UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

### IGOR GIACOMELLI ZANELLA

EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA CAMADA NITRETADA A BAIXA TEMPERATURA NO AÇO *AISI* 420: EXPOSIÇÃO A TEMPERATURAS SIMILARES À TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO

CURITIBA

2023

#### IGOR GIACOMELLI ZANELLA

## EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA CAMADA NITRETADA A BAIXA TEMPERATURA NO AÇO *AISI* 420: EXPOSIÇÃO A TEMPERATURAS SIMILARES À TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO

Tese apresentada como requisito à obtenção de 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. Rodrigo Perito Cardoso

Coorientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto.

CURITIBA 2023

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

baixa temperatura no aço peratura de nitretação /
iraná, Setor de Tecnologia, inica.
I. Análise térmica. I. 'ós-Graduação em IV. Brunatto, Silvio

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE TECNOLOGIA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA MECÂNICA - 40001016040P5

#### 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 IGOR GIACOMELLI ZANELLA intitulada: EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA CAMADA NITRETADA A BAIXA TEMPERATURA NO AÇO AISI 420: EXPOSIÇÃO A TEMPERATURAS SIMILARES À TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO, sob orientação do Prof. Dr. RODRIGO PERITO CARDOSO, 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, 18 de Abril de 2023.

Assinatura Eletrônica 18/04/2023 18:45:16.0 RODRIGO PERITO CARDOSO Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica 18/04/2023 17:57:45.0 SERGIO LUIZ HENKE Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica 18/04/2023 19:45:28.0 CRISTIANO JOSE SCHEUER Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA) Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica 18/04/2023 15:37:13.0 FERNANDO IRTO ZANETTI

Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil CEP 81531980 - Tel: 41 3361-3701 - E-mail: pgmec@ufpr.br Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação foderal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015. Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 277049 Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 277049

#### AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meu profundo agradecimento à minha família, em especial a minha mãe Zenith Maria Giacomelli Zanella ao meu pai José Ângelo Zanella e a minha irmã Josaine Giacomelli Zanella por toda a rede de apoio, incentivo e amor a longo desses anos. A minha noiva, Luiza Ilha Borges pela rede de afeto, carinho, parceria, amor e por trilhar o mesmo caminho da pesquisa. A Damaris Araújo Ilha e Luiz Francisco Borges por me apoiarem até o final dessa etapa.

Ao Professor Rodrigo Perito Cardoso, por ter depositado em mim, confiança em ser seu aluno, ao Professor Silvio Francisco Brunatto pela coorientação e ao Professor Sergio Henke. Quero deixar registrado meu imenso obrigado ao Professor Cristiano José Scheuer pelos incentivos em seguir a carreira acadêmica e na pesquisa desde o tempo da graduação.

A todos meus colegas de laboratório; Fernando Irto Zanetti, Adriano David dos Anjos, Leonardo Luis Santos, Laércio Malfatti, Guilherme Seiti, Fabiane Severo, Felipe Jedyn, Tarciana Dieb, Joao Felipe Vieira Lima, Carlos Eduardo Feitosa, Vitor Franceschini Yamamotto que fizeram parte do Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP).

Aos amigos e colegas que aqui construí ao longo do tempo vivendo em Curitiba, Gustavo Bavaresco Sucharski, Ederson, Pedro P. B. Costa, Wesley, José, Eloisa, Edson, Bruno, Irene B. A. Fernandes Siqueira, Maicon dos Santos Dudek, e Sarah Anabele Silva, Leonardo M. Pires, Ciro Santos, Willian J. Hoffmann, Paulo Moro e Carlo G. Filippin.

A todos os responsáveis pelos laboratórios utilizados durante a pesquisa, Professores Irineu Mazzaro e Guinther Kellermann, ao Daniel da Costa Silva pela ajuda no Laboratório de óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI), a Professora Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira pela utilização do Laboratório de Engenharia de Superfícies, ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Gostaria de agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPR (PGMec), a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro recebido durante a realização desta pesquisa.

Gratidão a todos.

#### RESUMO

Os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, como a nitretação, cementação e nitrocementação, são realizados para modificar as propriedades da superfície de materiais, como resistência à corrosão e ao desgaste, através da alteração da composição e microestrutural na superfície do material. Aplicada geralmente em aços inoxidáveis, a nitretação por plasma a baixa temperatura tem como finalidade, além de alterar as propriedades mecânicas, manter o cromo (Cr) em solução sólida na matriz do aco. Neste trabalho foi estudado um aco inoxidável de matriz martensítica, o aço AISI 420. Há pouco conhecimento, principalmente nesta classe específica de aços inoxidáveis, sobre a estabilidades das fases formadas na nitretação à baixa temperatura, na maioria metaestáveis, e suas transformações quando submetidas ao aquecimento, informação relevante para entender os limites de aplicação de componentes submetidos a tais tratamentos. Nesta pesquisa, o aço AISI 420, na condição temperado, foi nitretadas em três temperaturas diferentes (300, 350 e 400 °C), por 12 horas. Após a nitretação, foi realizado um tratamento térmico de envelhecimento por aquecimento resistivo (sem plasma), sobre atmosfera controlada de H<sub>2</sub>, na mesma temperatura de nitretação, porém variando-se o tempo em 1, 4 e 16 horas. Foram ainda realizados tratamentos térmicos de envelhecimento com diferentes temperaturas (300, 350, 400, 450, 500 °C), com tempo fixo em 1 hora em cada temperatura. As amostras tratadas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de microdureza. Por fim a avaliação da evolução das fases presentes nas camadas nitretadas foi realizada, em um sistema de DRX com aquecimento realizando uma dada rampa de aquecimento e em função do tempo para uma temperatura de 430 °C. Os resultados mostraram que houve variação da dureza na superfície do material após o envelhecimento. As análises de DRX mostram transformações estruturais da camada nitretada em função da temperatura e do tempo de envelhecimento, com consequente alteração de dureza. Tais alterações ocorrem de forma mais acentuada para as amostras nitretadas a mais baixa temperatura. As transformações se mostram pouco significativas para tratamentos de envelhecimento a temperaturas inferiores à temperatura que a amostra foi nitretadas. Para temperaturas suficientemente elevadas toda martensita expandida se decompões. De forma genérica a decomposição passa por uma etapa de redução do teor de nitrogênio na martensita expandida e formação de nitretos de ferro.

Palavras-chave: Nitretação a baixa temperatura; Martensita expandida; Estabilidade térmica; Transformações de fases.

#### ABSTRACT

Plasma-assisted thermochemical treatments, such as nitriding, carburizing, and nitrocarburizing, are performed to modify surface properties of materials, such as corrosion and wear resistance, by altering the composition and microstructure on the material surface. Generally applied to stainless steels, low temperature plasma nitriding aims, in addition to altering the mechanical properties, to maintain chromium (Cr) in solid solution in the steel matrix. In this work, a stainless steel with a martensitic matrix, AISI 420 steel, was studied. There is little knowledge, mainly in this specific class of stainless steels, about the stability of the phases formed in nitriding at low temperatures, mostly metastable, and their transformations when subjected to heating, relevant information to understand the application limits of components subjected to such treatments. In this research, AISI 420 steel, in tempered condition, was nitrided at three different temperatures (300, 350 and 400 °C) for 12 hours. After nitriding, an aging thermal treatment was carried out by resistive heating (without plasma), under a controlled H2 atmosphere, at the same nitriding temperature, but varying the time by 1, 4 and 16 hours. Thermal aging treatments with different temperatures (300, 350, 400, 450, 500 °C) were also carried out, with a fixed time of 1 hour at each temperature. The treated samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and microhardness analysis techniques. Finally, the evaluation of the evolution of the phases present in the nitrided layers was carried out, in a DRX system with heating, performing a given heating ramp and as a function of time for a temperature of 430 °C. The results showed that there was a variation in hardness on the material surface after aging. XRD analyzes showed structural transformations of the nitrided layer as a function of temperature and aging time, with a consequent change in hardness. Such alterations occur in a more accentuated way for the nitrided samples at the lowest temperature. The transformations are not significant for aging treatments at temperatures below the temperature at which the sample was nitrided. At sufficiently high temperatures all expanded martensite decomposes. In general, the decomposition goes through a step of reducing the nitrogen content in the expanded martensite and forming iron nitrides.

Keywords: Low temperature nitriding; Expanded martensite; Thermal stability; Phase transformations.

### LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA BINÁRIO Fe - Cr	28
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE FASE PSEUDOBINÁRIO Fe - C - 13Cr	29
FIGURA 3 - DIAGRAMA DE TRANSFORMAÇÃO EM RESFRIAMENTO CONTÍNUO	С
PARA O AÇO INOXIDÁVEL <i>AISI</i> 420	30
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO SÍTIOS OCTAÉDRICOS E TETRAÉDRICOS DAS	
ESTRUTURAS CFC E CCC	31
FIGURA 5 - DIFERENTES REGIMES DE DESCARGA GERADOS ATRÁVES DA	
APLICAÇÃO TENSÃO ENTRE DOIS ELETRODOS	35
FIGURA 6 - COLISÕES EXISTENTE NA DESCARGA LUMINESCENTE E	
DISTRIBUIÇÃO DO POTÊNCIAL	36
FIGURA 7 - DESENHO ESQUEMATICO DAS PRINCIPAIS INTERAÇÕES FÍSICAS	
PLASMA-SUPERFÍCIE	38
FIGURA 8 - DIAGRAMA DE FASES EM EQUILIBRIO DO SISTEMAS Fe - N	40
FIGURA 9 - FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ADOTADO	OS
NESTE TRABALHO	49
FIGURA 10 - DIFRATOGRAMA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO RECOZIDO	51
FIGURA 11 - DIFRATOGRAMA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO TEMPERADO	
(DADOS DO ESTADO RECOZIDO SÃO IGUALMENTE	
APRESENTADOS PARA COMPARAÇÃO)	52
FIGURA 12 - MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO TEMPERADO	53
FIGURA 13 - ESQUEMA DO REATOR DE PLASMA UTILIZADO NESTE TRABALH	Ю
	55
FIGURA 14 - SISTEMA DO REATOR JUNTAMENTE COM O AQUECIMENTO	
AUXILIAR MAIS O SUPORTE COM AS AMOSTRAS	57
FIGURA 15 - FORNO CONSTRUÍDO NO LORXI PARA A REALIZAÇÃO DE	
ANÁLISES DE DRX COM AQUECIMENTO	60
FIGURA 16 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NA	
CONDIÇÃO TEMPERADA E DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR 1	2 h
NAS TEMPERATURAS DE 300, 350 E 400 °C	62
FIGURA 17 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NA	
CONDIÇÃO NITRETADA NA TEMPERATURA DE 300 °C (A) E DAS	5
AMOSTRAS ENVELHECIDAS EM 300 °C POR 1 (B), 4 (C) E 16 (D) h	.63

FIGURA 18 - ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS NITRETADA À 300 °C E ENVELHECIDAS NA TEMPERATURA DE 300 °C POR TEMPO DE 1, 4 E 16 h UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS) 64 FIGURA 19 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO NITRETADA NA TEMPERATURA DE 350 °C E DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS POR 1 (B), 4 (C) E 16 (D) h.....65 FIGURA 20 - ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS NITRETADAS À 350 °C E ENVELHECIDAS NA TEMPERATURA DE 350 °C POR TEMPO DE 1, 4 E 16 h UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPETROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS) ......66 FIGURA 21 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO NITRETADA NA TEMPERATURA DE 400°C E DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS POR 1, 4 E 16 h......67 FIGURA 22 - ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS NITRETADA E ENVELHECIDAS NA TEMPERATURA DE 400 °C POR TEMPO DE 1, 4 E 16 h UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPETROSCOPIA POR FIGURA 23 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NA CONDIÇÃO RECOZIDA, TEMPERADA E AS NITRETADAS EM 300, 350 E 400 °C 70 FIGURA 24 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADA A 300 °C E DAS AMOSTRAS QUE FORAM ENVELHECIDAS POR 1, 4 E 16 h. PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO ......71 FIGURA 25 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 300 °C E SUBMETIDAS A AQUECIMENTO ATÉ A 500 °C EM PATAMARES DE 1h. PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO .....72 FIGURA 26 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DA TRANSFORMAÇÕES DE FASES DA AMOSTRA NITRETADA A 300°C E ANALISADA POR DRX NA 

FIGURA 27 - ANÁLISE DE DRX MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DAS FASES DA
AMOSTRA NITRETADA A 300°C NA FAIXA DE TEMPERATURA DE
150°C À 500°C74
FIGURA 28 - ANÁLISE DE DRX MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DAS
TRANSFORMAÇÕES DE FASE DA AMOSTRA NITRETADA EM 300°C
E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 350°C À 400°C75
FIGURA 29 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM
300°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 400°C À 450°C76
FIGURA 30 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM
300°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 450°C À 500°C77
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADA A 350
°C E DAS AMOSTRAS QUE FORAM ENVELHECIDAS POR 1, 4 E 16 h
PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS
DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO
ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO78
FIGURA 32 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADA A 350
°C E SUBMETIDAS A AQUECIMENTO ATÉ A 500 °C EM
PATAMARES DE 1h. PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM
APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO
NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO79
FIGURA 33 - EVOLUÇÃO DAS FASES DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 350°C E
ANÁLISADA POR DRX NA TEMPERATURA DE 430°C80
FIGURA 34 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DA AMOSTRA
NITRETADA A 350°C E ANALISADA POR DRX NA FAIXA DE
TEMPERATURA DE 150°C À 500°C80
FIGURA 35 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM
350°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 350°C À 400°C81
FIGURA 36 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM
350°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 400°C À 450°C82
FIGURA 37 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM
350°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 450°C À 500°C83
FIGURA 38 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADA A 400
°C E DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS POR 1, 4 E 16 h PARA
COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS

DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO
ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO84
FIGURA 39 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 400
°C E SUBMETIDAS A AQUECIMENTO ATÉ A 500 °C EM
PATAMARES DE 1h. PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM
APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO
NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO85
FIGURA 40 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DAS AMOSTRAS
NITRETADAS A 350°C E ANÁLISADA POR DRX NA TEMPERATURA
DE 430°C
FIGURA 41 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DA AMOSTRA
NITRETADA A 400°C E ANALISADA POR DRX NA FAIXA DE
TEMPERATURA DE 150°C À 500°C86
FIGURA 42 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM
400°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 350°C À 400°C87
FIGURA 43 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM
400°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 400°C À 450°C88
FIGURA 44 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM
400°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 450°C À 500°C89
FIGURA 45 - DUREZA DE TOPO NAS AMOSTRAS TEMPERADA E NITRETADAS
NAS TEMPERATURAS DE 300, 350 e 400 °C91
FIGURA 46 - DUREZA DE TOPO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E ENVELHECIDAS
NA TEMPERATURA DE 300 °C POR 1, 4 e 16 h92
FIGURA 47 - MICRODUREZAS DE TOPO DA AMOSTRA NITRETADA EM 300 °C E
ENVELHECIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS93
FIGURA 48 - DUREZA DE TOPO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E ENVELHECIDAS
NA TEMPERATURA DE 350°C POR 1, 4 e 16 h94
FIGURA 49 - DUREZAS DE TOPO DA AMOSTRA NITRETADA EM 350 °C E
ENVELHECIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS95
FIGURA 50 - DUREZA DE TOPO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E ENVELHECIDAS
NA TEMPERATURA DE 400 °C POR 1, 4 e 16 h96
FIGURA 51 - DUREZAS DE TOPO DA AMOSTRA NITRETADA EM 400 °C E
ENVELHECIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRINCÍPAIS AÇOS INOXIDÁVEIS	
MARTENSÍTICOS2	26
ABELA 2 - CARACTERÍSTICAS DOS NITRETOS DE FERRO4	10
ABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DOS NITRETOS DE CROMO4	12
TABELA 4 - TEORES DE NITROGÊNIO MEDIDOS NA SUPERFÍCIE DE AÇOS	
MARTENSÍTICOS4	13
TABELA 5 - TABELA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 420. VALORES DE	3
REFERÊNCIA DA ASTM E MEDIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE	
EMISSÃO EM AMOSTRA DO MATERIAL UTILIZADO NESTE	
TRABALHO	50

#### LISTA DE SIGLAS

- AISI American Iron and Steel Institute (Instituto Americano do Ferro e Aço)
- ASTM American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
- CCC Cúbico de Corpo Centrado
- CFC Cúbico de Face Centrada
- *Dc Direct current* (corrente contínua)
- ddp Diferença de potencial
- DRX Difração de Raios X
- HRC Dureza Rockwell C
- HV Dureza Vickers
- sccm *Standard cubic centimeter per minute* (centímetros cúbicos normais por minuto)
- TCC Tetragonal de Corpo Centrado

#### LISTA DE SÍMBOLOS

- γ Austenita Fase gama
- $\gamma_{C}$  Austenita expandida pelo carbono
- $\gamma_{N}$  Austenita expandida pelo nitrogênio
- ton Tempo de pulso ligado da fonte
- t<sub>OFF</sub> Tempo de pulso desligado da fonte
- α` Martensita
- α<sup>°</sup>c Martensita expandida pelo carbono
- α'<sub>N</sub> Martensita expandida pelo nitrogênio
- α-Fe Ferrita Fase alfa
- α<sub>N</sub> Ferrita expandida pelo nitrogênio

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	16
1.2 JUSTIFICATIVA	22
1.3 OBJETIVOS	23
1.4 ESTRUTURA DE TESE	23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	25
2.2 ASPECTOS METALÚRGICOS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	27
2.2.1 Efeito do nitrogênio nos aços inoxidáveis	30
2.3 FUNDAMENTOS DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDO POR	
PLASMA	32
2.3.1 Características das descargas DC e colisões entre partículas em uma descarga	
luminescente anormal	33
2.3.2 Nitretação de aços inoxidáveis martensíticos a baixa temperatura	38
2.3.2.1 Possíveis fases formadas após a nitretação	39
2.3.2.2 O efeito das variáveis de processo	43
2.3.2.3 Propriedades das camadas nitretadas em aços inoxidáveis	46
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	49
3.2 PROCEDIMENTOS PARA OBTENCAO DAS AMOSTRAS	53
3.3 PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE	
NITRETAÇÃO	54
3.4 PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	S
NITRETADAS	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	61
4.1.1 Microestrutura das amostras nitretadas à 300 °C e envelhecidas na mesma	
temperatura	62
4.1.2 Microestrutura das amostras nitretadas à 350 °C e envelhecidas na mesma	
temperatura	64
4.1.3 Microestrutura das amostras nitretadas à 400 °C e envelhecidas na mesma	
temperatura	66

4.2 CARACTERIZAÇÕES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	69
4.2.1 Serie 300	70
4.2.2 Serie 350	77
4.2.3 Serie 400	
4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	91
4.3.1 Serie 300	91
4.3.2 Serie 350	93
4.3.3 Serie 400	95
5 CONCLUSÃO	
6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
7 REFERÊNCIAS	

#### 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Atualmente, pesquisas científicas e tecnológicas estão em forte crescimento, tendo por objetivo desenvolver novos materiais e tecnologias que possam suprir as necessidades da indústria. Tais tecnologias, muitas vezes, são aplicadas em componentes com alto valor agregado, o que exige um profundo conhecimento tanto científico quanto tecnológico para evitar prejuízos importantes. A diversidade de áreas de pesquisa é notória, entre elas, a engenharia, que por si só abrange uma gama de conhecimentos muito variados, envolvendo química, física, matemática, sistemas térmicos, termodinâmica, processos de fabricação, ciências dos materiais, entre outros. Ainda assim, algumas dessas áreas, podem vir a se dividir em outras linhas de pesquisas como, por exemplo, a ciência dos materiais, onde pode-se trabalhar com materiais cerâmicos, polímeros, ligas metálicas, compósitos, entre outras. Neste contexto, em geral, centros de pesquisas buscam o conhecimento em uma área mais específica. Uma delas, e de especial interesse nesta tese, é a engenharia de superfície, que teve seu início na década de 1980. Essa área em particular, impulsionou o desenvolvimento de tecnologias como: laser, feixes de elétrons, revestimentos de superfície e tratamentos por plasma, aplicadas nas alterações das superfícies de materiais (BELL, 1990).

Na sub área dos tratamentos por plasma, os tratamentos termoquímicos por plasma foram amplamente empregados por apresentar características como: fácil aplicação, alta reprodutibilidade, produzir poucos danos ao meio ambiente e mostrar resultados superiores às técnicas convencionais. Por ser um tipo de tratamento baseado na difusão de elementos intersticial (principalmente N e C), os principais parâmetros de tratamento são temperatura e tempo. Porém, neste processo outros parâmetros como, pressão, fluxo e composição da mistura gasosa, e tensão aplicada também podem ser decisivos para a obtenção dos resultados desejados. A composição química da liga a ser tratada é outra variável importante para o processo e está diretamente relacionada à formação de fases na superfície tratada. No caso dos aços inoxidáveis um cuidado especial é necessário, já que essa classe de materiais possui característica de ser um material resistente à corrosão, e isso se deve à formação de uma camada de óxidos nanométrica, rica em Cr, a camada passiva, que inibe a interação entre o Oxigênio (O) e o metal. Entretanto, quando após ao tratamento o material apresentar, em sua microestrutura, a formação de carboneto e/ou nitreto de cromo, a resistência à corrosão é comprometida devido à redução do teor de Cr em solução sólida. Os tratamentos termoquímicos por plasma podem ser realizados a baixas temperaturas, possibilitando a alteração da composição química na superfície do material e a formação de novas fases, alterando de maneira conveniente as propriedades do material sem a redução do teor de Cr em solução sólida. Isso se deve ao fato de, em baixa temperatura, a mobilidade dos átomos substitucionais (em especial o Cr) ser desprezível, permitindo que o cromo fique em solução sólida na matriz, restringindo a formação de carbonetos e/ou nitretos de cromo, e assim reduzindo problemas ligados às perdas de resistência à corrosão. (BORGIOLI et al., 2006; FOSSATI et al., 2006 e LI; WANG, Z. e WANG, L., 2014).

As soluções que os tratamentos termoquímicos por plasma a baixa temperatura proporcionaram, fez com que o número de pesquisas sobre sua aplicação tenha aumentado, sendo estes tratamentos atualmente mais aplicado nos aços inoxidáveis austeníticos. Em estudo aplicando o processo de nitretação em aços inoxidáveis austeníticos com diferentes composições químicas (AISI 304L, 316L e 202), em temperaturas de tratamento entre 400 e 430 °C, com tempo de tratamento de 5 horas, Borgioli et al. (2016) observaram a formação de duas camadas, sendo a mais externa formada pela fase "S" (austenita expandida pelo nitrogênio  $-\gamma_N$ ) e a mais interna uma zona de transição entre a camada nitretada e o substrato (zona de difusão). Os testes de corrosão mostraram que as amostras nitretadas na temperatura de 400 °C apresentaram elevação da resistência à corrosão em relação à material base, entretanto, para temperatura de 430 °C a resistência à corrosão apresentou redução em relação às amostras nitretadas em menor temperatura, o que foi atribuído à presença de nitretos de cromo (CrN) e nitretos de ferro (ɛ - Fe<sub>2-3</sub> N). (BORGIOLI; F.; GALVANETTO; e BACCI, T., 2016). Em um trabalho realizado por Li; Wang, Z. e Wang, L., (2014), os autores analisam a nitretação do aço inoxidável austeníticos AISI 316L em elevadas temperaturas (520, 540 e 560 °C), mas para tempos relativamente curtos de tratamento (5, 30, 60 e 120 min), concluindo-se que é possível formar uma camada de austenita expandida pelo nitrogênio em um curto tempo de tratamento até (60 min), apresentando dureza relativamente alta (980 HV<sub>0.05</sub>) e resistente à corrosão em solução 3,5% de NaCl.

Em estudos realizados por Lepienski et al., (2008), variou-se a porcentagem de nitrogênio e hidrogênio (60:40 e 20:80) na nitretação do aço *AISI* 304 e em diferentes temperaturas (300 °C a 500 °C), onde se analisaram as alterações presentes no material em relação às propriedades mecânicas e tribológicas. Os resultados mostraram que para temperatura de 300 °C formou austenita expandida pelo nitrogênio em ambas as atmosferas de nitrogênio. Já para temperaturas superiores e com atmosfera pobre em N<sub>2</sub> forma preferencialmente  $\varepsilon$  - Fe<sub>2-x+</sub>N enquanto a atmosfera rica em N<sub>2</sub> forma preferencialmente

 $\gamma$ ` Fe4N e para temperaturas acima de 400 °C começa a precipitação de CrN. As medidas de durezas na superfície do material (ambas as atmosferas de N<sub>2</sub>), mostrou-se uma variação entre 13 e 14 GPa, os autores atribuem essa variação com as fases presentes na superfície do material. Além disso, os autores relatam que a presença de N<sub>2</sub> na austenita expandida e determinante para a dureza superfícial e a espessura da camada está relacionada diretamente a temperatura de tratamento. Em relação aos testes de desgaste, mostraram que em ambas as atmosferas de N<sub>2</sub> houve ganhos significativos.

Em estudos, realizado em aço inoxidável austeníticos *AISI* 316L, foi verificado a influência da pressão de tratamento (1,1; 1,9; 3,8; 7,5 e 15 Torr) nas propriedades da camada formada na superfície do material. (BORGIOLI et al., 2006). Nos estudos citados anteriormente, as caracterizações realizadas após a nitretação permitem observar a formação de uma camada de austenita expandida pelo nitrogênio ( $\gamma$ N), além disso, quando o tempo e a temperatura de tratamento foram excessivos, foi observado a formação de nitretos de ferro do tipo  $\varepsilon$  - Fe2-3 N e  $\gamma$ ' - Fe4 N e nitretos de cromo CrN, esse levando a redução da resistência à corrosão. Foerster et al., (2010), e Lee, I. (2012) realizaram tratamentos termoquímicos de nitrocementação em aços inoxidáveis austeníticos, os trabalhos mostram que a modificação nas propriedades mecânicas do material se deve à formação da austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma$ N) e da austenita expandida por carbono ( $\gamma$ C), que ocorrem simultaneamente durante o tratamento de nitrocementação.

Do que diz respeito aos aços inoxidáveis martensíticos a aplicação de tratamentos termoquímicos por plasma, apesar de o número de trabalhos na literatura ser bem menor se comparado aos aços inoxidáveis austeníticos, é expressiva. Diferente da classe dos austeníticos a estrutura da matriz dos aços martensíticos é metaestável, não sendo observadas nos diagramas de equilíbrio, por estarem numa condição em que a energia livre não atingiu a mínima possível, porém as restrições impostas pelo processamento impedem o mesmo de evoluir para o equilíbrio termodinâmico. No que diz respeito a nitretação dessa classe de material, o estudo de MARINO et al. (2015) mostrou que a difusão do nitrogênio é influenciada pela presença dos chamados altos caminhos de alta difusividade presente no substrato, tendo ligação direta com a cinética de formação da camada tratada, que, especialmente em temperaturas mais baixas, é dependente do tratamento térmico do substrato (CARDOSO et al., 2016).

O estudo realizado por Mariano et al., (2015) analisou a cinética de crescimento da camada nitretada e as fases formadas na superfície do material em função da composição química dos aços inoxidáveis martensíticos (*AISI* 410, 410NiMo, 416 e 420) em diferentes

temperaturas de tratamento (300, 350, 400, 450 e 500 °C). Os resultados sugerem que a porcentagem de carbono não tem influência significativa na espessura da camada formada para os materiais estudados. Outro estudo realizado em aço inoxidável super martensítico (HP13Cr), apresentado por Kurelo et al., (2015), investigou a variação da temperatura de tratamento (350, 400 e 450 °C) nas fases formadas na superfície tratada ( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>-<sub>3</sub> N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub> N e  $\alpha$ `N), chegando à conclusão de que com o aumento da temperatura, a espessura da camada formada na superfície aumenta passando de 16 para 61µm, o que é acompanhado por um aumento da dureza da superfície tratada. No mesmo trabalho, para os testes de riscamento, observou-se que após o tratamento houve diminuição na largura dos sulcos, passando de 20 µm para 8 µm, indicando melhoria na resistência ao desgaste, o que é um dos principais motivos para se aplicar estes tratamentos termoquímicos aos aços inoxidáveis.

Em estudo mais recentes, que será tomado como base para este estudo, realizado por Scheuer et al., (2019), foram realizados tratamentos de nitretação do aço AISI 420 variando a temperatura de 200 a 600 (°C), aplicando um tempo de tratamento de 4 horas e uma composição gasosa de 70% N<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub> + 10% Ar. Os resultados mostram que para a temperatura de 200 e 250 °C forma-se martensita expandida pelo nitrogênio (α'N) na camada tratada, já para as temperaturas de 300 a 400 °C, ocorre a formação de nitretos de ferro do ε - Fe<sub>2-x</sub>N, juntamente com a presença de martensita expandida ( $\alpha$ 'N). Para as temperaturas mais altas, a partir de 450 °C observou-se a presença de nitretos de ferro ( $\varepsilon$  - Fe<sub>2 - x</sub> N) e um aumento significativo de nitreto de cromo CrN e Cr2N é relatado, para temperaturas acima de 500 °C ocorre a presença de nitreto de ferro do tipo  $\gamma$ '-Fe4 N. Em relação a tratamentos de nitrocementação em aço inoxidável martensíticos, Anjos et al., (2015) investigaram o efeito da temperatura (300, 350, 400 e 450 °C) e o tempo de tratamento (2, 4, 6 e 12 h) nas características da camada nitrocementada em amostras do aço AISI 420 e constatou-se que a aplicação dessa técnica aumenta a dureza da superfície. Quando aplicado a baixa temperatura e por tempos curtos de tratamento ocorre a formação de uma camada sem a presença de precipitados de nitreto ou carboneto de Cr. Os autores concluem que para temperatura acima de 400 °C e tempos superiores a 4 h (nesta temperatura), ocorre a formação de nitretos/carbonetos de cromo.

Trabalhos aplicando a técnica de SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*) em aços ferríticos *AISI* 409 são encontrados na literatura e podem trazer informações importantes no contexto desta tese, como exemplo, tal tratamento pode ser iniciado por uma nitretação por plasma em 510 °C por 2 h em uma atmosfera composta por 80% N<sub>2</sub> +20% H<sub>2</sub>, seguido de um tratamento de solubilização foi realizado em 1100 °C por 1 h em atmosfera de

argônio com pureza de 99,99%, com tempera ao óleo. Os resultados mostram que após o enriquecimento de nitrogênio na superfície do material e a solubilização é possível formar martensita rica em nitrogênio sem a precipitação de nitretos de cromo, chegando uma profundidade de 600  $\mu$ m, ocasionando um aumento de dureza significativo. Apesar de obtida por uma técnica diferente da escolhida para este trabalho, supostamente, a martensita obtida seria similar à chamada martensita expandida ao nitrogênio, e poderia ser utilizada para comparação. Os resultados de resistência à corrosão realizados em solução de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> (500mol m<sup>-3</sup>) mostraram que o tratamento não compromete a resistência à corrosão do material (BERTON et al., 2017).

Todos os tratamentos apresentados anteriormente têm em comum a formação de uma camada tratada contendo fases metaestáveis, sendo assim suscetíveis de transformação/decomposição, sento este o tema central desta tese.

Em relação à decomposição de fases após a realização de tratamentos termoquímicos por plasma a baixa temperatura, encontram-se alguns trabalhos na literatura e estes tratam principalmente de aços inoxidáveis austeníticos. Estudos realizados em aços inoxidáveis austeníticos 316L nitretado à baixa temperatura (400 °C) foram realizados para estudar a estabilidade da camada formada de austenita expandida pelo nitrogênio (3 µm de espessura) aplicando aquecimento numa faixa de temperatura de 400 a 700 °C. As caracterizações foram realizadas no por DRX, no Laboratório Nacional de Luz Sícrotron (LNLS), e MEV. As análises de DRX foram realizadas in situ, em patamares isotérmicos aplicando taxa de aquecimento de 10 °C/s entre patamares. O tempo de análise, no patamar isotérmico, foi de 4 horas para as temperaturas de 400, 450 e 500 °C e 2 h para as temperaturas de 550, 600 °C. Um segundo experimento foi realizado com aquecimento contínuo da temperatura ambiente até a temperatura de 700 °C. Em ambos os casos o resfriado até a temperatura ambiente ocorreu com taxa de 10 °C/s. Os resultados obtidos mostram que a yn permanece estável até a temperatura de 400 °C, não sendo observada precipitação das fases ferrita e nitretos, entretanto, observouse que o nitrogênio continua difundindo, aumentando a espessura da camada. Os autores relatam ainda que precipitados de CrN, muito finos e dispersos, são formados na região rica em nitrogênio da camada de austenita expandida (y<sub>N</sub>), acima da temperatura de 400 °C. Em relação à microestrutura foi possível observa um "produto lamelar", chamado de perlita de nitrogênio, essa forma-se na região pobre em nitrogênio da camada de y<sub>N</sub>, próximo à matriz (sem nitrogênio), para as temperaturas superiores a 500 °C. Os autores relatam que o nitrogênio difunde para a matriz ao longo dos contornos dos grãos de austenita, levando a nucleação e crescimento de perlita de nitrogênio em regiões relativamente distantes da camada nitretada (maior profundidade) (TSCHIPTSCHIN; NISHIKAWA; VARELA, L. B.; et al., 2017). Neste sentido existem outros trabalhos, onde se realizaram pesquisas na estabilidade e decomposição das fases formada após a nitretação em aços inoxidáveis austeníticos. (DJELLAL, R. et al., 2017), (JIANG et al., 2008) e (LEI, 1999).

Entretanto, poucos trabalhos foram encontrados tratando da decomposição de camadas produzidas por tratamentos termoquímicos a baixa temperatura de aços inoxidáveis martensíticos. Entre eles, está o estudo realizado por (BANIASADI et al., 2016), que estudou a estabilidade térmica das fases formadas por cementação em dois aços da classe martensítica o PH 17 – 4 e 13-8Mo. Estudos foram conduzindo utilizando cementação a gás em baixa temperatura (450°C), com uma proporção de vol. de 38% de CO, vol. de 2% de CO<sub>2</sub> e vol. de 601% de H<sub>2</sub>) e com tempo 18 h. Os testes de estabilidade térmica (aquecimento das amostras cementadas) foram realizados em temperaturas que variam de 200°C a 450°C, com tempos de 2, 4 e 6 horas. Resultados mostram que a concentração de carbono tem comportamentos semelhantes para ambos os materiais estudados. Em relação às transformações de fases e as durezas obtidas após o tratamento térmico nas amostram, mostram que a estabilidade térmica do aço PH13 – 8Mo é menor em comparação ao PH 17 – 4, além disso, foi observado que a martensita expandida diminui com o aumento do tempo e temperatura de ambos os materiais. Além disso, outro estudo conduzido em material similar foi realizado por (RIAZI et al., 2017) e (PINEDO et al., 2016).

Estudos realizados por (LI et al., 2019) onde verificou o mecanismo de fragilização por envelhecimento no aço 10Cr12Ni3Mo2VN, focando na fragilização por envelhecimento de curto tempo exposto à alta temperatura. Analisando a relação entre tratamento térmico, microestruturas e a fragilização por envelhecimento. A pesquisa realizada por (HAN et al., 2022) que se propõem a analisar o efeito da nitretação no aço inoxidável 17 – 4PH em relação à microestrutura e a evolução das fases presentes numa faixa de temperatura que varia de 390 a 430 °C e com tempo de tratamento que variou de 1 a 30 horas. Os resultados mostram que para temperaturas de nitretação mais baixas (390 a 410 °C) por curto tempo de nitretação entre 1 e 3 h, as transformações de fase austenita em fase S e transformação da fase martensita em  $\gamma'$ -Fe4N. Já para temperaturas de nitretação mais altas com tempos de nitretação mais longos, a fase S se transforma em CrN e a fase  $\alpha'_N$  se transforma em  $\gamma'$ -Fe4N e CrN, já a fase  $\gamma'$ -Fe4N se transforma em  $\alpha$  + CrN no substrato. Estudos realizados por (SCHEUER et al., 2021), utilizando o aço *AISI* 420 em tratamentos sequenciais de nitretação, cementação e nitrocementação numa temperatura de 400°C e com tempos que variou de 4 a 8 horas, mostram a formação de uma camada contendo martensita expandida por carbono e por nitrogênio e a presença de nitretos de ferro, nitretos de cromo e carbonetos. Além disso, os autores observaram que a combinação de tratamentos sequenciais compostos pela nitretação e nitrocarbonetação, produz camadas externas mais espessas e com dureza maior quando comparada com tratamentos individuais, esses tratamentos sequenciais mostraram que ao um retardo na precipitação na formação de nitretos de cromo.

De maneira geral, após estudo do estado da arte, pode-se perceber que a aplicação da nitretação demonstrou resultados satisfatórios, elevando a resistência ao desgaste e à corrosão, em praticamente todas as classes de aços inoxidáveis, desde que realizada com controle adequado dos parâmetros de tratamentos. Como as camadas formadas nestes tratamentos contem fases metaestáveis, outra frente de investigação vem ganhando espaço, buscando mostrar a evolução das fases após a nitretação, a estabilidade térmica das fases formadas e a decomposição das mesmas, mas estes estudos estão sendo realizados principalmente para os aços inoxidáveis austeníticos, onde estes tratamentos são mais aplicados. Neste sentido, esse trabalho busca contribuir para o avanço do estado da arte nesta área da ciência e tecnologia aprofundando os conhecimentos sobre a estabilidade térmica e transformações de fase possíveis nas camadas nitretadas a baixa temperatura em aços inoxidáveis martensíticos, sendo formados por fases metaestáveis, já bem estabelecida na literatura. Assim o foco principal do trabalho está na evolução microestrutural, a decomposição das fases e a estabilidade térmica em aços inoxidáveis ana nitretadas após o envelhecimento (tratamento térmico em atmosfera não nitretante).

#### **1.2 JUSTIFICATIVA**

Os tratamentos termoquímicos por plasma em geral já são considerados uma tecnologia dominada e aceita na indústria. Contudo, uma subclasse destes tratamentos, os tratamentos termoquímicos a baixa temperatura são mais recentes e foram desenvolvidos principalmente para aços inoxidáveis, sendo a principal característica introduzir elementos de ligas intersticiais em solução sólida em condições onde os elementos substitucionais têm mobilidade desprezível, impondo uma barreira cinética para a precipitação de nitreto de cromo, o que é de extrema importância nos aços inoxidáveis visto que o mecanismo que confere a resistência à corrosão destes materiais depende do Cr estar em solução sólida. A maioria dos estudos nesta área estão

focados nos aços inoxidáveis austeníticos, mas deve-se destacar que existem bastantes estudos relacionados a nitretação a baixa temperatura em aço inoxidável martensíticos (com destaque para o aço *AISI* 420). Por outro lado, estudos sobre a estabilidade térmicas das camadas produzidas por estes tratamentos, que são intrinsecamente metaestáveis, assim como sua temperatura limite de aplicação ainda são bastante limitados e do conhecimento do autor poucos estudos abordaram este tema no caso dos aços inoxidáveis martensíticos, tendo em vista que essa classe de materiais é bastante empregada na fabricação de moldes de injeção em diversos processo de fabricação na indústria. O estudo aqui proposto será investigar o comportamento das fases metaestáveis presentes na camada formada após a nitretação, considerando suas estabilidades térmicas e propriedades, quando submetidas a aquecimento em temperaturas similares às de tratamento em atmosferas não nitretante. Assim fica justificado a originalidade do tema proposto demonstrando contribuições científicas e tecnológicas, como espera de um trabalho de doutorado.

#### **1.3 OBJETIVOS**

O objetivo geral do trabalho proposto é estudar a estabilidade térmica, a decomposição de fases e a evolução microestrutural da camada formada na nitretação assistida por plasma a baixa temperatura no aço AISI 420, quando amostras nitretadas são aquecidas após nitretação. Para alcançar esse propósito, os seguintes objetivos específicos deverão ser atingidos:

• Estudar a evolução da microestrutura e fases presentes na camada nitretada através da realização de tratamentos térmicos e posterior análise por difração de raios X, medida de microdureza e análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

• Estudar a evolução das fases presentes nas camadas nitretadas utilizando a difração de raios X com aquecimento simultâneo (Medidas de DRX em alta temperatura).

#### 1.4 ESTRUTURA DE TESE

Esta tese inicia-se pela introdução (1), onde foi apresentada uma rápida contextualização do tema proposto (1.1), a sua justificativa (1.2), e os objetivos do trabalho (1.3), além deste tópico (1.4). Após a introdução será apresentada uma seção de fundamentação teórica (2), com dois principais tópicos, necessários para o entendimento do tema aqui abordado: (2.1) aços inoxidáveis martensíticos; e (2.2) fundamentos de tratamentos termoquímicos. Na seção 3 serão

apresentados os procedimentos experimentais, descrevendo em detalhe as caracterizações, as técnicas utilizadas, a preparação e os tratamentos realizados. Por fim, na seção 4, são apresentados os resultados e discussões seguidos das conclusões e proposições para trabalhos futuros.

#### 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Os aços inoxidáveis são um grupo de materiais desenvolvidos para abastecer a indústria em aplicações que exige resistência à corrosão superior as demais classes de aços. Com o passar do tempo, essa classe de material foi evoluindo e hoje é formada por cinco subclasses de ligas, conforme a microestrutura do material, sendo elas a dos aços inoxidáveis: austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecíveis por precipitação.

Os aços inoxidáveis martensíticos (MSS), subclasse de interesse neste trabalho, são baseados no sistema ternário Fe-Cr-C. Possuem tipicamente em sua composição no mínimo 10,5% de cromo (Cr) em solução sólida na matriz e apresentam teores de carbono geralmente superior a 0,15%, em peso. Nessa faixa de composição a microestrutura apresentada a elevadas temperaturas é austenítica e, quando esta sofre resfriamento suficientemente rápido (têmpera), ocorre a transformação martensítica no resfriamento, assim o material apresenta uma microestrutura martensítica a temperatura ambiente. Essa microestrutura resulta num melhor desempenho do material considerando resistência mecânica e ao desgaste quando comparado com as demais classes dos aços inoxidáveis (FOLKHARD, 1988).

Na TABELA 1 são listadas as composições químicas de diferentes aços pertencentes a classe dos aços inoxidáveis martensíticos. Esses aços são subdivididos em três grupos, segundo a quantidade de carbono presente na liga. Sendo assim, o primeiro grupo, é formado pelas ligas que apresentam um teor máximo de carbono (C) de 0,06%, em peso, apresentando uma dureza máxima em 35 HRC ( $\pm$ 345 HV). O segundo grupo é formado pelos aços que apresentam um teor de carbono superior, acima de 0,06% e com limite máximo de 0,30% em peso. Devido à presença de uma maior quantidade de carbono essa classe apresenta durezas que variam de 35 HRC à 55 HRC ( $\pm$ 345 HV à  $\pm$ 595 HV). E por fim, o terceiro grupo é formado pelos aços que apresentam uma porcentagem de carbono superior a 0,30% em peso. Sendo assim, a dureza apresentada por essas classes de ligas pode variar de 55 HRC a 65 HRC ( $\pm$ 595 HV a  $\pm$ 832 HV). (FOLKHARD, 1988).

Ainda na mesma TABELA 1, estão apresentados os limites máximos e mínimos, segundo a norma ASTM (American Society for Testing and Materials), de outros elementos de ligas presentes no material. Esses, por sua vez podem ser inseridos intencionalmente ou ser oriundos do processo de fabricação da liga.

	COMPOSIÇÃO QUÍMICA						
GRUPO	TIPO	С	Cr	Mn	Si	Ni	Outros
1	410NiMo	0,05	11,4-14,0	0,50-1,00	0,60	3,5-5,5	0,50-1,00 Mo
1	CA-6NM	0,06	11,5-14,0	1,00	1,00	3,5-4,5	0,40-1,00 Mo
	403	0,15	11,5-13,0	1,00	0,50	-	-
	410	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	-	-
	414	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	1,25-2,50	-
2	416	0,15	12,0-14,0	1,25	1,00	-	0,15 S min.; 0,6 Mo
	420	0,15 min.	12,0-14,0	1,00	1,00	-	-
	422	0,20-0,25	11,5-13,5	1,00	0,75	0,5-1,0	0,75-1,0 Mo; 0,75-1,0 W; 0,15-0,3 V
	431	0,20	15,0-17,0	1,00	1,00	1,25-2,50	-
	CA-15	0,15	11,5-14,0	1,00	1,50	1,00	0,50 Mo
3	440 A	0,60-0,75	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
	440 B	0,75-0,95	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
	440 C	0,95-1,20	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo

TABELA 1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRINCÍPAIS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

FONTE: Adaptado da (ASTM, 2005).

Dentre os aços inoxidáveis martensíticos, um dos mais conhecidos é o *AISI* 420, e será o material utilizado nesta tese. Este aço é amplamente aplicado nas indústrias do ramo de medicamentos, ferramentas de corte, componentes automotivos, alimentos, na linha de instrumentos cirúrgicos e odontológicos, cutelaria, engrenagens, eixos, moldes para injeção na produção de produtos de plásticos, vidros, tubulações de vapor, pás de rotores de turbinas hidráulicas, entre outras aplicações. (LIPPOLD C. J.; DAMIAN K., (2005) e (PINEDO; MONTEIRO, 2004).

No seu estado recozido, o aço *AISI* 420 apresenta uma microestrutura ferrítica, com carbonetos de cromo precipitados, não proporcionando uma boa resistência à corrosão. Isso se deve ao fato dos carbonetos de cromo do tipo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, com aproximadamente 95% de cromo em sua composição, contenham parte significativa do Cr da liga, sendo assim a matriz ferrítica não tem os 10,5% (em peso) de cromo, em solução sólida, necessários para o aço ser inoxidável. Logo, o material deve passar por tratamento térmico de têmpera, com aquecimento a uma temperatura de austenitização entre 950 e 1065 °C, segundo a norma *AISI (American Iron and Steel Institute)*, proporcionando a dissolução dos carbonetos, seguido de resfriamento suficientemente rápido até a temperatura ambiente. Desse modo, durante o resfriamento, ocorre a transformação martensítica da austenita e, como resultado, tanto o Cr como a C se mantém

27

em solução sólida e o material apresenta uma dureza elevada e uma maior resistência à corrosão. (LIPPOLD C. J. e DAMIAN K., 2005).

#### 2.2 ASPECTOS METALÚRGICOS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Observa-se na FIGURA 1 o diagrama de fase do sistema binário Fe-Cr, que é a base para o entendimento desta classe de materiais. Pode-se observar que a formação de fase líquida se dá acima da temperatura de 1538 °C, abaixo dessa temperatura inicia-se a formação da ferrita (Fe- $\alpha$ ), com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), representando esta fase uma vasta região em diferentes temperaturas e composições do diagrama de fases. Para uma faixa de temperatura que varia entre ~850 e 1400 °C, com porcentagem de cromo (Cr) inferior a 12%, em peso, fica evidente a formação da fase austenita ( $\gamma$ ), que possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrado (CFC). A formação desta fase é de especial interesse nos aços inoxidáveis martensíticos, pois a formação da estrutura martensítica se dá a partir dela.

Assim, a existência da fase  $\gamma$  possibilita a realização de tratamento térmico de têmpera nos aços inoxidáveis martensíticos, dando origem a estrutura martensita ( $\alpha$ `), que apresenta uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC). A formação da martensita acontece quando ocorre um resfriamento rápido o suficiente para impedir a transformação da austenita em ferrita, que é uma transformação de fase por difusão. Este resfriamento pode ocorrer em diferentes meios, ao ar, óleo ou água, sendo que no caso do material de interesse deste trabalho, o *AISI* 420, o resfriamento ao ar já é suficientemente rápido na maioria dos casos (LIPPOLD C. J.e DAMIAN K., 2005).



FIGURA 1 - DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA BINÁRIO Fe - Cr

Para um melhor entendimento dos acos inoxidáveis martensíticos é necessário entender como o C modifica o diagrama Fe-Cr. Para isto é apresentado na FIGURA 2 o diagrama pseudobinário Fe-C-Cr. Deve-se destacar que o teor de Cr presente na liga que originou o diagrama é de 13% de cromo, sendo este, muito próximo do presente no AISI 420 e na média da maioria dos aços inoxidáveis martensíticos. Seguindo a linha tracejada (em vermelho), sobreposta no diagrama (que indica, o teor de 0,298 C, teor este o presente no lote de AISI 420 utilizado nesta pesquisa), observa-se que, na solidificação, a nucleação da fase ferrítica (Fe -  $\delta$ ) inicia-se a uma temperatura de aproximadamente 1500 °C, com resfriamento em equilíbrio (LIPPOLD C. J. e DAMIAN K., 2005). Seguindo com o resfriamento, percebese que próximo à temperatura de 1450 °C, inicia a precipitação da fase austenita (Fe - γ), numa faixa onde estão presentes a fase  $\delta$  mais a fase líquida, que permanece até próximo à temperatura de 1400 °C. Abaixo dessa temperatura, fica evidente a existência de duas fases sólidas ( $\delta + \gamma$ ), até a temperatura de 1350 °C. Abaixo dessa temperatura existe somente uma fase presente até a temperatura de 1050 °C, a austenita. Nesta temperatura inicia-se a precipitação outra fase, chamada C<sub>1</sub>, o carboneto do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (sendo que o M representa os elementos de liga Fe, Cr, W e Mo, dependendo da liga de interesse), estável até a temperatura ambiente LIPPOLD C. J. e DAMIAN K., (2005). Próximo à temperatura de 850 °C até a temperatura de aproximadamente 820 °C, ocorre a formação da fase ferrita (Fe -  $\alpha$ ) a partir da austenita e, abaixo dessa temperatura, as fases existentes na liga são a ferrita (Fe -  $\alpha$ ) e o carboneto C<sub>1</sub>

(M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>). A existência desta última transformação de fase é essencial no caso dos aços inoxidáveis martensíticos, pois sem ela a formação da martensita por tratamento térmico não seria possível.



FONTE: Adaptado de (Lippold C. J. e Damian K., 2005).

Visto que, na prática, o resfriamento não ocorre no equilíbrio e sim fora do equilíbrio termodinâmico as transformações de fase acabam não seguindo o diagrama de fases. Isto ocorre propositalmente quando o aço é submetido à austenitização e resfriado rapidamente para a realização do tratamento térmico de têmpera. Na FIGURA 3 é apresentado o diagrama de transformações em resfriamento contínuo (TRC) para o *AISI* 420, aplicável neste caso, indicando as possíveis fases que podem formar a microestrutura do material com diferentes taxas de resfriamento. Observa-se que a curva de formação da perlita ocorre para um tempo de aproximado de 300 segundos. Para períodos inferiores, ocorrerá a formação de uma estrutura predominantemente martensítica, podendo ou não ter carbonetos precipitados. Observa-se também, que a temperatura de início da formação da martensita (Ms) é de 275 °C. Na maioria dos aços inoxidáveis martensíticos contendo uma porcentagem de carbono que varia de 0,1 a

0,25% em peso, o valor de Ms é relativamente alto, tipicamente na faixa dos 200 a 400°C. Considerando que a temperatura de transformação completa da martensita (MF) é normalmente 100 °C inferior a Ms, a transformação irá ser completa até a temperatura ambiente.

No caso da tempera o resfriamento controlado possibilitará que a austenita ( $\gamma$ ) se transforme em martensita ( $\alpha$ `). Essa transformação, que é adifusional, por cisalhamento, dá origem à fase martensita, uma fase metaestável, tendo como característica principal elevada dureza e, no caso dos aços inoxidáveis, resistência à corrosão. Isso ocorre, pois, o carbono fica retido em solução sólida na matriz martensítica, evitando a precipitação de carbonetos de Cr e garantindo que este elemento permaneça também em solução sólida.

FIGURA 3 - DIAGRAMA DE TRANSFORMAÇÃO EM RESFRIAMENTO CONTÍNUO PARA O AÇO INOXIDÁVEL *AISI* 420



FONTE: Adaptado de (WEVER e ROSE, 1954).

#### 2.2.1 Efeito do nitrogênio nos aços inoxidáveis

O nitrogênio (N) é um elemento de liga austenitizante bastante utilizado na fabricação de aços em geral. O seu uso é relatado desde 1940, quando foi aplicado com o intuito de substituir outro elemento, o níquel (Ni), nos aços inoxidáveis (RITZENHOFF e HAHN, 2012).

Além de proporcionar a redução de níquel presente na liga, que é um elemento caro, a utilização do nitrogênio pode trazer benefícios como: aumento da resistência mecânica, aumento da resistência à tração e aumento do campo de estabilidade da austenita (RITZENHOFF e HAHN, 2012).

Por apresentar um tamanho atômico suficientemente pequeno em relação ao tamanho do átomo de ferro, o nitrogênio é um elemento intersticial tanto na ferrita quanto na austenita. Na FIGURA 4 são apresentados os sítios intersticiais octaédrico e tetraédrico da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC), juntamente com os respectivos raios das esferas que poderiam ocupar esses sítios. Segundo Gavriljuk, V. G. e Berns, (1999), considerando a estrutura CFC, o nitrogênio ocupa preferencialmente os sítios octaédricos, devido à distância entre os átomos ser maior nestes sítios. Já para a estrutura CCC, mesmo que a distância entre os átomos seja menor para a orientação octaédrica, os átomos de nitrogênio podem se alojar nos sítios octaédricos, mas o preferencial é tetraédrico (GAVRILJUK, V. G. e BERNS, 1999).

#### FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO SÍTIOS OCTAÉDRICOS E TETRAÉDRICOS DAS ESTRUTURAS CFC E



FONTE: Adaptado de GAVRILJUK, V. G. e BERNS, (1999).

No caso da estrutura CFC, as distorções geradas pelos elementos intersticiais têm simetria cúbica, portanto têm um menor efeito de endurecimento por solução sólida.

Deve-se salientar que essa reorganização dos átomos, gerada pela presença de um elemento intersticial (no caso o nitrogênio), tem influência nas propriedades mecânicas do material, geralmente elevando a dureza do material. Além disso, quando o limite de solubilidade da liga é alcançado (da fase austenita ou da fase ferrita), ocorre a formação de novas fases, geralmente nitretos, no caso de equilíbrio termodinâmico. (LULA, 1986). Entretanto, nos tratamentos termoquímicos a baixa temperatura, devido a limitações cinéticas, o equilíbrio não pode ser alcançado e soluções sólidas supersaturadas em elementos de liga intersticiais pode ser obtida. Maiores detalhes sobre essas fases será apresentado no tópico 2.2.3.2.

## 2.3 FUNDAMENTOS DOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDO POR PLASMA

Os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, de modo geral, têm uma excelente reprodutibilidade, grande versatilidade, apresentam poucos riscos operacionais e provocam poucos danos ao meio ambiente. Estes tratamentos têm por objetivo a modificação das propriedades na superfície do material por meio da alteração da composição química do substrato, que se dá por meio da difusão de elementos intersticiais (como C, N, B e O) que ocorre no meio de tratamento (plasma) para o material. Segundo definição da BRITISH STANDARD EN 10052 (1994), os tratamentos termoquímicos controlados por difusão são tratamentos termicamente ativados realizados em meio apropriado para produzir uma alteração na composição química do material, com trocas entre o material e o meio que o envolve.

Baseado nesta definição, existem dois fatores que contribuem para o processamento de materiais por plasma, podendo ambos limitar a cinética de tratamento, sendo eles: i) a difusão de elementos intersticiais, como C, N, O, B, para o interior do material base; e ii) a troca entre o meio e o material que ocorre através de reações geradas pelo plasma (MEHRER, 2007). Entretanto, geralmente a cinética do processo é limitada por difusão. Assim, este é um tema a ser compreendido para entendimento do processo como um todo. Segundo o mesmo autor, a difusão de elementos intersticiais nos metais é baseada nas Leis de Fick, equação (1 e 2):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$
(1<sup>a</sup> Lei de Fick) (1)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) (2^{\text{a}} \text{ Lei de Fick})$$
(2)

Nas eq. (1) e (2), *J* corresponde ao fluxo de átomos difundindo, *D* é o coeficiente de difusão,  $\partial C/\partial x$  é o gradiente de concentração e  $\partial C/\partial t$  é a variação da concentração com o tempo. Destas equações pode-se perceber que a difusão dos elementos de liga é influenciada pelo seu gradiente de concentração e pelo coeficiente de difusão, que por sua vez é depende da temperatura (D = D<sub>0</sub> exp (-q/(RT))) e da estrutura e composição das fases presentes. Deve-se destaca ainda que, para uma determinada liga, em uma atmosfera com concentração constante, formada pela substância de interesse (N<sub>2</sub> para a nitretação, CH<sub>4</sub> para a cementação ou N<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> para nitrocementação), e mantendo a temperatura constante, desconsiderando mudanças de fase, a espessura da camada de difusão (d) dependerá somente do tempo que este será exposto ao meio, segundo a equação (3).

$$d = a(Dt)^{1/2} = Kt^{1/2}$$
(3)

Sendo d a espessura da camada, D o coeficiente de difusão, t o tempo de tratamento e a e K são constantes.

Como nos tratamentos de interesse o meio de tratamento é o plasma, o entendimento do meio também tem importância significativa para entendimento do processo na totalidade, pois este será responsável por criar condições (potencial químico do elemento de interesse) para que o tratamento ocorra.

# 2.3.1 Características das descargas DC e colisões entre partículas em uma descarga luminescente anormal

Plasmas, de modo geral, podem ser classificados como plasmas quentes, que tem como características temperaturas elevadas (acima de 15000 K) e estão em equilíbrio termodinâmico,

e plasmas frios, que tem como características temperaturas relativamente baixas (tipicamente entre 300 e 2000 K) e espécies fora do equilíbrio termodinâmico. Os plasmas aplicados para tratamentos termoquímicos (utilizado nesta pesquisa) são os plasmas frios.

Em uma descarga DC, a geração de plasma é obtida através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), geralmente em baixa pressão (1 - 10 Torr). Quando os eletrodos são polarizados, gerando um campo elétrico, energia é transferida para as partículas carregadas (principalmente elétrons), que são aceleradas e sofrem colisões, principalmente, com espécies neutras presentes no meio que estão presentes em maior quantidade. Isto, respeitadas algumas condições, proporciona a ionização do gás e a formação do plasma (neste caso gerado a partir de uma descarga elétrica). Nesta configuração, pode-se gerar diferentes tipos de descargas elétricas, com diferentes regimes de operação, possibilitando diferentes aplicações (CHAPMAN, 1980).

Na FIGURA 5 apresenta-se a variação da densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>) em função da tensão (V) para diferentes regimes de descarga entre dois eletrodos com aplicação de corrente contínua. Segundo Chapman, (1980), têm-se as descargas do tipo:

- Townsend, Corona e Subnormal essas descargas têm uma baixa densidade de corrente que varia de entre 10<sup>-12</sup> e 10<sup>-4</sup> (A/cm<sup>2</sup>), são geralmente aplicados para tratamentos em materiais não metálicos e em estudos de descargas elétricas, na área de física.
- Luminescente Normal esta apresenta uma densidade de corrente entre 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-1</sup> (A/cm<sup>2</sup>), não ocorrendo variação significativa na voltagem (V). O aumento da corrente está atrelado a um aumento da área de descarga, que recobre o cátodo parcialmente. Por não recobrir completamente o cátodo, a uniformidade da descarga, essencial para a maioria das aplicações em tratamentos em materiais, inviabiliza sua aplicação.



FONTE: Adaptado de CHAPMAN (1980).

- Luminescente Anormal diferente da anterior, esta envolve totalmente e de forma "uniforme" o cátodo. Adicionalmente, neste regime, observa-se uma relação exponencial entre a densidade da corrente e a tensão aplicada, possibilitando o controle do tratamento pelo controle da tensão aplicada. Este é o regime de descarga que será utilizado para os tratamentos aqui estudados.
- Arco ocorre para densidades de corrente elevadas e baixa tensão, sendo assim, gera uma grande quantidade de calor. Esse tipo de descarga é geralmente utilizado em fontes de soldagem, e comumente ocorre a fusão dos eletrodos.

Sendo a descarga luminescente anormal a mais utilizada na aplicação de tratamentos de materiais metálicos e a de interesse neste trabalho, na FIGURA 6 apresenta-se esquematicamente as três principais regiões que compõe a descarga. Podemos observar uma região equipotencial (quase neutra), a região luminescente, e duas regiões escuras, com campo elétrico, as bainhas anódica e catódica. Na bainha catódica ocorre a maior parte da transferência de energia da fonte para o plasma, pela aceleração de espécies carregadas e na região luminescente ocorre maior parte das reações colisionais responsáveis pela manutenção da descarga e pela geração de espécies reativas do meio.
### FIGURA 6 - COLISÕES EXISTENTE NA DESCARGA LUMINESCENTE E DISTRIBUIÇÃO DO POTÊNCIAL



FONTE: Adaptado de CHAPMANN (1980)

A ionização, responsável pela criação e manutenção do plasma, geralmente se dá por colisões entre elétrons de elevada energia e espécies neutras. A excitação, indiretamente responsável pela luminescência da descarga, também se dá principalmente por colisões entre elétrons e espécies neutras, não havendo transferência de energia suficiente para ionizar a espécie, a colisão promove a troca de nível de energia do elétron de valência da espécie neutra para outro nível de maior energia. Dissociação, geralmente importante em tratamentos termoquímicos por aumentar de forma importante a reatividade do meio, só ocorre para espécies moleculares, pois corresponde à quebra de ligações entre átomos (novamente se destaca a dissociação por impacto eletrônico). Por fim, o processo de relaxação corresponde ao retorno de um elétron para um nível de menor energia, em uma espécie excitada, e isto pode ocorrer com liberação de energia pela emissão de um fóton, dando origem à luminescência do plasma (CHAPMAN, 1980).

A bainha catódica apresenta um elevado campo elétrico, sendo que é nessa região que os elétrons são acelerados em direção à região luminescente (equipotencial). Já as partículas que possuem cargas positivas (íons), são acelerados em direção oposta, na direção do cátodo.

Sendo assim é nesta região (bainha catódica) que ocorre a maior parte de transferência de energia da fonte para o plasma. Em relação à bainha anódica, o campo elétrico gerado apresenta uma intensidade consideravelmente menor que o da bainha catódica, tendo papel secundário na transferência de energia para as espécies. Entretanto, a bainha anódica tem papel importante no aprisionamento de elétrons na descarga, contribuindo para sua manutenção, visto que somente elétrons que apresentarem energia suficientemente maior que o campo gerado entre a região luminescente e o ânodo chegarão ao ânodo (CHAPMAN, 1980).

Visto que íons são acelerados na direção do cátodo, espécies energéticas irão interagir com a superfície do mesmo. Na FIGURA 7, são apresentadas as consequências da interação entre as partículas presentes no plasma com uma superfície, representando principalmente o cátodo, onde geralmente está a amostra a ser tratada. Essas interações, segundo Chapman, (1980), promovem vários fenômenos importantes no processamento de materiais por plasma e serão descritas a seguir de forma sucinta:

- Aquecimento do material: o impacto de espécies energéticas na superfície do material transfere energia para a mesma aquecendo o material;
- Implantação iônica: um íon de elevada energia pode penetrar na superfície do material, ficando retido;
- Emissão de elétrons secundários: na interação entre íons rápido e a superfície, elétrons podem serem ejetados da superfície do material (essencial para a manutenção da descarga);
- Reflexão de íons: o íon que incide na superfície pode ser refletido, podendo ocorrer a neutralização durante o processo;
- Pulverização catódica ou *sputtering*: o impacto de uma espécie rápida pode gerar uma série de colisões, denominadas colisões em cascata, entre os átomos do material, tendo como consequência a ejeção de átomos do mesmo;
- Rearranjo estrutural: o impacto de espécies energéticas causa rearranjos estruturais no material (com movimento de átomos), podendo, por exemplo, gerar vacâncias, autointersticial e alterações estequiométricas locais (alterando camadas superficiais do material); e,
- Interação química (não representadas na figura): reações químicas entre espécies do plasma e o material (substrato) também ocorrem, por exemplo, para a superfície de um aço, existindo espécies reativas como nitrogênio (N),

carbono (C), e/ou Boro (B) atômico no plasma, podem ocorrer os tratamentos de nitretação, cementação ou boretação.



FIGURA 7 - DESENHO ESQUEMATICO DAS PRINCIPAIS INTERAÇÕES FÍSICAS PLASMA-SUPERFÍCIE

FONTE: PAVANATTI (2011).

### 2.3.2 Nitretação de aços inoxidáveis martensíticos a baixa temperatura

A utilização de tratamentos termoquímicos por plasma para alteração das propriedades na superfície do material é aplicada há algumas décadas. Iniciou-se na década de 40, quando sua aplicação era restrita a uso militar, permanecendo assim até a década de 70. A partir daí sua aplicação na indústria iniciou e ganhou força (GRENNE, 1994).

De forma sucinta, a nitretação por plasma baseia-se na difusão do nitrogênio, advindo do plasma, na superfície de um determinado material, sendo principalmente aplicada em aços. O bombardeamento gerado pelas espécies presentes no plasma, quando são aceleradas em direção à amostra (cátodo), faz com o que a amostra seja aquecida até a temperatura de interesse, podendo este aquecimento ser realizado com ou sem aquecimento auxiliar (somente plasma). Visto que o aquecimento ocorre pelo bombardeamento das espécies presentes no plasma, que envolve o cátodo, espécies ativas do plasma, portadores de nitrogênio, proporcionam condições ideais para que possa ocorre a difusão de nitrogênio do plasma para a superfície em tratamento (RICARD, 1989).

As reações geradas por meio das espécies presentes no plasma são de suma importância para a nitretação por plasma, porque elas são fundamentais para o aquecimento do gás (e da amostra), com influência na natureza das espécies iônicas dominantes no bombardeamento do cátodo (onde se encontra a amostra), determinando assim, a distribuição de energia na amostra, consequentemente, alterando a estrutura e as propriedades na superfície do material.

Visto isso, com o controle da temperatura e tempo de tratamento é possível encontrar condições em que a difusão dos elementos de liga substitucionais é desprezível de maneira a impedir a formação de precipitados de carbonetos ou nitretos destes elementos de liga. Estes tratamentos aplicam-se principalmente nos aços inoxidáveis, onde a presença de elementos formadores de nitretos ou carbonetos, quando nas condições citadas, promove a supersaturação da matriz pelo elemento intersticial, podendo ultrapassar o limite de solubilidade da solução sólida sem que haja precipitação até mesmo de nitretos de ferro, dando origem a fases conhecidas como "fases expandidas".

Essas fases expandidas caracterizam-se por ter seu parâmetro de rede aumentado devido ao nitrogênio em solução sólida. Este fenômeno, bastante documentado nos aços inoxidáveis austeníticos, promove a formação de uma camada de elevada dureza na superfície tratada, aliada a satisfatórios valores de ductilidade e sem que a propriedade de resistência à corrosão seja prejudicada, visto que o cromo se mantém em solução sólida. Estas fases são metaestáveis e se forem expostas a temperaturas suficientemente elevadas e por tempos suficientemente longos, possibilitando difusão significativa dos átomos substitucionais, irão sofrer transformações de fases e terão suas propriedades alteradas. Sendo estas transformações o tema principal deste projeto.

### 2.3.2.1 Possíveis fases formadas após a nitretação

As alterações decorrentes da nitretação na superfície do material está atrelada a formação de fases devido à incorporação de nitrogênio durante o tratamento. Consequentemente, as fases formadas podem ser "geradas" pela expansão do parâmetro de rede das fases presente no substrato, sendo o nitrogênio incorporado em solução sólida, ou pela formação de precipitados, como nitretos. Essas alterações podem ocasionar um aumento da resistência ao desgaste e da resistência à corrosão da superfície tratada. Deve-se destacar que os resultados obtidos na nitretação no material (no caso desta tese o *AISI* 420), está interligada

com o controle dos parâmetros relacionados ao processo como: temperatura, tempo de tratamento, pressão, composição da mistura gasosa e tensão aplicada.

Para uma melhor compreensão das possíveis fases formadas, visto que o Fe é o principal elemento presente nos aços, é apresentado, na FIGURA 8, o diagrama de fases do sistema binário Fe - N. O diagrama mostra as fases ferrita ( $\alpha$ ) e a austenita ( $\gamma$ ), além dos nitretos de ferro do tipo  $\gamma$ ` - Fe<sub>4</sub> N,  $\varepsilon$  - Fe<sub>2-3</sub> N,  $\xi$  - Fe<sub>2</sub> N. Pode-se observar que a solubilidade do nitrogênio nas fases austenita e ferrita varia o com a temperatura. Conforme o diagrama, observa-se que a solubilidade máxima do nitrogênio na ferrita ( $\alpha$ ) é de aproximadamente de 0,10% em massa em uma temperatura de 590 °C. Já a solubilidade do N na fase austenita ( $\gamma$ ) é de aproximadamente 2,8% para a temperatura de 650 °C.



FIGURA 8 - DIAGRAMA DE FASES EM EQUILIBRIO DO SISTEMAS Fe - N

FONTE: Adaptado de Jack e Jack (1973).

Deve-se destacar ainda na FIGURA 8 que a formação de nitretos em equilíbrio, iniciase pelo  $\gamma$ ` - Fe4 N, que apresenta em sua composição um teor de nitrogênio de aproximadamente 5,9% em massa, tendo uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. O mesmo apresenta-se estável para temperaturas menores que 680 °C. Já para o nitreto de ferro do tipo  $\varepsilon$  - Fe2-3 N, possivelmente o segundo a ser formado, tem um teor de nitrogênio que varia de aproximadamente 4,5 a 11%, em massa, e apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta. Finalmente, o nitreto de ferro que apresenta maior quantidade de N é do tipo  $\xi$  - Fe2 N, que apresenta uma estrutura ortorrômbica, tendo um teor de nitrogênio de aproximadamente 11,1% em massa. E por fim, o nitreto do tipo  $\alpha$ `` - Fe16 N2, com uma estrutura cúbica de corpo centrado, tendo em sua composição um teor de nitrogênio de aproximadamente 3%, em massa (JACK; JACK, 1973). Na TABELA 2 são apresentadas algumas características dos nitretos de ferro.

Tipo/Composição	Estrutura Cristalina	N % em massa		
$\alpha$ ``- Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	TCC	3,0		
ε - Fe <sub>2-3</sub> N	НС	4,5 - 11		
$\gamma$ ` - Fe <sub>4</sub> N	CFC	5,9		
ξ - Fe <sub>2</sub> N	Ortorrômico	11,14		

TABELA 2 -	CARACTERIS	TICAS DOS	NITRETOS	DE FERRO

FONTE: Adaptado de JACK; JACK (1973).

Visto os nitretos de ferro descritos anteriormente, deve-se salientar que, na liga de interesse neste trabalho (AISI 420), pode ocorrer formação de nitretos de cromo, dos tipos CrN e o Cr<sub>2</sub>N. Cabe ressaltar que o Cr apresenta maior afinidade ao N que o Fe, tendo assim maior tendência termodinâmica para formação de nitretos deste elemento. Assim, a formação do nitreto de cromo se dá pela forte interação do Cr com o N, aliada com temperaturas mais elevadas, que permitem a difusão do Cr dando condições para a precipitação destes. Segundo os estudos realizados por Pinedo e Monteiro (2004), a nitretação realizada em aço inoxidável martensítico AISI 420 (mesmo nesta pesquisa), sendo realizados com temperaturas que variam entre 480 a 560 °C, e com tempos de tratamento de 4 e 16 h, são suficientes para promover a formação de nitreto de cromo do tipo Cr2N e CrN. Na TABELA 3, são apresentadas características dos nitretos de cromo. Outros autores também realizaram pesquisas em aços inoxidáveis martensíticos (AISI 410) e verificaram a presença de nitretos de cromo CrN e Cr<sub>2</sub>N, para temperatura de tratamento de 400 °C, consequentemente afetando a resistência à corrosão do material (CORENGIA et al., 2006; LI; BELL, 2006). Deve-se destacar ainda que estudos mostram que a realização de tratamentos termoquímicos para aços inoxidáveis austeníticos a baixa temperatura (temperatura menores que 450 °C) não apresenta à formação de nitretos de cromo na sua microestrutura (GRAYELI-KORPI et al., 2013; TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

Tipo	Estrutura Cristalina	Faixa de temperatura (°C)
CrN	CFC	
Cr <sub>2</sub> N	Trigonal	550 - 1000
FONTE: Adaptado de B	YWATER, DYSON (1975).	

TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS DOS NITRETOS DE CROMO

Além de ocorrer a precipitação dos nitretos de ferro e os nitretos de cromo, existe ainda a possibilidade de a formação das fases expandidas pelo nitrogênio. Os primeiros relatos da formação de fases expandidas pelo nitrogênio ocorreram nos anos de 1980. Os autores descreveram a fase como apresentando alta dureza (700 HV<sub>0.05</sub>) e resistente à corrosão, tendo sido obtida através da nitretação por plasma em aço inoxidável austeníticos *AISI* 316 e 304 na temperatura de 400 °C (ZHANG; BELL, 1985; ICHII et al., 1986). Pesquisadores chegaram a esta definição através das análises realizadas por DRX, mostrando que, além, dos picos originais referentes a austenita apareceram cinco novos picos, sendo estes não encontrados nos padrões de difração de raios X, tendo sido denominados como picos S1 - S5 (sendo por isso a fase também conhecida como fase S).

Em relação às fases presentes nas superfícies tratadas de interesse neste trabalho, a martensita expandida pelo nitrogênio ( $\alpha$ '<sub>N</sub>), foi detalhada por Kim et. al., (2003). Neste trabalho ela foi obtida na nitretação a plasma por rádio frequência do aço inoxidável martensítico *AISI* 420 numa temperatura de 400 °C. Os autores observaram um aumento de dureza extremamente alta, chegando a 18 GPa. Posteriormente, outros estudos conduzidos por Manova et al. (2005) e Li e Bell, (2006), confirmaram a presença de martensita expandida por nitrogênio. Deve-se destacar que a existência de fases expandidas por nitrogênio, seja, ferrita, martensita ou austenita provocam um aumento no parâmetro de rede da estrutura cristalina do material, e um gradiente de composição de nitrogênio na fase. Consequentemente, é observado pelas análises de DRX um alargamento assimétrico dos picos, decorrente da difusão do nitrogênio para o interior do substrato e o deslocamento dos picos, gerados pela tensão impostas pelo nitrogênio que ocupa os sítios intersticiais da estrutura do substrato após a nitretação. Os teores de nitrogênio (porcentagem atômica) obtidas após nitretação em diferentes aços inoxidáveis martensíticos são apresentados na TABELA 4.

Tipo de liga	Teor de N	Dureza	
AISI 630	20 % at.	1700 HV	
<i>AISI</i> 17 - 4 PH			
AISI 420			
DIN 1.4034	14 - 24 % at.	$\sim 600 \text{ HV}$	
AISI 431			
AISI 430F			
AISI 410	6% em massa	1250 HV	
FONTE: Adaptado de MÂNDL e	t. al., (2005); MANOVA et. al., (2005) e	LI e BELL (2007).	

TABELA 4 - TEORES DE NITROGÊNIO MEDIDOS NA SUPERFÍCIE DE AÇOS MARTENSÍTICOS

### 2.3.2.2 O efeito das variáveis de processo

Entre os parâmetros que podem ser controlados durante os tratamentos termoquímicos por plasma destaca-se a pressão de trabalho, tensão de pico, tempo que o plasma fica ligado (ton), o fluxo e composição da mistura gasosa, tempo e temperatura de tratamento. O controle desses parâmetros é de suma importância na obtenção de um tratamento, uma vez que esses influenciam de forma direta e significativa no potencial químico de nitrogênio na atmosfera e na cinética do processo, com consequência nas propriedades da superfície tratada. Na sequência serão discutidos, de forma sucinta, como os principais parâmetros influenciam o processo.

• Tensão de pico

Nos tratamentos termoquímicos por plasma a tensão de pico é um parâmetro importante na realização dos tratamentos, seja na nitretação, cementação ou nitrocementação. Através dele é possível controlar a "intensidade" do plasma gerado e atingir a temperatura de interesse. De forma sucinta, quando maior a tensão aplicada maior será o campo elétrico na bainha catódica, com maior transferência de energia da fonte para o plasma, resultando em elétrons de maior energia e interações físicas mais intensas entre plasma e a superfície do cátodo (FRIDMAN, 2008).

Segundo Bermudez (1999), para a obtenção de reações no plasma em uma descarga luminescente, a densidade de potência deve ser estabelecida, assim sendo, com o aumento da voltagem, ocorre simultaneamente o aumento da corrente e logo da potência. Então, para ser possível, a formação de um plasma em baixas pressões e a produção de reações em uma descarga luminescente, é necessária à aplicação de uma tensão adequada (BERMUDEZ,1999).

Sendo assim, estudos realizados por Scheuer et. al. (2012) mostraram a influência da tensão aplica ao plasma em tratamento termoquímico de cementação no aço *AISI* 420, o que deve ocorrer de forma similar na nitretação. Observou-se que não houve mudanças significativas em relação à microestrutura na camada formada por martensita expandida por carbono ( $\alpha$ 'c), possivelmente pelo fato de o processo ser limitado por difusão. (SCHEUER, C.J.; ET. AL., 2012).

Pressão

Em relação à pressão, a espessura da região luminescente próxima à superfície catódica em processamento por plasma é determinada pela pressão do gás (BOYER, 1987). Em estudos realizados por Delton (1987) a pressão controla a espessura e a uniformidade da região luminescente (*glow seam*) que encobre o substrato durante o tratamento. A pressão *P* em um sistema fechado (reator) depende diretamente da densidade *n* de partículas, de sua massa *m* e da média quadrática da velocidade ( $v^2$ ) (CHAPMAN, 1980).

De maneira geral, a pressão em um sistema fechado pode ser determinada pela equação (5).

$$P = \frac{n.m.\nu^2}{3}$$
(5)

A velocidade das partículas no gás irá depender de dois fatores básicos. O primeiro fator, inerente ao sistema, é a temperatura T, que está relacionada, na equação (6).

$$\frac{m.v^2}{2} = \frac{3k_B.T}{2} \tag{6}$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Outra variável presente na equação anterior (6) é a massa, está relaciona com a natureza do gás (tipo de átomo ou molécula).

No caos do plasma o sistema é aberto e a pressão tem influência direta na densidade de átomos/moléculas nos meios com impacto diretos nos processos colisionais, importantes para a manutenção da descarga e para a geração de espécies reativas responsáveis pelos tratamentos.

### • Tempo e temperatura de tratamento

Segundo Dressler (1989) a quantidade de energia térmica transferida por meio do plasma para a amostra é determinada pela densidade de energia em sua superfície. Em estudos realizados, os tratamentos a alta temperatura (acima 650 °C) a difusão do nitrogênio para o interior da amostra é mais rápida do que a entrada de nitrogênio proveniente da atmosfera do plasma. Sendo que as duas variáveis envolvidas no processo são modificadas: o aumento da solubilidade de nitrogênio na liga e o aumento do coeficiente de difusão. Estas alterações propiciam que o nitrogênio se difunda de uma forma mais rápida para o substrato, tendo como consequência a não formação de uma camada de compostos (BORGES, 2006). Para tratamentos com temperaturas usuais de processamento por plasma (350 a 550 °C), tanto a solubilidade do nitrogênio na liga quanto o coeficiente de difusão menores e rapidamente uma camada de nitretos (camada de compostos) é formada (REIS; SCHREINER; BORGES, 2010). Segundo Reis et al. (2010), a camada formada na superfície do material funciona como uma barreira ao crescimento contínuo da camada composta. E quanto mais espessa for esta camada, maior é a tendência a formação de nitretos, menor será a difusão e consequentemente menor o crescimento da camada.

Em outros estudos de nitretação realizados no aço *AISI* 420, em temperaturas que variaram em 480, 500, 520, 540 e 560 °C, com tempo constante de 4 horas, os resultados mostram que o aumento da temperatura tem por consequência maior espessura e dureza da camada, chegando a 1350 HV<sub>0.025</sub>. Ainda segundo os autores esta dureza está relacionada à formação de nitreto de ferro do tipo  $\gamma$ '-Fe4N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e pelo nitreto de cromo CrN (PINEDO; MONTEIRO, 2004).

Em relação ao tempo de tratamento, estudos realizados no aço inoxidável 15 - 5 PH, submetido a temperatura de 390, 440 e 490 °C, e tempo de tratamento de 2, 4 e 6 h, observouse que a maior dureza obtida (mantendo a temperatura e variando somente o tempo), comparando o núcleo e a superfície tratada foi obtida para a amostra com o tempo de 6 h. Um longo tempo de tratamento (6 h) na temperatura de 490 °C mostra que a espessura da camada formada é maior e é formada por martensita expandida  $\alpha$ 'N e  $\gamma$ N (austenita expandida), além de apresentar na microestrutura a formação de nitreto de cromo (CrN) a partir da temperatura de 440°C. (BERNARDELLI et al., 2010).

Segundo Allenstein et al., (2014), para temperatura de 350 °C, variando o tempo em 6, 12 e 24 h, observa-se um aumento da espessura da camada formada na superfície do material, 4, 6 e 9 µm, respectivamente. Além disso, as análises realizadas por DRX mostram que ambos os picos referentes as fases  $\alpha'$ -Fe (110) e  $\gamma$ -Fe (111) foram deslocados para ângulos menores em 2 $\theta$ , indicando a formação de martensita e austenita expandida pelo nitrogênio  $\alpha$ `<sub>N</sub> e  $\gamma$ <sub>N</sub>, respectivamente.

• Composição da mistura gasosa

O tratamento termoquímico de nitretação por plasma geralmente é realizado empregando os gases N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e Ar, podendo ser realizados com diversas proporções entre os gases. O tipo de mistura gasosa é um parâmetro que atribui aos materiais diferentes microestruturas no processo de nitretação a plasma, o que é muito desejável dependendo de sua aplicação. Variações nas proporções de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> no interior da câmara, assim como a possível adição de gases hidrocarbonetos, conduz a grandes variações microestruturais e morfológicas das camadas nitretadas, tendo isso implicações diretas nas propriedades mecânicas e características tribológicas dos produtos finais (SKONIESKI et al., 2008).

Em estudos de autoria de Lepienski et al., (2008) analisou-se a nitretação em aços *AISI* 304 em diferentes porcentagens de nitrogênio e hidrogênio (60:40 e 20:80), os autores concluíram que para ambas as porcentagens de nitrogênio ocorre a expansão da austenita ( $\gamma_N$ ), sendo que numa atmosfera mais pobre de N<sub>2</sub> é preferencialmente a formação de nitretos de ferro ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N), entretanto, para uma atmosfera rica em nitrogênio é mais propicio a formação de Fe4N.

2.3.2.3 Propriedades das camadas nitretadas em aços inoxidáveis

É sabido que a aplicação de tratamento termoquímico por plasma traz inúmeras vantagens em relação às alterações das propriedades mecânicas nos mais variados materiais, o que é especialmente verdade no caso particular dos aços inoxidáveis. Visto que a difusão é regida principalmente pela temperatura e tempo, proporcionando alterações significativas no

material, estudos foram realizados por Pinedo e Magnabosco (2015), sobre o mecanismo de formação da camada nitretada por plasma em baixa e alta temperatura no aço AISI 420 na condição de temperado e revenido na temperatura de 510 °C, os tratamentos foram realizados em duas condições, uma na temperatura de 550 °C por 12 horas e outra em 380 °C por 20 horas, sendo a composição da mistura gasosa para ambos os tratamentos foi de 75% N2 :25% H2. Os resultados mostram que a nitretação a alta temperatura promove formação de nitretos do tipo  $\gamma$ - Fe<sub>4</sub>N, CrN e Cr<sub>2</sub>N em maior quantidade, enquanto a baixa temperatura forma-se uma camada composta por martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha$ 'N) e por nitretos de ferro do tipo  $\varepsilon$  - Fe<sub>3</sub>N  $e \gamma$  - Fe<sub>4</sub>N. Em relação às durezas obtidas nas amostras, chegaram a 1300 HV, para a maior temperatura e 990 HV para o tratamento de 380 °C. Por fim, o perfil de dureza está atrelado as fases presentes na superfície do material, para o tratamento em alta temperatura, a formação dos nitretos de cromo é controlada pelo potencial termodinâmico, ou seja, a formação desses se dá tanto pela difusão de nitrogênio como pela difusão do cromo. Enquanto, para o tratamento em baixa temperatura, as restrições cinéticas de difusão do cromo alteram o mecanismo de crescimento da camada, ocorrendo preferencialmente a formação de nitretos de ferro e expansão da martensita pelo nitrogênio (PINEDO; MAGNABOSCO, 2015). Neste mesmo sentido, estudos mostram que, na nitretação, a difusão de N nos aços inoxidáveis martensíticos é influenciada pela presença de caminhos de elevada difusividade presente no substrato, que depende do tratamento térmico do substrato, tendo ligação direta com a camada presente na superficie (CARDOSO et al., 2016).

O comportamento do *AISI* 420 quando submetidos a tratamentos termoquímicos de nitretação (25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>), cementação (1,5% CH<sub>4</sub> + 98,5% H<sub>2</sub>) e nitrocementação (1,5% CH<sub>4</sub> + 23,5% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>) na temperatura de 450 °C com tempo fixo em 20 horas foi realizado por Li e Bell (2007). Os resultados mostraram que a microestrutura é dominada por nitretos de ferro do tipo  $\varepsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N e  $\gamma$ ' - Fe<sub>4</sub> N e nitreto de cromo CrN (na nitretação), por carbonetos do tipo  $\theta$  - Fe<sub>3</sub>C e foi verificado a formação de Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (na cementação) e na nitrocementação é formada por uma microestrutura mista de carbonitreto do tipo  $\theta$  - Fe<sub>3</sub> C, por nitreto de ferro  $\varepsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N e por CrN e Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, além disso, todas as condições mostram que houve expansão da martensita por N, C e CN. Os testes de desgaste mostram que para a nitretação e nitrocementação houve um aumento significativo de dureza, consequentemente, um aumento na resistência ao desgaste, entretanto, para a cementação ocorreu um pequeno aumento na dureza trazendo um desempenho inferior em desgaste quando comparado com as demais condições. Para os testes de resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% em peso, os resultados mostram que para a nitrocementação e nitrocementação e nitrocementação e nitrocementação e nitrocementação e nitrocementação de resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% em peso,

em relação ao material não tratado, entretanto, a cementação não teve influência clara na resistência à corrosão (LI; BELL, 2007).

Em estudos realizados por Djellal et al. (2017), avaliou-se a estabilidade térmica e a decomposição das fases formadas após o tratamento de nitretação em aços inoxidáveis austeníticos *AISI* 310 e *AISI* 316L, sendo aplicado um tratamento de recozimento em atmosfera de Ar, com tempos 4 horas em 550 °C e 2000 horas em 350 °C, após a realização de nitretação numa temperatura de 400 °C. Para o tratamento de recozimento em 4 h na temperatura de 550 °C, mostra resultados diferentes em decorrência da porcentagem do cromo presente nas ligas. Sendo no material com maior teor de cromo (*AISI* 310) ocorre uma decomposição parcial da  $\gamma_N$ , que se transforma em  $\gamma_N$ , com teor menor de N, com formação de CrN. Já para o material de menor teor de Cr (*AISI* 316L), ocorre a transformação completa da  $\gamma_N$  em ferrita ( $\alpha$ ) que, com pequeno indício de formação de CrN. Os autores relatam ainda que em ambos os materiais a formação de nitreto de cromo altera a dureza do material e degrada sua resistência a corrosão. Em relação ao tratamento realizado em 350 °C com tempo de 2000 h ambos os materiais não apresentam a formação de CrN e a fase  $\gamma_N$  evolui, ocasionando um rearranjo com átomos de nitregênio (DJELLAL et al., 2017).

Em estudo realizado por Martinavičius et al. (2012), analisou-se a decomposição da camada de  $\gamma_N$  formada através da nitretação por plasma do *AISI* 304L na temperatura de 400 °C por 30 horas. Para as caracterizações das amostras foram utilizadas as técnicas de GDOES, DRX e Mössbauer. Os resultados mostram que mesmo que a camada formada seja homogênea ( $\gamma_N$ ), existem precipitados irregulares com tamanhos nanométricos de CrN na superfície do material, esta quantidade diminui quando se avança em direção ao núcleo do material. Os autores relatam ainda que existem regiões com diferentes composições químicas, umas mais ricas em Fe, outras ricas em Ni e outras ricas em cromo, o que sugere que o nitrogênio intersticial provoca uma desestabilização dos elementos presentes na liga.

### **3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

Este capítulo divide-se em quatro partes, a primeira refere-se à caracterização da matéria-prima (3.1), a segunda apresenta a metodologia adotada para a preparação das amostras (3.2). Na terceira parte são descritos os procedimentos utilizados para a realização dos tratamentos termoquímicos e os tratamentos térmicos pós nitretação (3.3) e por fim, apresentam-se as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras após os tratamentos realizados (3.4).

Para uma melhor visualização das etapas deste trabalho apresenta-se a FIGURA 9 com um fluxograma de todas as etapas previstas neste trabalho de tese.



FIGURA 9 - FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ADOTADOS NESTE TRABALHO

#### FONTE: O autor (2023).

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O aço inoxidável martensítico *AISI* 420 utilizado como matéria-prima foi adquirido em forma de barra cilíndrica com dimensões de 9,5 mm de diâmetro e com comprimento de 6000 mm, no estado recozido. A barra foi seccionada em partes menores de 60 mm de comprimento para realização de tratamentos térmicos e posterior confecção das amostras. Uma amostra do material foi preparada para a realização análise da composição química elementar, através da técnica de espectrometria de emissão óptica e o resultado obtido é apresentado na TABELA 5. Pode-se observar que os elementos químicos estão dentro dos padrões estabelecidos (nominal) pela norma *AISI (American Iron and Steel Institute*), com exceção de cromo (Cr), que está um pouco abaixo do valor exigido pela norma. Apesar do Cr, considerando a variabilidade de medida e os erros experimentais, pode-se considerar que o aço do lote adquirido está dentro do especificado.

TABELA 5 - TABELA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 420. VALORES DE REFERÊNCIA DA ASTM E MEDIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO EM AMOSTRA DO MATERIAL UTILIZADO NESTE TRABALHO.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% p.)							
	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni
	Mín.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.		
NOMINAL	0,15	1,00	1,00	0,04	0,03	12-14,0	
MEDIDA	0,288	0,313	0,52	0,020	0,014	11,79	0,34

FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 10 é apresentado o resultado da análise de difração de raios X (DRX) realizada na amostra de *AISI* 420 no estado recozido, como adquirido. O difratograma mostra picos com maior intensidade referente a fase ferrita ( $\alpha$  - Fe) em ângulos 20 de 44,673, 64,873 e 82,188°. Além disso, podemos observar picos com intensidades menores referentes a carbonetos de cromo, do tipo Cr<sub>23</sub> C<sub>6</sub> (38,076; 41,684; 48,589; 51,062; 51,887 e 76,210), e de Cr<sub>7</sub> C<sub>3</sub> (38,076; 42,611 e 78,168). A identificação dos picos foi baseada nas cartas ICSD com as seguintes referências: 00-006-0696 para a ferrita; 01-071-0552, 01-085-1281 e 00-035-0783 para referentes aos Cr<sub>23</sub> C<sub>6</sub> e para os referentes Cr<sub>7</sub> C<sub>3</sub> são as 03-065-1347, 01-089-7244 e 01- 89-5902. Em relação às medidas de durezas realizadas nas amostras no seu estado recozido um valor de 220 ± 15 HV<sub>0.3</sub> foi obtido.





Como este material não é aplicado no estado de recebimento, fez-se necessário a realização de tratamento térmico de têmpera, que será o estado em que as amostras serão nitretadas. Na FIGURA 11, é apresentada a análises das fases presentes na amostra de *AISI* 420 no estado temperado. Podemos observar a presença da martensita ( $\alpha$ ) em 20 de 44,566, 64,847 e 82,097°. É possível observar a presença da fase austenita (retida) nos ângulos 20 de 43,50, 50,743 e 74,987°. A identificação dos picos foi baseada nas cartas com as seguintes cartas de referência, para os picos referentes a austenita 00-052-0513, 00-052-0512 e 00-033-0397. Deve-se destacar que o pico com maior intensidade da austenita se encontra em 43,50° e pode-se observar que há uma assimetria na base do pico referente a martensita 44,566°, com isso, e mais os outros picos de austenita, dão forte indícios da presença da austenita retida. Percebe-se que após tratamento de têmpera os picos de carboneto de Cr não são mais detectáveis por DRX, como esperado.

### FIGURA 11 - DIFRATOGRAMA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO TEMPERADO (DADOS DO ESTADO RECOZIDO SÃO IGUALMENTE APRESENTADOS PARA COMPARAÇÃO)



Ainda podemos observar com maior detalhe, no canto superior direito da FIGURA 11 o deslocamento do pico referente ao ângulo 20 de 44,566°, o que evidência que houve um deslocamento para ângulos menores, indicativo que ocorreu a transformação da ferrita ( $\alpha$ ) para martensita ( $\alpha$ ') e que o carbono ficou retido em solução sólida. Após têmpera a dureza do material foi de 665 ± 23HV<sub>0.1</sub>, como esperado houve um acréscimo de dureza quando comparado com o substrato (recozido). Na FIGURA 12 é apresentada a microestrutura da amostra no estado temperado, pode-se observar uma microestrutura mais refina em formato de "ripas", característica de martensita ( $\alpha$ '). Para melhor visualização da microestrutura da amostra temperada, utilizou-se o reagente Villela (5ml HCL + 2g de ácido pícrico + 100ml de álcool etílico). Onde as amostras foram imersas no reagente com tempo de aproximadamente 30 segundos.



FIGURA 12 - MICROESTRUTURA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO TEMPERADO

FONTE: O autor (2023).

### 3.2 PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras com diâmetro de 9,5 mm inicia-se como corte da matériaprima em partes de 60 mm com objetivo de realizar o tratamento térmico. O tratamento térmico foi realizado utilizando um forno a vácuo da marca EDG modelo 10P S. A temperatura de austenitização foi de 1050 °C, com permanência nesta temperatura por 1 hora, para têmpera o resfriamento se deu ao ar até a temperatura ambiente. Deve-se destacar que a temperatura de austenitização utilizada está próxima ao limite máximo recomenda pela norma *AISI* (que é de 1065 °C), e foi empregada para se ter uma maior dissolução dos carbonetos de cromo.

Após a realização da têmpera, as amostras foram lixadas ao longo do seu diâmetro para a remoção do óxido oriundo do tratamento térmico. Para evitar qualquer tipo de influência da descarbonetação, a barra temperada foi seccionada em cinco amostras cilíndricas de 11 mm de altura. As extremidades da barra de 60 mm foram descartadas, sendo assim, eliminando a possibilidade de o topo das amostras estar descarbonetado. Nesta etapa fez-se o uso de uma cortadeira de precisão da marca BUEHLER, modelo ISOMET 4000, e os parâmetros utilizados para a realização do corte foram, rotação de 3500 rpm, avanço 1,5 mm/min, utilizando disco abrasivo e arrefecimento por fluido refrigerante para evitar alterações da amostra no corte.

Para a obtenção das amostras finas, para testes de análises térmicas, utilizou-se dois processos. O primeiro foi em amostras com diâmetro 9,5 mm e seccionou-se amostras na forma de discos com espessuras média de 120 µm, de forma similar ao realizado para obtenção das amostras cilíndricas. Já para as lâminas finas retangulares obtidas de amostras com 11 mm de

comprimento, na condição temperada, foram seccionadas em lâminas (retangulares) com espessuras aproximadas de 120 µm, cortando paralelamente ao eixo de simetria.

Todas as superfícies a serem tratadas das amostras utilizadas neste trabalho foram lixadas e polidas até obter uma superfície com acabamento espelhado. Após preparação e imediatamente antes dos tratamentos todas as amostras foram lavadas manualmente com detergente e em álcool etílico utilizando um banho de ultrassom por 10 min.

# 3.3 PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO

Um esquema do reator de plasma utilizado para a realização dos tratamentos termoquímicos de nitretação é apresentado na FIGURA 13. O sistema consiste em uma câmera de vácuo com dimensões de 380 mm de altura e com 350 mm de diâmetro com paredes de espessura 10 mm, fabricado em aço inoxidável. Na parte superior se encontra a tampa, onde pode-se observar o interior do reator por uma janela de vidro, em formato cilíndrico com 50 mm de diâmetro, possibilitando inspecionar a descarga elétrica/plasma enquanto ocorre o tratamento. A vedação é realizada por anéis de silicone, que estão posicionados entre a base do cilindro e a tampa superior e inferior do reator. O vácuo é realizado por meio de uma bomba de vácuo de palhetas de duplo estágio da marca Edwards com uma capacidade de deslocamento de 20,5 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

Neste sistema, uma pressão residual de aproximadamente 2 x 10<sup>-2</sup> Torr (2,66 Pa) pode ser atingida. Um manômetro capacitivo da marca MKS, modelo 626B, com uma faixa de medição de 0 a 1,33 a 10<sup>3</sup> Pa (0 a 10 Torr), é utilizado para medir a pressão absoluta na câmera de vácuo. A alimentação do sensor e leitura da pressão é realizada por um display da marca MKS modelo PDR 2000. O sinal deste sensor é transmitido para um controlador PID da marca NOVUS modelo PID N1200, responsável pelo controle de uma válvula borbo leta automatizada, que controla a perda de carga entre a saída da câmara de vácuo e a bomba. Esta válvula é responsável pelo controle da pressão da câmara de vácuo em um valore definido para o processo, quando o fluxo de gás de tratamento está acionado.



### FIGURA 13 - ESQUEMA DO REATOR DE PLASMA UTILIZADO NESTE TRABALHO

FONTE: Adaptado de (SCHEUER et al., 2013).

A alimentação dos gases é realizada por tubos de cobre com diâmetro de 6,35 mm com conexões de latão. O controle do fluxo de gás é garantido por três fluxímetros mássicos da marca Edwards modelo 825, com capacidade máxima de 500 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), referente às linhas de Ar, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. A alimentação e controle dos fluxímetros se dá por meio de um controlador da marca Edwars de modelo 1605.

Para geração de plasma é utilizada uma fonte de tensão pulsada de 4,2 kHz (período de pulso de 240  $\mu$ s), com forma de onda retangular. O tempo de pulso ligado (toN) pode variar entre 10 e 230  $\mu$ s e a tensão de pulso pode ser escolhida entre 400 V e 700 V. A potência média fornecida para o plasma é controlada pelo tempo de pulso ligado (toN). Os parâmetros elétricos da descarga, corrente e tensão, são medidos por multímetros da marca Minipa modelo ET2045 e ET2700. Para a medição de temperatura da amostra foi utilizado um termopar do tipo K (chromel-alumel) com isolamento cerâmico e bainha de proteção metálica de diâmetro de 4,5 mm (neste caso, o termopar é o próprio passador de corrente e é inserido no interior do, porta amostra). Este permite medição de temperaturas de -200 °C a 1260 °C com um erro de medição de  $\pm 0,75\%$ . A leitura de temperatura é realizada por termômetro digital da marca Minipa MT 600.

As amostras, após passarem pelo processo de preparação (lixamento, polimento e limpeza com detergente), foram submetidas a limpeza em banho de ultrassom, por um período de 10 min em álcool etílico. Em seguida, as amostras foram inseridas no, porta amostra (FIGURA 14) e o sistema foi evacuado até atingir o seu limite de vácuo. Para limpeza da atmosfera, H2 foi introduzido no sistema e o sistema foi evacuado por três vezes. Na sequência, as amostras foram submetidas ao processo de limpeza por plasma, por um período de 0,5 h a 300 ° C, com uma mistura gasosa composta por 80% de H2 + 20% de Ar, com uma pressão de trabalho de 3 Torr e fluxo de 3,33 x 10-6 Nm3s-1(200 sccm), com tensão de pico de 700V, mesmo procedimento utilizado por (MARIANO; BRUNATTO; CARDOSO, 2015), nos seus tratamentos de nitretação.

Em seguida foi realizado o tratamento de nitretação a baixa temperatura, nas temperaturas de 300, 350 e 400 C por 12 h. Utilizando uma mistura gasosa contendo 70 %N<sub>2</sub> + 20 %H<sub>2</sub> + 10 %Ar, com um fluxo de 3,33 x 10<sup>-6</sup> Nm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> (200 *sccm*), uma pressão de trabalho de 3 Torr e a tensão de pico foi mantida em 700 V. Após o término do tratamento, as amostras permaneceram dentro do reator (com o plasma desligado) com o mesmo fluxo gasoso do tratamento de nitretação até alcançar uma temperatura inferior a 50 °C para então serem retiradas do reator.

Após a realização da nitretação foi realizado o envelhecimento<sup>1</sup> das amostras nitretadas no mesmo equipamento utilizado para a nitretação. Para tanto, foi utilizado um sistema de aquecimento auxiliar, que consiste em uma resistência elétrica blindada de formato helicoidal com potência de 1500 W, posicionada conforme apresentado na FIGURA 14. Com finalidade de controlar a temperatura foi utilizado outro controlador PID (NOVUS modelo PID N1200) que recebe informação da temperatura de um termopar tipo K, posicionado entre o elemento resistivo e o suporte da resistência, e atua sobre um relé de estado sólido ligando e desligando a resistência de maneira a controlar a potência média dissipada pela resistência e consequentemente a temperatura de tratamento.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Aqui cabe destacar que o termo envelhecimento se refere ao aquecimento das amostras nitretadas em vácuo. Este tem por objetivo estudar a evolução das fases presentes e da dureza da camada nitretada que apresenta fases metaestáveis. O termo envelhecimento foi escolhido pela similaridade ao processo de envelhecimento de ligas de alumínio.

# FIGURA 14 - SISTEMA DO REATOR JUNTAMENTE COM O AQUECIMENTO AUXILIAR MAIS O SUPORTE COM AS AMOSTRAS



Reator - Vista frontal

FONTE: O autor (2023).

# 3.4 PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS

• Caracterização microestrutural

Para análise da seção transversal das amostras tratadas, estas foram seccionadas paralelamente ao seu eixo de simetria. Na sequência as amostras passaram por um processo, que antecede o embutimento, para deposição de uma camada de níquel eletroquímico de aproximadamente 10 mícrons de espessura<sup>2</sup>. Utilizou-se um banho-maria da marca SOLAR (modelo SL 155) para aquecer a solução eletrolítica para deposição de níquel, composta por 180 g / L NiSO<sub>4</sub> + 22,5 g / L NiCL<sub>2</sub> + 18,75 g / L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, até a temperatura de 55 °C. Uma fonte de alimentação de corrente contínua da marca HIKARI (modelo HK-3003D) foi usada para aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de níquel e a amostra. Para chegar a

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Este procedimento tem por objetivo reduzir problemas de arredondamento de bordas durante a preparação metalográfica, que de maneira geral dificultam a análise de camadas tratadas relativamente finas, como as obtidas por nitretação a baixa temperatura.

uma espessura de 10 ( $\mu$ m) na camada de níquel depositada foi utilizada uma tensão de 3,0 V por um tempo de 4 minutos. Após esse processo, as amostras foram embutidas e lixadas utilizando lixas de SiC com gramaturas variando entre 220 a 1200 *mesh*. Posteriormente, as amostras passaram pelo processo de polimento em suspensão abrasiva de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com uma granulometria média de 1  $\mu$ m e depois de 0,5  $\mu$ m, até obter um acabamento espelhado. Para uma visualização da microestrutura do material nitretado, as amostras foram atacadas com o reagente Villela (5ml HCl + 2g de Ácido Pícrico + 100ml de Álcool Etílico), possibilitando a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscópio ótica e confocal de varredura a laser.

A análise microestrutural foi realizada por meio de um microscópio confocal da marca Olympus, modelo LEXT OLS 3000, sendo utilizado também um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA3 LMU, com sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com detector tipo SDD de 80 mm<sup>2</sup>. Com esses equipamentos foram analisadas as alterações microestruturais decorrentes do tratamento e o perfil de nitrogênio presente na camada.

A fim de caracterizar as fases presentes na camada tratada, após realizados os tratamentos termoquímicos de nitretação, fez-se necessário a utilização da técnica de difração de raios X (DRX). Os ensaios foram realizados no equipamento Shimadzu XDR 7000, as medidas foram realizadas num intervalo de 20 de 30° a 90°, tendo uma velocidade de varredura de 0,5°/min. O equipamento utilizado estava na configuração de Bragg-Brentano e foi utilizado um tubo de raios X de cobre selecionando a radiação  $C_u K_\alpha$  (comprimento de onda de  $\lambda = 1,5406$  Å).

### • Caracterização mecânica

A caracterização mecânica foi realizada utilizando um microdurômetro da marca Shimadzu tipo HMV-2T com indentador Vickers, para medidas de topo da superfície tratada. O mesmo dispõe de uma mesa para movimentação nos eixos X e Y com escala mínima de 0,010 mm. O microdurômetro pode realizar indentação com cargas variando de 10 a 2000 gF. Para as médias foi utilizada uma carga de 100 gf com tempo de aplicação de carga de 25 s. As medições foram realizadas do centro das amostras tratadas em direção as bordas da mesma, foram realizadas seis indentações no mesmo sentido, a partir do ponto inicial (centro da amostra), respeitando o que é estabelecido pela norma ABNT NBR, 6672/81.

### • Caracterização por DRX em temperatura elevada durante o envelhecimento

As análises de Difração de Raios X com aquecimento foi utilizado um forno projetado e construído no LORXI (Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação - UFPR) para análises de difração de raios X. Este possibilita a realização de análises em temperatura ambiente e em temperaturas elevadas, e as medidas podem ser realizadas em vácuo ou com atmosfera controlada, utilizando gás inerte (Hélio foi o utilizado nessas análises). O forno utilizado é formado por duas câmeras, a câmera principal, onde a temperatura é mantida constante por uma resistência elétrica e a antecâmara onde a temperatura é mantida próxima à temperatura ambiente. O sistema que controla a temperatura do forno consiste em um controlador N1200 (marca Novus) que fornece a potência necessária para a resistência elétrica por um relé de estado sólido, modelo SSR 4810 (marca Novus).

Sendo assim, as temperaturas são controladas por dois termopar tipo K, um estando na câmara principal que monitora a temperatura do forno e outro realiza a medida na amostra. A câmara principal é composta por mais três janelas de *Kapton*, uma para a entrada do feixe de raios X primários, uma segunda janela para a saída dos feixes de raios X espalhados e a terceira que é a saída dos raios X difratados. Observa-se na FIGURA 15 alguns detalhes construtivos do forno. A janela para medida de difração de Raios X FIGURA 15 (A), a janela para saída do espalhamento dos Raios X FIGURA 15 (B), janela para entrada do feixe incidente de Raios X FIGURA 15 (C) e por fim, na FIGURA 15 (D) é mostrada a região do braço que translada a amostra entre as duas câmaras do forno. Deve-se destacar que nessa região do braço é onde a amostra é colocada e inserida para posteriormente ser analisada. Na primeira câmera onde a amostra permanece para a realização dos testes de estanqueidades do sistema e para regular o fluxo do gás inerte. Após isso, a amostra é introduzida na segunda câmera que se localiza no local onde ocorre a incidência do feixe de Raios X sobre a amostra FIGURA 15 (A).

### FIGURA 15 - FORNO CONSTRUÍDO NO LORXI PARA A REALIZAÇÃO DE ANÁLISES DE DRX COM AQUECIMENTO.



FONTE: Adaptado da Tese de Daniel da Silva Costa (2019).

### **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos referentes às caracterizações realizadas no material após os tratamentos de nitretação, com e sem envelhecimento. Os mesmos são subdivididos em seções conforme a técnica utilizada para a caracterização do material. Inicia-se pela análise microestrutural das amostras na seção (4.1). Na segunda seção (4.2) são apresentados os resultados obtidos com a utilização da técnica de difração de Raios X convencional e Difração de Raio X com aquecimento e por fim, na terceira seção (4.3) são apresentados os resultados das caracterizações mecânicas.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Na FIGURA 16 são apresentadas as microestruturas das amostras do aço AISI 420 na condição temperada, antes da nitretação, e das amostras nitretadas nas temperaturas estudadas. Para a amostra não nitretada pode-se observar que a microestrutura é formada por ripas de martensita ( $\alpha$ ), além disso, observa-se a presença de carbonetos de cromo do tipo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (não dissolvidos no tratamento térmico) que estão em formato de "esfera", como mostrado na FIGURA 16 (A). Já para a amostra nitretada na temperatura de 300 °C, por um tempo de tratamento de 12 h, além da microestrutura da martensita ( $\alpha$ ), é possível visualizar uma pequena alteração na morfologia da microestrutura próxima à superfície, indicando a formação de uma camada nitretada, como mostra na FIGURA 16 (B). Para a amostra nitretada na temperatura de 350 °C, FIGURA 16 (C), é possível observar a camada nitretada, como indicado pela linha tracejada (na cor branca). E por fim, para a microestrutura da amostra nitretada na temperatura de 400 °C, FIGURA 16 (D), observa-se uma camada nitretada ainda mais espessa, indicada pela linha tracejada (na cor branca), além disso, é possível verificar que os contornos de grãos estão mais aparentes na camada tratada, sugerindo que nessa temperatura já começou a ocorrer a sensitização do material, ou seja, o cromo saiu de solução sólida para formar o nitreto de cromo (CrN), principalmente nos contorno de grão, onde a difusividade dos elementos envolvidos é maior.

Na FIGURA 16 (A, B, C e D), observa-se que para todas as amostras, existe a presença do carboneto de cromo (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), como esperado, visto que estes são oriundos do tratamento de têmpera. É visível ainda na FIGURA 16 que a espessura da camada formada aumenta com

aumento da temperatura de nitretação, como esperado e já relatado na literatura em (FERREIRA et al., 2015; CARDOSO et al., 2016).



FIGURA 16 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO TEMPERADA E DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR 12 h NAS TEMPERATURAS DE 300, 350 E 400 °C

FONTE: O autor (2023).

4.1.1 Microestrutura das amostras nitretadas à 300 °C e envelhecidas na mesma temperatura

Na FIGURA 17 são apresentadas micrografia da seção transversal da amostra nitretada por 12 h na temperatura de 300 °C e das amostras que foram submetidas a tratamento térmico de envelhecimento na mesma temperatura de tratamento (300 °C), variando o tempo que amostra ficou exposto a esta temperatura, foi de 1, 4 e 16 h, respectivamente.





FONTE: O autor (2023).

Pode-se observar na FIGURA 17, que não houve alteração significativa na microestrutura das amostras nitretadas e envelhecida por diferentes tempos de tratamento. Na FIGURA 18, que mostra o perfil de nitrogênio da superfície para o núcleo da amostra, não é possível observar diferença significativa na profundidade de difusão do nitrogênio que atinge uma profundidade aproximada de 5 µm. A não variação da profundidade de difusão estaria conforme o fenômeno de aprisionamento do nitrogênio pelo Cr proposto por alguns autores (PINEDO; MONTEIRO, 2004). Aparentemente ocorreu ainda uma redução do valor da concentração máxima de nitrogênio, mas este resultado, apesar de coerente ainda necessita de validação e comparação com resultados de outras técnicas que possam validá-lo.

FIGURA 18 - ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS NITRETADA À 300 °C E ENVELHECIDAS NA TEMPERATURA DE 300 °C POR TEMPO DE 1, 4 E 16 h UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)



4.1.2 Microestrutura das amostras nitretadas à 350 °C e envelhecidas na mesma temperatura

Na FIGURA 19 são apresentadas micrografia da seção transversal da amostra nitretada na temperatura de 350 °C, por 12 h, e das amostras envelhecidas na mesma temperatura por diferentes tempos de tratamento. Pode-se observar claramente a presença de uma camada nitretada, como indicado pela linha tracejada (na cor branca). Para as amostras envelhecidas é possível observar que houve uma pequena alteração na espessura da camada nitretada, de aproximadamente 2 µm. Essa alteração indica que houve difusão do nitrogênio para o interior do substrato, dando indícios de um possível aumento da camada nitretada e/ou um aumento da chamada zona de difusão.

## FIGURA 19 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO NITRETADA NA TEMPERATURA DE 350 °C E DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS POR 1 (B), 4 (C) E



16 (D) h

FONTE: O autor (2023).

As análises de perfil de composição química nas amostras nitretadas na temperatura de 350 °C e as amostras que passaram pelo tratamento térmico de envelhecimento, em diferentes tempos de tratamento 1, 4 e 16 h, são apresentadas na FIGURA 20. Pode-se observar nas análises por EDS que a profundidade de difusão do nitrogênio sofre uma pequena alteração entre as condições estudadas. Sendo mais visível para as amostras envelhecidas por 4 e 16 h, onde se observa um perfil de nitrogênio até aproximadamente 17  $\mu$ m de profundidade. Os resultados ainda carecem de validação visto que para a amostra nitretada e a amostra que foi submetida a envelhecimento com tempo de 1 h apresenta uma porcentagem de nitrogênio (N) inferior as demais condições (envelhecidas por 4 e 16 h) o que parece incoerente com o que se entende do processo. Adicionalmente a técnica utilizada não é bastante sensível para quantificação do nitrogênio, o que pode estar acarretando a diferença observada.





4.1.3 Microestrutura das amostras nitretadas à 400 °C e envelhecidas na mesma temperatura

Na FIGURA 21 pode-se observar a evolução da microestrutura das amostras tratadas na temperatura de 400 °C em função do tempo de envelhecimento. Deve-se salientar que, excepcionalmente nesta condição, uma das imagens está com ampliação diferente, o que não ocorrerá no documento final de tese.

É possível observar uma microestrutura formada por uma camada nitretada (indicado pela linha tracejada, na cor branca). Para as amostras que foram nitretadas e envelhecidas, FIGURA 21 (B, C e D), pode-se observar, nas condições de envelhecimentos com tempo de 1 e 4 h, que as camadas são praticamente iguais, deve se destacar ainda que nesses dois tratamentos (envelhecimento por 1 e 4 h), a sensitização fica evidente nos contornos de grãos da austenita mãe, indicando assim, que ocorreu uma reorganização na microestrutura em comparação com a amostra no estado de somente nitretada por 12 h. Já para a amostra envelhecida por um tempo mais longo 16 h, houve um aumento da camada em relação às condições anteriores, sendo a microestrutura formada por uma camada nitretada, entretanto, é possível observar que a microestrutura nesta condição é diferente das amostras que foram

envelhecidas por 1 e 4 h, onde, já não é mais possível verificar com clareza os contornos de grão, entretanto, a microestrutura apresenta alguns precipitados (na cor preta) dispersos pela matriz, como mostrado na FIGURA 21 (D). Este resultado não era esperado, mas parece estar associado ao coalescimento da "fase escura". Indicando que a sensitização, antes observada mais nos contornos de grão, evoluiu para uma sensitização generalizada. Foi possível observar que houve um aumento na espessura da camada, passando de aproximadamente 23  $\mu$ m (amostra nitretada a 400 °C) para aproximadamente 26  $\mu$ m (para as amostras envelhecidas por 1 e 4 h) e para 29  $\mu$ m para a amostra de 16 h.





FONTE: O autor (2023).

As análises de perfil de composição realizadas através da técnica de EDS, são apresentadas na FIGURA 22. Pode-se observar que a espessura da camada sofreu uma pequena variação para as amostras que foram envelhecidas (por 1, 4 e 16 h), comparado com a amostra

somente nitretada, sendo que a espessura passou de aproximadamente 23 µm, para a amostra nitretada na temperatura de 400 °C, para aproximadamente 35 µm, para a amostra envelhecida por 16 h, como mostrado na FIGURA 22. Aqui novamente os valores absolutos de concentração de N precisam ser confirmados visto que resultados aparentemente não coerentes foram obtidos. Em comparação com as análises microestruturais, percebe-se que a profundidade de difusão é maior que a espessura da camada, assim estimasse que a zona de difusão pode ser de até 6 µm de espessura para a amostra envelhecida por 16 h.



FONTE: O autor (2023).

Os resultados mostram que para as amostras nitretadas em 300 °C e submetidas a um envelhecimento com variação de tempos, não mostrou alteração significativa na espessura da camada (FIGURA 17). Já os resultados encontrados para a temperatura das amostras nitretadas a 350 °C (FIGURA 19), mostra que para 1 h de envelhecimento na temperatura de 350 °C houve uma alteração na espessura da camada nitretada, não sendo observado para os demais tempos na mesma temperatura. Para a temperatura de 400 °C houve uma alteração na espessura da camada nitretada para os tempos de 1 e 4 horas em relação à amostra somente nitretada e

para o tempo de 16 h houve outro aumento em relação às amostras envelhecidas por 1 e 4 horas (FIGURA 21).

### 4.2 CARACTERIZAÇÕES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Esta seção é destinada às caracterizações das amostras que foram nitretadas por 12 h em três temperaturas (300, 350 e 400 °C) e posteriormente submetidas a tratamento térmico de envelhecimento com diferentes temperaturas e tempos de tratamento. Diferentemente da seção anterior, aqui os resultados dos tratamentos de envelhecimentos são divididos em duas series, onde serão apresentados os resultados das análises de DRX realizadas em amostras nitretadas e envelhecidas nas temperaturas de nitretação, 300, 350 e 400 °C, com tempos variando em 1, 4 e 16 h e outra série onde as amostras foram submetidas a envelhecimento cumulativo em diferentes temperaturas (300, 350, 400, 450 e 500 °C) com tempo fixo em 1 h.

Na FIGURA 23 são apresentados os resultados referentes às análises de difração de raios X realizadas nas amostras nitretadas não envelhecidas e, para comparação, de amostra do material como fornecido (no estado recozido), e de amostra na condição de temperada. Para as amostras nitretadas na temperatura de 300 °C (N300 °C), pode-se observar que o pico referente a martensita se deslocou para ângulos menores (43,48°), quando comparado com a amostra na condição de somente temperada, indicando assim, que ocorreu a expansão da fase martensítica pelo nitrogênio ( $\alpha$ 'N), além disso, observa-se que ocorre um alargamento da base do pico (43,48°), outro detalhe é a presença do nitreto de ferro (do tipo  $\varepsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N), sendo observado pelo pico em 38,6°, como indicado na FIGURA 23.

Para a amostra nitretada na temperatura de 350 °C (N350 °C), também é possível observar que ocorre a expansão da fase martensita pelo nitrogênio ( $\alpha$ 'N), entretanto, para esta condição é verificada que a largura da base do pico (43,66°) é ainda maior em relação ao observado na condição de 300 °C. Além disso, nesta mesma condição (N350 °C), aparece um pico de nitreto de ferro ( $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N), no ângulo 2 $\theta$  em 42,48°, já o pico de nitreto ( $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N) em 38,00° percebe-se que este se deslocou para ângulos menores comparado com a condição de 300 °C.



FONTE: O autor (2023).

Ainda sobre a FIGURA 23, é apresentado o difratograma da amostra nitretada na temperatura de 400 °C (N400 °C). Observa-se que nesta temperatura ocorre algumas mudanças em relação às condições anteriores. O pico referente a martensita expandida pelo nitrogênio ( $\alpha$ 'N) no ângulo de aproximadamente 43,63° e o pico de nitreto de ferro em 42,48° apresenta uma pequena alteração de intensidade quando comparado com a amostra nitretada em 350 °C. Já para o pico de nitreto ( $\epsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N), presente no ângulo de 38,14° tem um suave deslocamento para a direita. Deve-se salientar que esse ângulo coincide com o pico referente ao nitreto de cromo CrN, esse também aparece em 46,62°. Isso, indica que o cromo, que antes estava em solução sólida na matriz, começa a ter mobilidade para se ligar com o nitrogênio, sendo assim ocorre a precipitação do CrN nos contornos de grão, o que foi observado nas imagens de MEV apresentada na FIGURA 21.

4.2.1 Serie 300

Na FIGURA 24 são apresentadas as análises de difratometria de raios X das amostras do aço *AISI* 420 no estado recozido, temperado, nitretada na temperatura de 300 °C com tempo de tratamento de 12 h e por fim, as amostras nitretadas e submetidas ao tratamento térmico de

envelhecimento, sendo aplicado um aquecimento na mesma temperatura de tratamento (300 °C), variando-se o tempo de envelhecimento em 1, 4 e 16 h. Deve-se destacar que para as amostras que foram nitretadas e submetidas ao aquecimento, o pico referente ao nitreto de ferro ( $\varepsilon$  - Fe<sub>2-3</sub>N), em 38,58° sofre um leve deslocamento para a direita, ângulos maiores, conforme o tempo de tratamento aumenta, já para o pico referente à  $\alpha$ 'N não é possível verificar alteração significativa para as amostras envelhecidas por 1 e 4 h, entretanto, para a amostra envelhecida por 16 h observa-se um leve deslocamento (ou surgimento de novo pico) do pico de  $\alpha$ 'N para ângulos maiores. Uma hipótese levantada para o deslocamento do pico de  $\alpha$ 'N para o tratamento de 16 h é que o nitrogênio estaria saindo de solução sólida da matriz ( $\alpha$ ') para formar nitreto de ferro, assim sendo, a martensita estaria retornando a sua composição "original", ou seja, uma fase supersaturada de carbono. Outro detalhe a salientar é que o pico referente a austenita expandida pelo nitrogênio, que aparece no ângulo 20 em aproximadamente 49,96° está se deslocando para a direita, para ângulos maiores conforme o tempo de tratamento aumenta, dando indícios que o nitrogênio estaria saindo de solução sólida e formando nitretos de ferro.

### FIGURA 24 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADA A 300 °C E DAS AMOSTRAS QUE FORAM ENVELHECIDAS POR 1, 4 E 16 h. PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO



FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 25, são apresentados os resultados referentes as análises de DRX de uma amostra que foi nitretada na temperatura de 300 °C por um tempo de 12 h, sendo então
submetida a aquecimentos cumulativos em diferentes temperaturas, variando de 300 a 500 °C, com patamar de 1h, como mostrado na figura. Para comparação as análises do material no estado recozido e no estado temperado são igualmente apresentadas. Para as amostras submetidas a aquecimento nas temperaturas de 300 e 350 °C os picos presentes são praticamente os mesmos encontrados na amostra que foi somente nitretada a 300 °C, entretanto, para condição de aquecimento em 350 °C o pico referente ao nitreto de ferro sofre um deslocamento suave para a direita.

#### FIGURA 25 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 300 °C E SUBMETIDAS A AQUECIMENTO ATÉ A 500 °C EM PATAMARES DE 1h. PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO



FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 25, pode-se observar ainda que, para os difratogramas obtidos de amostras submetidas ao aquecimento nas temperaturas de 400, 450 e 500 °C, o pico referente ao nitreto de ferro não está mais presente no ângulo em aproximadamente 38,56°, entretanto, deve-se destacar que a partir da temperatura de 400 °C, começa-se a observar indícios da "separação" do pico em 44,38° (mais a direita), sendo este com menor intensidade em relação ao pico em 43,56° (mais à esquerda). Conforme a temperatura aumenta as intensidades relativas destes picos se alteram, como mostrado na FIGURA 25. Tal comportamento estaria associado

à decomposição das fases metaestáveis (diferentes martensitas) e formação de ferrita (fico coincidente com o da amostra recozida).

Para melhor entendimento deste processo de decomposição, foram realizadas medidas de DRX, com a amostra aquecida, do longo do tempo de envelhecimento, buscando entender a sequência de transformações que levam à decomposição das fases metaestáveis da camada nitretada. Pode-se observar na FIGURA 26 a evolução das fases presentes na amostra nitretada por 12 horas à 300 °C e submetida a um tratamento isotérmico em 430°C. As análises mostram que nessa temperatura ocorre a transformação da camada original composta por martensita expandida por nitrogênio e nitreto de ferro ao longo do tempo. Isto é evidenciado pela "separação" do pico de nitreto de ferro e da martensita expandida pelo nitrogênio, na sequência da análises é possível verificar que o pico de nitreto de ferro em ângulos próximo a 43° perde intensidade com o aumento do tempo de exposição na temperatura de 430 °C.



FONTE: O autor (2023).

Com objetivo similar ao da análise anterior realizou-se medidas de DRX com a amostra aquecida durante a rampa de aquecimento. Na FIGURA 27 é apresentado uma visão geral das transformações que ocorreram durante o aquecimento da amostra nitretada a 300°C e submetida a um aquecimento até uma temperatura de 500°C. Pode-se observar que não houve grandes transformações de fases até aproximadamente 300°C. A partir dessa temperatura iniciou-se

algumas alterações em relação às fases presentes na amostra com evolução similar ao observado na FIGURA 25, contudo parece clara a formação de nitretos para temperatura mais elevadas.



### FIGURA 27 - ANÁLISE DE DRX MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DAS FASES DA AMOSTRA NITRETADA A 300°C NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 150°C À 500°C

Para melhor análise dos resultados, na FIGURA 28 é apresentado a evolução das fases presentes na faixa de 350 °C a 400 °C, onde as transformações mais intensas são observadas. Pode-se observar que entre 350 °C até 375°C não é possível distinguir com clareza a "separação" dos picos, o que podemos afirmar é a presença de martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha$ 'N) com nitreto de ferro ( $\epsilon$  – Fe2-3N). Entre as temperaturas de 380 °C e 385 °C observa-se um indício que os picos estão se modificando. Os picos começam a "se dividir" claramente a partir da temperatura de 390 °C, como observado na FIGURA 28. Tal transformação estaria claramente associada a redução do teor de nitrogênio em solução sólida na martensita expandida.



# FIGURA 28 - ANÁLISE DE DRX MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE DA AMOSTRA NITRETADA EM 300°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 350°C À 400°C

FONTE: O Autor (2023).

Outra faixa de temperaturas que merece análise detalhada está entre 400 e 450 °C apresentada na FIGURA 29, pode-se observar que na temperatura de 400 C a largura da base do pico está mais largo que o pico na temperatura de 450 °C, isso indica que ainda tem a presença de martensita expandida por nitrogênio, bem como, a presença de nitretos de ferro. Além disso, pode-se observar que na temperatura de 400 °C inicia a presença de nitreto de ferro em ângulo próximo de 56°, com intensidade variando com a temperatura. É possível observar que conforme a temperatura aumenta, a largura da base se estreita e a intensidade do pico próximo a 44,5° correspondente a martensita expandida por nitrogênio e comumente de ferrita aumenta. Além disso, o pico de nitreto de ferro em ângulos próximo a 43° mostra clara redução de intensidade.



FIGURA 29 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM 300°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 400°C À 450°C

FONTE: O Autor (2023).

Na FIGURA 30 é apresentado a evolução das fases da amostra nitretada em 300 °C e com a variação da temperatura numa faixa de 450 °C a 500 °C. A evolução das fases continua se transformando nessa faixa de temperatura. O pico de nitreto de ferro em aproximadamente em 56°, aumenta a intensidade conforme ocorre o aquecimento da amostra. Além disso, o pico de nitreto de ferro próximo a ângulo de 53° fica mais nítido que começa a separar, isso é comprovado com o aumento da intensidade do pico. Por fim, o pico composto por martensita expandida por nitrogênio e ferrita começa a ter a base do pico mais estreita, indicado que a fase está se transformando em martensita ou ferrita, o que está conforme a literatura.

# FIGURA 30 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM 300°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 450°C À 500°C



FONTE: O Autor (2023).

### 4.2.2 Serie 350

Na FIGURA 31, são apresentados os resultados de DRX obtidos das amostras no estado recozido, no estado temperado, da amostra nitretada na temperatura de 350 °C e das amostras que foram submetidas ao tratamento isotérmico a uma temperatura de 350 °C por 1, 4 e 16 h. Pode-se observar que para as amostras submetidas ao aquecimento de 1, 4 e 16 h o pico do nitreto de ferro ( $\varepsilon$ ) desloca-se para ângulos maiores. Em relação aos picos da martensita expandida pelo nitrogênio ( $\alpha$ 'N), observa-se o surgimento de dois picos nesta região sendo um em 42,86° (pico à esquerda) e outro em aproximadamente em 43,62° (pico da direita), isto fica mais claro conforme o tempo de envelhecimento aumenta. É possível observar ainda que a intensidade relativa aos picos de nitreto de ferro e martensita expandida pelo nitrogênio ( $\alpha$ 'N).

Nesta temperatura ficar mais claro a "separação" do pico em relação às amostras envelhecidas na temperatura de 300 °C. Acredita-se na hipótese que o nitrogênio esteja saindo de solução sólida da matriz ( $\alpha$ 'N) e formando nitreto de ferro, o que estaria fazendo com que a intensidade do pico em 42,86° aumente. Em relação ao pico referente a martensita, este estaria retornando a sua composição "original", ou seja, uma martensita supersaturada de carbono.

FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADA A 350 °C E DAS AMOSTRAS QUE FORAM ENVELHECIDAS POR 1, 4 E 16 h PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO



FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 32, são apresentados os resultados de DRX das amostras no estado recozido (como fornecido), no estado temperada, nitretada na temperatura de 350 °C por 12 h e da amostra nitretada que foi submetida a tratamento térmico de envelhecimento cumulativo em diferentes temperaturas, variando de 300 a 500 °C, com tempo de tratamento fixo de 1 h em cada temperatura. Pode-se observar, na FIGURA 32, que os nitretos de ferro ( $\epsilon$ ), em ângulos 20 referentes a 38,08°, são encontrados nas amostras que foram envelhecidas na temperatura de 300, 350 e 400 °C, com um pequeno deslocamento para ângulos maiores (deslocando para direita), e conforme a temperatura de envelhecimento aumenta o deslocamento é maior. É interessante perceber que para as amostras nitretadas à 300 °C, FIGURA 25, esta fase não é encontrada para o envelhecimento à 400 °C, uma possível resposta para esta condição é a formação de uma camada nitretada maior na temperatura de 350 °C, consequentemente, uma

porcentagem maior de nitreto de ferro na superfície do material, como mostrado na FIGURA 16. Para a temperatura de envelhecimento a 350 °C, o pico próximo a 43,5° se divide em dois, sendo possivelmente um, em 42,76° (pico a esquerda), referente a nitreto de ferro ( $\varepsilon$ ) e outro mais a direita, em ângulo de 43,84°, referente a martensita expandida pelo nitrogênio ( $\alpha$ 'N). Para temperatura de envelhecimento de 400 °C, ambos os picos ficam ainda mais visíveis, tendo um deslocamento para ângulos maiores (para a direita), entretanto conforme a temperatura aumenta para 450 e 500 °C, respectivamente, a intensidade do pico em 42,96° sofre redução expressiva, sendo o pico em 44,56°, como discutido anteriormente, hipoteticamente relacionado à martensita de nitrogênio ou uma martensita "original" supersaturada de carbono Comparando os resultados da FIGURA 25 com os da FIGURA 32 fica evidente que a evolução de fases com a temperatura de envelhecimento é dependente da temperatura de nitretação.

### FIGURA 32 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADA A 350 °C E SUBMETIDAS A AQUECIMENTO ATÉ A 500 °C EM PATAMARES DE 1h. PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO



FONTE: O autor (2023).

Pode-se observar na FIGURA 33 a evolução no tempo das fases presentes amostra nitretada por 12 horas e submetida um tratamento isotérmico em 430 °C. Diferente do apresentado na FIGURA 26, aqui a "separação" do pico de nitreto de ferro do pico de martensita expandida pelo nitrogênio demora mais tempo, o que é atribuído a uma maior espessura de camada formada na superfície do material.



# FIGURA 33 - EVOLUÇÃO DAS FASES DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 350°C E ANÁLISADA POR DRX NA TEMPERATURA DE 430°C.

Fonte: O autor 2023.

Na FIGURA 34 é apresentado uma visão geral das transformações que ocorreram uma amostra nitretada a 350 °C e submetida a um aquecimento até uma temperatura de 500 °C. Pode-se observar que não houve variação significativa de fases até aproximadamente 350 °C. A partir dessa temperatura alteração significativa das fases presentes na amostra pode ser observada.

# FIGURA 34 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DA AMOSTRA NITRETADA A 350°C E ANALISADA POR DRX NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 150°C À 500°C.



FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 35 é apresentado a evolução das fases presentes com destaque para faixa de 350°C a 400°C. Para comparação e melhor visualização foi colocado a indicação da posição dos picos referentes a nitreto de ferro e da ferrita. Pode-se afirmar que o pico presente em ângulo de ~43° está mais deslocado para ângulo menos em relação à amostra nitretada a 300°C (FIGURA 28), indicando que houve uma maior formação de nitretos de ferro do tipo ε. Pode-se observar que entre 390°C e 400°C à indícios que o pico principal começa a se "separar".



FIGURA 35 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM 350°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 350°C À 400°C

FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 36 que apresenta a evolução das fases da amostra nitretada em 350 °C numa faixa de temperatura que varia de 400°C a 450°C. Pode-se observar que na temperatura de 400°C a base do pico está mais larga que o pico na temperatura de 450 °C, isso indica que ainda tem a presença de martensita expandida por nitrogênio, bem como, a presença de nitretos de ferro. Além disso, pode-se observar que na temperatura de 410 °C inicia-se a "separação" dos picos, que são referentes a nitreto de ferro e martensita expandida pelo nitrogênio. É possível observar que conforme a temperatura aumenta, a largura da base se estreita e a intensidade do pico próximo a 44,5° correspondente a martensita expandida por nitrogênio e/ou ferrita aumenta. Além disso, o pico de nitreto de ferro em ângulos próximo a 43° começa a

perder intensidade. Deve-se salientar que tem a presença de nitreto de ferro em ângulos próximo a 38° e 56° está mais nítida em comparação com a condição anterior de 300 °C.



FIGURA 36 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM 350°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 400°C À 450°C

Na FIGURA 37 é apresentado a evolução das fases da amostra nitretada em 350 °C numa faixa de 450 °C a 500 °C. A evolução das fases continua nessa faixa de temperatura, contrariamente ao observado para a amostra nitretada á 300 °C. O pico de nitreto de ferro, em aproximadamente em 56°, aumenta a intensidade conforme ocorre o aquecimento da amostra. Além disso, o pico de nitreto de ferro próximo a ângulo de 53° fica mais nítido. Deve-se salientar que até a temperatura de 460 °C ainda existem indícios do pico de nitreto de ferro em ângulos próximos a 38°C. Por fim, o pico da martensita expandida por nitrogênio e ferrita começa a ter a base do pico mais estreita, indicado que a fase está se transformando em ferrita, o que está conforme a literatura.



FIGURA 37 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM 350°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 450°C À 500°C

FONTE: O autor (2023).



Na FIGURA 38, são apresentados os resultados de DRX obtidos nas amostras do *AISI* 420 no em seu estado recozido, temperado, amostra nitretada a 400 °C e amostras envelhecidas para diferentes tempos. Podemos observar que os picos referentes a nitretos de ferro em ~38,12° e 42,5°, deslocam-se para ângulos maiores (para a direita), o mesmo acontece com o pico atribuído ao nitreto de cromo em 46,74°, em relação a  $\alpha$ `N(43,6°). Entretanto, devemos salientar que para o tempo de 4 h aparece um pico em ângulo próximo a 44,54°, supõe-se que este seja referente a uma martensita de nitrogênio, ou uma martensita supersaturada de carbono (martensita "original").

FIGURA 38 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADA A 400 °C E DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS POR 1, 4 E 16 h PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO



FONTE: O autor (2023).

Ainda sobre a FIGURA 38, deve-se salientar que no tempo de tratamento em 16 h é possível verificar que os picos em ~38,12° apresenta uma menor intensidade às outras condições (1 e 4 h), e o pico em ~42,5°, referente ao nitreto de ferro, aumenta a intensidade em relação aos tempos menores, podendo ser um plano preferencial de crescimento do nitreto de ferro. Deve-se destacar ainda que o pico em ~38,12° coincide com picos referentes a CrN, que aparece também em 46,74°, mais evidentes, entretanto, este último pico sofre uma diminuição na intensidade em relação às amostras nitretadas em 400 °C e as envelhecidas com tempo de 1 e 4 h.

Na FIGURA 39 são apresentados os resultados referentes à amostra que foi nitretada na temperatura de 400 °C por 12 h e envelhecida nas temperaturas de 300 a 500 °C, para comparação, são apresentados também os resultados de DRX das amostras do aço *AISI* 420 no estado recozido e temperado.

FIGURA 39 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 400 °C E SUBMETIDAS A AQUECIMENTO ATÉ A 500 °C EM PATAMARES DE 1h. PARA COMPARAÇÃO SÃO TAMBÉM APRESENTADOS OS DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS NÃO NITRETADAS DO AÇO NO ESTADO RECOZIDO E TEMPERADO



FONTE: O autor (2023).

Deve se destacar que, como esperado, os mesmos picos encontrados para a amostra nitretada não se alteram para envelhecimento na temperatura de 300, 350 e 400 °C. Com o aumento da temperatura os picos da martensita expandida e dos nitretos de ferro se deslocam para ângulos maiores (para a direita). Para a amostra envelhecida na temperatura de 450 °C os picos descritos anteriormente permanecem, entretanto, é possível verificar picos em 44,88° referentes a uma martensita "original" ou ferrita, o que é mais visível na temperatura de 500 °C. Deve-se destacar ainda que nessa temperatura (500 °C) os picos de nitretos de ferro/cromo em ~38° desaparecem e o mesmo ocorre para o pico em 46,74°, como mostrado na FIGURA 39.

Pode-se observar na FIGURA 40 a evolução das fases presentes amostra nitretada na temperatura de 400°C por 12 horas e submetida uma temperatura isotérmica de 430°C. Ao contrário do observado nas temperaturas de 300°C (FIGURA 33) e 350°C (FIGURA 40) não foi observado uma nítida mudança de fases.



FIGURA 40 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DAS AMOSTRAS NITRETADAS A 350°C E ANÁLISADA POR DRX NA TEMPERATURA DE 430°C.

Na FIGURA 41 é apresentado uma visão geral das transformações de fase que ocorreram durante o aquecimento da amostra nitretada a 400°C e submetida a um aquecimento até uma temperatura de 500°C. Pode-se observar que não houve grandes transformações de fases até aproximadamente 400°C. A partir dessa temperatura observam-se alterações em relação às fases presentes na amostra.

# FIGURA 41 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DA AMOSTRA NITRETADA A 400°C E ANALISADA POR DRX NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 150°C À 500°C



FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 42 pode-se observar que na faixa de temperatura de 350 °C à 400 °C, tem a presença de picos referentes nitretos de ferro em ângulos próximos a ~43° esse também aparece nas demais condições de 300 °C e 350 °C. Além disso, observa-se no gráfico a presença de martensita expandida pelo nitrogênio o que também é encontrado nas demais condições. O que aparece nessa condição de 400 °C é a presença de nitreto de cromo em ângulos próximos a ~43°C e juntamente com nitreto de ferro em ~57°C, isso está conforme a literatura. Nessa temperatura de 400 °C é onde inicia a formação de nitreto de cromo, onde o cromo sai de solução solida e forma nitretos de cromo principalmente nos contornos de grãos.

FIGURA 42 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM 400°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 350°C À 400°C



FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 43 podemos observar as mesmas fases descritas anteriormente na FIGURA 42. Entretanto, na temperatura de 410 °C, observa-se o início da "separação" do pico referente ao nitreto de ferro em ~43° e permanece aumentando a intensidade até a temperatura de 450 °C possivelmente devido à decomposição da martensita expandida.



## FIGURA 43 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM 400°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 400°C À 450°C

FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 44 é apresentado a evolução das transformações das na faixa de temperatura que varia de 450 °C a 500 °C. Pode-se observar as mesmas fases descritas anteriormente na FIGURA 42 e a evolução da decomposição da martensita expandida. Ao contrário das fases presentes nessa mesma faixa de temperatura para as condições das amostras nitretadas em 300 °C e 350 °C é que aqui não foi possível eliminar o pico de nitreto de ferro em ângulos próximos a ~43°.



FIGURA 44 - EVOLUÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DA AMOSTRA NITRETADA EM 400°C E NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 450°C À 500°C

FONTE: O autor (2023).

Para as amostras nitretadas na temperatura de 300 °C e caracterizadas por DRX, os resultados obtidos mostram que as amostras submetidas ao envelhecimento na mesma temperatura de tratamento variando o tempo de exposição, não sofre alterações significativas no pico principal ~44,5, entretanto o pico referente ao nitreto de ferro sofre deslocamento para ângulos maiores (FIGURA 24). Além disso, pode observar um pequeno aumento da intensidade do pico da austenita ( $\gamma$ 'N). Entretanto, quando essa condição é submetida a temperaturas maiores o pico principal em ~44,5 começa a se dividir, isso inicia-se na temperatura de 350 °C, como mostrado na FIGURA 25.

Quando essa mesma condição de tratamento é submetida a uma temperatura de isoterma 430 °C (FIGURA 26), pode-se observar que o pico de martensita ( $\alpha$ 'N) se divide rapidamente em dois picos e com o passar do tempo o pico principal em ~44,5 tendências a

voltar a fase original, antes do tratamento, que é uma martensita rica em carbono ( $\alpha$ '). Por fim, os resultados obtidos nas análises realizadas com a varredura entre as temperaturas de 150 °C a 500 °C comprovam que o início de transformação do pico principal ocorre na temperatura de 350 °C e continua com o aumento da temperatura. A evolução das fases de martensita expandida pelo nitrogênio e em nitreto de ferro e posteriormente se transformando em martensita rica em carbono são apresentados nas FIGURA 28, FIGURA 29 e FIGURA 30.

Seguindo a mesma linha de pensamento da condição anterior, só que para as amostras nitretadas em 350 °C e submetido aos mesmo tratamento de envelhecimento, variando o tempo de exposição que a amostra ficou exposta em 350 °C. Pode-se afirmar que o pico principal em ~44,5 sofre alteração já na primeira hora de exposição nessa temperatura, como pode ser observado na FIGURA 31. Outro ponto a se destacar, que na mesma temperatura da condição em 300 °C onde o pico principal da martensita expandida pelo nitrogênio começa a dividir em dois picos, conforme apontado na FIGURA 32 é na temperatura de 350 °C.

Para a condição, onde amostra nitretada em 350 °C é submetida a uma isoterma na temperatura de 430 °C, pode-se observar ocorrência pouco significativa na transformação de fase nessa temperatura, como apresentado na FIGURA 33. Nesta mesma condição, quando submetido a um aquecimento entre 150 °C a 500 °C, pode observar que as transformações ocorrem a partir da temperatura de 400 °C, ao contrário do foi observado na FIGURA 31 que mostra o início da divisão do pico principal em 350 °C, isso pode ser atrelado as condições da varredura das análises de difração de Raio X. A evolução das fases contínua conforme o aumento da temperatura ocorre, conforme apresentado nas FIGURA 35, FIGURA 36 e FIGURA 37.

Em relação à amostra nitretada a 400 °C, as análises de DRX onde se variou o tempo de exposição na mesma temperatura, apontam que a transformação ocorre a partir de 4 horas e que o pico referente ao nitreto de ferro se desloca para ângulos menores, como pode-se observar na FIGURA 38. Para as análises referentes a variação de temperatura é possível verificar que as transformações começam a ocorrer na temperatura de 400 °C (FIGURA 39), contrário do verificado nas condições anteriores onde as transformações do pico principal iniciavam-se na temperatura de 350 °C.

Nesta mesma condição de tratamento, quando a amostra foi submetida a um aquecimento em temperatura de isoterma em 430 °C pode se observar que não houve grandes transformações como mostrado na FIGURA 40. Quando a amostra nitretada em 400 °C e submetida a uma temperatura de aquecimento de 150 °C a 500 °C, verificou que as

transformações de fases começam a evoluir a partir da temperatura de 410 °C e seguem se transformando para temperaturas maiores, como mostrado nas FIGURA 43 e FIGURA 44.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Na FIGURA 45 são apresentados os resultados de medidas de dureza das amostras no estado temperado e das amostras que foram nitretadas nas três temperaturas estudadas (300, 350 e 400 °C). Pode-se observar que a dureza de topo do substrato, antes do tratamento, é de aproximadamente  $665 \pm 23$ HV<sub>0.1</sub>, já para as amostras que foram nitretadas a dureza obtida aumenta com a temperada de nitretação. Esse aumento está associado tanto à espessura da camada formada quando à expansão da fase martensita e à formação de nitretos de ferro na superfície tratada.

FIGURA 45 - DUREZA DE TOPO NAS AMOSTRAS TEMPERADA E NITRETADAS NAS TEMPERATURAS DE 300, 350 e 400 °C



FONTE: O autor (2023).

4.3.1 Serie 300

Na FIGURA 46 são apresentados os resultados de medidas de microdurezas de topo realizadas nas amostras nitretadas e envelhecidas na temperatura de 300 °C por 1, 4 e 16 h.

Pode-se observar que a amostra que foi envelhecida por 1 h não sofre alteração significativa de dureza em relação à amostra que foi somente nitretada nesta temperatura, entretanto, para a amostra envelhecida por 4 h, observa-se uma dureza de topo maior em relação à nitretada, o mesmo ocorre para a amostra que ficou exposta por 16 h na mesma temperatura (300 °C). Esse aumento de dureza está associado a formação de precipitados (nitretos de ferro) e pela expansão da martensita pelo nitrogênio, como verificado nas análises de DRX e as análises da microestrutura, entretanto, a diferença de dureza apresentada entre as amostras envelhecidas por 1 h e as de 4 e 16 h, pode ser atribuída à formação do nitreto de ferro (ε), outro fator que pode ter contribuído é que o nitrogênio tenha se difundido para o núcleo do material, visto que ocorre uma transformação do nitreto de ferro, como mostrado na FIGURA 24.



800

750

700

N 300°C

FIGURA 46 - DUREZA DE TOPO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E ENVELHECIDAS NA TEMPERATURA DE 300 °C POR 1, 4 e 16 h

FONTE: O autor (2023).

Tempo (h)

Rev 4 h

Rev 1 h

Série 300°C

Rev 16 h

Na FIGURA 47 são apresentadas as durezas das amostras submetida a diferentes temperaturas de envelhecimentos com tempos fixado em 1 h. Podemos observar que a amostra que foi envelhecida na temperatura de 300 °C tem praticamente a mesma dureza que a amostra na condição nitretada e com a dureza da amostra envelhecida na mesma temperatura, como mostrado na FIGURA 46. Já para as amostras envelhecidas em 350, 400 e 450 °C observou-se um aumento significativo da dureza em relação à amostra nitretada e a envelhecida na temperatura de 300 °C. Deve-se destacar que o ganho de dureza para as amostras envelhecidas em 350, 400 e 450 °C está associada as transformações de fases como foi descrito pelas análises de DRX na FIGURA 25. Para a temperatura de 500 °C a dureza diminui, chegando a durezas próximas às durezas do material na condição nitretada a 300 °C. Essa diminuição de dureza está associada as transformações de fase que ocorreram nesta temperatura. As análises de DRX mostram que o pico principal em ~44,5 se desloca para ângulos maiores, dando indícios que a dureza está atrelada a uma martensita rica em carbono.

FIGURA 47 - MICRODUREZAS DE TOPO DA AMOSTRA NITRETADA EM 300 °C E ENVELHECIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS



#### 4.3.2 Serie 350

Na FIGURA 48 são apresentados os resultados de dureza de topo nas amostras que foram nitretadas na temperatura de 350 °C e as amostras envelhecidas na mesma temperatura de tratamento com diferentes tempos de tratamento (1, 4 e 16 h). Pode-se observar que a dureza das amostras que foram tratadas em 1 e 4 h tem uma pequena perda da dureza em relação à amostra somente nitretada. Já para a amostra que passou pelo tratamento térmico de 16 h observa-se uma maior queda de dureza, passando de uma dureza de aproximadamente 1380 HV<sub>0.1</sub> para 1290 HV<sub>0.1</sub>. Essa diminuição está relacionada as transformações de fases que

ocorrem durante o tratamento, tendo em vista que na FIGURA 31 mostra que houve uma diminuição da do pico referente a martensita expandida pelo nitrogênio e consequentemente uma diminuição na dureza.



FIGURA 48 - DUREZA DE TOPO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E ENVELHECIDAS NA TEMPERATURA DE 350°C POR 1, 4 e 16 h

FONTE: O autor (2023).

Na FIGURA 49 são apresentados os resultados de durezas da amostra nitretada na temperatura de 350 °C com tempo de 12 h e as durezas da amostra após ser submetidas a tratamento térmico de envelhecimento cumulativo em diferentes temperaturas (300, 350, 400, 450 e 500 °C) com tempo de 1 h para cada temperatura. Pode-se observar que até a temperatura de 450 °C a dureza tem uma ligeira queda em relação à amostra somente nitretada, já para amostra submetida ao aquecimento na temperatura de 500 °C a dureza cai significativamente, para aproximadamente a 1000 HV<sub>0.1</sub>. Essa queda de dureza com o aumento da temperatura está associada a transformações de fases que o material sofre durante o processo, na FIGURA 32 indica que o pico principal em ~44,5 tem a base mais alargado, dando indícios da presença de martensita expandida pelo nitrogênio.



FIGURA 49 - DUREZAS DE TOPO DA AMOSTRA NITRETADA EM 350 °C E ENVELHECIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS

FONTE: O autor (2023).

4.3.3 Serie 400

Na FIGURA 50, são apresentados os resultados de durezas de topo das amostras nitretadas na temperatura de 400 °C e das amostras que foram submetidas a tratamento térmico de envelhecimento na mesma temperatura de tratamento (400 °C) em diferentes tempos 1, 4 e 16 h. Pode-se verificar que a houve uma pequena redução de dureza na amostra que foi envelhecida pelo tempo de 1 h e 4h em relação à amostra na condição nitretada. Entretanto, para a condição de 16 h a dureza cai para aproximadamente em 1250 HV<sub>0.1</sub>. Essa variação na dureza se dá pelas transformações onde pode-se observar que ainda existe a presença de nitreto de ferro, entretanto, o pico em ~44,5 aumentou a intensidade dando indícios da martensita expandida pelo nitrogênio, como foi descrito nas análises de DRX, mostrado na FIGURA 38.



FIGURA 50 - DUREZA DE TOPO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E ENVELHECIDAS NA TEMPERATURA DE 400 °C POR 1, 4 e 16 h

FONTE: O autor (2023).

Para a amostra que foi nitretada na temperatura de 400 °C e então submetida a tratamento de envelhecimento cumulativo em diferentes temperaturas, os resultados de dureza de topo são apresentados na FIGURA 51. Pode-se observar que há uma tendência (em relação à dureza média) de um aumento de dureza para a amostra envelhecida na temperatura de 300 °C, destacando que consideramos o desvio padrão a dureza se mantém. Quando a amostra é aquecida na temperatura de 350 °C a dureza de topo cai para aproximadamente 1300 HV<sub>0.1</sub> e volta a ter uma tendência de aumento quando a amostra foi submetida a aquecimento na temperatura de 400 °C, após essa temperatura a dureza diminui monotonicamente, chegando a aproximadamente 1250HV<sub>0.1</sub> na temperatura de 500 °C. Essa perda de dureza de topo está atrelada as transformações que o material sofre durante o tratamento de envelhecimento, como descrito na FIGURA 39, que mostra que conforme a temperatura aumenta e o pico retorna para ângulos maiores, dando indicativo que a quantidade de martensita expandida pelo nitrogênio diminui, ocasionando na perda de dureza.



FIGURA 51 - DUREZAS DE TOPO DA AMOSTRA NITRETADA EM 400 °C E ENVELHECIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS

As análises de caracterização mecânica mostraram que a dureza está atrelada diretamente as fases presentes no material, conforme o aumento da temperatura de revenimento e/ou o tempo de exposição a uma determinada temperatura, a dureza tende a diminuir, porque a presença de martensita expandida pelo nitrogênio diminui e consequentemente, a dureza diminui também.

## **5 CONCLUSÃO**

Após a realização deste trabalho, focado na estabilidade de camadas nitretadas à baixa temperatura no aço inoxidável *AISI* 420, pode-se concluir:

- Para temperaturas de envelhecimento até a temperatura usada na nitretação, para tempos relativamente curtos as modificações na microestrutura e nas fases presentes na camada tratada são pouco significativas.
- Os resultados mostram que o nitreto de ferro (ε) presente nas camadas nitretadas à baixa temperatura, tem uma estabilidade até uma temperatura de aproximadamente de 350°C, para as amostras nitretadas nas temperaturas de 300°C e 350°C e para nitretação em 400°C a estabilidade dessa fase é acima de 410°C.
- A dureza do material está atrelada principalmente com a presença da martensita expandida pelo nitrogênio, como visto nas variações de dureza durante o processo de envelhecimento. De modo geral a decomposição da martensita expandida leva a uma redução da dureza da camada tratada.
- O aumento da temperatura no envelhecimento faz com que a quantidade de martensita expandida, presente na camada tratada diminua. Para temperaturas superiores a 400°C tal efeito passa a ser significativo e as alterações microestruturais das camadas tratadas passa a ser relevantes, mesmo para tempos relativamente curtos de envelhecimento.
- O tempo de envelhecimento em temperaturas mais baixas 300 e 350°C, apesar de alterar pouco as fases presentes na camada, favorece a difusão do nitrogênio para substrato, sugerindo uma limitação para aplicações a partir de 300°C para longos tempos de exposição nesta temperatura.
- De modo geral, a estabilidade da camada tratada é dependente da temperatura utilizada no tratamento de nitretação.
- Durante o processo de envelhecimento ocorre a decomposição da martensita expandida, com seu teor em nitrogênio reduzido. Em baixa temperaturas ocorre a precipitação de nitreto de ferro (ε) e para temperaturas maiores ocorre a formação de CrN. Para temperatura ainda mais elevadas ocorre a decomposição do nitreto de ferro (ε).

### 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho contribuiu para o entendimento dos processos envolvidos durante o envelhecimento de camadas nitretadas a baixas temperaturas nos aços inoxidáveis martensíticos. O tema é vasto e ainda merece aprofundamento em vários pontos. Assim para avançar ainda mais neste tema sugere-se como temas para trabalhos futuros:

- Utiliza a metodologia aqui empregada para estudar o envelhecimento de camadas tratadas para os tratamentos termoquímicos de cementação e nitrocementação à baixa temperatura.
- Realizar novos ensaios com os mesmos parâmetros e verificar o comportamento em relação a ensaios de desgastes por cavitação e ensaios de corrosão.
- Buscar caracterizações diferentes das aqui utilizada como Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Difração de elétrons retro-espalhados (EBSD).
- Estudar o comportamento em relação às caracterizações por Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- Realizar ensaios extrapolando os tempos de envelhecimento para 64 horas e realizar ensaios com temperaturas diferentes de isotermas (300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C.
- Estudar a influência da composição do aço inoxidável na estabilidade da camada nitretada.

### **7 REFERÊNCIAS**

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

ALLENSTEIN, A. N.; 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, n. 1–2, p. 159–165, 2014. Elsevier. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.11.002">http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.11.002</a>>.

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

BANIASADI, F.; BAHMANNEZHAD, B.; NIKPOOR, N.; ASGARI, S. Thermal stability investigation of expanded martensite. **Surface and Coatings Technology**, v. 300, p. 87–94, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.024">http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.024</a>>.

BELL, T. Current status report SURFACE ENGINEERING : PAST, PRESENT, AND FUTURE., v. 6, n. 1, p. 31–40, 1990.

BERNARDELLI, E. A.; BORGES, P. C.; FONTANA, L. C.; FLORIANO, J. B. Role of plasma nitriding temperature and time in the corrosion behaviour and microstructure evolution of 15-5 PH stainless steel. **Kovove Materialy**, v. 48, n. 2, p. 105–115, 2010.

BERTON, E. M.; NEVES, J. C. K.; MAFRA, M.; BORGES, P. C. Nitrogen enrichment of AISI 409 stainless steel by solution heat treatment after plasma nitriding., v. 55, n. 41, p. 317–321, 2017.

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

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

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

DELTON, R. O. Case hardening of steel., 1987. Ohio: ASM International.

DJELLAL, R.; SAKER, A.; BOUZABATA, B.; MEKKI, D. E. Thermal stability and phase decomposition of nitrided layers on 316L and 310 austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 325, p. 533–538, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.014">http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.014</a>>.

DJELLAL, R; SAKER, A.; BOUZABATA, B.; MEKKI, D. E. Surface & Coatings Technology Thermal stability and phase decomposition of nitrided layers on 316L and 310 austenitic stainless steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 325, p. 533–538, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.014">http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.014</a>>.

DRESSLER S. Plasma parameter control for industrial situations the role of hot wall plasma nitriding furnaces. **International conference on ion nitriding/carburizing, 2nd**, p. 183–193, 1989.

E, R. R.; HAHN. ANDRÉ. Corrosion Resistance of High Nitrogen Steels. , 2012.

FERREIRA, L. M.; BRUNATTO, S. F.; CARDOSO, R. P. Martensitic Stainless Steels Low-temperature Nitriding: Dependence of Substrate Composition. **Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 622–627, 2015. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S1516-">http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S1516-</a> 14392015000300622&lng=en&tlng=en>..

FOLKHARD, E. Welding Metallurgy of Stainless Steels. Springer ed. Vienna, 1988. FRIDMAN, A. Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press, 2008.

GAVRILJUK, V. G. E BERNS, H. High Nitrogen Steels. Engineering Materials. 1999.

GRENNE, J. M. Introduction to glow discharge plasma processes. Metal Heat Treating, v. v.1, n°4, p. p.23-24, 1994.

HAN, Z.; LU, J.; YIN, C.; et al. Composition, microstructure, and phase evolution of 17-4PH stainless steel with a work-hardened layer in the low-temperature plasma nitriding process. **Surface and Coatings Technology**, v. 451, n. September, 2022.

JACK, D. H.; JACK, K. H. Invited Review : Carbides and Nitrides in Steel., v. 11, p. 1–27, 1973.

JIANG, Z.; LI, X.; GU, J.; HU, M.; ZHU, Z. Isothermal decomposition behavior of the high nitrogen concentration  $\gamma$ -Fe[N] prepared from pure iron. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 22, p. 7361–7364, 2008.

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

LEI, M. K. Phase transformations in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel at low temperature. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 24, p. 5975–5982, 1999.

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

LI, C. X.; BELL, T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 8, p. 2036–2049, 2006. Disponível em: <a href="https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X05002635">https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X05002635</a>>.

LI, J.; ZHANG, P.; HE, T.; et al. Effect of carbides on high-temperature aging embrittlement in 12%Cr martensitic heat-resistant steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5833–5846, 2019. Korea Institute of Oriental Medicine. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.053">https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.053</a>>.

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

LULA, R. A. Stainless Steel. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986.

MARTINAVIČIUS, A.; ABRASONIS, G.; SCHEINOST, A. C.; et al. Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel. Acta Materialia, v. 60, n. 10, p. 4065–4076, 2012.

MEHRER, H. Diffusion in solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Berlin: Springer, 2007.

PINEDO, C. E. Mecanismos De Nitretação Sob Plasma Do Aço Inoxidável Martensítico Aisi 420 Nitretado a Alta E Baixa Temperatura on the Mechanisms of Plasma Nitriding of Martensitic., p. 257–264, 2015.

PINEDO, C. E.; LARROTTA, S. I. V.; NISHIKAWA, A. S.; et al. Low temperature active screen plasma nitriding of 17–4 PH stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 308, p. 189–194, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.096">http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.096</a>>.

PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 2–3, p. 119–123, 2004.

REIS R.F.; SCHREINER W. H.; BORGES P.C. Nitretação do aço inoxidável AISI 3161 a altas temperaturas: influência na camada nitretada. **Revista Brasileira de AplicaçÕes de Vácuo**, v. v.25, n. n. 3, p. 183- 187, 2010.

RIAZI, H.; ASHRAFIZADEH, F.; HOSSEINI, S. R.; GHOMASHCHI, R. Influence of simultaneous aging and plasma nitriding on fatigue performance of 17-4 PH stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 703, p. 262–269, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.070">http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.070</a>>.

RICARD, A.; DISCHARGES, A. R.; PHYSIQUE, R. DE; RICARD, A.; CEDEX, O. Discharges in N2 flowing gas for steel surface nitriding To cite this version : HAL Id : jpa-00246047 Discharges in N2 flowing., v. 24, n. 3, p. 251–256, 1989.

SCHEUER, C.J.; ANJOS, A.D.; CARDOSO, R.P.; BRUNATTO, S. F. Cementação assistida por plasma a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420: influência da tensão de pico aplicada. São Luiz - MA, 2012a.

SCHEUER, C.J.; ANJOS, A.D.; CARDOSO, R.P.; BRUNATTO, S. F. Low temperature plasma assisted carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: influence of treatment gas pressure. Joinville - SC, 2012b.

SCHEUER, C. J.; CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. AISI 420 martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics. **Surface and Coatings Technology**, v. 214, p. 30–37, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.060">http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.060</a>>.

SCHEUER, C. J.; ZANETTI, F. I.; CARDOSO, R. P.; BRUNATTO, S. F. Ultra-low - To high-temperature plasma-assisted nitriding: Revisiting and going further on the martensitic stainless steel treatment. **Materials Research Express**, v. 6, n. 2, 2019. IOP Publishing.

SCHEUER, C. RISTIANO J.; CARDOSO, R. P.; BRUNATTO, S. F. Sequential lowtemperature plasma-assisted thermochemical treatments of the AISI 420 martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 421, n. March, 2021.

SKONIESKI, A. F. O.; LIMA, E. S.; HIRSCH, T.; ROCHA, A. S. Influência Da Mistura Gasosa Em Processos De Nitretação E Nitrocarbonetação a Plasma. **Revista Brasileira de AplicaçÕes de Vácuo, v27**, p. 175–182, 2008.

TSCHIPTSCHIN, 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, n. September, p. 156–165, 2017. Elsevier. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.065">https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.065</a>>.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; NISHIKAWA, A. S.; VARELA, L. L.; PINEDO, C. E. Thermal

stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel.

Thin Solid Films, v. 644, n. May, p. 156–165, 2017. Elsevier. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/">https://doi.org/10.1016/</a>