6NM). De acordo com os autores, durante o revenimento ocorre a precipitação do carboneto de cromo  $M_{23}C_6$  nos contornos das ripas de martensita já que estas são regiões favoráveis do ponto de vista energético além de fornecerem caminhos para a rápida difusão do carbono. Enquanto que a formação deste carboneto reduz o teor de cromo nas suas adjacências, estas regiões são enriquecidas em níquel devido à baixa solubilidade deste elemento nos carbonetos. Sendo assim, no revenimento, a austenita revertida se forma nas regiões adjacentes aos carbonetos, as quais atuam como sítios de nucleação desta fase, sendo o seu crescimento controlado pela difusão de níquel. Song et al. (2010b) e Song et al. (2014) também observaram a presença dos carbonetos  $M_{23}C_6$  nos aços citados acima em tratamentos de revenimento realizados acima dos 570 °C.

Como mencionado no início desta seção, o molibdênio é adicionado ao CA-6NM com intuito de eliminar o risco de fragilização no revenimento da liga. Iwabuchi e Sawada (1982) explicam que um problema associado ao resfriamento lento realizado após o revenimento nos aços fundidos do tipo 13Cr-Ni é a redução na tenacidade, que pode ser decorrente da precipitação de carbonetos de cromo do tipo  $Cr_{23}C_6$  nos contornos da austenita original. Os autores observaram, no entanto, que adição de molibdênio combinada à redução no teor de silício aumentam a solubilidade do carbono na austenita revertida e conseqüentemente a sua estabilidade, retardando a formação dos referidos carbonetos devido a decomposição desta fase, melhorando a tenacidade da liga.

Por fim, merece destaque o fato de que no presente trabalho, as amostras do aço CA-6NM, submetidas a este novo tratamento híbrido, não terão seu revenimento estudado, uma vez que se procurou verificar tão somente os efeitos do novo tratamento nas características e

propriedades finais das amostras aqui obtidas, ficando o estudo do revenimento como sugestão de trabalhos futuros.

## 3.2 PLASMA DE CORRENTE CONTÍNUA

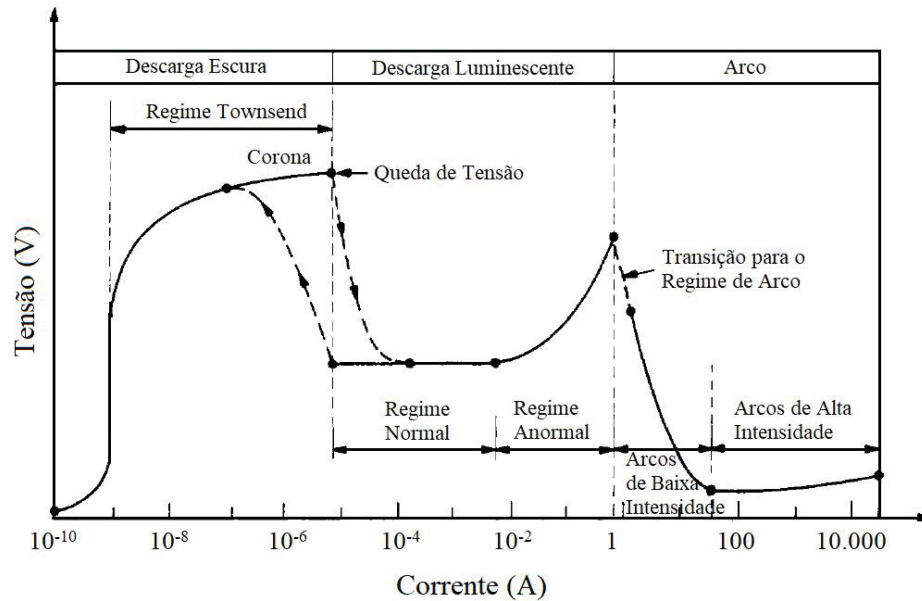
### 3.2.1 Aspectos básicos do plasma

O plasma pode ser descrito como um gás parcialmente ionizado (por isso conhecido como plasma frio) que apresenta a mesma quantidade de cargas positivas (íons) e negativas (elétrons) e uma quantidade diferente de partículas neutras não ionizadas. Nos tratamentos superficiais, em geral, o grau de ionização é baixo, da ordem de  $10^{-5}$ . A descarga luminescente em corrente contínua pode ser gerada através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos imersos em um meio gasoso à baixa pressão. Usualmente, essa ddp é conseguida aplicando-se uma tensão negativa no cátodo enquanto que o ânodo é mantido aterrado. O campo elétrico decorrente da aplicação desta ddp irá acelerar os elétrons, os quais irão colidir com as espécies neutras presentes no gás, produzindo pares elétrons-íons, ou seja, provocando a ionização deste gás (CHAPMAN, 1980; BRUNATTO, 2000).

### 3.2.2 Os regimes de descarga elétrica em corrente contínua

Os possíveis regimes de uma descarga elétrica entre dois eletrodos em corrente contínua e a baixa pressão estão mostrados de maneira esquemática através do diagrama Tensão (V) x Corrente (A) da Figura 10, nos quais se destacam os regimes Townsend, Normal e Anormal, e a descarga de Arco (ROTH, 1995). Do ponto de vista dos tratamentos termoquímicos, o regime de descarga anormal é o mais indicado, uma vez que este é o único regime no qual a superfície do cátodo é totalmente envolvida pela descarga. Este fato é de grande relevância, pois permitirá um tratamento mais uniforme, já que é no cátodo que o componente a ser tratado é posicionado. Além disso, um maior controle da descarga é obtido, o que pode ser explicado pelo certo grau de proporcionalidade verificado entre a tensão e a corrente. Pode ser observado também que a descarga anormal permite o emprego de tensões elevadas, o que resulta consequentemente num maior grau de ionização do gás (ROTH, 1995 e 2001; BRUNATTO, 2000). Os demais regimes de descarga não são utilizados neste trabalho, portanto, recomenda-se a leitura de Roth (1995 e 2001) para um maior aprofundamento neste assunto.

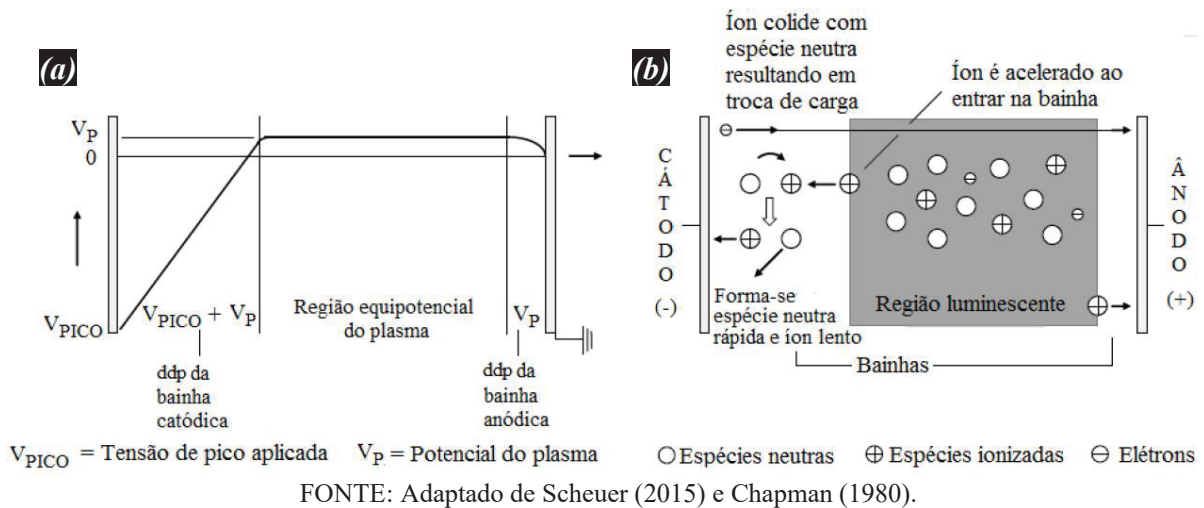
FIGURA 10 – CURVA CARACTERÍSTICA TENSÃO-CORRENTE DE UMA DESCARGA ELÉTRICA ENTRE DOIS ELETRODOS EM CORRENTE CONTÍNUA E A BAIXA PRESSÃO.



FONTE: Adaptado de Roth (1995).

### 3.2.3 Distribuição do potencial do plasma no regime anormal

FIGURA 11 – (a) DISTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL DE PLASMA. (b) COLISÃO GERANDO TROCA DE CARGA NA BAINHA.



A Figura 11(a) apresenta, de maneira esquemática, a distribuição do potencial ao longo de uma descarga elétrica em regime anormal em corrente contínua. De acordo com Chapman (1980), a maior parte do espaço entre os eletrodos será preenchida por uma região luminiscente, a qual apresenta potencial constante  $V_P$  (potencial do plasma), sendo, conseqüentemente, livre de campo elétrico. Ela é limitada por duas regiões escuras: as bainhas catódica e anódica, às quais um campo elétrico está associado. Este campo elétrico será de baixa intensidade para o

caso da bainha anódica, e de alta intensidade para a bainha catódica. O cátodo, ligado ao polo negativo da fonte, apresenta potencial  $V_{PICO}$ , o qual corresponde à tensão de pico aplicada, e o ânodo (constituído das paredes externas da câmara), que está ligado ao polo positivo da fonte, está aterrado. Dessa forma, é possível verificar que as diferenças de potencial nas bainhas catódica e anódica são, respectivamente, de  $V_{PICO} + V_P$  para a bainha catódica e  $V_P$  para a bainha anódica.

Essa grande variação entre o potencial aplicado ao cátodo ( $V_{PICO}$ ), negativo, e o potencial do plasma ( $V_P$ ), ligeiramente positivo, justifica a presença do forte campo elétrico presente na bainha catódica, mencionado anteriormente. Além disso, os campos elétricos presentes em ambas as bainhas tendem a repelir os elétrons que tentam chegar aos eletrodos. Ainda, é possível observar que o potencial do plasma é o corpo mais positivo da descarga. Isso pode ser explicado pelo fato de que os elétrons são muito mais velozes do que os íons, o que significa que eles podem se mover facilmente para fora da região luminescente. Conseqüentemente, o plasma, que possui uma densidade em equilíbrio entre cargas positivas e negativas, se torna mais positivo, o que por sua vez dificulta a saída dos elétrons, tornando este processo autolimitante (CHAPMAN, 1980; ROTH, 1995).

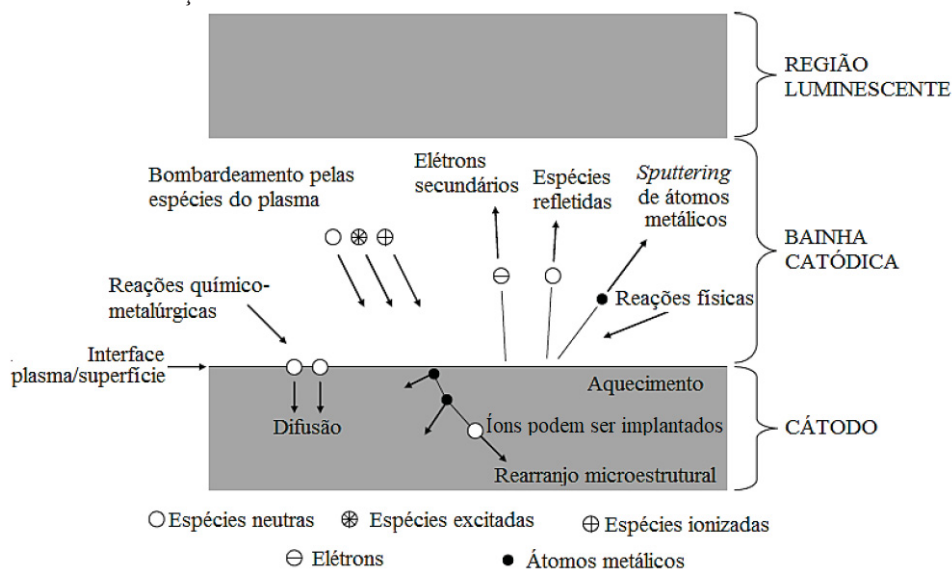
São os processos colisionais, que ocorrem na região luminescente, os responsáveis por formar as espécies ativas da descarga. Tais espécies são fundamentais nos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, como é o caso do carbono e do nitrogênio, ambos no estado atômico, empregados nos processos de cementação e nitretação por plasma, respectivamente, e formados pela dissociação de moléculas de  $CH_4$  e  $N_2$ , respectivamente (BRUNATTO, 2000).

De acordo com Chapman (1980), o forte campo elétrico presente na bainha catódica é responsável por acelerar os elétrons em direção à região luminescente, fornecendo energia suficiente para que, ao colidirem, eles possam produzir: (i) a ionização; (ii) a excitação de átomos ou moléculas, que pode ser acompanhada pelo processo de relaxação, responsável pela luminescência do plasma devido à emissão de um fóton de energia específica e; (iii) a dissociação de moléculas, já mencionada. Os íons provenientes da região luminescente que chegam aleatoriamente na fronteira entre o plasma e bainha serão acelerados em direção ao cátodo, podendo no caminho colidir diretamente contra este eletrodo, ou com uma espécie neutra, ocasionando a troca de carga entre as espécies, como demonstra a Figura 11(b). O íon lento formado será então acelerado pelo campo elétrico em direção ao cátodo, e a nova espécie neutra rápida (ou somente neutro rápido) continuará se movendo na direção do cátodo com a energia do íon original.

### 3.2.4 Interações entre o plasma e a superfície

Considerando que nos tratamentos termoquímicos realizados neste trabalho, a amostra tratada é posicionada no cátodo (regime de descarga anormal), as interações entre as espécies citadas e as superfícies submetidas aos tratamentos são de grande importância. A Figura 12 apresenta os possíveis resultados decorrentes do bombardeamento das espécies do plasma (espécies neutras, espécies excitadas e íons) sobre a superfície do cátodo.

FIGURA 12 – INTERAÇÕES ENTRE AS ESPÉCIES DO PLASMA E A SUPERFÍCIE DO CÁTODO.



FONTE: Adaptado de Scheuer (2015) e Chapman (1980).

De acordo Chapman (1980), a espécie, ao atingir a superfície pode ser refletida, e no caso desta se tratar de um íon, o mesmo provavelmente será neutralizado durante o processo. Outra consequência do impacto é a ejeção de um elétron secundário, o qual será acelerado em direção à região equipotencial, gerando novas colisões. O impacto ainda pode fazer com que a espécie seja implantada na superfície da amostra e rearranjos microestruturais, como a formação de defeitos pontuais de lacuna, também podem ocorrer. Átomos metálicos provenientes da superfície da amostra podem ser ejetados para o plasma em decorrência do impacto de uma espécie. Este arrancamento de átomos é chamado de *sputtering*. Uma outra consequência do bombardeamento é que a superfície da amostra pode ser aquecida e, por fim, considerando as espécies reativas presentes no plasma, como o carbono e o nitrogênio, dentre outras, essas interações podem resultar em reações químicas com a amostra tratada.

### 3.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLASMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS

De maneira geral, os tratamentos termoquímicos envolvem a difusão de átomos de elementos não metálicos, como o carbono, nitrogênio e boro para dentro da superfície do material, de forma que esta, se torne mais dura e resistente ao desgaste, enquanto que o núcleo permanece dúctil, não afetando a tenacidade do componente. Para que a superfície seja modificada quimicamente, ou seja, para que os átomos destes elementos penetrem na superfície do material, é necessário que haja calor suficiente para que o processo de difusão seja ativado, sendo estes os motivos pelos quais estes tratamentos recebem este nome (STAINES e BELL, 1981; SILVA E MEI, 1988; LAMPMAN, 1991).

Neste sentido, átomos de carbono e nitrogênio podem ser adicionados à superfície dos aços inoxidáveis de forma a melhorar as suas propriedades superficiais, através de tratamentos como cementação, nitretação ou nitrocementação. Entretanto, neste tipo de aço algumas limitações devem ser levadas em conta: em primeiro lugar, se tais tratamentos forem realizados em temperaturas altas a ponto de permitirem a precipitação das fases carboneto e nitreto de cromo, a resistência à corrosão destes aços poderá ser prejudicada, devido à redução do teor deste elemento em solução sólida. Além disso, a camada óxida passiva, característica destes materiais, funciona como uma barreira à difusão dos átomos de carbono e nitrogênio para dentro do material. Tais restrições limitam a utilização de métodos convencionais de cementação e nitretação (BELL e SUN, 2002; CAO, ERNST e MICHAL, 2003; CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005; EGAWA et al., 2010; CASTELETTI LOMBARDI NETO e TOTTEN, 2014).

Para ilustrar a importância da temperatura, Sun, Li e Bell (1999b) descrevem que os processos de nitretação realizados em aços inoxidáveis austeníticos entre 500 e 800 °C (seja ela gasosa, por banho de sais ou até mesmo por plasma), resultam de fato, em alta dureza superficial e aprimoramento da resistência ao desgaste. Entretanto, esse endurecimento é decorrente da precipitação não só de nitretos de ferro como também de nitretos de cromo, o que ocorre devido à alta afinidade entre os elementos que os compõem. A formação destes precipitados de cromo, também possível nos tratamentos de cementação realizados em temperaturas mais elevadas, acarreta, porém, na deterioração da resistência à corrosão do material.

Dessa forma, foram desenvolvidos os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma à baixa temperatura que podem reduzir a chance, ou mesmo impedir a formação de precipitados de cromo mantendo a resistência à corrosão do material. Zhang e Bell (1985) e Ichii, Fujimura e Takese (1986) realizaram os primeiros estudos neste campo, ambos destinados

à nitretação de aços inoxidáveis austeníticos, e foram os primeiros que observaram a formação de fases expandidas, neste caso, da austenita expandida por nitrogênio, também chamada de fase S (BELL e SUN, 2002; CASTELETTI, LOMBARDI NETO e TOTTEN, 2014).

Nos tratamentos de cementação e nitretação por plasma, íons de carbono e nitrogênio são obtidos na descarga através dos processos colisionais que promovem a dissociação das moléculas dos gases. Os gases usados como fonte de carbono e nitrogênio são, em geral, o metano (CH<sub>4</sub>) e gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) (GRUBE e VERHOFF, 1991; O'BRIEN e GOODMAN, 1991). Em função do forte campo elétrico presente na bainha catódica, os íons (positivos) são acelerados em direção ao cátodo, no qual está posicionado o componente a ser tratado. De acordo com Casteletti, Lombardi Neto e Totten, (2014) esse bombardeamento ocasiona o aquecimento da peça até a temperatura de tratamento, e fornece as espécies ativas (carbono ou nitrogênio) que se difundirão na superfície do material submetido ao tratamento.

Além da possibilidade da obtenção de uma camada endurecida livre da presença de precipitados de cromo citada anteriormente – o que pode ser obtido também via cementação ou nitretação gasosa à baixa temperatura, como demonstrado por Christiansen e Somers (2005) – os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma permitem a remoção da camada óxida passiva através do processo de *sputtering*, já mencionado neste trabalho. Nos processos convencionais de nitretação e cementação a gás, tratamentos adicionais são necessários para a remoção da camada óxida, enquanto que nos tratamentos assistidos por plasmas, tal camada é removida dentro da própria câmara na qual são realizados os tratamentos (CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005; CASTELETTI, LOMBARDI NETO e TOTTEN, 2014).

Staines e Bell (1981) apresentam outras vantagens dos tratamentos assistidos por plasma, como a redução no tempo de processo, devido a maior transferência de massa permitida através do plasma, o que acarreta, conseqüentemente, na redução do consumo de energia. O menor gasto energético se dá também pelo fato de que somente a peça localizada no cátodo é aquecida, e o vácuo reduz a perda de calor pelo sistema, uma vez que esta ocorre preferencialmente por radiação. Além disso, o consumo de gás para os tratamentos assistidos por plasma é muito menor, além do fato de ser um processo mais limpo se comparado aos tratamentos convencionais. De acordo com os autores, ainda são possíveis camadas mais uniformes mesmo em peças de geometria complexa.

### 3.3.1 A fase austenita expandida em aços inoxidáveis austeníticos

A presença de fases expandidas foi observada primeiramente na década de 1980 para o caso da austenita expandida por nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos. Posteriormente, foi observado que esta fase podia também ser expandida através de sua supersaturação pelo carbono (SUN, LI e BELL, 1999a) em experimentos de cementação por plasma, bem como pela ação combinada de nitrogênio e carbono, em tratamentos de nitrocementação (CHENG et al., 2005). Além disso, com a realização de mais estudos envolvendo tratamentos termoquímicos assistidos por plasma à baixa temperatura, outras fases expandidas têm sido observadas e estudadas, como a martensita expandida por carbono (SCHEUER et al., 2012a) e nitrogênio (ALLENSTEIN et al., 2014) em aços inoxidáveis martensíticos, ou ainda, a ferrita expandida por carbono (PINEDO e TSCHIPTSCHIN, 2013) e nitrogênio (TSCHIPTSCHIN et al., 2017a), em aços inoxidáveis duplex.

Como exposto anteriormente, o aço estudado neste trabalho é o CA-6NM, para o qual, tratamentos de cementação e nitretação assistidos por plasma à baixa temperatura já foram realizados (MALFATTI, CARDOSO e BRUNATTO, 2018; ALLENSTEIN et al., 2010, 2012, 2013, 2014). Entretanto, estes tratamentos foram realizados para esta liga no estado temperado e revenido, enquanto que no caso específico deste estudo, o enriquecimento superficial por carbono é realizado no campo da austenita metaestável, de forma semelhante ao tratamento estudado por Toscano (2019), entretanto, para o caso da nitretação.

De maneira simplificada, tal condição é obtida uma vez que as amostras são aquecidas e austenitizadas em um processo assistido por plasma, dentro da câmara de vácuo, mediante o bombardeamento iônico ocasionado pela descarga (tratamento térmico). Após o aquecimento e permanência na temperatura de austenitização, as amostras, ainda imersas no plasma, são resfriadas até a temperatura de tratamento, a qual se encontra acima da temperatura de início de transformação martensítica ( $M_s$ ) para este aço. Conseqüentemente, a estrutura do material ainda é austenítica, e dessa forma permanece ao longo de todo o tratamento termoquímico, devido à alta temperabilidade do CA-6NM. Após o resfriamento, o núcleo do material se torna martensítico enquanto a superfície permanece austenítica, devido à sua expansão por carbono ou nitrogênio. Pode-se então, resumidamente, descrever estes processos como um tratamento de têmpera interrompida e cementação assistida por plasma no campo da austenita metaestável.

Assim, mesmo que o objeto de estudo deste trabalho seja um aço inoxidável martensítico, a revisão apresentada nesta seção está voltada para a compreensão da fase austenita expandida, uma vez que aqui, esta fase é obtida sobre o substrato martensítico.



Entretanto, a formação de tal fase tem sido estudada majoritariamente para tratamentos envolvendo os aços inoxidáveis austeníticos e duplex, em menor escala. Consequentemente, tal discussão é baseada em estudos envolvendo estas classes de aços.

Casteletti, Lombardi Neto e Totten (2014) definem a fase austenita expandida (chamada de fase S, ou  $\gamma_C$  e  $\gamma_N$ , para os casos de austenita expandida por carbono ou nitrogênio, respectivamente) como uma solução sólida metaestável supersaturada de carbono ou nitrogênio intersticiais. De acordo com Christiansen e Somers (2005), os altos teores de carbono ou nitrogênio são possíveis em solução sólida em razão da alta afinidade do cromo com estes elementos (sendo maior para o N do que para o C).

Mesmo com essa alta afinidade, carbonetos ou nitretos de cromo não são formados, desde que o tratamento seja realizado à baixa temperatura e por um período que não seja demasiadamente longo. Em temperaturas mais baixas, a difusividade dos elementos intersticiais é muito maior quando comparada a dos átomos substitucionais (a qual é desprezível). De uma maneira prática, somente o carbono e o nitrogênio têm mobilidade, podendo se difundir através de distâncias relativamente longas mesmo para tempos razoavelmente curtos, enquanto que o cromo permanece estático, em solução sólida. Consequentemente, somente um dos componentes da solução, o átomo intersticial, pode se difundir, e assim, atingir o estado de equilíbrio, fenômeno este que é chamado de para-equilíbrio. Este para-equilíbrio permite limites de solubilidade muito maiores para os átomos intersticiais mencionados (CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005; MICHAL et al., 2006; CASTELETTI, LOMBARDI NETO e TOTTEN, 2014).

O alto teor dos elementos intersticiais carbono e nitrogênio, dissolvidos em solução sólida, expande (e distorce) a rede cristalina, gerando nela tensões compressivas. Essa distorção na rede cristalina é acompanhada pelo aumento na densidade de falhas de empilhamento, bem como de discordâncias. A combinação da presença de falhas de empilhamento e do próprio endurecimento por solução sólida decorrente da supersaturação da rede, resulta no aumento da dureza da camada, mesmo que não haja a formação de precipitados (BELL e SUN, 2002; CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005; CASTELETTI, LOMBARDI NETO e TOTTEN, 2014).

Do ponto de vista cristalográfico, ao analisar os padrões gerados por difração de raios X (DRX), os picos da fase austenita expandida estão deslocados para menores ângulos de Bragg (ou seja, para esquerda), quando comparados aos ângulos referentes aos picos da austenita original. Essa mudança na posição dos picos da austenita expandida é decorrente da expansão (e consequentemente das tensões) na rede. Além disso, pode ser observado também um alargamento e uma assimetria para os picos da fase expandida o qual pode ser ocasionado por

uma variação na concentração do elemento intersticial na camada além da presença das tensões residuais compressivas na rede (SUN, LI e BELL, 1999b; CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005; MICHAL et al., 2006; TSCHIPTSCHIN et al., 2017b).

Assim, quanto maior for a concentração de carbono ou nitrogênio intersticial na fase expandida, maior é o parâmetro de rede, e conseqüentemente maior é o deslocamento dos picos da austenita expandida, ao se analisar os padrões obtidos por DRX. Também, o aumento do teor de intersticiais resulta no aumento da dureza obtida na camada. É importante ressaltar que a expansão, bem como a distorção na rede em camadas cementadas é menor do que nas camadas nitretadas, já que neste último caso, um maior teor do átomo intersticial (no caso o N) pode ser obtido em solução sólida (SUN, LI e BELL, 1999b; BELL e SUN, 2002; CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005; CASTELETTI, LOMBARDI NETO e TOTTEN, 2014).

A austenita expandida, seja por carbono ou nitrogênio (ou ambos), reconhecidamente produz melhores propriedades mecânicas em comparação ao aço inoxidável austenítico não tratado (BELL e SUN, 2002; CHENG et al., 2005; CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005; SUN e HARUMAN, 2006; CASTELETTI, LOMBARDI NETO e TOTTEN, 2014; BARCELOS et al. 2017). São observadas melhoras na resistência ao desgaste, que está relacionada ao aumento na dureza, e à fadiga, relacionada à presença de tensões residuais compressivas na superfície, a qual inibe a nucleação de trincas superficiais de fadiga. Como mencionado acima, essas tensões compressivas são formadas devido à significativa expansão da rede na camada, a qual não ocorre no substrato (MICHAL et al., 2006; DONG, 2010). De acordo com Tschiptschin et al. (2017b), essas tensões compressivas contribuem, além da supersaturação causada pelos átomos intersticiais, para o aumento de dureza superficial.

A resistência à corrosão da camada expandida, quando livre de precipitados de cromo, pode ser melhor, ou no mínimo igual, do que aquela do material não enriquecido por intersticiais à baixa temperatura (BELL e SUN, 2002; CHENG et al., 2005; CISQUINI et al., 2019a). Uma vantagem citada, no caso dos aços inoxidáveis austeníticos (já que uma camada de austenita expandida é obtida para estes aços) submetidos a estes tratamentos seria uma maior resistência em aplicações envolvendo uma combinação de desgaste e corrosão, já que tais aços são pouco resistentes ao desgaste, mas muito resistentes à corrosão (SUN, LI e BELL, 1999a).

Quanto à estrutura cristalina da austenita expandida, alguns trabalhos (BELL e SUN, 2002; CHENG et al., 2005) a descrevem como sendo uma modificação da estrutura da austenita original, cúbica de faces centradas (CFC). De acordo com estes trabalhos, devido à supersaturação por carbono e nitrogênio (e a conseqüente expansão e distorção) a rede original perde a sua simetria cúbica, tornando-se uma fase metaestável, de estrutura cristalina tetragonal

de faces centradas (TFC). Entretanto, Christiansen e Somers (2004) produziram (por nitretação gasosa) e analisaram a fase austenita expandida, homogênea e em pó, livre de qualquer tensão residual, e concluíram que a estrutura cristalina da austenita expandida permanece cúbica de faces centradas. Ainda, em um estudo mais recente, Czerwiec et al. (2019), questionaram se a austenita expandida é de fato uma solução sólida, propondo que na verdade ela é constituída de uma região austenítica supersaturada, no caso em nitrogênio, e outra ferrítica, ou mais provavelmente martensítica, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), livre, ou com um teor muito baixo deste elemento intersticial.

Bell e Sun (2002) compararam os processos de nitretação e cementação na obtenção da austenita expandida por nitrogênio ou carbono em aços inoxidáveis austeníticos. De acordo com os autores, na nitretação assistida por plasma à baixa temperatura, camadas com mais de 20  $\mu\text{m}$  de espessura são difíceis de serem obtidas, já que temperaturas mais altas e tempos mais longos devem ser evitados para que a precipitação de nitretos de cromo seja impedida, o que limita o processo difusivo. Em contrapartida, devido ao fato de que o cromo tem menor afinidade com o carbono do que com o nitrogênio, maiores tempos e temperaturas são possíveis para o processo de cementação, o que pode resultar em camadas mais espessas e ainda assim, livres de precipitados de cromo. Neste sentido, as temperaturas máximas de tratamento para que tais precipitados não sejam formados são da ordem de 550 e 450  $^{\circ}\text{C}$  para a cementação e nitretação, respectivamente (BELL e SUN, 2002; CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005).

Sun e Haruman (2006) apontam que estas temperaturas dependem do tempo de tratamento bem como do material tratado, mas levam em conta que devido à maior estabilidade termodinâmica dos nitretos de cromo em comparação a dos carbonetos de cromo, a precipitação dos nitretos ocorre em menores temperaturas. Assim, de acordo com os autores, para um mesmo material (no caso, o aço AISI 316) o tratamento termoquímico de cementação pode ser realizado em maiores temperaturas, resultando em uma camada endurecida e resistente à corrosão mais espessa do que aquela obtida nos tratamentos de nitretação à baixa temperatura.

Além disso, a camada de austenita expandida por nitrogênio, apesar de ser mais dura que a enriquecida por carbono (1300-1500 HV contra 700-1000 HV) apresenta uma queda abrupta no perfil de dureza entre o limite da camada e o substrato (o que é reflexo de uma queda abrupta no teor de N). No caso da cementação, o perfil de dureza decresce gradualmente através de toda a camada em direção ao núcleo, em razão da uma queda gradual na concentração do carbono. Além disso, apesar da camada obtida por cementação não ser tão dura quanto à nitretada, ela tende a ser mais tenaz, e por estes motivos, apresenta uma maior capacidade de

suportar carga (*load bearing*) (BELL e SUN, 2002; CASTELETTI, LOMBARDI NETO e TOTTEN, 2014).

Essa argumentação é reforçada por Sun, Li e Bell (1999a e 1999b). De acordo com estes autores, para que o conjunto camada-interface apresente bom desempenho mesmo sob diferentes condições de carregamento, a transição entre essas duas regiões, tanto em termos de composição química quanto de propriedades, deve ocorrer de maneira gradual e não abrupta. Neste último caso é mais provável a ocorrência de falhas catastróficas em serviço na interface entre a camada e o substrato.

Cheng et al. (2005) contornaram essa queda abrupta de dureza, comum ao processo de nitretação, através de um tratamento de nitrocementação assistida por plasma à baixa temperatura. Os autores produziram uma camada de austenita expandida por nitrogênio e carbono obtendo alta dureza superficial (característica do processo de nitretação) além de uma redução gradual da dureza em direção ao núcleo (característica do processo de cementação). Resultados semelhantes foram obtidos por Christiansen e Somers (2005), ao realizarem um tratamento em duas etapas, envolvendo a cementação seguida pela nitretação, ambas ocorrendo no estado gasoso.

Ainda, com relação a austenita expandida pela combinação de nitrogênio e carbono, Cisquini et al. (2019b) discutem que camadas mais espessas podem ser obtidas para os tratamentos de nitrocementação, em comparação aos tratamentos de nitretação e cementação realizados individualmente. Primeiro, estes elementos aumentam termodinamicamente as atividades um do outro quando presentes na matriz ao mesmo tempo. Além disso, o cromo tem mais afinidade com o nitrogênio do que com o carbono (o que já foi citado), fazendo que, enquanto o nitrogênio fique aprisionado nos interstícios dos átomos de cromo, o carbono se difunda através de maiores distâncias. Como consequência, uma camada dupla pode ser formada, na qual a subcamada rica em nitrogênio fica mais próxima à superfície, enquanto que a subcamada rica em carbono se posiciona na região mais interna da camada.

De acordo com Li et al. (2002) o conhecimento da estabilidade térmica da fase austenita expandida define a aplicabilidade prática do aço específico tratado por plasma à baixa temperatura. Cabe assim, nesta seção, fazer uma breve discussão sobre este tema através de trabalhos que o estudaram especificamente.

Tschiptschin et al. (2017b) estudaram a estabilidade térmica da austenita enriquecida por nitrogênio obtida no aço inoxidável austenítico AISI 316L. Para isso, amostras nitretadas por plasma a 400 °C por 20 horas, nas quais foram obtidas uma camada uniforme de 3 µm de espessura dessa fase, foram submetidas a tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas,

além de um aquecimento contínuo desde a temperatura ambiente até 700 °C. Os autores observaram que, apesar de a camada ter se tornado mais espessa devido à difusão de nitrogênio para a matriz, a austenita expandida permaneceu estável em tratamentos a 400 °C por até 4 horas. Em temperaturas superiores a 450 °C, entretanto, na região da camada mais próxima da borda (e por isso mais rica em nitrogênio), ocorreu a formação de precipitados nanométricos de CrN. Em temperaturas acima dos 500 °C, nas regiões mais pobres de nitrogênio (mais próximas da matriz), ocorreu a formação de uma estrutura lamelar chamada de perlita de nitrogênio, a qual foi favorecida pela difusão de nitrogênio para a matriz. Os autores também verificaram que, com o aumento da temperatura, essa perlita de nitrogênio se tornou mais grossa.

Essa estrutura lamelar consistindo de austenita e nitreto de cromo foi observada também por Li, Sun e Bell (1999) que estudaram, através da realização de recozimentos isotérmicos, a estabilidade térmica da austenita expandida por nitrogênio para o aço AISI 316 nitretado por plasma. De acordo com os autores, a austenita expandida por nitrogênio é uma fase metaestável a qual se transforma nas fases estáveis CrN e  $\gamma_N$ , dependendo das condições do recozimento, sendo que a precipitação do nitreto de cromo CrN foi notada a partir de 500 °C.

Mais importante no contexto deste trabalho é como ocorre a decomposição da austenita expandida por carbono. Li et al. (2002) estudaram a estabilidade térmica do aço AISI 316 cementado por plasma a 450 °C por 20 horas submetendo amostras a recozimentos isotérmicos por diferentes combinações de tempo e temperatura. Os tratamentos de cementação produziram camadas livres de precipitados de cromo com resistência a corrosão tão boa, ou ainda melhor (como no caso da resistência à corrosão por pites) do que amostras não tratadas. Os autores observaram que a precipitação de carbonetos de cromo (mais especificamente o carboneto (Cr.Mo)C) é iniciada a partir de 520 °C. Nas amostras recozidas por 20 horas a 550 °C foi observada a decomposição da austenita expandida por carbono (que é uma fase metaestável), nos precipitados estáveis  $M_{23}C_6$  e (Cr.Mo)C, reduzindo os teores de carbono e cromo na austenita, resultando na transformação da austenita expandida em austenita de carbono regular. Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos através das curvas de polarização anódica uma vez que foi observada a deterioração da resistência à corrosão dessas amostras. Nas amostras recozidas a temperaturas mais baixas, uma boa resistência à corrosão foi mantida em comparação à amostra cementada (e não recozida), já que não houve, nestes casos, a precipitação de carbonetos de cromo. Enquanto que nenhuma alteração foi observada na austenita expandida por carbono na amostra recozida a 450 °C por 20 horas, para o recozimento realizado a 500 °C pelo mesmo período de tempo, o aumento da temperatura (que resultou em

maiores taxas de difusão) permitiu que o carbono supersaturado na camada fosse difundido no sentido do substrato, resultando em uma camada mais espessa, porém menos dura.

### 3.3.2 Estudos envolvendo a formação da austenita expandida por carbono nos aços inoxidáveis austeníticos

Com relação a formação da austenita expandida exclusivamente por carbono nos aços inoxidáveis austeníticos em tratamentos de cementação por plasma realizados à baixa temperatura, o trabalho de Sun, Li e Bell (1999a), por ser o precursor neste campo de pesquisa, deve ser destacado. Neste estudo, os autores realizaram a cementação por plasma de corrente contínua nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316, 304 e 321 em temperaturas que variaram de 300 a 600 °C, por períodos compreendidos entre 3 e 40 horas. Em todos os aços, para maiores temperatura e tempos de processo, camadas de austenita expandida por carbono mais espessas foram obtidas. Entretanto, a presença de fases escuras associadas à precipitação de carbonetos (principalmente  $Fe_7C_3$ ) foi observada para os tratamentos a 600 °C, o que não ocorreu para as temperaturas mais baixas, nas quais somente a austenita expandida por carbono e livre de precipitados foi obtida. Em todos os tratamentos, uma redução gradual no elevado teor de carbono obtido na superfície foi observada no sentido do substrato. Tais resultados se refletiram em uma redução, também gradual, nos valores de dureza a partir da superfície em direção ao núcleo das amostras. Em ensaios realizados exclusivamente para o aço AISI 316, foi obtida uma maior resistência ao desgaste nas amostras cementadas em comparação às não tratadas. Para este mesmo aço, após a aplicação de técnicas eletroquímicas de caracterização tendo em vista diferentes soluções, os resultados obtidos através das curvas de polarização anódica apontaram que as camadas obtidas para os tratamentos realizados em baixas temperaturas obtiveram propriedades melhores ou no mínimo iguais àquelas obtidas para o aço não tratado em termos de resistência à corrosão.

Em um estudo complementar ao apresentado acima, Sun, Li e Bell (1999b) realizaram a cementação por plasma à baixa temperatura do aço AISI 316. Os tratamentos foram realizados entre as temperaturas de 400 e 600 °C por períodos que variaram entre 3 e 20 horas. Enquanto que camadas de austenita expandida livres de precipitados foram obtidas nos tratamentos realizados em temperaturas inferiores a 520 °C, para temperaturas mais altas (550 e 600 °C), a presença de uma fase escura, além da austenita expandida por carbono, foi novamente observada pelos autores. Esta fase foi associada à precipitação do carboneto de cromo  $Cr_7C_3$ . De acordo com os autores, o alto teor de carbono na camada favorece a formação de carbonetos

com maiores teores deste elemento, ocorrendo a precipitação deste tipo de carboneto de cromo ao invés do  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Também para os tratamentos realizados em temperaturas mais altas, a formação de uma estrutura tipicamente martensítica, em regiões próximas à superfície das amostras, foi observada. A formação da martensita pode ter se dado pelo mecanismo de transformação induzida pela tensão. Tais tensões teriam sido induzidas durante o processo de cementação devido a supersaturação de carbono na austenita. Os autores explicam ainda que este fenômeno pode ter sido favorecido pela precipitação dos carbonetos de cromo, os quais foram responsáveis por produzir regiões relativamente pobres em carbono e cromo, facilitando a transformação de fase.

Em um trabalho mais recente, Barcelos et al. (2017) realizaram experimentos de cementação assistida por plasma à baixa temperatura no aço inoxidável austenítico AISI 304, para diferentes tempos e temperaturas. Foram obtidos maiores valores de dureza e espessura da camada de austenita expandida ( $475 \text{ HV}_{0,01}$  e  $11 \mu\text{m}$ ) para as amostras tratadas por mais tempo a temperaturas mais altas ( $410 \text{ }^\circ\text{C}$  e 5 horas). Em testes de desgaste micro-abrasivo, a resistência ao desgaste foi maior para todas as amostras tratadas em comparação ao material não tratado, sendo que o maior ganho, em termos dessa propriedade, foi para a amostra na qual foi obtido o maior valor de dureza. Entretanto, os autores não verificaram ganhos significativos na resistência ao desgaste para os tempos mais longos. Análises do perfil de dureza demonstraram que a variação desta propriedade ocorreu de forma suave da camada para o núcleo, o que é característico para os processos de cementação, como mencionado anteriormente. Através de análises de DRX, os autores não verificaram a presença picos referentes à presença de carbonetos.

Cisquini et al. (2019b) compararam a resistência ao desgaste micro-abrasivo de camadas duplex ( $\gamma_{\text{N}} + \gamma_{\text{C}}$ ) obtidas por nitrocementação e de camadas individuais  $\gamma_{\text{N}}$  e  $\gamma_{\text{C}}$ , tratadas a  $375 \text{ }^\circ\text{C}$  obtidas pelos tratamentos nitretação e cementação respectivamente. Dentre as camadas geradas, a de austenita expandida por carbono ( $\gamma_{\text{C}}$ ) apresentou os melhores resultados, e a camada  $\gamma_{\text{N}}$  os piores, ficando a camada duplex ( $\gamma_{\text{N}} + \gamma_{\text{C}}$ ) entre as duas. Já que dentre estas três camadas, aquela que obteve os menores valores de dureza foi a camada  $\gamma_{\text{C}}$ , os autores discutiram que a resistência ao desgaste não está relacionada à dureza e sim à composição da camada, sendo que no caso da camada duplex, a camada  $\gamma_{\text{C}}$  foi a responsável por sua resistência ao desgaste.

### 3.3.3 Estudos de tratamentos termoquímicos envolvendo o aço CA-6NM

Allenstein et al. (2012) discutiu a transformação da martensita revenida em austenita expandida por nitrogênio em tratamentos de nitretação assistida por plasma à baixa temperatura, para o aço CA-6NM tratado no estado temperado e revenido. Neste estudo, foram comparadas duas diferentes misturas, sendo uma rica em H<sub>2</sub> (5% de N<sub>2</sub> + 95% de H<sub>2</sub>) e outra pobre neste gás (90% de N<sub>2</sub> + 10% de H<sub>2</sub>), de forma que fossem obtidos diferentes teores de nitrogênio na camada, enquanto que a temperatura, de 350 °C, e o tempo de tratamento, de 12 horas, foram mantidos constantes. Nos resultados obtidos para a mistura rica em H<sub>2</sub>, evidências da transformação da martensita revenida em austenita expandida foram observadas pelos autores, sendo elas: a possível formação de maclas na camada nitretada; o aumento da intensidade dos picos da austenita expandida em relação aos da martensita expandida (indicando o aumento do teor de austenita na camada tratada) e, por fim, o maior teor de nitrogênio obtido na superfície, em comparação ao da mistura pobre em H<sub>2</sub> (que permite uma estrutura austenítica de acordo com o diagrama de Kakhovskii). Quanto aos maiores teores de nitrogênio obtidos para a mistura mais rica em H<sub>2</sub>, os autores discutem que o efeito redutor do hidrogênio pode ter facilitado a difusão dos átomos de nitrogênio para dentro do material.

Allenstein et al. (2013) também estudaram, para o aço CA-6NM, os efeitos de diferentes misturas gasosas com altos teores de H<sub>2</sub> na formação e distribuição das fases na camada nitretada, e na resistência à cavitação. Três diferentes misturas gasosas foram utilizadas (5% de N<sub>2</sub> + 95% de H<sub>2</sub>, 10% de N<sub>2</sub> + 90% de H<sub>2</sub> e 20% de N<sub>2</sub> + 80% de H<sub>2</sub>), sendo a temperatura, de 500 °C, e o tempo, de 2 horas, mantidos constantes. Os autores verificaram que a mistura com o maior teor de H<sub>2</sub> obteve os melhores resultados em termos de resistência à erosão por cavitação, enquanto que os piores resultados foram apresentados pelas amostras nitretadas com a maior quantidade de N<sub>2</sub> na mistura gasosa (20%). De acordo com os autores, essa baixa resistência à erosão por cavitação, neste último caso, pode estar associada à camada composta obtida, constituída de Fe<sub>4</sub>N-γ', Fe<sub>2-3</sub>N-ε e CrN. Essa camada tem a tendência de apresentar tensões residuais oriundas provavelmente da contração não uniforme das fases presentes durante o resfriamento da amostra após o tratamento, devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica. Além disso, a maior dureza e conseqüentemente a menor tenacidade desta camada também podem ter contribuído para a deterioração na resistência à erosão por cavitação. Por outro lado, a distribuição das fases na camada obtida para a mistura gasosa contendo 5% de N<sub>2</sub>, com o nitreto de cromo (CrN) finamente disperso na matriz de martensita revenida enriquecida por nitrogênio, foi mais homogênea. Este fator aliado à menor



dureza da camada, o que contribuiu também para a sua maior tenacidade, resultou em uma melhor resistência à erosão por cavitação.

Por fim, Allenstein et al. (2014) observaram uma melhora na resistência à erosão por cavitação para o aço CA-6NM nitretado por plasma à baixa temperatura. Os tratamentos foram realizados à temperatura de 350 °C pelos tempos de 6, 12 e 24 horas. As amostras foram nitretadas no estado temperado e revenido, sendo então, a microestrutura no tratamento constituída de martensita revenida e austenita. Após os tratamentos, camadas mais espessas e maiores valores de dureza superficial foram observadas para tempos mais longos de nitretação, o que, para os autores, se deve ao fato de que este é um processo difusivo. A resistência à erosão por cavitação também aumentou à medida que os tempos de tratamentos se tornaram mais longos, com o período de incubação (estágio no qual, na prática, não existe perda de massa) sendo entre 5 e 6 vezes maior do que para o material não tratado. Nas camadas formadas, os autores observaram, através dos padrões obtidos por DRX, além da presença do nitreto de ferro Fe<sub>2</sub>-3N-ε, o deslocamento dos picos da martensita e da austenita para menores ângulos, indicando que estas fases foram expandidas por nitrogênio (formando α<sub>N</sub> e γ<sub>N</sub>, respectivamente). Um fato importante discutido pelos autores é a provável formação de austenita expandida a partir da martensita revenida, promovida pela adição de nitrogênio, o que foi justificado pelo crescimento na intensidade dos picos da austenita expandida em relação aos da martensita expandida com o aumento no tempo de tratamento. Além disso, na camada nitretada, foi observada a provável presença de bandas de deslizamento, o que é característico dos aços inoxidáveis austeníticos nitretados. De acordo com os autores, essa austenita expandida por nitrogênio, por ser resistente e ainda manter certa ductilidade, teria sido responsável pelo aumento na resistência à erosão por cavitação do material.

#### 3.3.4 A obtenção da fase austenita expandida no campo da austenita metaestável sobre um substrato martensítico no aço CA-6NM

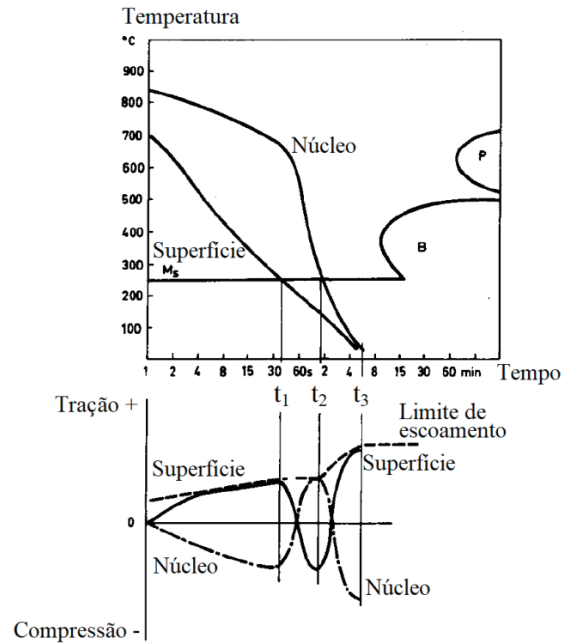
Até o presente momento, somente um estudo foi realizado tendo em vista o tratamento do aço CA-6NM no campo da austenita metaestável. Nele, Toscano (2019) estudou a nitretação assistida por plasma à baixa temperatura desta liga de forma a obter uma camada de γ<sub>N</sub> sobre um substrato martensítico. Neste tratamento, a amostra foi austenitizada sob o plasma a 1050 °C e resfriada até as temperaturas de nitretação dentro do reator, sem que a descarga fosse desligada (num procedimento semelhante ao descrito na seção 3.3.1 deste trabalho). Os tratamentos de nitretação foram realizados com o objetivo de compreender o efeito de diferentes

temperaturas (300, 350, 400, 450 e 500 °C), para o tempo constante de 8 horas, e variando-se o tempo (2, 4, 8 e 16 horas), para a temperatura constante de 400 °C. Após o tratamento, para todas as condições de tempo e temperatura, foi constatada a presença da austenita expandida por nitrogênio na superfície das amostras. Além disso, enquanto que em todos os tratamentos foi observada a precipitação do nitreto de ferro  $Fe_{2-3}N$ , somente para os tratamentos ocorrendo nas temperaturas mais altas (450 e 500 °C), foi observado o fenômeno de sensitização, ou seja, a precipitação de nitretos de cromo, os quais, de acordo a autora, tendem a se formar em temperaturas acima de 450 °C. Maiores temperaturas e tempos de nitretação geraram camadas de  $\gamma_N$  mais espessas, o que foi explicado pelo fato deste ser um processo difusivo, o qual é termicamente ativado e dependente do tempo. Além disso, com o aumento do tempo e da temperatura, além de camadas mais espessas, maiores valores de dureza foram obtidos, devido à maior difusão de nitrogênio para o material. Por fim, um problema observado foi a formação de trincas superficiais na camada austenítica, as quais foram mais pronunciadas para temperaturas mais altas. A presença de trincas foi atribuída à transformação martensítica no núcleo não tratado após o resfriamento do material até a temperatura ambiente. A expansão volumétrica decorrente de tal transformação pode ter gerado, de acordo com a autora, tensões trativas na superfície tratada do material, levando ao aparecimento de trincas.

De fato, a transformação da austenita em martensita é acompanhada pelo aumento do volume e, além disso, tensões trativas podem ser introduzidas na superfície de aços totalmente endurecidos (até o núcleo) durante a têmpera. Thelning (1984) explica que a superfície do aço tende a se contrair (contração térmica) quando este é resfriado até  $M_s$ , o que gera nessas regiões tensões trativas, e por conseguinte, tensões compressivas no núcleo, como mostra a Figura 13. Essas tensões trativas são reduzidas devido ao aumento de volume ocasionado pela transformação martensítica, quando esta se inicia na superfície ( $t_1$ ). Esse perfil de tensões se inverte quando a queda de temperatura se torna mais acentuada no núcleo do que na superfície do material (entre  $t_1$  e  $t_2$ ), passando o núcleo a ter tensões trativas e a superfície, tensões compressivas ( $t_2$ ). Entretanto, devido ao início da transformação martensítica no núcleo, este se expande, e à medida que a transformação avança com a queda da temperatura, a situação volta a se inverter, com a superfície do material sendo então submetida a tensões trativas ( $t_3$ ). De acordo com o autor, estas tensões podem ser capazes de trincar o material, sendo que, quanto maior a seção transversal do material e maior a sua temperabilidade, maior o risco da ocorrência de trincas, sendo necessário para estes materiais meios de resfriamento muito brandos, durante a têmpera. Quando estas tensões estão presentes no núcleo, trincas são raras devido ao alívio

de tensões decorrente de deformação plástica, já que neste momento, essa região ainda é austenítica (e por isso, deformável).

FIGURA 13 – COMPORTAMENTO, AO LONGO DO RESFRIAMENTO, DAS TENSÕES NA SUPERFÍCIE E NO NÚCLEO DE UM AÇO QUE SOFRE TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA OCASIONADAS PELA ALTERAÇÃO NO VOLUME.



FONTE: Adaptado de Thelning (1984).

Da mesma forma que a pesquisa realizada por Toscano (2019), o presente estudo realiza os tratamentos termoquímicos no campo da austenita metaestável. Entretanto, é proposto aqui o desenvolvimento de um novo tratamento aplicado ao caso da cementação assistida por plasma.

## 4 METODOLOGIA

O material de estudo em todos os experimentos realizados neste trabalho é o aço inoxidável martensítico macio ASTM CA-6NM. Amostras deste aço foram submetidas a três séries de tratamentos assistidos por plasma. A primeira, denominada série i, consistia de tratamentos híbridos de têmpera interrompida e cementação por plasma (CPP) no campo da austenita metaestável (como descrito na seção 3.3.1) visando a obtenção de uma camada de austenita expandida/estabilizada por carbono na superfície das amostras. Nesta série, diferentes tratamentos foram realizados variando-se a mistura gasosa, contendo diferentes teores de metano ( $\text{CH}_4$ ), bem como o fluxo da mistura gasosa (ou simplesmente fluxo gasoso), de forma que fosse avaliada a influência destes parâmetros sobre as características das camadas obtidas.

Ao longo das primeiras etapas de caracterização das amostras tratadas na série i, outra série foi proposta visando o entendimento dos fenômenos envolvidos na etapa austenitização assistida por plasma, realizada previamente aos tratamentos termoquímicos de cementação. Esta série, denominada série ii, consistia de tratamentos térmicos de têmpera, realizados dentro do reator, para diferentes tempos de austenitização assistida por plasma. Os tratamentos dessa série, então, não contavam com etapa de cementação.

Por fim, a série iii consistia na realização de um mesmo tratamento de cementação por plasma, no campo da austenita metaestável, para dois diferentes tempos de austenitização definidos a partir da série anterior. O objetivo era o de se avaliar o efeito do tratamento termoquímico sobre substratos modificados pela etapa de austenitização. Cada uma destas séries, apresentada aqui de forma resumida, será descrita detalhadamente no decorrer da apresentação da metodologia.

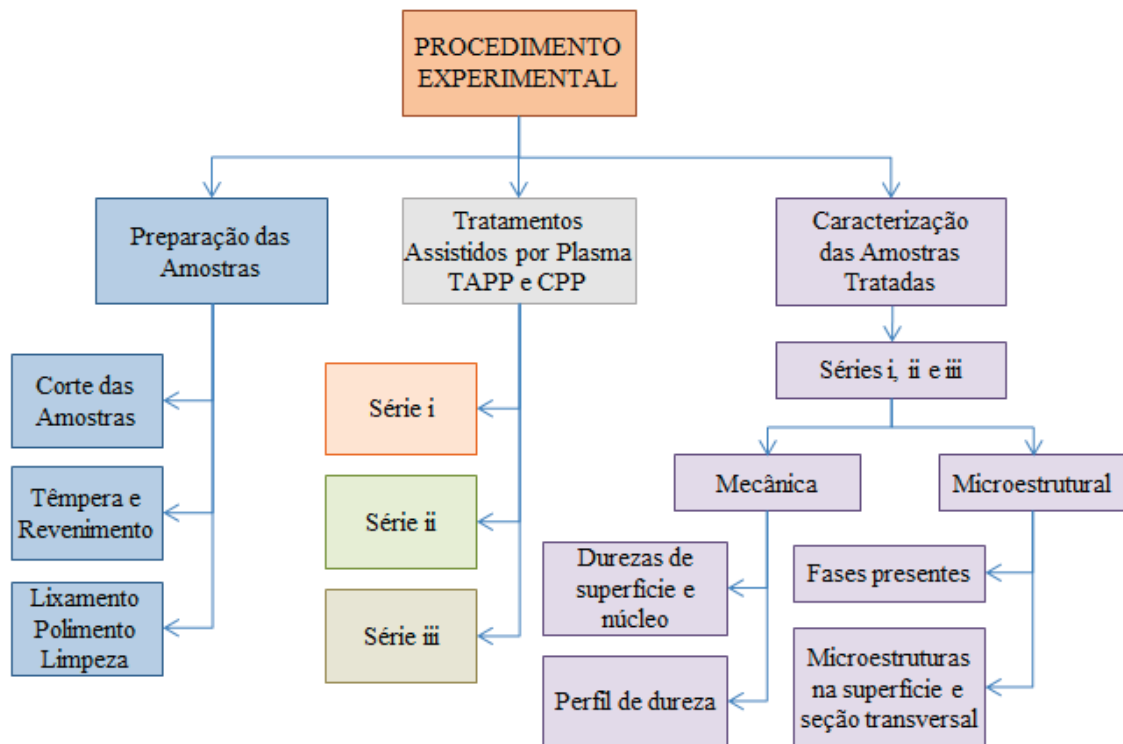
- (i) Estudo da influência da mistura gasosa e do fluxo de mistura gasosa nos tratamentos de cementação por plasma no campo da austenita metaestável;
- (ii) Estudo da etapa de austenitização através de tratamentos de têmpera com austenitização assistida por plasma (TAPP);
- (iii) Estudo do efeito da cementação por plasma no campo da austenita metaestável para amostras austenitizadas por diferentes tempos.

A apresentação da metodologia de trabalho está dividida nas seguintes etapas:

- Apresentação da matéria prima utilizada neste trabalho;
- Apresentação do aparato experimental utilizado nos tratamentos assistidos por plasma;
- Detalhamento das três séries de tratamentos assistidos por plasma;
- Detalhamento das etapas de caracterização das amostras tratadas.

Os experimentos feitos neste trabalho, por sua vez, podem ser resumidos em três estágios, sendo eles a preparação das amostras, a realização dos tratamentos assistidos por plasma e, por fim, a caracterização das amostras tratadas. Estes estágios estão dispostos de maneira esquemática no organograma da Figura 14.

FIGURA 14 – ORGANOGRAMA DA PARTE EXPERIMENTAL DESTA TRABALHO.



FONTE: O autor (2023).

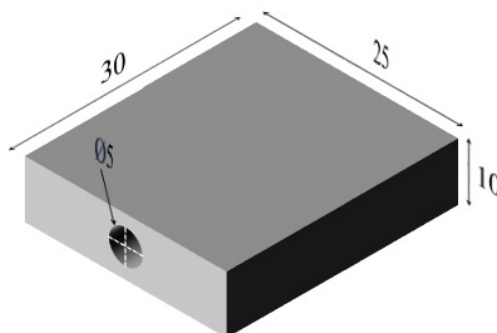
#### 4.1 O AÇO ASTM CA-6NM UTILIZADO NESTE TRABALHO

O aço ASTM CA-6NM utilizado neste trabalho pertence a dois lotes diferentes, ambos provenientes de pás de turbina Francis, produzidas pelo processo de fundição: o primeiro lote (lote 1), utilizado na série i, é o mesmo usado em outros estudos realizados no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) da Universidade Federal do Paraná, no qual este projeto está inserido (SANTOS, 2016; TOSCANO, 2019). Nas séries ii e iii, um novo lote (lote 2) foi adquirido por meio de doação junto ao Lactec.

#### 4.1.1 Preparo das amostras

As amostras do lote 1 já haviam sido cortadas previamente por eletroerosão a fio, e apresentavam, em sua maioria, as dimensões de 30 x 25 x 10 mm<sup>3</sup>. Entretanto, algumas dessas amostras que apresentavam formato irregular foram também utilizadas (tais amostras podem ser vistas na Figura 29). As amostras do lote 2 foram cortadas nas mesmas dimensões das amostras do lote 1. Os cortes foram realizados por eletroerosão a fio nas faces maiores (30 x 25 mm<sup>2</sup>) e por uma serra policorte (*cut-off*) com disco de corte abrasivo, utilizando refrigeração contínua, nas faces menores. Todas as amostras apresentavam um furo cego de 5 mm de diâmetro e de 15 mm de profundidade. A função do furo era posicionar as amostras no suporte do reator (cátodo) onde também está localizado o termopar. As profundidades dos furos foram escolhidas para que as medições de temperatura fossem realizadas próximas ao centro da amostra. As dimensões das amostras são apresentadas na Figura 15.

FIGURA 15 – DIMENSÕES (mm) DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO.



FONTE: O autor (2023).

Após o processo de corte, todas as amostras foram submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Os parâmetros de tratamento consistiram, no caso da têmpera, do aquecimento até a temperatura de 1000 °C pelo tempo de 30 minutos para a austenitização do material, seguido de resfriamento ao ar. O revenimento, por sua vez, foi realizado a 620 °C pelo período de 4 horas. Ambos os tratamentos térmicos foram realizados em forno a vácuo, modelo 10P-S, da marca EDG Equipamentos. Estes procedimentos foram realizados com base na metodologia utilizada por Santos (2016) e Toscano (2019).

Antes de serem submetidas aos tratamentos térmicos e termoquímicos assistidos por plasma, todas as amostras, no estado temperado e revenido, tiveram as duas maiores faces lixadas à mão, com lixas de carboneto de silício (SiC) nas granulometrias 120, 220, 320, 400, 600 e 1200, e polidas, em politriz de alta rotação, usando solução de água destilada e alumina

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 1,0 µm, em pano apropriado. As amostras foram então lavadas com água quente e detergente, e submetidas, imersas em álcool absoluto, a limpeza por ultrassom pelo período de 10 minutos. Por fim elas foram secadas, para então serem caracterizadas e inseridas no reator.

#### 4.1.2 Caracterização das amostras

O aço proveniente do lote 1 já havia tido a sua composição química determinada por Toscano (2019), através de ensaio de espectrometria de emissão ótica. Para o lote 2, a composição foi determinada primeiramente pela técnica de fluorescência de raios X, para a qual não é possível a quantificação do teor de carbono. Para este ensaio foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-800HS, da marca Shimadzu. Ensaio de espectrometria de emissão ótica foram posteriormente realizados na empresa *SpectroScan Tecnologia de Materiais* de forma a se obter a composição química completa para este lote. A Tabela 3 apresenta as composições para os lotes 1 e 2, bem como os valores nominais apresentados pela norma ASTM A 743/A 743M – 03 para o aço CA-6NM.

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO CA-6NM.

CA-6NM	Composição química (% em peso)							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
Lote 1	0,025	0,910	0,508	0,024	0,000	12,510	3,890	0,459
Lote 2 <sup>1</sup>	-	0,831	0,455	0,000	0,000	13,016	3,580	0,440
Lote 2 <sup>2</sup>	0,018	0,744	0,421	0,022	0,0043	12,960	3,815	0,284
Valores nominais	0,06 (máx.)	1,00 (máx.)	1,00 (máx.)	0,04 (máx.)	0,03 (máx.)	11,5 – 14,0	3,5 – 4,5	0,4 – 1,00

FONTE: Adaptado de ASTM A 743/A 743M – 03 (2003) e Toscano (2019); o autor (2023).

NOTA: Os índices <sup>1</sup> e <sup>2</sup> referem-se, respectivamente, à determinação da composição química pelas técnicas de fluorescência de raios X e espectrometria de emissão ótica.

Amostras de ambos os lotes, no estado temperado e temperado e revenido (lixadas e polidas), foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios X para a determinação das fases presentes, em ambos os estados, no equipamento XRD-7000 da marca Shimadzu, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. As varreduras foram realizadas na configuração  $\theta$ - $2\theta$  (Bragg-Brentano), no intervalo de 30° a 120°, com velocidade de varredura de 1°/minuto. As fases foram determinadas através de comparação com as cartas fornecidas pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), com o auxílio do *software X'Pert HighScore Plus*, e pelo estudo de trabalhos previamente publicados.

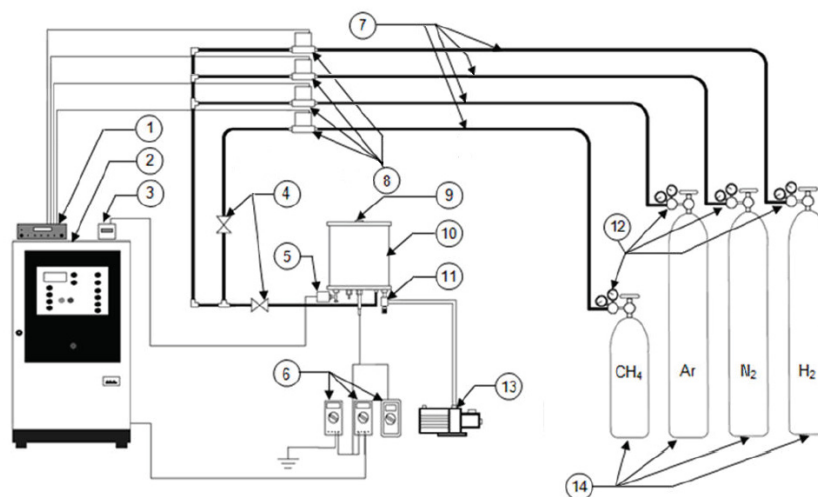
A caracterização mecânica das amostras no estado temperado e revenido de ambos os lotes se deu tanto por ensaios de microdureza quanto pela técnica de nanoindentação. No

primeiro caso, foram realizadas, pelo menos, seis medidas de dureza na superfície de cada amostra, usando-se um penetrador piramidal do tipo Vickers e carga de 25 gf (aproximadamente 250 mN), aplicada pelo tempo de 15 segundos. Para tal, foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu, modelo HMV-2T. No segundo caso, dezenove indentações, distantes 50  $\mu\text{m}$  entre si e dispostas em uma matriz contendo quatro linhas e cinco colunas, foram realizadas com uso de um indentador do tipo Berkovich. A carga utilizada foi de até 100 mN (aproximadamente 10 gf) pelo método QCSM (medição quase contínua da rigidez de contato - *quasi-continuous stiffness measurement*), o qual foi escolhido para que fosse possível a comparação destes resultados com aqueles obtidos para as amostras submetidas aos tratamentos assistidos por plasma. O equipamento utilizado nestes ensaios foi um nanoindentador da marca Zwick Roell e modelo ZHN do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos – LabNano/UFPR.

Por fim, as microestruturas obtidas para os estados temperado e temperado e revenido (amostras do lote 1) puderam ser analisadas após ataque químico das amostras lixadas e polidas com o reagente Vilella. As micrografias foram obtidas através de microscópio confocal laser, modelo OLS4000 da marca Olympus.

#### 4.2 APARATO UTILIZADO NOS TRATAMENTOS ASSISTIDOS POR PLASMA

FIGURA 16 – APARATO UTILIZADO NOS TRATAMENTOS ASSISTIDOS POR PLASMA.



- |  |   |
|--|---|
| 1. Controlador dos fluxímetros             | 8. Fluxímetros mássicos                         |
| 2. Fonte de tensão pulsada                 | 9. Janela para observação do interior do reator |
| 3. Display digital para leitura de pressão | 10. Câmara de vácuo                             |
| 4. Válvulas                                | 11. Válvula de controle de pressão              |
| 5. Manômetro capacitivo (baratron)         | 12. Manômetros                                  |
| 6. Multímetros                             | 13. Bomba de vácuo                              |
| 7. Tubulação de alimentação dos gases      | 14. Cilindros de gases                          |

FONTE: Scheuer (2015).



Nesta seção é realizada a descrição do aparato experimental utilizado nos tratamentos assistidos por plasma realizados neste trabalho. O aparato, apresentado na Figura 16, é constituído do reator de plasma, bomba de vácuo, sistema de alimentação de gases, fonte de tensão e sistemas de medição e controle de pressão.

O reator de plasma é formado basicamente por uma câmara de vácuo cilíndrica (10) de aço inoxidável, nas dimensões 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro, constituída de três peças (base, cilindro e tampa) vedadas por anéis de silicone. No centro da tampa se localiza uma janela de observação (9), vedada por anel de borracha, pela qual é possível observar a amostra em tratamento. A câmara é evacuada por uma bomba mecânica (13) de duplo estágio da marca Edwards, modelo E2M18, até uma pressão de  $10^{-2}$  Torr (1,33 Pa). A pressão dentro da câmara é controlada automaticamente por um controlador PID (proporcional integral derivativo), modelo 1200, da marca Novus, ligado a uma válvula borboleta (11) acoplada à saída por onde ocorre a evacuação dos gases, na base da câmara. A medição da pressão, por sua vez, é realizada por meio de um manômetro capacitivo (baratron) (5) da marca MKS, do modelo 626B, e os valores são exibidos num display desta mesma marca (3), do modelo PDR2000.

Os tubos do sistema de alimentação que transportam os gases dos cilindros até o reator (7) são feitos de cobre, e o fluxo dos gases é controlado por fluxímetros mássicos (8) da marca Edwards, modelo 825 série B. Os fluxímetros que controlam os gases  $H_2$ ,  $N_2$  e Ar possuem vazão máxima de 500 sccm (*standard cubic centimeters per minute*) o que equivale a  $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ , enquanto que para o metano ( $CH_4$ ), a máxima capacidade de fluxo é de 5 sccm ( $8,33 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Os fluxímetros estão acoplados a um controlador (1) da marca Edwards, modelo 1605. A pureza dos gases  $H_2$ ,  $N_2$  e Ar utilizados nos tratamentos é de 99,999%, enquanto que a do metano é de 99,996%.

A descarga é gerada por uma fonte de tensão pulsada de onda retangular (2) pela qual o cátodo é polarizado negativamente. A frequência da fonte é de 4,2 kHz e o período de pulso total ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) é de 240  $\mu\text{s}$ , sendo que o valor do  $T_{\text{on}}$ , que equivale ao período de pulso ligado, pode variar entre 10 e 230  $\mu\text{s}$  e a tensão de pico da fonte pode variar entre 300 e 700 V. Nos tratamentos assistidos por plasma realizados neste trabalho, a tensão é mantida constante, e conseqüentemente, a potência transferida para o plasma é controlada pelo  $T_{\text{on}}$ , ou seja, quanto maior o período de pulso ligado, maior o intervalo de tempo no qual ocorre o bombardeamento do cátodo pelas espécies ativas do plasma, aceleradas pelo campo elétrico. Assim, o controle de temperatura pode ser feito variando o período no qual a tensão pulsada está ligada ou desligada (CISQUINI et al., 2019a). A temperatura da amostra posicionada no cátodo é medida através de um termopar tipo K (cromel-alumel), de diâmetro de 1,63 mm com proteção metálica

(aço AISI 310) e isolamento cerâmico. Este termopar é acoplado a um multímetro (6) da marca Minipa, modelo ET-2082D. As medições da tensão e da corrente da descarga são realizadas com multímetros (6) da marca Minipa, modelos ET 2082C e ET-2700, respectivamente.

### 4.3 TRATAMENTOS ASSISTIDOS POR PLASMA

Nesta seção, são descritos os procedimentos para cada uma das três séries que compõem os tratamentos realizados.

#### 4.3.1 Procedimentos comuns a todas as séries

Todos os tratamentos realizados são precedidos pelos procedimentos de lixamento, polimento e limpeza das amostras, descritos na seção 4.1.1. Além disso, como as amostras foram austenitizadas em alta temperatura dentro do reator, optou-se pela utilização de quatro anteparos metálicos (blindagens térmicas) para reduzir, além da perda de calor, o aporte térmico nas paredes externas do reator, impedindo que os anéis de silicone usados em sua vedação fossem danificados. A Figura 17 apresenta a montagem do reator, com alguns dos anteparos utilizados, antes do início de um dos tratamentos da série i.

FIGURA 17 – FOTO DO REATOR MONTADO.



FONTE: O autor (2023).

Outros procedimentos que foram realizados antes de ser iniciada a descarga elétrica envolvem:

- A limpeza dos anteparos metálicos, além da própria parede interna do reator;
- A montagem do reator e posicionamento da amostra (Figura 17);
- A evacuação da câmara até pelo menos 0,03 Torr (aproximadamente 4 Pa);
- A limpeza do reator e sistema de alimentação de gases, com fluxo gasoso: neste procedimento, um fluxo de gás é transferido para o reator até que a pressão atinja o valor de 8 Torr (aproximadamente 1,07 kPa), quando então o reator é novamente evacuado até a pressão de 0,03 Torr. Nos tratamentos da série ii, esse processo é realizado para os gases H<sub>2</sub>, Ar e novamente para o H<sub>2</sub>. Já nos tratamentos das séries i e iii esse processo é realizado para os gases H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar e novamente para o H<sub>2</sub>, seguindo esta ordem.

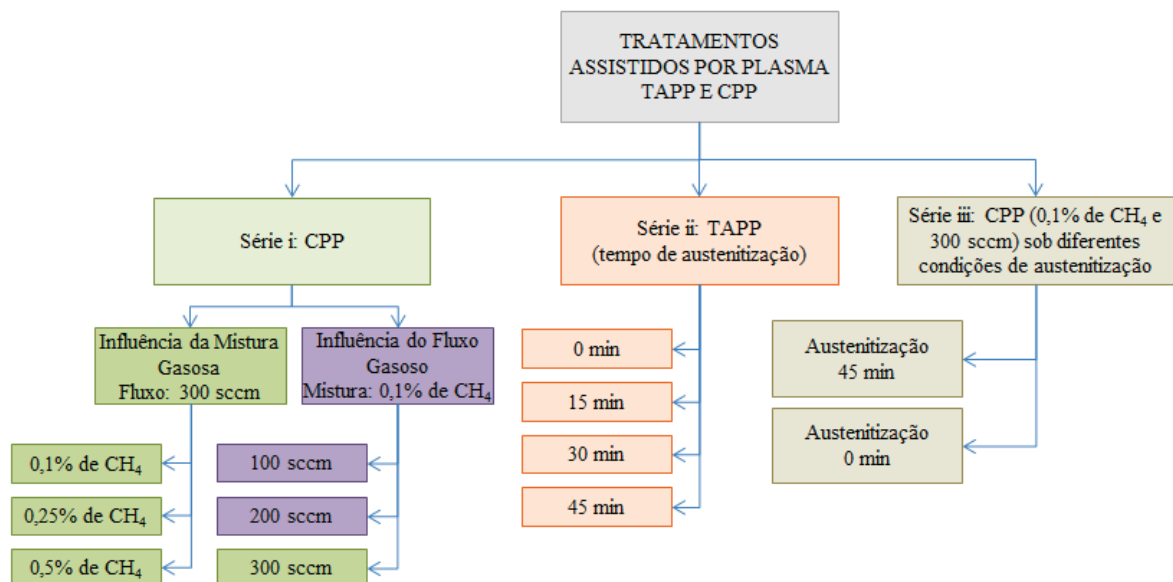
Após o fim deste processo, a fonte é ligada e o plasma é iniciado sob um fluxo gasoso de H<sub>2</sub>. A tensão de pico aplicada em todos os tratamentos foi definida em 700 V. A partir desse ponto, todas as etapas realizadas até o final dos tratamentos ocorrem com o plasma ligado, ou seja, sob a descarga elétrica. Algumas destas etapas também são comuns a todos os tratamentos, e estão listadas abaixo (ver etapas nas Figuras 19, 20 e 21). Esses procedimentos foram baseados na metodologia utilizada por Toscano (2019).

- (1) Aquecimento da amostra para a limpeza por *sputtering* a 350 °C sob um fluxo de H<sub>2</sub> e pressão de 3 Torr (aproximadamente 400 Pa);
- (2) *Sputtering* pelo período de 10 minutos;
- (3) Aquecimento até a temperatura de 1050 °C para a austenitização da amostra sob plasma no campo da austenita estável (acima de A<sub>C3</sub>), sob uma atmosfera gasosa de 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar. No aquecimento, o T<sub>on</sub> e a pressão são aumentados gradualmente, provocando um aumento no intervalo de tempo no qual ocorre o bombardeamento, e na quantidade de espécies que bombardeiam a amostra, ocasionando o aquecimento da mesma. A pressão é elevada até um limite de 9 Torr (aproximadamente 1,2 kPa);
- (4) Permanência da amostra a 1050 °C para a sua austenitização, sob a mesma mistura gasosa do passo anterior, e pressão de 9 Torr. O tempo na qual as amostras permanecem na temperatura de austenitização depende da série do tratamento.
- (5) Resfriamento da amostra, sob plasma, mediante redução gradual do T<sub>on</sub> e da pressão, de 9 Torr para 3 Torr. A atmosfera é a mesma utilizada nas etapas 3 e 4. Esse resfriamento (a têmpera) é interrompido na temperatura de cementação.

Ao final da quinta etapa, é iniciado, então, o fluxo de gás metano ( $\text{CH}_4$ ) para a etapa de cementação no campo da austenita metaestável das séries i e iii. Para os tratamentos térmicos da série ii, o plasma é desligado. A temperatura de cementação, em todos os tratamentos da série i e iii (que é a mesma na qual o plasma é desligado na série ii), foi definida em  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Essa temperatura é superior à temperatura de início de transformação martensítica,  $M_s$ , a qual foi determinada, pela Equação 1, como sendo de aproximadamente  $224\text{ }^\circ\text{C}$  para as amostras do lote 1 e  $235\text{ }^\circ\text{C}$  para as amostras do lote 2.

Cada um dos tratamentos referentes as séries de estudo é apresentado a seguir, a partir da etapa (5). A Figura 18 apresenta um organograma dos tratamentos relativos às quatro séries que compõe este trabalho.

FIGURA 18 – ORGANOGrama DOS TRATAMENTOS REALIZADOS PARA CADA UMA DAS CINCO SÉRIES.



FONTE: O autor (2023).

#### 4.3.2 Série i – Estudo da influência da mistura gasosa e do fluxo de mistura gasosa nos tratamentos de cementação por plasma no campo da austenita metaestável

O estudo da influência da mistura gasosa foi realizado variando-se o teor de metano para 0,1, 0,25 e 0,5% em volume, adicionados numa mistura gasosa base de  $80\% \text{H}_2 + 20\% \text{Ar}$ , (que correspondia às frações de 99,9, 99,75 e 99,5% em volume), usando-se um fluxo de mistura gasosa de 300 sccm ( $5,00 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ) ao longo de todas as etapas do tratamento híbrido.

O estudo da influência do fluxo de mistura gasosa foi realizado usando-se a mistura gasosa da etapa anterior que resultou em menos fuligem na superfície tratada, no caso para

99,9% (80% H<sub>2</sub> + 20% Ar) + 0,1% CH<sub>4</sub>, variando-se o fluxo para 100, 200 e 300 sccm (ou 1,67, 3,33 e 5,00 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s, respectivamente) em todas as etapas do tratamento. O Quadro 1 sintetiza todos os tratamentos previstos na série i. A mistura base de 80% H<sub>2</sub> + 20% Ar e os teores de CH<sub>4</sub> aqui estudados foram escolhidos levando-se em conta os resultados de trabalhos anteriores de cementação assistida por plasma à baixa temperatura, realizados no LTPP, conforme SCHEUER et al. (2012a); (2012b) e (2013).

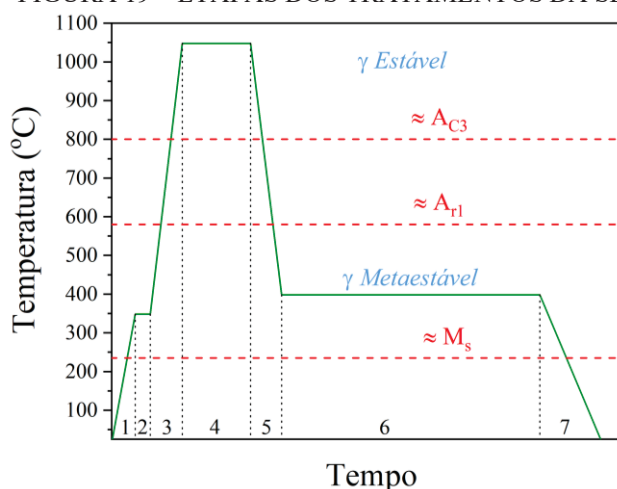
QUADRO 1 – SUMARIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.

Ciclo	Nome do Tratamento	Mistura Gasosa na Etapa (6) (% CH <sub>4</sub> )	Fluxo Gasoso (sccm)
Estudo da mistura gasosa	0,1% CH <sub>4</sub> 300 sccm	0,1	300
	0,25% CH <sub>4</sub> 300 sccm	0,25	300
	0,5% CH <sub>4</sub> 300 sccm	0,5	300
Estudo do fluxo gasoso	0,1% CH <sub>4</sub> 100 sccm	0,1	100
	0,1% CH <sub>4</sub> 200 sccm	0,1	200

FONTE: O autor (2023).

A Figura 19 apresenta um diagrama que ilustra as etapas de (1) a (7) para os tratamentos da série i, lembrando que as etapas de (1) a (5) já foram descritas na seção 4.3.1. Nesta série, o tempo de permanência a 1050 °C, para a austenitização assistida por plasma (etapa 4) em todos os tratamentos, foi de 45 minutos, dessa forma, optando-se por manter neste primeiro momento, aquele usado por Toscano (2019).

FIGURA 19 – ETAPAS DOS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.



FONTE: O autor (2023).

A etapa (6) corresponde ao tratamento de cementação por plasma, lembrando que a pressão em todos os tratamentos foi mantida em 3 Torr, e a temperatura e tempo foram fixados em 400 °C e 4 horas, respectivamente. A etapa (7) refere-se ao resfriamento da amostra até a temperatura de 80 °C e foi realizada com o plasma desligado, porém sob um fluxo de H<sub>2</sub> e Ar.

Também, somente de forma ilustrativa, estão representadas na Figura 19 as temperaturas aproximadas de  $A_{C3}$  e  $A_{F1}$ , importantes, respectivamente, nas etapas de aquecimento (etapa 3) e resfriamento (etapa 5) da liga durante o tratamento. Tais temperaturas foram estimadas tendo vista aquelas obtidas por Gracioso (2003) para o CA-6NM. A temperatura  $M_s$ , determinada pela Equação 1 também consta no diagrama. Por fim, o Quadro 2 apresenta o tempo decorrido para cada uma das sete etapas em todos os tratamentos.

QUADRO 2 – DURAÇÃO DE CADA UMA DAS SETE ETAPAS (EM MINUTOS) DA SÉRIE I.

Ciclo	Nome do Tratamento	Etapa						
		1	2	3	4	5	6	7
Estudo da mistura gasosa	0,1% CH <sub>4</sub> 300 sccm	15	10	21	45	21	240	42
	0,25% CH <sub>4</sub> 300 sccm	15	10	23	45	24	240	41
	0,5% CH <sub>4</sub> 300 sccm	17	10	28	45	25	240	39
Estudo do fluxo gasoso	0,1% CH <sub>4</sub> 100 sccm	16	10	25	45	24	240	41
	0,1% CH <sub>4</sub> 200 sccm	13	10	25	45	18	240	40

FONTE: O autor (2020).

#### 4.3.3 Série ii – Estudo da etapa de austenitização através de tratamentos de têmpera com austenitização assistida por plasma (TAPP)

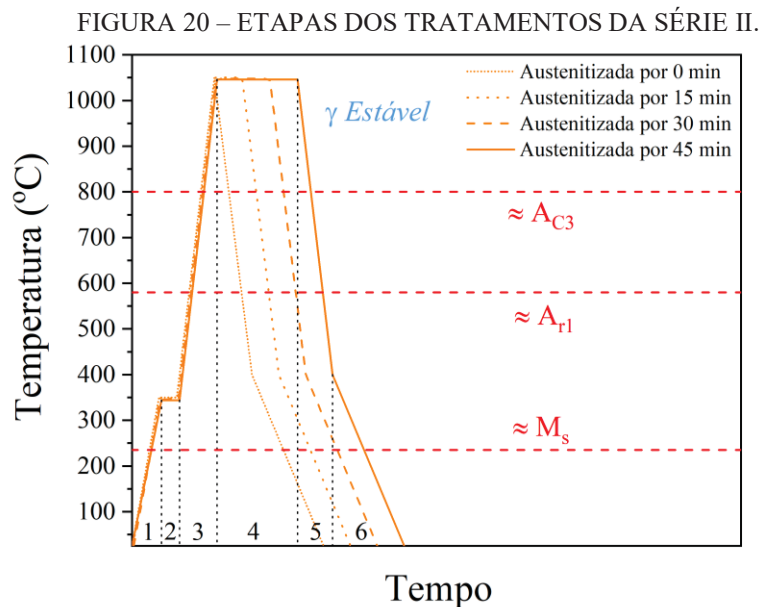
Com o objetivo de compreender que fenômenos levaram ao amolecimento superficial das amostras tratadas da série i (o que será discutido na etapa de resultados) foi realizado um tratamento inicial de têmpera com austenitização assistida por plasma (TAPP). Basicamente esse tratamento consistia em austenitizar uma amostra sob plasma a 1050 °C, por 45 minutos, e depois resfriá-la, sob plasma, a 400 °C, quando então, o plasma era desligado, e a amostra era resfriada até 80 °C sob um fluxo de H<sub>2</sub> e Ar, sofrendo transformação martensítica.

Devido aos resultados obtidos, nos quais se observou uma redução na dureza superficial da amostra tratada, foi proposta a realização da série ii, que previa diferentes tempos de austenitização (etapa 4) para cada tratamento proposto. Assim, foram escolhidos, para a temperatura de 1050 °C, os períodos de austenitização de 0 (no qual a amostra, após ser aquecida, era imediatamente resfriada), 15, 30 e 45 minutos. Todos os tratamentos foram realizados sob um fluxo de 300 sccm. Além disso, as etapas de aquecimento para a austenitização (3), austenitização (4) e resfriamento sob plasma até 400 °C (5) foram realizadas sob uma atmosfera de 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar.

Uma vez que nos tratamentos da série ii foram utilizadas amostras provenientes do lote 2, o primeiro tratamento citado no início desta seção (denominado tratamento inicial), e que havia sido realizado em uma amostra do lote 1, foi replicado para este novo lote. Os resultados

referentes a este tratamento inicial e a discussão que motivou a realização dos estudos da série ii são apresentados no Apêndice A deste trabalho.

As etapas de (1) a (6) para cada um dos tratamentos da série ii, estão ilustradas no diagrama da Figura 20. A etapa (4) corresponde aos diferentes tempos de austenitização, enquanto que a etapa (5), indexada por conveniência no diagrama ao tempo de austenitização de 45 minutos, se refere ao resfriamento até a temperatura de 400 °C (descrito na seção 4.3.1). A etapa (6) se inicia com o desligamento do plasma, que é seguido pelo resfriamento da amostra até a temperatura de 80 °C, sob um fluxo de H<sub>2</sub> e Ar, a qual sofre transformação martensítica. Por fim, o Quadro 3, apresenta o tempo de duração, em minutos, de cada uma dessas etapas para cada tratamento realizado.



FONTE: O autor (2023).

QUADRO 3 – DURAÇÃO DE CADA UMA DAS ETAPAS (EM MINUTOS) DA SÉRIE II.

Tempo de austenitização	Etapa					
	1	2	3	4	5	6
Austenitizada por plasma (45 minutos) e temperada <sup>1</sup> . (tratamento inicial) – Apêndice A	11	10	24	45	21	40
Austenitizada por plasma (0 minuto) e temperada.	11	10	21	0	19	50
Austenitizada por plasma (15 minutos) e temperada.	15	10	21	15	21	47
Austenitizada por plasma (30 minutos) e temperada.	15	10	21	30	21	50
Austenitizada por plasma (45 minutos) e temperada.	13	10	21	45	21	53

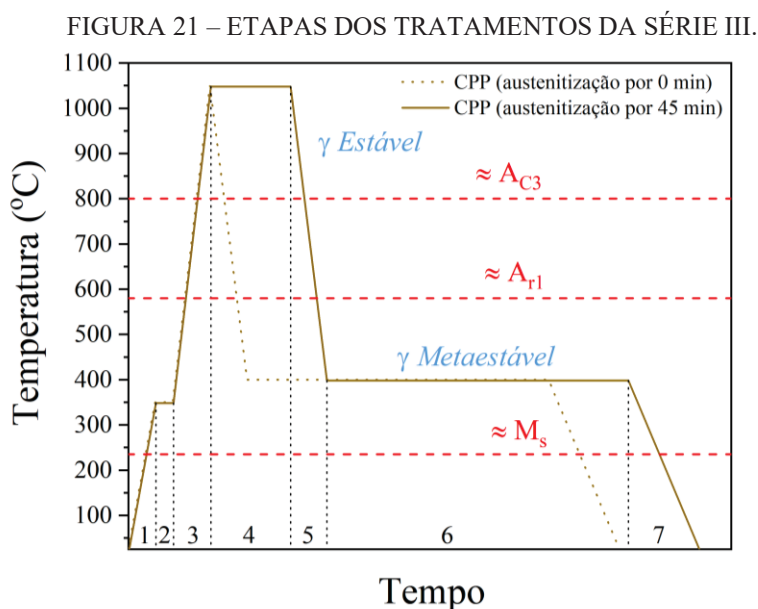
FONTE: O autor (2023).

NOTA: O índice <sup>1</sup> se refere à amostra proveniente do lote 1. Todas as demais amostras são provenientes do lote 2.

#### 4.3.4 Série iii – Estudo do efeito da cementação por plasma no campo da austenita metaestável para amostras austenitizadas por diferentes tempos

Tendo sido verificada, através dos tratamentos da série ii, a presença de alterações superficiais significativas decorrentes da etapa de austenitização por plasma, foi proposta a realização da série iii. Esta série buscava verificar o efeito do tratamento de cementação sobre substratos diferentemente modificados na etapa de austenitização. Para isso foi proposto a realização de um mesmo tratamento de cementação no campo da austenita metaestável realizado a partir de duas diferentes condições de austenitização por plasma.

A partir dos tratamentos da série i foi possível definir os parâmetros de teor de metano na mistura gasosa e o fluxo gasoso na etapa de cementação (etapa 6) como sendo de, respectivamente, 0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm. A partir da série ii, duas diferentes condições de austenitização por plasma foram propostas, envolvendo os períodos de 0 e 45 minutos de austenitização (etapa 4), sob uma atmosfera de 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar e fluxo de 300 sccm (nas etapas 3, 4 e 5). Da mesma forma que nos tratamentos da série i, o tempo, a temperatura e a pressão, durante a etapa de cementação no campo da austenita metaestável (etapa 6), foram mantidos constantes, sendo estes de 4 horas, 400 °C e 3 Torr, respectivamente.



FONTE: O autor (2023).

É importante mencionar que o tratamento de cementação realizado para um período de austenitização por plasma de 45 minutos já foi realizado na série i, porém para uma amostra do lote 1. Assim, este tratamento foi novamente feito para uma amostra do lote 2. As etapas



citadas acima, bem como os tratamentos da série iii, em relação aos dois diferentes tempos de austenitização, estão representados no diagrama da Figura 21. Por conveniência, os índices referentes à cada etapa foram indexados ao tratamento de cementação por plasma (CPP) no qual a amostra foi austenitizada por 45 minutos.

Da mesma forma que na série i, a etapa (7) corresponde ao resfriamento da amostra até a temperatura de 80 °C, tendo este sido realizado sob um fluxo de H<sub>2</sub> e Ar e com a descarga desligada. O Quadro 4, por fim, apresentam, em minutos, o tempo de duração de cada uma das etapas para os dois tratamentos realizados.

QUADRO 4 – DURAÇÃO DE CADA UMA DAS ETAPAS (EM MINUTOS) DA SÉRIE III.

Tempo de austenitização	Etapa						
	1	2	3	4	5	6	7
Cementada (austenitizada por 0 minuto)	14	10	21	0	21	240	39
Cementada (austenitizada por 45 minutos)	15	10	22	45	22	240	37

FONTE: O autor (2023).

Além destes três estudos apresentados anteriormente, foi testada uma nova metodologia envolvendo a transformação fracionada da austenita em martensita no substrato, através da adição de etapas adicionais de resfriamento e aquecimento ao longo do tratamento termoquímico. Foi buscado, através destes ciclos térmicos adicionais, expansões volumétricas menos severas no substrato (ocorrendo em etapas), de forma a se evitar a formação de trincas na superfície da amostra. Tal metodologia pode ser interessante quando da obtenção de camadas de maior dureza. Dessa forma, em caráter de teste, um tratamento de cementação e outro de cementação seguido de nitretação foram realizados, sendo que para este último, mesmo com uma alta dureza superficial sendo alcançada, e apesar da elevada presença de precipitados, uma camada de austenita expandida aparentemente livre da presença de trincas foi obtida. Estes experimentos adicionais e seus resultados estão descritos e discutidos no Apêndice B deste trabalho.

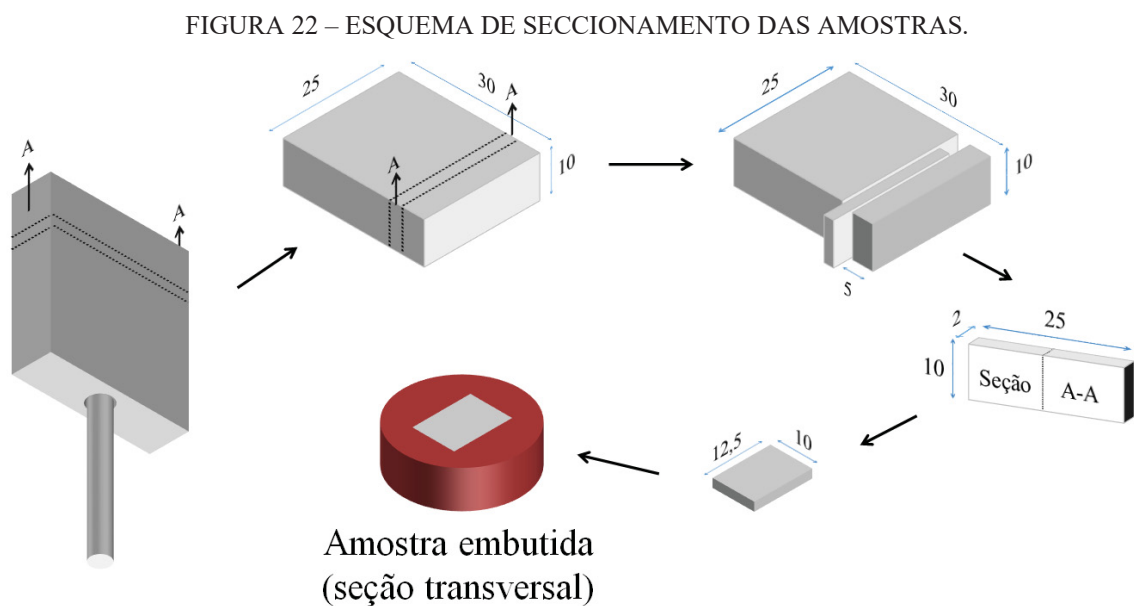
#### 4.4 ETAPAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS

A seguir são apresentadas às técnicas de caracterização aplicadas às amostras tratadas para que os fenômenos envolvidos nos tratamentos térmicos e termoquímicos assistidos por plasma pudessem ser discutidos. Tais etapas de caracterização ocorriam na medida em que os tratamentos eram realizados, e os resultados obtidos motivaram a realização de novos tratamentos, o que já foi mencionado na descrição das séries de estudos apresentadas

anteriormente. Buscar-se-á, assim, apresentar as etapas de caracterização na ordem em que elas foram realizadas.

#### 4.4.1 Corte e preparação metalográfica das amostras de seção transversal

Algumas técnicas de caracterização são realizadas na superfície das amostras e não exigem preparação adicional, exceto pela sua limpeza. Entretanto, determinadas análises (como a determinação da espessura da camada e perfil de dureza) devem ser realizadas na seção transversal da amostra. Assim, para as amostras já tratadas, fez-se necessário o seu corte na seção transversal. A Figura 22 apresenta, resumidamente, o esquema de seccionamento e dimensões das amostras das séries i, ii e iii, para o preparo de novas amostras referentes à seção transversal. Na figura, as linhas pontilhadas representam as regiões onde os cortes foram realizados. É possível observar, ainda, que tais amostras foram retiradas a uma distância de cerca de 5 mm da borda da amostra tratada. Os cortes foram realizados pela cortadeira de precisão da marca Buehler, modelo Isomet 4000.



FONTE: O autor (2023).

Após o corte, as amostras foram limpas com água quente e detergente, sendo depois submetidas à limpeza por ultrassom (imersas em banho de álcool absoluto pelo período de 15 minutos), e por fim secadas com fluxo de ar quente. Em seguida, foi realizada a deposição eletrolítica de uma camada de níquel sobre a superfície tratada da amostra cortada, a qual foi, finalmente, embutida em baquelite.

A camada de níquel destinava-se a minimizar o efeito do arredondamento de borda da amostra durante o seu preparo metalográfico. As amostras embutidas foram então lixadas manualmente com lixas de carboneto de silício (SiC) nas granulometrias 220, 320, 400, 600 e 1200, e polidas usando solução de água destilada e alumina ( $Al_2O_3$ ) de 1,0 e 0,3  $\mu m$ , em politriz de alta rotação.

#### 4.4.2 Caracterização da microestrutura

##### 4.4.2.1 Determinação das fases presentes

Imediatamente após a realização dos tratamentos, ensaios de difração de raios X (DRX) foram realizados para a determinação das fases formadas na superfície das amostras. Foram realizadas também varreduras no núcleo de algumas amostras tratadas para que os difratogramas pudessem ser comparados àqueles obtidos para a superfície. O equipamento e os parâmetros utilizados são os mesmos descritos na seção 4.1.2 deste trabalho. Além da configuração já descrita, foram realizadas também varreduras na configuração de ângulo de incidência rasante, para os ângulos de incidência de 2, 5 e 10° para as amostras tratadas.

O mapeamento para identificação de fases por difração de elétrons retroespalhados (*Electron Backscattered Diffraction* – EBSD) foi realizado na seção transversal de amostras referentes à duas condições. Essa análise tinha por objetivos, não só confirmar a presença de austenita na superfície da amostra cementada (série i), mas também de verificar se esta havia se formado no substrato logo abaixo da camada. A mesma análise foi realizada, por controle, para uma amostra austenitizada por plasma e temperada (condição inicial da série ii no apêndice A). Estes ensaios foram feitos no Laboratório de Materiais e Estruturas (LAME) vinculado ao LACTEC em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com fonte de emissão de campo (*Field Emission Gun* – FEG) da marca Tescan e modelo Mira3 LM. As amostras de seção transversal utilizadas nestas análises, preparadas como descrito na seção anterior, foram ainda submetidas a polimento iônico.

##### 4.4.2.2 Determinação da microestrutura e espessura da camada

A superfície e a seção transversal das amostras tratadas foram observadas com auxílio de microscópio confocal (descrito na seção 4.1.2) para verificação da microestrutura formada tanto na camada quanto no substrato, para a aferição da rugosidade superficial, além da

determinação da espessura da camada de austenita expandida. Para a espessura da camada foram coletadas três imagens referentes à seção transversal com microscópio confocal e aumento de 1000X, e para cada imagem, quatro medidas de espessura foram feitas, com o auxílio do software ImageJ. Previamente à determinação da espessura da camada, e da observação das microestruturas da camada e substrato, as amostras referentes à seção transversal foram atacadas com reagente Vilella, após o preparo metalográfico (seção 4.4.1).

As amostras tiveram a superfície e a seção transversal também observadas por MEV com imagens geradas por elétrons secundários (SE). Além disso, a provável formação de carbonetos após os tratamentos foi verificada com auxílio de espectroscopia por energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS). Estas últimas análises foram realizadas com auxílio do microscópio eletrônico TESCAN, modelo VEGA3, com sonda Oxford (Xmax-80) acoplada, para as análises químicas pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

#### 4.4.3 Determinação do gradiente de concentração do carbono

Uma das condições referentes à série i (a mesma submetida a análise por EBSD) teve a seção transversal analisada por espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (*wavelength-dispersive spectroscopy* – WDS) a fim de se determinar o gradiente de concentração de carbono ao longo da camada de austenita expandida/estabilizada por carbono e do substrato logo abaixo dela. Foram tomadas medidas do teor em peso de carbono ao longo de uma distância de 40  $\mu\text{m}$  a partir da borda da amostra, tendo sido construída para tal, previamente às medidas, uma curva de calibração com base em três amostras padrão com teores de carbono conhecidos.

As medidas foram realizadas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) a partir de um detector WDS, modelo INCA Wave 500, da marca Oxford Instruments, acoplado a um MEV, modelo EVO MA 15 da marca Carl Zeiss.

Apesar de esse método ter se mostrado limitado para medidas em regiões onde o teor de carbono era muito baixo, tais resultados serão apresentados mesmo assim, levando-se em consideração essa ressalva.

#### 4.4.4 Caracterização mecânica

##### 4.4.4.1 Dureza superficial e do núcleo das amostras tratadas

A superfície e o núcleo das amostras tratadas da série i e do tratamento inicial da série ii, foram submetidos a ensaios de microdureza na escala Vickers, nas mesmas condições já apresentadas na seção 4.1.2 deste trabalho. Os valores de dureza, nestes casos, foram resultado da média de, pelo menos, seis medidas, distantes 0,5 mm uma das outras, para cada uma destas regiões. A carga utilizada nessas indentações foi de 25 gf. Para que erros na leitura dos valores de dureza fossem minimizados, as medidas das diagonais foram feitas através de imagens de microscópio com auxílio do software ImageJ. Para isso, as indentações foram fotomicrografadas imediatamente após a realização do ensaio de dureza com aumento de 1000X, através de microscópio ótico da marca Olympus, modelo BX51M. Os valores de dureza foram calculados de acordo com a Equação (2), fornecida pela norma ASTM E92 – 17:

$$HV = 1,8544 \times F/d^2 \quad (\text{Equação 2})$$

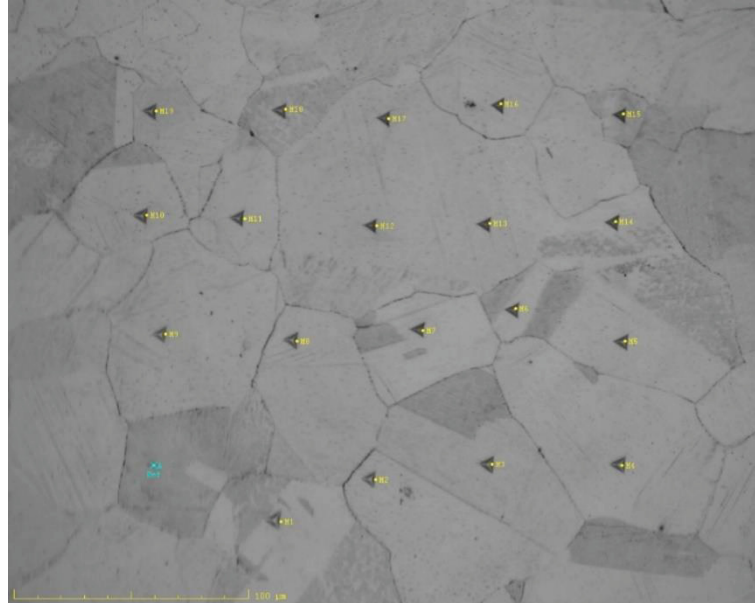
onde F é a carga aplicada e d é a média do valor das diagonais (em mm).

Medidas pela técnica de nanoindentação também foram feitas na superfície e núcleo de amostras pelo método QCSM nas mesmas condições apresentadas na seção 4.1.2 deste trabalho. Devido a pequena espessura das camadas de austenita expandida, a carga escolhida foi de até 100 mN (cerca de 10 gf). Através do método QCSM, cargas crescentes são aplicadas para cada indentação até o limite definido, e os valores de dureza são registrados em função da profundidade de contato do indentador na superfície da amostra, o que torna possível acompanhar a variação dessa propriedade através da superfície do material. A Figura 23 ilustra uma matriz de dezenove indentações realizadas pelo método QCSM para a amostra da série iii.

A dureza das amostras das séries ii e iii foram também medidas pelo método de medições cíclicas, tendo sido realizados dez ciclos de carregamento e descarregamento (10 medidas de dureza) até uma carga máxima de 200 mN (cerca de 200 gf) por indentação. A carga maior foi escolhida de forma que fossem obtidos os valores de dureza em função de maiores profundidades de contato, para que uma maior influência do substrato fosse conseguida. Novamente, foram realizadas, por amostra, dezenove indentações, distantes 125 µm entre si,

dispostas em uma matriz com quatro linhas e cinco colunas. Nessas medidas foram utilizados o mesmo equipamento e indentador utilizados no método QCSM.

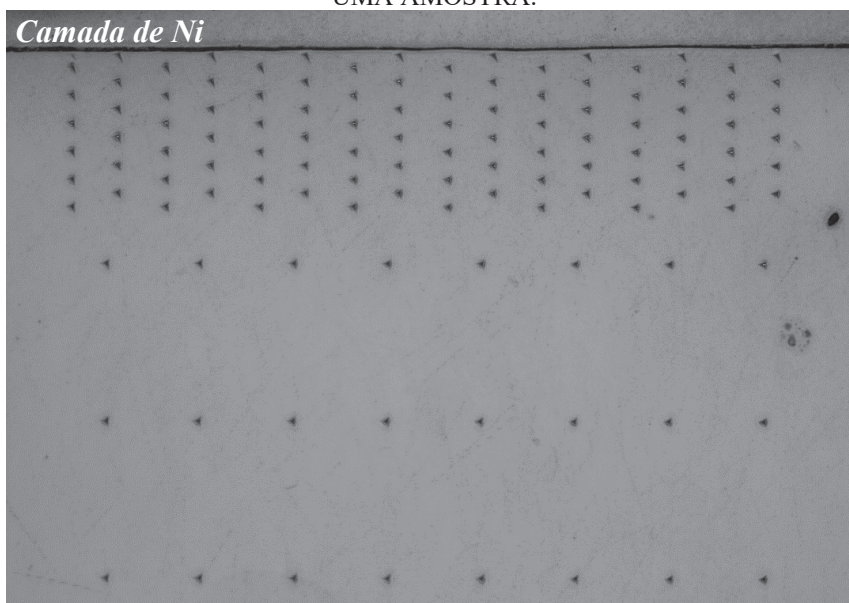
FIGURA 23 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ÓTICA DE UMA MATRIZ DE INDENTAÇÕES REALIZADA PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NO TOPO DE UMA AMOSTRA.



FONTE: O autor (2023).

#### 4.4.4.2 Determinação do perfil de dureza

FIGURA 24 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ÓTICA DAS INDENTAÇÕES DO PERFIL DE DUREZA REALIZADO PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NA SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA AMOSTRA.



FONTE: O autor (2023).

Para amostras das três séries de estudos, a determinação do perfil de dureza se deu pela técnica de nanoindentação, com carga 20 mN (cerca de 2 gf). Para a maioria das amostras, duas matrizes diferentes foram definidas de forma que uma distância superior a 500  $\mu\text{m}$  desde a superfície da amostra estivesse coberta pelas medidas. A primeira matriz, situada mais próxima à borda da mostra, era formada por 96 indentações dispostas em doze linhas distantes 4,5  $\mu\text{m}$  entre si, sendo que cada linha era composta por 8 indentações, distantes 30  $\mu\text{m}$  entre si. A segunda matriz, mais afastada da borda era composta por 95 indentações, dispostas em doze linhas e oito colunas, distantes 50  $\mu\text{m}$  entre si. A Figura 24 apresenta a primeira matriz completa e as três primeiras linhas da segunda matriz em uma amostra da série iii.

Variações dessa matriz também foram utilizadas em algumas amostras, com menor quantidade de linhas, porém, em todos os casos, as linhas eram compostas por, no mínimo, oito indentações. Em alguns casos, o efeito do arredondamento de borda foi percebido, nas primeiras linhas da matriz (mais próxima à borda) pelo formato alongado das indentações. Nestes casos, a medida de dureza referente à linha foi descartada.

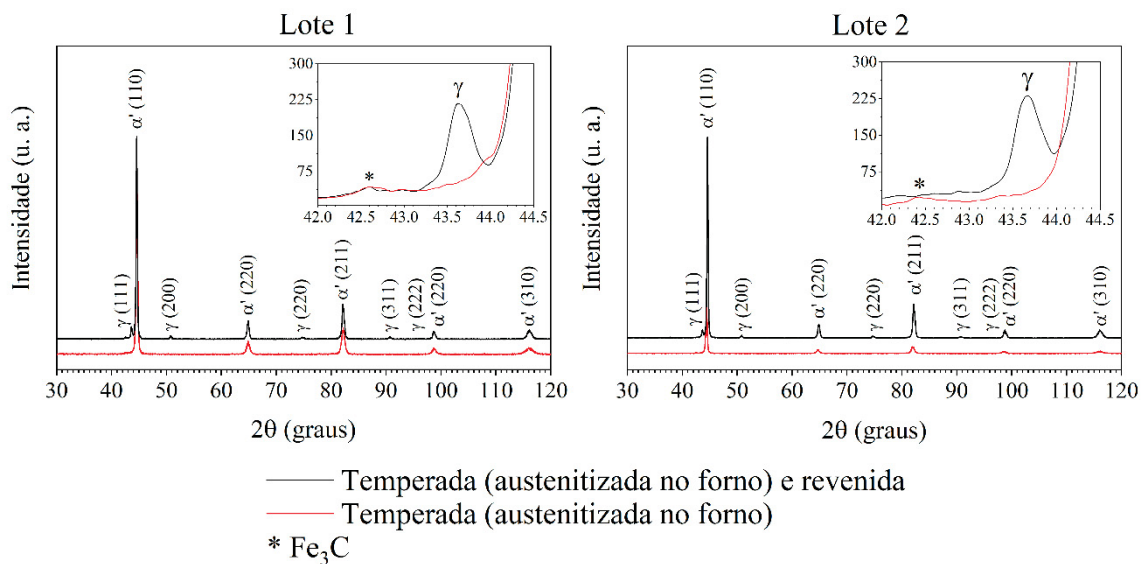
## 5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, os resultados obtidos são apresentados e discutidos. Este capítulo é dividido em quatro seções, iniciando-se pela caracterização do aço utilizado neste trabalho. A partir disso, a discussão é realizada separadamente para cada uma das três séries de estudos anteriormente apresentadas.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO CA-6NM UTILIZADO

Como apresentado na seção 4.1.2 deste trabalho, amostras no estado temperado e temperado e revenido (com a austenitização anterior à têmpera ocorrendo de forma convencional, no forno) de ambos os lotes foram submetidas a etapas de caracterização, a fim de que fossem analisadas as fases presentes e a dureza obtida para cada um dos casos. O objetivo principal desta etapa é fornecer resultados (principalmente as fases presentes na condição inicial) que posteriormente serão comparados àqueles obtidos nos demais estudos realizados.

FIGURA 25 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DO AÇO CA-6NM NO ESTADO TEMPERADO E TEMPERADO E REVENIDO.



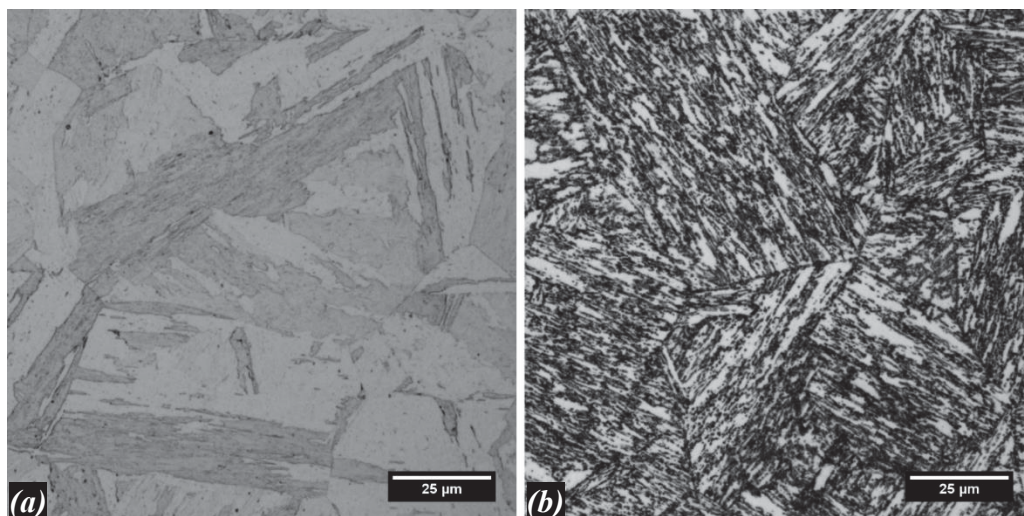
FONTE: O autor (2023).

A Figura 25 apresenta os difratogramas obtidos para amostras do aço CA-6NM, de ambos os lotes, submetidos aos tratamentos térmicos de têmpera e de têmpera seguida de revenimento (condição inicial anterior aos tratamentos) nas condições descritas na seção 4.1.1. As fases, bem como os planos cristalográficos (índices de Miller –  $hkl$ ), foram determinados com o auxílio das cartas JCPDS 00-034-0396 para a martensita ( $\alpha'$ ) e 00-033-0397 para a



austenita (Fe- $\gamma$ ). Os dois lotes apresentaram padrões de difração muito semelhantes: nas amostras temperadas, a presença da martensita foi observada, enquanto que para as amostras no estado temperado e revenido, além da martensita, foi verificada a presença da austenita, formada em decorrência do processo de revenimento intercrítico (austenita revertida) já discutido neste trabalho. Tais resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Santos (2016) e Toscano (2019). Além disso, nas amostras temperadas de ambos os lotes, um pico com baixa intensidade de reflexão foi observado para a posição  $2\theta \approx 42,5^\circ$ . Tal pico, visto nos destaques da Figura 25 (canto superior direito em ambos os difratogramas), poderia ser atribuído ao carboneto de ferro  $Fe_3C$  (carta JCPDS 00-034-0001), ou  $M_3C$ . Entretanto, a sua presença não pode ser confirmada somente pelos padrões obtidos por DRX, visto que somente um plano cristalográfico foi detectado. A formação do carboneto  $M_3C$  no aço CA-6NM pode estar associado à ambos os tratamentos realizados nesta etapa, como discutido por Gracioso (2003).

FIGURA 26 –MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL REFERENTES ÀS AMOSTRAS DO AÇO ASTM CA-6NM REFERENTE AO LOTE 1 NOS ESTADOS TEMPERADO (a) E TEMPERADO E REVENIDO (b).



FONTE: O autor (2023).

As micrografias da Figura 26 apresentam as microestruturas obtidas para as duas condições de tratamento, referentes ao CA-6NM do lote 1. Pode-se observar, para a amostra temperada, na Figura 26(a), a microestrutura típica da martensita em forma de ripas. Essa mesma morfologia permanece presente para amostra revenida na qual a presença de precipitados também pode ser notada através dos seus contornos escuros, na Figura 26(b). A presença da austenita, indicada pelos resultados de DRX, não pode ser observada para amostra revenida dado a técnica utilizada para a obtenção das imagens (microscopia confocal). As

microestruturas obtidas estão de acordo com aquelas apresentadas por Gracioso (2003), Santos (2016) e Toscano (2019) para o aço CA-6NM.

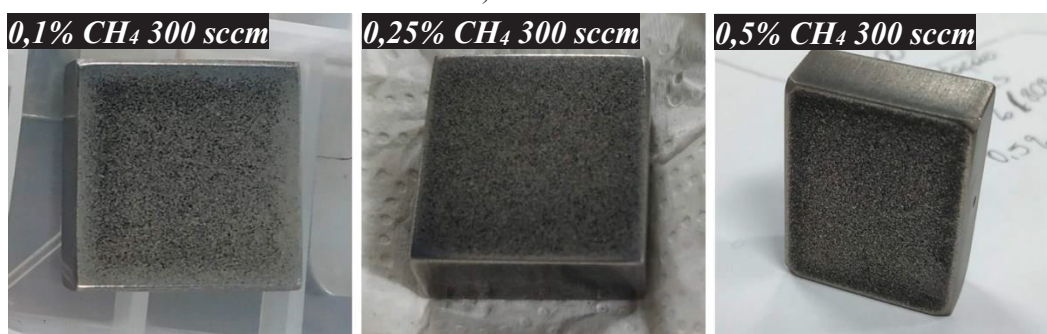
O valor de microdureza de topo (superfície) obtido para a amostra temperada do lote 1 foi de 388 (7)  $HV_{0,025}$ , enquanto que para as amostras no estado revenido, estes valores foram de  $311 \pm 8 HV_{0,025}$  para o lote 1 e  $306 \pm 11 HV_{0,025}$  para o lote 2. Estes valores estão dentro do esperado, tendo em vista outros trabalhos que também realizaram estes tratamentos térmicos no aço CA-6NM (ALLENSTEIN, 2011; SANTOS, 2016; TOSCANO, 2019).

## 5.2 SÉRIE I – ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DO FLUXO DE MISTURA GASOSA NOS TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO POR PLASMA NO CAMPO DA AUSTENITA METAESTÁVEL

Como já apresentado anteriormente, os tratamentos da série i foram realizados mantendo-se os parâmetros de tempo e temperatura, na cementação, fixos em 4 horas e 400 °C, respectivamente. O objetivo desta etapa foi o de compreender a influência da mistura gasosa e o do fluxo de mistura gasosa nas amostras cementadas.

### 5.2.1 Formação de fuligem na superfície das amostras e a relação com o tempo de pulso ligado

FIGURA 27 – PRESENÇA DE FULIGEM NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS (INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA) APÓS OS TRATAMENTOS.



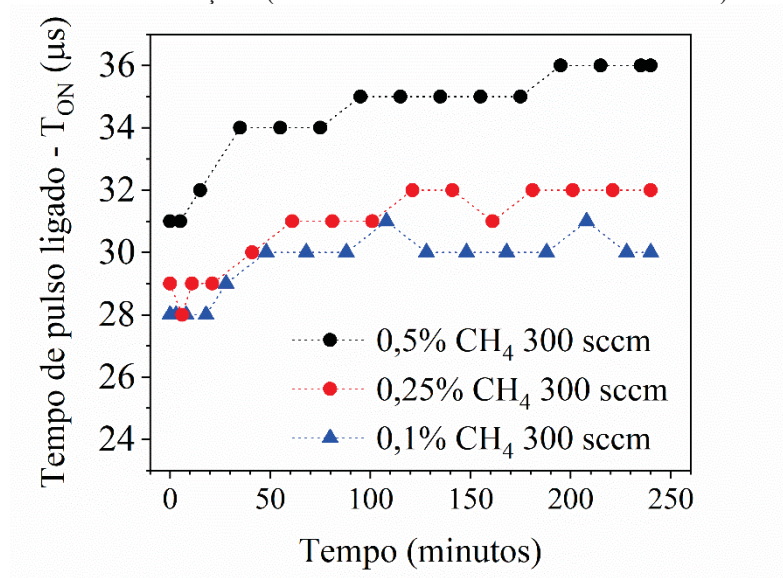
FONTE: O autor (2023).

Os primeiros tratamentos realizados estudaram a influência da mistura gasosa sobre as características e propriedades das amostras tratadas. O primeiro aspecto notado foi a presença de fuligem na superfície das amostras, o que pode ser observado na Figura 27, na qual é possível verificar, de forma qualitativa, que quanto maior o teor de metano na mistura, mais fuligem foi formada na superfície da amostra.

A formação de fuligem de grafita, ou seja, da forma estável do carbono, nos tratamentos de cementação à baixa temperatura, seja ela gasosa ou por plasma, já foi observada por outros autores (SUN, LI e BELL, 1999a; SUN, LI e BELL, 1999b; CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005; CHENG et al., 2005; SCHEUER et al., 2012b). Para Christiansen e Somers (2005), uma consequência da formação de fuligem é a redução significativa da atividade do carbono na superfície da amostra, resultando em um menor teor deste elemento na camada cementada. Uma outra consequência discutida por Scheuer et al. (2012b) é que a própria descarga elétrica pode ser extinta uma vez que a formação da fuligem tende a isolar a amostra.

De fato, exceto pela amostra tratada com a mistura contendo 0,1% de CH<sub>4</sub>, para a qual menos fuligem foi formada, o tempo de pulso ligado (T<sub>on</sub>) teve de ser aumentado para que a temperatura da amostra fosse mantida em 400 °C, no decorrer das 4 horas de cementação para os tratamentos envolvendo o estudo da mistura gasosa. Estes resultados são evidenciados pela Figura 28 e pela Tabela 4, que apresentam, respectivamente, a variação do T<sub>on</sub> ao longo do tratamento de cementação e a média e o desvio padrão desse parâmetro da descarga elétrica nos 120 minutos finais da etapa de cementação.

FIGURA 28 – VARIACÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO (T<sub>on</sub>) AO LONGO DE TODA A ETAPA DE CEMENTAÇÃO (INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA).



FONTE: O autor (2023).

TABELA 4 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DO T<sub>on</sub> NOS 120 MINUTOS FINAIS DA ETAPA DE CEMENTAÇÃO (INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA).

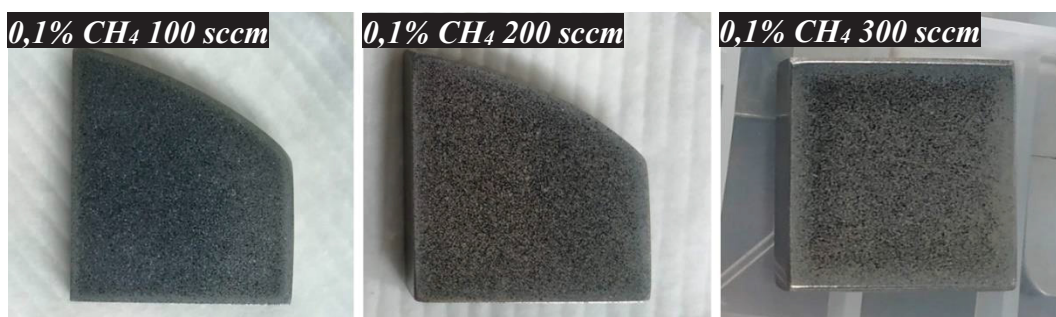
Condição do tratamento	Tempo de pulso ligado - T <sub>on</sub> (µs)
0,1% CH <sub>4</sub> 300 sccm	30,1 (0,4)
0,25% CH <sub>4</sub> 300 sccm	31,9 (0,4)
0,5% CH <sub>4</sub> 300 sccm	35,5 (0,5)

FONTE: O autor (2023).

Pela figura, nota-se que, para os três tratamentos existe um primeiro patamar onde o  $T_{on}$  se estabiliza (para a condição de 0,1% de  $CH_4$  e 300 sccm, por exemplo, ele ocorre para o  $T_{on}$  de 30  $\mu s$ , entre 50 e 90 minutos do tratamento aproximadamente). Para o tratamento realizado sob a mistura mais pobre em  $CH_4$ , o  $T_{on}$  oscila em torno de 30  $\mu s$  ao longo de toda a etapa de cementação. No tratamento realizado para uma mistura gasosa contendo 0,25% de  $CH_4$ , dois patamares são visíveis: o primeiro, onde o  $T_{on}$  é estabilizado em 31  $\mu s$ , e o segundo, onde após uma oscilação, o  $T_{on}$  é novamente estabilizado em 32  $\mu s$ . Por fim, quando a mistura mais rica em metano foi utilizada, três patamares são observados, para os tempos de pulso ligado de 34, 35 e 36  $\mu s$ . Este aumento no tempo de pulso ligado, ou seja, no período em que a superfície da amostra era bombardeada ionicamente, reflete o fato de que a amostra, durante a etapa de cementação, estava sendo recoberta pela fuligem, isolando-a do plasma.

Sendo assim, dado ao fato de que a formação de fuligem na superfície da amostra deve ser evitada, e visto que houve pouca variação nas propriedades dentre os três tratamentos previstos no estudo da mistura gasosa (o que ainda será apresentado), os tratamentos referentes ao estudo do fluxo gasoso foram realizados para a mistura gasosa contendo 0,1% de  $CH_4$ . A Figura 29 apresenta, então, o aspecto superficial das amostras tratadas sob diferentes fluxos de mistura gasosa, na qual, aquela cementada nas condições de mistura de 0,1% de  $CH_4$  e fluxo de 300 sccm é novamente mostrada, já que este tratamento atende aos dois estudos da série i.

FIGURA 29 – PRESENÇA DE FULIGEM NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS (INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA) APÓS OS TRATAMENTOS.



FONTE: O autor (2023).

Tendo em vista os tratamentos realizados com a mesma mistura de 0,1% de  $CH_4$  (em 80% de  $H_2$  + 20% de Ar) sob diferentes fluxos gasosos, o maior fluxo, de 300 sccm, foi aquele que resultou na menor formação de fuligem na superfície da amostra. Aparentemente, quanto menor o fluxo gasoso, mais fuligem foi formada na superfície da amostra. Uma possível hipótese para explicar este fenômeno envolve o tempo médio em que uma molécula de gás

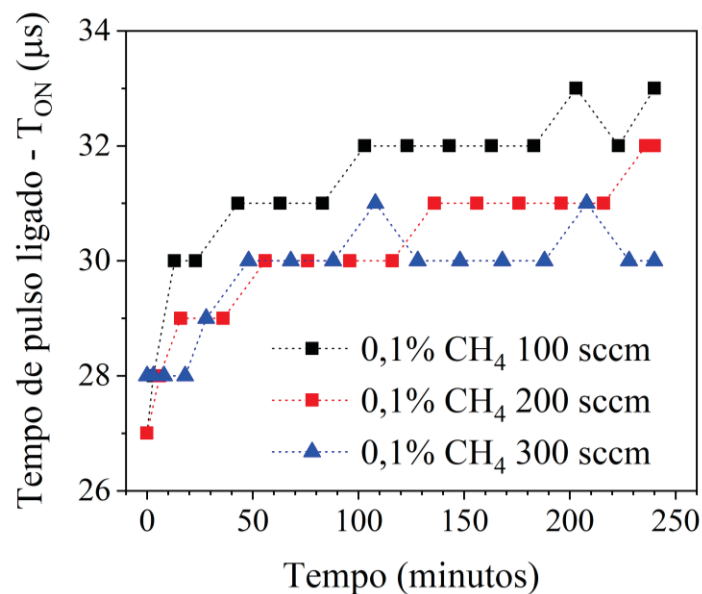
permanece dentro da câmara ( $\tau$ ) antes de ser evacuada do sistema. De acordo com Chapman (1980), o tempo de permanência  $\tau$  se relaciona com o fluxo gasoso através de:

$$\tau = \frac{pV}{Q} \quad (\text{Equação 3})$$

em que  $p$  é a pressão (Torr),  $V$  é o volume (litros) e  $Q$  é o fluxo gasoso (litros/segundo). É possível, através da equação, verificar que quanto menor o fluxo gasoso maior o tempo de permanência das espécies no interior do reator, ou seja, mais tempo para a dissociação das moléculas de  $\text{CH}_4$ , permitindo que uma maior quantidade de átomos de carbono atingisse e reagisse com a superfície da amostra, aumentando muito a concentração de carbono nessa região, o que possivelmente resultou na maior presença de fuligem.

A formação de fuligem na superfície das amostras tratadas sob diferentes fluxos gasosos pôde, também, ser relacionada ao tempo de pulso ligado. Novamente, observou-se a necessidade do aumento do  $T_{\text{on}}$  ao longo dos tratamentos onde a presença de fuligem foi mais evidente. Tais resultados são apresentados na Figura 30 (variação do  $T_{\text{on}}$  durante o tratamento de cementação), para a qual, o mesmo apontamento já feito anteriormente com relação aos patamares de tempo de pulso ligado, pode ser novamente verificado, e na Tabela 5 (média e desvio padrão do  $T_{\text{on}}$  nos 120 minutos finais da etapa de cementação).

FIGURA 30 – VARIAÇÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO ( $T_{\text{on}}$ ) AO LONGO DE TODA A ETAPA DE CEMENTAÇÃO (INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA).



FONTE: O autor (2023).

TABELA 5 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DO  $T_{on}$  NOS 120 MINUTOS FINAIS DA ETAPA DE CEMENTAÇÃO (INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA).

Condição do tratamento	Tempo de pulso ligado - $T_{on}$ ( $\mu$ s)
0,1% CH <sub>4</sub> 100 sccm	32,3 (0,5)
0,1% CH <sub>4</sub> 200 sccm	31,3 (0,5)
0,1% CH <sub>4</sub> 300 sccm	30,1 (0,4)

FONTE: O autor (2023).

Scheuer et al. (2012b) estudaram a influência tanto da mistura gasosa (em termos do teor de metano) quanto do fluxo gasoso nas propriedades de amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma a baixa temperatura. Com relação à presença de fuligem, os autores observaram a sua formação somente para o maior teor de metano utilizado, no caso 1,0%, em uma mistura semelhante a utilizada neste trabalho (80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar). De acordo com os autores, a formação de fuligem se deu pela maior oferta de carbono presente na mistura. Este resultado está de acordo com o observado neste estudo, já que, com relação à mistura gasosa, a maior formação de fuligem ocorreu para o mais alto teor de CH<sub>4</sub>. Entretanto, diferentemente do que foi verificado pelos autores citados, o fluxo gasoso, neste trabalho, exerceu influência sobre as características superficiais das amostras tratadas, tanto em termos da presença de fuligem, quanto da espessura da camada de austenita expandida, o que ainda será discutido.

Por fim, uma discussão relevante dentro do contexto do uso de diferentes fluxos de mistura gasosa e sua relação com o  $T_{on}$  pode ser feita para a etapa de austenitização por plasma, apesar de esta não ter conexão com a formação de fuligem. Para a amostra tratada sob um fluxo de mistura gasosa de 100 sccm, a média do tempo de pulso ligado durante os 45 minutos da etapa de austenitização por plasma a 1050 °C, sob uma atmosfera contendo uma mistura gasosa de 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar (e que é comum à todas as condições dessa série), foi de  $191,8 \pm 2,7$   $\mu$ s. Levando em consideração os demais tratamentos desse estudo, os valores médios do  $T_{on}$ , durante a etapa de austenitização, foram de  $166,2 \pm 6,3$   $\mu$ s e  $132,2 \pm 2,4$   $\mu$ s, para as amostras tratadas sob os fluxos de 200 sccm e 300 sccm, respectivamente.

Assim, para que a temperatura de austenitização fosse mantida em 1050 °C, a condição de tratamento realizada sob o menor fluxo gasoso foi aquela que solicitou o maior tempo de pulso de ligado, onde, lembrando, de fato ocorre o bombardeamento da superfície da amostra pelas espécies ativas do plasma aceleradas pelo campo elétrico. Dessa forma, observou-se que o uso de diferentes fluxos gasosos não só exerceu influência sobre a etapa de cementação, mas também na etapa prévia de austenitização por plasma.

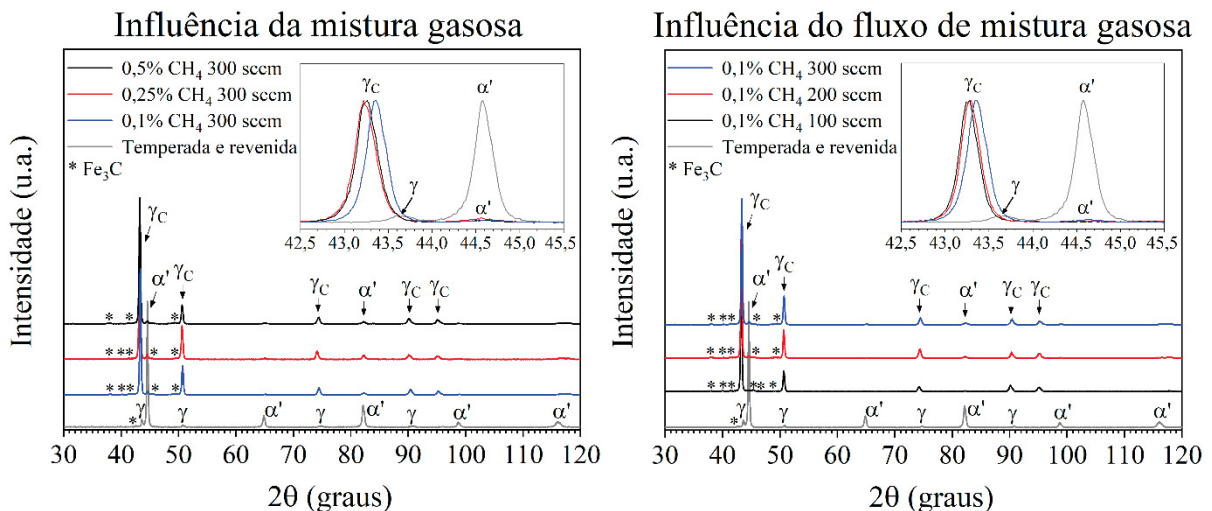
De acordo com Brunatto e Muzart (2007), o fluxo de mistura gasosa é importante na transferência de potência para o plasma, já que este garante a renovação das espécies na descarga, permitindo a manutenção da limpeza da atmosfera dentro do reator. Ao investigarem

a influência do fluxo de mistura gasosa na sinterização do ferro pela descarga elétrica de cátodo oco, os autores observaram que o uso de um fluxo inadequado exigia mais energia para que a temperatura da amostra, durante o processo de sinterização, fosse mantida, o que se traduziu num aumento do  $T_{on}$ . De acordo com o estudo, isso ocorreu porque a presença de impurezas, como o oxigênio, proveniente tanto das próprias amostras a serem sinterizadas quanto da umidade adsorvida pelas paredes do reator, reduziu a ionização na descarga, consequentemente reduzindo a temperatura na amostra.

Acredita-se, então, que uso de menores fluxos de mistura gasosa neste trabalho implicou em menores taxas de renovação das espécies do plasma. A consequente redução na ionização da descarga acabou por forçar o aumento no tempo de pulso ligado, onde de fato ocorre a transferência de potência para o plasma, para que a amostra pudesse atingir e se manter na temperatura de austenitização definida.

### 5.2.2 Caracterização microestrutural da superfície das amostras

FIGURA 31 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.

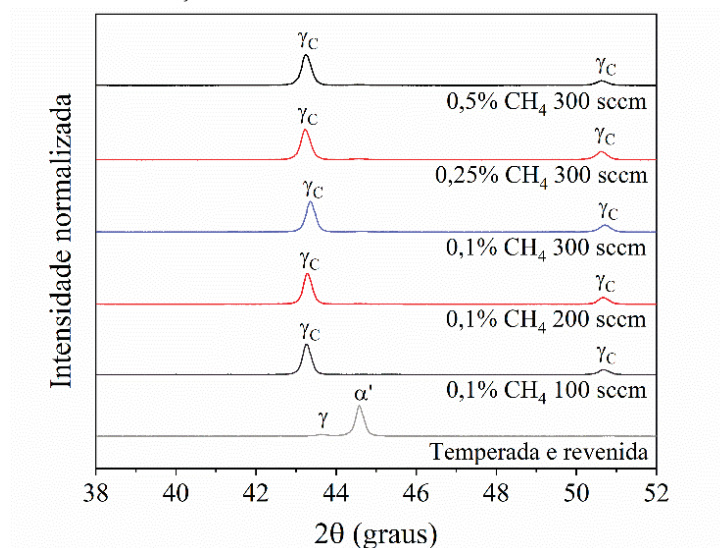


FONTE: O autor (2023).

A Figura 31 apresenta os difratogramas obtidos por DRX referentes aos tratamentos da série i, separadamente para os estudos da mistura gasosa e do fluxo de mistura gasosa comparados ao padrão da amostra temperada de maneira convencional e revenida (o que corresponde ao estado inicial das amostras antes do tratamento). Nos destaques, no canto superior direito das imagens, é possível observar a posição dos picos principais da austenita e da martensita comparados para as duas condições, ou seja, antes e depois do tratamento realizado.

Como mencionado anteriormente, para a condição temperada de maneira convencional e revenida, os picos das fases martensita e austenita estão presentes. Nas amostras cementadas, é possível observar que os picos da austenita foram deslocados para a esquerda (menores valores de  $2\theta$ ), indicando a expansão da rede, no caso pelo carbono, o que foi discutido na revisão de literatura deste trabalho. Além disso, em todas as amostras tratadas é possível observar a mudança na intensidade dos picos para cada uma das fases: a intensidade dos picos referentes a fase martensita ( $\alpha'$ ) é reduzida significativamente nas amostras cementadas se comparada à amostra temperada e revenida, enquanto que o oposto ocorre para fase austenita (Fe- $\gamma$ ), ou seja, a intensidade destes aumenta nas amostras tratadas. Estes resultados apontam, então, para a formação de uma camada de austenita expandida por carbono ( $\gamma_C$ ), na superfície das amostras cementadas.

FIGURA 32 – COMPARAÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SÉRIE I.



FONTE: O autor (2023).

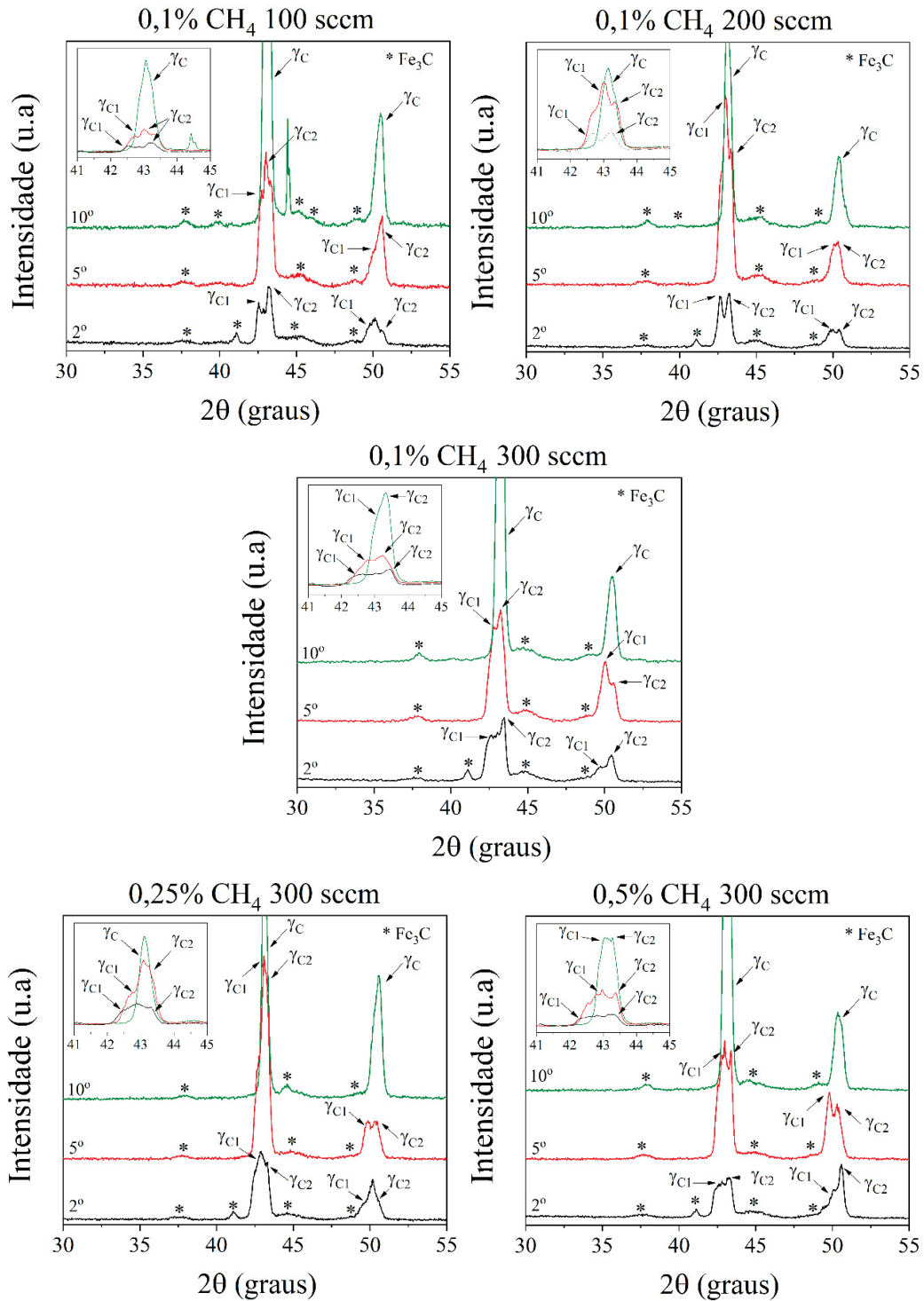
Tanto a variação na intensidade dos picos quanto o seu deslocamento (no caso da austenita) podem ser mais facilmente observados nos destaques no canto superior direito de cada imagem para os picos principais da martensita e da austenita, e também na Figura 32, que compara os padrões de DRX obtidos para todos os tratamentos realizados na série i para o intervalo de varredura de  $40^\circ$  a  $52^\circ$ . Picos de baixa intensidade, que podem ser referentes à carbonetos do tipo  $Fe_3C$  (ou  $M_3C$ ), estão presentes em todos os padrões obtidos para as amostras tratadas (Figura 31), indicando que pode ter havido a precipitação destes carbonetos durante os tratamentos. Tal fase foi identificada através das cartas JCPDS 01-076-1877 e 01-085-0871.

Foram realizadas também varreduras de DRX na configuração de ângulo de incidência rasante, para os ângulos de incidência de  $2^\circ$ ,  $5^\circ$  e  $10^\circ$ , de forma que fossem obtidas mais



informações sobre as fases presentes na região mais próxima à superfície. Os difratogramas para cada um dos tratamentos da série i são apresentados na Figura 33.

FIGURA 33 – DIFRATOGRAMAS NA CONFIGURAÇÃO DE ÂNGULO DE INCIDÊNCIA RASANTE OBTIDOS PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.



FONTE: O autor (2023).

Para a faixa de varredura utilizada (de  $30^\circ$  a  $55^\circ$ ), os picos da austenita referentes aos planos cristalográficos (índices de Miller –  $hkl$ ) (111), apresentados também no destaque no canto superior esquerdo de cada imagem, e (200) podem ser observados, o que reforça que esta fase de fato se formou na superfície do material, em consequência do tratamento realizado.

Chama a atenção que, em todos os casos, os picos da austenita expandida, referentes aos planos citados parecem ter se dividido. Isso é visível principalmente para os ângulos de incidência de  $2^\circ$  e  $5^\circ$ . A hipótese é que a camada de austenita expandida seja, na verdade, formada por duas subcamadas, ou seja, soluções sólidas com diferentes teores de carbono: a primeira delas, mais externa, e mais rica neste elemento intersticial ( $\gamma_{C1}$ ), e a segunda, mais distante da superfície, e contendo um menor teor de carbono.

Trabalhos recentes discutem a obtenção de camadas duplas de austenita expandida, porém para tratamentos de nitretação por plasma a baixa temperatura. Toscano, Cardoso e Brunatto (2020), encontraram um resultado semelhante para a austenita expandida por nitrogênio após a nitretação por plasma do CA-6NM no campo da austenita metaestável. Lima et al. (2022), que obtiveram uma camada de austenita expandida por nitrogênio, formada tanto nos grãos austeníticos quanto nos ferríticos, na nitretação por plasma a baixa temperatura do aço inoxidável super duplex UNS S32750, também discutem a possível presença de uma camada secundária de austenita expandida por nitrogênio.

Através dos difratogramas obtidos para ângulos de incidência rasante, os picos referentes aos carbonetos do tipo  $Fe_3C$  (ou  $M_3C$ ), presentes na região superficial do material, são observados com maior clareza em comparação àqueles obtidos para a configuração  $\theta$ - $2\theta$ . Além disso, para a amostra tratada nas condições de 0,1% de  $CH_4$  e 100 sccm, é possível notar a presença de dois picos no difratograma para um ângulo de incidência rasante de  $10^\circ$ , em torno de  $2\theta \approx 44,5^\circ$  (vistos no detalhe no canto superior esquerdo da imagem), que poderiam, pela posição, ser atribuídos à martensita. Poderia se supor que o deslocamento do primeiro pico para a esquerda (menores valores de  $2\theta$ ) seria devido ao enriquecimento dessa solução sólida por carbono e a consequente expansão da rede. O segundo pico, à direita, corresponderia assim à mesma solução sólida encontrada no substrato.

Estimou-se, então, através da mesma metodologia utilizada por Scheuer (2015), a profundidade de penetração dos feixes de raios X na superfície do material (considerando-se esta, como sendo igual para o Fe puro), utilizando-se para isso da Equação 4, fornecida por Cullity e Stock (2014):

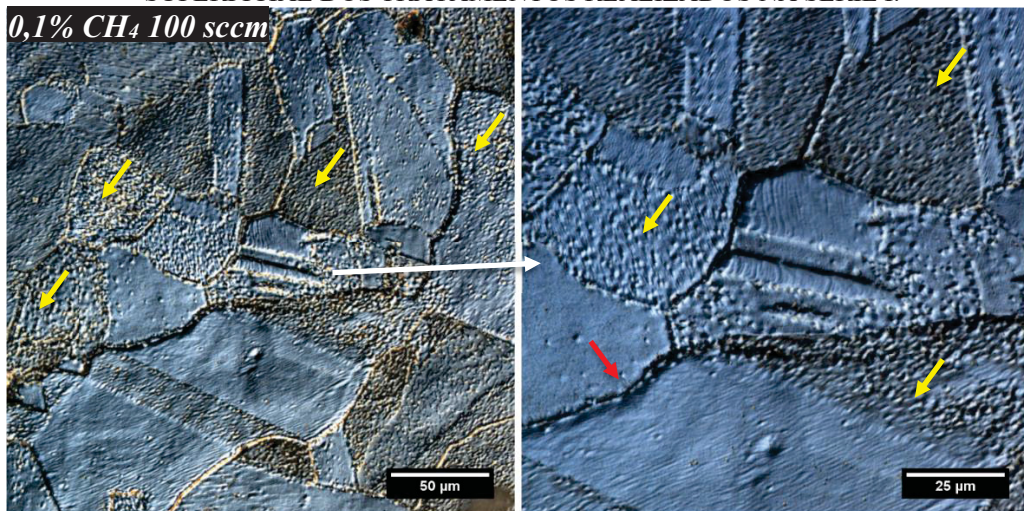
$$t = \frac{3,45 \operatorname{sen} \theta}{\frac{\mu}{\rho}} \quad (\text{Equação 4})$$

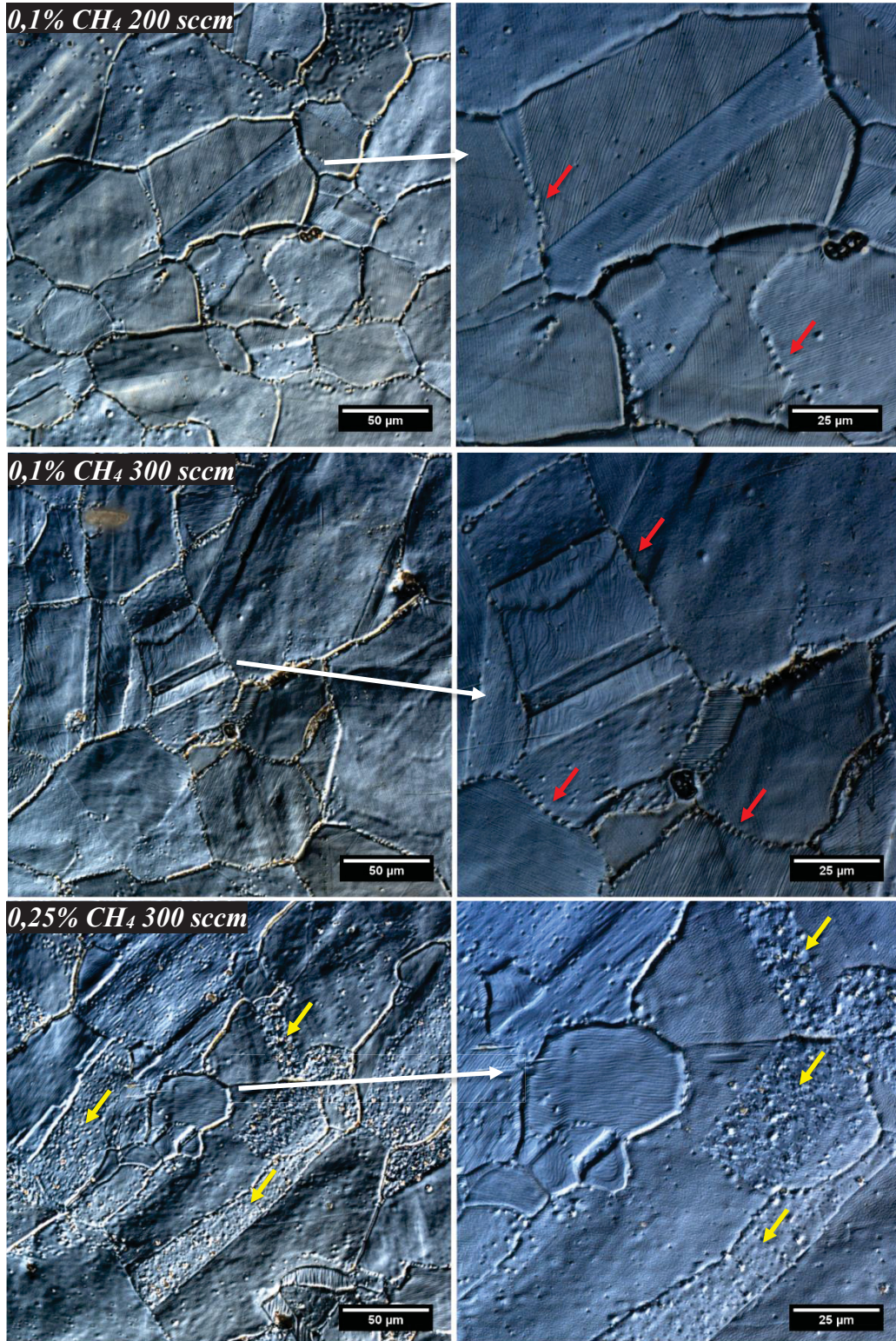
em que  $\theta$ ,  $\mu$  e  $\rho$  são, respectivamente, o ângulo de incidência, o coeficiente de absorção linear e a densidade, que para o ferro é de  $7,87 \text{ g/cm}^3$ . Tendo em vista que a razão  $\mu/\rho$  pode ser considerada como sendo igual a  $324 \text{ cm}^2/\text{g}$ , a profundidade de penetração para cada um dos ângulos de incidência, de  $2^\circ$ ,  $5^\circ$  e  $10^\circ$  é de, aproximadamente,  $0,47$ ,  $1,18$  e  $2,35 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente.

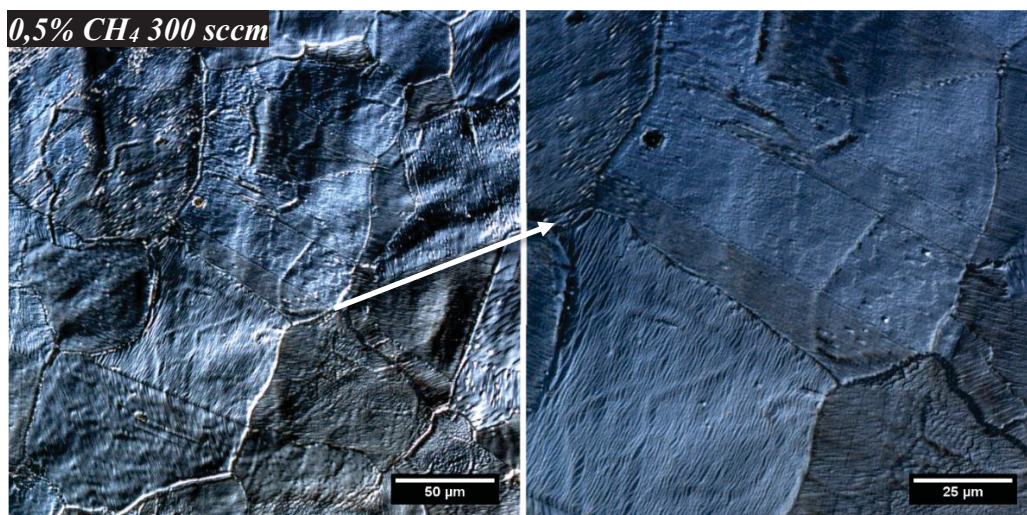
Visto que a espessura média da camada austenítica, obtida sobre o substrato martensítico da amostra tratada nas condições de  $0,1\%$  de  $\text{CH}_4$  e  $100 \text{ sccm}$  é de, aproximadamente,  $4,5 \text{ }\mu\text{m}$  (o que ainda será apresentado), é difícil afirmar que os picos mencionados possam estar relacionados com a fase martensita. Além disso, estes picos somente estão presentes no difratograma referente ao ângulo de incidência de  $10^\circ$  e para a amostra em questão, não sendo observados também nas varreduras feitas na configuração  $\theta$ - $2\theta$ . Assim, optou-se por mantê-los sem identificação.

A microestrutura obtida na superfície para cada um dos tratamentos realizados na série i é apresentada na Figura 34 (com aumento de  $500\times$  nas imagens do lado esquerdo e de  $1000\times$  no lado direito). A microestrutura foi revelada pela própria interação do plasma com a superfície da amostra. Isso ocorre porque os átomos metálicos da região dos contornos são arrancados mais facilmente da superfície pelo processo de *sputtering*, já que as ligações atômicas entre eles, nessas regiões, são mais fracas (BRUNATTO et al., 2018).

FIGURA 34 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NA SÉRIE I.







FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumento de 500X nas imagens do lado esquerdo e de 1000X no lado direito. As flechas na cor amarela indicam marcas que parecem se formar preferencialmente em determinadas orientações cristalográficas, enquanto que as flechas em vermelho indicam a presença de marcas nos contornos dos grãos.

Em todas as imagens é possível notar a presença de contornos de macla, o que é característico da microestrutura austenítica (SUN, LI e BELL, 1999a; SUN, LI e BELL, 1999b; FERNANDES et al., 2012; TOSCANO, 2019), diferente da martensítica em forma de ripas, encontrada no núcleo de todas as amostras cementadas, como mostra a Figura 42. A observação da microestrutura superficial, além dos padrões obtidos por DRX confirmam que houve a formação de uma camada de austenita expandida por carbono para todos os tratamentos de cementação realizados na série i. Além disso, em nenhum dos casos, pôde ser observada a formação de trincas superficiais.

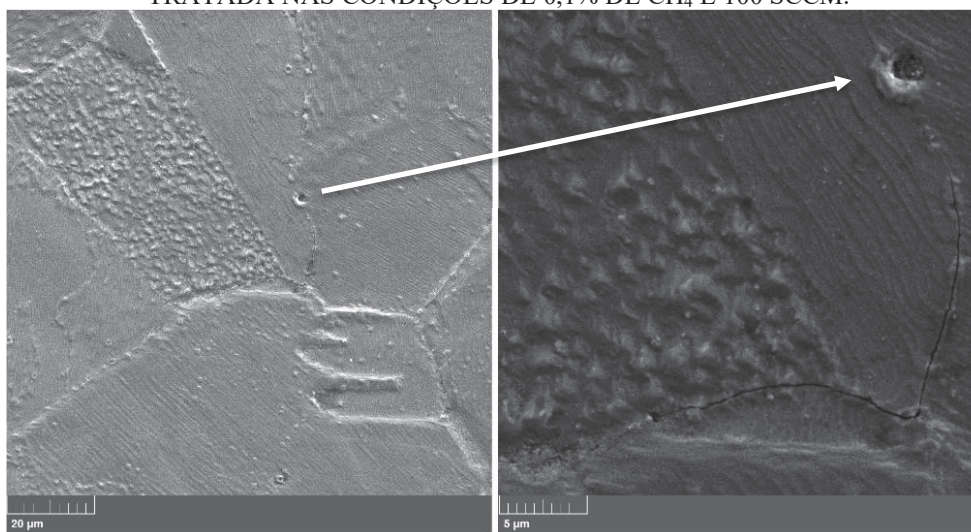
Outra característica microestrutural é a aparente presença de bandas de deslizamento em todas as superfícies tratadas, as quais, de acordo com Sun, Li e Bell (1999b) e Dong (2010), podem indicar que houve deformação plástica na camada de austenita expandida por carbono. Em princípio, duas hipóteses poderiam justificar o aparecimento das bandas de deslizamento sendo elas (1) a imposição de tensões compressivas devido à supersaturação da camada superficial austenítica com carbono, o que foi observado e discutido por Stinville et al. (2010) ou, mais provavelmente, (2) o aumento do volume no substrato decorrente da transformação martensítica após o final do tratamento, gerando tensões trativas na superfície (o que foi abordado no final da seção 3.3.4). Neste caso, a deformação plástica (observada através das bandas de deslizamento) teria ocorrido ao invés da formação de trincas, indicando, neste primeiro momento, que a camada pode ser dúctil, e não frágil (nem demasiadamente dura).

### 5.2.2.1 Demais características superficiais das amostras

Outros detalhes microestruturais presentes na superfície das amostras chamaram atenção e, como a observação dos mesmos não são comuns a todos os tratamentos dessa série, ou não aparecem com a mesma intensidade em todas as amostras, eles são descritos caso a caso, separadamente nesta seção. Para que esses detalhes pudessem ser observados com maior resolução, micrografias com maiores ampliações foram obtidas por MEV.

A primeira característica aqui discutida são as marcas que parecem se formar preferencialmente em grãos com determinadas orientações cristalográficas (indicadas por flechas amarelas na Figura 34), visíveis principalmente nas amostras tratadas nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 100 sccm e 0,25% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm. Uma hipótese, é que ao menos parte dessas marcas, visíveis primeiramente nas micrografias obtidas por MEV da Figura 35 para a amostra tratada nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 100 sccm, seja decorrente do processo de *sputtering*.

FIGURA 35 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DAS MARCAS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,1% DE CH<sub>4</sub> E 100 SCCM.



FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumentos de 2,5kX (lado esquerdo) e 10kX (lado direito).

Neste caso, porém, aparentemente, diferentes taxas de arrancamento de átomos foram obtidas para diferentes orientações cristalográficas. Esse tipo de fenômeno já foi discutido por Manova, Schreck e Mändl (2002), que observaram o mesmo efeito, no entanto, durante o processo de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio. De acordo com o estudo, após o processo realizado em superfícies de alumínio, enquanto certos grãos apresentavam uma superfície plana, outros apresentavam muitas saliências, o que foi atribuído ao *sputtering*

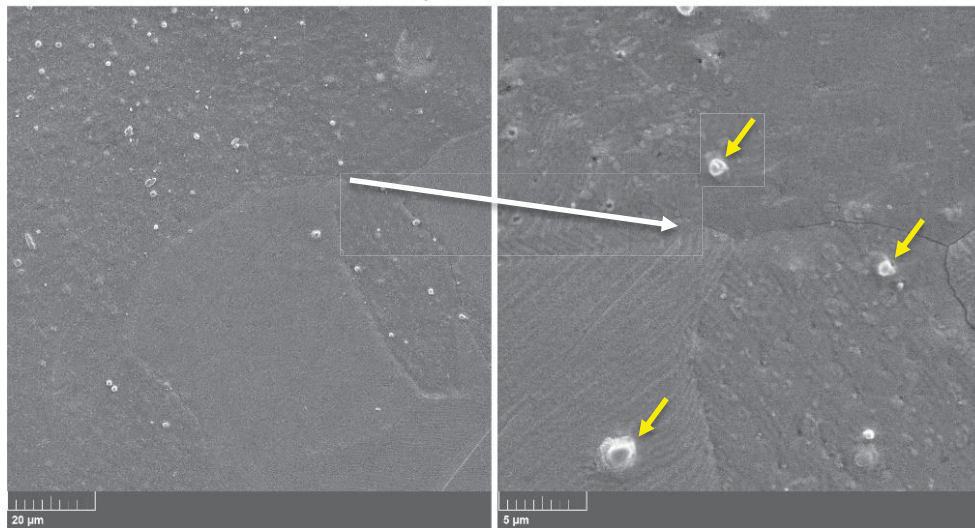
preferencial para determinadas orientações cristalográficas, resultando em diferentes taxas de arrancamento de átomos nos grãos. Foi concluído, pelos autores, que esses efeitos eram causados por pequenas diferenças na energia de ligação de superfície para os diferentes planos superficiais.

Vale lembrar que as condições de tratamento impostas às amostras da série i podem ter favorecido o processo de *sputtering*, principalmente na etapa relacionada à austenitização das amostras dentro do reator, mesmo com a alta pressão, de 9 Torr, associada a esta etapa. Sabe-se que a pressão é, na verdade, responsável por reduzir a taxa de *sputtering*. Isso já foi discutido por Ruset, Ciuca e Grigore (2003), que observaram que o aumento da pressão, que reduz o livre caminho médio, reduz também a energia dos íons e neutros rápidos, culminando, conseqüentemente, na redução da taxa de *sputtering*. Brunatto et al. (2018) estudaram a influência da pressão na morfologia e na estrutura de superfícies sinterizadas em descarga elétrica de cátodo oco. Foi observado, no estudo, que em pressões mais altas, a eficiência do processo de *sputtering* era reduzida, resultando em menores perdas de massa para a amostra sinterizada. De acordo com os autores, em maiores pressões, os átomos arrancados, provenientes da superfície tendem a ser retroespalhados ou termalizados na fase gasosa.

Entretanto, é válido ressaltar que, no caso deste trabalho, esse aumento de pressão, que na prática aumenta a densidade de partículas (reduzindo o livre caminho médio), é acompanhado do aumento do tempo de pulso ligado, garantindo a manutenção da descarga. Ou seja, o período de tempo no qual as espécies ativas do plasma, presentes em maior quantidade devido ao aumento da pressão, são de fato aceleradas pelo campo elétrico contra a superfície da amostra, é maior, permitindo que a temperatura da amostra chegasse aos 1050 °C.

As micrografias da Figura 36, para a amostra tratada nas condições de 0,25% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm, permitem observar também a presença de possíveis partículas depositadas (indicadas por flechas na cor amarela) que apresentam morfologia marcadamente diferente das marcas já citadas (que também estão presentes neste caso, mas aparecem de forma menos nítida). Análises de EDS em linha feitas sobre algumas dessas possíveis partículas parecem indicar a presença do carboneto de ferro Fe<sub>3</sub>C (cementita) na superfície da amostra. Apesar de análises de EDS não gerarem valores confiáveis para os teores referentes ao elemento carbono, é possível observar, pela Figura 37, a variação do percentual atômico deste elemento e do ferro, sendo que ocorre um aumento no teor do carbono (linha vermelha), simultâneo a uma redução no teor do ferro (linha azul) para a posição das partículas, enquanto que não ocorre variação dos elementos cromo e níquel.

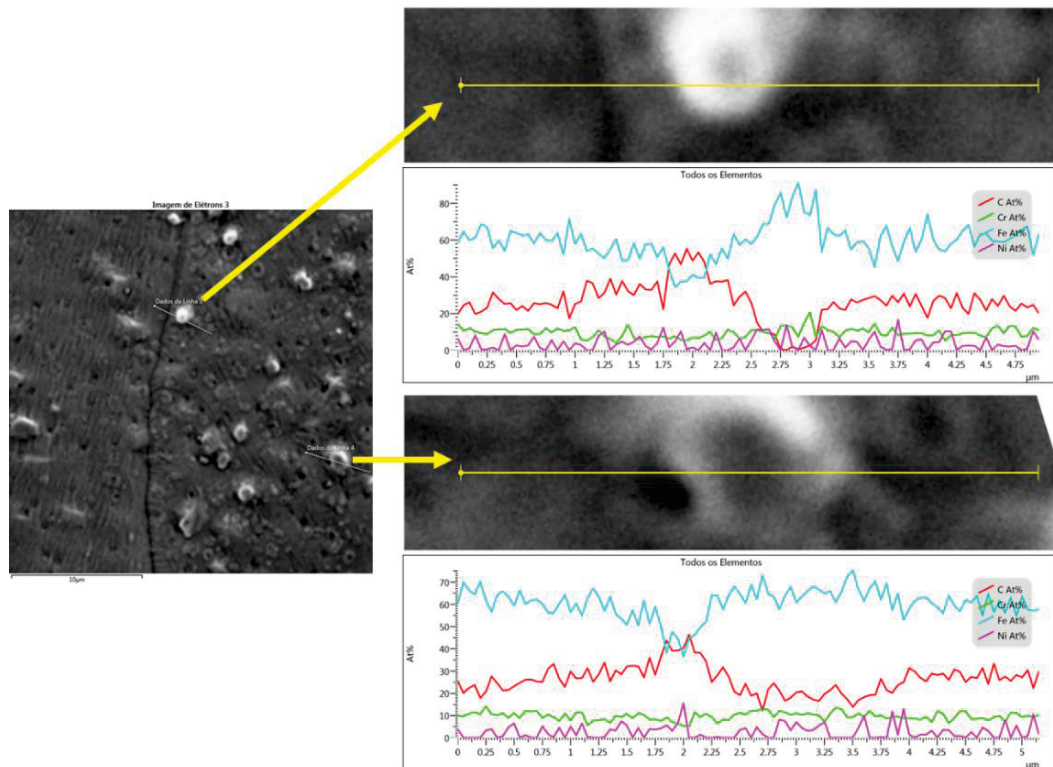
FIGURA 36 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DAS MARCAS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,25% DE CH<sub>4</sub> E 300 SCCM.



FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumentos de 2,5kX (lado esquerdo) e 10kX (lado direito). As flechas na cor amarela indicam a possível presença partículas depositadas na superfície das amostras.

FIGURA 37 – ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,25% DE CH<sub>4</sub> E 300 SCCM.



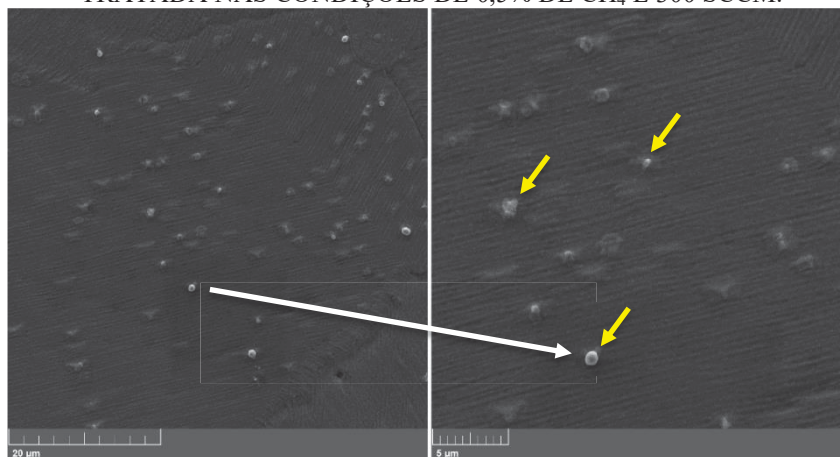
FONTE: O autor (2023).

Estas partículas parecem estar presentes também nas superfícies de outras amostras cementadas, mesmo que (aparentemente) em menor quantidade. A superfície da mostra tratada nas condições de 0,5% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm é mostrada na Figura 38, onde, como no caso



anterior, é possível observar, além de marcas superficiais, a possível presença dessas partículas (indicadas por flechas na cor amarela).

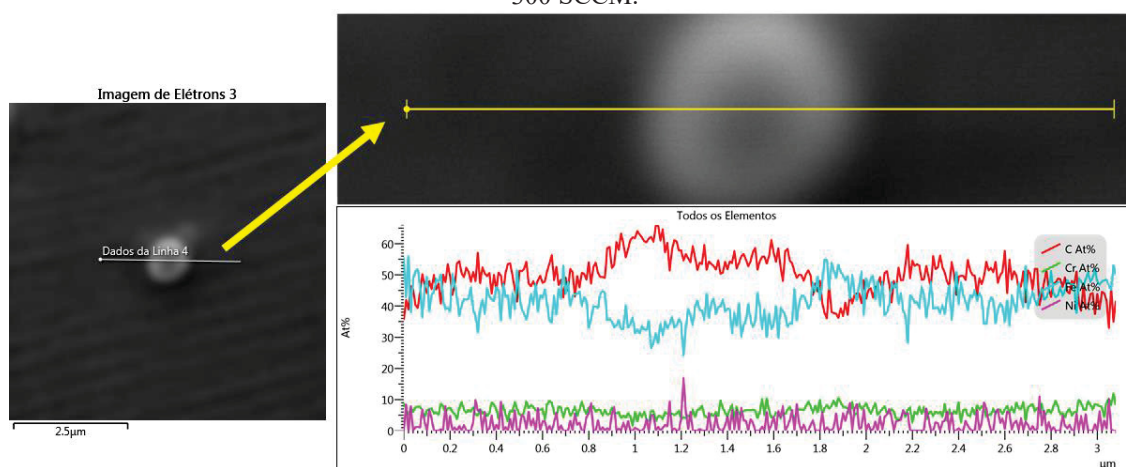
FIGURA 38 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DAS MARCAS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,5% DE CH<sub>4</sub> E 300 SCCM.



FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumentos de 5kX (lado esquerdo) e 10kX (lado direito). As flechas na cor amarela indicam a possível presença partículas depositadas na superfície das amostras.

FIGURA 39 – ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,5% DE CH<sub>4</sub> E 300 SCCM.



FONTE: O autor (2023).

A análise de EDS em linha para este caso, mostrada na Figura 39, apresentou resultados semelhantes aos discutidos acima, o que, junto aos padrões obtidos por DRX, reforça que carbonetos de ferro (Fe<sub>3</sub>C) podem ter se formado na superfície em decorrência dos tratamentos. Além disso, os perfis de composição obtidos por EDS em ambos os casos apresentados não revelaram variação no teor de cromo na região do suposto carboneto, indicando que não houve a presença deste elemento junto ao ferro, ao menos nestes casos (o que não impede que estes possam também ter se formado).

Uma hipótese é que essas partículas sejam na verdade ilhas formadas pelo agrupamento de átomos de ferro e carbono, recondensados na superfície das amostras após terem sido arrancados pelo processo de *sputtering*. A formação dessas ilhas pode estar relacionada à elevada pressão na câmara durante a etapa de austenitização, que favorece o retroespalhamento de átomos da amostra, agora na fase gasosa, podendo levá-los a se depositar novamente nesta superfície, como explicado por Chapman (1980). Esse mesmo fenômeno já foi observado e discutido por Brunatto et al. (2018), a respeito da presença de partículas, resultantes da deposição de átomos da própria superfície, submetida à descarga elétrica de cátodo oco, e que tinham aparência muito semelhante à das partículas observadas neste trabalho. Talvez, estes carbonetos superficiais, sejam responsáveis pelos picos na posição  $2\theta \approx 41^\circ$ , presentes somente nos difratogramas referentes ao ângulo de incidência rasante de  $2^\circ$  apresentados na Figura 33. Vale ressaltar que, para este ângulo, a penetração dos feixes de raios X na superfície do material era a menor.

Através das micrografias obtidas por microscopia confocal da Figura 34, a presença de marcas também nos contornos dos grãos austeníticos pôde ser verificada. Tais marcas estão indicadas por flechas na cor vermelha na figura. Micrografias de maior resolução realizadas por MEV sugerem que, ao menos uma parte dessas marcas seja formada por cavidades, semelhantes a bolhas, como mostram as Figuras 40 e 41 para as amostras tratadas nas condições de 0,1% CH<sub>4</sub> e 200 sccm e 0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm.

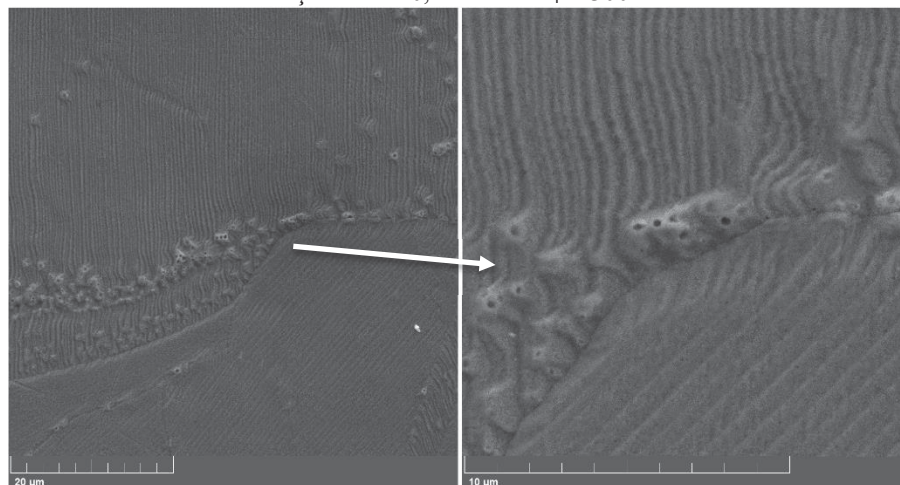
FIGURA 40 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA FORMAÇÃO DE CAVIDADES NOS CONTORNOS DE GRÃO DA AUSTENITA EXPANDIDA PARA A AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,1% DE CH<sub>4</sub> E 200 SCCM.



FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumentos de 2,5kX (lado esquerdo) e 10kX (lado direito).

FIGURA 41 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA FORMAÇÃO DE CAVIDADES NOS CONTORNOS DE GRÃO DA AUSTENITA EXPANDIDA PARA A AMOSTRA TRATADA NAS CONDIÇÕES DE 0,1% DE CH<sub>4</sub> E 300 SCCM.



FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumentos de 5kX (lado esquerdo) e 20kX (lado direito).

Análises de EDS em linha realizadas sobre essas cavidades não mostraram alteração na composição nestas regiões. Uma hipótese para explicar a sua formação é que moléculas de gases possam ter sido aprisionadas durante o tratamento, e depois liberadas, resultando nas cavidades. Neste sentido, acredita-se que um processo semelhante ao de hidrogenação, descrito por Kurelo et al. (2018) possa ter ocorrido. De acordo com os autores, bolhas de hidrogênio molecular, H<sub>2</sub>, podem ser formadas pela recombinação de átomos de hidrogênio que penetram o material se concentrando em vazios e inclusões. As cavidades são, então, produzidas quando a pressão exercida por estas bolhas rompe ligações atômicas. No trabalho realizado pelos autores, tal processo foi gerado pela técnica de hidrogenação catódica, para simular os efeitos dos danos gerados pelo hidrogênio. É importante lembrar que aqui, no caso do presente trabalho, a amostra é bombardeada pelas espécies ativas do plasma, que incluem as de hidrogênio, as quais podem ter sido responsáveis pela formação das bolhas observadas.

Outra hipótese, já discutida por Brunatto et al. (2018), é que tais cavidades sejam resultado da coalescência de vazios que, devido à interação entre a superfície e o plasma, aumentaram em quantidade nas camadas atômicas mais externas da superfície da amostra. De toda a forma, tanto a presença dessas cavidades, quanto do aparente relevo superficial das amostras (decorrente provavelmente do processo de *sputtering*) está, ao menos em sua maior parte, relacionada à etapa de austenitização das amostras por plasma, e são também dependentes do tempo de austenitização. Isso ainda será discutido posteriormente com relação aos tratamentos da série ii. Por fim, através das micrografias obtidas por MEV desta seção, é

possível também observar, em detalhe, a presença das bandas de deslizamento citadas anteriormente.

Por fim, medidas de rugosidade superficial ( $S_a$ ) foram realizadas em três áreas quadradas, de 258x258  $\mu\text{m}$ , escolhidas aleatoriamente na superfície tratada do material. Pelos resultados, apresentados na tabela 6 junto ao desvio padrão, é possível observar um aumento acentuado na rugosidade superficial das amostras tratadas, que foi superior a 1000% em todos os casos, em relação a amostra polida, referente à condição inicial. Entretanto, tais resultados provavelmente não estão relacionados ao processo de *sputtering* e sim às transformações decorrentes dos tratamentos (tanto térmico quanto termoquímico) aos que as amostras foram submetidas, visto que não há variação significativa entre as medidas realizadas para cada amostra tratada.

TABELA 6 – RUGOSIDADE SUPERFICIAL ( $S_a$ ) PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.

Condição	Rugosidade superficial ( $S_a$ ) e desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	Aumento em relação à condição inicial (%)
Amostra temperada (austenitizada no forno) e revenida – condição inicial	0,014 (0,003)	-
0,1% CH <sub>4</sub> 100 sccm	0,201 (0,050)	1338
0,1% CH <sub>4</sub> 200 sccm	0,185 (0,017)	1221
0,1% CH <sub>4</sub> 300 sccm	0,205 (0,027)	1367
0,25% CH <sub>4</sub> 300 sccm	0,190 (0,011)	1260
0,5% CH <sub>4</sub> 300 sccm	0,181 (0,044)	1189

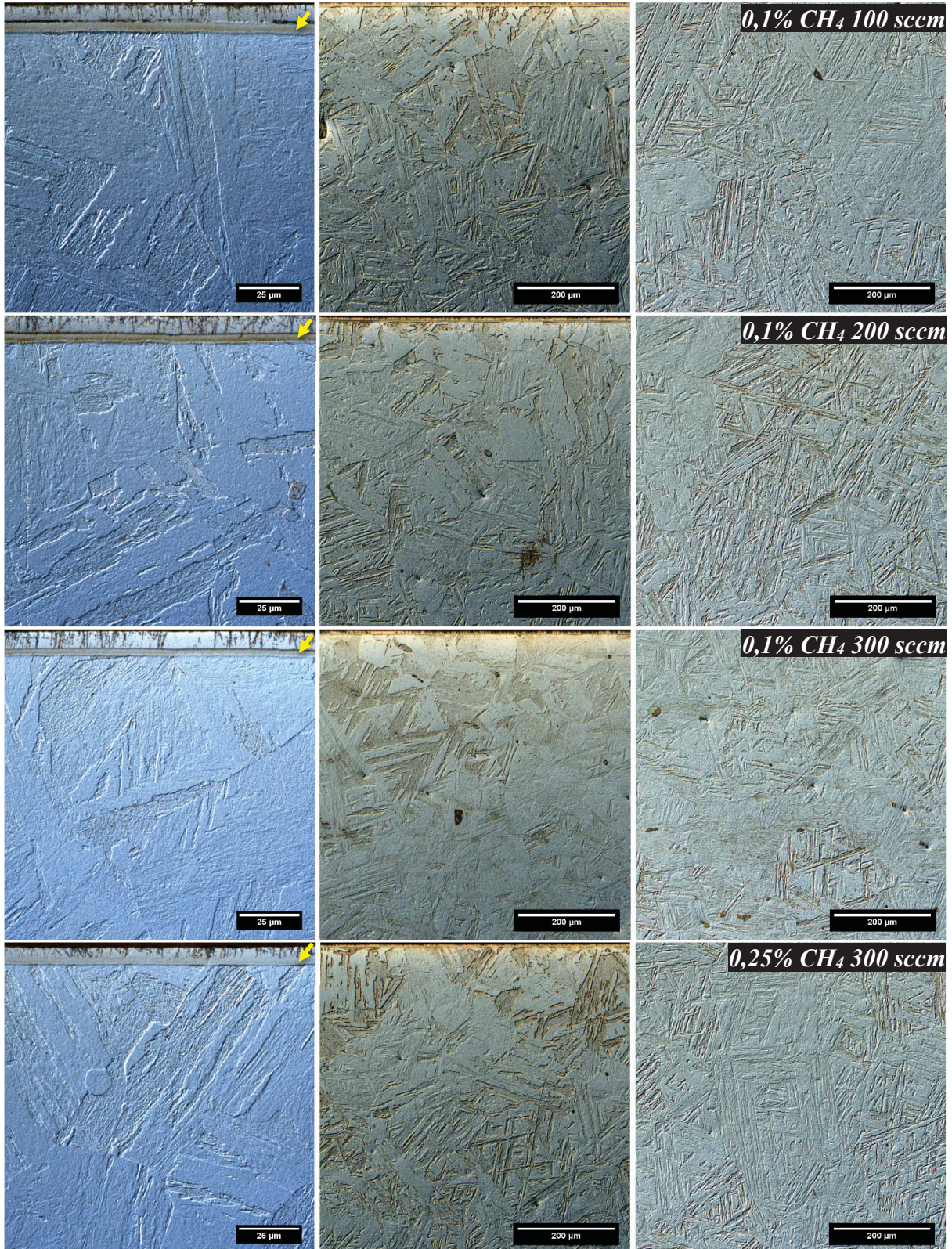
FONTE: O autor (2023).

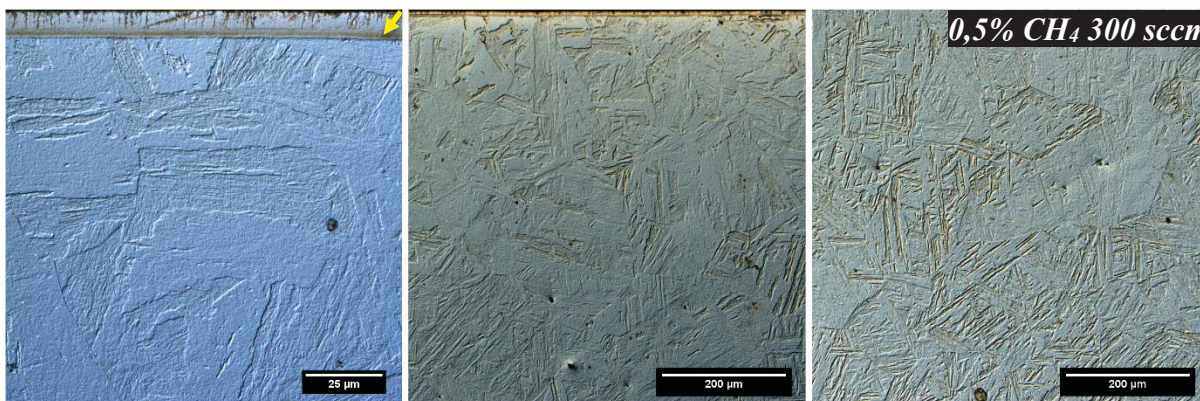
### 5.2.3 Caracterização microestrutural da seção transversal das amostras

A Figura 42 apresenta a microestrutura da seção transversal referente a todos os tratamentos realizados na série i. As imagens da esquerda, com uma ampliação de 1000X, são referentes à camada. Em todas as imagens, a região mais externa (superior) corresponde à camada protetiva de níquel. Abaixo dela, se encontra a camada de austenita expandida por carbono (indicadas por flechas na cor amarela), formada em todos os tratamentos, e abaixo desta, o substrato. As imagens do centro são referentes também à região da camada, porém com um aumento de 200X, enquanto que as imagens do lado direito, também ampliadas 200X, são referentes ao núcleo das amostras. Enquanto que as imagens da esquerda apresentam a camada de austenita expandida/estabilizada por carbono e o substrato martensítico logo abaixo, através das imagens do centro é possível observar uma aparente região de transição no substrato até a microestrutura obtida no núcleo. Nesta região, na qual ocorre a transição, parece haver uma menor densidade de contornos, indicando uma estrutura martensítica em forma de ripas mais

grosseira, diferente daquela obtida no núcleo, mais refinada. Esta discussão será retomada quando da apresentação dos resultados referentes aos perfis de dureza realizados.

FIGURA 42 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.



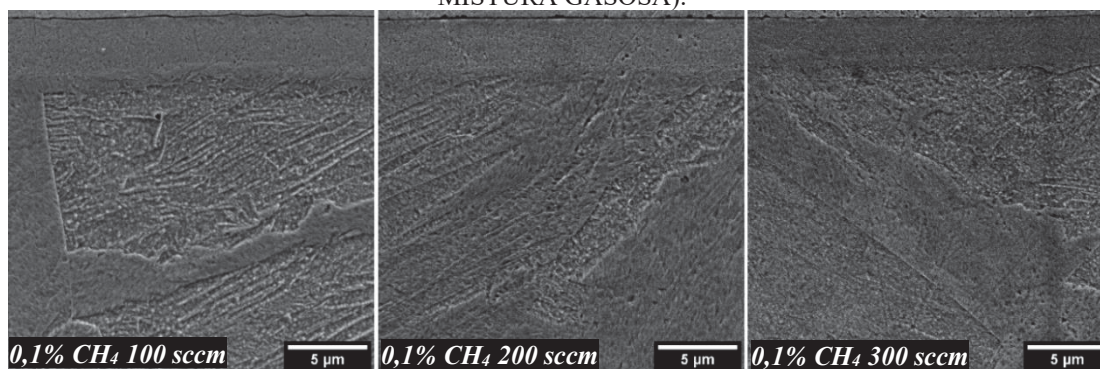


FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumentos de 1000X para a camada (à esquerda), 200X para a camada (no centro) e 200X para o núcleo (à direita). As flechas na cor amarela indicam as camadas de austenita expandida por carbono localizadas, em todos os casos, abaixo das camadas protetivas de níquel.

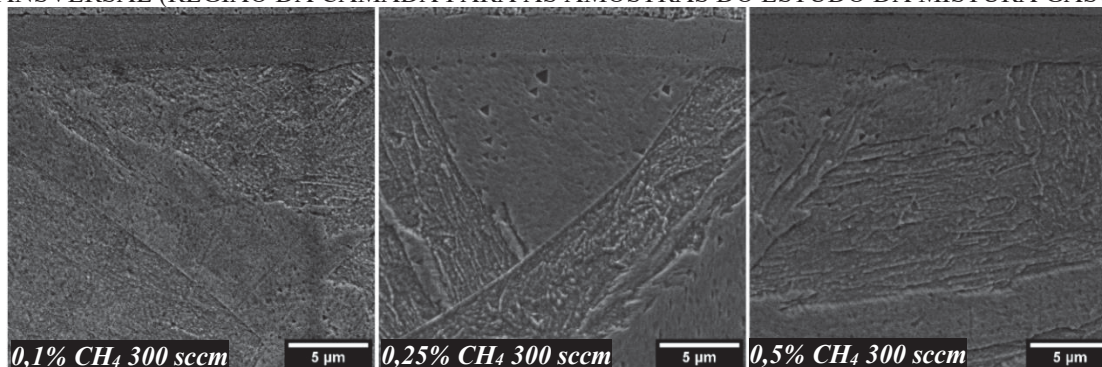
As camadas de austenita expandida, bem como o substrato martensítico logo abaixo delas, podem ser observados de forma mais detalhada através das micrografias obtidas por MEV da Figura 43, para as amostras tratadas sob diferentes fluxos de mistura gasosa, e 44, para as amostras tratadas com diferentes teores de metano na mistura gasosa.

FIGURA 43 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL (REGIÃO DA CAMADA PARA AS AMOSTRAS DO ESTUDO DO FLUXO DE MISTURA GASOSA).



FONTE: O autor (2023).

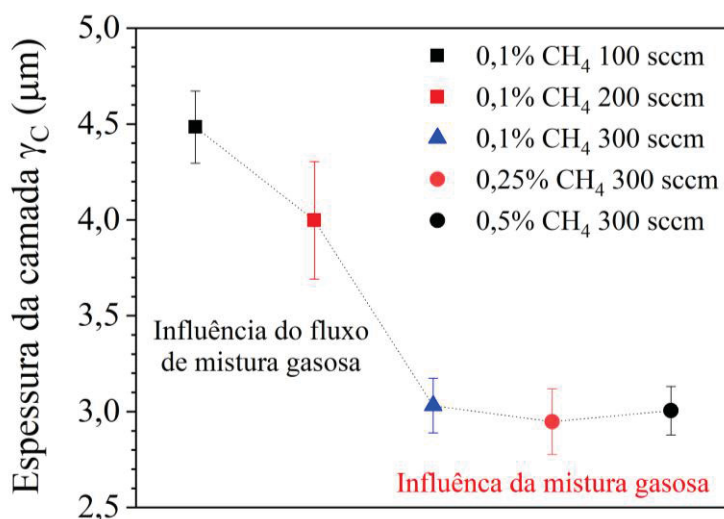
FIGURA 44 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL (REGIÃO DA CAMADA PARA AS AMOSTRAS DO ESTUDO DA MISTURA GASOSA).



FONTE: O autor (2023).

A Figura 45 apresenta as espessuras (e o desvio padrão) das camadas de austenita expandida por carbono ( $\gamma_C$ ) para todos os tratamentos da série i. Através destes resultados é possível observar que o uso de diferentes misturas gasosas (que consistiram em maiores ou menores ofertas de carbono) não teve influência visível sobre a espessura da camada quando o fluxo de mistura gasosa era o mesmo, o que pode ser devido ao fato de que a temperatura e o tempo de tratamento utilizados eram os mesmos. Entretanto, a variação do fluxo para a mesma mistura gasosa resultou em uma camada mais espessa para o menor fluxo (de 100 sccm), sendo que a espessura foi reduzida à medida que o fluxo aumentou. Acredita-se que este resultado seja devido ao mesmo motivo já explicado anteriormente para a maior formação de fuligem quando de menores fluxos gasosos, ou seja, quanto menor o fluxo, mais longo é o tempo de permanência das moléculas de metano no interior da câmara. Consequentemente, a dissociação dessas moléculas, devido a esse maior tempo de permanência, é mais efetiva. Supõe-se então, quando do uso de menores fluxos de mistura gasosa, que uma maior taxa de átomos de carbono atinge a superfície do cátodo, aumentando o gradiente de concentração e favorecendo o processo de difusão.

FIGURA 45 – ESPESSURA DAS CAMADAS DE AUSTENITA EXPANDIDA POR CARBONO ( $\gamma_C$ ) PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.



FONTE: O autor (2023).

#### 5.2.4 Parâmetro de rede da austenita expandida por carbono

Como discutido anteriormente, o deslocamento dos picos da austenita para menores ângulos indica que houve a expansão da rede por carbono. Alguns autores (SUN, LI e BELL, 1999b; CHRISTIANSEN, HUMMELSHØJ e SOMERS, 2010) propõem que existe uma

relação linear entre o teor do elemento intersticial (seja ele carbono ou nitrogênio) na camada de austenita expandida e o parâmetro de rede desta fase (o comprimento da aresta da célula unitária), obtido através dos padrões de DRX. Sendo assim, espera-se observar um aumento no parâmetro de rede devido ao enriquecimento da austenita por carbono.

De acordo com Sun, Li e Bell (1999b) o parâmetro de rede, tanto para as amostras cementadas quanto para a amostra não tratada, pode ser obtido a partir do gráfico do parâmetro de rede estimado para cada um dos picos da austenita ( $a_{hkl}$ ) em função de  $\cos\theta\cot\theta$  (método de extrapolação de Nelson-Riley) em que  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Assim, o parâmetro de rede ( $a_{hkl}$ ) foi calculado individualmente para cada um dos picos referentes a austenita e plotados em função dos respectivos valores de  $\cos\theta\cot\theta$ . O parâmetro de rede ( $a_{hkl}$ ) foi obtido através da Equação 5 (CULLITY e STOCK, 2014), válida para estruturas com simetria cúbica:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)}{a_{hkl}^2} \quad (\text{Equação 5})$$

em que  $h, k$  e  $l$  são os índices de Miller para cada um dos planos cristalográficos, e  $d_{hkl}$  representa o espaçamento interplanar para cada plano, previamente calculado pela Lei de Bragg, apresentada na Equação 6 (CULLITY e STOCK, 2014):

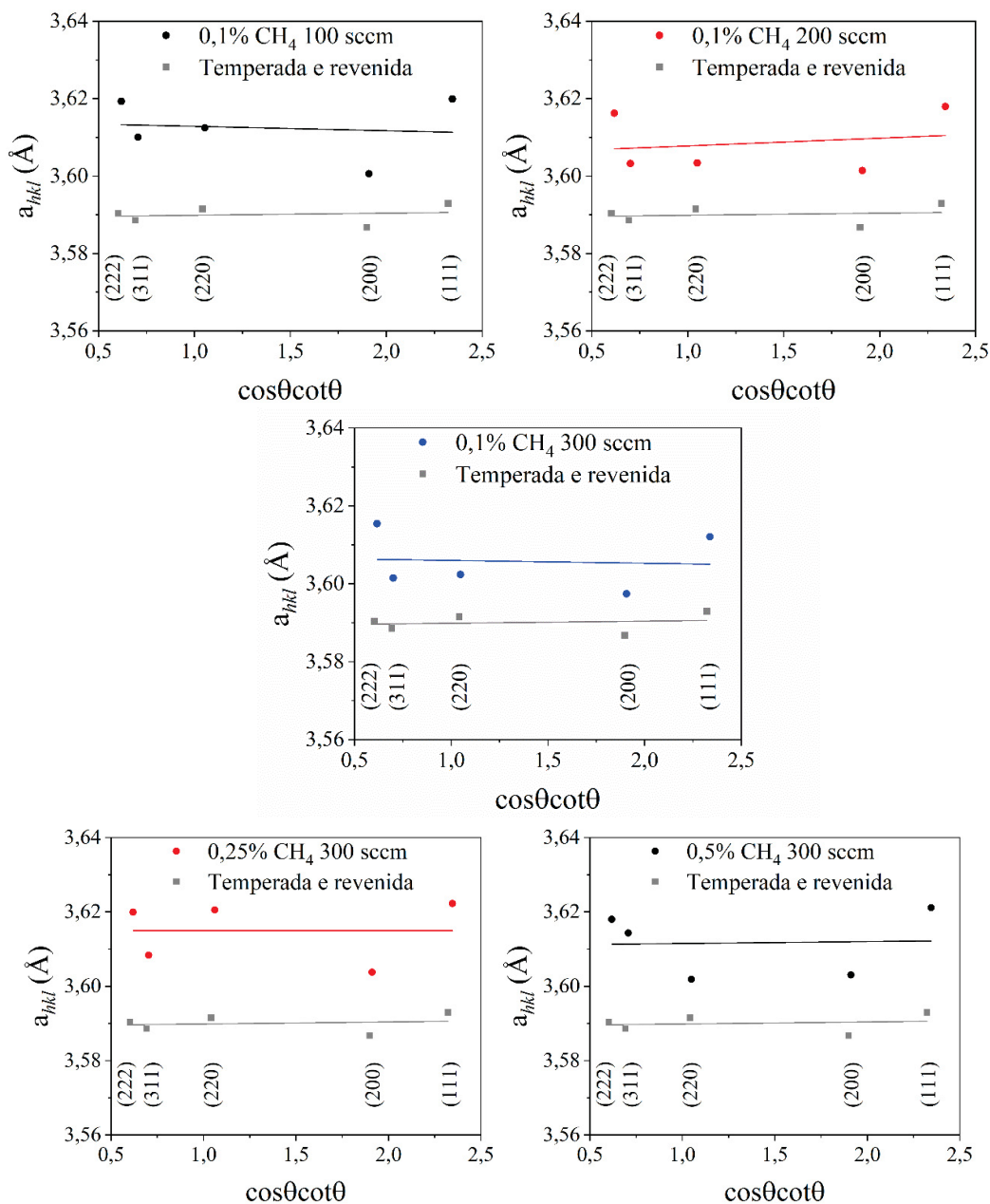
$$\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (\text{Equação 6})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda de 1,54 Å referente ao feixe de raios X e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Por fim, o parâmetro de rede geral para cada camada foi obtido através da interseção da reta ajustada por regressão linear para os pontos obtidos com o eixo das ordenadas, ou seja, do parâmetro de rede ( $a_{hkl}$ ).

A Figura 46 apresenta os gráficos para cada um dos tratamentos comparados à amostra no estado inicial. Os valores dos parâmetros de rede da austenita expandida formada em cada um dos tratamentos, bem como o aumento percentual do parâmetro de rede em relação à condição inicial são apresentados na Tabela 7, a fim de servirem simplesmente de comparação entre cada tratamento realizado.



FIGURA 46 – PARÂMETRO DE REDE OBTIDO PARA OS PICOS DA AUSTENITA ( $a_{hkl}$ ) EM FUNÇÃO DE  $\cos\theta\cot\theta$  PARA AS AMOSTRAS CEMENTADAS DA SÉRIE I COMPARADAS AO ESTADO INICIAL.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 7 – PARÂMETRO DE REDE E SEU AUMENTO PERCENTUAL EM RELAÇÃO À CONDIÇÃO INICIAL PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.

Condição	Parâmetro de rede (Å)	Aumento em relação à condição inicial (%)
Amostra temperada (austenitizada no forno) e revenida – condição inicial	3,589	-
0,1% CH <sub>4</sub> 100 sccm	3,614	0,69
0,1% CH <sub>4</sub> 200 sccm	3,606	0,46
0,1% CH <sub>4</sub> 300 sccm	3,607	0,48
0,25% CH <sub>4</sub> 300 sccm	3,615	0,71
0,5% CH <sub>4</sub> 300 sccm	3,611	0,60

FONTE: O autor (2023).

Enquanto um pequeno espalhamento dos pontos em relação à reta ajustada foi observado para a amostra na condição inicial, uma grande dispersão foi obtida para as amostras cementadas. Sun, Li e Bell (1999b), que verificaram um comportamento semelhante, discutem que essa dispersão significativa no caso das amostras cementadas indica que houve distorção na rede, o que também pode explicar os resultados aqui apresentados. De acordo com os autores, o fato de que o cristal é elasticamente anisotrópico resulta num diferente grau de deslocamento para cada pico observado nos difratogramas, lembrando que tal deslocamento para menores ângulos é decorrente de tensões compressivas impostas devido à expansão da rede. Os autores também notaram a presença de bandas de deslizamento, maclas de deformação e uma alta densidade de discordâncias e falhas de empilhamento na camada cementada, indicando que a mesma se encontrava em um estado altamente deformado e distorcido, em função da sua supersaturação por carbono.

Quanto ao aumento no parâmetro de rede das amostras cementadas em comparação à amostra no estado inicial, apresentado na Tabela 7, as maiores variações foram observadas nas amostras tratadas nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 100 sccm e 0,25% de CH<sub>4</sub> e 100 sccm, indicando que talvez as camadas produzidas nestes tratamentos sejam mais ricas em carbono. Entretanto, é importante lembrar que estes cálculos tomam como base a posição após o deslocamento dos picos nos difratogramas em decorrência de tensões compressivas internas na camada, que aparentemente pode também estar sob o efeito de tensões trativas, decorrentes da transformação martensítica no núcleo da amostra ao final dos tratamentos.

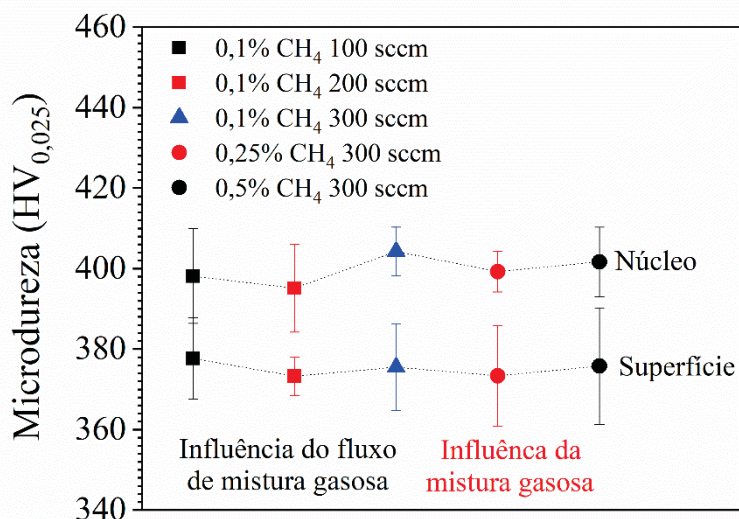
Futuramente, espera-se obter valores confiáveis, através de técnicas como a emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES), para os teores de carbono na superfície de todas as amostras cementadas, o que não foi conseguido até o presente momento. Com estes resultados, será possível relacionar o teor de carbono ao parâmetro de rede da fase estabilizada por carbono.

#### 5.2.5 Caracterização mecânica na superfície das amostras

A Figura 47 apresenta os resultados de microdureza (e o desvio padrão), na escala Vickers, obtidos para a superfície e o núcleo das amostras tratadas na série i. Chama a atenção, mesmo com o desvio padrão, que a microdureza medida na superfície por este método, é menor do que a do núcleo em todos os tratamentos, indicando que a combinação entre a camada austenítica estabilizada por carbono e o substrato martensítico logo abaixo dela é mais mole do que o núcleo, também martensítico. Além disso, por este método de dureza, o uso de diferentes

fluxos e misturas gasosas parece não ter tido efeito sobre os valores de microdureza superficial obtidos. Entretanto, deve ser levado em consideração que a medida de dureza resultante da carga utilizada de 25 gf, sofre, provavelmente, grande influência da dureza do substrato abaixo da camada, dada a pequena espessura das camadas austeníticas obtidas.

FIGURA 47 – MEDIDAS DE MICRODUREZA OBTIDAS PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE I.

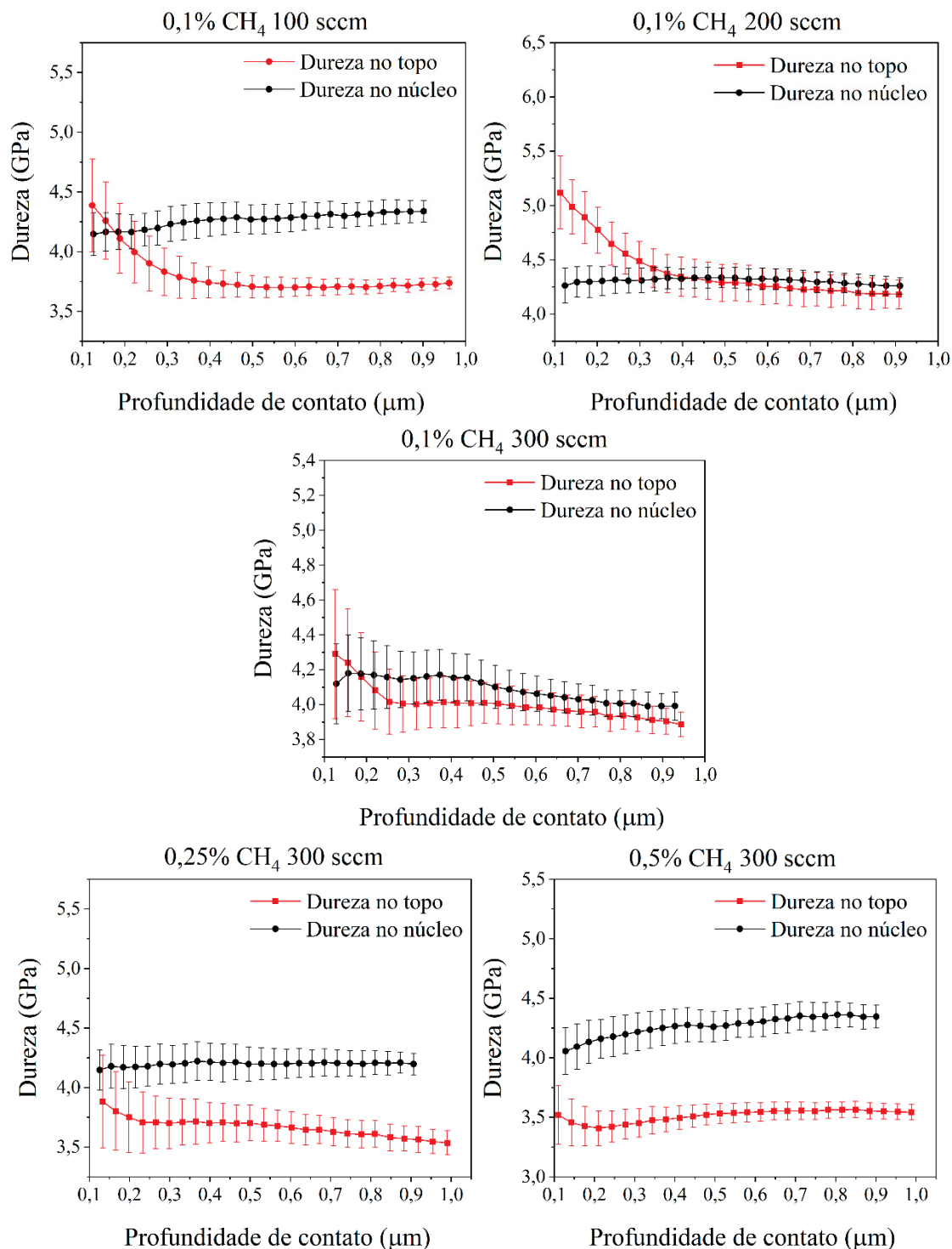


FONTE: O autor (2023).

Dessa forma, optou-se por realizar medidas pela técnica de nanoindentação utilizando o método QCSM, com carga de até 100 mN (aproximadamente 10 gf), para que a influência do substrato fosse minimizada. As medidas foram realizadas no topo e no núcleo das amostras cementadas, bem como em uma amostra temperada e revenida, que lembrando, corresponde à condição inicial. O método QCSM fornece valores de dureza em função da profundidade de contato, o que torna essa técnica muito mais sensível às propriedades superficiais da amostra em comparação à técnica de microdureza.

As medidas de dureza superficial foram inicialmente comparadas, individualmente para cada amostra, com as obtidas para o núcleo, como mostra a Figura 48. Nas medidas referentes ao núcleo, as indentações foram realizadas no centro da seção transversal de cada amostra. As medidas obtidas para profundidades muito pequenas (inferiores a 0,1 μm) foram descartadas já que elas são menores que o arredondamento da ponta do indentador do tipo Berkovich.

FIGURA 48 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE I.



FONTE: O autor (2023).

Primeiramente, pelas curvas de dureza apresentadas na Figura 48, é possível observar que a profundidade máxima de contato, considerando todas as amostras, não superou 1  $\mu\text{m}$ . Ou seja, mesmo que exista nas curvas de dureza a influência do substrato, as médias ainda estão relacionadas a uma região muito próxima da superfície do material.

Saha e Nix (2001), estudaram o efeito do substrato na dureza de filmes finos em medidas de nanoindentação, avaliando tanto filmes duros sobre substratos moles, quanto de filmes moles em substratos duros. Os autores observaram, no caso de filmes moles sobre substratos duros, que os efeitos desse substrato sobre a dureza da camada eram desprezíveis, uma vez que a deformação plástica ocorria somente no filme, enquanto o indentador não penetrasse o substrato. Para filmes duros sobre substratos moles, entretanto, a dureza do filme só poderia ser medida se a profundidade da indentação não fosse maior do que 10% da espessura da camada. Essa profundidade deveria ser levada em consideração, uma vez que o substrato poderia se deformar mesmo com indentações menos profundas do que a espessura da camada, afetando a dureza medida no filme.

Esse valor de profundidade máxima da indentação é confirmado por Fischer-Cripps (2011). De acordo com o autor, é comum adotar essa regra para garantir que a medida não sofra influência das propriedades do substrato quando da nanoindentação de filmes finos. Assim, esses valores de profundidade máxima de indentação, para a dureza da camada, ficariam em torno de 0,3  $\mu\text{m}$ , para as amostras tratadas sob um fluxo de mistura gasosa de 300 sccm e, de 0,4  $\mu\text{m}$ , para as amostras tratadas sob os fluxos de mistura gasosa de 100 e 200 sccm.

Pela Figura 48 observa-se que, em todos os casos, a profundidade de contato correspondente a cerca de 10% da espessura da camada, separa duas regiões distintas da curva de dureza para a superfície das amostras. Para a região correspondente às menores profundidades de contato (à esquerda do que seria a profundidade correspondente a 10% da espessura da camada), existe uma variação maior para os valores de dureza, que apresentam valores tanto maiores quanto menor à distância de contato desde superfície da amostra. Acredita-se que esses valores correspondam à dureza na camada, e estes resultados indicam que, dentro da fina camada austenítica, a dureza tende a ser maior a menores distâncias da borda da amostra (apesar do maior erro nas medidas), o que se deve, provavelmente, ao enriquecimento da camada por carbono durante a etapa de cementação dos tratamentos. Na outra região, para profundidades maiores do que 10% da camada, acredita-se que as medidas de dureza sejam influenciadas pela dureza do substrato. Nesta região, a variação da dureza é menor, formando uma espécie de patamar.

Para facilitar a observação e a comparação dos resultados, a Tabela 8 apresenta três diferentes medidas de dureza para cada amostra, sendo eles: (1) os valores máximos da dureza medidos na superfície (bem como o erro atrelado à medida) e os valores médios (acompanhados do desvio padrão) da dureza no patamar das curvas, tanto para a superfície (2) quanto para o

núcleo das amostras (3). Para este patamar, foram considerados os valores de dureza medidos em profundidades de contato maiores do que 0,4  $\mu\text{m}$ .

A comparação das durezas superficiais e do núcleo serve para verificar o efeito da cementação sobre essa propriedade, em relação à região não afetada por esta etapa. É válido lembrar, entretanto, que o substrato sofre transformação martensítica ao final do tratamento. Por isso, a Tabela 8 exhibe também a dureza referente à condição inicial, antes do tratamento, ou seja, de uma amostra temperada e revenida. Para essa medida também foi considerada a média dos valores de dureza relativos a profundidades maiores do que 0,4  $\mu\text{m}$ .

TABELA 8 – VALORES DE DUREZA MEDIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NA SUPERFÍCIE E NO NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE I.

Condição	Dureza máxima na superfície (GPa)	Dureza média na superfície (GPa)	Dureza média no núcleo (GPa)
Amostra temperada e revenida – condição inicial	-	3,44 (0,03)	-
0,1% CH <sub>4</sub> 100 sccm	4,39 (0,39)	3,71 (0,01)	4,30 (0,02)
0,1% CH <sub>4</sub> 200 sccm	5,12 (0,33)	4,24 (0,05)	4,31 (0,03)
0,1% CH <sub>4</sub> 300 sccm	4,29 (0,37)	3,96 (0,04)	4,05 (0,06)
0,25% CH <sub>4</sub> 300 sccm	3,88 (0,39)	3,63 (0,06)	4,20 (0,01)
0,5% CH <sub>4</sub> 300 sccm	3,57 (0,07)	3,54 (0,02)	4,31 (0,04)

FONTE: O autor (2023).

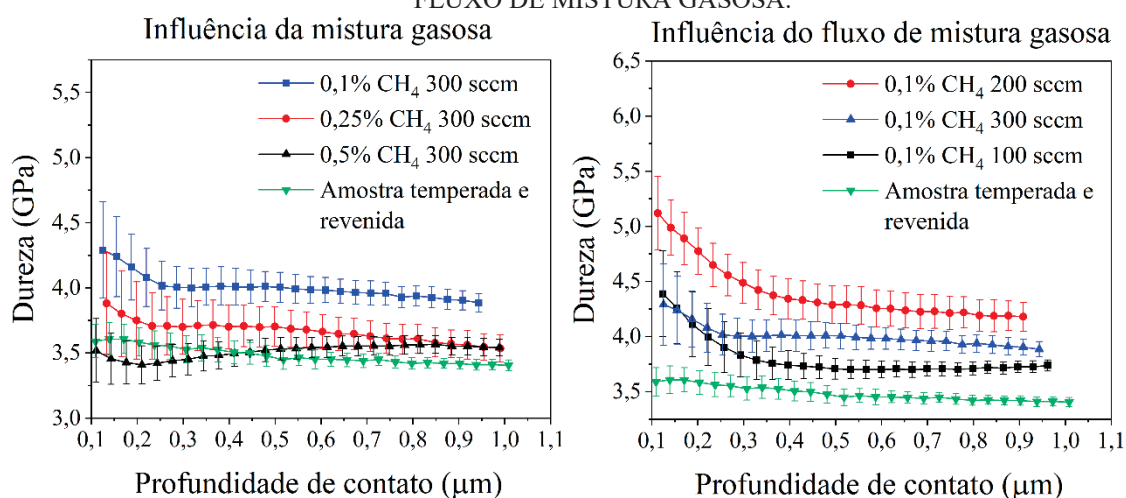
Primeiramente, se considerados somente os valores de dureza dos patamares, em todos casos, a dureza medida no topo das amostras é menor, ou apresenta uma tendência de ser menor, do que aquela medida no respectivo núcleo de cada amostra. Para a região mais externa da camada (em menores profundidades de contato), entretanto, os valores de dureza são semelhantes aos valores obtidos para o núcleo, à exceção da amostra tratada na condição de 0,5% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm, onde a dureza na região mais externa é menor, e da amostra tratada nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 200 sccm, onde a dureza nesta mesma região é maior. De fato, esta última condição de tratamento parece ter sido a mais efetiva em termos de endurecimento superficial, já que este foi o tratamento para o qual foram obtidos o maior pico de dureza, bem como a maior média de dureza no patamar (muito semelhante à média de dureza no núcleo).

Por outro lado, o tratamento utilizando a mistura mais rica em metano e fluxo de 300 sccm, foi aquele que apresentou a menor dureza superficial. De fato, dentro da região que corresponde a 10% da espessura da camada, é possível observar uma concavidade voltada para cima na curva de dureza (com o vértice em torno de 0,2  $\mu\text{m}$  de profundidade contato), compreendendo valores de dureza mais baixos do que o patamar. Isso poderia indicar que a região mais interna da camada austenítica é mais mole que o substrato martensítico logo abaixo dela. É provável que o carbono tenha se difundido para além do que seria a interface entre as

fases antes do final do tratamento. Do lado austenítico, obviamente, este teor foi suficiente para estabilizar esta fase. Entretanto, do lado martensítico (lembrando que esta fase se formou ao final do tratamento), o efeito endurecedor do carbono parece ter sido maior. Esse mínimo de dureza na camada parece estar presente também para as demais amostras, logo após o decréscimo acentuado da dureza a partir da região mais próxima da superfície, à exceção da amostra tratada nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 200 sccm, para a qual, lembrando, a maior dureza superficial foi obtida.

A Figura 49 apresenta a comparação das medidas de dureza obtidas pelo método QCSM realizadas na superfície das amostras para os estudos da influência da mistura gasosa e do fluxo de mistura gasosa. Em ambos os casos a dureza da amostra temperada e revenida (condição inicial) é apresentada para servir de referência entre as durezas obtidas em ambos os estudos. É possível notar, para essa amostra, que existe um pequeno decréscimo na curva de dureza. Kurelo et al. (2015) encontraram o mesmo tipo de comportamento para medidas de nanoindentação na superfície de uma amostra não tratada, ao que os autores atribuíram a tensões residuais decorrentes da etapa de polimento da referida amostra. Vale ressaltar que esse mesmo efeito, relacionado ao comportamento da curva de dureza da amostra temperada e revenida, não poderia se aplicar às amostras cementadas. Isso se explica uma vez que estas são previamente austenitizadas por plasma, eliminando qualquer tensão residual na superfície das amostras decorrente do preparo metalográfico.

FIGURA 49 – COMPARAÇÃO DAS MEDIDAS DE DUREZA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA OS ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DO FLUXO DE MISTURA GASOSA.



FONTE: O autor (2023).

Para o estudo da influência da mistura gasosa, é possível observar que o aumento do teor de metano (e por conseguinte de carbono) na mistura, resultou em menor dureza superficial.

Inicialmente, esperava-se o contrário, ou seja, que misturas mais ricas em carbono resultassem em camadas mais ricas neste intersticial e, conseqüentemente, mais duras, mesmo que este aumento na dureza fosse pequeno, como observado por Scheuer et al. (2012b), na cementação por plasma a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420.

Entretanto, como observado, o uso de maiores teores de metano na mistura resultou, aparentemente, na maior presença de fuligem na superfície da amostra, o que foi comprovado pela necessidade do aumento do  $T_{on}$  para que a temperatura de tratamento fosse mantida. Acredita-se que o teor do carbono na região mais externa das amostras cementadas tenha sido menor para as misturas mais ricas em metano, devido à maior formação de fuligem e a conseqüente redução da atividade deste intersticial na superfície das amostras, efeito este que já foi discutido neste trabalho.

Com relação aos resultados das medidas para o estudo da influência do fluxo de mistura gasosa, a maior dureza superficial foi encontrada para a amostra tratada sob o fluxo de 200 sccm. Quanto as amostras tratadas sob os fluxos de 100 e 300 sccm, apesar de elas terem apresentado curvas de dureza com valores muito similares na região mais externa da camada, é possível observar que a região anterior à do patamar da amostra tratada a 100 sccm é mais extensa em comparação à mesma região da amostra tratada sob o fluxo de 300 sccm. Isso está relacionado, provavelmente, à maior espessura da camada austenítica obtida para a amostra tratada sob o fluxo menor. No entanto, para a região do patamar de equilíbrio, a amostra tratada sob o maior fluxo apresentou a maior dureza, ao menos na parte intermediária deste patamar. Talvez esse fenômeno possa estar relacionado à condição do substrato mais próximo à interface entre as fases, onde, para o a amostra tratada sob o fluxo de 300 sccm, uma maior dureza pode ter sido obtida.

De maneira geral, acredita-se que durante o uso dos diferentes fluxos de mistura gasosa durante os nos tratamentos, dois fenômenos relacionados ao tempo de permanência das moléculas de metano na câmara concorreram entre si: o primeiro deles é relacionado à dissociação dessas moléculas, e a taxa de chegada de espécies ativas de carbono que podem reagir com a superfície da amostra, a qual pode ter aumentado no caso do uso de menores fluxos, aumentando o gradiente de concentração de carbono na superfície da amostra, favorecendo a difusão. Nesse caso, menores fluxos, que levaram à maiores camadas, poderiam resultar também em camadas mais duras. O segundo fenômeno consiste na maior formação de fuligem, também observada para menores fluxos (onde o potencial de carbono seria muito elevado), e que está relacionada à redução da atividade do carbono na superfície da amostra.



A hipótese é que o tempo de permanência das moléculas de metano no reator, para um fluxo de 200 sccm, tenha resultado numa melhor relação entre essas variáveis, favorecendo o enriquecimento da superfície da camada por carbono. Já para o fluxo de 300 sccm, se por um lado o menor tempo de permanência das moléculas favoreceu a menor formação de fuligem, por outro lado a dissociação de moléculas de metano pode ter sido menos efetiva. O contrário teria acontecido para a amostra tratada sob um fluxo de 100 sccm: apesar do maior tempo para que ocorresse a dissociação de moléculas de metano, a formação de fuligem, mais intensa que nos outros casos (comprovada pelo aumento do  $T_{on}$  na etapa de cementação), prejudicou o enriquecimento da camada por carbono.

A comparação entre os resultados de dureza superficial obtidos por ambas as técnicas, traz algumas informações importantes a respeito da profundidade das amostras afetada pelo tratamento. As medidas de microdureza, realizadas com uma carga de 25 gf, e que por isso correspondiam a uma região mais profunda em comparação àquelas obtidas pela técnica de nanoindentação, indicaram uma superfície (camada e substrato), na média, mais mole do que o núcleo. Entretanto, as medidas realizadas pela técnica de nanoindentação, feitas para uma carga de 100 mN (cerca de 10 gf), mostraram através das curvas de dureza obtidas pelo método QCSM, que existe uma camada austenítica de dureza comparável à do núcleo e que, em algum ponto sob esta camada, existe um substrato mais mole, não só do que a camada, mas também, do que o núcleo das amostras.

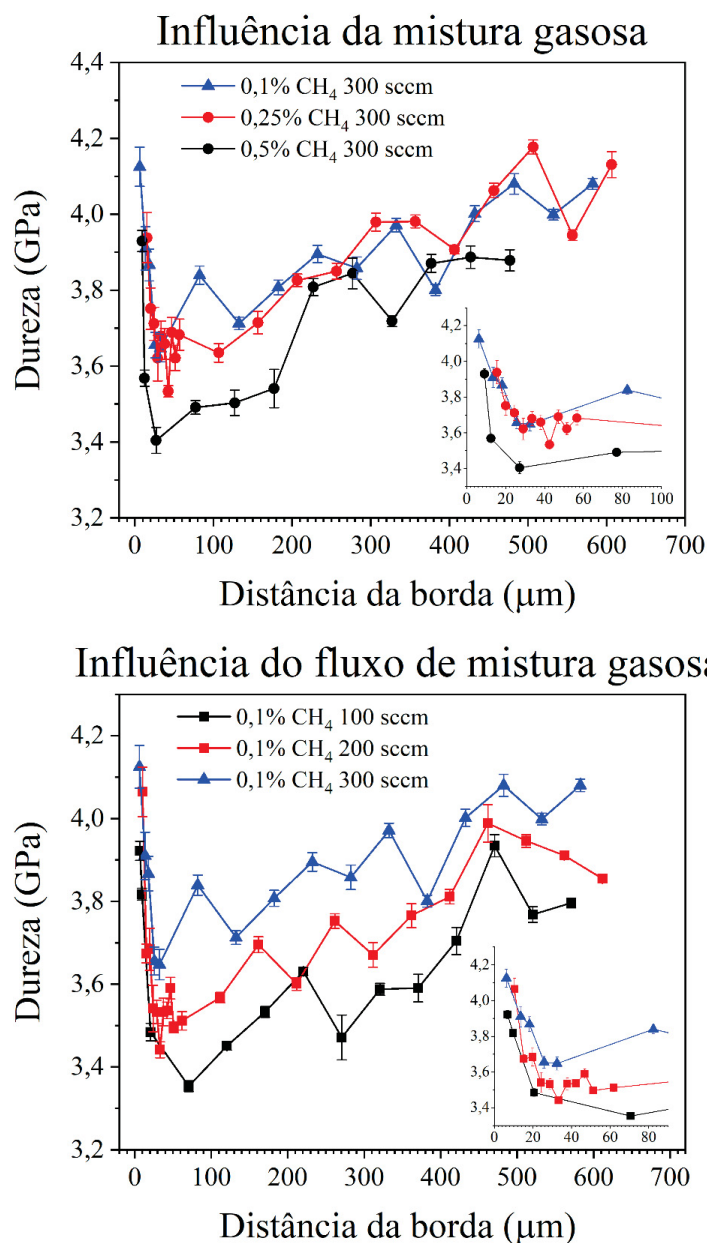
Essa região de maior amolecimento, provavelmente não está imediatamente abaixo da camada, na interface  $\gamma_C/\alpha'$ , mas ainda mais abaixo, sob a martensita da interface. Essa hipótese é levantada pois, como discutido, é provável que o carbono tenha se difundido para além do que seria a interface entre essas duas fases (a qual só se formaria ao final do tratamento), resultando, em alguns casos, em uma martensita mais dura do que a região mais interna da camada austenítica.

#### 5.2.6 Caracterização mecânica na seção transversal das amostras

Tendo em vista o que foi discutido ao final da seção anterior, duas questões foram levantadas acerca do substrato martensítico de menor dureza localizado em algum ponto abaixo da camada austenítica: a primeira delas diz respeito a profundidade desse substrato de fato afetada pelo tratamento e, a segunda, se refere à causa de seu amolecimento. Medidas de dureza foram, então, feitas na seção transversal do material para que os perfis de dureza pudessem indicar a profundidade do amolecimento do substrato.

Esses perfis foram obtidos pela técnica de nanoindentação, com carga de 20 mN (aproximadamente 2 gf), como mostra a Figura 50, para os estudos da influência da mistura gasosa e do fluxo de mistura gasosa, respectivamente. As figuras contam com um destaque no canto inferior direito correspondente à região mais próxima da borda das amostras. Uma limitação encontrada no uso dessa técnica foi o arredondamento de borda das amostras, mesmo na presença de uma camada de níquel. Assim, algumas medidas (correspondentes à média dos valores de dureza nas linhas mais próximas à borda) tiveram de ser descartadas, quando a deformação das indentações foi observada.

FIGURA 50 – PERFIS DE DUREZA PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO E CARGA DE 20 mN PARA OS ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DO FLUXO DE MISTURA GASOSA.



FONTE: O autor (2023).

Mesmo com a limitação citada, foi possível observar a presença de três regiões distintas nos perfis de dureza referentes à cada uma das condições da série i: (1) primeiramente, na região mais próxima da borda, a dureza é maior, e decresce no sentido do núcleo até uma região onde a dureza é mínima (2); a partir desse mínimo, a dureza cresce no sentido do núcleo (3). Aparentemente, apesar da variação de valores ao longo dos perfis, não parece haver muita diferença entre os valores do que seriam as durezas do núcleo (medidas mais distantes da borda) e da região mais próxima borda. Entre elas, porém, existe uma região onde a dureza é mínima.

É importante ressaltar que em todos os casos (devido ao arredondamento de borda), as medidas do perfil de dureza da superfície tratada se iniciam já no substrato martensítico, a uma distância maior do que o limite da camada de austenita expandida por carbono. Mesmo assim, esses resultados confirmam que existe, sob a camada, um substrato martensítico de dureza comparável à do núcleo, mais próximo à interface com a austenita, e que de fato, abaixo dele, existe uma região amolecida, de dureza menor que a encontrada para o núcleo.

Além disso, apesar da grande variação de dureza ao longo dos perfis, a região afetada pelo tratamento, que resultou na redução dessa propriedade, parece ser bastante intensa e atinge cerca de 430 a 450  $\mu\text{m}$  de distância da borda das amostras. Esses dados estão de acordo com o fato de haver uma extensa zona de transição em termos de microestrutura, onde a estrutura martensítica era diferente, em termos morfológicos, daquela observada no núcleo, o que foi citado anteriormente com relação à Figura 42.

Antes que possam ser investigadas as diferenças claras entre as características do perfil de dureza para cada condição dentro dos respectivos estudos da série i, cabe discutir qual a possível causa para esse amolecimento do substrato, e a qual etapa do tratamento ele está relacionado. Ao longo do trabalho, duas hipóteses foram levantadas para justificar a ocorrência desse fenômeno, sendo elas (1) a presença de austenita retida no substrato e; (2) a possível descarbonetação na etapa de austenitização, resultando no empobrecimento deste elemento no sentido do substrato, o qual somente foi compensado superficialmente (na região mais próxima da borda) pelo processo de cementação, tendo o carbono fornecido por este tratamento termoquímico ficado restrito à camada de austenita expandida, e a uma parte do substrato martensítico mais próximo à interface.

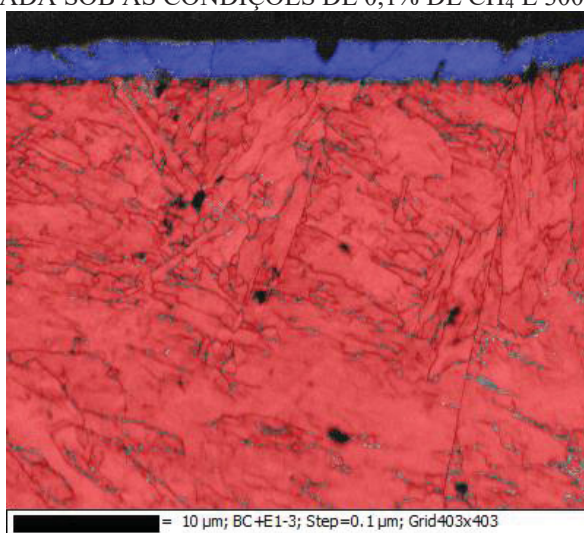
Quanto a austenita retida, essa teria sido formada em função do carbono proveniente do processo de cementação, já que o aumento no teor deste elemento tende a reduzir as temperaturas de início e fim de transformação martensítica. Na região mais externa do material, o teor deste elemento teria sido suficiente para estabilizar uma camada uniforme de austenita, como observado nas Figuras 43 e 44, para todos os tratamentos da série i. É sabido, também,

que o teor de carbono se reduz de maneira gradual em direção ao núcleo, o que pode ter favorecido a formação de austenita retida nas regiões mais externas do substrato, e por isso mais ricas neste elemento (porém não a ponto de permitir a estabilização de uma camada de  $\gamma_C$  mais espessa e contínua). Sendo assim, as regiões mais externas do substrato logo abaixo da camada (mais ricas em carbono), teriam mais austenita retida do que as regiões mais internas (onde o teor de carbono é menor).

Assim, em princípio, chegou-se a cogitar que as regiões claras, visíveis na Figura 42 para o substrato na mencionada região de transição, pudessem ser relativas à presença de austenita retida. O mapeamento por EBSD para identificação de fases foi, então, realizado na seção transversal da amostra tratada sob as condições de 0,1% de  $CH_4$  e 300 sccm (comum aos dois estudos da série i), para investigar a presença de austenita no substrato, além de confirmar a formação da camada de austenita estabilizada por carbono na superfície da amostra. A imagem gerada pode ser observada na Figura 51, onde a região na cor azul corresponde a austenita e a região em vermelho corresponde à martensita.

Pela figura, o mapeamento por EBSD indica, ao menos para a resolução do ensaio, a presença de austenita somente na camada, não sendo esta fase observada no substrato, ao menos para a resolução utilizada. Estes resultados apontam também que as regiões claras no substrato, mencionadas acima, não estão relacionadas à austenita.

FIGURA 51 – MAPEAMENTO POR EBSD PARA IDENTIFICAÇÃO DE FASES PARA A AMOSTRA TRATADA SOB AS CONDIÇÕES DE 0,1% DE  $CH_4$  E 300 SCCM.



FONTE: O autor (2023).

Além disso, os resultados de dureza obtidos pela técnica de nanoindentação, tanto para a superfície quanto para o perfil realizado na seção transversal, indicam a presença de um

substrato martensítico mais duro, próximo à interface com a camada austenítica, acima de uma região amolecida, como discutido. Ou seja, a região onde é mais provável que exista austenita retida, é mais dura do que a região amolecida (mais pobre em carbono), o que impede que este amolecimento mais intenso do substrato tenha sido decorrente da austenita retida. Mesmo assim, não se descarta que alguma austenita retida tenha se formado, e não tenha sido detectada na análise de EBSD por ser muito fina. A sua presença pode ter contribuído para uma pequena redução da dureza no substrato na região da interface, mas o fato do amolecimento discutido ter sido observado numa região mais interna (onde o teor de carbono é menor) impede que este amolecimento seja decorrente da presença de austenita retida.

A outra possível causa citada anteriormente para a redução da dureza do substrato martensítico pode ter sido a descarbonetação a partir da superfície da amostra, durante a etapa de austenitização, uma vez que a dureza martensítica depende do teor de carbono (THELNING, 1984). A redução na concentração do carbono superficial pode estar relacionada, primeiramente, à mistura gasosa utilizada neste tratamento, rica em hidrogênio, tendo em vista o efeito descarbonetante deste gás.

Neste sentido, Egert et al. (1999) estudaram a descarbonetação da superfície de amostras do aço AISI 1045 na nitretação por plasma de corrente contínua, em descargas de Ar-O<sub>2</sub>, Ar-H<sub>2</sub>, e também em misturas gasosas contendo nitrogênio. Os autores observaram que a descarbonetação ocorre no plasma para atmosferas contendo hidrogênio, sendo que o mecanismo dessa descarbonetação consiste na formação espécies do tipo CH<sub>3</sub> a partir da reação de espécies ativas contendo hidrogênio, presentes na descarga, com átomos de carbono localizados na superfície da amostra. Junto desse processo, ocorre também a difusão de carbono dentro do reticulado cristalino do ferro, devido ao gradiente de concentração entre a atmosfera do plasma e a amostra. De acordo com os autores, por este ser um processo difusivo, camadas mais espessas de descarbonetação foram obtidas para maiores tempos e temperaturas de tratamento. Além disso, foi observado também que camadas mais espessas de descarbonetação foram obtidas para atmosferas mais ricas em H<sub>2</sub>.

Ruset, Ciuca e Grigore (2003) também relacionaram o efeito da mistura na redução superficial da concentração de carbono na nitretação por plasma do aço C45. Os autores também observaram que o efeito descarbonetante foi mais eficiente para maiores concentrações de hidrogênio na mistura gasosa.

Além disso, estudos anteriores já associaram a descarbonetação superficial do material também ao processo de *sputtering*. De acordo com Lampe, Eisenberg e Laudien (1993), elementos mais leves, como carbono, nitrogênio e oxigênio têm maior facilidade de serem

arrancados da superfície do que elementos maiores como o ferro. Para Ruset, Ciuca e Grigore (2003), altas taxas de *sputtering* podem resultar em uma concentração muito baixa de carbono superficial na amostra tratada.

Outro ponto importante a ser levado em consideração é o processo de difusão, mencionado acima. De acordo com Thelning (1984), este processo, que envolve o movimento de migração de átomos individuais nos materiais, ocorre devido a um gradiente de concentração (e um gradiente de atividade) do elemento. Elementos intersticiais, como o carbono ainda apresentam taxas de difusão muito maiores do que os substitucionais, já que, diferentemente destes átomos, não necessitam da presença de vacâncias para se moverem. Além disso, o coeficiente de difusão é altamente dependente da temperatura, sendo tanto maior quanto maior for a temperatura na qual ocorre o processo.

Assim, se a atmosfera rica em hidrogênio (gerando um gradiente de concentração entre o plasma e a superfície) e o processo de *sputtering* contribuíram para remover o carbono da superfície da amostra, como discutido acima, então a diferença da atividade desse elemento foi a força motriz para que ocorresse a difusão. Esta, por sua vez, foi favorecida pela alta temperatura, de 1050 °C, na qual ocorreu a etapa de austenitização, promovendo, como resultado, a descarbonetação do material.

A hipótese mais provável para o amolecimento observado no substrato martensítico é, então, que durante a etapa de austenitização, tenha ocorrido a descarbonetação da superfície da amostra. Esse processo teria se beneficiado da combinação de quatro principais fatores, sendo eles: (1) a presença de uma atmosfera rica em hidrogênio, altamente descarbonetante, e responsável por gerar um gradiente de concentração com a superfície da amostra, como discutido por Egert et al. (1999); (2) o processo de *sputtering*, já que o carbono, por ser um elemento mais leve, é mais facilmente arrancado da superfície; (3) a alta temperatura, que favorece o processo de difusão, facilitando o fluxo de átomos de carbono no sentido da superfície que é empobrecida neste elemento e, por fim; (4) o tempo de austenitização, de 45 minutos, o que, junto da temperatura, pode justificar o amplo alcance da região afetada.

Tendo sido apresentado o provável motivo para o amolecimento do substrato, é possível discutir os perfis de dureza obtidos para os tratamentos realizados na série i, primeiramente com o foco voltado para o amolecimento do substrato. Neste sentido, a Tabela 9 apresenta um resumo, onde são apresentados para cada condição de tratamento: (1) o  $T_{on}$  médio nos 45 minutos da etapa de austenitização a 1050 °C; (2) a dureza mínima e o desvio padrão obtidos para o perfil de dureza; (3) a distância da borda onde essa dureza mínima foi

registrada e, por fim; (4) a distância máxima em relação à borda, onde durezas menores ou iguais a 3,7 GPa foram obtidas.

TABELA 9 – RESUMO DE DADOS COLETADOS DOS PERFIS DE DUREZA BEM COMO O  $T_{on}$  MÉDIO REGISTRADO NA ETAPA DE AUSTENITIZAÇÃO PARA CADA UMA DAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO DA SÉRIE I.

Condição	$T_{on}$ médio na etapa de austenitização ( $\mu$ s)	Dureza mínima (GPa)	Distância da borda da dureza mínima ( $\mu$ m)	Máxima distância da borda com dureza $\leq$ 3,7 GPa ( $\mu$ m)
0,1% CH <sub>4</sub> 100 sccm	191,8 (2,7)	3,35 (0,01)	71	371
0,1% CH <sub>4</sub> 200 sccm	166,2 (6,3)	3,44 (0,02)	33	312
0,1% CH <sub>4</sub> 300 sccm	132,2 (2,4)	3,65 (0,04)	32	32
0,25% CH <sub>4</sub> 300 sccm	134,6 (3,5)	3,53 (0,01)	43	107
0,5% CH <sub>4</sub> 300 sccm	153,7 (3,6)	3,40 (0,03)	27	177

FONTE: O autor (2023).

Tendo em vista o que já foi discutido acima, a respeito da descarbonetação e de sua relação com o processo de *sputtering*, torna-se importante discutir a relação deste processo de arrancamento de átomos superficiais com o tempo de pulso ligado ( $T_{on}$ ) médio, utilizado na etapa de austenitização em cada condição de tratamento da série i, para que a temperatura fosse mantida em 1050 °C. É importante lembrar que, nesta etapa, a atmosfera de tratamento utilizada foi a mesma em todos os casos (80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar, ou seja, sem a presença de metano), assim como a temperatura e o tempo, tendo sido variado o fluxo gasoso, para os tratamentos que buscavam estudar a influência deste parâmetro.

Primeiramente, é provável que o processo de *sputtering* tenha sido bastante intenso na austenitização, mesmo com a alta pressão associada a ela. Nesta etapa, apesar da pressão ter sido elevada até 9 Torr, reduzindo o livre caminho médio, o  $T_{on}$  também foi aumentado, como discutido na seção 5.2.2.1. Considerando que o  $T_{on}$  corresponde ao período no qual as espécies ativas do plasma são de fato aceleradas pelo campo elétrico, e podem se chocar contra a superfície da amostra, é lógico associá-lo ao processo de *sputtering*. Por fim, é possível associar, também, o  $T_{on}$  ao fluxo de mistura de gasosa, uma vez que este último garante a renovação das espécies do plasma e por conseguinte a ionização da descarga. Se o fluxo é insuficiente para manter a ionização, o aumento do  $T_{on}$ , onde a energia é de fato transferida para as espécies do plasma, é necessário, como discutido na seção 5.2.1.

Ao comparar os valores apresentados na Tabela 9, fica clara a relação do  $T_{on}$  médio utilizado na etapa de austenitização com a provável descarbonetação associada a esta etapa. Para o estudo da influência do fluxo de mistura gasosa, onde maiores tempos de pulso ligado tiveram de ser utilizados para manter a temperatura na etapa mencionada, é possível observar

que, quanto maior o  $T_{on}$ , maior foi a redução na dureza (observado através da dureza mínima) e mais profunda foi a redução na dureza (observada através da máxima distância da borda com dureza  $\leq 3,7$  GPa). É possível que a remoção de átomos de carbono tenha sido mais eficiente nas superfícies onde o  $T_{on}$  utilizado era maior (já que este se associa ao processo de *sputtering*) favorecendo um maior fluxo de átomos de carbono do interior do material para a superfície, já que as condições citadas para o processo de difusão (de maior gradiente de concentração e temperatura elevada) se faziam presentes. Além disso, o uso de valores de  $T_{on}$  mais elevados aumenta o período de tempo na qual as espécies ativas de hidrogênio na etapa de austenitização interagem com a superfície da amostra, favorecendo também a remoção de átomos de carbono.

É importante notar, também, a duração da etapa 3, que corresponde ao aquecimento da amostra para a temperatura de austenitização, apresentada no Quadro 2. Enquanto que o tempo de aquecimento até 1050 °C para a amostra tratada sob o fluxo de 300 sccm foi de 21 minutos, para as amostras tratadas sob os fluxos de 100 e 200 sccm, a duração desta etapa foi de 25 minutos. Isso está de acordo com o que foi discutido, ou seja, para fluxos menores, a ionização da descarga é reduzida, dificultando o aquecimento das amostras, e forçando, também, o aumento do  $T_{on}$ . Isso resultou num maior período em que essas amostras foram submetidas a um processo de *sputtering* mais intenso, bem como, numa maior interação com espécies ativas de hidrogênio, contribuindo para a descarbonetação das mesmas.

Com relação aos tratamentos do estudo da influência da mistura gasosa, vale lembrar que somente o fluxo gasoso de 300 sccm foi utilizado. De fato, nas condições de tratamento de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm e 0,25% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm, os valores de  $T_{on}$  médio utilizados na etapa de austenitização foram muito similares, o que faz sentido, dado que as condições de atmosfera e fluxo na etapa de austenitização eram as mesmas. Por conseguinte, os perfis de dureza também foram muito semelhantes para ambos os casos, como é possível observar pela Figura 50. Mesmo assim, pela Tabela 9, é possível observar, para a segunda condição, que uma menor dureza mínima foi obtida. Esse fato poderia estar relacionado ao  $T_{on}$  levemente maior, na etapa de austenitização, em comparação à primeira condição. Além disso, o tempo necessário para que ocorresse o aquecimento da amostra até a temperatura de austenitização (representado pela etapa 3 no Quadro 2) foi, também, um pouco maior, o que pode ter contribuído para uma descarbonetação mais intensa em decorrência do maior período ao que a superfície da amostra foi submetida a um maior  $T_{on}$ .

Quanto a amostra tratada nas condições de 0,5% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm, é possível verificar que o valor de dureza mínima é menor e a profundidade do amolecimento é maior em comparação aos demais tratamentos deste estudo, onde o fluxo utilizado era o mesmo. De fato,



uma vez que a mistura é a mesma na etapa de austenitização, diferenças tão marcantes no perfil (como observado na Figura 50 e na Tabela 9) não deveriam existir. Entretanto, pela Tabela 9, nota-se também que o valor do tempo de pulso ligado, necessário para manter a temperatura na etapa de austenitização para essa amostra, foi maior do que para as outras duas condições do estudo da mistura gasosa. Além disso, a duração da já mencionada etapa de aquecimento (etapa 3 no Quadro 2) foi de 28 minutos, contra 21 e 23 minutos para as amostras tratadas nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm e 0,25% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm, respectivamente.

A maior duração dessa etapa, e a necessidade de um T<sub>on</sub> maior na etapa de austenitização, podem indicar que, por algum motivo, a ionização da descarga foi reduzida, dificultando o aquecimento e a manutenção da temperatura da amostra na etapa de austenitização. Sugere-se, neste caso, que mesmo com o uso de um fluxo maior, havia uma quantidade maior de impurezas na descarga, como o oxigênio, oriundo da umidade adsorvida pelas paredes do reator, que foi liberada à medida que a temperatura do processo aumentava. A presença do oxigênio pode reduzir a ionização da descarga, já que este tende a formar íons negativos (BRUNATTO e MUZART, 2007). Talvez, este mesmo efeito, decorrente da presença de impurezas na descarga, tenha ocorrido em menor escala na amostra tratada na condição de 0,25% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm.

Os perfis de dureza apresentados confirmaram a presença de um substrato amolecido entre a região mais externa do material (camada e início do substrato martensítico), e o núcleo. A discussão nesta seção abordou os resultados com o foco na presença desse substrato amolecido, e não na comparação das durezas mais próximas à superfície para os tratamentos realizados, já que medidas mais próximas à borda tiveram de ser descartadas devido ao arredondamento de borda das amostras. Essa comparação foi realizada, no entanto, para as medidas de dureza obtidas na superfície das amostras cementadas da série i.

É válido ressaltar, mesmo assim, que a região mais externa observada nos perfis de dureza, obteve maiores valores dessa propriedade pelo seu enriquecimento por carbono, e que provavelmente, esse endurecimento não foi tão profundo quanto a descarbonetação, dado ao fato de que a etapa de cementação ocorreu a baixa temperatura, onde a taxa de difusão tende a ser menor (a temperatura exerce influência maior que o tempo). Outro ponto importante a ser levado em conta é que, provavelmente, a etapa de cementação se deu sobre uma superfície com um teor de carbono muito baixo, em todos os casos, o que contribuiu para a formação de uma superfície bastante reativa, como discutido por Egert et al. (1999).

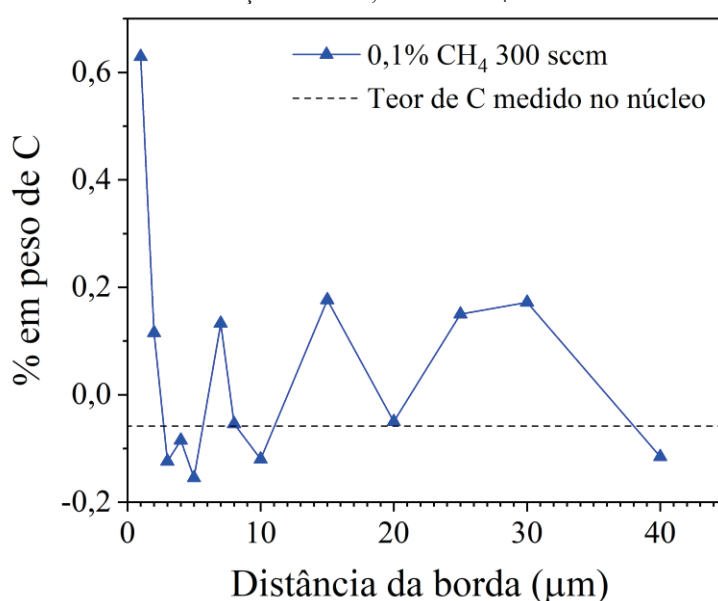
Em alguns casos é possível, também, relacionar o comportamento do substrato em termos de sua dureza, com as regiões de patamar observadas nas curvas de dureza. Foi

mencionado, quando da discussão dessas curvas de dureza para o estudo da influência do fluxo de mistura gasosa (Figura 49), que a região intermediária do patamar da amostra tratada sob o fluxo de 300 sccm apresentou maiores valores em relação àquela tratada sob o fluxo de 100 sccm. De fato, as medidas de ambas as amostras começaram em torno de 6,5  $\mu\text{m}$ , no substrato martensítico mais externo, região essa que foi enriquecida por carbono na etapa de cementação. Enquanto que a primeira medida foi de 4,1 GPa para amostra tratada sob o maior fluxo, esse valor foi de 3,9 GPa para a amostra tratada a 100 sccm. Talvez essa pequena diferença possa ter influenciado no resultado mencionado obtido na medida de dureza superficial.

### 5.2.7 Determinação do gradiente de concentração do carbono

Tentou-se avaliar o perfil de concentração de carbono ao longo da seção transversal da amostra cementada na condição de 0,1%  $\text{CH}_4$  e 300 sccm pela técnica de WDS, para que fosse possível determinar o teor de carbono na camada e na região amolecida do substrato, como mostra a Figura 52. Mesmo com uma curva de calibração, que teve por base três amostras padrão com teores de carbono conhecidos, tendo sido construída previamente aos ensaios, este método não se mostrou sensível a teores de carbono mais baixos.

FIGURA 52 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO PARA A AMOSTRA TRATADA SOB AS CONDIÇÕES DE 0,1% DE  $\text{CH}_4$  E 300 SCCM.



FONTE: O autor (2023).

Foi observado que, exceto para a distância de 1  $\mu\text{m}$  da superfície da amostra, valores positivos e negativos, oscilando em torno de zero foram obtidos. Mesmo assim, apesar do erro

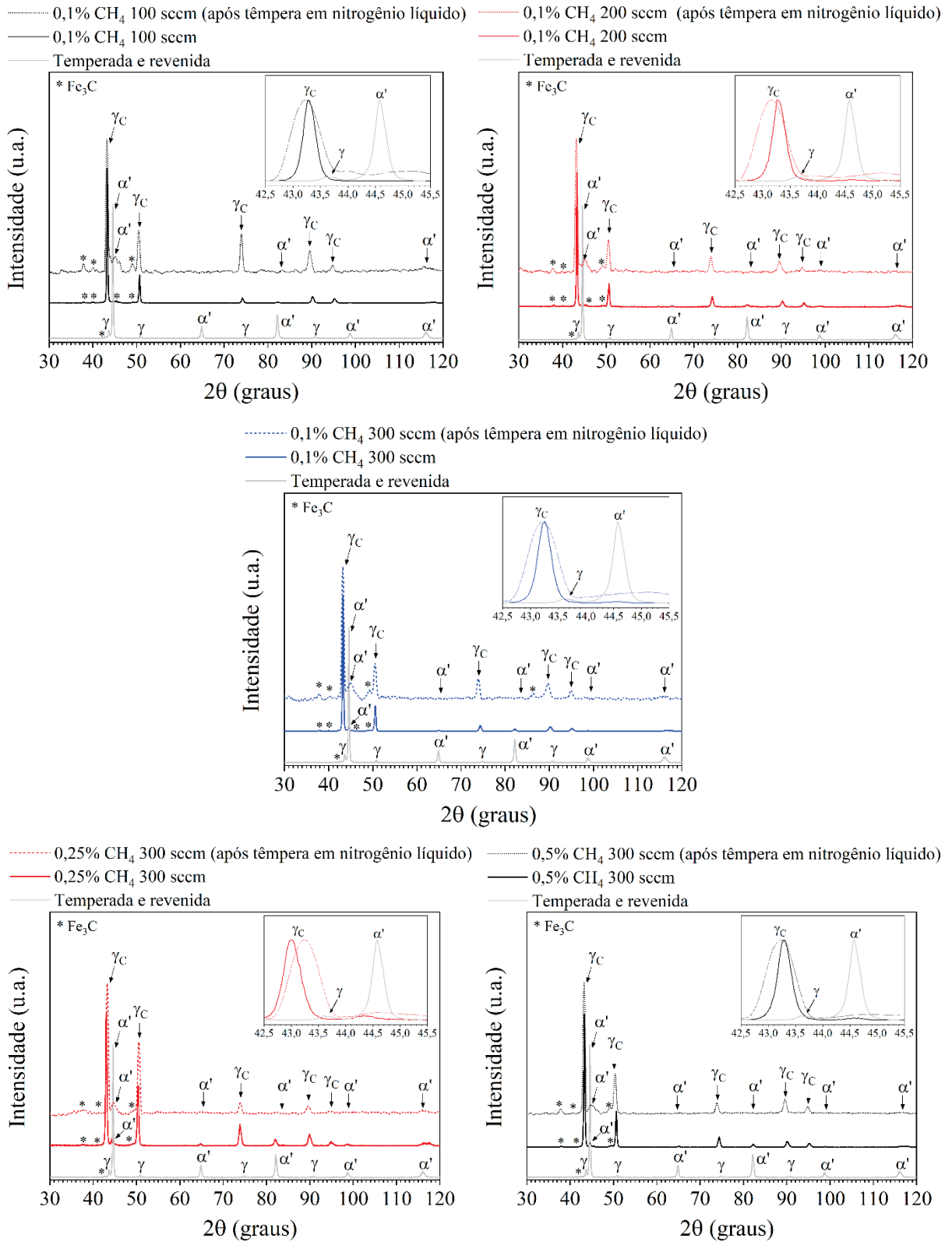
descrito, o perfil apresentado indica uma concentração de carbono maior na superfície cementada da amostra e que diminui ao longo da seção transversal. O valor obtido, de 0,63% de carbono, em peso, é um pouco inferior ao obtido por Malfatti (2020), em medidas realizadas pela mesma técnica, na região mais próxima da superfície do ASTM CA-6NM temperado e cementado a 450 °C por 12 horas.

Apesar de não ter sido possível determinar, com segurança, a concentração de carbono na superfície da amostra cementada, sabe-se, no entanto, que a concentração deste elemento na camada austenítica foi o suficiente para estabilizar a fase austenita pelo menos até a temperatura ambiente. Neste sentido, pequenas amostras (seccionadas a partir das amostras cementadas), com a área superior de 3 x 10 mm<sup>2</sup> e 10 mm de espessura, aproximadamente, foram mergulhadas em nitrogênio líquido, num processo de têmpera, pelo período de 3 minutos, de forma a verificar se ocorreria transformação martensítica na camada.

Análises de DRX foram realizadas, então, na superfície das amostras, e os difratogramas obtidos para cada amostra estão expostos na Figura 53, comparados aos padrões obtidos antes deste procedimento, bem como àquele referente a uma amostra no estado temperado e revenido. Mesmo com a presença de ruído, devido ao fato de que a área superficial submetida as varreduras por DRX eram muito pequenas, foi possível observar que não houve, aparentemente, modificação significativa nos perfis dos difratogramas. Ou seja, a camada austenítica (ou pelo menos a sua área mais externa) permaneceu presente na superfície da amostra, mesmo após submetida a temperaturas tão baixas quanto 196 °C negativos, aproximadamente.

Por aproximação, utilizando-se da Equação 1, e considerando uma temperatura  $M_s$  de 196 °C negativos, o teor de carbono, ao menos na região mais externa da camada austenítica deveria ser de, no mínimo, de 0,87%, em peso. Este valor é superior ao obtido através do ensaio de WDS, de 0,63% em peso de carbono. É lógico que, como mencionado, isto é somente uma aproximação. Mesmo assim, a permanência da camada após este ensaio de têmpera em nitrogênio líquido, aponta que a camada austenítica é, de fato, bastante estável.

FIGURA 53 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I APÓS TÊMPERA EM NITROGÊNIO LÍQUIDO.



FONTE: O autor (2023).

### 5.2.8 Considerações gerais sobre os resultados da série i

Na série i foi possível observar que, independentemente da condição de tratamento, camadas de austenita expandida/estabilizada por carbono foram obtidas em todos os casos. Além disso, os principais fenômenos observados em função das variáveis de processo foram:

- a presença mais ou menos intensa de fuligem na superfície das amostras, e sua relação com o uso de diferentes misturas gasosas e fluxos de mistura gasosa;
- a variação da espessura das camadas para diferentes fluxos de mistura gasosa;
- a obtenção maiores e menores durezas superficiais em função do uso de diferentes misturas e fluxos de mistura gasosa e sua provável relação com a formação de fuligem e com o tempo de permanência e dissociação das moléculas de  $\text{CH}_4$  na descarga.

Quanto à pequena variação dos valores de dureza superficial, obtidos para as diferentes condições de tratamento, deve-se levar em consideração que, em todos os casos, a temperatura e o tempo de tratamento, variáveis muito importantes do ponto de vista do processo de difusão, foram os mesmos, já que o foco era o de verificar a influência do uso de diferentes misturas e fluxos de mistura gasosa. Neste sentido, optou-se por realizar os demais tratamentos de cementação deste trabalho com uma mistura gasosa contendo 0,1% de  $\text{CH}_4$  e sob um fluxo de mistura gasosa de 300 sccm. Estas condições foram escolhidas, principalmente, pela menor formação de fuligem na superfície da amostra durante os tratamentos de cementação, como já discutido.

Quanto ao parâmetro de rede calculado, acreditava-se poder observar alguma relação entre ele e a dureza superficial das amostras, no sentido de que uma maior dureza superficial seria obtida nas amostras para as quais um maior incremento no parâmetro de rede foi verificado. Como discutido na revisão de literatura deste trabalho, maiores teores de carbono intersticial deveriam resultar em maiores deslocamentos dos picos, ou seja, em uma maior expansão da rede da austenita expandida, o que se traduziria em durezas superficiais maiores. Entretanto, isso não foi observado, o que talvez, seja devido à pequena diferença nos valores de dureza e de deslocamento dos picos, além do fato de que a superfície do material pode também estar sujeita ao efeito de tensões trativas, decorrentes da transformação martensítica no núcleo das amostras após o final dos tratamentos.

Por fim, um importante fenômeno relacionado à realização destes tratamentos híbridos, foi aquele relacionado ao amolecimento do substrato martensítico. Na discussão

realizada, assumiu-se que este se devia ao processo de descarbonetação, atrelado à etapa de austenitização da amostra. Assim, ao longo da realização dos ensaios da série i, um tratamento único de austenitização por plasma seguida de têmpera foi realizado nas mesmas condições dos demais tratamentos (exceto que a etapa de cementação foi excluída). O objetivo era o de entender as modificações impostas à superfície da amostra, e confirmar que o amolecimento observado no substrato estava associado à etapa de austenitização. Estes resultados, apresentados no Apêndice A deste trabalho, levaram a realização dos tratamentos da série ii que será apresentada e discutida a seguir.

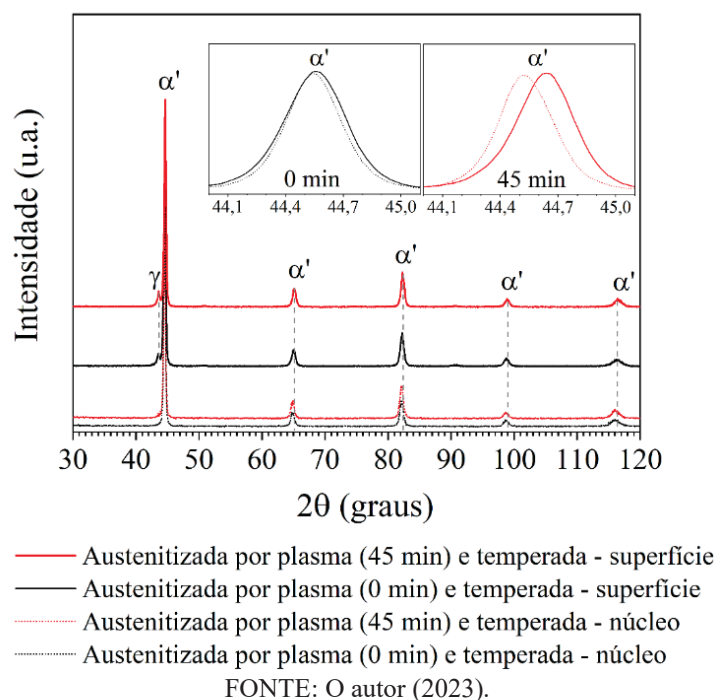
### 5.3 SÉRIE II – ESTUDO DA ETAPA DE AUSTENITIZAÇÃO ATRAVÉS DE TRATAMENTOS DE TÊMPERA COM AUSTENITIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

#### 5.3.1 Caracterização microestrutural da superfície das amostras

Quatro diferentes tratamentos, foram realizados na série ii, para os tempos de austenitização de 0 (a amostra é aquecida até 1050 °C e em seguida resfriada), 15, 30 e 45 minutos, mantendo-se as mesmas condições de temperatura, mistura e fluxo de mistura gasosa do tratamento inicial.

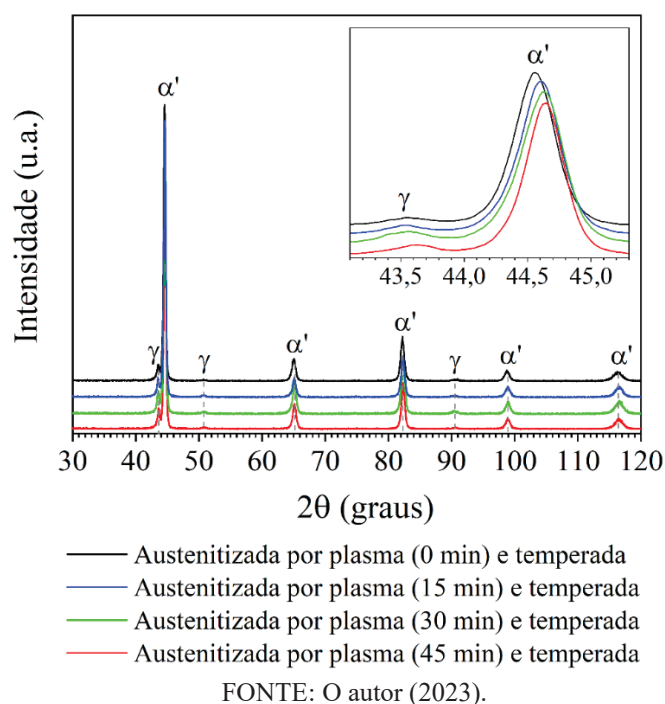
A Figura 54 apresenta os difratogramas obtidos por DRX para a superfície e o núcleo das amostras austenitizadas por plasma por 0 e 45 minutos e temperadas. Nos destaques, no topo da figura, estão comparados os picos da martensita, associado ao plano cristalográfico (110), referentes ao núcleo e à superfície para cada condição. É possível observar para cada caso, pelos destaques, um deslocamento do pico da martensita da superfície para maiores valores de  $2\theta$ , sendo este deslocamento é significativamente maior para a amostra austenitizada por 45 minutos. Esse deslocamento é o oposto do que ocorria com os picos da austenita após os tratamentos de cementação por plasma da série i, em comparação aos picos dessa fase da amostra na condição inicial. Nota-se, também, a presença de um pico que pode estar relacionado à austenita, na posição  $2\theta \approx 43^\circ$ , que seria referente ao plano cristalográfico (111) dessa fase. Esse pico está presente somente na superfície das amostras e não no núcleo.

FIGURA 54 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS PELOS TEMPOS DE 0 E 45 MINUTOS E TEMPERADAS.



A Figura 55 apresenta os difratogramas referentes à superfície de todas as amostras austenitizadas por plasma e temperadas da série ii. Devido à escala utilizada, outros dois picos de baixa intensidade, e que devido à posição são referentes à fase austenita, agora são visíveis, confirmando a presença desta fase na superfície das amostras.

FIGURA 55 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SUPERFÍCIE DE TODAS AS AMOSTRAS DA SÉRIE II.



Outro ponto importante, com relação à esta figura, é o deslocamento gradual dos picos da martensita (e aparentemente da austenita) para maiores valores de  $2\theta$ , à medida em que o tempo de austenitização aumenta, como pode ser observado através do destaque no canto superior direito. Esse deslocamento dos picos para a direita pode indicar que a solução sólida em questão está ficando mais pobre no elemento intersticial, no caso o carbono, que é o oposto do que ocorria nos tratamentos de cementação. Naquele caso, o enriquecimento da superfície por carbono, e a consequente expansão da rede, resultavam no deslocamento dos picos da austenita para menores valores de  $2\theta$ , o que era traduzido no aumento do parâmetro de rede, como apresentado na seção 5.2.4.

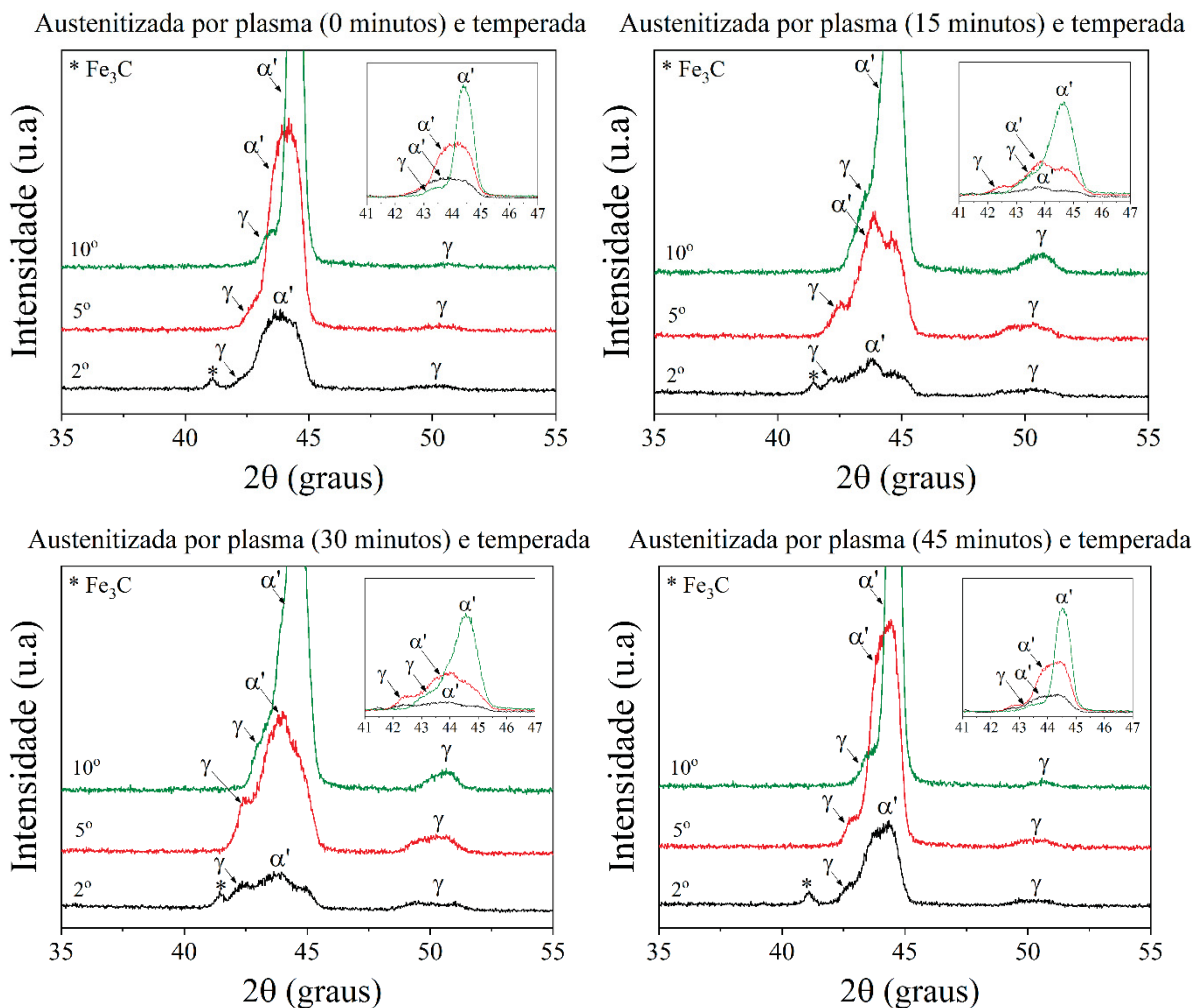
Dado ao que foi apresentado até aqui, neste trabalho, é pouco provável que esse empobrecimento da solução sólida esteja ocorrendo devido à precipitação de carbonetos. Não foi observado, neste sentido a presença significativa de picos referentes à carbonetos na superfície das amostras. Acredita-se que este fenômeno seja mais um indício do processo de descarbonetação ao que a superfície das amostras foi submetida. Como já discutido anteriormente, a descarbonetação é um processo que depende da difusão, e como a temperatura de tratamento foi a mesma em todos os casos, a variável tempo foi a que teve influência sobre o processo. Sendo assim, a descarbonetação foi, provavelmente, tanto mais intensa (e profunda), quanto maior o tempo de austenitização. Além disso, ao se comparar os picos em destaque para a martensita, referentes à superfície a ao núcleo da amostra austenitizada por 0 minuto e temperada, na Figura 54, nota-se que o pico referente à superfície é um pouco mais largo, indicando um gradiente de concentração do carbono.

Varreduras de DRX na configuração de ângulo de incidência rasante, para os ângulos de incidência de 2, 5 e 10°, foram realizadas também para as amostras da série ii, e os difratogramas para cada uma das condições de austenitização podem ser observados na Figura 56. Estes resultados apontam também para a presença da austenita na superfície das amostras, já que picos referentes a essa fase aparecem nos difratogramas de todas as amostras.

Além disso, somente para o ângulo de incidência de 2°, o mesmo pico na posição  $2\theta \approx 41^\circ$ , já observado nas amostras da série i (para a mesma configuração de DRX, na Figura 33), está novamente presente. Este pico pode ser referente ao carboneto de ferro,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , formado a partir de átomos de ferro e carbono, que se combinaram após serem recondensados na superfície das amostras, como discutido na seção 5.2.2.1. Isso indica que este fenômeno, caso ele tenha ocorrido, está relacionado à etapa de austenitização por plasma.



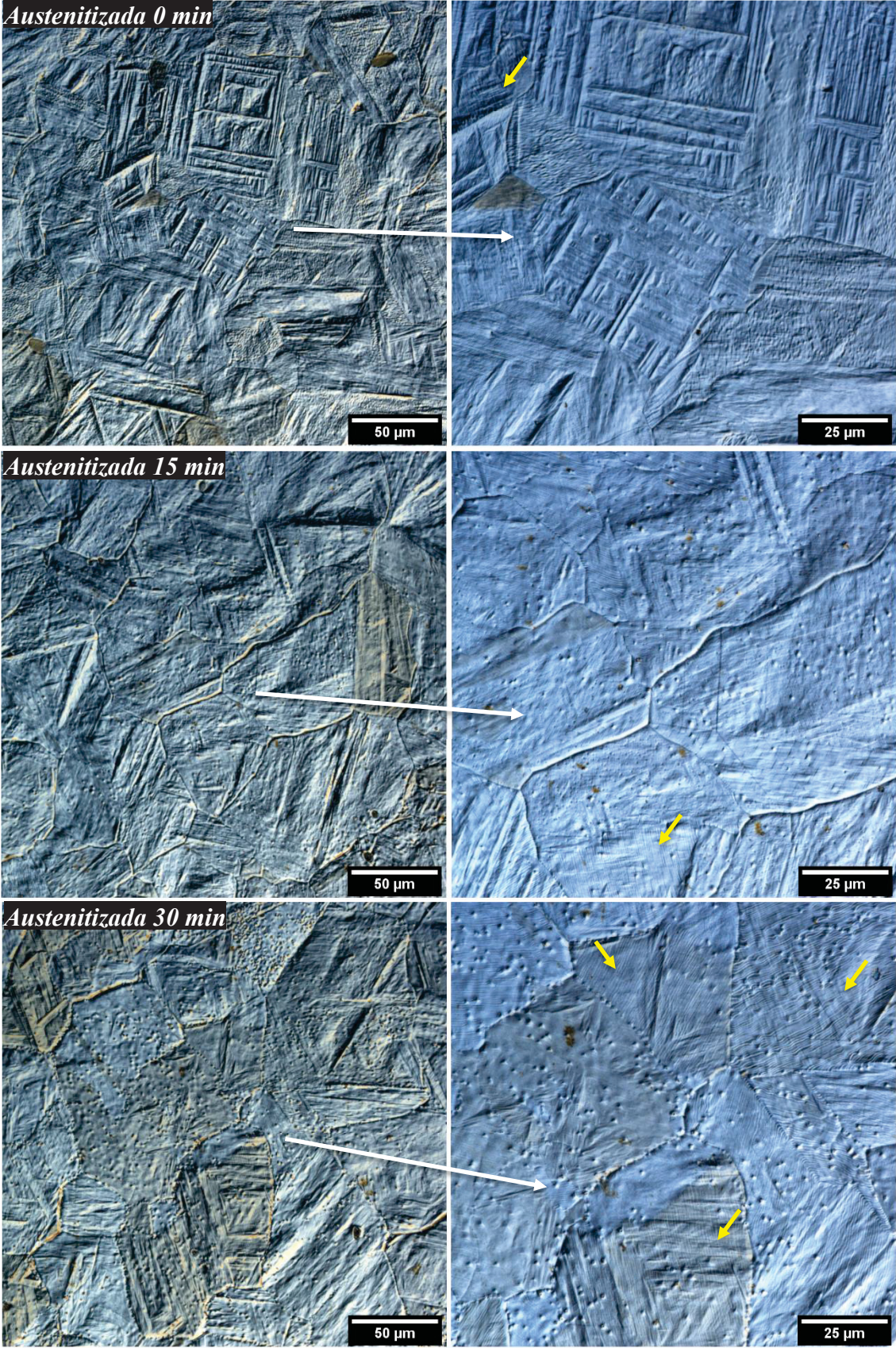
FIGURA 56 – DIFRATOGRAMAS NA CONFIGURAÇÃO DE ÂNGULO DE INCIDÊNCIA RASANTE OBTIDOS PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SÉRIE II.

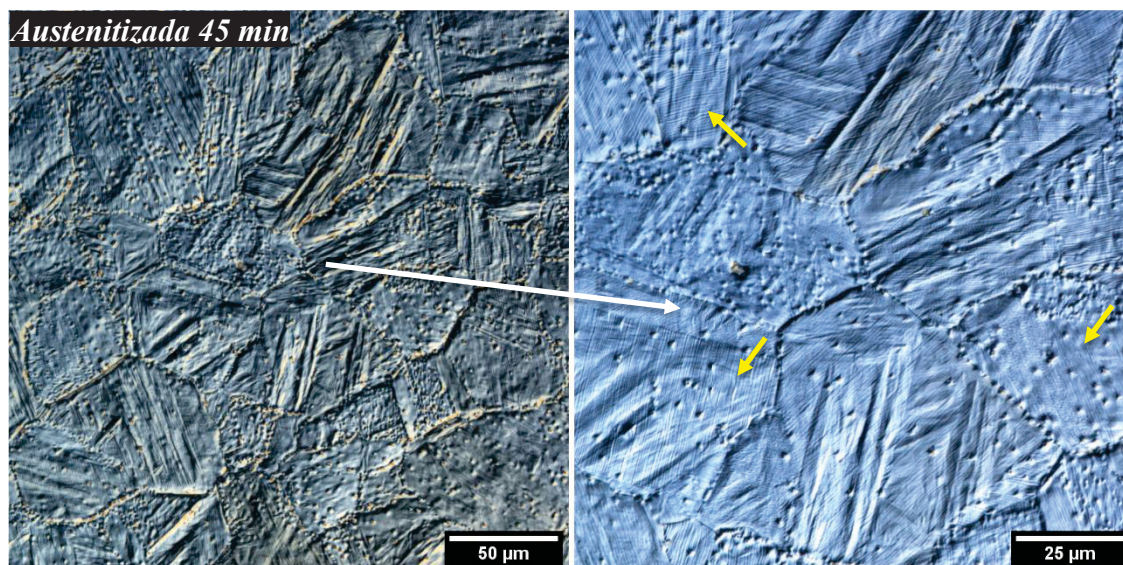


FONTE: O autor (2023).

A microestrutura superficial obtida para cada tratamento de têmpera com austenitização assistida por plasma da série ii é apresentada na Figura 57. As imagens do lado esquerdo estão ampliadas 500X e as do lado direito, 1000X. A microestrutura martensítica em forma de ripas está presente em todos os casos, entretanto, a superfície parece ficar com uma maior presença de cavidades (observadas para o tratamento inicial da série ii no Apêndice A), à medida em que o tempo de austenitização aumenta. Este efeito (e por conseguinte a presença de cavidades) está relacionado, provavelmente, ao processo de *sputtering*, já que, quanto mais longo é o tempo de austenitização, maior é o período no qual a amostra permanece à temperatura de 1050 °C, a qual, vale ressaltar, é mantida pelo uso de um elevado tempo de pulso ligado ( $T_{on}$ ).

FIGURA 57 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NA SÉRIE II.





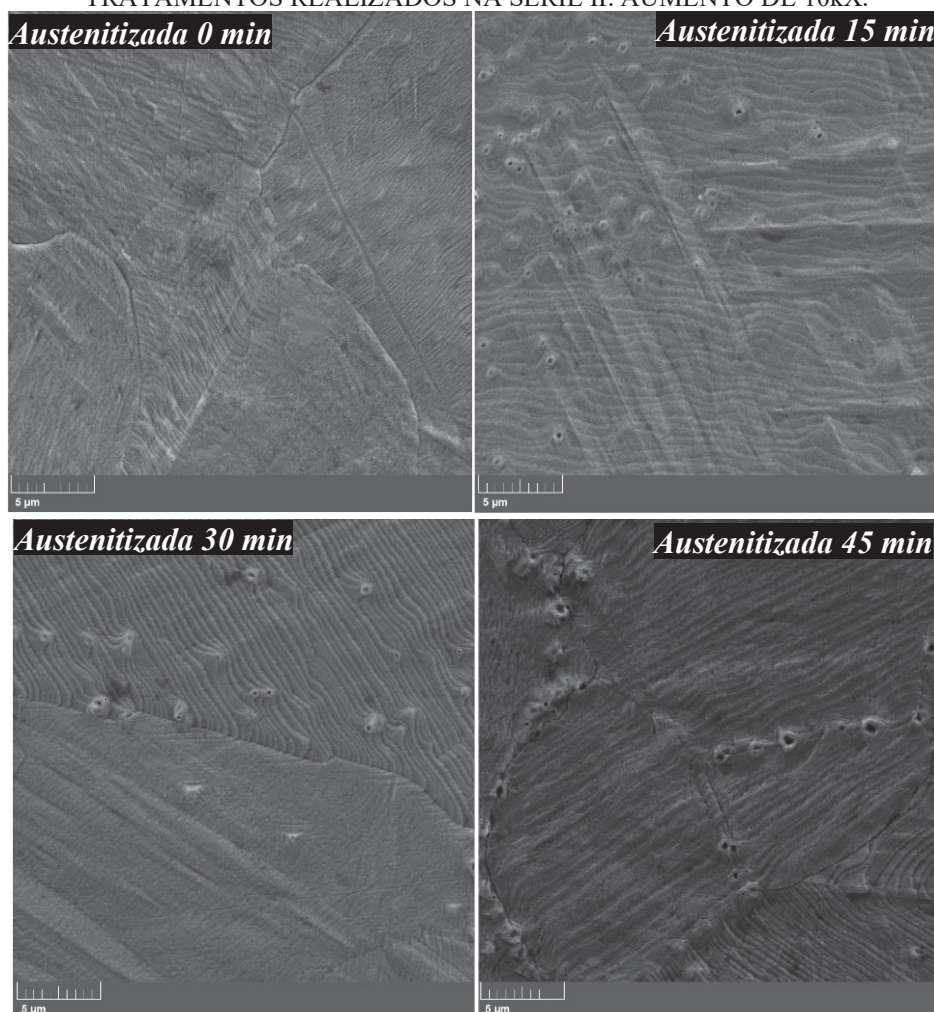
FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumento de 500X nas imagens do lado esquerdo e de 1000X no lado direito. As flechas na cor amarela indicam a presença do que parecem ser bandas de deslizamento.

A presença do que parecem ser bandas de deslizamento, indicadas por flechas na cor amarela, pode ser observada, também, na Figura 57, para todas as amostras. Além disso, ao menos para as imagens obtidas, elas parecem estar mais presentes nas superfícies das amostras austenitizadas por 30 e 45 minutos. A presença de bandas de deslizamento pode indicar que a superfície martensítica da amostra foi deformada plasticamente, devido a tensões compressivas ou trativas, que neste caso, estão relacionadas, provavelmente, à transformação de fases da austenita para a martensita ao final do tratamento.

Tanto as bandas de deslizamento quanto as cavidades podem ser observadas com mais detalhes nas micrografias da Figura 58, obtidas por MEV com uma ampliação de 10kX. Nota-se que, enquanto a superfície da amostra austenitizada por 0 minuto e temperada parece ser livre da presença de cavidades (ou apresentar uma densidade muito baixa dessas marcas), essas se tornam mais presentes para maiores tempos de austenitização, como mencionado.

FIGURA 58 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NA SÉRIE II. AUMENTO DE 10kX.



FONTE: O autor (2023).

Por fim, a rugosidade média da superfície das amostras austenitizadas por plasma e temperadas foi medida, através da mesma metodologia já citada. Estes resultados são apresentados, junto ao desvio padrão na Tabela 10, que apresenta também o aumento da rugosidade em relação à condição inicial.

TABELA 10 – RUGOSIDADE SUPERFICIAL ( $S_a$ ) PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE II.

Condição	Rugosidade superficial ( $S_a$ ) e desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	Aumento em relação à condição inicial (%)
Amostra temperada (austenitizada no forno) e revenida – condição inicial	0,017 (0,003)	-
Austenitizada por plasma (0 minuto) e temperada	0,174 (0,012)	925
Austenitizada por plasma (15 minutos) e temperada	0,193 (0,017)	1037
Austenitizada por plasma (30 minutos) e temperada	0,196 (0,011)	1053
Austenitizada por plasma (45 minutos) e temperada	0,191 (0,016)	1024

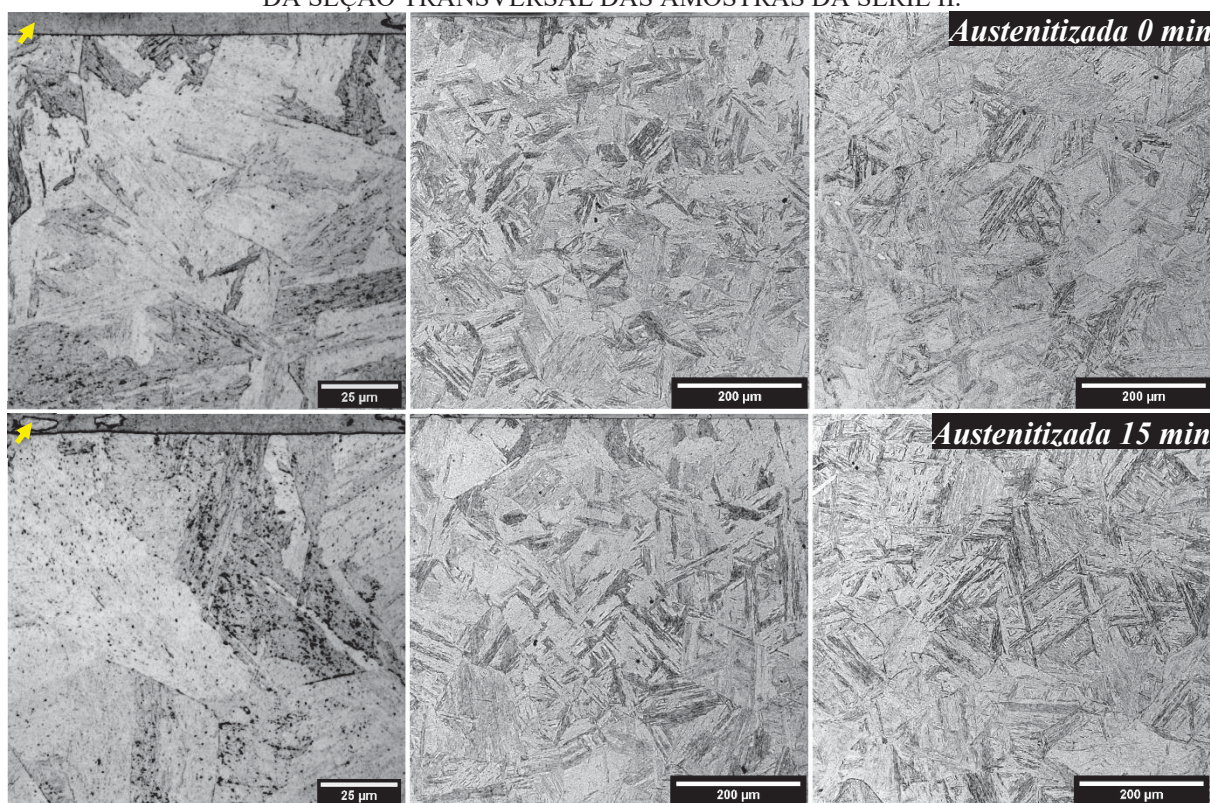
FONTE: O autor (2023).

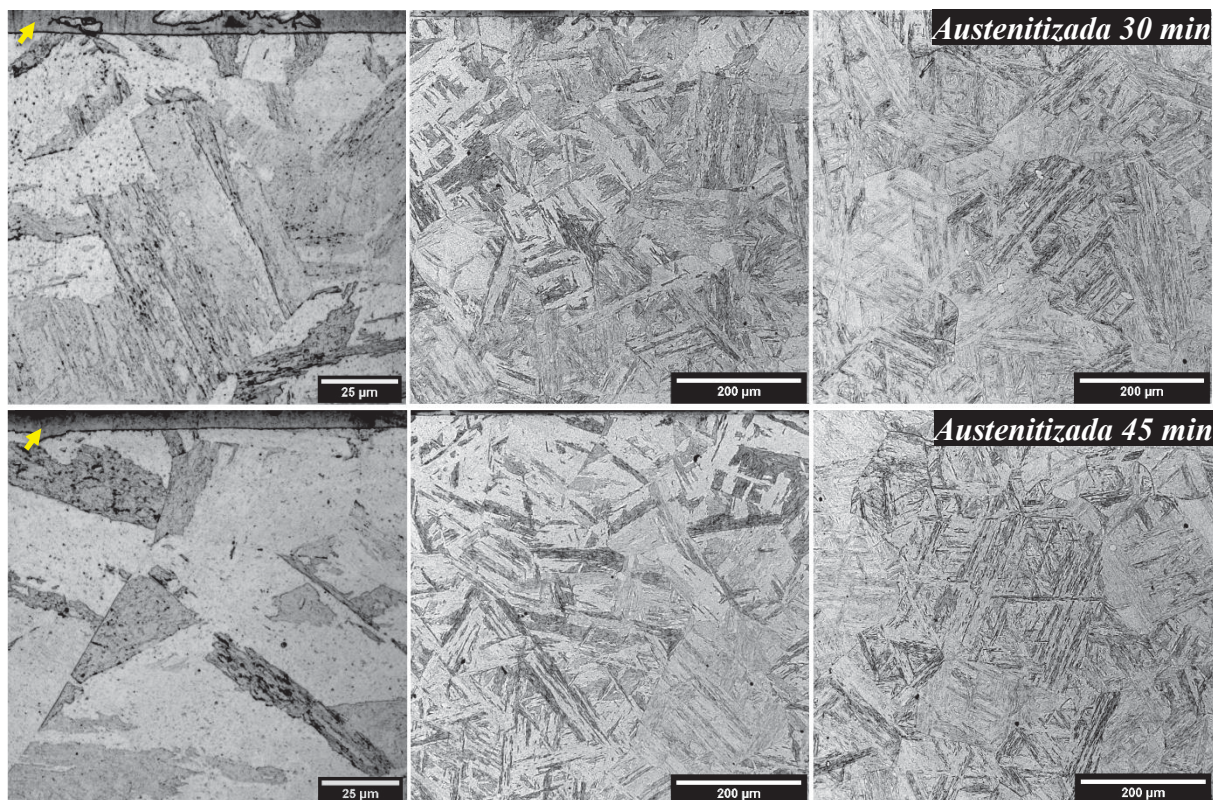
Comparando os valores obtidos, existe uma tendência (por conta do elevado desvio padrão) de que o menor aumento na rugosidade tenha sido obtido para a amostra austenitizada por 0 minuto, enquanto que valores muito similares foram obtidos para os demais períodos de austenitização.

### 5.3.2 Caracterização microestrutural da seção transversal das amostras

A Figura 59 apresenta a microestrutura obtida na seção transversal das amostras austenitizadas por diferentes períodos e temperadas. A microestrutura superficial (sob uma camada de níquel) pode ser observada nas imagens do lado esquerdo, para um aumento de 1000X, e nas imagens do centro, com um aumento de 200X. Nas imagens do lado direito, é possível observar a microestrutura referente ao núcleo. Em todos os casos, a microestrutura martensítica em forma de ripas é observada, entretanto há variações visíveis na morfologia, como já discutido anteriormente.

FIGURA 59 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DA SÉRIE II.



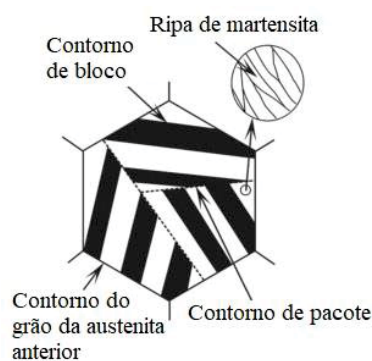


FONTE: O autor (2023).

NOTA: ampliação de 1000X (à esquerda) e 200X (no centro) para a região superficial e 200X para o núcleo (à direita). As flechas na cor amarela indicam as camadas protetivas de níquel.

Para que sejam discutidas as alterações na microestrutura martensítica, cabe, primeiramente, compreender a morfologia da martensita em forma de ripas. De acordo com Maki (2012), nesse tipo de estrutura martensítica, os grãos da austenita anterior são divididos em pacotes os quais são subdivididos em blocos. Um bloco é constituído de um grupo de ripas com a mesma orientação, e um pacote é composto por blocos, onde as ripas são paralelas entre si e possuem o mesmo plano de hábito, como mostra a representação esquemática da Figura 60. Esses blocos e pacotes tendem a se tornar mais refinados com o aumento do teor de carbono.

FIGURA 60 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MARTENSITA COM A MORFOLOGIA DE RIPAS.



FONTE: Adaptado de Maki (2012).

Nota-se, pela Figura 59, para todas as condições de tratamento, que a microestrutura da região superficial, vista com maior aumento nas imagens do lado esquerdo e na parte superior das imagens do centro, é bastante diferente daquela observada no referente núcleo. A estrutura martensítica parece ser mais grosseira na região superficial e mais refinada no núcleo, como já observado nas amostras da série i. Esse fenômeno indica que, de fato, a descarbonetação ocorreu em todos casos, mesmo que com intensidades diferentes (resultando em diferentes profundidades), como indicado pelos padrões obtidos por DRX.

Além disso, comparando-se as imagens da coluna central, ou seja, a região superficial de cada tratamento, com um aumento de 200X, observa-se também duas principais diferenças na medida em que aumenta o tempo de austenitização. A primeira delas, é que a estrutura se torna mais grosseira na média, após maiores períodos de austenitização, o que fica mais claro ao comparar a amostra austenitizada por 0 minuto e a amostra austenitizada por 45 minutos. Para esta última, a presença de regiões mais claras na microestrutura é um indício de uma estrutura mais grosseira, com menos contornos, ou seja, com menor densidade de blocos de ripas de martensita. Além disso, a região onde a microestrutura é mais grosseira avança até maiores profundidades.

A segunda diz respeito ao aparente aumento no comprimento dos blocos de ripas de martensita, para maiores tempos de austenitização, e isso pode estar relacionado ao fato de o crescimento do grão austenítico ter sido maior para períodos mais longos da etapa de austenitização, já que é isso o que se espera de um processo difusivo. Essa diferença no aparente comprimento dos blocos de ripas pode também ser observado nas micrografias da coluna da direita, referentes ao núcleo das amostras.

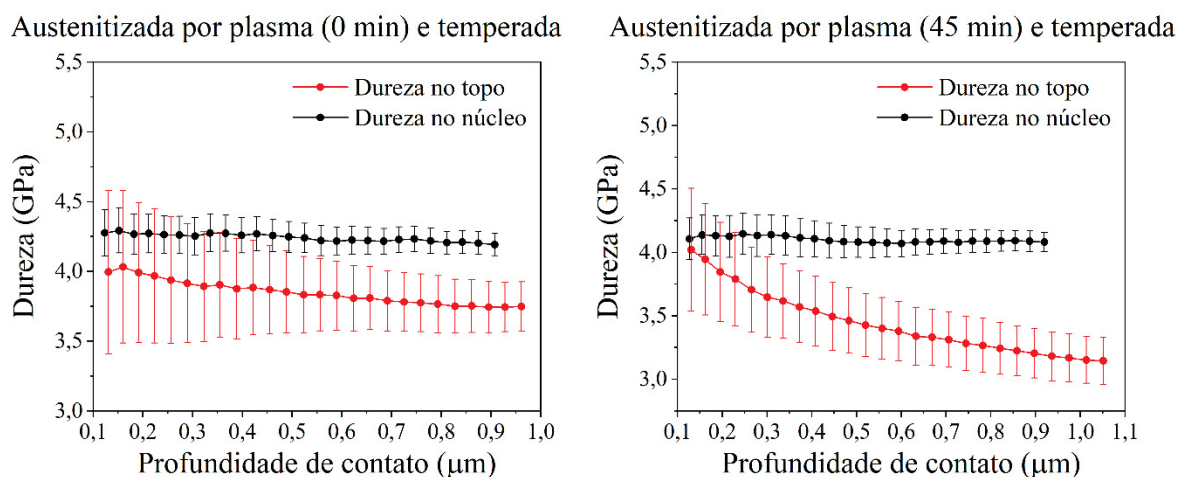
### 5.3.3 Caracterização mecânica na superfície das amostras

A dureza superficial das amostras austenitizadas por plasma e temperadas foi determinada pela técnica de nanoindentação utilizando dois diferentes métodos, o QCSM, para cargas de até 100 mN (aproximadamente 10 gf) e pelo método de medições cíclicas, onde dez ciclos de carregamento e descarregamento (10 medidas de dureza) foram executados por indentação, com cargas crescentes até o valor máximo de 2000 mN (cerca de 200 gf).

Da mesma forma que para a discussão a respeito da caracterização microestrutural na superfície das amostras (difratogramas da Figura 54), essa discussão é também iniciada pela comparação das duas condições limite, para as quais se esperam a menor descarbonetação (austenitizada por 0 minuto e temperada) e a maior descarbonetação (austenitizada por 45

minutos e temperada), em relação ao referente núcleo martensítico não alterado quimicamente pelo tratamento. Assim, Figura 61 apresenta as medidas de dureza, obtidas pela técnica de nanoindentação pelo método QCSM, para a superfície e o núcleo dessas duas amostras.

FIGURA 61 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA PELOS TEMPOS DE 0 E 45 MINUTOS E TEMPERADAS.



FONTE: O autor (2023).

Primeiramente, nas curvas de dureza referentes à superfície e ao núcleo, valores de dureza para profundidades de contato muito pequenas (inferiores a  $0,1 \mu\text{m}$ ) foram desconsiderados, como explicado anteriormente na seção 5.2.5. Além disso, para as medidas realizadas no núcleo, como esperado, os valores são muito similares para as duas amostras, uma vez que a dureza martensítica depende do teor de carbono.

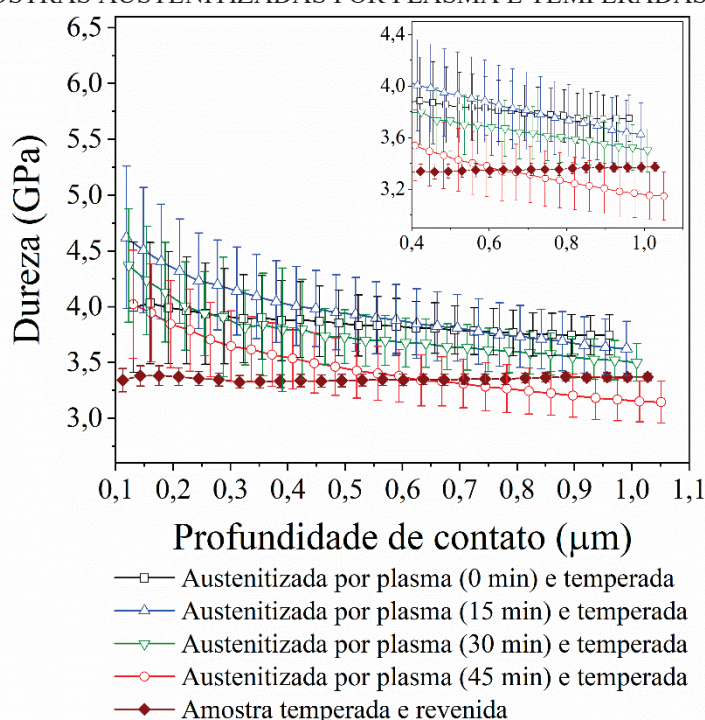
Chama a atenção, no entanto, o comportamento das curvas de dureza para a superfície das amostras, onde existe um perfil decrescente para o qual as durezas são reduzidas à medida em que a profundidade de contato aumenta, indicando que a superfície pode ser mais dura do que a região abaixo dela. Em todo caso, comparando os valores aproximados máximo e mínimo em cada caso, fica evidente que o efeito de perda de dureza decorrente do processo de descarbonetação foi mais intenso na amostra austenitizada por mais tempo. Isso faz sentido dado ao fato de que esta ficou mais tempo sujeita ao efeito descarbonetante superficial, tanto pela ação da atmosfera rica em  $\text{H}_2$  quanto pelo arrancamento de átomos de carbono através processo de *sputtering*. Somando-se a isso, houve mais tempo, à alta temperatura, para que os átomos de carbono pudessem se difundir no sentido da superfície da amostra, aumentando, provavelmente a profundidade da descarbonetação, o que será discutido quando da apresentação dos perfis de dureza.



É importante ressaltar que esses resultados, mesmo sofrendo interferência de uma região mais extensa do que a profundidade máxima de contato (de cerca de 1  $\mu\text{m}$ ), correspondem ainda a uma região muito superficial do material. Assim, a queda de dureza menos acentuada indica, que na superfície, a amostra austenitizada pelo menor tempo, sofreu menor descarbonetação, o que faz sentido e se explica pelo motivo inverso ao exposto no parágrafo anterior para a maior descarbonetação da amostra austenitizada por 45 minutos e temperada.

A Figura 62 apresenta as curvas dos valores de dureza, obtidos pelo método QCSM, para todas as amostras da série ii, bem como da amostra temperada revenida (do mesmo lote) para referência. Um destaque na figura apresenta o final das curvas de dureza a partir da profundidade de contato de 0,4  $\mu\text{m}$ .

FIGURA 62 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA A SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA E TEMPERADAS DA SÉRIE II.



Primeiramente, para todas as amostras da série ii, foi obtido o mesmo perfil decrescente dureza, indicando que existe uma superfície mais dura do que a região abaixo dela. Talvez esse comportamento esteja relacionado à presença de tensões residuais, que podem ter sido impostas em decorrência do tratamento térmico de têmpera. A presença de bandas de deslizamento na superfície martensítica das amostras austenitizadas por plasma e temperadas indica que a superfície pode ter sido deformada plasticamente, em função dessas tensões. Outra

hipótese diz respeito ao próprio processo de descarbonetação. Sugere-se que a taxa em que os átomos de carbono chegavam, do interior para a superfície da amostra, por difusão (devido aos diferentes potenciais químicos entre a atmosfera descarbonetante e a amostra) era maior do que a taxa em que os átomos pudessem deixar a superfície, tanto através da combinação desses átomos de carbono com espécies ativas de hidrogênio na superfície da amostra (formando espécies do tipo  $\text{CH}_3$ ), quanto pelo arrancamento de átomos individuais pelo processo de *sputtering*, aumentando a concentração de átomos de carbono nessa região, o que poderia explicar os picos de austenita (neste caso retida pela maior concentração de C) observados somente para a superfície da amostra.

De forma a facilitar a compreensão das curvas e a comparação dos resultados, a Tabela 11 apresenta as medidas referentes aos valores máximos de dureza medidos na superfície (e o erro atrelado à medida) de cada amostra austenitizada por plasma e temperada, e os valores médios, acompanhados do desvio padrão, referentes à superfície e ao núcleo (somente para os tempos de austenitização de 0 e 45 minutos) obtidos em profundidades de contato superiores a  $0,4 \mu\text{m}$ . São apresentados também os valores da dureza média da amostra temperada e revenida.

TABELA 11 – VALORES DE DUREZA MEDIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NA SUPERFÍCIE E NO NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE II.

Condição	Dureza máxima na superfície (GPa)	Dureza média na superfície (GPa)	Dureza média no núcleo (GPa)
Amostra temperada e revenida – condição inicial	-	3,35 (0,01)	-
Austenitizada por plasma (0 minuto) e temperada	4,03 (0,55)	3,80 (0,05)	4,23 (0,02)
Austenitizada por plasma (15 minutos) e temperada	4,62 (0,64)	3,81 (0,12)	-
Austenitizada por plasma (30 minutos) e temperada	4,37 (0,51)	3,63 (0,08)	-
Austenitizada por plasma (45 minutos) e temperada	4,02 (0,48)	3,31 (0,12)	4,09 (0,01)

FONTE: O autor (2023).

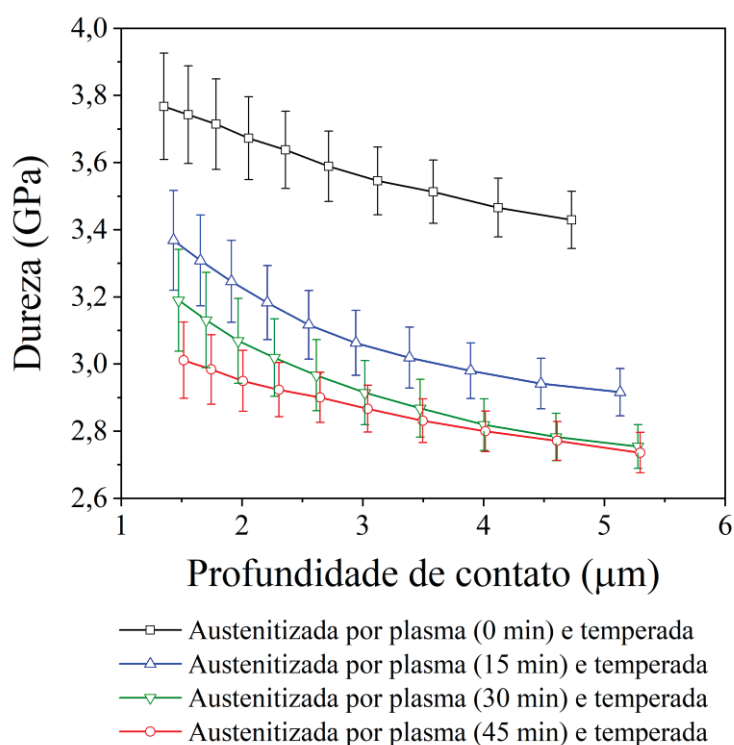
Quanto aos valores de dureza máxima, não parece haver uma relação de tendência relacionada aos fenômenos discutidos, o que é devido, também, ao grande erro atrelado a essas medidas. Entretanto, para as regiões de maior profundidade de dureza, observa-se que o valor médio de dureza mínimo foi obtido para amostra austenitizada pelo maior tempo, o que faz sentido frente ao que já foi discutido. Neste sentido, o valor médio de dureza imediatamente maior foi obtido para a amostra austenitizada pelo período de 30 minutos e temperada, o que também está dentro do esperado. Já as amostras austenitizadas por 0 e 15 minutos obtiveram valores de dureza muito parecidos. No entanto, para o caso da amostra austenitizada por 15

minutos, esse valor sofre influência ainda do perfil da curva de dureza, para o qual a maior dureza máxima foi obtida, ou seja, a curva apresenta um declive mais acentuado. Observa-se, assim, pelo destaque da Figura 62, que ao final da curva, os valores de dureza dessa amostra já são inferiores ao obtidos para a amostra austenitizada por 0 minuto e temperada, indicando que a amostra austenitizada pelo menor tempo é aquela que foi menos afetada pela descarbonetação, e por isso, foi a que sofreu o menor amolecimento.

Além disso, a dureza média para profundidades maiores do que  $0,4 \mu\text{m}$  medida na superfície, é inferior àquela obtida para o núcleo, indicando que as superfícies descarbonetadas são, de fato, mais moles do que o núcleo inalterado quimicamente, o que está de acordo com o que foi discutido até aqui. Neste caso, considera-se que os demais valores de dureza média no núcleo que não foram medidos (para as amostras austenitizadas por 15 e 30 minutos) sejam semelhantes aos apresentados, o que é bastante razoável.

A Figura 63 apresenta as medidas de dureza obtidas pelo método de medições cíclicas. Já que a carga máxima utilizada, de 2000 mN, foi consideravelmente maior do que a aplicada no método QCSM, esses resultados estão associados a uma região mais profunda da amostra. Novamente, para todos os casos, as curvas apresentam um perfil decrescente de valores de dureza, indicando uma superfície com dureza maior que a região abaixo dela.

FIGURA 63 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO DE MEDIÇÕES CÍCLICAS PARA A SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA E TEMPERADAS DA SÉRIE II.



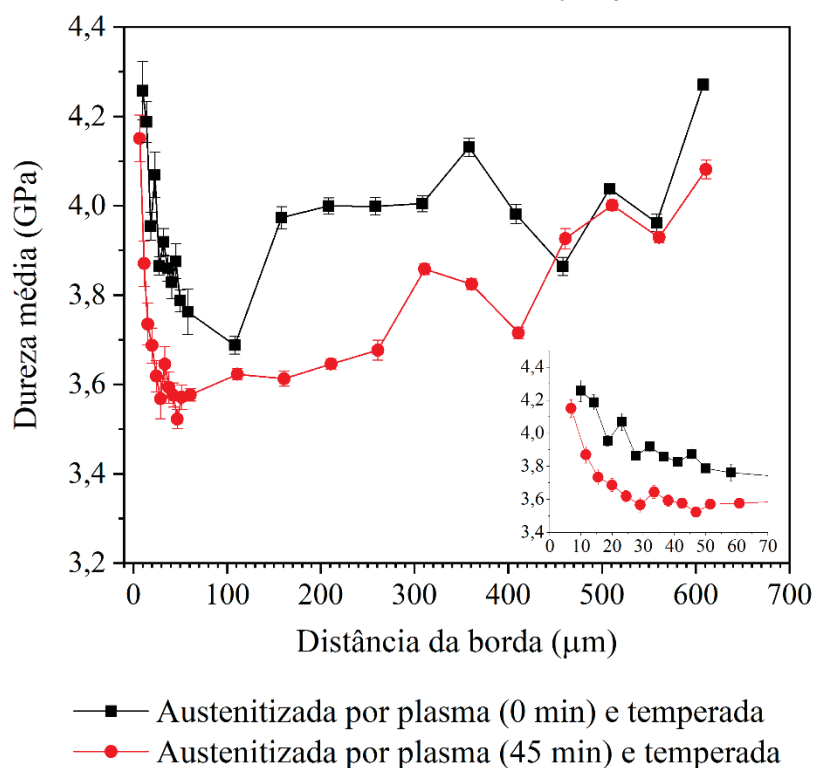
FONTE: O autor (2023).

Além disso, esses resultados estão de acordo com o que foi discutido até aqui, já que maiores tempos de austenitização implicaram na descarbonetação superficial mais intensa e também profunda a partir da superfície das amostras, resultando em maior perda de dureza. É importante notar que, enquanto as demais amostras apresentam curvas com valores de dureza mais próximos, a amostra austenitizada por 0 minuto e temperada foi a menos afetada, já que foi submetida por menos tempo, tanto à atmosfera rica em  $H_2$ , quanto ao processo de *sputtering* decorrente do alto  $T_{on}$ . Além disso, o tempo foi menor para que ocorresse a difusão de átomos de carbono, impedindo que a descarbonetação fosse tão profunda quanto nas outras amostras.

É possível observar também, que para os tempos de austenitização de 15 e 30 minutos, os valores praticamente iguais obtidos para o final de ambas as curvas de dureza, podem indicar que se chegou ao limite para a descarbonetação superficial das amostras.

#### 5.3.4 Caracterização mecânica na seção transversal das amostras

FIGURA 64 – PERFIS DE DUREZA OBTIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO PARA AS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA POR 0 E 45 MINUTOS E TEMPERADAS.



FONTE: O autor (2023).

Os perfis de dureza realizados com carga de 20 mN (cerca de 2 gf) foram obtidos, pela técnica de nanoindentação, para as duas condições limite da série ii, ou seja, para as amostras

austenitizadas por 0 e 45 minutos e temperadas. Novamente, algumas medidas, referentes à região mais externa, tiveram de ser descartadas devido ao arredondamento de borda. Os resultados obtidos para esta etapa de caracterização são apresentados na Figura 64.

De forma a facilitar a discussão a respeito dos perfis de dureza, um resumo dos resultados para as duas condições de tratamento pode ser observado na Tabela 12, que apresenta a dureza mínima e o desvio padrão obtidos para o perfil de dureza, e a distância da borda onde essa dureza mínima foi registrada, bem como a distância máxima em relação à borda onde durezas menores ou iguais a 3,7 GPa foram obtidas.

TABELA 12 – RESUMO DE DADOS COLETADOS DOS PERFIS DE DUREZA PARA AS AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR PLASMA PELOS TEMPOS DE 0 E 45 MINUTOS E TEMPERADAS.

Condição	Dureza mínima (GPa)	Distância da borda da dureza mínima ( $\mu\text{m}$ )	Máxima distância da borda com dureza $\leq 3,7$ GPa ( $\mu\text{m}$ )
Austenitizada por plasma (45 minutos) e temperada	3,52 (0,02)	47	261
Austenitizada por plasma (0 minuto) e temperada	3,69 (0,02)	108	108

FONTE: O autor (2023).

O primeiro resultado a ser discutido é que, de fato, existe uma superfície de maior dureza (região de dureza máxima nas curvas, próxima à superfície) sobre uma região mais mole (região de dureza mínima nas curvas), mesmo para estes tratamentos onde não houve adição de carbono, o que já havia sido indicado pelas curvas de dureza obtidas na superfície das amostras da série ii. Essa superfície endurecida gera perfis de dureza semelhantes aos obtidos na série i, onde primeiro a dureza decresce no sentido do interior da amostra até um valor mínimo, e depois cresce novamente no sentido do núcleo. Destaca-se também, que as durezas mais próximas à superfície parecem muito similares às aquelas obtidas para a região mais interna da amostra, e que seriam similares à dureza do núcleo, o que foi observado nos perfis da série i.

Como discutido, esse endurecimento seria decorrente ou da imposição de tensões residuais e da deformação plástica na superfície das amostras (indicadas pelas bandas de deslizamento), ou pelo aumento da concentração de átomos de carbono mais próximos da superfície devido à diferença entre taxa que os átomos de carbono chegam à superfície (desde o interior da amostra) e que estes átomos conseguem deixar a superfície.

Nas três regiões de interesse citadas (dureza decrescente, mínimo de dureza, e dureza crescente até o núcleo), os valores de dureza da amostra austenitizada por 0 minuto foram superiores aos da amostra austenitizada pelo maior período. Isso se deve ao fato da

descarbonetação ter sido menos severa no primeiro caso. Neste sentido, mesmo sendo difícil definir uma profundidade exata devido à variação dos valores de dureza ao longo dos perfis (comportamento que pode ser decorrente do processo de descarbonetação), pode-se observar uma região descarbonetada menos profunda para a amostra austenitizada por 0 minuto, da ordem de 150 a 160  $\mu\text{m}$ . Em contrapartida, foi observada uma extensa região descarbonetada para a amostra austenitizada por 45 minutos, da ordem de 400  $\mu\text{m}$ .

O fato da profundidade máxima com dureza igual ou menor a 3,7 GPa (que na prática é uma maneira de quantificar a profundidade amolecida), ter sido menor para a amostra austenitizada pelo menor tempo, comprova o que já havia sido discutido anteriormente: sendo a difusão um processo dependente do tempo, o período para que os átomos de carbono pudessem se mover no sentido da superfície da amostra foi menor. Conseqüentemente, uma menor profundidade descarbonetada foi obtida, tendo o oposto ocorrido para amostra austenitizada por 45 minutos.

Nesta seção pôde ser comprovado que o efeito do amolecimento do substrato estava associado, de fato, à etapa de austenitização das amostras. Ficou comprovado, também, através dos experimentos de têmpera após a austenitização por plasma por diferentes períodos, que o efeito do amolecimento era consequência da descarbonetação das amostras.

Sendo a descarbonetação um fenômeno dependente do processo de difusão, e tendo sido mantida fixa a temperatura e demais parâmetros de processo (mistura e fluxo de mistura gasosa) a variável tempo foi decisiva para que a descarbonetação fosse mais ou menos profunda, como discutido neste trabalho. Neste sentido, propôs-se aqui, que uma combinação de fatores contribuiu para a descarbonetação: o arrancamento de átomos de carbono pelo processo de *sputtering*, associado à presença de uma atmosfera rica em  $\text{H}_2$ , e sabidamente descarbonetante, favoreceram o empobrecimento constante de carbono na camada mais externa da superfície ao longo da interação plasma-superfície. Esse gradiente de concentração entre a própria atmosfera descarbonetante e a superfície da amostra foi a força motriz para que átomos de carbono pudessem se difundir, empobrecendo a superfície da amostra neste elemento.

Os resultados dessa descarbonetação puderam ser observados tanto em função da diferente microestrutura martensítica (mais grosseira) obtida nas regiões empobrecidas de carbono, bem como na redução da dureza obtida na superfície e na seção transversal das amostras.

O tempo inicial de austenitização, de 45 minutos, usado nas séries i e no tratamento inicial da série ii (Apêndice A), foi o mesmo utilizado por Toscano (2019) nos tratamentos de nitreção no campo da austenita metaestável realizados naquele trabalho. Esse período havia

sido escolhido para que fosse garantida a completa austenitização da amostra, sendo que naquele momento, não se sabia dos efeitos da descarbonetação. Neste trabalho, como visto, diferentes tempos de austenitização foram testados, e como observado pelas análises de DRX realizados no núcleo, pelas microestruturas e pelos valores de dureza obtidos para a mesma região, é possível concluir que, independentemente do tempo de austenitização aqui utilizado, a amostra foi completamente austenitizada, o que faz sentido, já que a temperatura de austenitização era medida no núcleo, e as amostras foram austenitizadas a 1050 °C (limite superior, considerando a faixa de austenitização recomendada para o aço, como discutido na revisão de literatura deste trabalho). Além disso, o fato de que camadas de austenita foram obtidas para os tempos de 0 e 45 minutos comprovam também que a amostra estava austenitizada no momento dos tratamentos termoquímicos. Isso será observado na próxima seção.

Por fim, mesmo com a descarbonetação superficial do material, que deveria resultar em perfis de dureza crescentes no sentido do núcleo (ao menos isso era o esperado), foi constatado para estes tratamentos, uma região mais externa da superfície das amostras com valores de dureza semelhante aos do núcleo (acima de uma região amolecida). Estes valores foram aparentemente maiores para a amostra austenitizada por 0 minuto (possivelmente pela descarbonetação menos intensa), como mostram os resultados dos perfis de dureza. Não se sabe o que ocasionou este fenômeno, entretanto, foram propostas as hipóteses discutidas.

A próxima seção trata, então, da realização de tratamentos de cementação sobre substratos mais ou menos empobrecidos de carbono, o que foi obtido através da aplicação de diferentes tempos de austenitização para as amostras, como mostraram os resultados da série ii.

#### 5.4 SÉRIE III – ESTUDO DO EFEITO DA CEMENTAÇÃO POR PLASMA NO CAMPO DA AUSTENITA METAESTÁVEL PARA AMOSTRAS AUSTENITIZADAS POR DIFERENTES TEMPOS

Dois tratamentos de cementação por plasma no campo da austenita metaestável foram realizados na série iii. Em ambos os tratamentos, as amostras foram austenitizadas por plasma a temperatura de 1050 °C, nas mesmas condições de mistura gasosa (80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar) e fluxo de mistura gasosa (300 sccm). Entretanto, o tempo de austenitização foi de 45 minutos para a primeira amostra e de 0 minuto para a segunda. Após serem austenitizadas, as amostras foram resfriadas sob plasma e cementadas nas mesmas condições de mistura gasosa (80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar contendo 0,1% de CH<sub>4</sub>), fluxo de mistura gasosa (300 sccm), tempo (4 horas) e temperatura (400 °C). Assim, dois tratamentos iguais de cementação por plasma (CPP) foram realizados sobre substratos diferentes, tendo o primeiro (austenitizado por 45 minutos) sofrido um processo de decarbonetação mais intenso na etapa de austenitização, como mostraram os resultados da série ii. Além disso, este primeiro tratamento é o mesmo já realizado na série i (referido no momento como realizado nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm), entretanto para um diferente lote do aço CA-6NM, e por isso foi aqui refeito.

Como mencionado, essa condição de cementação foi escolhida por ter resultado na menor presença de fuligem na superfície, e mesmo assim ter resultado em uma camada de austenita expandida/estabilizada por carbono.

##### 5.4.1 Formação de fuligem na superfície das amostras

FIGURA 65 – PRESENÇA DE FULIGEM NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DA SÉRIE III.



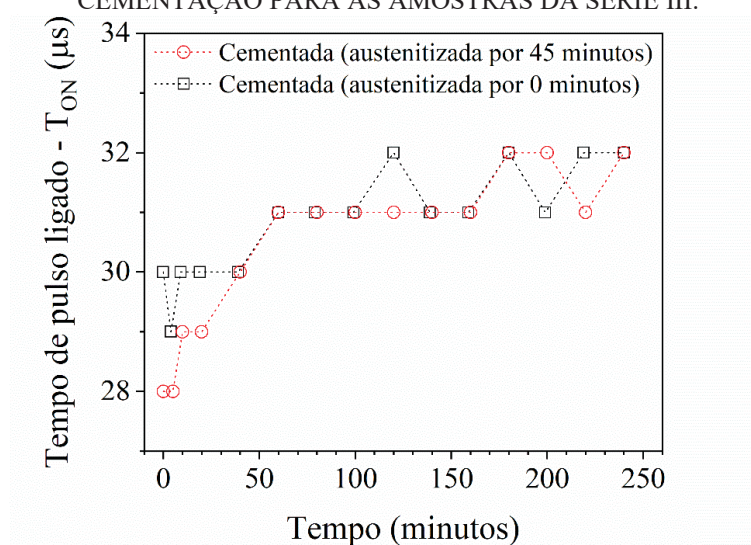
FONTE: O autor (2023).

Como observado para os tratamentos da série i, a formação de fuligem ocorreu, também, para os tratamentos desta série, e a superfície das amostras são apresentadas na Figura



65. Sendo essa uma etapa de caracterização qualitativa, não foi notada diferença significativa na presença de fuligem na superfície das amostras. Isso está de acordo com a variação do  $T_{on}$  ao longo da etapa de cementação dos tratamentos, que foi muito semelhante, como mostra a Figura 66. Essa semelhança entre este parâmetro é também evidenciada pela Tabela 13, que apresenta a média do  $T_{on}$  para os 120 minutos finais do tratamento de cementação.

FIGURA 66 – VARIACÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO ( $T_{on}$ ) AO LONGO DA ETAPA DE CEMENTAÇÃO PARA AS AMOSTRAS DA SÉRIE III.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 13 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DO  $T_{on}$  NOS 120 MINUTOS FINAIS DA ETAPA DE CEMENTAÇÃO PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE III.

Condição do tratamento	Tempo de pulso ligado ( $T_{on}$ )
Cementada (austenitizada por 45 minutos)	31,4 (0,5)
Cementada (austenitizada por 0 minuto)	31,6 (0,5)

FONTE: O autor (2023).

Como discutido em relação aos tratamentos da série i, o valor do  $T_{on}$  deveria ser aumentado à medida em que a fuligem era formada na superfície da amostra para que a temperatura de tratamento fosse mantida, uma vez que a fuligem atua no sentido de isolar a amostra da descarga. Na média, maiores valores de  $T_{on}$  foram usados nos tratamentos onde a formação de fuligem foi mais evidente. Como nos tratamentos da série iii a formação de fuligem foi semelhante em ambos os tratamentos, o comportamento do tempo de pulso ligado em função do tempo de cementação também foi similar.

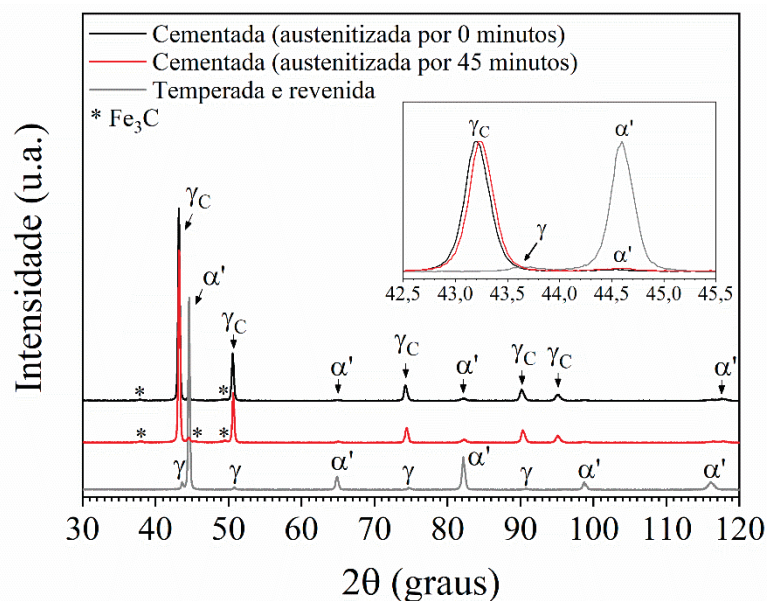
Em princípio, poderia se esperar uma menor formação de fuligem para a amostra com o menor teor de carbono superficial (ou seja, a amostra mais descarbonetada). Isso estaria relacionado ao gradiente de concentração de carbono. De acordo com Malfatti (2020), o gradiente entre os potenciais químicos de carbono no reator (resultantes da atmosfera, da

pressão, do  $T_{on}$  e da tensão) e na superfície da amostra, geram a força motriz para o processo de cementação. Neste sentido, o autor observou maior formação de fuligem em amostras mais ricas em carbono. Tendo em vista que, neste trabalho, as condições de tratamento eram as mesmas em ambos os casos, o gradiente de concentração gerado seria maior para a amostra mais descarbonetada, aumentando o fluxo de carbono e reduzindo a quantidade de fuligem.

Talvez essa variação na formação de fuligem não tenha sido observada pela diferença do teor de carbono na superfície das amostras não ser suficientemente grande (lembrando que o teor de C do aço utilizado já é bastante baixo), seja por ambas estarem descarbonetadas (apesar deste processo ter sido mais intenso na amostra austenitizada por mais tempo), ou por ambas terem na superfície, um aumento na concentração de átomos de carbono, como foi suposto nos tratamentos da série ii.

#### 5.4.2 Caracterização microestrutural da superfície das amostras

FIGURA 67 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS CEMENTADAS APÓS SEREM AUSTENITIZADAS PELOS TEMPOS DE 0 E 45 MINUTOS.



FONTE: O autor (2023).

A Figura 67 apresenta os padrões obtidos por DRX para ambos os tratamentos, além da amostra na condição inicial (temperada e revenida). Como observado na série i, os difratogramas das amostras cementadas apontam para a formação de uma camada de austenita expandida/estabilizada por carbono na superfície das mesmas. Isso é evidenciado pelo aumento na intensidade dos picos de austenita, que é acompanhado pela redução na intensidade dos picos

da martensita. Além disso, os picos da austenita são deslocados para menores valores de  $2\theta$ , devido a expansão da rede pelo carbono.

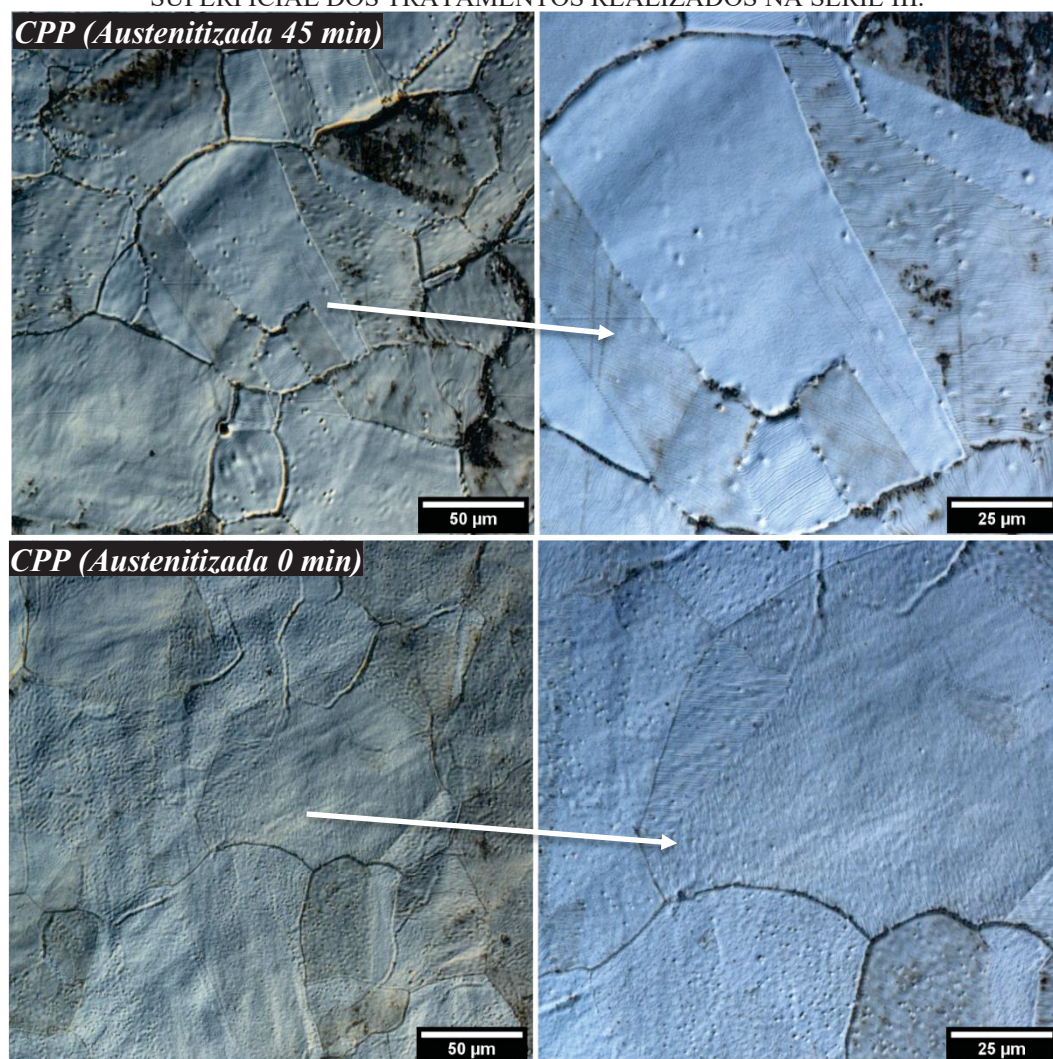
Ao comparar os difratogramas para as duas diferentes condições de tratamento (em função do tempo de austenitização), observa-se que os padrões obtidos foram muito parecidos para as duas amostras. Há uma pequena diferença, uma vez que o pico da austenita referente ao plano cristalográfico (111) está um pouco mais deslocado para a amostra austenitizada por 0 minuto e cementada (como mostra o destaque na figura), indicando que o teor de carbono na camada austenítica seja um pouco maior para este caso.

De qualquer forma, estes resultados indicam que o teor de carbono que enriqueceu a superfície das amostras era muito parecido, o que faz sentido sendo que a etapa de cementação para ambos os tratamentos era igual. Além disso, é possível que a diferença no teor de carbono na região mais externa da superfície de ambos os substratos descarbonetados (após a etapa de austenitização) não era tão diferente, como discutido.

A Figura 68 apresenta a microestrutura superficial para os dois tratamentos da série iii, onde as imagens do lado esquerdo estão ampliadas 500X e as do lado direito, 1000X. Como já indicado pelos difratogramas obtidos por DRX, a superfície austenítica permaneceu estável ao final do tratamento em ambos os casos, o que é evidenciado pela microestrutura observada nas micrografias.

A comparação das superfícies obtidas mostra que, apesar de haverem marcas possivelmente decorrentes do processo de *sputtering* em ambos os casos, a amostra cementada após o período de austenitização mais longo aparenta ter na superfície uma maior presença de cavidades. Estes resultados estão de acordo com o que foi observado para os tratamentos da série ii, onde maiores tempos de austenitização resultaram em superfícies martensíticas com mais marcas, aparentemente mais afetadas pelo processo de *sputtering*. Tanto nestes resultados, quanto naqueles da série ii, acredita-se que isso foi devido ao maior tempo de interação entre a descarga e a superfície da amostra, ou seja, a amostra ficou por mais tempo sujeita ao bombardeamento pelas espécies do plasma, ressaltando-se ainda que os valores de tempo de pulso ligado na etapa de austenitização são elevados.

FIGURA 68 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS REALIZADOS NA SÉRIE III.

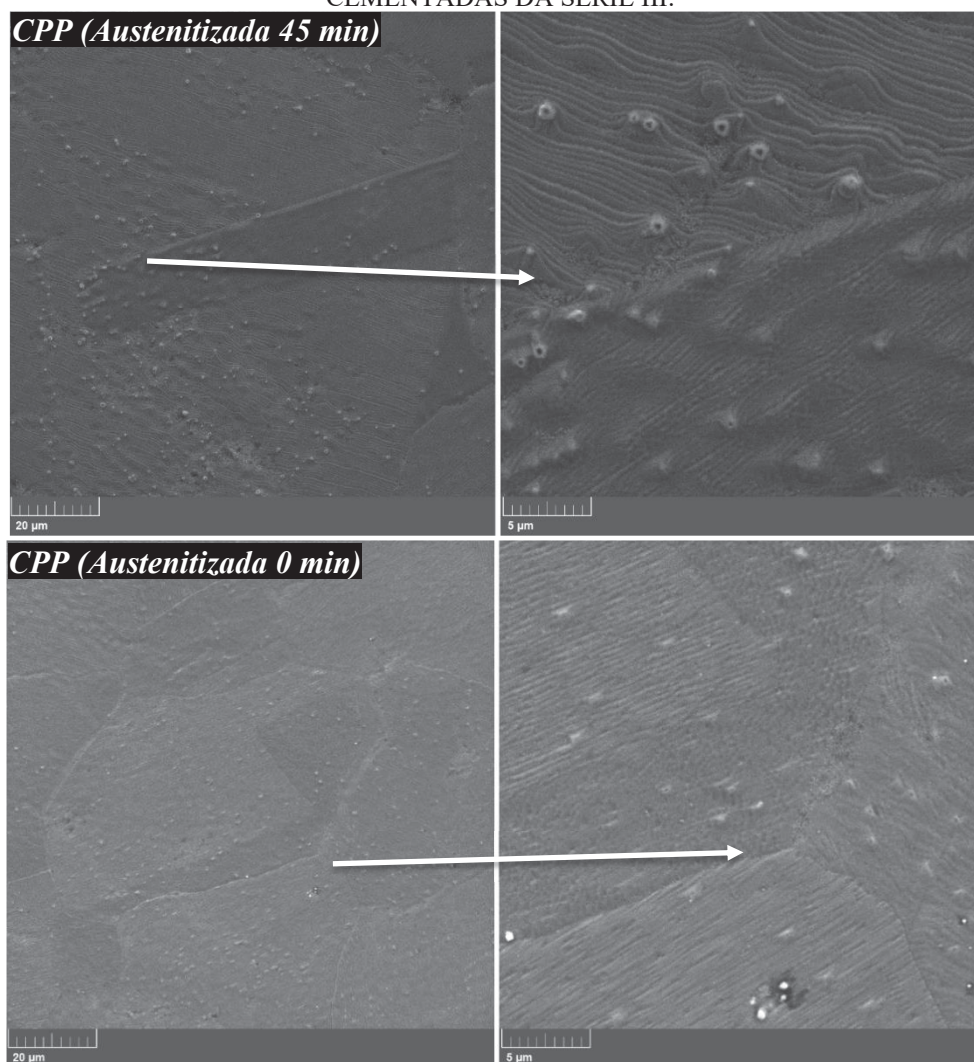


FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumento de 500X nas imagens do lado esquerdo e de 1000X no lado direito.

Novamente, a presença de bandas de deslizamento é visível na superfície de ambas as amostras, sendo mais evidentes para a amostra austenitizada pelo maior tempo e cementada. Tanto as cavidades quanto as bandas de deslizamento podem ser observadas mais claramente nas imagens obtidas por MEV da Figura 69, para os aumentos de 2,5kX (no lado esquerdo) e 10kX (no lado direito). Nestas imagens, é possível observar a presença de cavidades em ambas as amostras. Entretanto, elas aparecem em maior densidade e parecem ser maiores para a amostra austenitizada por 45 minutos, evidenciando que a formação das mesmas depende do tempo de interação entre o plasma e a superfície das amostras na etapa de austenitização. Essas cavidades foram mostradas em diversas imagens até aqui, e mesmo estando presentes em outras regiões da superfície, parece haver uma prevalência nos contornos dos grãos austeníticos.

FIGURA 69 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS CEMENTADAS DA SÉRIE III.



FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumentos de 2,5kX (lado esquerdo) e 10kX (lado direito).

Na seção 5.2.2.1, duas hipóteses foram descritas para explicar a formação dessas cavidades, sendo elas pela coalescência de vazios que podem ter sua presença aumentada em decorrência da descarga, ou pela pressão exercida por bolhas de hidrogênio molecular que podem romper as ligações atômicas gerando essas cavidades. Uma hipótese, aplicável à ambos os motivos, é que tais cavidades se formem nos contornos, já que em suas proximidades os átomos estão ligados mais fracamente, como discutido, o que pode favorecer tanto a maior formação de vazios pelo processo de *sputtering* (devido ao arrancamento de átomos), quanto o rompimento de ligações geradas pelas bolhas de H<sub>2</sub>.

Por fim, as medidas de rugosidade das amostras da série iii parecem seguir a mesma tendência dos resultados obtidos na série ii, onde o menor aumento foi observado na amostra austenitizada por plasma por 0 minuto e temperada, já que, neste caso a menor rugosidade foi

obtida para a amostra austenitizada, também, por 0 minuto. Os resultados referentes à rugosidade superficial são apresentados na Tabela 14.

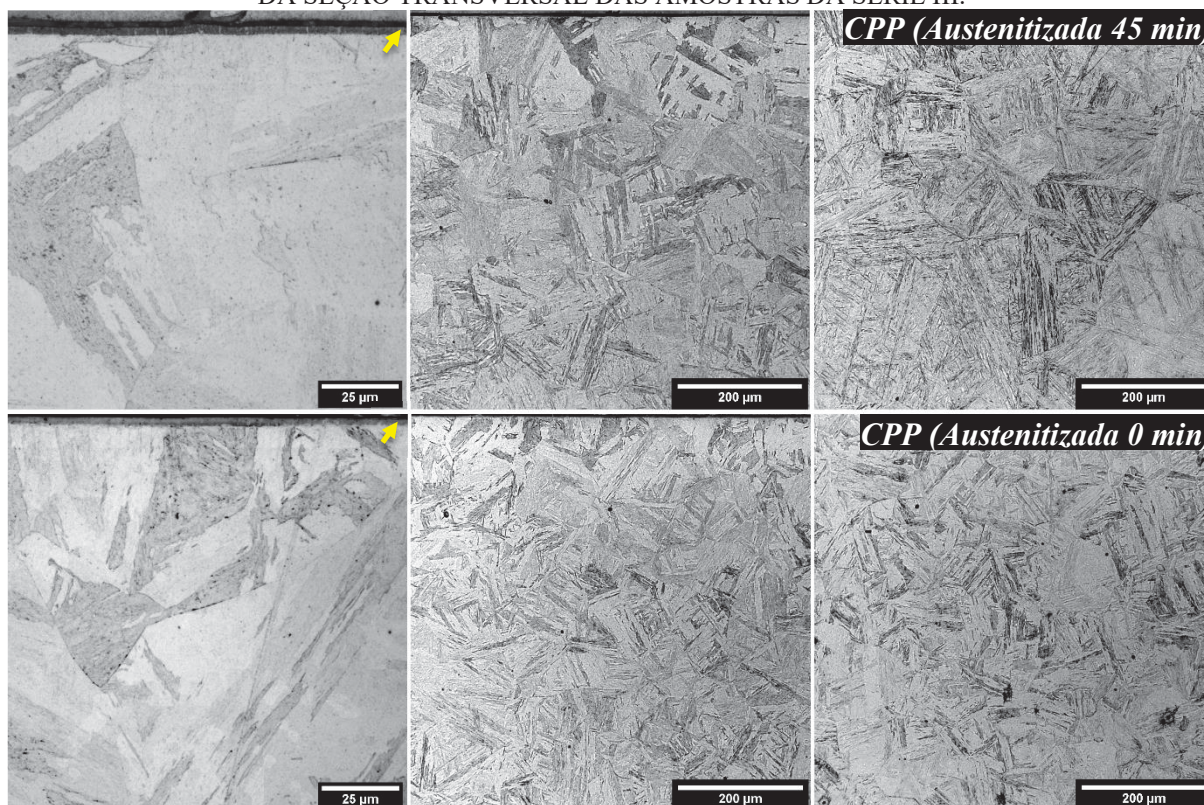
TABELA 14 – RUGOSIDADE SUPERFICIAL ( $S_a$ ) PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE III.

Condição	Rugosidade superficial ( $S_a$ ) e desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	Aumento em relação à condição inicial (%)
Amostra temperada (austenitizada no forno) e revenida – condição inicial	0,017 (0,003)	-
Cementada (austenitizada por 45 minutos)	0,180 (0,014)	960
Cementada (austenitizada por 0 minuto)	0,152 (0,011)	794

FONTE: O autor (2023).

#### 5.4.3 Caracterização microestrutural da seção transversal das amostras

FIGURA 70 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DA SÉRIE III.



FONTE: O autor (2023).

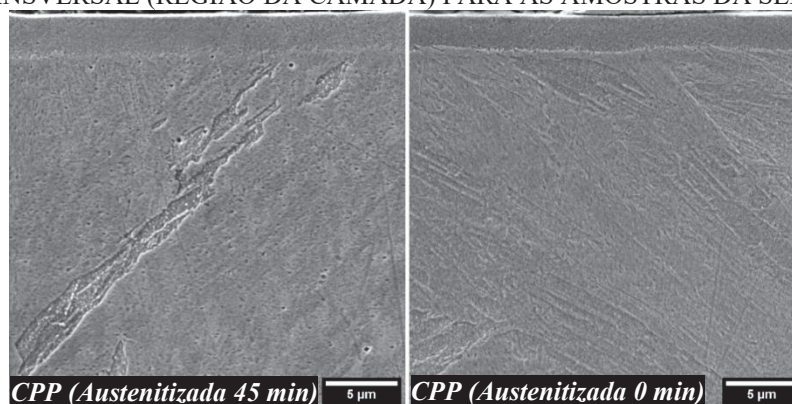
NOTA: ampliação de 1000x (à esquerda) e 200x (no centro) para a região superficial e 200x para o núcleo (à direita). As flechas na cor amarela indicam as camadas de austenita expandida por carbono.

A microestrutura da seção transversal para os tratamentos de cementação por plasma com diferentes tempos de austenitização da série iii são apresentados na Figura 70. Nas imagens da esquerda e do centro, ampliadas 1000X e 200X, respectivamente, é apresentada a região mais superficial da amostra, onde se localiza a camada austenítica. Nas imagens da direita, o núcleo das amostras pode ser observado, sob um aumento de 200X.

Como discutido para as amostras da série ii, é possível observar nas imagens, que a microestrutura martensítica em forma de ripas é mais grosseira, ou seja, mais pobre em carbono, na região mais próxima à superfície do que aquela obtida no núcleo. Essa diferença fica mais clara observando as imagens da esquerda, com maiores aumentos, bem como a parte superior das imagens do centro. Essa microestrutura mais grosseira está presente em ambas as condições, entretanto, ela é mais profunda para a amostra austenitizada pelo maior tempo. Isso está de acordo com o que é esperado, já que como discutido na série ii, maiores tempos de austenitização resultam numa descarbonetação mais profunda.

Assim, finas camadas austeníticas, vistas na parte superior das imagens da esquerda, foram obtidas em substratos com descarbonetação mais ou menos profunda. Mesmo assim, devido ao fato de as etapas de cementação serem idênticas, e de que, possivelmente, a diferença no teor de carbono na parte mais externa da superfície das amostras não era tão diferente, camadas muito semelhantes foram obtidas, como mostram as micrografias da Figura 71, aumentadas 10kX, e a Tabela 14, com os valores da espessura da camada e do desvio padrão.

FIGURA 71 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL (REGIÃO DA CAMADA) PARA AS AMOSTRAS DA SÉRIE III.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 15 – ESPESSURA DAS CAMADAS AUSTENÍTICAS PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE III.

Condição	Espessura da camada austenítica (µm)
Cementada (austenitizada por 45 minutos)	2,60 (0,23)
Cementada (austenitizada por 0 minuto)	2,62 (0,22)

FONTE: O autor (2023).

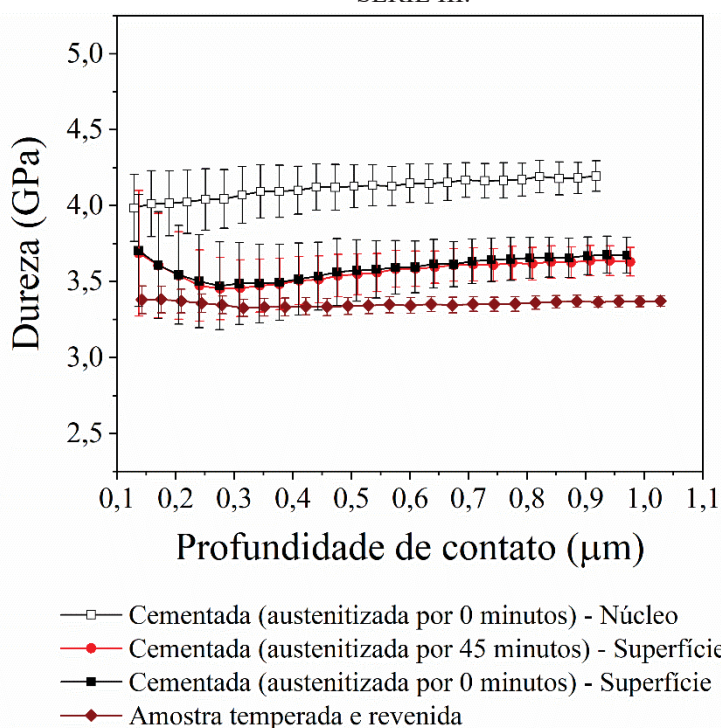
#### 5.4.4 Caracterização mecânica na superfície das amostras

Novamente, dois métodos foram utilizados para determinar a dureza superficial das amostras cementadas após os dois diferentes períodos de austenitização da série iii. Para

medidas mais superficiais (e com menor influência do substrato) foi utilizado o método QCSM com carga de até 100 mN (cerca de 10 gf) e para medidas mais profundas (mais afetadas pelo substrato), o método de medições cíclicas foi utilizado, com carga de até 2000 mN (aproximadamente 200 gf).

A Figura 72 apresenta as medidas de dureza em função da profundidade de contato obtidas pelo método QCSM, para a superfície das amostras cementadas. São apresentadas também, como referência, as medidas referentes à condição inicial (amostra temperada e revenida) e para o núcleo de uma das amostras cementadas (aquela austenitizada pelo menor tempo).

FIGURA 72 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO QCSM PARA AS AMOSTRAS DA SÉRIE III.



FONTE: O autor (2023).

Primeiramente, chama a atenção que os valores de dureza na superfície das duas amostras cementadas são praticamente iguais, com ambas as curvas de dureza em função da profundidade de contato praticamente sobrepostas. Isso concorda com o que foi discutido até agora. Mesmo que a amostra austenitizada por mais tempo tenha sofrido uma decarbonetação mais profunda, a diferença na condição na região mais externa de ambas as amostras não era suficientemente grande, podendo ter o tratamento de cementação resultado na atenuação dessas diferenças, produzindo camadas relativamente iguais, em termos de espessura e dureza. Isso está de acordo também com os resultados obtidos por DRX, onde o deslocamento dos picos da



austenita, nos difratogramas, foi também muito semelhante. Os valores de dureza obtidos a partir das medidas expostas na Figura 72 são apresentados na Tabela 16. Além disso, os valores de dureza média na superfície e no núcleo das amostras foram calculados para profundidades maiores do que 0,4  $\mu\text{m}$ , como nas séries i e ii.

TABELA 16 – VALORES DE DUREZA MEDIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO NA SUPERFÍCIE E NO NÚCLEO DAS AMOSTRAS DA SÉRIE III.

Condição	Dureza máxima na superfície (GPa)	Dureza média na superfície (GPa)	Dureza média no núcleo (GPa)
Amostra temperada e revenida – condição inicial	-	3,35 (0,01)	-
Cementada (austenitizada por 45 minutos)	3,69 (0,41)	3,59 (0,04)	-
Cementada (austenitizada por 0 minuto)	3,70 (0,37)	3,62 (0,05)	4,15 (0,03)

FONTE: O autor (2023).

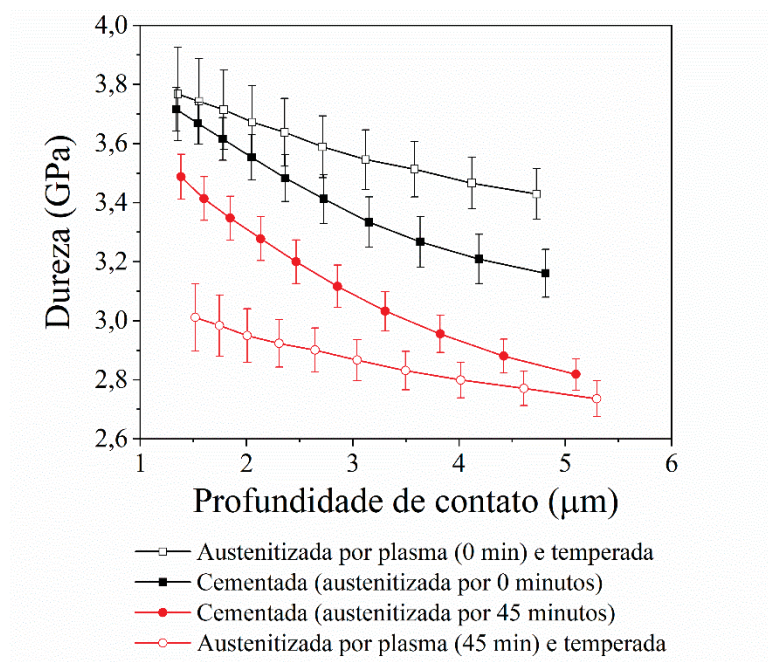
Com relação às características das curvas de dureza obtidas na superfície das amostras cementadas, estas são semelhantes às obtidas para série i, apontando neste caso, para uma superfície mais mole do que o núcleo. Além disso, no início da curva, existe uma região onde a dureza decresce até um valor mínimo (no centro de uma concavidade voltada para cima na curva de dureza), na profundidade de cerca de 0,27  $\mu\text{m}$  (próximo ao valor de 10% da espessura das camadas obtidas) e depois volta a crescer. Esse comportamento já foi discutido com relação às medidas da série i, e pode indicar que, ao menos a região mais interna que a camada é mais mole do que o substrato martensítico logo abaixo dela. Naquele momento, foi proposto que o carbono fornecido no processo de cementação enriqueceu também essa região, não sendo, entretanto, suficiente para estabilizar a camada austenítica, mas gerando uma martensita mais dura que a austenita da região mais interna da camada.

Após os resultados obtidos na série ii, onde foi percebida a presença de uma região de dureza comparável à do núcleo, mais próxima à superfície, sobre uma região amolecida, não se pode descartar que parte desse carbono tenha sido proveniente do próprio material, dada uma das hipóteses levantadas para explicar este fenômeno.

A figura 73 apresenta os resultados de dureza em função da profundidade de contato obtidos pelo método de medições cíclicas. Como mostram as curvas, devido as maiores cargas utilizadas, as medidas correspondem a regiões mais profundas, sendo possível observar a influência do substrato. Isso fica claro ao comparar as duas curvas obtidas para as amostras cementadas. Se num primeiro momento, para profundidades menores, os valores de dureza foram praticamente idênticos, agora é possível notar o efeito do processo de decarbonetação mais profundo ao que foi submetida a amostra austenitizada por 45 minutos, previamente à

etapa de cementação. Esse efeito do substrato mais mole resultou nas menores durezas obtidas para essa amostra em relação àquela cementada pelo período de austenitização mais curto.

FIGURA 73 – MEDIDAS DE DUREZA OBTIDAS PELO MÉTODO DE MEDIÇÕES CÍCLICAS PARA A SUPERFÍCIE DE AMOSTRAS DAS SÉRIES II E III.



FONTE: O autor (2023).

Na figura estão presentes, também, as curvas referentes aos tratamentos de têmpera com austenitização por plasma para os tempos de austenitização de 0 e 45 minutos, ou seja, estão apresentadas na Figura 72 as curvas de dureza para medidas realizadas em superfícies martensíticas mais ou menos descarbonetadas, bem como em superfícies austeníticas produzidas (ou estabilizadas) pelo processo de cementação em substratos mais menos descarbonetados.

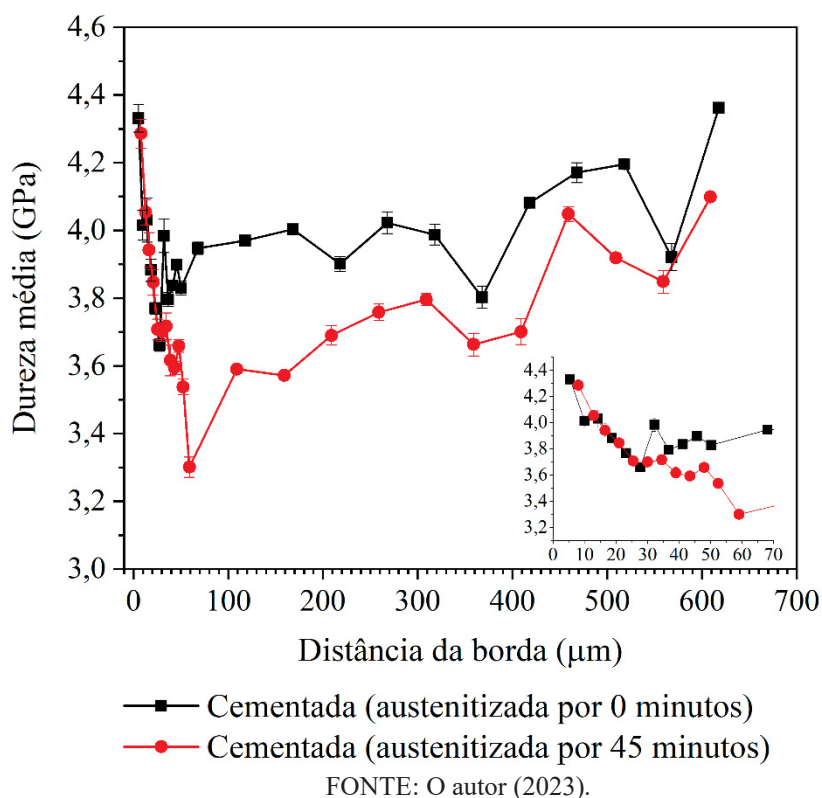
Para as amostras austenitizadas por 45 minutos, nota-se que o processo de cementação produziu uma superfície mais dura sobre o substrato mais descarbonetado, em comparação a amostra temperada na qual o processo de descarbonetação também foi mais intenso. Neste caso, entende-se que a medida é a combinação das durezas da camada austenítica e do substrato abaixo dela. Entretanto, o mesmo tratamento de cementação, realizado sobre um substrato menos descarbonetado (ou seja, mais duro que o do caso anterior), produziu uma superfície mais mole do que a amostra temperada e austenitizada pelo mesmo período (0 minuto). Ou seja, o tratamento amoleceu a superfície da amostra. Isso indica que, não só a camada austenítica produzida neste caso é, de fato, mais mole do que uma superfície martensítica submetida ao

mesmo tempo de austenitização, mas também que o substrato possa ter amolecido no processo de cementação.

#### 5.4.5 Caracterização mecânica na seção transversal das amostras

Pelos perfis de dureza da Figura 74, referentes às amostras cementadas da série iii, obtidos por nanoindentação, nota-se o mesmo comportamento observado para os outros perfis até aqui. Existe uma região mais externa onde a dureza máxima é comparável ao do núcleo das amostras, sobre uma região onde a dureza é mínima e a partir da qual a dureza volta a crescer em direção ao núcleo. Além disso, é possível observar que, até uma distância pouco maior do que 25  $\mu\text{m}$ , os valores de dureza são muito parecidos. Isso está de acordo com os resultados obtidos para medidas de dureza superficiais, pelo método QCSM, onde curvas muito semelhantes foram observadas para as duas superfícies, reforçando que o mesmo processo de cementação produziu superfícies muito similares e que as diferenças entre as regiões mais superficiais dos substratos foram possivelmente atenuadas.

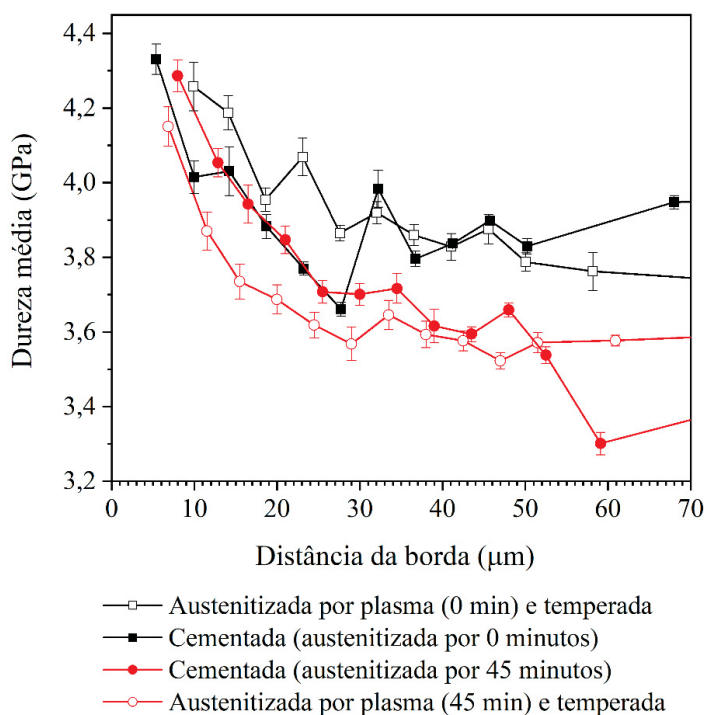
FIGURA 74 – PERFIS DE DUREZA OBTIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO PARA AS AMOSTRAS CEMENTADAS DA SÉRIE III.



Isso é reforçado pela sobreposição dos perfis de dureza dos tratamentos de cementação e têmpera para diferentes tempos de austenitização das séries ii e iii, como mostra a Figura 75. Os tratamentos da série ii, nos tempos de austenitização de 0 e 45 minutos, ajudam a compreender as condições dos substratos, em termos da descarbonetação, no momento da cementação. Observa-se, assim, para a região citada, que a dureza da amostra cementada e austenitizada pelo menor tempo, é um pouco menor do que aquela da amostra temperada após o mesmo período de austenitização. O oposto ocorre para as amostras cementadas e temperadas para o maior tempo de austenitização. Estes resultados concordam com as medidas de dureza superficiais da Figura 73, já que indicam também, que o tratamento de cementação sobre a amostra austenitizada pelo tempo mais curto, amoleceu também o substrato, enquanto o oposto ocorreu para amostra austenitizada por 45 minutos e cementada.

Entre 25 e 35  $\mu\text{m}$ , os perfis das amostras cementadas encontram os perfis das amostras austenitizadas pelo mesmo tempo e temperadas, ou seja, os valores de dureza das amostras cementadas se tornam muito similares aos das amostras temperadas (considerando cada caso), indicando de certa forma o alcance real do tratamento de cementação.

FIGURA 75 – PERFIS DE DUREZA OBTIDOS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO PARA AMOSTRAS DAS SÉRIES II E III.



FONTE: O autor (2023).

A Tabela 17 indica o que era esperado, ou seja, que a menor dureza mínima, bem como uma maior profundidade de amolecimento (indicada pela distância máxima da borda com

dureza igual ou menor a 3,7 GPa), foram obtidas para a amostra cementada sobre o substrato mais descarbonetado.

TABELA 17 – RESUMO DE DADOS COLETADOS DOS PERFIS DE DUREZA PARA AS AMOSTRAS CEMENTADAS DA SÉRIE III.

<b>Condição</b>	<b>Dureza mínima (GPa)</b>	<b>Distância da borda da dureza mínima (µm)</b>	<b>Máxima distância da borda com dureza ≤ 3,7 GPa (µm)</b>
Cementada (austenitizada por 45 minutos)	3,30 (0,03)	59	359
Cementada (austenitizada por 0 minuto)	3,66 (0,02)	28	28

FONTE: O autor (2023).

Quanto ao fato do pequeno amolecimento do substrato menos descarbonetado (austenitizado por 0 minuto) para a amostra cementada (em comparação à temperada pelo mesmo tempo), observado nos perfis de dureza, uma hipótese é que este possa ser devido à presença de austenita retida, como discutido na seção 5.2.6. Talvez o mesmo efeito não foi percebido para a amostra cementada sobre o substrato mais descarbonetado (austenitizado por 45 minutos), justamente pelo fato de o teor de carbono ser menor, resultando o enriquecimento em carbono no aumento de dureza mesmo com a presença de austenita retida. Como mostram os perfis de dureza, é importante considerar que esses fenômenos foram observados para a região onde, nas amostras austenitizadas por plasma e temperadas, havia um perfil decrescente no sentido do interior da amostra (onde a dureza máxima era comparável à do núcleo), até uma região amolecida, onde a dureza era mínima.

Como discutido, foi considerado que essa maior dureza na região mais externa tivesse ocorrido ou por um aumento na concentração de átomos de carbono provenientes do próprio material ou da presença de tensões residuais, decorrentes da transformação martensítica e que podem ter deformado a superfície, produzindo as bandas de deslizamento observadas. Independentemente da hipótese, e considerando que os tratamentos da série ii para o tempo de austenitização 45 minutos, ajudam a compreender as condições dos substratos dos tratamentos da série i, é bastante razoável esperar que os resultados obtidos tenham sofrido efeito desse fenômeno.

## 6 CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados apresentados e discutidos ao longo deste trabalho, chegou-se as seguintes conclusões:

- Independentemente das misturas gasosas e dos fluxos gasosos utilizados, camadas de austenita expandida/estabilizada por carbono foram obtidas para todos os casos, o que foi comprovado por análises de DRX e pela microestrutura característica da austenita observada na superfície das amostras. Além disso, indícios da formação de camadas duplas de austenita puderam ser observados tanto por DRX rasante, quanto pelas micrografias da seção transversal das amostras;
- A presença de fuligem foi observada na superfície de todas as amostras cementadas, tendo sido percebida também pela necessidade do aumento dos valores de tempo de pulso ligado durante a etapa de cementação. A formação de fuligem foi mais intensa para menores fluxos gasosos e para as misturas gasosas mais ricas em metano;
- Camadas mais espessas foram estabilizadas para o uso de menores fluxos gasosos, o que foi atribuído ao maior tempo de permanência das moléculas do gás na descarga. Acredita-se que, devido a isso, a dissociação das moléculas de metano em espécies ativas de carbono tenha sido mais efetiva, permitindo que uma maior taxa de átomos desse intersticial atingisse a superfície da amostra, favorecendo a difusão, já que um maior gradiente de concentração era criado. Por outro lado, o uso de misturas mais ricas em carbono não resultou em camadas com diferentes espessuras;
- Medidas de dureza realizadas pela técnica de nanoindentação mostraram que, exceto pela região mais externa da camada (que em alguns casos teve dureza semelhante ou maior que à do núcleo), as superfícies tratadas são mais moles do que o núcleo martensítico inalterado quimicamente. Além disso, foram percebidas variações nas medidas de dureza para o uso de diferentes misturas gasosas (sendo que aquelas mais ricas em metano tendiam a apresentar menores durezas), e para o uso de diferentes fluxos de mistura gasosa (onde a maior dureza superficial foi observada para a amostra tratada sob um fluxo de 200 sccm);
- Os perfis de dureza das amostras da série i comprovaram a presença de uma extensa região amolecida no substrato, sendo que foi possível atribuí-la, junto aos estudos da série ii, ao processo de descarbonetação ocorrido na etapa de austenitização por plasma das amostras. Essa descarbonetação se deu em função da presença de uma atmosfera rica em H<sub>2</sub>, do processo de *sputtering*, da alta temperatura e do tempo, associados a etapa de austenitização;

- Foi possível observar também uma relação entre os perfis de dureza e os valores do tempo de pulso ligado na etapa de austenitização das amostras da série i, onde menores durezas mínimas e maiores profundidades amolecidas foram obtidas para as condições onde o  $T_{on}$  relacionado à austenitização das amostras era mais alto;
- Maiores tempos de austenitização por plasma nas amostras temperadas da série ii resultaram em processos de descarbonetação mais profundos, o que foi observado pela alteração na microestrutura martensítica em forma de ripas, que se tornou mais grosseira, e pela redução na dureza medida na superfície e no perfil de dureza, onde uma menor dureza mínima e um amolecimento mais extenso foram observados;
- Uma região de dureza maior, comparável à do núcleo, foi observada na área mais externa das amostras austenitizadas por plasma e temperadas, sobre uma região amolecida, a qual pôde ser observada nos perfis de dureza. Duas hipóteses foram sugeridas para explicar a presença deste fenômeno: a presença de tensões residuais decorrentes da transformação martensítica ao final do tratamento ou o aumento na concentração, na superfície da amostra, de átomos de carbono devido à diferença nas taxas em que os átomos chegavam à superfície (desde o interior da amostra) e que os átomos deixavam à superfície. Há de se considerar, também, que este aumento na concentração de átomos de carbono poderia ser uma barreira em termos de gradiente de concentração, à difusão de átomos de carbono do interior da amostra no sentido da superfície;
- Diferentes períodos de austenitização resultaram também em superfícies com diferentes características morfológicas, onde superfícies com uma maior presença de cavidades semelhantes a bolhas, foram percebidas para as amostras austenitizadas por maior tempo. Esse fenômeno, atribuído ao maior tempo de interação do plasma com a superfície da amostra, foi observado tanto nas superfícies martensíticas das amostras da série ii quanto nas superfícies austeníticas das amostras da série iii submetidas a maiores tempos de austenitização;
- Para o mesmo tratamento de cementação realizado sobre dois substratos (mais ou menos descarbonetados), na série iii, foi observado que camadas austeníticas de mesma espessura foram obtidas. A dureza referente à região mais externa da superfície foi também muito similar para as duas amostras. Entretanto, para indentações mais profundas obtidas a partir de maiores cargas, o efeito da descarbonetação foi percebido, tendo sido obtidas durezas menores para a amostra austenitizada pelo maior tempo;
- Por fim, na comparação entre os perfis de dureza (na região do substrato martensítico) obtidos por amostras da série ii e da série iii, austenitizadas pelo mesmo período de tempo,

foi observado que o mesmo tratamento de cementação era responsável por aumentar a dureza em relação ao substrato mais descarbonetado e reduzir a dureza do substrato menos descarbonetado, gerando, para as regiões mais próximas da superfície (que provavelmente correspondiam à distância cementada) valores de dureza muito parecidos.

### 6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Este estudo buscou não só o desenvolvimento deste novo tratamento térmico-termoquímico de cementação por plasma no campo da austenita metaestável, mas também compreender as reais implicações de se austenitizar uma amostra sob plasma a alta temperatura. Mesmo que camadas de dureza, de fato, superior às do núcleo martensítico não alterado quimicamente não tenham sido obtidas, este tratamento se mostra promissor, já que a obtenção de camadas de austenita expandida por carbono puderam ser obtidas sobre substratos martensíticos. Esses resultados estimulam que mais pesquisas sejam feitas a respeito destes tratamentos, em termos do uso de diferentes parâmetros de tratamento e de diferentes formas de caracterização das amostras. Sendo assim, é proposto:

- Realizar tratamentos nos quais os parâmetros de temperatura e tempo, importantes do ponto de vista do processo de difusão, são estudados, de forma a se compreender a cinética do tratamento de cementação do aço CA-6NM no campo da austenita metaestável. Tais tratamentos poderiam ser realizados para a mistura gasosa contendo 0,1% de CH<sub>4</sub> e sob um fluxo gasoso de 300 sccm, visto que esta foi a combinação que resultou na menor formação de fuligem na superfície da amostra;
- Submeter as superfícies onde diferentes camadas de austenita expandida por carbono foram obtidas a técnicas diferentes técnicas de caracterização que permitirão um entendimento mais aprofundado da camada austenítica em termos de resistência à corrosão, ao desgaste e à erosão por cavitação;
- Thibault et al. (2011) mencionam que a austenita produzida no revenimento nos aços inoxidáveis martensíticos 13%Cr-4%Ni é mecanicamente instável e pode se transformar em martensita. Além disso, Santos, Cardoso e Brunatto (2020) observaram que a austenita revertida no aço CA-6NM, temperado revenido, transformou-se em martensita devido às tensões impostas na superfície da amostra, decorrentes do processo de cavitação, o que retardou o início da perda de massa do material. Sendo assim, verificar se a austenita



expandida se comporta como a austenita revertida, se transformando em martensita frente aos esforços decorrentes do processo de cavitação na superfície da amostra;

- Comparar as propriedades de superfícies obtidas em tratamentos de cementação no campo martensítico, e no campo da austenita metaestável para um mesmo aço;
- Realizar tratamentos onde a etapa austenitização seja realizada sob atmosferas com um teor mínimo de metano, para tentar anular os efeitos da descarbonetação. Esses tratamentos foram, na realidade, iniciados e caracterizados, entretanto o teor de metano utilizado (o mínimo dentro do limite de confiabilidade do fluxímetro) se provou muito alto;
- Uma vez que o substrato das amostras é martensítico, avaliar a estabilidade térmica das camadas de austenita obtidas em aquecimentos isotérmicos visando o revenimento do substrato. Esses tratamentos poderiam ser realizados por plasma, numa etapa complementar às do tratamento híbrido apresentado;
- Realizar tratamentos no campo da austenita metaestável, com o enriquecimento da superfície por carbono e nitrogênio, envolvendo a transformação martensítica fracionada. Esses tratamentos podem ser promissores, já que é possível que camadas endurecidas sejam obtidas sem a presença de trincas, como indica um dos tratamentos apresentados no Apêndice B deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- AKHAVAN TABATABAE, B.; ASHRAFIZADEH, F.; HASSANLI, A. M. Influence of retained austenite on the mechanical properties of low carbon martensitic stainless steel castings. **ISIJ International**, v. 51, n. 3, p. 471–475, 2011.
- ALLENSTEIN, A. L. Modificação da superfície pela introdução de nitrogênio no aço inoxidável martensítico utilizado em componentes hidráulicos. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- ALLENSTEIN, A. N.; CARDOSO, R. P.; MACHADO, K. D.; WEBER, S.; PEREIRA, K. M. P.; DOS SANTOS, C. A. L.; PANOSSIAN, Z.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogen-expanded austenite transformation in CA-6NM steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 552, p. 569–572, 2012.
- ALLENSTEIN, A. N.; LEPIENSKI, C. M.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. Plasma Nitriding of CA-6NM Steel: Effect of H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> Gas Mixtures in Nitride Layer Formation for Low N<sub>2</sub> Contents at 500°C. **Materials Research**, v. 13, p. 1–6, 2010.
- ALLENSTEIN, A. N.; LEPIENSKI, C. M.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. Plasma nitriding using high H<sub>2</sub> content gas mixtures for a cavitation erosion resistant steel. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 15–24, 2013.
- ALLENSTEIN, A. N.; LEPIENSKI, C. M.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. Improvement of the cavitation erosion resistance for low-temperature plasma nitrided Ca-6NM martensitic stainless steel. **Wear**, v. 309, p. 159–165, 2014.
- ANJOS, A. D. Nitrocementação assistida por plasma do aço inoxidável AISI 420 utilizando metano e trimetilborato como precursores de carbono. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- ASTM A 743/A 743M – 03. Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application. ASTM.
- ASTM E92 – 17. Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. ASTM.
- BARCELOS, M. A.; BARCELOS, M. V.; ARAÚJO FILHO, J. S.; FRANCO JR. A. R.; VIEIRA, E. A. Wear resistance of AISI 304 stainless steel submitted to low temperature plasma carburizing. **REM, Int. Eng. J., Ouro Preto**, v. 70, n. 3, p. 293-298, 2017.
- BELL, T.; SUN, Y. Low-temperature plasma nitriding and carburising of austenitic stainless steels. **Heat Treatment of Metals**, v. 3, p. 57-64, 2002.
- BLAIR, M. **Cast Stainless Steels**. In: ASM International. ASM Handbook: properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys, v. 1, 1993.

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.

BRUNATTO, S. F.; ALLENSTEIN, A. N.; ALLENSTEIN, C. L. M.; BUSCHINELLI, A. J. A. Cavitation erosion behaviour of niobium. **Wear**, v. 274–275, p. 220–228, 2012.

BRUNATTO, S. F.; CORREA, V. S.; MACHADO, K. D.; MUZART, J. L. R. Influence of pressure on the morphology and structure of surfaces sintered in pulsed DC annular hollow cathode discharge. *Surface & Coatings Technology*, v. 344, p. 402–409, 2018.

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

CASTELETTI, L. C.; LOMBARDI NETO, A.; TOTTEN, G. E. Nitriding of Stainless Steels. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 3, p. 477–508, 2014.

CESCHINI, L.; LANZONI, E.; SAMBOGNA, G.; BORDIGA, V.; SCHILD, T. Tribological Behavior and Corrosion Resistance of Kolsterized AISI316L Austenitic Stainless Steel: Existing Applications in the Automotive Industry. **Journal of ASTM International**, v. 3, n. 2, p. 1–9, 2006.

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

CHENG, Z.; LI, C. X.; DONG, BELL, H. T. Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 191, p. 195–200, 2005.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. On the crystallographic structure of S-phase. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 35–37, 2004.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. **Surface Engineering**, v. 21, n. 5–6, p. 445–455, 2005.

CHRISTIANSEN, T. L.; HUMMELSHØJ, T. S.; SOMERS, M. A. J. Expanded austenite, crystallography and residual stress. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 242–247, 2010.

CISQUINI, P.; RAMOS, S. V.; VIANA, P. R. P.; LINS, V. F. C.; FRANCO JR., A. R.; VIEIRA, E. A. Effect of the roughness produced by plasma nitrocarburizing on corrosion resistance of AISI 304 austenitic stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 1897–1906, 2019a.

CISQUINI, P.; RAMOS, S. V.; LINS, V. F. C.; FRANCO JR., A. R.; VIEIRA, E. A. Micro-abrasive wear resistance of the duplex expanded austenite layer phases produced by plasma nitrocarburizing. **Wear**, v. 203039, p. 436–437, 2019b.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2014.

CRAWFORD, J. D. CA-6NM - An Update. Paper presented at the 29th Annual Steel Founders' Society of America. Technical and Operating Conference. November, 1974.

CRAWFORD, J. D.; ROHRIG, K.; BECHET, S. **High-strength cast stainless steels with enhanced corrosion resistance**. In: Behal, V. G.; Melilli, A. S. (Ed.). *Stainless Steel Castings*. ASTM STP 756. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1982. p. 355-368.

CZERWIEC, T.; ANDRIEUX, A.; MARCOS, G.; MICHEL, H.; BAUER, P. Is “expanded austenite” really a solid solution? Mössbauer observation of an annealed AISI 316L nitrided sample. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 811, p. 151972, 2019.

DALMAU, A.; RICHARD, C.; IGUAL-MUÑOZ, A. Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal. **Tribology International**, v. 121, p. 167–179, 2018.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.

EGERT, P.; MALISKA, A. M.; SILVA, H. R. T.; SPELLER, C. V. Decarburization during plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 221, p. 33-38, 1999.

EGAWA, M.; UEDA, N.; NAKATA, K.; TSUJIKAWA, M.; TANAKA, M. Effect of additive alloying element on plasma nitriding and carburizing behavior for austenitic stainless steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. S246–S251, 2010.

FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; TOTTEN, G. E.; GALLEGU, J. Decomposition of expanded austenite in AISI 316L stainless steel nitrided at 723K. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 6, n. 3, p. 103-106, 2012.

FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. New York: Springer, 2011.

FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steels**. New York: Springer-Verlag, 1984.

FRITZ, J. D. **Effects of metallurgical variables on the corrosion of stainless steels**. In: ASM International. *ASM Handbook: corrosion: fundamentals, testing, and protection*, v. 13A, 2003.

GOOCH, T. G. Heat treatment of welded 13%Cr-4%Ni martensitic stainless steels for sour service. The roles of welding procedure, material composition and postweld heat treatment are examined in relation to producing the minimum hardness levels in the weld zone. **Welding Research Supplement I**, July, p. 213-223, 1995.

GRACIOSO, J. F. F. Efeito das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA6NM. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

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

GUTHRIE, R. I. L.; JONAS, J. J. **Classification and designation of carbon and low-alloy steels**. In: ASM International. ASM Handbook: properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys, v. 1, 1993.

GYSEL, W.; GERBER, E.; TRAUTWEIN, A. **CA6NM: New developments based on 20 years' experience**. In: Behal, V. G.; Melilli, A. S. (Ed.). Stainless Steel Castings. ASTM STP 756. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1982. p. 403-435.

HENKE, S. L. Desenvolvimento de procedimento de soldagem do aço inoxidável martensítico tipo CA-6NM sem tratamento térmico posterior. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. **Technology Reports of Kansai University**, v. 27, p. 135-144, 1986.

IWABUCHI, Y.; SAWADA, S. **Metallurgical characteristics of a large hydraulic runner casting of type 13Cr-Ni stainless steel**. In: Behal, V. G.; Melilli, A. S. (Ed.). Stainless Steel Castings. ASTM STP 756. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1982. p. 332-354.

KURELO, B. C. E. S.; SOUZA, G. B.; SILVA, S. L. R.; SERBENA, F. C.; FOERSTER, C. E.; ALVES JR. C. Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 403-414, 2015.

KURELO, B. C. E. S.; SOUZA, G. B.; SERBENA, F. C.; OLIVEIRA, W. R.; MARINO, C. E. B.; TAMINATO, L. A. Performance of nitrogen ion-implanted supermartensitic stainless steel in chlorine- and hydrogen-rich environments. **Surface & Coatings Technology**, v. 351, p. 29-41, 2018.

LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburising. **Surface Engineering**, v. 9, n. 1, p. 69-76, 1993.

LAMPMAN, S. **Introduction to Surface Hardening of Steels**. In: ASM International. ASM Handbook: heat treating, v. 4, 1991.

LI, X. Y.; SUN, Y.; BELL, T. The stability of the nitrogen S-phase in austenitic stainless steel. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 90, n. 11, p. 901-907, 1999.

LI, X. Y.; THAIWATTHANA, S.; DONG, H.; BELL, T. Thermal stability of carbon s phase in 316 stainless steel. **Surface Engineering**, v. 18, n. 6, p. 458-442, 2002.

LIMA, J. F. V.; SCHEUER, C. J.; BRUNATTO, S. F.; CARDOSO, R. P. Kinetics of the UNS S32750 super duplex stainless steel low-temperature plasma nitriding. **Materials Research**, v. 25:20210463, p. 1-13, 2022.

LIPPOLD, C. J.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

MAKI, T. **Morphology and substructure of martensite in steels**. In: Phase Transformations in Steels: Diffusionless Transformations High Strength Steels Modelling and Advanced Analytical Techniques. Cambridge: Cambridge, 2012.

MALFATTI, L. Influência do tratamento térmico e da composição química do substrato no processo de cementação à baixa temperatura de aços inoxidáveis martensíticos. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

MALFATTI, L.; CARDOSO, R. P.; BRUNATTO, S. F. Influência da composição química dos aços inoxidáveis martensíticos no processo de cementação à baixa temperatura. In: X CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, Salvador. **Anais...** Salvador: SENAI CIMATEC – Campus Integrado de Manufatura e Tecnologia, 2018.

MANOVA, D.; SCHRECK, M.; MÄNDL, S.; STRITZKER, B.; RAUSCHENBACH, B. Orientation dependent sputter yield of aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v. 151-152, p. 72-75, 2002.

MICHAL, G. M.; ERNST, F.; KAHN, H.; CAO, Y.; OBA, F.; AGARWAL, N.; HEUER, A. H. Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties. **Acta Materialia**, v. 54, p. 1597–1606, 2006.

NALBONE, C. S. **Effects of carbon content and tempering treatment on the mechanical properties and sulfide stress-corrosion cracking resistance of AOD-Refined CA6NM**. In: Behal, V. G.; Melilli, A. S. (Ed.). *Stainless Steel Castings*. ASTM STP 756. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1982. p. 315-331.

NIEDERAU, H. J. **A new low-carbon 16Cr-5Ni stainless martensitic cast steel**. In: Behal, V. G.; Melilli, A. S. (Ed.). *Stainless Steel Castings*. ASTM STP 756. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1982. p. 382-393.

NIESSEN, F. Austenite reversion in low-carbon martensitic stainless steels – a CALPHAD-assisted review. **Materials Science and Technology**, v. 34, n. 12, p. 1401-1414, 2018.

O'BRIEN, J. M.; GOODMAN, D. **Plasma (ion) nitriding of steels**. In: ASM International. *ASM Handbook: heat treating*, v. 4, 1991.

PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel. **REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 66, n. 2, p. 209-214, 2013.

ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**. Volume 1: principles. London: Institute of Physics Publishing, 1995.

ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**. Volume 2: applications to nonthermal plasma processing. London: Institute of Physics Publishing, 2001.

RUSET, C.; CIUCA, S.; GRIGORE, E. The influence of the sputtering process on the constitution of the compound layers obtained by plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 174–175, p. 1201–1205, 2003.

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, p. 23-38, 2002.

SANTOS, L. L. Influência do revenimento nas propriedades/características de superfície do aço CA-6NM nitretado por plasma. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SANTOS, L. L.; CARDOSO, R. P.; BRUNATTO, S. F. Behavior of the reversed austenite in CA-6NM martensitic stainless steel under cavitation. **Wear**, v. 454–455, p. 1-8, 2020.

SCHEUER, C. J. Comportamento tribológico e resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma a baixa temperatura. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

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

SCHEUER, C. J.; CARDOSO, R. P.; PEREIRA, R.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low temperature plasma carburizing of martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 539, p. 369–372, 2012a.

SCHEUER, C. J.; CARDOSO, R. P.; ZANETTI, F. I.; AMARAL, T.; BRUNATTO, S. F. Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 5085–5090, 2012b.

SILVA, A. L. da C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 2 ed. Sumaré: Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.

SONG, Y. Y.; PING, D. H.; YIN, F. X.; LI, X. Y.; LI, Y. Y. Microstructural evolution and low temperature impact toughness of a Fe–13%Cr–4%Ni–Mo martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 614–618, 2010a.

SONG, Y. Y.; LI, X. Y.; RONG, L. J.; PING, D. H.; YIN, F. X.; LI, Y. Y. Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe–13%Cr–4%Ni–Mo martensitic stainless steel. **Materials Letters**, v. 64, p. 1411–1414, 2010b.

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**, v. 528, p. 4075–4079, 2011.

SONG, Y. Y.; LI, X. Y.; RONG, L. J.; LI, Y. Y.; NAGAI, T. Reversed austenite in 0Cr13Ni4Mo martensitic stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, p. 728–734, 2014.

STAINES, A. M.; BELL, T. Technological importance of plasma-induced nitride and carburized layers on steel. **Thin Solid Films**, v. 86, p. 201–211, 1981.

STEEL FOUNDERS' SOCIETY OF AMERICA. **Steel Castings Handbook**: Supplement 8 High Alloy Data Sheets Corrosion Series. SFSA, 2004.

STINVILLE, J. C.; VILLECHAISE, P.; TEMPLIER, C.; RIVIERE, J. P.; DROUET, M. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 1947–1951, 2010.

SUN, Y.; HARUMAN, E. Low Temperature Plasma Surface Alloying of Austenitic Stainless Steels. **Solid State Phenomena**, v. 118, p. 85-90, 2006.

SUN, Y.; LI, X.; BELL, T. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. **Surface Engineering**, v. 15, n. 1, p. 49-54, 1999a.

SUN, Y.; LI, X.; BELL, T. Structural characteristics of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 15, n. 10, p. 1171-1178, 1999b.

THELNING, K. E. **Steel and its heat treatment**. 2 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1984.

THIBAULT, D.; BOCHER, P.; THOMAS, M.; LANTEIGNE, J.; HOVINGTONA, P.; ROBICHAUD, P. Reformed austenite transformation during fatigue crack propagation of 13%Cr–4%Ni stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 6519–6526, 2011.

TOSCANO, T. D. Tratamento termoquímico inovativo de baixa temperatura para aços de alta temperabilidade: formação da camada de austenita expandida por nitrogênio em substrato martensítico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

TOSCANO, T. D.; CARDOSO, R. P.; BRUNATTO, S. F. A novel concept of hybrid treatment for high-hardenability steels: concomitant hardening and paraequilibrium thermochemical treatment to produce interstitially hardened/stabilized austenite surfaces, **Steel Research International**, v. 2000189, p. 1-4, 2020.

TSCIPTSCHIN, A. P.; VARELA, L. B.; PINEDO, C. E.; LI, X. Y.; DONG, H. Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 327, p. 83–92, 2017a.

TSCIPTSCHIN, A. P.; NISHIKAWA, A. S.; VARELA, L. B.; PINEDO, C. E. Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 644, p. 156–165, 2017b.

VERHOEVEN, J. D. **Metallurgy of steel for bladesmiths & others who heat treat and forge steel**. Iowa State University, 2005.

ZHANG, S.; WANG, P.; LI, D.; LI, Y. Investigation of the evolution of retained austenite in Fe–13%Cr–4%Ni martensitic stainless steel during intercritical tempering. **Materials and Design**, v. 84, p. 385–394, 2015.

ZHANG, Z. L.; BELL, T. Structure and corrosion resistance of plasma nitride stainless steel. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, p. 131–136, 1985.



## APÊNDICE

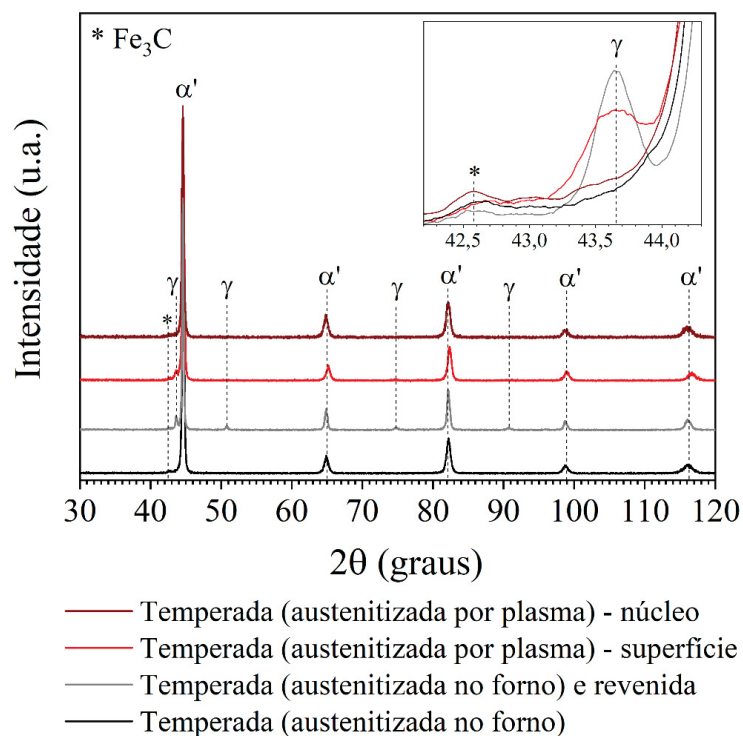
### APÊNDICE A: ESTUDO INICIAL DA SÉRIE II – ESTUDO DA ETAPA DE AUSTENITIZAÇÃO ATRAVÉS DE TRATAMENTOS DE TÊMPERA COM AUSTENITIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

A realização dos tratamentos da série ii foi motivada pelos resultados obtidos a partir do tratamento inicial, já que o objetivo era o de verificar se etapa de austenitização exercia influência no amolecimento observado nas amostras da série i. A amostra desse tratamento inicial foi caracterizada tanto em sua superfície quanto no núcleo. Alguns resultados foram ainda comparados, como referência, àqueles obtidos para as amostras tratadas de maneira convencional (com a austenitização ocorrendo dentro do forno, para a amostra temperada), mesmo tendo em vista as diferenças nos parâmetros de tratamento (apresentados na seção 4.1.1).

#### A.1 Caracterização microestrutural

A Figura 76 apresenta os padrões de DRX referentes às amostras tratadas termicamente de maneira convencional (nos estados temperado e temperado e revenido), e para a amostra austenitizada por plasma e temperada (com varreduras realizadas na superfície e no núcleo da amostra). Através dos padrões obtidos por DRX, é possível observar a presença dos picos referentes à fase austenita (Fe- $\gamma$ ) na amostra temperada e revenida, os quais não estão presentes na amostra temperada de maneira convencional, nem no difratograma obtido para o núcleo da amostra austenitizada por plasma e temperada. Entretanto, no padrão obtido para a superfície da amostra austenitizada por plasma e temperada, o pico principal da austenita ( $2\theta \approx 43,6^\circ$ ) se faz presente, mesmo que com uma baixa intensidade de reflexão, o que pode ser observado no destaque no canto superior direito da Figura 76. Este pico pode ser um indício de que a austenita esteja presente na região mais próxima à superfície da amostra. Porém, como somente um pico referente à austenita foi detectado, a presença desta fase não pode, neste momento, ser confirmada.

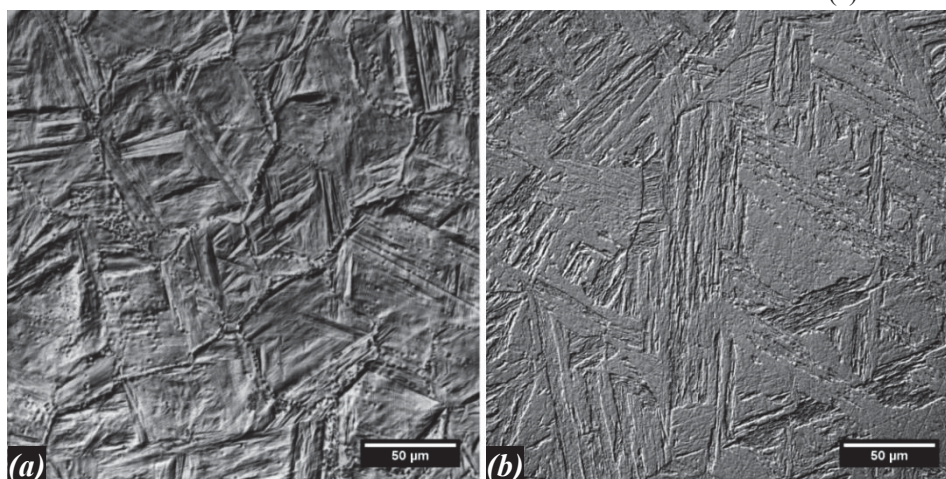
FIGURA 76 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DO AÇO CA-6NM SUBMETIDAS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS (CONVENCIONAIS E POR PLASMA).



FONTE: O autor (2023).

A Figura 77 apresenta as microestruturas na superfície (a) e no núcleo (b) para a amostra austenitizada por plasma e temperada. Enquanto que a microestrutura do núcleo da amostra foi revelada mediante ataque químico por Vilella, a microestrutura referente à superfície não foi atacada quimicamente, tendo sido revelada pelo próprio tratamento térmico assistido por plasma. Como observado, esse ataque realizado pelo plasma revelou, além da estrutura martensítica, os contornos de grão austenítico.

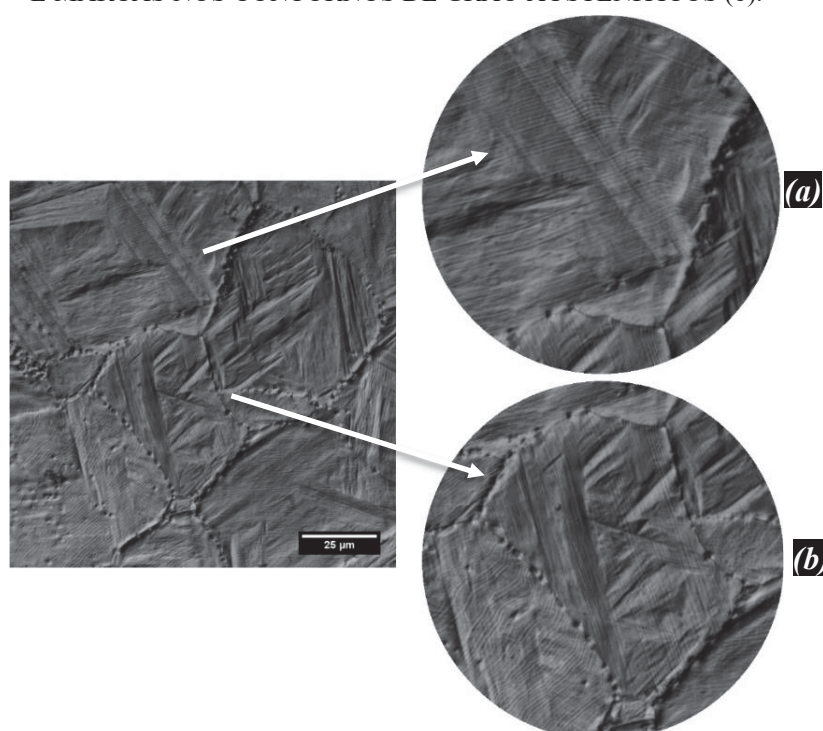
FIGURA 77 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA E TEMPERADA REFERENTES À SUPERFÍCIE (a) E AO NÚCLEO (b).



FONTE: O autor (2023).

Em ambos os casos a estrutura martensítica em forma de ripas está presente, sendo ainda possível observar para a superfície desta amostra, vista através de uma maior magnificação na Figura 78, a presença do que parecem bandas de deslizamento (a e b), e a formação de marcas, semelhantes a cavidades nos contornos de grão da austenita original (b). Essas marcas são semelhantes àquelas já observadas na Figura 34, também nos contornos de grão austeníticos, e que revelaram ser cavidades, como discutido na seção 5.2.2.1.

FIGURA 78 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA APRESENTANDO BANDAS DE DESLIZAMENTO (a e b) E MARCAS NOS CONTORNOS DE GRÃO AUSTENÍTICOS (b).

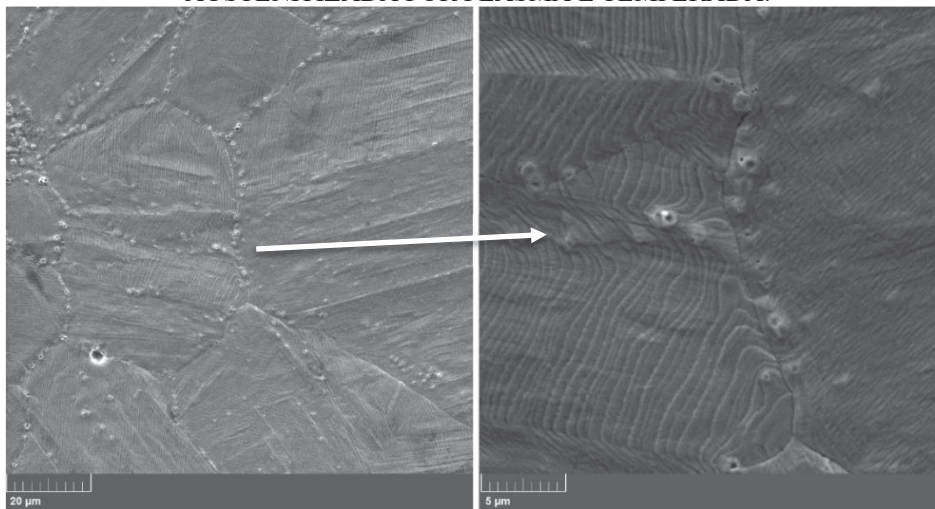


FONTE: O autor (2023).

Imagens com aumentos maiores foram, então, obtidas por MEV para a superfície dessa amostra, como mostra a Figura 79. Através das imagens, com aumentos diferentes, é possível confirmar não só a presença de bandas de deslizamento de forma mais nítida, mas que as marcas nos contornos de grão, mencionadas anteriormente correspondem, de fato, a cavidades que se assemelham a bolhas, como observado para as amostras da série i.

Além disso, a rugosidade superficial também foi medida para a amostra austenitizada por plasma e temperada, utilizando-se da mesma metodologia aplicada às amostras da série i. Os valores da rugosidade média e do desvio padrão obtidos foram de, respectivamente, 0,169 e 0,013 µm, representando um aumento de 1107% em relação à condição inicial.

FIGURA 79 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA E TEMPERADA.

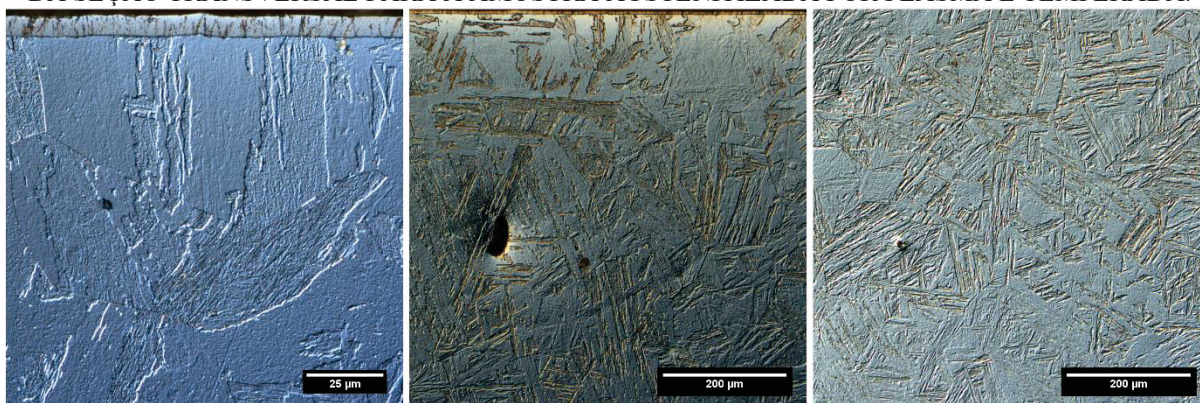


FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumentos de 2,5kX (lado esquerdo) e 10kX (lado direito).

A microestrutura referente à seção transversal da amostra austenitizada por plasma e temperada é apresentada na Figura 80. As imagens da esquerda e do centro, apresentam a região mais próxima da superfície da amostra (onde no topo está presente a camada de níquel), sob os aumentos de 1000X e 200X, respectivamente. Já na imagem da direita, é possível observar a região do núcleo, com uma ampliação de 200X.

FIGURA 80 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL PARA A AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA E TEMPERADA.



FONTE: O autor (2023).

NOTA: ampliação de 1000x (à esquerda) e 200x (no centro) para a região superficial e 200x para o núcleo (à direita).

A microestrutura martensítica em forma de ripas está presente em ambas as regiões. Entretanto, comparando-se as imagens do centro e da direita, observa-se o mesmo fenômeno já discutido na seção 5.2.3: a morfologia da estrutura martensítica mais próxima da superfície é mais grosseira, enquanto que no núcleo, a maior presença de contornos indica a presença de

uma estrutura mais refinada. Sendo assim, exceto pela camada austenítica decorrente da etapa de cementação, as microestruturas da seção transversal para essa amostra e as da série i são muito semelhantes.

Por fim, da mesma forma que para a série i, o mapeamento por EBSD foi realizado na seção transversal da amostra austenitizada por plasma e temperada, para a identificação das fases presentes na região mais próxima da superfície. A imagem gerada para este resultado está apresentada na Figura 81, onde a região na cor vermelha (abaixo da camada de níquel no topo da imagem, que aparece em cinza e preto) corresponde ou à martensita ou à ferrita, não tendo sido detectada, ao menos para a resolução utilizada, a presença da austenita, a qual deveria aparecer na cor azul.

FIGURA 81 – MAPEAMENTO POR EBSD PARA IDENTIFICAÇÃO DE FASES PARA A AMOSTRA AUSTENITIZADA POR PLASMA E TEMPERADA.

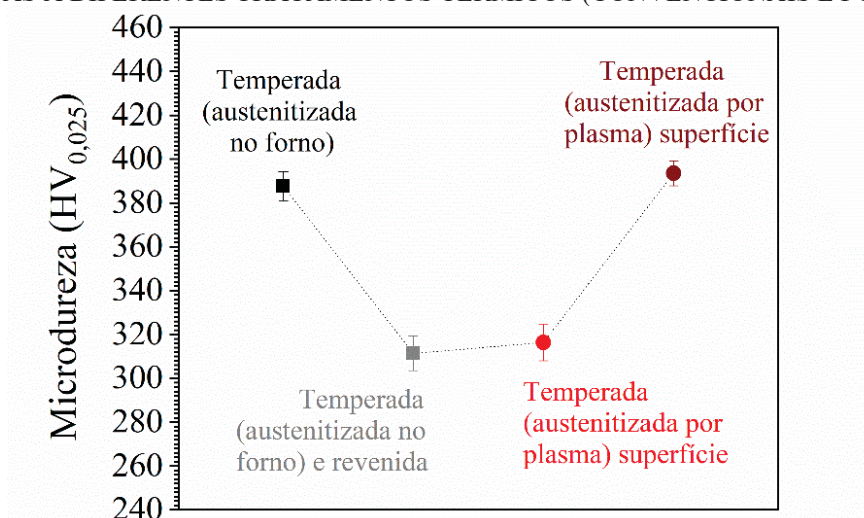


FONTE: O autor (2023).

## A.2 Caracterização mecânica

Ensaaios de microdureza foram realizados na superfície e no núcleo da amostra austenitizada por plasma e temperada, e os resultados foram comparados aos valores de microdureza obtidos nas superfícies das amostras submetidas aos tratamentos térmicos convencionais. Visto à diferença nos parâmetros de tratamento, tal comparação serve somente como uma aproximação. Estes resultados (junto ao desvio padrão para cada caso) são apresentados na Figura 82.

FIGURA 82 – RESULTADOS DE MICRODUREZA OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DO AÇO CA-6NM SUBMETIDAS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS (CONVENCIONAIS E POR PLASMA).



FONTE: O autor (2023).

É possível observar que a dureza obtida no núcleo da amostra austenitizada por plasma e temperada é muito semelhante àquela obtida para a amostra temperada de maneira convencional ( $394 \pm 6$  HV<sub>0,025</sub> e  $388 \pm 7$  HV<sub>0,025</sub> respectivamente). Além disso, na amostra austenitizada por plasma, a dureza na superfície ( $316 \pm 8$  HV<sub>0,025</sub>) é inferior à encontrada no núcleo, como observado nos tratamentos de cementação da série i.

### A.3 Discussão dos resultados

As características morfológicas da superfície da amostra austenitizada por plasma e temperada, o que inclui a presença das cavidades semelhantes a bolhas, confirmam que o intenso processo de *sputtering* é devido, em boa parte, às etapas envolvendo a austenitização da amostra. Outro ponto é que o amolecimento do substrato observado na série i, e, provavelmente, decorrente do processo de descarbonetação, é consequência da etapa de austenitização, o que fica evidente não só pela redução na dureza superficial, mas também pelas mesmas características morfológicas da estrutura martensítica localizada mais próxima à superfície, como mostra a Figura 80.

Uma vez que a provável descarbonetação depende também dos processos de *sputtering* e de difusão, como discutido anteriormente, mais tratamentos de têmpera com austenitização assistida por plasma foram realizados, para diferentes tempos de austenitização. Assim, tanto modificações superficiais mais evidentes, quanto uma descarbonetação mais intensa são esperadas para maiores tempos de tratamento.

## APÊNDICE B: TRATAMENTOS TÉRMICO-TERMOQUÍMICOS SEQUENCIAIS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA FRACIONADA

### B.1 Metodologia

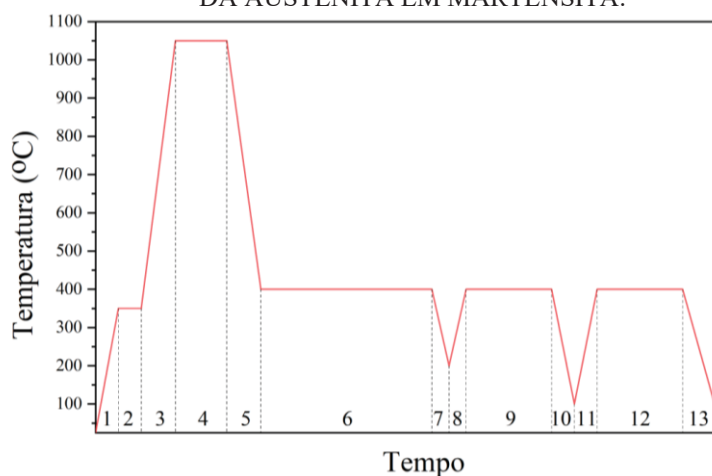
Através dos tratamentos de cementação por plasma realizados na série i foi possível, para todos os casos, a obtenção de uma camada de austenita expandida por carbono sobre o substrato martensítico, livre da presença de trincas, fato este que pode estar relacionado, entretanto, à baixa dureza obtida na superfície das amostras. Os tratamentos desta série adicional foram então planejados com o objetivo de que fossem obtidas camadas sem trincas mesmo quando uma alta dureza superficial fosse obtida. Para isso, uma nova metodologia, envolvendo a transformação fracionada da austenita em martensita durante o tratamento foi adotada.

A transformação fracionada é conseguida, dentro da etapa do tratamento termoquímico, resfriando o material abaixo de  $M_s$  (mas acima de  $M_f$ ) e novamente aquecendo-o até a temperatura de tratamento, podendo este ciclo de resfriamento e aquecimento ser repetido. Nessas etapas adicionais, nem o plasma e nem o fluxo gasoso (incluindo o gás de tratamento,  $CH_4$  ou  $N_2$ ) são desligados. O objetivo dessa metodologia é o de se obter uma expansão volumétrica menos severa, ocorrendo em etapas, e por isso, menos propensa a ocasionar trincas superficiais, decorrentes de tensões trativas.

Além disso, mesmo com a transformação fracionada da martensita, o material permanece em tratamento, ou seja, continua tendo a sua superfície enriquecida de carbono (ou nitrogênio). Como discutido, a alta concentração desses elementos na rede gera tensões residuais de natureza compressiva na superfície, as quais podem compensar as tensões trativas decorrentes da transformação martensítica.

É importante ressaltar que a transformação fracionada da martensita é possível uma vez que, de acordo com Thelning (1984), ela não depende do tempo, e sim da temperatura, diferentemente daquilo que ocorre para as transformações da austenita pelo processo de difusão (como as que envolvem a formação da perlita ou da bainita). Assim, diferentes quantidades de martensita são formadas para diferentes temperaturas abaixo de  $M_s$ , como mostra o diagrama de transformação em resfriamento contínuo para o aço CA-6NM da Figura 8. Outros fatores, como as condições de austenitização, a taxa de resfriamento na têmpera e o tipo de aço exercem influência neste processo, entretanto, dentro do contexto deste trabalho, estes parâmetros são controlados.

FIGURA 83 – ETAPAS DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA.



FONTE: O autor (2023).

A Figura 83 ilustra todas as etapas envolvidas nos tratamentos desta série, sendo que as etapas de (1) a (5) já foram descritas anteriormente (seção 4.3.1). Entretanto, a etapa referente ao tratamento termoquímico (a etapa de número 6 na série i) nesta nova série é dividida, já que dois resfriamentos visando a transformação fracionada da austenita em martensita são realizados. Sendo assim, abaixo são listadas as etapas de tratamento deste estudo:

- (6) Tratamento termoquímico (patamar I), realizado pelo período de 4 horas, a 400 °C, nas condições apresentadas no Quadro 5;
- (7) Resfriamento até a temperatura de 200 °C, mediante redução do  $T_{on}$  para 10  $\mu$ s, para a transformação de aproximadamente 50% da austenita em martensita, de acordo com o diagrama de transformação em resfriamento contínuo para o aço CA-6NM, da Figura 8;
- (8) Aquecimento até a temperatura de tratamento termoquímico (patamar II), mediante aumento do  $T_{on}$ ;
- (9) Tratamento termoquímico (patamar II), realizado pelo período de 2 horas, a 400 °C, nas condições apresentadas no Quadro 5;
- (10) Resfriamento até a temperatura de 100 °C para a transformação de mais de 90% da austenita em martensita, mediante redução do  $T_{on}$  para 10  $\mu$ s;
- (11) Aquecimento até a temperatura de tratamento termoquímico (patamar III), mediante aumento do  $T_{on}$ ;
- (12) Tratamento termoquímico (patamar III), realizado pelo período de 2 horas, a 400 °C, nas condições apresentadas no Quadro 5;
- (13) Resfriamento da amostra até a temperatura ambiente. Esta etapa foi realizada da mesma maneira que a etapa (7) da série i, com o plasma desligado, e sob um fluxo de  $H_2$  e Ar.



Nesta série, optou-se pela realização de dois diferentes tratamentos, ambos partindo de condições conhecidas e já testadas na série i. Assim, no patamar I, foi realizada a cementação por plasma (CPP), utilizando uma mistura gasosa fixa de 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar, contendo 0,1% de CH<sub>4</sub>, sob um fluxo de 300 sccm. A diferença entre os tratamentos foi definida pela atmosfera utilizada nos patamares II e III: no primeiro tratamento, foi realizada a cementação por plasma, nas mesmas condições de mistura e fluxo gasoso usados no patamar I. Entretanto, no segundo tratamento desta série, optou-se por realizar a nitretação por plasma (NPP), com a mesma mistura gasosa utilizada por Toscano (2019), contendo 60% de N<sub>2</sub> + 20% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar, sob um fluxo gasoso de 300 sccm. A nitretação foi escolhida devido aos baixos valores de dureza obtidos para o primeiro tratamento, envolvendo somente a cementação em todos os patamares.

O Quadro 5 resume os tratamentos realizados neste estudo. Como descrito acima, em todos eles, o patamar I teve duração de quatro horas, e cada um dos patamares seguintes (II e III), teve duração de 2 horas, sendo que a temperatura de todos os patamares foi de 400 °C, e a pressão de 3 Torr. No Quadro 6 são apresentados os tempos de duração de cada uma das 13 etapas referentes aos tratamentos desta série.

A atmosfera constituída de 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar e contendo 0,1% de CH<sub>4</sub>, sob um fluxo de 300 sccm foi utilizada devido a menor formação de fuligem sobre a superfície da amostra durante os tratamentos da série i.

QUADRO 5 – SUMARIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA.

Nome do Tratamento	Mistura Gasosa			Fluxo Gasoso (sccm)	Tempo de Tratamento (horas)		Temperatura (°C)
	Patamar			Patamar	Patamar		Patamar
	I	II	II	Todos	I	II e III	Todos
CPP (4 + 2 + 2) hs	(80% H <sub>2</sub> + 20% Ar) + 0,1% CH <sub>4</sub>	(80% H <sub>2</sub> + 20% Ar) + 0,1% CH <sub>4</sub>	(80% H <sub>2</sub> + 20% Ar) + 0,1% CH <sub>4</sub>	300	4	2	400
CPP (4) hs + NPP (2 + 2) hs	(80% H <sub>2</sub> + 20% Ar) + 0,1% CH <sub>4</sub>	60% N <sub>2</sub> + 20% H <sub>2</sub> + 20% Ar	60% N <sub>2</sub> + 20% H <sub>2</sub> + 20% Ar	300	4	2	400

FONTE: O autor (2023).

QUADRO 6 – DURAÇÃO DE CADA UMA DAS SETE ETAPAS (EM MINUTOS) DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA.

Nome do Tratamento	Etapa												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CPP (4 + 2 + 2) hs	13	10	15	45	23	240	18	16	120	38	24	120	40
CPP (4) hs + NPP (2 + 2) hs	14	10	21	45	21	240	17	12	120	80	20	120	40

FONTE: O autor (2023).

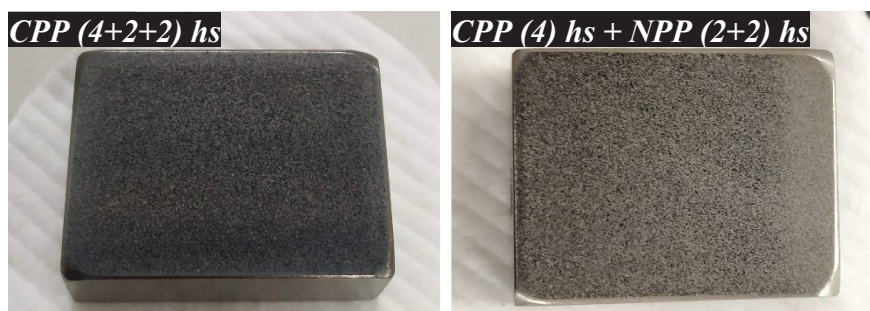
## B.2 Resultados

Como esta é uma etapa adicional, os resultados serão somente apresentados de maneira breve. A apresentação dos resultados seguirá a mesma metodologia utilizada na seção 5.2.

### B.2.1 Caracterização visual e microestrutural das amostras tratadas

A Figura 84 apresenta o aspecto superficial das amostras após os tratamentos desta série. Ambos os tratamentos resultaram na formação de fuligem, sendo que no tratamento no qual somente a cementação foi realizada – CPP (4 + 2 + 2) hs – a fuligem se formou em maior quantidade, o que faz sentido dado o maior tempo de exposição da superfície da amostra à atmosfera cementante, mesmo tendo sido utilizada a mistura gasosa e o fluxo gasoso que resultaram na menor formação de fuligem na série i (0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm).

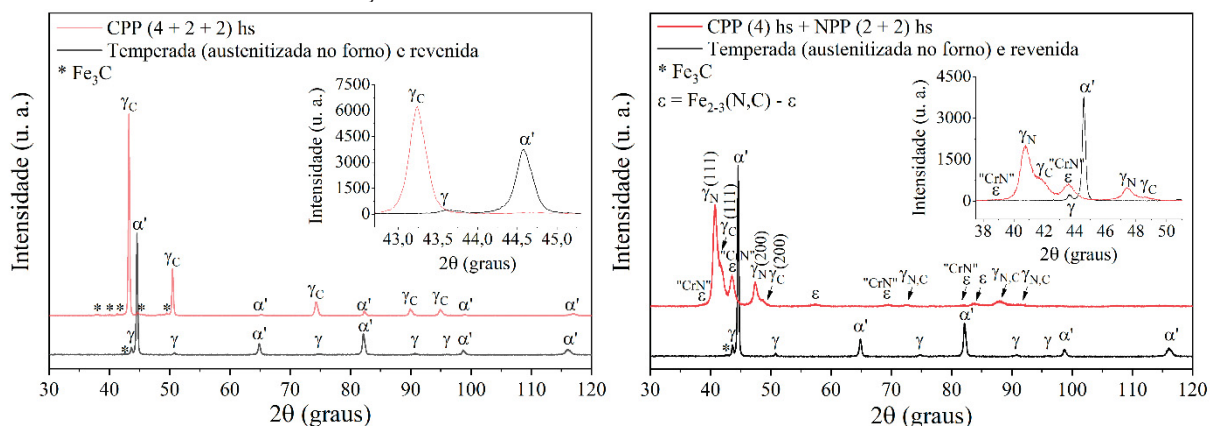
FIGURA 84 – PRESENÇA DE FULIGEM NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS APÓS OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA.



FONTE: O autor (2023).

A Figura 85 apresenta os difratogramas para os dois tratamentos realizados nesta série, comparados ao estado inicial, ou seja, referente à amostra austenitizada no forno, temperada e revenida. Nos destaques, presentes no canto superior direito das imagens, é possível comparar, para as duas condições, as posições inicial e final dos picos principais da austenita e da martensita, bem como suas intensidades relativas.

FIGURA 85 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA.



FONTE: O autor (2023).

O padrão obtido para a amostra CPP (4 + 2 + 2) hs é muito semelhante àqueles obtidos para a série i, ou seja, é possível observar o deslocamento dos picos da austenita (Fe- $\gamma$ ) para menores valores do ângulo  $2\theta$ , além do aumento da intensidade dos picos referentes à esta fase, enquanto que a intensidade dos picos referentes à martensita ( $\alpha'$ ) é reduzida. Tais resultados indicam a formação de uma camada de austenita expandida ( $\gamma_C$ ) devido à difusão de carbono na superfície da amostra cementada. Além disso, da mesma maneira que nos tratamentos da série i, é provável que tenha ocorrido a precipitação de carbonetos do tipo  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ou  $\text{M}_3\text{C}$ ) durante o tratamento, como indicado pelos picos de baixa intensidade identificados no difratograma. As cartas utilizadas na identificação dessas fases são as mesmas citadas na discussão dos resultados dos ensaios de DRX referentes à série i.

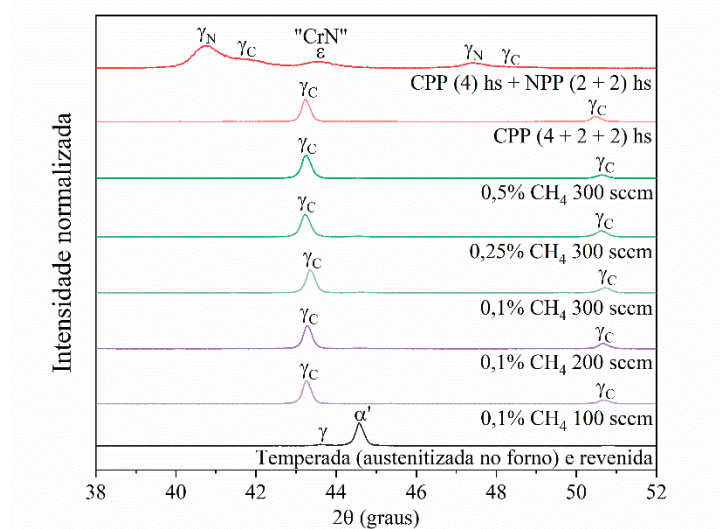
Quanto à amostra submetida ao tratamento de cementação seguido da nitretação – CPP (4) hs + NPP (2 + 2) hs – é possível observar, além do alargamento, um deslocamento mais acentuado dos picos da austenita em comparação ao outro tratamento realizado nesta série, indicando uma maior expansão da rede. Tal efeito era esperado já que, em camadas nitretadas, a expansão (bem como a distorção) na rede é maior do que em camadas cementadas, como discutido na revisão de literatura deste trabalho.

Além disso, foi proposto aqui a separação dos picos da austenita referentes aos planos cristalográficos (111) e (200) em dois diferentes tipos de fase expandida: a austenita expandida por nitrogênio  $\gamma_N$  (resultado da difusão deste elemento na etapa de nitretação do tratamento) e a austenita expandida por carbono  $\gamma_C$  (formada devido à difusão deste elemento proveniente da etapa de cementação). Este mesmo fenômeno foi observado por Christiansen e Somers (2005), para tratamentos de cementação seguida pela nitretação (ambos no estado gasoso), nos mesmos planos cristalográficos. De acordo com os autores, devido ao maior teor de átomos intersticiais

dissolvidos em solução sólida, os picos fase  $\gamma_N$  estão mais deslocados (para menores ângulos) do que os picos referentes à fase  $\gamma_C$ , o que está de acordo com o que foi discutido acima, ou seja, uma maior expansão da rede é esperada para a austenita expandida por nitrogênio.

Esta hipótese, no entanto, deve ser considerada com cautela pois os picos marcados como sendo pertencentes à fase  $\gamma_C$  estão ainda muito mais deslocados para menores valores de  $2\theta$  do que os picos desta fase obtidos para os demais tratamentos de cementação (série i), para os quais os picos da austenita tiveram deslocamentos semelhantes entre si, como é possível observar através da Figura 86. Uma outra hipótese é que existam duas camadas com concentrações diferentes de nitrogênio, sendo a mais externa, mais rica neste elemento, e a mais interna, contendo menores teores de nitrogênio além do carbono, sendo este fenômeno similar ao observado por Toscano (2019) que obteve uma dupla camada de austenita expandida por diferentes teores de nitrogênio.

FIGURA 86 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I E DA TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA.



FONTE: O autor (2023).

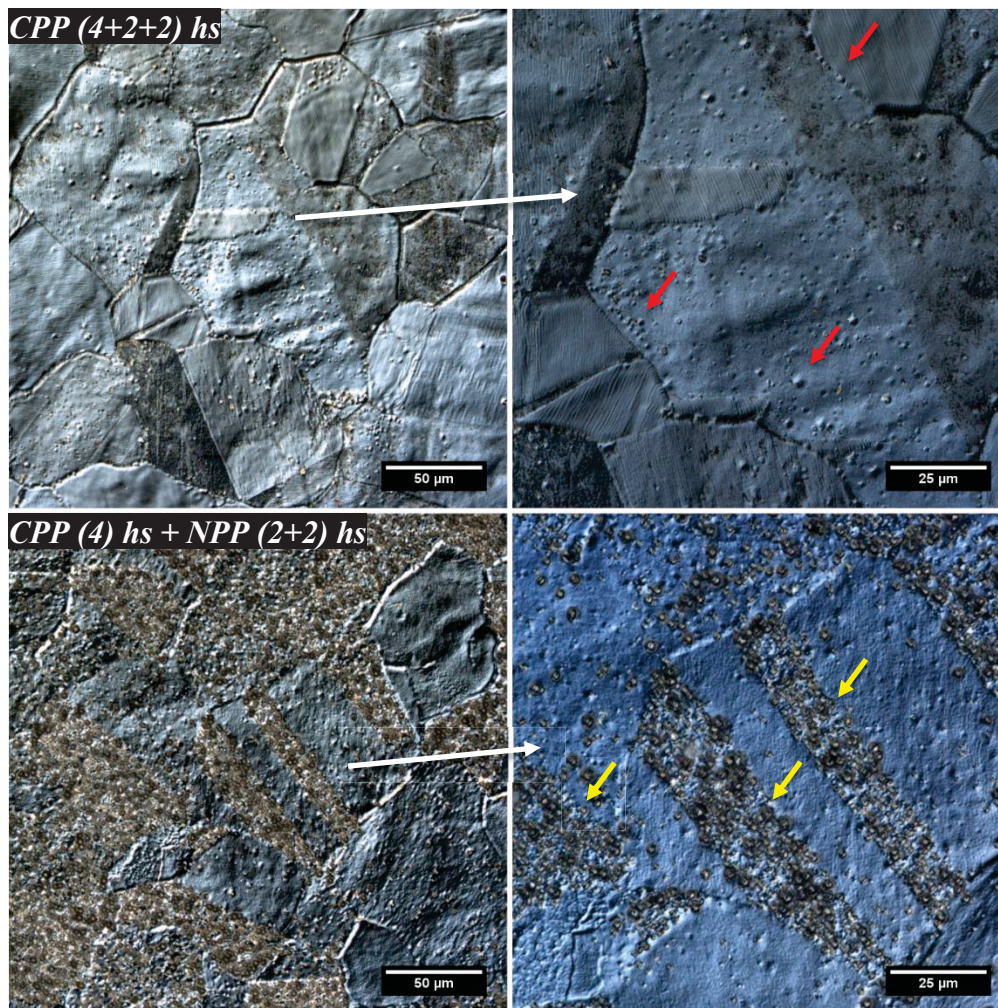
Através do padrão obtido para a amostra cementada e nitretada (Figura 85) é possível verificar também a presença de picos referentes à fase nitreto de ferro  $Fe_{2-3}N-\epsilon$ , o que também foi observado por Toscano (2019), na nitretação à mesma temperatura do aço CA-6NM no campo da austenita metaestável. Essa fase pode estar combinada ao carbono, formando o carbonitreto  $Fe_{2-3}(N,C)-\epsilon$ , devido ao fato de o enriquecimento superficial ter se dado pela presença destes dois elementos. A presença desta fase foi observada por Anjos et al. (2015), no entanto, para a nitrocementação a baixa temperatura do aço AISI 420. O nitreto de ferro  $Fe_{2-3}N-\epsilon$  foi identificado com o auxílio da carta JCPDS 00-049-1663.

Por fim, especula-se também que possa ter ocorrido a precipitação da fase nitreto de cromo CrN no tratamento de cementação seguido de nitretação. No entanto, Toscano (2019) somente observou a formação desta fase para temperaturas acima de 450 °C. De fato, estes resultados estão em concordância com dois estudos que tratam da estabilidade térmica da austenita expandida por nitrogênio já citados na revisão de literatura deste trabalho (TSCHIPTSCHIN et al., 2017b; LI, SUN e BELL, 1999) nos quais a precipitação do nitreto de cromo se deu somente em temperaturas da ordem de 450-500 °C. Sendo assim, os picos identificados para esta fase no difratograma da Figura 85, com o auxílio da carta JCPDS 03-065-6914, aparecem entre aspas.

A Figura 87 (com aumento de 500X na imagem do lado esquerdo e de 1000X no lado direito) apresenta a microestrutura superficial obtida após os tratamentos de cementação (CPP (4 + 2 + 2) hs) e cementação seguida de nitretação (CPP (4) hs + NPP (2 + 2) hs). Em ambas as amostras é possível observar a presença de contornos de macla, característicos da austenita. A presença de bandas de deslizamento é, no entanto, visível somente para a amostra CPP (4 + 2 + 2) hs. Além disso, diversas imagens foram obtidas para a amostra cementada e nitretada, e mesmo com a alta dureza obtida (o que será apresentado posteriormente) não foi verificada a presença de trincas, o que indica que a transformação fracionada da austenita em martensita pode ter, de fato, resultado em uma expansão volumétrica menos severa no substrato (no sentido de que a expansão não se deu de uma só vez, de forma abrupta, ao final do tratamento, mas sim de maneira fracionada ao longo do mesmo), impedindo a formação de trincas na superfície. Entretanto, para que isto seja comprovado, faz-se necessário a realização de um tratamento de cementação seguido de nitretação sem as etapas adicionais cumpridas nesta série, de forma que os resultados possam ser comparados.

Para a amostra que foi somente cementada é possível observar a presença de marcas (indicadas por flechas na cor vermelha) distribuídas no interior e nos contornos dos grãos da austenita que podem ser semelhantes as já discutidas para os estudos da série i. Na amostra cementada e nitretada, a presença dessas marcas (também indicados por flechas amarelas) é mais intensa que na anterior. Além disso, a formação destas parece ter ocorrido preferencialmente em algumas orientações cristalográficas, o que já foi observado e discutido neste trabalho. Neste caso, não se descarta também que parte dessas marcas está relacionada à fase  $Fe_{2-3}N-\varepsilon$  ou  $Fe_{2-3}(N,C)-\varepsilon$ , ou ainda à fase CrN, tendo em vista o difratograma obtido para esta amostra.

FIGURA 87 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA SUPERFICIAL DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA.



FONTE: O autor (2023).

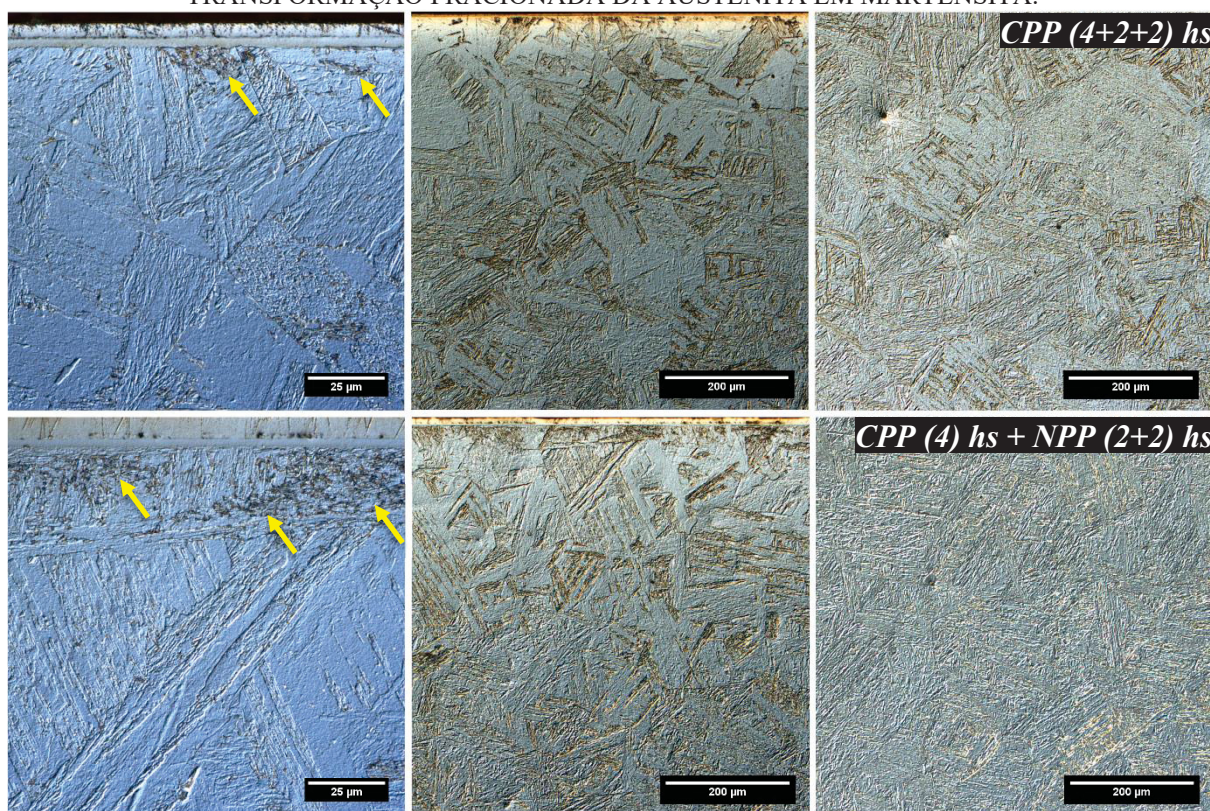
NOTA: aumento de 500X nas imagens do lado esquerdo e de 1000X no lado direito. As flechas na cor vermelha indicam a presença de marcas distribuídas no interior e nos contornos dos grãos da austenita enquanto que as flechas na cor amarela indicam marcas que parecem se formar preferencialmente em determinadas orientações cristalográficas.

A microestrutura da seção transversal referente à cada uma das amostras tratadas nesta série é apresentada na Figura 88. Nas imagens da esquerda (ampliação de 1000X) é possível observar a camada de austenita expandida formada, a qual se encontra imediatamente abaixo da camada protetiva de níquel (região mais externa). Abaixo da camada austenítica se encontra o substrato. As regiões da camada e do núcleo podem ser observadas com uma ampliação de 200X nas imagens do centro e do lado direito, respectivamente.

Novamente, uma zona de transição, como a citada anteriormente para a série i, pode ser observada no substrato em contraste à microestrutura obtida no núcleo em ambos os tratamentos, e está, provavelmente, relacionada à descarbonetação na etapa de austenitização.

A presença de uma fase escura (indicadas na Figura 88 por flechas de cor amarela) pode ser observada também em ambos os casos logo abaixo das camadas de austenita expandida. Tais fases podem estar relacionadas à cementita, no caso da amostra cementada, e à cementita e ao nitreto (ou carbonitreto) de ferro citados anteriormente, no caso da amostra submetida ao tratamento de cementação seguido pela nitretação. No entanto, mesmo que a temperatura dos tratamentos (400 °C) esteja abaixo daquelas esperadas para a formação de precipitados de cromo, mais ensaios (como EDS) devem ser realizados de forma que a presença de tais precipitados possa ser descartada.

FIGURA 88 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA CONFOCAL DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL PARA TODOS OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA.



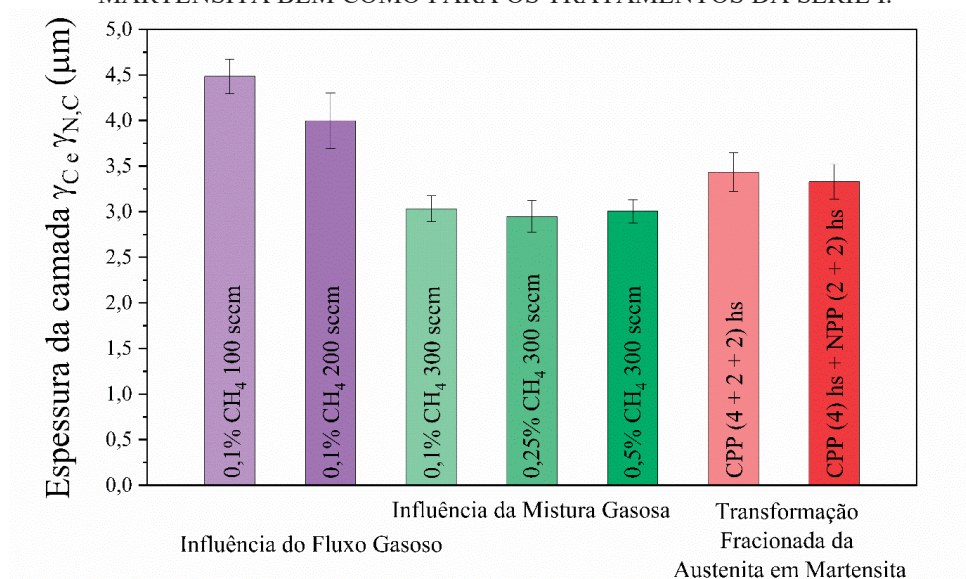
FONTE: O autor (2023).

NOTA: aumentos de 1000X para a camada (à esquerda), 200X para a camada (no centro) e 200X para o núcleo (à direita). As flechas na cor amarela indicam a presença de uma fase escura (possivelmente cementita para a amostra cementada e nitreto ou carbonitreto de ferro para a amostra cementada e nitretada).

A espessura das camadas de austenita expandida obtidas para os tratamentos realizados nesta série é apresentada na Figura 89, em comparação aos tratamentos da série i. É possível observar que existe uma tendência de que a camada seja um pouco maior nos tratamentos desta série, em comparação aos demais tratamentos realizados com o mesmo fluxo gasoso de 300 sccm (estudo da mistura gasosa da série i). É importante levar em consideração que, apesar de

o tempo de tratamento ter sido consideravelmente maior nesta série em comparação à série i, o tempo no qual o tratamento ocorreu inteiramente no campo da austenita metaestável foi o mesmo para ambas as séries, ou seja, de 4 horas, visto que, após este período, no presente estudo, teve início o primeiro resfriamento visando a transformação de aproximadamente 50% da austenita em martensita.

FIGURA 89 – ESPESSURA DAS CAMADAS DE AUSTENITA EXPANDIDA POR CARBONO ( $\gamma_{C e \gamma_{N,C}}$ ) PARA OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA BEM COMO PARA OS TRATAMENTOS DA SÉRIE I.



FONTE: O autor (2023).

Por um lado, isso justifica a espessura semelhante da camada de austenita expandida (excluindo-se aquelas obtidas para fluxos gasosos menores do que 300 sccm), visto que a temperatura é a mesma em todos os casos. Entretanto, o fato de as camadas serem um pouco mais espessas para os tratamentos que envolveram a transformação fracionada da austenita em martensita, pode ter a ver com a difusão dos elementos intersticiais no sentido do substrato ocorrido nas etapas adicionais, provocando um aumento na espessura da camada austenítica. Tal fenômeno foi observado por Li et al. (2002) para a austenita expandida por carbono e Tschiptschin et al. (2017b) para a mesma fase expandida por nitrogênio em tratamentos isotérmicos realizados com o objetivo de se verificar a estabilidade térmica destas fases.

## B.2.2 Parâmetro de rede da austenita expandida obtida nas amostras tratadas

A Figura 90 apresenta, para as amostras tratadas nesta série e na condição inicial (além de uma amostra tratada na série i, para que se tenha um parâmetro de comparação), o gráfico



do parâmetro de rede para cada um dos picos da austenita ( $a_{hkl}$ ) em função de  $\cos\theta\cot\theta$  usado para a determinação do parâmetro de rede calculado, obtido pela mesma metodologia apresentada na seção 5.2.4. Na tabela 18, estão os valores dos parâmetros de rede calculados da austenita expandida produzida por cada um dos tratamentos citados, bem como o aumento percentual do parâmetro de rede em relação à condição inicial.

FIGURA 90 – PARÂMETRO DE REDE OBTIDO PARA CADA UM DOS PICOS DA AUSTENITA ( $a_{hkl}$ ) EM FUNÇÃO DE  $\cos\theta\cot\theta$  PARA AS AMOSTRAS DOS OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA COMPARADAS AO ESTADO INICIAL E UMA AMOSTRA DA SÉRIE I.

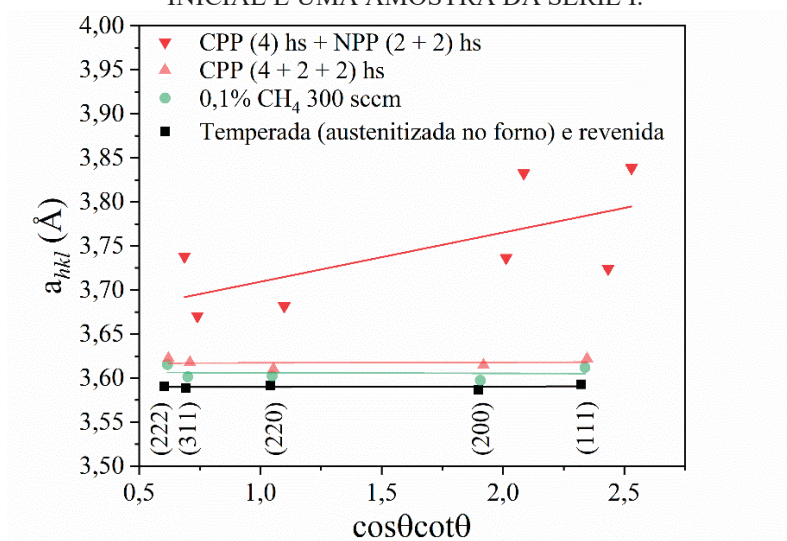


TABELA 18 – PARÂMETRO DE REDE E SEU AUMENTO PERCENTUAL EM RELAÇÃO À CONDIÇÃO INICIAL PARA OS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA E UMA AMOSTRA DA SÉRIE I.

Condição	Parâmetro de rede (Å)	Aumento em relação à condição inicial (%)
Amostra temperada (austenitizada no forno) e revenida – condição inicial	3,589	-
CPP (4 + 2 + 2) hs	3,617	0,76
CPP (4) hs + NPP (2 + 2) hs	3,654	1,79
0,1% CH <sub>4</sub> 300 sccm (série i)	3,607	0,48

FONTE: O autor (2023).

Através da Figura 90 pode ser observado o grande espalhamento dos pontos em relação à reta ajustada para a amostra cementada e nitretada, indicando que houve distorção na rede para a camada de austenita expandida, devido a sua supersaturação por carbono e nitrogênio. O aumento mais expressivo na rede (bem como a maior distorção na rede) foi observado também para esta amostra, o que já era esperado, visto o que já foi discutido na revisão de literatura neste trabalho a respeito da austenita expandida por nitrogênio, para a qual um maior teor de átomos intersticiais é esperado. É importante ter em mente que o espalhamento para as demais

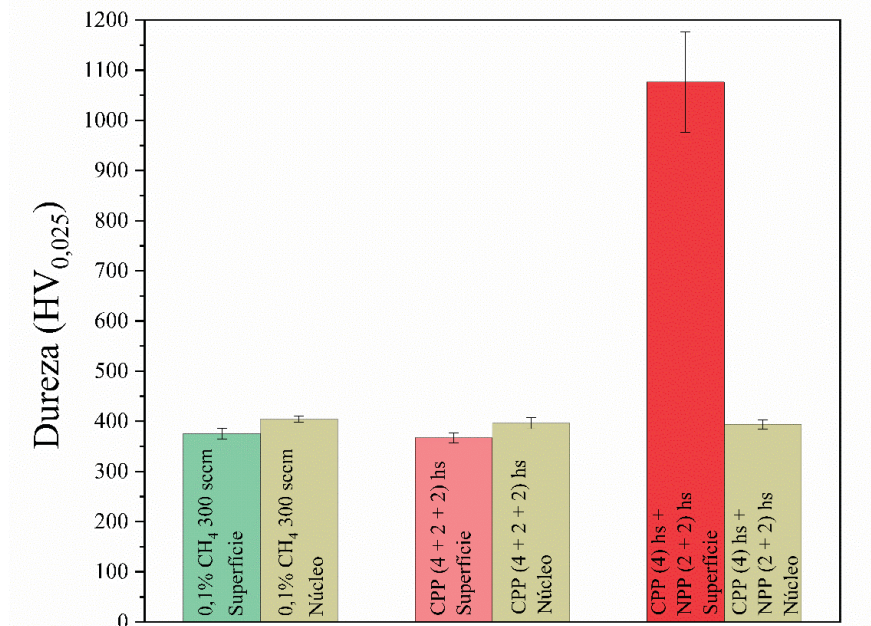
amostras tratadas não é pequeno (ou semelhante ao apresentado pela amostra na condição inicial como aparenta pela Figura 90): ocorre que como o espalhamento e a expansão na rede é significativamente maior para a amostra cementada e nitretada, a escala do gráfico teve de ser ajustada. Sendo assim, vale comparar o comportamento da amostra tratada na condição de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm (referente à série i) na Figura 90 em relação à amostra temperada (austenitizada no forno) e revenida (ou seja, a condição inicial).

É importante notar também que os parâmetros de mistura gasosa, fluxo gasoso e temperatura são os mesmo para as amostras CPP (4 + 2 + 2) hs e para a amostra da série i tratada nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm, ou seja, ambos os tratamentos são iguais até a etapa (6). Entretanto, o aumento no parâmetro de rede é mais expressivo no primeiro caso (CPP (4 + 2 + 2) hs), e isso era esperado já que, para esta amostra, o tempo de tratamento foi mais longo: enquanto que, no tratamento da série i (0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm), ao final da conclusão da etapa (6) ter ocorrido o corte do suprimento de metano (CH<sub>4</sub>), a amostra desta série (CPP (4 + 2 + 2) hs) continuou a ter a sua superfície de austenita expandida enriquecida por carbono até o final da etapa (12).

### B.2.3 Caracterização mecânica das amostras tratadas

A Figura 91 apresenta os valores de microdureza obtidos para as amostras tratadas nesta série em comparação à dureza obtida no núcleo em cada uma das amostras. Da mesma forma que no tópico anterior, os resultados obtidos para a amostra tratada na série i nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm também são exibidos para que se tenha um parâmetro de comparação. O maior valor de microdureza superficial foi obtido para a amostra cementada e nitretada, o que era esperado já que esta amostra teve a maior expansão na rede, ocasionada pela maior concentração de intersticiais dissolvidos na fase expandida. A elevada microdureza superficial pode ter resultado também da grande presença de nitretos ou carbonitretos de ferro na superfície da amostra, o que também pode justificar o elevado desvio padrão obtido para este resultado.

FIGURA 91 – RESULTADOS DE MICRODUREZA OBTIDOS PARA A SUPERFÍCIE E O NÚCLEO DAS AMOSTRAS DOS TRATAMENTOS ENVOLVENDO A TRANSFORMAÇÃO FRACIONADA DA AUSTENITA EM MARTENSITA BEM COMO PARA UMA AMOSTRA DA SÉRIE I.



FONTE: O autor (2023).

Quanto à amostra submetida somente ao tratamento de cementação – CPP (4 + 2 + 2) hs – era esperado que a sua microdureza superficial fosse superior à da amostra tratada na série i nas condições de 0,1% de CH<sub>4</sub> e 300 sccm, visto a maior expansão na rede obtida para a primeira. Entretanto, ambas as amostras apresentaram um comportamento semelhante em termos desta propriedade. Neste caso, também, o valor de dureza obtido sofre influência do substrato descarbonetado.