

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

ESTUDO COMPARATIVO DA NITRETAÇÃO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 304, NAS
CONDIÇÕES LAMINADAS E NÃO LAMINADAS

José Weliton Nogueira Júnior
Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães Sousa

Teresina - Piauí
2017

JOSÉ WELITON NOGUEIRA JÚNIOR

**ESTUDO COMPARATIVO DA NITRETAÇÃO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 304, NAS
CONDIÇÕES LAMINADAS E NÃO LAMINADAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES SOUSA

Teresina-Piauí

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

N778e Nogueira Júnior, José Weliton.
“Estudo comparativo da nitretação em aço inoxidável AISI 304, nas condições laminadas e não laminadas” / José Weliton Nogueira Júnior. – 2017.
84 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.
“Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa”.

1. Materiais Metálicos. 2. Aço Inoxidável. 3. Tratamentos Termoquímicos. 4. Ciência dos Materiais. I. Título.

CDD 620.16

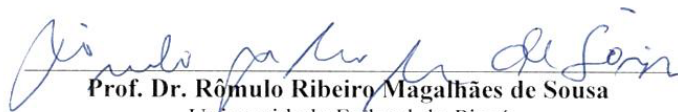
JOSÉ WELITON NOGUEIRA JÚNIOR


“ESTUDO COMPARATIVO DA NITRETAÇÃO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 304, NAS CONDIÇÕES LAMINADAS E NÃO LAMINADAS”


Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 03/07/2017

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Universidade Federal do Piauí
Orientador


Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno


Prof. Dr. Thercio Henrique de Carvalho Costa
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos, pois eles foram os principais responsáveis por minha formação humana, intelectual e espiritual, tornando-me uma pessoa capaz de vencer desafios e alcançar vitórias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois ele me deu o dom da vida e me fornece a força necessária para continuar todos os dias.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Rômulo Ribeiro que além de orientar academicamente é um grande amigo e uma inspiração.

Agradeço aos professores, Dr. Thércio Henrique e Dr. Bartolomeu Cruz, pelas contribuições com ensaios de amostras e dicas para o trabalho.

Agradeço ao professor Jean Jefferson aluno de Pós graduação da Universidade Federal do Ceará que contribuiu com a laminação das amostras.

Agradeço ao Igor Lambert e Fernanda Fernandes alunos da UFRN que contribuíram com a realização dos ensaios nas amostras.

Agradeço ao Ferdinando Borges, aluno de doutorado do PPGCM que realizou os ensaios de corrosão das amostras.

Agradeço aos companheiros de classe do PPGCM da turma 2015.2, pois amigos são essenciais para enfrentarmos desafios.

Agradeço à todos os integrantes do laboratório de Plasma (Labplasma-UFPI), pois todos tiveram sua importância e participação neste trabalho.

Agradeço ao Kelson Fernandes que é “o cara” do PPGCM.

Agradeço a todos que diretamente e indiretamente contribuíram para o trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 CAPÍTULO 1: NITRETAÇÃO A PLASMA DOS AÇOS INOXDÁVEIS AUSTENÍTICOS	
– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 INTRODUÇÃO	22
2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	24
2.2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	25
2.2.3 TRABALHO A FRIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS	26
2.2.4 NITRETAÇÃO A PLASMA	28
2.2.4.1 O PLASMA.....	28
2.2.4.2 CÁTODO	29
2.2.4.3 SPUTTERING DA SUPERFÍCIE	30
2.2.4.4 O PROCESSO DE NITRETAÇÃO A PLASMA	31
2.2.4.5 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA NITRETAÇÃO A PLASMA	32
2.2.5 NITRETAÇÃO A PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA.....	33
2.2.6 NITRETAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	35
2.2.6.1 OBTENÇÃO DE AUSTENÍTA EXPANDIDA (γ N).....	35
2.2.6.2 OBTENÇÃO DA MARTENSITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO	36
2.2.7 ESTUDO DA CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS NITRETADOS.....	39
2.2.8 NITRETAÇÃO EM GAIOLA CATÓDICA DO AÇO INOXIDÁVEL.....	40
2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	42
3 CAPÍTULO 2: ESTUDO COMPARATIVO DA NITRETAÇÃO EM AÇO INOXIDÁVEL	
AISI 304, NAS CONDIÇÕES LAMINADAS E NÃO LAMINADAS.....	46
3.1 INTRODUÇÃO	50
3.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	53
3.2.1 AMOSTRAS E GAIOLAS	54
3.2.2 REATOR DE NITRATAÇÃO A PLASMA	57
3.2.2.1 CÂMARA DE VÁCUO E SISTEMA DE VÁCUO.....	57
3.2.2.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE GASES.....	58

3.2.2.3 FONTE.....	58
3.2.3 NITRETAÇÃO A PLASMA	58
3.2.3.1 NITRETAÇÃO A PLASMA CONVENCIONAL.....	59
3.2.3.2 NITRETAÇÃO A PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA	59
3.2.4 CARACTERIZAÇÕES	60
3.2.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	60
3.2.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	61
3.2.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	61
3.2.4.4 ANÁLISE DE MICRODUREZA	61
3.2.4.5 ENSAIO ELETROQUÍMICO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	
62	
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
3.3.1 ANÁLISE POR MICROSCÓPIO ÓPTICO.....	62
3.3.2 ANÁLISE QUALITATIVA POR MEV	65
3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX).....	68
3.3.4 ANÁLISE DE MICRODUREZA	70
3.3.4.1 MICRODUREZA SUPERFICIAL.....	70
3.3.4.2 PERFIL DE MICRODUREZA	72
3.3.5 CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	74
3.3.6 EDS DA SEÇÃO TRASVERSAL	79
3.4 CONCLUSÃO.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Gráfico que indicativo de passividade do aço-cromo.....	24
Figura 2- Micrografia do aço austenítico 304.	25
Figura 3- Representação esquemática da correspondência entre as redes cfc e tcc.	26
Figura 4- Modelo simplificado da transformação martensítica.....	27
Figura 5- Curva característica da corrente vs. voltagem nas condições para que ocorra a nitretação a plasma.....	29
Figura 6- Esquema dos efeitos causados na superfície do cátodo pelo bombardeamento de partículas energéticas.	30
Figura 7- Esquema básico de um equipamento para nitretação a plasma.	31
Figura 8- Diagrama esquemático mostrando sistema DCPN (esquerda) e ASPN (direita).	33
Figura 9- Processo de nitretação a plasma convencional e processo de nitretação em gaiola catódica.....	34
Figura 10- Micrografia da seção transversal de amostras nitretadas de aço 304 (a) 400°C e (b) 500°C.	36
Figura 11- DR-X de Aço 304 nitretado (a) 400°C e (b) 500°C.....	36
Figura 12- DR-X de Aço Inoxidável Austenítico 304 nitretado como recebido (I), deformado e nitretado (II).....	37
Figura 13- Microdureza de Aço Inoxidável Austenítico 304 nitretado (a), deformado e nitretado (b).....	38
Figura 14- Curvas de Polarização do aço 304 nitretado (I) Temperatura inferior à 450° C (II) Temperatura superior à 450° C.....	40
Figura 15- Perfil de microdureza ao longo da superfície a) DCPN b) ASPN.....	41
Figura 16- Amostras antes do tratamento, (a) amostra laminada (b) amostra não laminada. ...	55
Figura 17- Gaiolas catódicas utilizadas nos tratamentos.	55
Figura 18- Conjunto: amostra, gaiolas e alumina.	56
Figura 19- Sistema de nitretação a plasma em gaiola catódica.	57
Figura 20 - Micrografia da secção transversal das amostras tratadas a 450° C (a) NLC (b) NLG (c) LC (d) LG.....	63
Figura 21 - Micrografia da secção transversal das amostras tratadas a 500° C (a) NLC (b) NLG (c) LC (d) LG.....	64
Figura 22 - Micrografia da secção transversal das amostras tratadas a 550° C (a) NLC (b) NLG (c) LC (d) LG.....	64

Figura 23- Gráfico de espessura de Camada das amostras nitretadas.	65
Figura 24- MEV da superfície das amostras (a) NLC450; (b) NLG450; (c) LC450; (d) LG450; (e) NLC500; (f) NLG500; (g) LC500; (h) LG500; (i) NLC550; (j) NLG550 (k) LC550; (l) LG550.	67
Figura 25- Difratoograma de Raio-X amostras NLC450, NLC500, NLC550.....	68
Figura 26- Difratoograma de Raio-X amostras NLG450, NLG500, NLG550.	69
Figura 27- Difratoograma de Raio-X amostras LC450, LC500, LC550.	69
Figura 28- Difratoograma de Raio-X amostras LG450, LG500, LG550.....	70
Figura 29- Gráficos com Valores de Microdureza Vickers (HV); a) Amostras NLC; b) Amostras NLG; c) Amostras LC; d) Amostras LG.....	71
Figura 30- Gráficos com Valores de Microdureza Vickers (HV); a) Tratamentos a 450° C; b) Tratamentos a 500° C; c) Tratamentos a 550°C.	72
Figura 31- Gráficos com perfil de Microdureza Vickers (HV) para amostras nitretadas a 450°C, (a) NLC (b) NLG (c) LC (d) LG.	73
Figura 32- Gráficos com perfil de Microdureza Vickers (HV) para amostras NLG, (a) 450 °C (b) 500 °C e (c) 550 °C.	74
Figura 33- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.	75
Figura 34- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.	76
Figura 35- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.	77
Figura 36- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.	78
Figura 37- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.	78
Figura 38- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.	79
Figura 39: Resultado de EDS da seção transversal das amostras (a) NLC450; (b) NLG450; (c) LG450; (d) NLC500; (e) NLG500; (f) LC500; (g) LG500; (h) NLC550; (i) NLG550 (j) LC550; (k) LG550.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições de Tratamento	53
Tabela 2- Composição do aço inoxidável 304.....	54

RESUMO

Neste trabalho foi realizada uma investigação acerca de um dos tratamentos termoquímicos presente na indústria que pode ser aplicado ao aço, a nitretação a plasma, em aço inoxidável austeníticos. Foi primeiramente feito o levantamento bibliográfico com as principais obras de autores que trabalham e pesquisam a respeito do tema. Foi apresentada uma diversa gama de trabalhos realizados com o aços inoxidáveis austeníticos e nitretação a plasma com ou sem gaiola catódica. Em seguida foi realizado um procedimento experimental onde foram tratadas amostras de aço inoxidável austenítico 304, deformadas e não deformadas, estas foram submetidas à processo de nitretação convencional e em gaiola, com a utilização da técnica da gaiola dupla. Resultados consideráveis de aumento de dureza foram encontrados com essa metodologia, foi garantida a ligação do nitrogênio com elementos do aço formando espécimes que quando se difundem no substrato este passa a obter uma dureza elevada. Foi mostrada a profundidade de difusão desses elementos, tendo em vista que se obteve dureza considerável no substrato, abaixo da camada nitretada. Com a comparação destes parâmetros nos diversos tratamentos realizados, chegou-se à conclusão que a melhor condição de nitretação ocorre a 550 °C na amostra laminada e com gaiola, julgando pelos resultados de maior dureza e profundidade de camada, porém esta amostra possuiu uma menor resistência a corrosão

Palavras Chaves: tratamentos termoquímicos; materiais metálicos; aço inoxidável.

ABSTRACT

In this work was carried out an investigation about one of the thermochemical treatments present in the industry that can be applied to the steel, the plasma nitriding, in austenitic stainless steel. It was first made the bibliographical survey with the main works of authors who work and research on the subject. A diverse range of work with austenitic stainless steels and plasma nitriding with or without cathodic cage was presented. Then, an experimental procedure was carried out, where samples of 304 austenitic stainless steel were treated, deformed and non-deformed, which were submitted to the conventional and caged nitriding process using two cathodes. Considerable results of hardness increase were found with this methodology, it was guaranteed the nitrogen binding with elements of the steel, forming specimens that when they diffuse in the substrate this one obtains a high hardness. It was shown the diffusion depth of these elements, considering that e obtained considerable hardness in the substrate, below the nitrified layer. With the comparison of these parameters in the different treatments performed, it was concluded that the best nitriding condition occurs at 550 ° C in the laminated sample and with cage, judging by the results of greater hardness and depth of layer, but this sample had a lower corrosion resistance.

Keywords: Thermochemical treatment; Metal materials; stainless steel.

1 INTRODUÇÃO

Todos os materiais presentes na natureza foram e são utilizados e aperfeiçoados pelo homem com a finalidade de retirar algum benefício, pois o desenvolvimento da sociedade sempre está ligado a produção e manipulação destes elementos para diversos fins, diante disso temos a importância destes determinados materiais. O aço é uma liga Fe-C que deriva dos materiais metálicos e assim como qualquer outro este também tem desempenhado um grande papel na história da humanidade (Callister, 2002).

Assim como qualquer outro material o aço também vem sendo melhorado ao passar dos anos tendo em vista que a sua aplicação na indústria requer um componente de máquina cada vez melhor, mais confiáveis e mais resistentes em todos os aspectos. Os meios para melhoramentos de um aço são diversos, citando desde os tratamentos térmicos convencionais até os tratamentos termoquímicos que com o passar dos anos se desenvolvem com o intuito de se obter resultados cada vez melhores. Os diversos tratamentos existentes para melhoramento do aço, podem ser divididos em processos que modificam-no mais internamente e transformam sua microestrutura, bem como, em processos que modificam apenas a superfície do material sem modificá-lo internamente (Chiaverini, 1986).

Com o passar dos tempos observou-se também o desenvolvimento das técnicas de melhoramento superficial, essas técnicas fazem uso de diversas energias entre elas estão: plasma, lasers, feixes de íons e feixes de elétrons. Todas estas fontes energéticas tem como objetivo a alteração estrutural e/ou composicional da superfície, ou ainda para a deposição de filmes (Alves Jr, 2001).

Como exemplo destes tratamentos falaremos da nitretação, um processo que visa modificar as propriedades superficiais do aço com o objetivo principal de melhorar o desempenho daquele material para toda e qualquer aplicação na qual ele for submetido. Esta apresenta várias vantagens quando comparada a outros processos convencionais de nitretação

como a nitretação a gás ou em banho de sais. Entre as vantagens está a de ser um processo mais rápido e limpo, sendo por isso muito aceito para aplicação na indústria. Como otimização dessa técnica, um grupo de pesquisadores da UFRN desenvolveu uma técnica intitulada de nitretação a plasma em gaiola catódica, um método que revolucionou o tratamentos superficiais (Sousa 2007). Desde então diversos pesquisadores vêm tentando desenvolver e melhorar esta técnica.

Após a introdução o primeiro capítulo deste trabalho trará uma breve revisão acerca dos processos de nitretação dos aços, dos microconstituintes encontrados com o tratamento, será feita também uma abordagem com relação ao trabalho a frio nos aços inoxidáveis e estudo da corrosão deste material. No segundo capítulo teremos a metodologia experimental para comparar amostras nitretada em diversas condições.

REFERÊNCIAS

ALVES JÚNIOR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. 2001.

CALLISTER, William. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Grupo Gen-LTC, 2000.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: Materiais de construção mecânica**. McGraw Hill 2ª Edição. 1986.

SOUSA, R. R. M. et al. Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. **Materials Science and Engineering: A**, v. 465, n. 1, p. 223-227, 2007.

**2 CAPÍTULO 1: NITRETAÇÃO A PLASMA DOS AÇOS INOXDÁVEIS
AUSTENÍTICOS – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

**AVALIAÇÃO DA NITRETAÇÃO A PLASMA DOS AÇOS INOXDÁVEIS
AUSTENÍTICOS – UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

José Weliton Nogueira Júnior¹; Rômulo Ribeiro Magalhães Sousa¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório de processamento de materiais por plasma – LabPlasma, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550

RESUMO

A nitretação a plasma é um processo muito estudado na área de metalurgia, pois é algo que está em constante inovação e ao mesmo tempo é promissor. Os aços inoxidáveis juntamente com o tratamento termoquímico também é alvo de pesquisas, com um intuito de obter-se um melhoramento superficial em relação a esses aços e quando melhorados, estes podem ter um melhor desempenho em ambientes mais severos onde terão uma maior solicitação mecânica. Este capítulo tem como objetivo realizar uma breve revisão bibliográfica sobre os aços inoxidáveis, constituintes do aço, deformação a frio do aço, nitretação a plasma convencional e em gaiola catódica. Fez-se a exposição de cada tema separadamente e a inter-relação entre eles, afim de mostrar os significado dos diversos conceitos que são pertinentes ao tema, as consequências dos tratamentos termoquímicos de nitretação nos aços, as diferenças entre produtos nitretado pelos dois métodos e a formação de constituintes nas superfícies dos aços. Para atingir este objetivo reuniu-se uma grande quantidade de autores da área para mostrar seus experimentos com resultados e suas conclusões.

Palavras-Chaves: tratamentos termoquímicos; nitretação a plasma; aço inoxidável.

ABSTRACT

Plasma nitriding is a very studied process in the area of metallurgy, since it is something that is innovative and at the same time promising. Stainless steels with thermochemical treatment, are also the subject of research, with the aim of obtaining a superficial improvement in relation to these steels and when improved, they can perform better in harsher environments where they will have a higher mechanical stress. This chapter aims to make a brief bibliographic review on stainless steels, steel constituents, cold steel deformation, conventional plasma and cathodic cation nitriding. The discussion of each theme separately and the interrelationship between them was carried out, in order to show the meaning of the different concepts pertinent to the theme, the consequences of the thermochemical treatments of nitriding in the steels, the differences between products nitrided by the two methods and the Formation of constituents on the surfaces of steels. To reach this goal a large number of authors from the area met to show their experiments with results and their conclusions.

Keywords: Thermochemical treatments; Plasma nitriding; stainless steel.

2.1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis têm como características principal a adição de cromo em níveis acima de 12%, isso irá lhes garantir sua principal peculiaridade, serem mais resistentes à oxidação e corrosão que as demais classes de aço. Essa resistências à corrosão está associada ao fenômeno de passivação, melhor dizendo, à formação de uma camada de óxidos mistos (ferro, cromo e outros elementos de ligação) e dissolução desta em meio corrosivo. Com isso a resistência à corrosão dependerá diretamente das características dessa camada (Lo et al, 2009).

Em contrapartida esta característica citada é acompanhada por uma baixa dureza e resistência ao desgaste. Estudos mostram que estas duas últimas podem ser melhoradas submetendo-se o material à tratamentos térmicos para aumento de dureza junto com a resistência ao desgaste. Porém o tratamento de nitretação, por exemplo, quando é realizado a uma temperatura muito alta (acima de 500 °C), causa a diminuição da resistência à corrosão (Menthe et al, 2000; Sousa, 2007). A essa temperatura o cromo apresenta um coeficiente de difusão relativamente elevado, facilitando sua difusão e ligação com o nitrogênio, levando à formação do nitreto de cromo (CrN), fase bastante estável, frágil e com resistência à corrosão inferior à do aço não tratado (Liang. et al, 2001; Poirier. et al, 2002).

Contudo, Zhang et al. (1985) já havia mostrado que em temperaturas mais baixas (abaixo de 500 °C), seria possível conseguir resultados relevantes de aumento de dureza e resistência ao desgaste, sem alterar ou até mesmo melhorando a resistência à corrosão, estudo que posteriormente foi confirmado por Ichi (1986), Menthe et al, (2000) e Fewell et al, (2000).

Este melhoramento nas características do substrato submetido ao tratamento de nitretação se dá devido à um fenômeno chamado supersaturação dos elementos carbono e nitrogênio, que ocorre na camada que irá formar-se durante o tratamento. Este fenômeno irá produzir uma concentração de discordâncias e tensões, que são responsáveis pelo melhoramento das características mecânicas da peça (Fewell et al, 2000; Bell et al, 2002).

Em experimentos feitos por Gontijo et al. (2007), pôde-se mostrar que ao tratar a plasma um aço inoxidável em temperaturas abaixo de 450 °C obtêm-se a chamada austenita expandida ou fase S, na camada de nitretação. Trata-se de uma solução sólida metaestável cúbica de face centrada, supersaturada em nitrogênio (Li et al. 2004).

Todos estes processos já citados tratam-se de uma nitretação a plasma convencional, que traz consigo muitos defeitos. Para melhoramento da técnica foi desenvolvida uma alternativa, intitulada ASPN, na qual as amostras são envolvidas por uma tela metálica e um alto potencial catódico é aplicado. Assim, o plasma atuará na tela e não diretamente na superfície das amostras. Esta última característica é a responsável por boa parte dos defeitos presentes na nitretação a plasma convencional e agora estarão extintos. Portanto é apenas um aperfeiçoamento da técnica de melhoramento de superfícies com a introdução do artifício, a tela também chamada de gaiola catódica (Sousa, 2007).

Outros constituintes podem ser encontrados no substrato através de uma deformação do aço austenítico, trata-se da martensita em diversas fases. Observa-se, nesses aços, a formação da martensita ϵ , de estrutura cristalina hexagonal compacta, e da martensita α' , de estrutura cúbica de corpo centrada (Guy et al. 1986; Padilha et al; 2003; Talonen et al. 2005). A transformação martensítica em martensita ϵ foi descoberta no ferro puro sob alta pressão, em baixas temperaturas. E em deformações mais elevadas este constituinte pode se cisalhar transformando-se em martensita α' (De et al. 2006).

Diante disso o capítulo que se discorre traz uma breve revisão sobre os aços inoxidáveis, dando ênfase aos aços austeníticos, um breve resumo sobre o plasma e suas aplicações em revestimentos superficiais para melhoramento do aço em relação a dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão.

2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Proteção contra corrosão é um estudo que vem sendo constantemente desenvolvido, pois a corrosão de um material metálico e a degradação deste, ocorre através de um ataque gradual e contínuo por parte do meio que o circunda, que pode ser uma atmosfera contaminada, meio líquido, químico ou gasoso. Para diminuição dessa degradação nos materiais metálicos foram desenvolvidas diversas ligas com a combinação de elementos que tornam o material mais resistente à corrosão adquirindo a passividade, esses são chamados: aços inoxidáveis.

O cromo é o principal elemento de liga responsável por garantir esta característica de aumento de resistência à corrosão, quando empregado em um teor acima de 10%. O gráfico da figura 1 mostra que aços com teor de Cromo acima de 10% sua atividade anticorrosiva é elevada (Chiaverini, 2005).

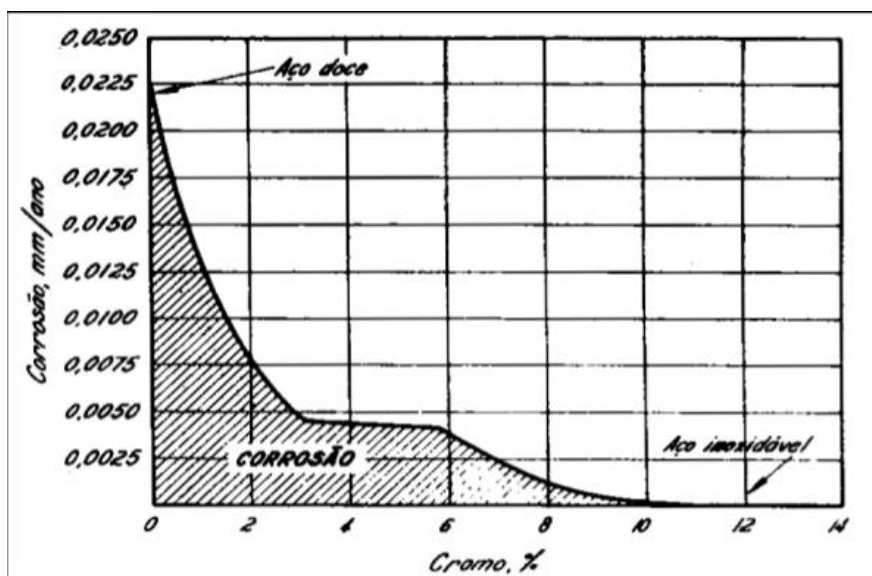


Figura 1- Gráfico que indicativo de passividade do aço-cromo.

Fonte: Chiaverini (2005)

As composições mais comuns dos aços são 18% Cr, 12%Cr +8% Ni e foram desenvolvidas acidentalmente no início do século XX. Depois disso foi estudada adição ou

redução de diversos outros elementos como carbono, nitrogênio, molibdênio entre outros (Silva, 2008).

Estes aços são classificados de acordo com a seu microconstituente predominante, são eles: martensita, ferrita, austenita e duplex, este último possui duas microestruturas em proporções similares. Todos eles trazem uma vasta aplicabilidade e alta resistência à corrosão (Callister, 2000; Smith, 2013).

2.2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

De acordo com sua nomenclatura e como já mencionado, este aço tem como constituinte predominante a austenita, esta possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). O aço inoxidável austenítico é o mais comum entre os aços inoxidáveis, são caracterizados por ter melhor resistência a corrosão, elevada tenacidade e boa soldabilidade, é interessante em aplicações criogênicas pois não sofre transição dúctil-frágil bem como aplicações a elevadas temperaturas em razão da sua alta resistência produzida na deformação a quente. A figura 2 apresenta uma metalografia de um aço austenítico 304 onde mostra a distribuição de grãos equiaxiais de austenita (Silva, 2008).



Figura 2- Micrografia do aço austenítico 304.

Fonte: Sabará, (2013)

2.2.3 TRABALHO A FRIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Trabalho a frio nos aços é um importante processo industrial para melhoramento dos aços. Ao passar por um processo controlado estes aços sofrem encruamento, diante disso a dureza do aço aumenta de forma considerável. Este fato se dá pelo aumento da energia interna nos grãos e aumento de discordâncias. Essas discordâncias tratam-se de defeitos lineares da rede cristalina causado pela deformação plástica do material.

Uma peculiaridade dos aços autênticos quando trabalhados à frio é a formação da martensita induzida por deformação. A martensita em aços comuns pode ser obtida através da decomposição da austenita durante uma têmpera. Quando existe uma deformação no material, a martensita, é resultante de uma transformação adifusional da austenita, descrito como deformação homogênea em que o movimento coordenado dos átomos converte a estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) da austenita na tetragonal de corpo centrado (TCC) ou cúbica de corpo centrado (CCC) da martensita. A figura 03 mostra as redes CFC e TCC (Bain et al, 1924 apud Santos,2008).

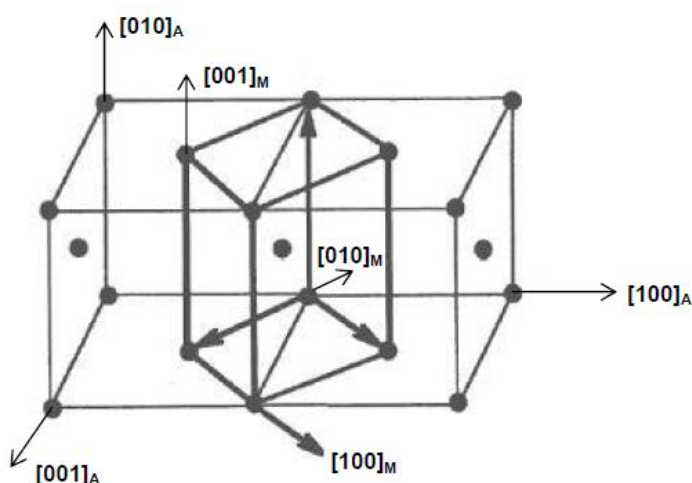


Figura 3- Representação esquemática da correspondência entre as redes cfc e tcc.

Fonte: Bhadeshia (2001)

Segundo Guimarães (1983, apud Santos 2008), quando ocorre a transformação martensítica, a estrutura do material, cúbica de faces centradas (CFC), é transformada em cúbica de corpo centrado (CCC) por um processo chamado de transformação assistida por tensões cisalhantes, este nome é dado pela predominância de uma brusca tensão de cisalhamento no momento da deformação. Na nova estrutura, os átomos de carbono, nitrogênio e demais elementos de liga permanecem em solução, mas a presença de elementos intersticiais em teores acima do limite de solubilidade da fase CCC, determina a sua distorção para tetragonal de corpo centrado (TCC). A figura 4 mostra um modelo simplificado da transformação martensítica, onde a fase mãe é a austenita que irá dar origem à martensita.

Quanto as características mecânicas do produto final bifásico, foram estudadas as propriedades mecânicas de uma liga, Fe-31%Ni-0,02%C, separando dois materiais com diferentes porcentagens de martensita gerada por deformação. Os resultados apontaram que quanto maior a quantidade de martensita na mistura, menor a ductilidade e maior a sua resistência mecânica e encruamento inicial. Também foi observado que nas misturas predominantemente austeníticas, a fase mãe deforma-se muito mais do que a martensita.

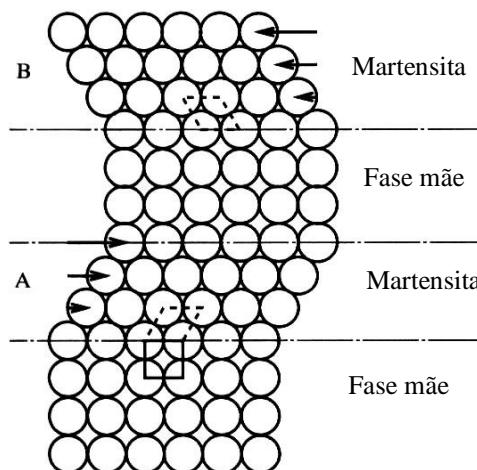


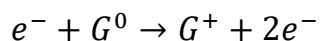
Figura 4- Modelo simplificado da transformação martensítica.

Fonte: Morris et al (1986)

2.2.4 NITRETAÇÃO A PLASMA

2.2.4.1 O PLASMA

Um gás contendo várias espécies neutras, carregadas positivamente ou negativamente é chamado de plasma. Esta descarga elétrica de característica luminescente é o quarto estado da matéria e é alcançado através da ionização de gases. Essa ionização trata-se exatamente da perda ou ganho de elétrons nos átomos do gás em questão. Na equação abaixo podemos observar como ocorre a perda e/ou ganho de elétrons de forma mais elementar, onde G^0 trata-se do átomo no seu estado fundamental e G^+ representa um íon.



Na figura 5 está presente a curva de Corrente vs. Voltagem. À medida que ocorre o aumento de corrente e acontecem as colisões, ocorre também uma oscilação na voltagem formando uma diferença de potencial. Está em destaque neste gráfico a faixa de corrente em que ocorre o processo de nitretação iônica, uma das aplicações do plasma para melhoramento de superfícies, esse valor de corrente propiciará as colisões necessárias para que o processo ocorra (Alves Jr, 2001).

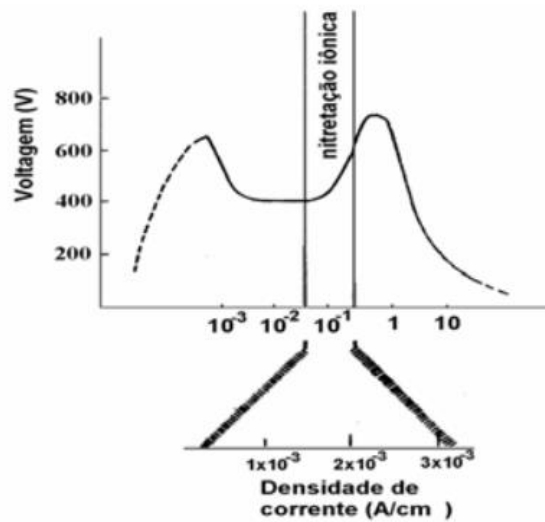


Figura 5- Curva característica da corrente vs. tensão nas condições para que ocorra a nitretação a plasma.

Fonte: Alves Jr (2001)

2.2.4.2 CÁTODO

Como a parte mais importante no estudo da nitretação a plasma, é no cátodo que ocorre a maior parte das interações para formação da chamada camada nitretada. Ocorrem alguns fenômenos como: sputtering na superfície, emissão de elétrons secundários, dissipação de calor, criação de defeitos na rede cristalina do cátodo, adsorção e difusão de nitrogênio (Chapman, 1980). A figura 6 irá ilustrar alguns fenômenos que ocorrem com o bombardeamento de partículas.

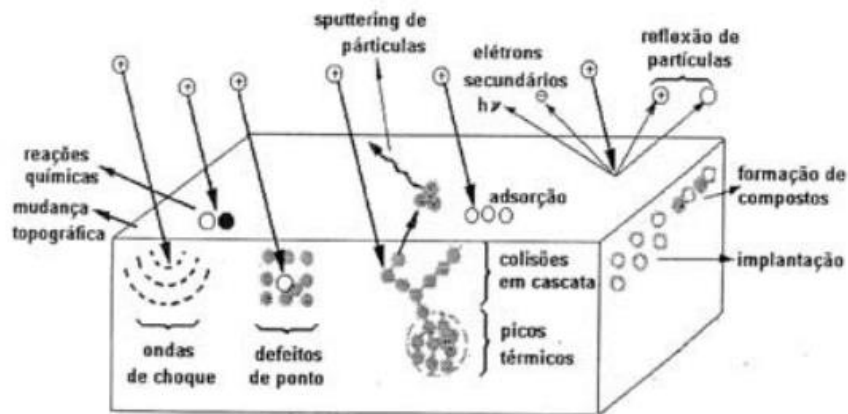


Figura 6- Esquema dos efeitos causados na superfície do cátodo pelo bombardeamento de partículas energéticas.

Fonte: Rickerby (1991)

2.2.4.3 SPUTTERING DA SUPERFÍCIE

O sputtering de superfície trata-se da remoção de átomos através do bombardeamento de íons e átomos energizados na superfície do material tratado. Para que esse processo ocorra é necessário que os átomos e íons tenham energia maior ou igual que a energia de ligação dos átomos de superfície, uma energia que quebre a ligação. Estes são removidos sob uma taxa de sputtering, trata-se do número médio de átomos removidos da superfície a cada outra espécie incidente. Esta taxa irá depender principalmente da energia de bombardeamento, do ângulo de incidência, das massas e tipo das espécies em choque. O modelo de Sigmund é hoje o que mais se ajusta aos dados experimentais para superfícies monoelementares, livre de contaminação e com incidência normal das espécies incidentes. A taxa de sputtering para energias abaixo de 1 keV é dada pela seguinte equação:

$$S_y = \frac{3\phi}{4\pi^2} \frac{4m_1m_2}{m_1 + m_2} \frac{E_b}{U_0}$$

E_b trata-se da energia de bombardeamento e a taxa de sputtering é diretamente proporcional a este valor. U_0 é a energia de ligação dos átomos da superfície, energia que deve ser igualada

ou superada por E_b , caso contrário, o sputtering não ocorrerá. A constante de proporcionalidade φ varia com $\frac{m_1}{m_2}$, onde m_1 e m_2 são as massas das partículas que entram em choque.

Vale ressaltar que esse processo é responsável por deixar uma superfície irregular no material tratado, tendo em vista que o bombardeamento de partículas não ocorre de maneira uniforme (Alves Jr, 2001; Sousa 2006).

2.2.4.4 O PROCESSO DE NITRETAÇÃO A PLASMA

Neste processo ocorre basicamente a interação do plasma com a superfície do material a ser tratado, esta interação trata-se exatamente do choque de partículas citado anteriormente. O equipamento utilizado na nitretação a plasma está presente na figura 7, ele é composto simplesmente por um sistema de controle de gases, uma câmara reativa e uma fonte de potência.

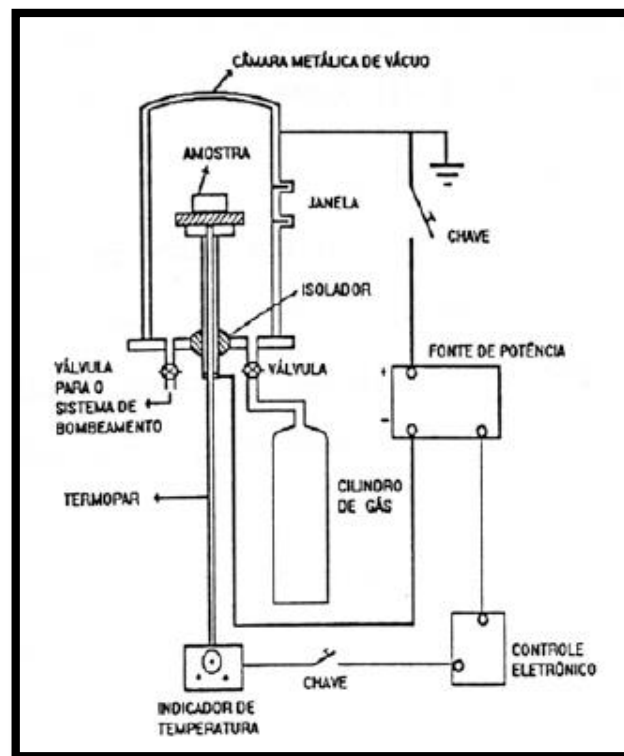


Figura 7- Esquema básico de um equipamento para nitretação a plasma.

Fonte: Alves, 2002.

Este sistema deve ser capaz de atingir uma pressão de aproximadamente 10^{-2} Torr para que o plasma seja formado no interior da câmara de nitretação. Aplica-se então a diferença de potencial nos eletrodos a amostra onde ocorrerá o sputtering (cátodo) e o ânodo (as paredes do reator). Ao passo que se aumenta essa diferença de potencial, eleva-se a temperatura do sistema, normalmente trabalhando entre 300 e 600 °C. A medida que se aumenta a temperatura também é necessário que se faça a regulagem da pressão com o monitoramento do fluxo dos gases (mistura típica de N_2/H_2) até que a pressão esteja acima de 1 Torr, pois a nitretação a plasma normalmente é realizada em pressões acima deste valor (Alves Jr, 2001).

2.2.4.5 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA NITRETAÇÃO A PLASMA

A nitretação a plasma vem sendo muito utilizada pelo fato da mesma possuir inúmeras vantagens quando comparada à outros tipos de nitretação. Além de ser um processo quase que totalmente limpo ele possui vantagens como as baixas temperaturas de tratamento, estando entre 300 e 600 °C não ocasionando trincas no substrato e não diminuindo a dureza de peças que já foram tratadas previamente, outra vantagem a indicar é o baixo tempo de tratamento, enquanto em nitretações gasosas a espessura de camada é atingida com tratamentos de até 60h, na nitretação a plasma atinge-se a mesma espessura de camada com um décimo desse valor de tempo. Uma das vantagens é a economia do processo de nitretação a plasma, este faz o consumo muito baixo dos gases utilizados e possui também um baixo consumo de energia para aquecimento da peça.

Como todo e qualquer processo na nitretação a plasma também tem suas limitações e defeitos, entre eles existe o efeito do cátodo oco, trata-se do confinamento do plasma em superfícies côncavas e cavidades, aumentando a taxa de sputtering naquele ponto, tornando a nitretação irregular. A abertura dos arcos catódicos também é uma desvantagem no processo de nitretação a plasma ela causa uma queda na tensão de trabalho e o plasma se desfaz. Na

nitretação a plasma existe o efeito de borda, trata-se da formação de uma camada irregular através da presença de anéis com diferentes espessuras na superfície do substrato, isso causará uma inconstância na microdureza da camada nitretada (Sousa, 2007).

2.2.5 NITRETAÇÃO A PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA

A nitretação a plasma tratada até aqui relaciona-se ao chamado processo convencional (DCPN). Existe outro processo que revolucionou o tratamento termoquímico de nitretação a plasma, a nitretação a plasma em tela ativa (ASPN). Esta foi desenvolvida após diversos estudos na tentativa de melhorar o processo anterior e diminuir os defeitos gerados por ele. Este novo processo tem como princípio físico a gaiola de Faraday, ao invés de ficarem expostas diretamente ao plasma, as amostras ficam envolvidas por uma tela que fará o papel do cátodo, em vista disso, a mesma também é conhecida como gaiola catódica. A figura 8 mostra claramente a diferença entre os dois sistemas, trata-se apenas da presença da tela metálica envolvendo as amostras no momento do tratamento.

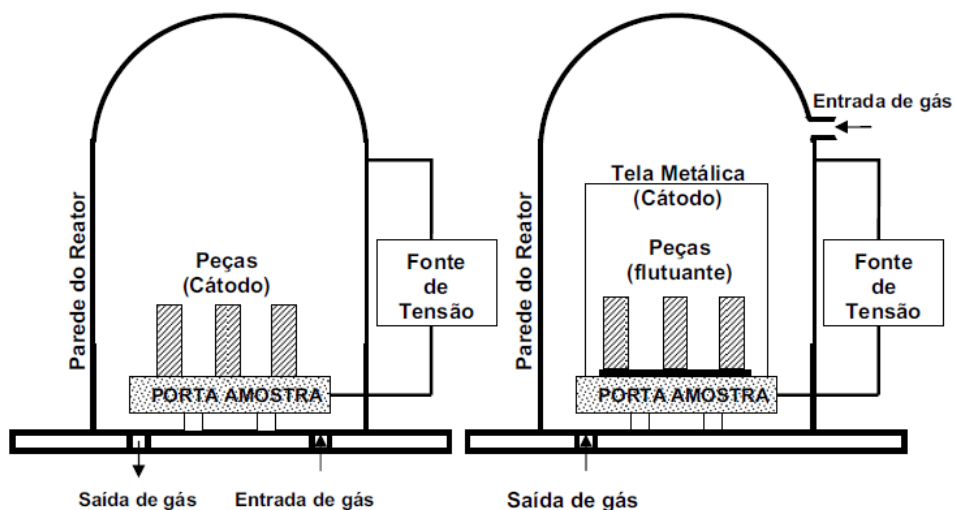


Figura 8- Diagrama esquemático mostrando sistema DCPN (esquerda) e ASPN (direita).

Fonte: Li et al (2002)

Neste sistema a gaiola interage com o plasma e as amostras não ficam com a superfície exposta a ele. As amostras se encontram no interior da gaiola sobre um material cerâmico, material isolante, deixando-as em um chamado potencial flutuante. O processo de sputtering ocorrerá na superfície da gaiola e os átomos arrancados se ligarão a íons de nitrogênio dispersos na atmosfera e se condensarão na superfície da amostra formando a camada nitretada. A figura 9 ilustra a formação dos átomos das diferentes superfícies em cada um dos processos, à esquerda temos o processo de nitretação a plasma convencional (DCPN) e à direita é apresentado o processo de nitretação em gaiola catódica (ASPN), mostrando claramente que a ejeção de átomos ocorre apenas na gaiola, e na superfície do substrato já irão se depositar espécimes condensadas de Fe_nN_n (Li et al, 2002; Li e Bell, 2004).

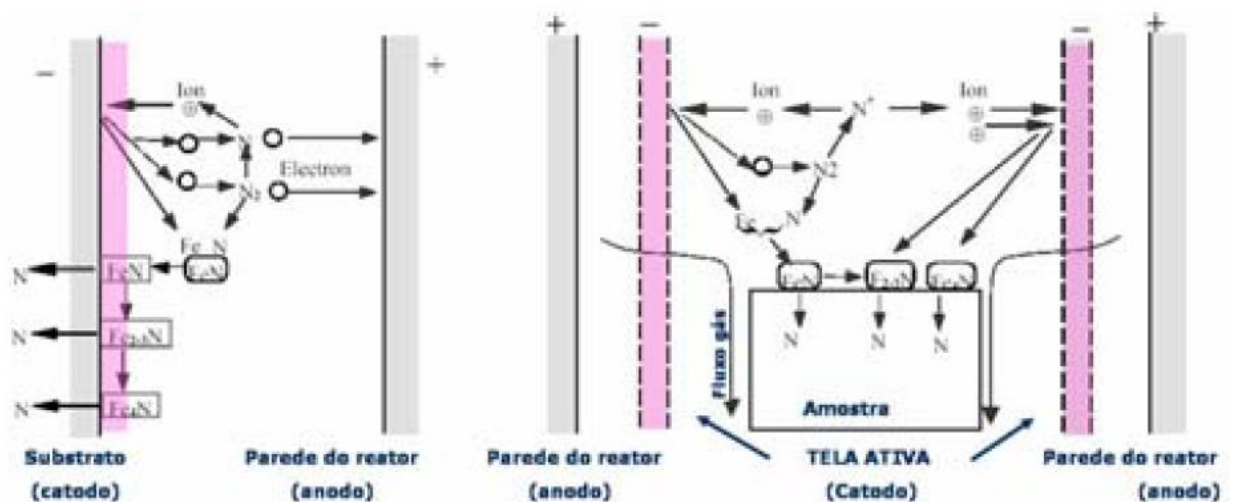


Figura 9- Processo de nitretação a plasma convencional e processo de nitretação em gaiola catódica.

Fonte: Li et al. (2003)

Com o desenvolvimento desta nova técnica, vários defeitos da nitretação convencional não são mais observados. A formação do plasma na tela metálica propiciou ao tratamento uma melhor qualidade no produto final, evitando a abertura de arcos e principalmente a formação

dos anéis de erosão, pois na nitretação em gaiola catódica tem-se a produção de uma camada mais uniforme e densa (Sousa, 2007).

2.2.6 NITRETAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

2.2.6.1 OBTENÇÃO DE AUSTENÍTA EXPANDIDA (γ N)

Os aços inoxidáveis austeníticos quando tratados termoquimicamente produzem uma fase metaestável chamada de austenita expandida (AE), o processo de nitretação a plasma é um dos tratamentos que proporciona ao aço tal característica. A também chamada fase “S” é originada pela supersaturação de nitrogênio na matriz austenítica, onde permanece em solução sólida ocupando vazios da rede cristalina cúbica de face centrada. Esta fase proporciona alto nível de resistência mecânica e elevada tenacidade quando comparada às camadas que apresentam apenas nitretos (Williamson et al. 1994; Menthe et al. 1995; Rivière et al. 2007).

Conforme já citado, em tratamentos realizados a baixas temperaturas tem-se a formação da fase supersaturada de austenita. Xu et al (2000) realizaram tratamentos de nitretação convencional no substratos de aço inoxidável austenítico 304. No seu trabalho foram realizados tratamentos de 1h de duração com duas temperaturas, 400 °C e 500 °C. De acordo com os seus resultados que podem ser vistos na figura 10, é evidente a formação de camada nas duas amostras e presença da austenita expandida apenas na amostra tratada em uma temperatura mais baixa. A figura 11 onde apresenta o DRX das duas amostras prova a presença da fase metaestável (γ N) em apenas uma das amostras. E na amostra tratada em uma maior temperatura está presente a camada de precipitado de nitreto de cromo.

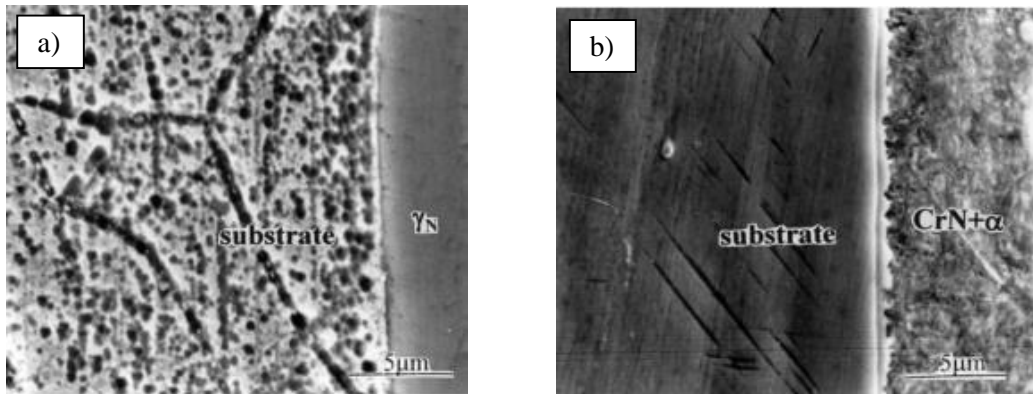


Figura 10- Micrografia da seção transversal de amostras nitretadas de aço 304 (a) 400°C e (b) 500°C.

Fonte: Xu et al (2000).

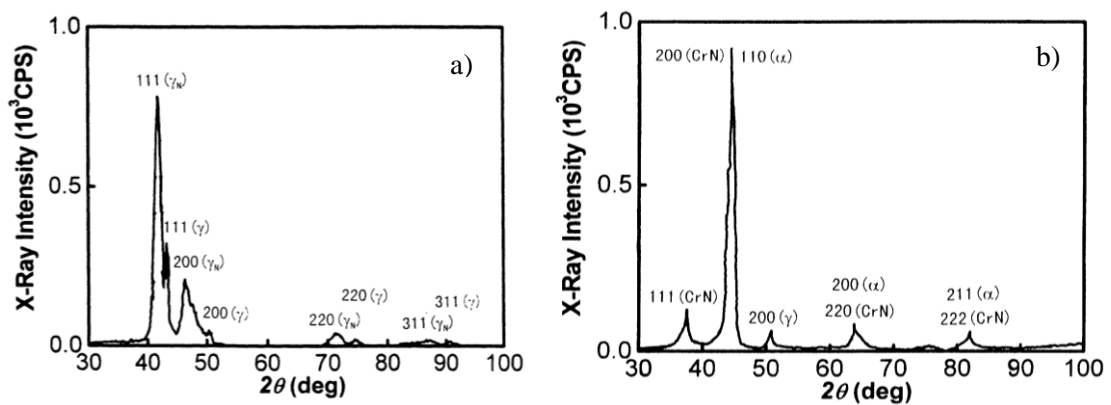


Figura 11- DR-X de Aço 304 nitretado (a) 400°C e (b) 500°C.

Fonte: Xu et al (2000).

2.2.6.2 OBTENÇÃO DA MARTENSITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO

A combinação de tratamento termoquímico com uma deformação prévia do substrato também vem sendo alvo de estudos nas últimas décadas. A deformação prévia representa o trabalho a frio realizado em componentes industriais, como já citado, esta técnica proporciona ao material uma grande evolução nas suas propriedades, tendo como princípio o encruamento do material e posteriormente a transformação adifusional da austenita em martensita, também

conhecida como transformação martensítica induzida por deformação. Neste cenário alguns autores tais como Ji et al (2005) mostraram a presença da formação da martensita induzida por deformação no aço inoxidável austenítico. Em seus experimentos, amostras de aços austeníticos 304 severamente deformadas e não deformadas foram nitretadas em diversas temperaturas.

Na figura 12 é mostrado o DRX do resultado das amostras do aço como recebido, do aço deformado e os seus respectivos nitretados. Como já era de se esperar, o ensaio mostrou a presença da austenita na sua fase metaestável (γ_N) para as amostras que não foram deformadas. Nas amostras que foram previamente conformadas obteve-se transformação martensítica, pois no espectro do DRX, além da presença da austenita expandida observa-se a presença da martensita expandida (ϵ).

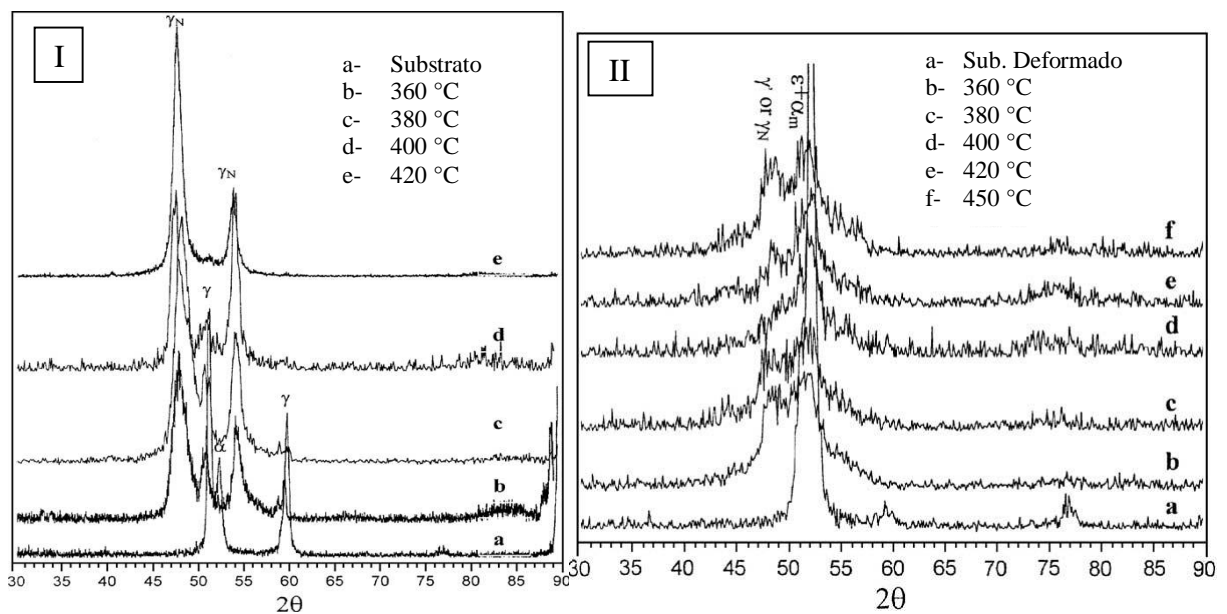


Figura 12- DR-X de Aço Inoxidável Austenítico 304 nitretado como recebido (I), deformado e nitretado (II).

Fonte: Ji et al (2005)

Todos estes estudos e descobertas têm como objetivo comprovar o aumento da vida útil dos materiais metálicos quando submetidos ao processo de nitretação a plasma. Um dos resultados para comprovação do melhoramento de superfícies está presente na figura 13, onde

Ji et al apresentam o resultado dos valores de microdureza para as amostras que foram apenas nitretadas e as que foram conformadas antes de tratar, ambas nas diversas temperaturas.

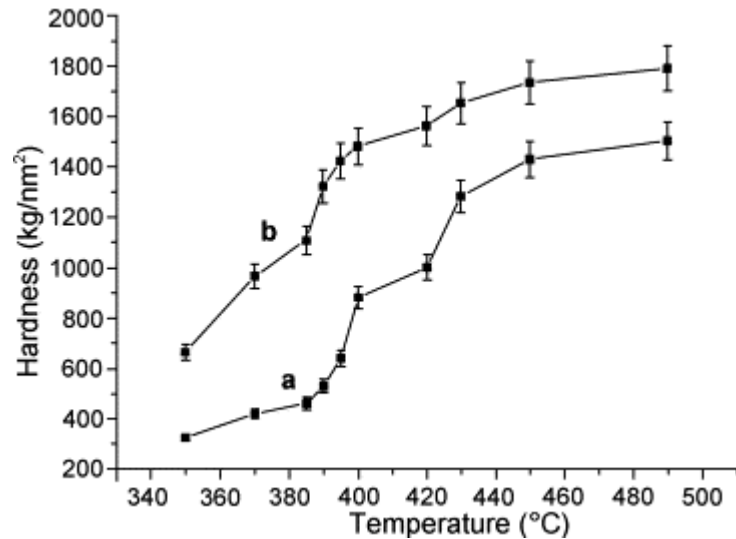


Figura 13- Microdureza de Aço Inoxidável Austenítico 304 nitretado (a), deformado e nitretado (b).

Fonte: Ji et al (2005)

Ji et al encontraram resultados positivos para o aumento de microdureza para todas as amostras ensaiadas, sendo observado que as amostras que tiveram uma deformação prévia apresentaram uma maior dureza, ou seja, um material com melhor resistência. Estes melhores resultados são consequência da conformação do material, propiciando o encruamento e a formação da martensita induzida por deformação, constituinte que apresenta elevada dureza.

2.2.7 ESTUDO DA CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS NITRETADOS

O comportamento dos aços inoxidáveis quando submetidos à ambientes corrosivos também se encontra em estudo por pesquisadores, bem como a influência do processo de nitretação no que tange a resistência à corrosão das amostras tratadas. Liang (2003) nitretou a plasma o aço inoxidável austenítico 304 em diferentes temperaturas e fez o estudo da resistência à corrosão com o ensaio de polarização potenciodinâmica a figura 14 irá apresentar as curvas de polarização referentes às amostras nitretada. No ensaio da Figura 14 – (I) o Liang comparou o substrato com as amostras nitretadas até a temperatura de 420 °C e no ensaio da figura 14 – (II) comparou as amostras tratadas em temperaturas superiores. Conforme mostrado em seu trabalho, as amostras em temperaturas mais baixas têm maior resistência à corrosão quando comparadas as que foram nitretadas a uma temperatura maior. Isso se confirma pois de forma visível os valores de densidade de corrente são menores para as amostras nitretada em menor temperatura e o potencial de corrosão é maior para as mesmas amostras. Isso se deu pelo fato das amostras quando tratadas até os 450° C têm se a formação da austenita expandida um constituinte responsável por deixar o aço mais resistente à corrosão. Com tudo isto o autor ainda afirma que nas amostras tratadas a uma maior temperatura, existe uma maior precipitação do nitreto de cromo (CrN) e não se forma a austenita expandida, deixando o substrato pobre em relação ao elemento que garante a proteção à corrosão, não ocorrendo a formação da película passiva de proteção.

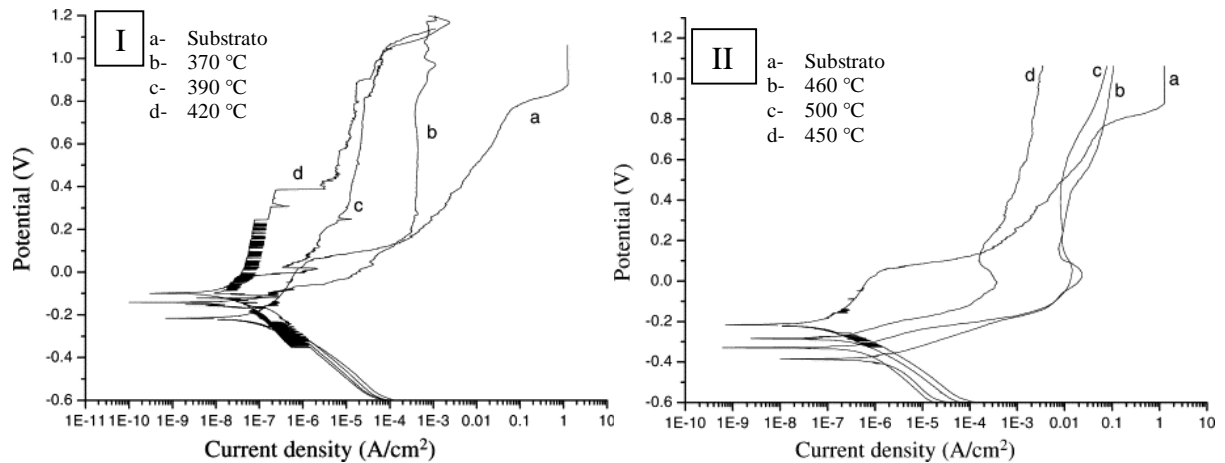


Figura 14- Curvas de Polarização do aço 304 nitretado (I) Temperatura inferior à 450° C (II) Temperatura superior à 450° C.

Fonte: Liang (2003)

2.2.8 NITRETAÇÃO EM GAIOLA CATÓDICA DO AÇO INOXIDÁVEL

A plasma em gaiola catódica também é alvo de diversas pesquisas e desenvolvimento, diversos trabalhos mostram a vantagem de se trabalhar utilizando este novo processo. Alves et al (2006) mostraram em seus experimentos com o aço inoxidável austeníticos que a utilização da gaiola catódica forma uma camada nitretada bem mais uniforme, apresentando microdureza com um baixo desvio padrão, quando comparada às amostras tratadas pela nitretação convencional que apresentou anéis de erosão em sua superfície. A figura 15 mostra a diferença na qualidade da camada produzida pelos dois processos. Nos seus demais ensaios os autores comprovaram a presença de alguns constituintes que também são presentes na nitretação convencional.

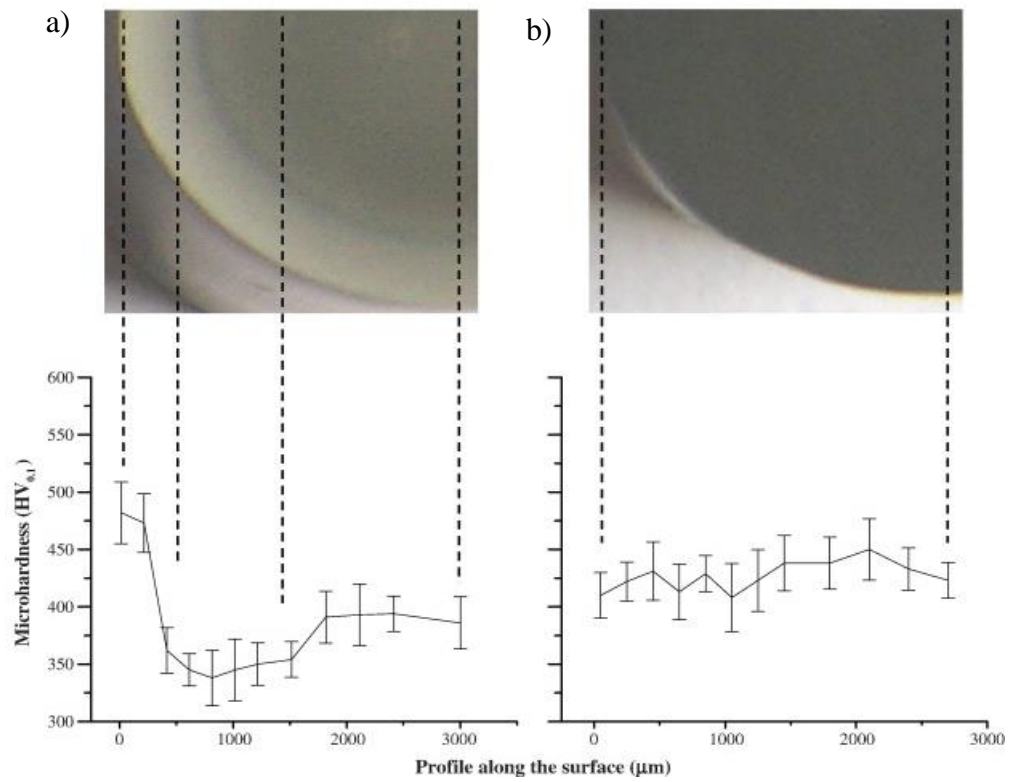


Figura 15- Perfil de microdureza ao longo da superfície a) DCPN b) ASPN.

Fonte: Adaptado de Alves (2006)

2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi discutido a nitretação a plasma, técnica muito eficiente para melhoramento de superfícies. Foi feito um levantamento de todas as características da técnica, suas vantagens e alguns resultados que autores obtiveram. Foi exposto a técnica que inovou a nitretação por plasma com o artifício da gaiola catódica, eliminando todos os defeitos do processo anterior.

O processo de nitretação tem como objetivo o melhoramento das propriedades mecânicas dos materiais metálicos produzindo determinados compostos que aumentarão principalmente sua dureza e dependendo da temperatura de tratamento o aço pode ter sua resistência à corrosão melhorada ou empobrecida.

A técnica da gaiola catódica maximiza os benefícios do processo. A presença da gaiola também estabiliza o processo eliminando os defeitos do processo anterior, desta forma a camada produzida através do segundo processo possuirá uma dureza uniforme.

Desta maneira, observamos que esta linha de pesquisa é algo que possui grande importância e que vem sendo muito estudada nas últimas décadas, tendo ainda muitas descobertas acerca do assunto e muitas conclusões que ainda podem ser aperfeiçoadas.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C. A. F. C. **Estudo da nitretação a plasma aplicada em ferramentas para fresamento**. Dissertação (Mestrado). 95p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2002.
- ALVES JÚNIOR, C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. 2001.
- BAIN, Edgar C. et al. Y. The nature of martensite. **Trans. AIME**, v. 70, n. 1, p. 25-47, 1924.
- BELL, T. et al. Stainless steel low temperature nitriding and carburizing. **Advanced materials & processes**, v. 160, n. 6, p. 49-51, 2002.
- CALLISTER, William. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Grupo Gen-LTC, 2000.
- CHAPMAN, B. **Glow discharge processes - sputtering and plasma etching**. New York, Wiley International, 1980. 406p.
- CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.
- CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: Materiais de construção mecânica**. McGraw Hill 2ª Edição. 1986.
- DE, A. K. et al. Deformation-induced phase transformation and strain hardening in type 304 austenitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 6, p. 1875-1886, 2006.
- SANTOS, C. N. **Aspectos Cristalográficos Da Transformação Martensítica De Uma Liga Fe-27% Ni**. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. 2008.
- FEWELL, M. P. et al. The nature of expanded austenite. **Surface and coatings Technology**, v. 131, n. 1, p. 300-306, 2000.
- GONTIJO, L. C. et al. Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L nitretados a plasma. **Revista brasileira de aplicações de vácuo**, v. 26, n. 3, p. 145-150, 2008.
- GUIMARÃES, J. R. C.; ECKSTEIN, C. B. **Correlação entre a microestrutura e reposta mecânica em misturas de austenita e martensita**. 1983.
- GUY, K. et al. ϵ and α' martensite formation and reversion in austenitic stainless steels. **Le Journal de Physique Colloques**, v. 43, n. C4, p. C4-575-C4-580, 1982.
- ICHII, K. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. **Technology Reports of Kansai University**, v. 27, p. 135-144, 1986.
- JI, S. J. et al. The effects of severe surface deformation on plasma nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, n. 1, p. 81-84, 2005.

- LI, C. X. et al. A study of active screen plasma nitriding. **Surface engineering**, v. 18, n. 3, p. 174-181, 2002.
- LI, C. X. et al. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, n. 6, p. 1527-1547, 2004
- LI, C. X. et al. Principles, mechanisms and applications of active screen plasma nitriding. **Heat Treatment of Metals(UK)**, v. 30, n. 1, p. 1-7, 2003.
- LIANG, W. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. **Applied Surface Science**, v. 211, n. 1, p. 308-314, 2003.
- LIANG, W. et al. Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature. **Thin Solid Films**, v. 391, n. 1, p. 11-16, 2001.
- LO, K. H. et al. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, n. 4, p. 39-104, 2009.
- MENTHE, E. et al. Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 133, p. 259-263, 2000.
- MENTHE, E. et al. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 74, p. 412-416, 1995.
- PADILHA, A. F; et al. PLAUT, Ronald Lesley; RIOS, Paulo Rangel. Annealing of cold-worked austenitic stainless steels. **ISIJ international**, v. 43, n. 2, p. 135-143, 2003.
- POIRIER, L. et al. Solutions to improve surface hardness of stainless steels without loss of corrosion resistance. **Surface engineering**, v. 18, n. 6, p. 439-441, 2002.
- RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. **Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering**. Blackie. Chapman and Hall, 1991.
- RIVIÈRE, J. P. et al. Microstructure of expanded austenite in ion-nitrided AISI 316L single crystals. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 19, p. 8210-8214, 2007.
- SABARÁ, Ely Wagner Ferreira. **Caracterização microestrutural e avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em aplicações como biomateriais**. 2013. 158p. Dissertação (Mestrado). – Universidade Federal de São João del-Rei.
- SILVA, Andre Luiz da Costa E.; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. Edgard Blücher, 2008.

SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. AMGH Editora, 2013.

SOUSA, R. M. et al. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420; **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, pp. 104 – 109, 2008.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2007.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2006.

STURROCK, Peter Andrew. **Plasma Physics: An Introduction to the Theory of Astrophysical, Geophysical and Laboratory Plasmas**. Cambridge University Press, 1994.

TALONEN, J et al. Effect of strain rate on the strain-induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ -martensite transformation and mechanical properties of austenitic stainless steels. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 36, n. 2, p. 421-432, 2005.

XU, X. L. et al. Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 132, n. 2, p. 270-274, 2000.

WILLIAMSON, D. L. et al. Metastable phase formation and enhanced diffusion in fcc alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, v. 65, n. 1-3, p. 15-23, 1994.

ZHANG, Z. L. et al. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, p. 131-136, 1985.

**3 CAPÍTULO 2: ESTUDO COMPARATIVO DA NITRETAÇÃO EM AÇO
INOXIDÁVEL AISI 304, NAS CONDIÇÕES LAMINADAS E NÃO LAMINADAS**

**ESTUDO COMPARATIVO DA NITRETAÇÃO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 304,
NAS CONDIÇÕES LAMINADAS E NÃO LAMINADAS**

José Weliton Nogueira Júnior¹, Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório de processamento de materiais por plasma – LabPlasma, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550

RESUMO

Amostras de aço inoxidável austenítico 304 foram submetidas à um processo de laminação a frio e em seguida foram tratadas pelo processo de nitretação a plasma convencional e em gaiola catódica, amostras não laminadas também foram tratadas pelos mesmos processos com o intuito de mostrar a influência do encruamento no tratamento termoquímico da nitretação. As amostras tratadas foram avaliadas por ensaio de microdureza Vickers e pelas técnicas de caracterização de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS) e Difração de raios-X (DRX). Como resultado, foram obtidos aumentos consideráveis de microdureza e comprovação de espécimes e elementos depositados na superfície do aço.

Palavras-chave: nitretação a plasma, deformação plástica e aço inoxidável.

ABSTRACT

Samples of AISI 304 austenitic stainless steel were subjected a process of cold rolling and then were treated by the conventional plasma nitriding and cathodic cage, samples were not laminated were also treated by the same process in order to show the influence of work hardening the thermochemical nitriding treatment. The treated samples were evaluated per test of microhardness and by the characterization techniques of optical microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and x-ray Diffraction (DRX). As result, they obtained increases hardness and proof specimens and elements deposited on the steel surface.

Keywords: plasma nitriding, plastic deformation and stainless stell.

3.1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são materiais de grande uso na engenharia, no entanto possuem baixa resistência ao desgaste e baixa dureza, características que conferem ao aço uma baixa durabilidade quando expostos a atividades de alto desempenho. São conhecidos por suas propriedades anti-corrosão, em função do fenômeno denominado passivação, pela formação de óxido rico em cromo, altamente aderente com o metal, impedindo o contato direto do metal com o meio ambiente (Sousa, 2008). Quando tratado termoquimicamente, dependendo da composição química e da temperatura de pesquisa, o aço inoxidável pode sofrer transformação martensítica quando deformado. Observa-se, nesses aços, a formação da martensita ϵ , de estrutura cristalina hexagonal compacta, e da martensita α' , de estrutura cúbica de corpo centrada (Guy et al, 1982; Padilha et al, 2003; Talonen et al, 2005).

Hoje existem diversas pesquisas onde se deseja conhecer a influência da deformação plástica dos aços nos tratamentos termoquímicos, ou seja, a influência do encruamento do material antes de tratá-lo. Sabe-se que o encruamento de um metal pode ser classificado como seu endurecimento por deformação plástica. Os metais se deformam plasticamente por movimentos de discordâncias e estas interagem diretamente entre si ou com outras imperfeições ou indiretamente com o campo de tensões internas de várias imperfeições (Monte, 2012).

O tratamento superficial de nitretação é definido como um tratamento termoquímico que envolve a introdução de nitrogênio na forma atômica, por difusão, no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas no campo de estabilidade da ferrita em um ambiente que contém nitrogênio e em temperaturas que variam normalmente na faixa de 400 a 600°C (Naz et al., 2015; Barshilia et al., 2012; Avelar-Batista et al., 2005; Akbari et al., 2010; Skonieskil et al., 2008).

A nitretação iônica é um tratamento termoquímico muito aceito, consiste no melhoramento da superfície através da imersão do material a ser tratado em uma atmosfera de gases ionizados que formam o plasma. Neste processo, uma diferença de potencial é aplicada em um gás a uma pressão suficientemente baixa, promovendo um bombardeio de íons e espécies neutras sobre uma superfície metálica, ou seja, ocorre a interação do plasma com a superfície da amostra, de onde o mesmo retira íons que se ligam com outros íons dispersos no plasma e se depositam novamente na amostra tratada (Sousa, 2008).

Como já é conhecido, a nitretação iônica do aço inoxidável austenítico em temperaturas acima de 500 °C garante ao aço uma elevação na dureza e um aumento na sua resistência ao desgaste, porém, sua resistência à corrosão diminui. Já quando a nitretação é realizada a temperaturas inferiores a 450 °C é produzida uma fase supersaturada de nitrogênio na austenita denominada austenita expandida, ou fase S, de elevadas dureza e resistência ao desgaste associadas a uma excelente resistência à corrosão (Menthe et al, 2000; Sousa, 2007).

O processo citado é bem aceito industrialmente e utilizado para a melhoria das propriedades de vários tipos de aço. Dentre seus benefícios podem ser citados: a não emissão de gases tóxicos, o menor gasto de energia, menores tempos de tratamento, além da versatilidade que é conseguida pela variação de parâmetros (Alves, 2001).

Elencando outras vantagens do processo nitretação quando comparado aos outros tratamentos termoquímicos, além dele não exigir altas velocidades de resfriamento, é conduzido a baixas temperaturas, resultando em mínima variação dimensional e pouca alteração das propriedades mecânicas do núcleo da peça agregada por qualquer tratamento térmico anterior (Gavriljuk, 1996).

Porém, este processo, conhecido como nitretação a plasma convencional, pode apresentar alguns problemas, especialmente quando são tratadas peças com geometrias complexas, o plasma se forma diretamente na superfície da amostra, o que traz efeitos ruins

para o tratamento. Um exemplo disso são os anéis de erosão, que caracterizam uma redução significativa de dureza na região onde se formam (Sousa, 2008).

Como alternativa para esses problemas, novas técnicas foram desenvolvidas. Um exemplo é o processo inovador de nitretação a plasma em gaiola catódica, em que a peça a ser tratada fica envolvida por uma tela ou gaiola metálica onde o plasma se forma, a peça a ser tratada fica completamente isolada deste plasma, pois a mesma é colocada sobre um disco isolante (disco de cerâmica). Desta forma os defeitos que geravam na peça, quando aplicava-se o processo de nitretação convencional, não mais existirão (Sousa, 2008). Estudos apontam que o uso da técnica da gaiola catódica propicia a formação de uma camada de nitretos mais uniforme, eliminando o efeito de bordas. Outro benefício é a maior versatilidade do processo, pois o material da peça a ser tratada e da gaiola utilizada podem ser diferentes (Sousa, 2008).

Os aços inoxidáveis austeníticos, em especial, são, largamente, utilizados em aplicações de engenharia devido a suas excelentes propriedades de resistência à corrosão, soldabilidade e propriedades mecânicas. Visto que se estas propriedades forem melhoradas, o aço na sua grande aplicação terá uma maior vida útil (Silva et al, 2008).

O presente trabalho tem como objetivo analisar a influência da deformação prévia no tratamento de nitretação em amostras de aço inoxidável e analisará a receptividade deste material ao tratamento em suas diferentes condições. Por se tratar de um tratamento utilizando a comparação de técnicas, convencional e gaiola catódica, o mesmo pode ser considerado inédito.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

Para a nitretação do aço inoxidável austenítico 304, foram escolhidos dois processos: nitretação iônica convencional e nitretação iônica em gaiola catódica. No primeiro processo utilizou-se uma atmosfera nitretante de 75% H₂ + 25% N₂ e com a gaiola catódica foi utilizada 75% N₂ + 25% H₂, (Sousa et al 2012) conseguiu obter durezas mais elevadas e camadas mais espessas, com essa proporção de gases na nitretação em gaiola catódica. Para cada nitretação foi tratada uma amostra laminada e outra não laminada e estes tratamentos tiveram variação de temperatura para saber a influência da mesma.

As diferentes condições utilizadas estão listadas na tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Condições de Tratamento

Amostra	Condições	Sigla de Identificação
1	Não Laminada/Nitretação Convencional/ 450 °C	NLC450
2	Não Laminada/Nitretação com Gaiola/450 °C	NLG450
3	Laminada/Nitretação convencional/450 °C	LC450
4	Laminada/Nitretação com Gaiola/450° C	LG450
5	Não Laminada/Nitretação Convencional/ 500 °C	NLC500
6	Não Laminada/Nitretação com Gaiola/500 °C	NLG500
7	Laminada/Nitretação convencional/500 °C	LC500
8	Laminada/Nitretação com Gaiola/500° C	LG500
9	Não Laminada/Nitretação Convencional/ 550 °C	NLC550
10	Não Laminada/Nitretação com Gaiola/550 °C	NLG550
11	Laminada/Nitretação convencional/550 °C	LC550
12	Laminada/Nitretação com Gaiola/550° C	LG550

Fonte: Aatoria Própria (2017).

3.2.1 AMOSTRAS E GAIOLAS

O material utilizado nas amostras e nas gaiolas foram ambos aços inoxidáveis austeníticos.

O aço utilizado para os experimentos foi o SAE 304, a sua composição está presente na tabela 2:

Tabela 2- Composição do aço inoxidável 304.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
0,08%	2,00%	1,00%	0,45%	0,03%	18,00 a 20,00	8,00 a 10,5%

Fonte: Núcleo Inox.

Para iniciar os experimentos foram retiradas de uma chapa de aço inoxidável austenítico SAE 304, vinte e quatro amostras na forma quadrada medindo 15mm de aresta e 6mm de espessura. Doze dessas amostras foram levadas para o processo de laminação a frio e tiveram 18% de sua espessura reduzida. É de conhecimento que grandes deformações podem aumentar a difusão de nitrogênio em ferro puro e em ligas de aço devido ao aumento na área de contorno dos grãos e aumento das discordâncias (Ferkel et al, 2002 & Ferkel et al, 2003).

Em seguida todas as amostras passaram pelo processo de metalografia onde foram lixadas em granulometrias: 200, 320, 400, 600 e 1200 MESH. Logo após foram polidas com pasta diamante (3um) e fluido lubrificante até a superfície do metal ficar com a aparência lustrosa. Após o polimento, antes de cada tratamento, as amostras foram limpas em uma solução de acetona durante 10 minutos em banho ultrassônico. Na figura 16 estão presentes um exemplar de cada amostra utilizada, na Figura 16(a) a amostra previamente laminada e na Figura 16(b) a amostra não laminada.

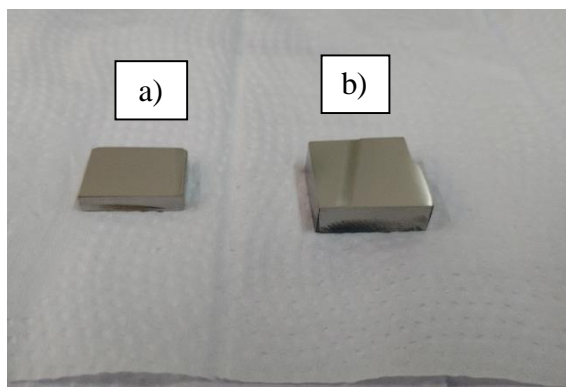


Figura 16- Amostras antes do tratamento, (a) amostra laminada (b) amostra não laminada.

Fonte: Autoria Própria (2017)

Para este trabalho, foram confeccionadas duas gaiolas de aço inoxidável autêntico 316, uma maior com um diâmetro de 90mm e altura 50 mm e a menor com um diâmetro de 70mm e altura de 40 mm. Nas paredes das gaiolas são feitos furos com 8 mm de diâmetro cada, com distância entre os centros dos furos adjacentes de 9,2mm. Estas, assim como as amostras, também foram lixadas antes de cada tratamento e levadas ao ultrassom imersas dentro de um béquer com acetona. As gaiolas utilizadas estão presentes na figura 17.



Figura 17- Gaiolas catódicas utilizadas nos tratamentos.

Fonte: Autoria Própria (2017).

As amostras foram postas no interior da gaiola sobre um disco de alumina com 40 mm de diâmetro e 3mm de espessura de forma que as peças tratadas se encontram isoladas e assim o plasma não irá agir em sua superfície e sim na superfície da gaiola. Assim, a gaiola se encontra polarizada e as amostras não.

Então, as amostras foram separadas em doze duplas a fim de se obter cada experimento em duplicata. As mesmas foram posicionadas no interior da gaiola menor, por cima desta foi posta a gaiola maior e todo o conjunto foi para dentro do reator de plasma.

A figura 18, mostra o posicionamento e a vista em corte do conjunto composto por: amostra, gaiola e alumina.

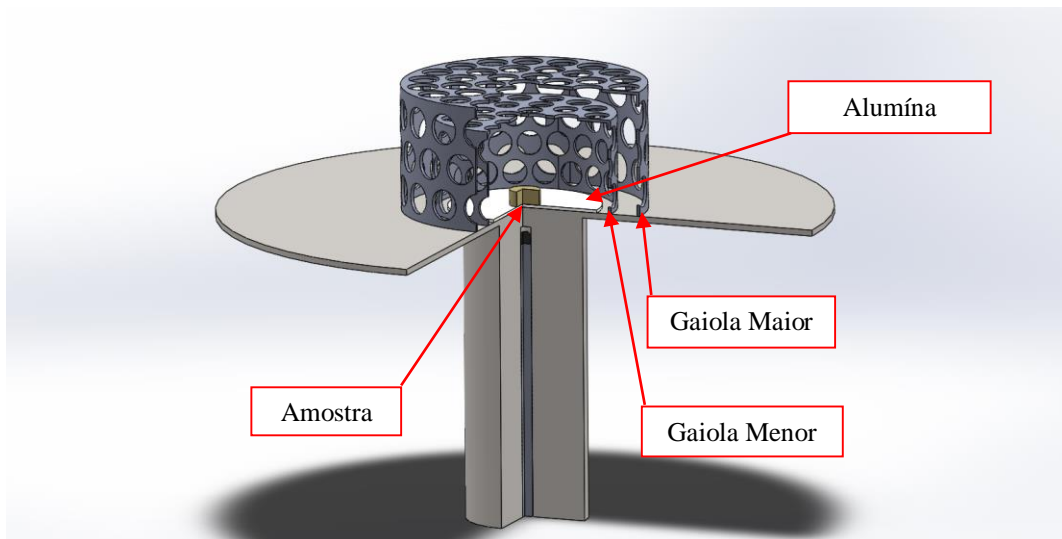


Figura 18- Conjunto: amostra, gaiolas e alumina.

Fonte: Autoria Própria (2017).

Após estarem posicionadas no interior da máquina ocorreu a etapa de pré-tratamento, chamado de *pré-sputtering*, que consiste na exposição das amostras e gaiolas à uma atmosfera de composição equilibrada com 50% H₂ + 50% Ar, que terá também a função de fazer a limpeza do conjunto, ativando a superfície para a interação com o plasma e fazendo a remoção de impurezas que ainda estão remanescentes.

3.2.2 REATOR DE NITRATAÇÃO A PLASMA

O reator utilizado foi fabricado pela empresa SDS Plasma e está localizado no laboratório de Física dos Materiais no Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí. O mesmo consiste em uma câmara de vácuo com um sistema de vácuo, um sistema de alimentação de gases, uma fonte de tensão pulsada e um painel de operação.

A figura 19, exibe o esquema do reator de plasma simples para nitretação, com todos os componentes, destacando a presença de duas gaiolas neste processo.

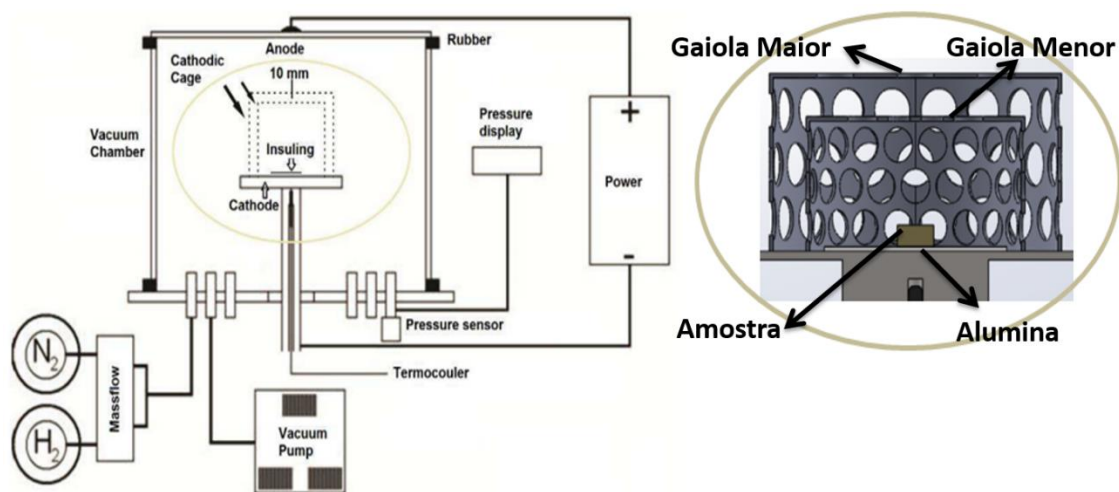


Figura 19- Sistema de nitretação a plasma em gaiola catódica.

Fonte: SOUSA *et al.* (2013).

3.2.2.1 CÂMARA DE VÁCUO E SISTEMA DE VÁCUO

A câmara de vácuo é onde está exposta a porta amostras, local responsável por alocar as gaiolas, as peças e a alumina. É um compartimento de metal no formato cilíndrico com 700mm de altura e 400mm de diâmetro envolto pela carcaça do reator que o isola termicamente, fazendo com que o mesmo perca o mínimo de calor para o meio externo.

Na parte superior da câmara de nitretação existe a tampa, local onde se faz a manipulação do material para iniciar os tratamentos. Neste local a vedação é garantida pela presença de uma borracha de seção circular de 8mm de diâmetro. Na parte inferior da câmara, existem três orifícios que servem para: entrada dos gases, alocação do termopar e sensor de pressão da atmosfera interna.

O sistema de vácuo do reator de nitretação é composto por uma bomba de vácuo, uma válvula de controle fluxo, responsável por controlar a pressão no interior da câmara através do aumento ou diminuição do fluxo de gases.

3.2.2.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE GASES

É acoplada uma mangueira no fundo do reator para entrada dos gases, esta mangueira vem dos fluxímetros que fazem o controle de fluxo do gás que entrará no reator. Nos fluxímetros estão ligados os cilindros dos gases utilizados no processo de nitretação.

3.2.2.3 FONTE

Foi utilizada uma fonte corrente pulsada com tensão máxima de 800V, porém para o trabalho em questão o valor da voltagem foi fixado em 600V.

3.2.3 NITRETAÇÃO A PLASMA

Foram realizados dois diferentes tipos de nitretação, primeiramente foi feito a nitretação convencional e depois fez-se a nitretação em gaiola catódica.

3.2.3.1 NITRETAÇÃO A PLASMA CONVENCIONAL

Conforme já mencionado, as amostras foram limpas no ultrassom com acetona antes de entrar na câmara de nitretação, no tratamento convencional, as amostras foram colocadas apenas sobre o porta amostras. Fez-se então um *pré-sputtering* realizado a 350 °C com uma atmosfera composta por 50% de argônio e 50% de hidrogênio, pressão de 1,5 Torr e tensão de 600V, durante uma hora. Este é um pré-tratamento que serve para a remoção de óxidos e possíveis contaminações, promovendo também a ativação da superfície.

Ao término do *pré-sputtering* foi mudada a atmosfera dos gases sendo inserido agora 75% de hidrogênio e 25% de nitrogênio, pressão de 3,5 Torr e tensão de 600V, durante cinco horas.

Para este trabalho foram tratadas amostras laminadas e não laminadas com temperaturas de 450 °C, 500 °C e 550°C, com o intuito de estudar-se a variação da temperatura no tratamento.

3.2.3.2 NITRETAÇÃO A PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA

Assim como no método convencional, as amostras foram primeiramente limpas e logo depois acondicionadas no interior do reator sobre o disco de alumina e sobre elas foram colocadas as duas gaiolas de aço inoxidável. O *pré-sputtering* executado foi semelhante à nitretação convencional. Ao término do *pré-tratamento* foi mudada a atmosfera dos gases sendo inserido agora 75% de nitrogênio e 25% de hidrogênio, pressão de 3,5 Torr e tensão de 600V, durante cinco horas.

Para este tratamento foram feitas amostras laminadas e não laminadas com temperaturas de 450 °C, 500 °C e 550°C, para estudar-se a variação da temperatura no tratamento.

3.2.4 CARACTERIZAÇÕES

Todas as amostras foram serradas ao meio para que fosse possível fazer a análise da seção transversal, elas foram embutidas na resina de baquelite ou acrílica com a superfície seccionada para baixo, essas superfícies passaram pelo processo de metalografia onde foram lixadas em granulometrias: 200, 320, 400, 600 e 1200 MESH. Logo após foram polidas utilizando abrasivos de 1 μ m e 0,5 μ m.

Após o polimento da superfície seccionada e antes dos ensaios de imagem, todas as amostras foram atacadas com reagente Marble com composição 4g CuSO₄ + 20ml HCl + 20ml H₂O. O ataque foi executado por esfregação até que a superfície do aço ficasse opaca. O ataque foi feito com o intuito de revelar a camada nitretada através dos diferentes graus de corrosão presentes no aço.

Foram realizados os ensaios de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X na superfície superior das amostras e na seção transversal, difração de raio-X e análise microdureza.

3.2.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Esta técnica foi utilizada para mostrar em grande escala as imagens das camadas afim de medi-las. As imagens foram capturadas na seção transversal da amostra para revelar a qualidade do tratamento e a espessura da camada. O procedimento foi executado com o equipamento da marca *Bel Photonics* modelo MTM-1, localizado no laboratório de metalografia e ensaios mecânicos no prédio de engenharia mecânica da Universidade Federal do Piauí. As medidas das camadas foram feitas com o auxílio do software *Scop Image 9.0*.

3.2.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de MEV foi utilizada para avaliar qualitativamente e quantitativamente a camada depositada, foram capturadas imagens na superfície de deposição afim de avaliar a granulação da mesma. Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 250 FEG da marca FEI localizado no laboratório de materiais avançados (LIMAV) no centro de tecnologia (CT) da Universidade Federal do Piauí.

O acessório EDX do MEV foi utilizado para realizar as espectroscopias de energia dispersiva de raios-X na seção transversal das amostras, que foram fixadas com fita de carbono e fita de cobre para condução.

3.2.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Os ensaios foram realizados por difratômetro de raio-X de alta resolução modelo D2 Phaser da marca Bruker localizado no laboratório de materiais multifuncionais na escola de ciência e tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Afim de se identificar as fases do material que estavam presentes nas amostras e que apareceram com o tratamento.

3.2.4.4 ANÁLISE DE MICRODUREZA

Os ensaios de microdureza foram feitos com um microdurômetro modelo ISH – TDV 1000 A-B da marca INSIZE localizado no laboratório de metalografia e ensaios mecânicos no prédio de engenharia mecânica da Universidade Federal do Piauí. Este microdurômetro possui penetrador de base piramidal para medida de dureza Vickers. Foram feitas 5 indentações com uma carga constante de 50gf, em seguida colheu-se os resultados de média e desvio padrão de todas as amostras. Foram feitas as medidas na parte superior afim de mostrar a dureza da camada nitretada e seguida após o corte das peças foi realizada a medição de dureza na seção

transversal afim de comprovar a difusão do nitrogênio, uma vez que a medida da camada é diretamente proporcional à difusão de nitrogênio. Esta segunda etapa foi realizada no departamento de ciência e tecnologia na Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2.4.5 ENSAIO ELETROQUÍMICO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Todos os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados utilizando-se uma célula de três eletrodos, com um fio de platina como contra-eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (sendo amostras dos aços nitretados em todas as condições e embutidos em baquelite). O ensaio foi realizado em um Potenciostato/Galvanostato da Autolab PGSTAT302N utilizando-se uma taxa de varredura de 1mv.s^{-1} desde -650mV/ECS até que a densidade de corrente atingia o valor de 1mA/cm^2 onde era finalizado o ensaio. O aparelho para ensaio está localizado no laboratório de eletroquímica do Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão serão discutidos os resultados das análises das amostras, resultados obtidos de espessura de camada no MO, Microdureza, DRX e EDS da seção transversal e ensaio de corrosão, com o objetivo de mostrar sempre que com a inserção da gaiola catódica no processo de nitretação obtém-se melhores propriedades e tem-se a maximização destes resultados ao tratar as amostras laminadas.

3.3.1 ANÁLISE POR MICROSCÓPIO ÓPTICO

As figuras 20 a 22 mostram a imagem da seção transversal obtida por microscópio óptico de todas as amostras. Era esperado que assim como nos ensaios de microdureza as propriedades dos materiais tratados melhorassem de acordo com o aumento da temperatura e

com a inserção da deformação prévia, antes do tratamento, ou seja, esperava-se o aumento da camada de nitretação. Porém no ensaio realizado existe a possibilidade de não se encontrar a medida verdadeira da camada, pois no momento do corte esta pode ser degradada, não apresentando comprimento correto.

Deste modo é observado que em todas as imagens as amostras apresentam camadas espessas se formaram com o tratamento através da interação de íons do plasma com o substrato originando os compostos e espécimes que serão mostradas em outros ensaios. Essa camada que foi constituída também é responsável pelo aumento de dureza do substrato. De acordo com o gráfico presente na Figura 23 podemos observar que as camadas produzidas nas amostras laminadas, na sua grande maioria, são mais espessas que nas amostras que não foram laminadas, indicando uma maior difusão no processo de nitretação das amostras laminadas.

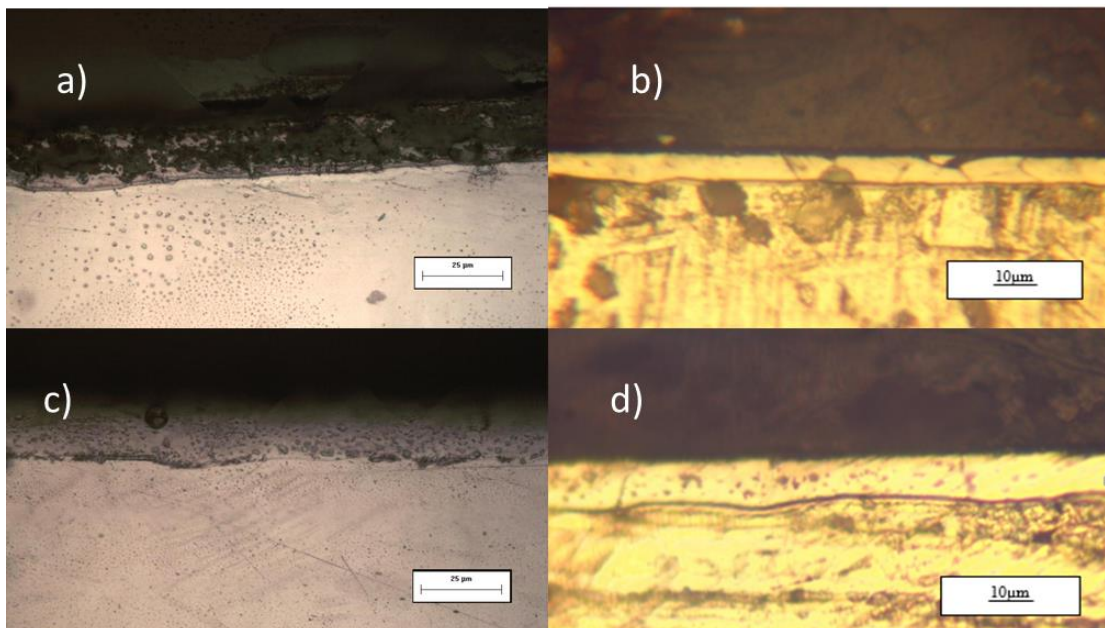


Figura 20 - Micrografia da secção transversal das amostras tratadas a 450° C (a) NLC (b) NLG (c) LC (d) LG

Fonte: Autoria Própria (2017)

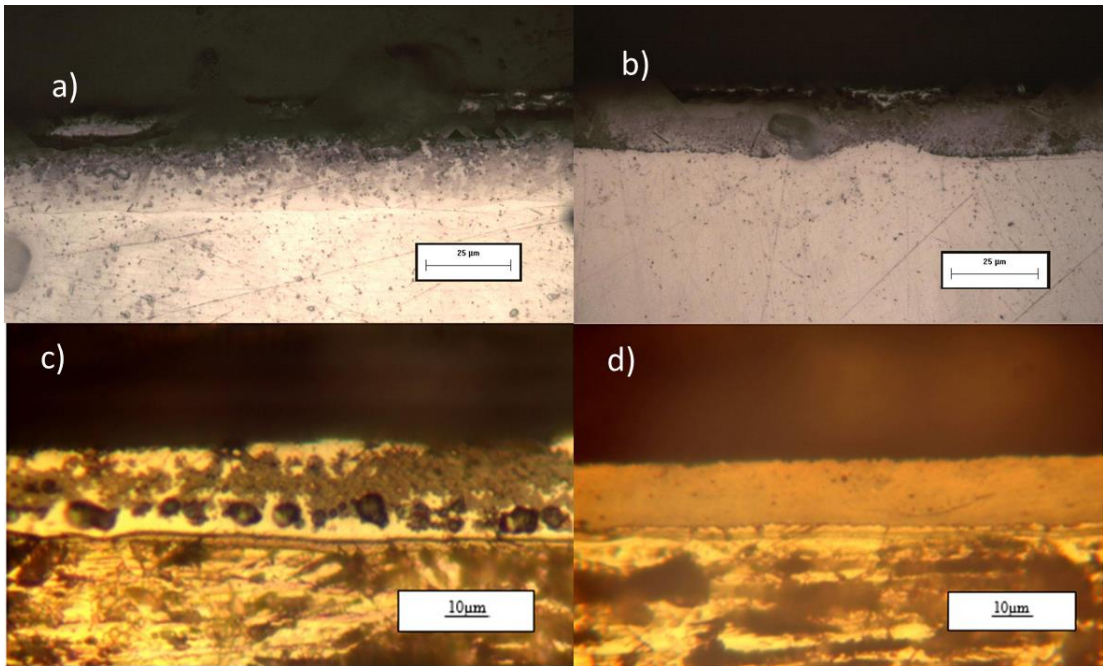


Figura 21 - Micrografia da secção transversal das amostras tratadas a 500° C (a) NLC (b) NLG (c) LC (d) LG

Fonte: Autoria Própria (2017)

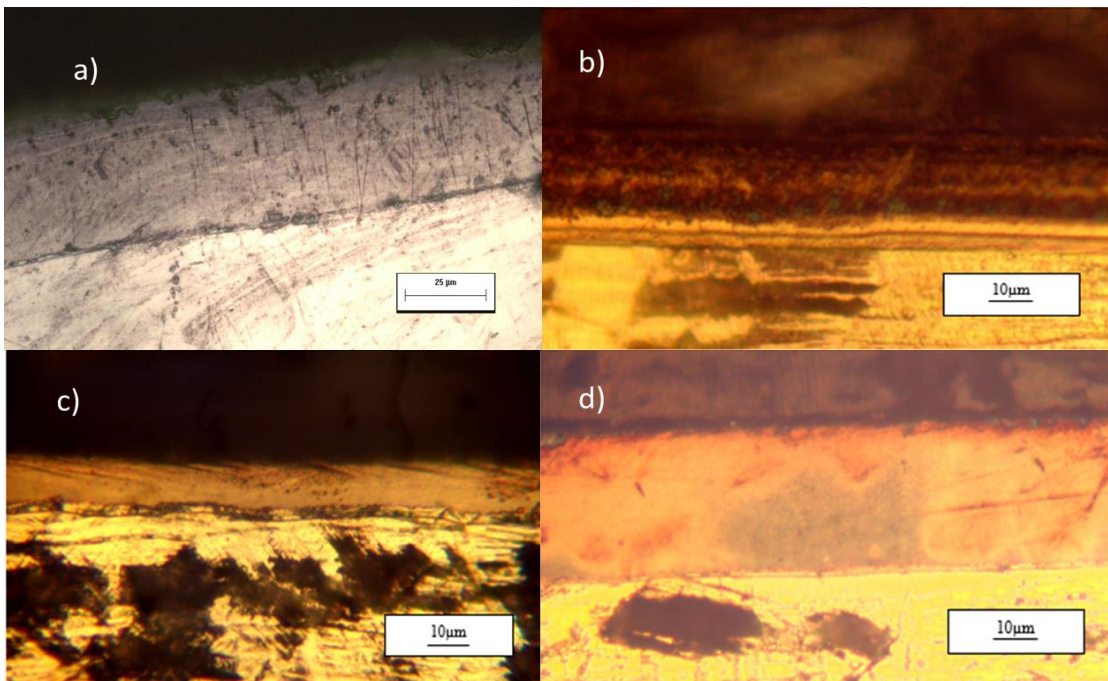


Figura 22 - Micrografia da secção transversal das amostras tratadas a 550° C (a) NLC (b) NLG (c) LC (d) LG

Fonte: Autoria Própria (2017)

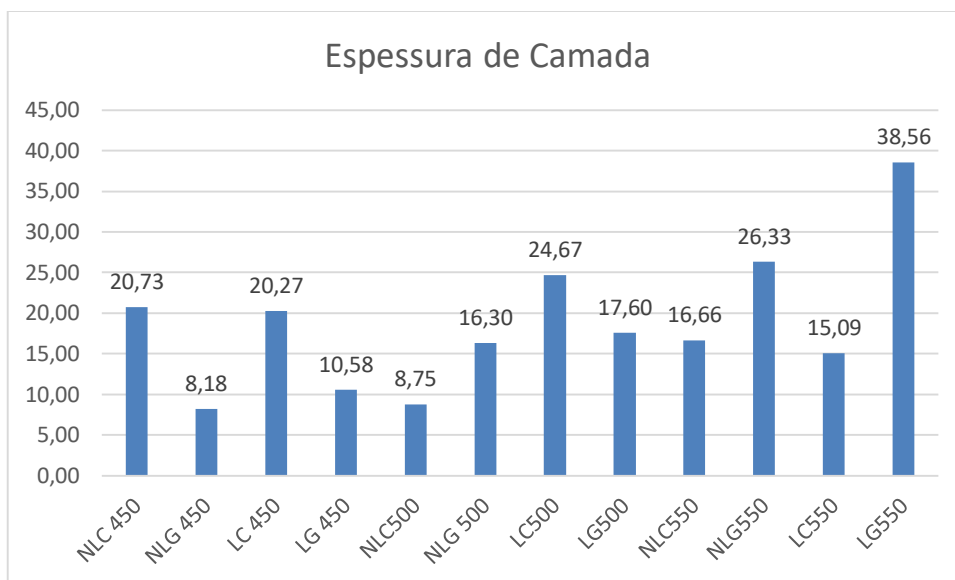


Figura 23- Gráfico de espessura de Camada das amostras nitretadas.

Fonte: Autoria Própria (2017)

3.3.2 ANÁLISE QUALITATIVA POR MEV

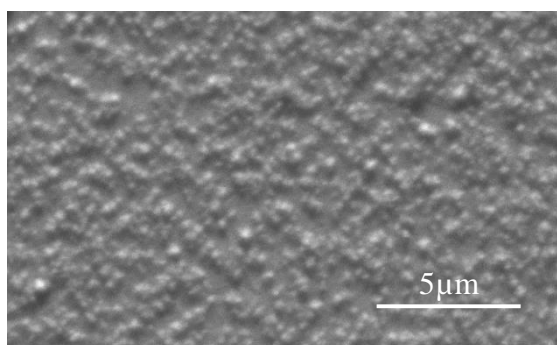
Foi feita a análise das superfícies de deposição das amostras a fim de mostrar os grânulos presentes.

As imagens da figura 24 foram capturadas por MEV da superfície tratada, a granulação do material é evidente em todas as imagens, presença de grãos na superfície do metal, estes grãos se tratam da presença de possíveis nitretos depositados durante o tratamento que serão confirmados nas outras análises. Podemos observar em algumas amostras, que ainda existe a presença de riscos residuais de lixa metalográfica, evidenciando que nestas amostras a deposição dos nitretos não foi suficiente para recobrir as ranhuras. Essas características foram mais evidentes nas amostras nitretadas de modo convencional, confirmando que a deposição em gaiola produz camadas mais espessas que deposição convencional.

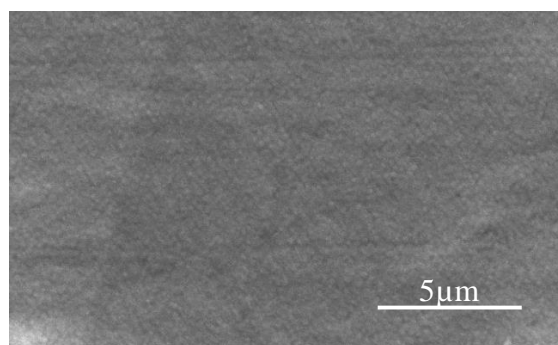
É possível observar a camada de nitreto uniforme, juntamente com as partículas brancas com distribuição aleatória. Tais partículas brancas são devido à aglomeração de nitretos e

partículas de ferro (NAEEM, M. et al, 2016). Nas amostras nitretadas com gaiola a 550° C a superfície se mostra irregular este resultado indica que uma maior quantidade de sputtering ocorreu à uma temperatura de nitretação de 550 ° C, o que resultou em danos à superfície, isso pode ser claramente observado quando comparamos estes mesmos tratamentos, com os tratamentos feitos em gaiola catódica nas temperaturas inferiores isso também foi observado por SHE et al (2013).

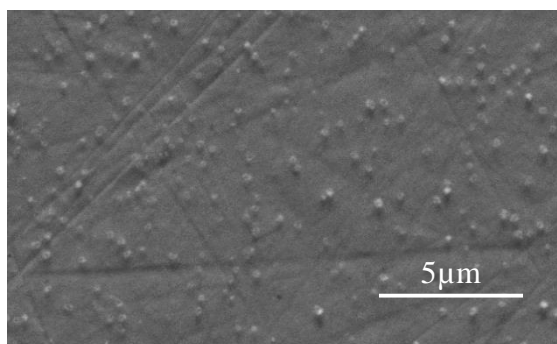
a)



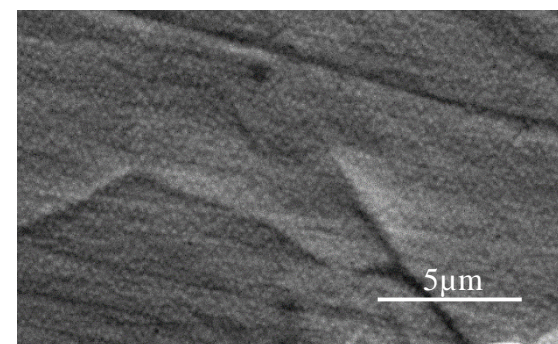
b)



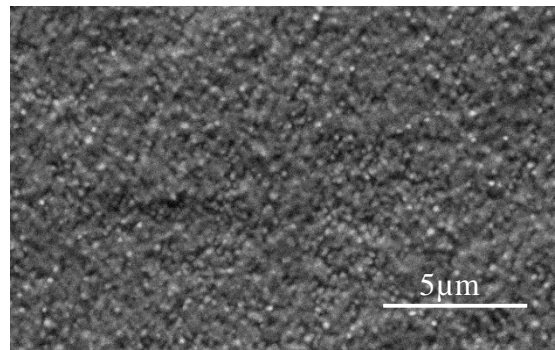
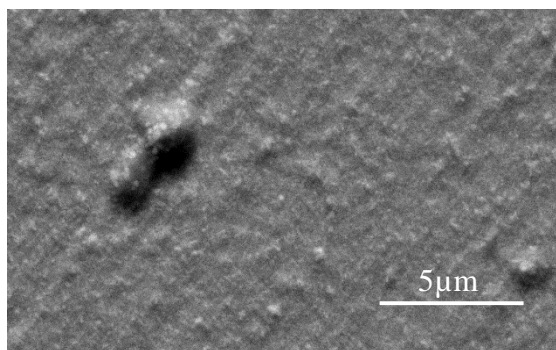
c)



d)



e)



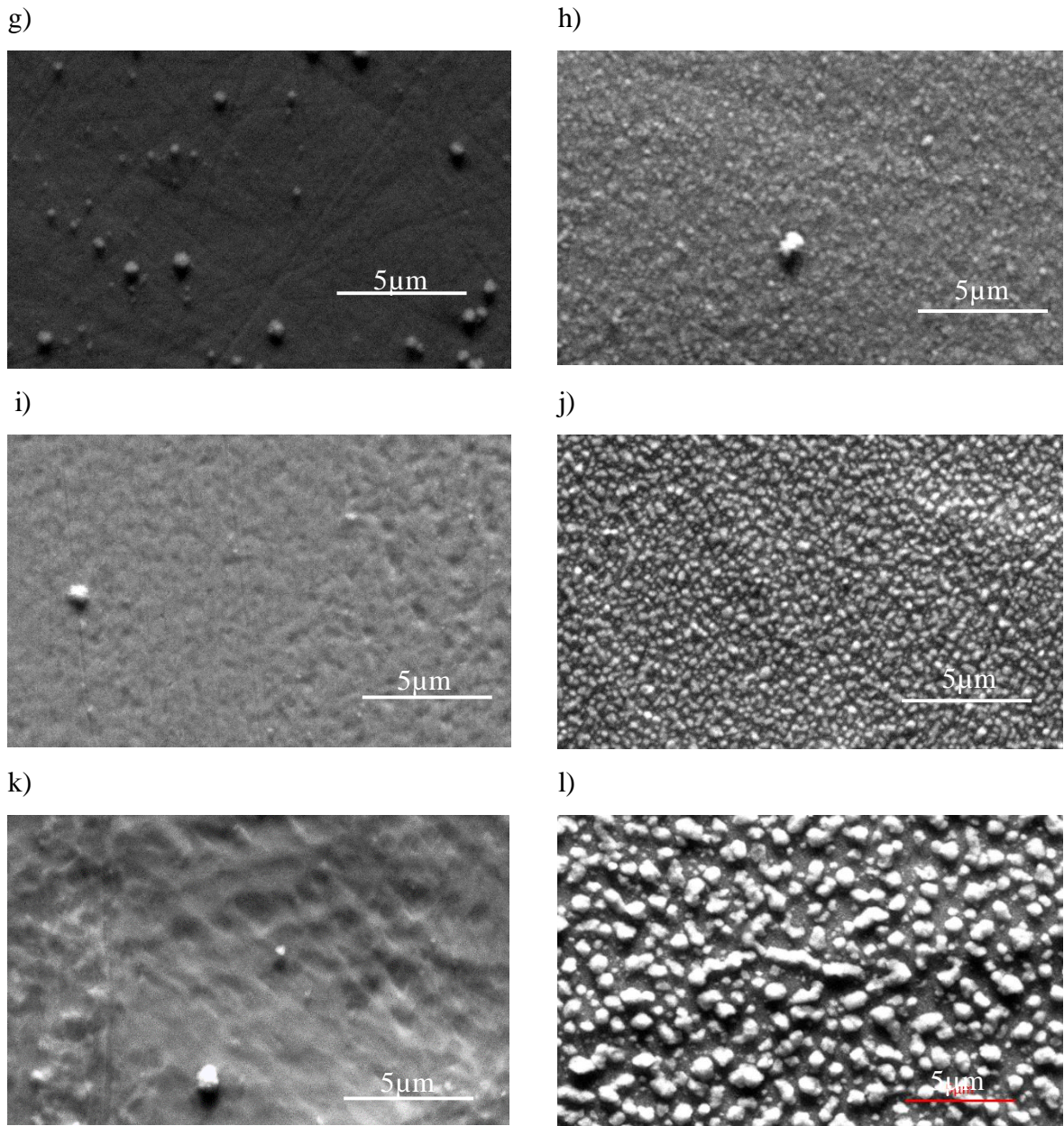


Figura 24- MEV da superfície das amostras (a) NLC450; (b) NLG450; (c) LC450; (d) LG450; (e) NLC500; (f) NLG500; (g) LC500; (h) LG500; (i) NLC550; (j) NLG550 (k) LC550; (l) LG550.

Fonte: Autorial Própria (2017).

3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-x foi utilizada para identificar as fases presentes nas superfícies das amostras. Nas figuras 25 à 28 estão presentes os espectros de DR-X de todas as amostras. Podemos observar que em todos os espectros está presente a fase Fe_3N . Este composto é formado a partir da ligação dos íons de nitrogênio com os átomos de ferro retirados da amostra ou da gaiola. A fase se mostra com maior intensidade nos tratamentos de 500°C e 550°C . Podemos observar esta fase no pico $2\theta = 44,6^\circ$ para todos os espectros presentes e na amostra NLG500 o espectro apresenta um pico em $2\theta = 64,5^\circ$. Na amostra LG550 está presente um pico de Fe_4N além dos picos convencionais que estão presentes nos outros espectros. Nestes ensaios não foi possível identificar fases características como austenita expandida e martensita induzida por deformação, porém com outros resultados apresentados podemos supor que estes constituintes estão presentes.

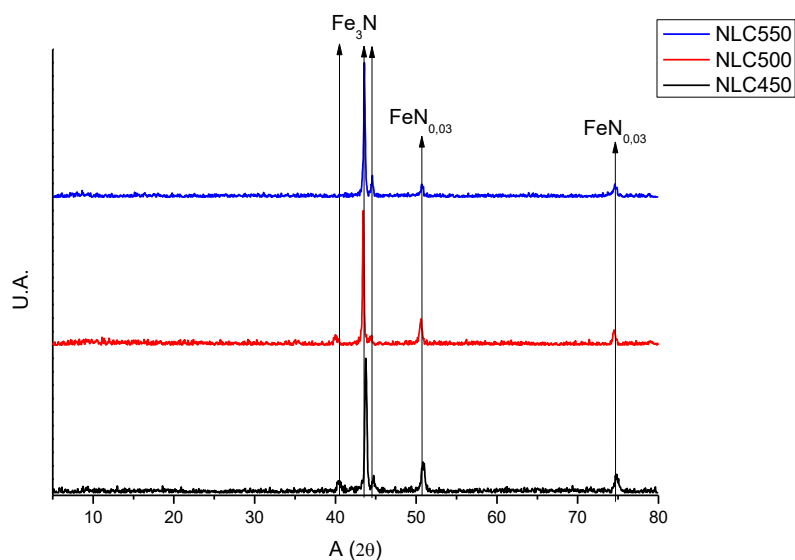


Figura 25- Difratograma de Raios-X amostras NLC450, NLC500, NLC550.

Fonte: Autoria Própria (2017).

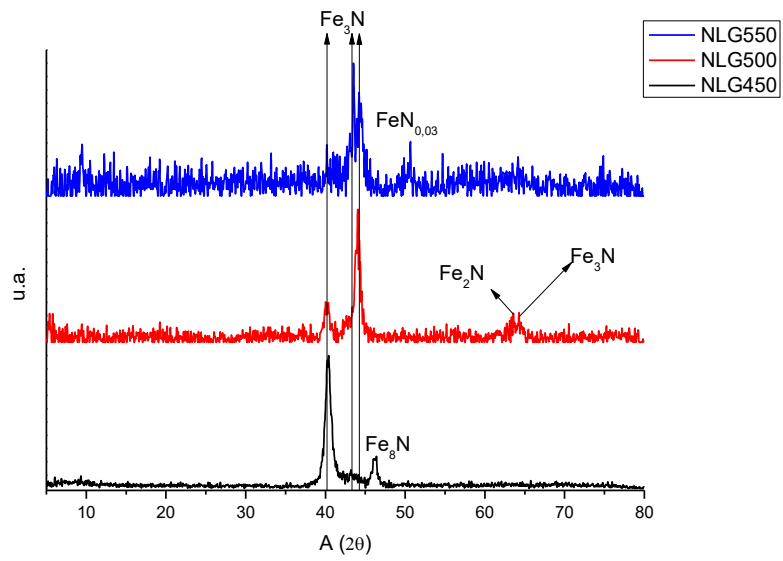


Figura 26- Difratoograma de Raio-X amostras NLG450, NLG500, NLG550.

Fonte: Autoria Própria (2017).

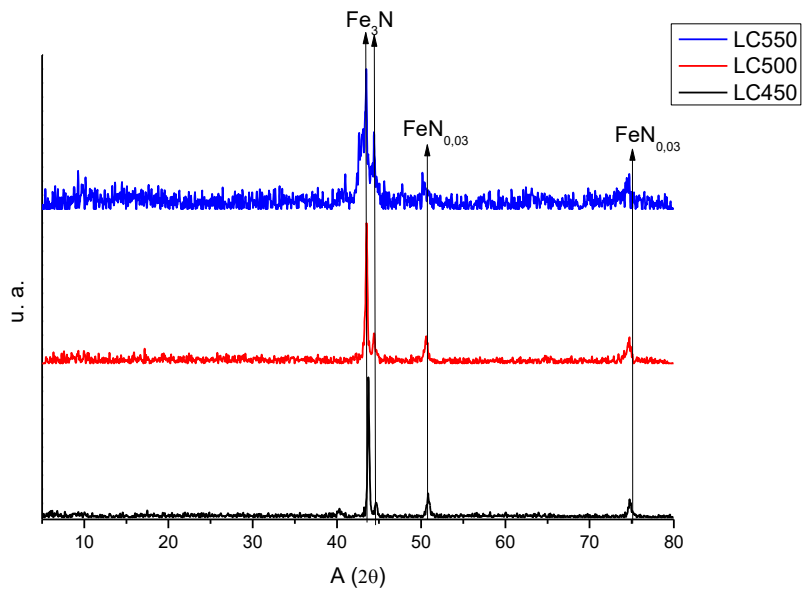


Figura 27- Difratoograma de Raio-X amostras LC450, LC500, LC550.

Fonte: Autoria Própria (2017).

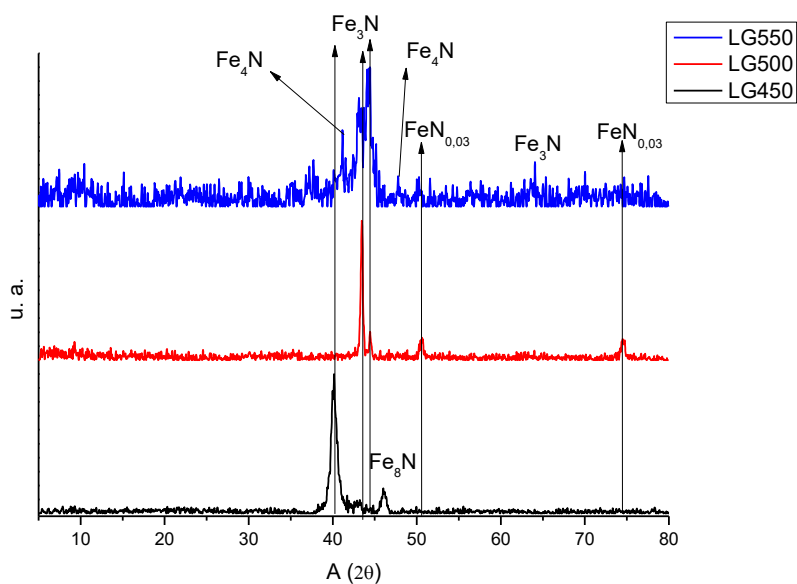


Figura 28- Difratoograma de Raio-X amostras LG450, LG500, LG550.

Fonte: Autoria Própria (2017).

3.3.4 ANÁLISE DE MICRODUREZA

3.3.4.1 MICRODUREZA SUPERFICIAL

Os resultados da análise de microdureza estão presentes nas figuras 29 e 30. Os resultados de microdureza no aço são crescentes, se mostram positivos em relação ao processo de conformação, pois as peças possuem um aumento considerável de dureza apenas com a laminação devido ao encruamento, tendo em vista que a peça possui uma dureza de aproximadamente 204HV e após a laminação a sua dureza foi elevada para aproximadamente 520HV. Essa dureza é maximizada com o tratamento da nitretação. De acordo com os resultados de microdureza, todas as amostras apresentaram aumento na sua medida. De acordo com o que está sendo mostrado na figura 29 à medida que a temperatura de tratamento aumenta a grandeza apresentada também aumenta, isso servirá para todos os casos de amostras iguais que foram tratadas em temperaturas diferentes. Ji et al (2005) obteve resultados semelhantes,

isso ocorre devido ao aumento da temperatura ocasionar o aumento da difusão, logo, aumento da concentração de nitrogênio nas camadas mais externas da amostra.

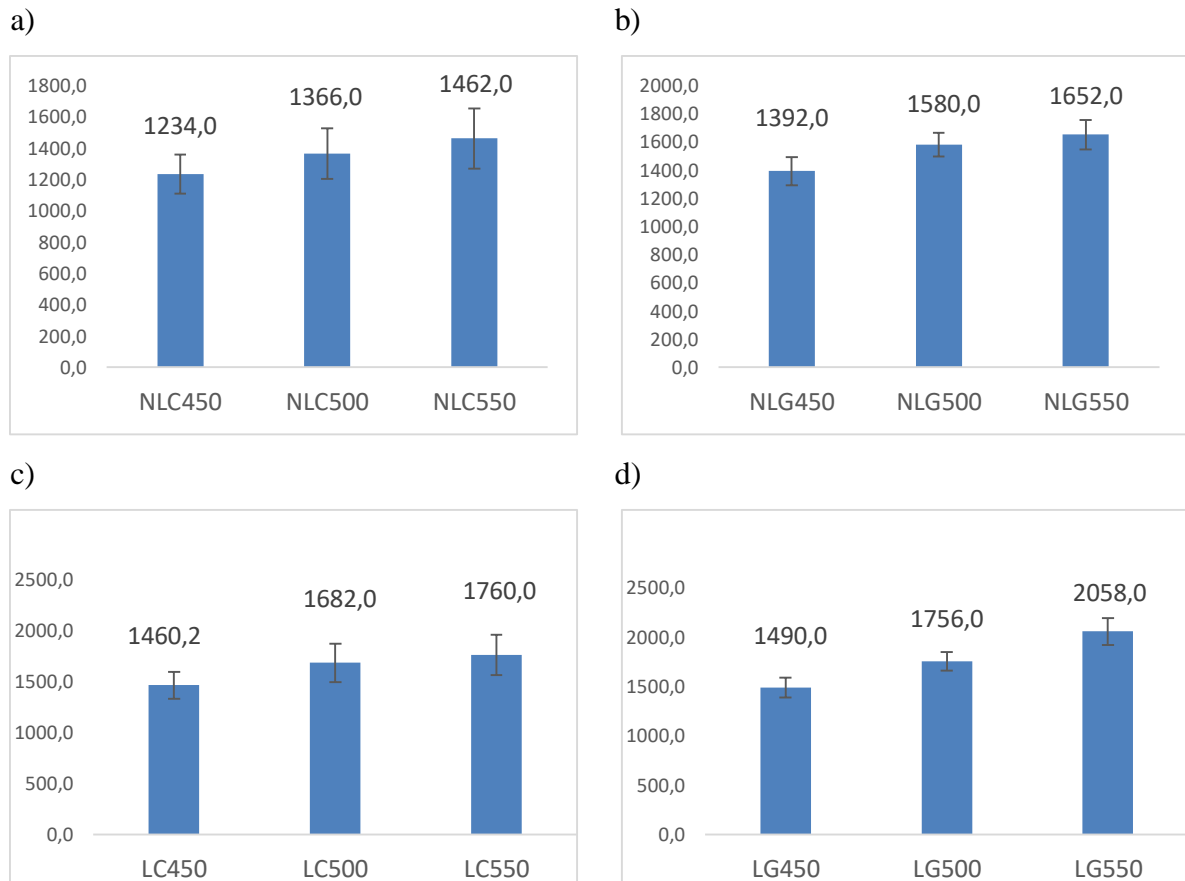


Figura 29- Gráficos com Valores de Microdureza Vickers (HV); a) Amostras NLC; b) Amostras NLG; c) Amostras LC; d) Amostras LG.

Fonte: Autoria Própria (2017).

Na figura 30 compara-se os resultados de amostras tratadas na mesma temperatura nos quatro diferentes processos utilizados. É observado que em todos os casos a presença da pré deformação aumentou ainda mais a dureza do material, isso se dá pelo fato da deformação aumentar o número de defeitos no aço, fazendo com que a taxa de difusão do nitrogênio seja maior ocasionando uma maior penetrabilidade dos compostos formados deste elemento.

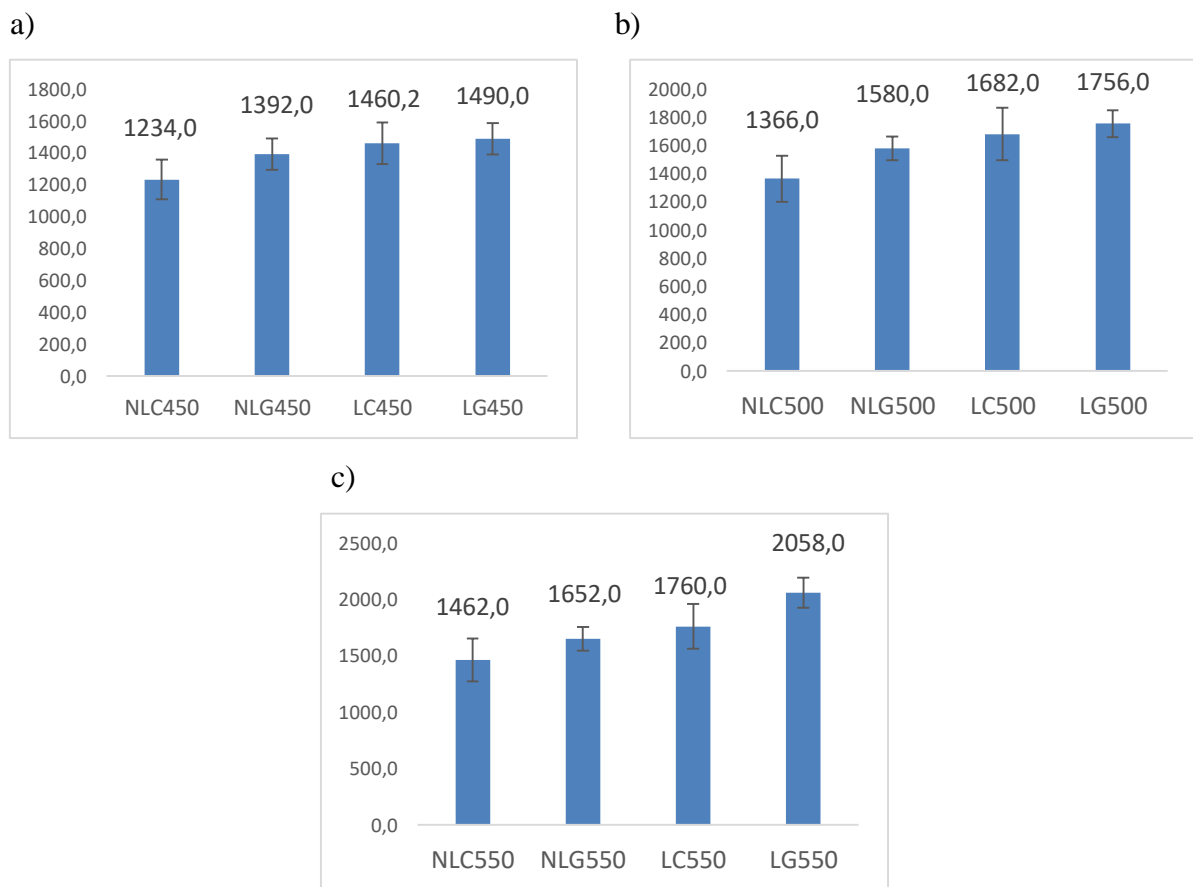


Figura 30- Gráficos com Valores de Microdureza Vickers (HV); a) Tratamentos a 450° C; b) Tratamentos a 500° C; c) Tratamentos a 550° C.

Fonte: Autoria Própria (2017).

3.3.4.2 PERFIL DE MICRODUREZA

A figura 31 podemos observar o perfil de microdureza para amostras nitretadas 450 °C, onde mostrará medida da grandeza ao passo que se afasta da camada nitretada, é observado que em todas as amostras é obtido um valor positivo para aumento de dureza, assim como foi comprovado no ensaio anterior. Estes resultados também comprovam que temos a formação da camada ao longo da seção transversal o que por sua vez comprova a difusão do nitrogênio no interior das amostras. É observado que uma microdureza de 600 HV foi medida em um intervalo

de profundidade de aproximadamente 15 μm até 50 μm , o que é um valor considerável. Pode-se observar também que as amostras laminadas possuem uma camada mais profunda com a dureza elevada quando comparadas com as outras amostras, comprovando a maior difusão nas amostras que foram previamente laminadas.

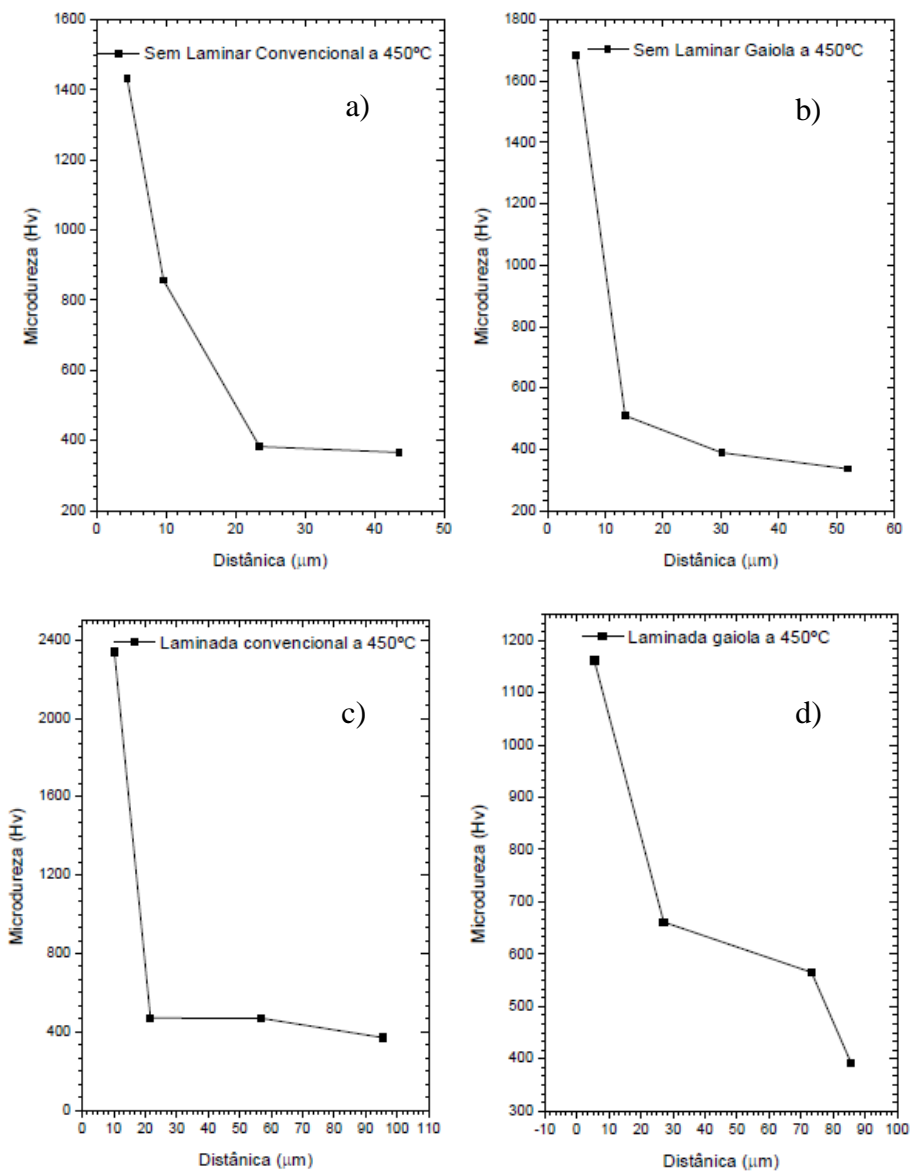


Figura 31- Gráficos com perfil de Microdureza Vickers (HV) para amostras nitretadas a 450°C, (a) NLC (b) NLG (c) LC (d) LG.

Fonte: Autoria Própria (2017).

Ainda apresentando o perfil de microdureza na figura 32 estão presentes os perfis das três amostras nitretada com gaiola na condição não laminada, observa-se com este resultado que encontra-se valores consideráveis de microdureza em camadas espessas. Comparando da mesma forma do resultado anterior se fixarmos em um valor de microdureza de 600HV teremos essa medição variando em uma profundidade de aproximadamente 15 μ m a 65 μ m nas três amostras significando que mais profunda foi a difusão do nitrogênio, com isso podemos observar que essa difusão é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de tratamento.

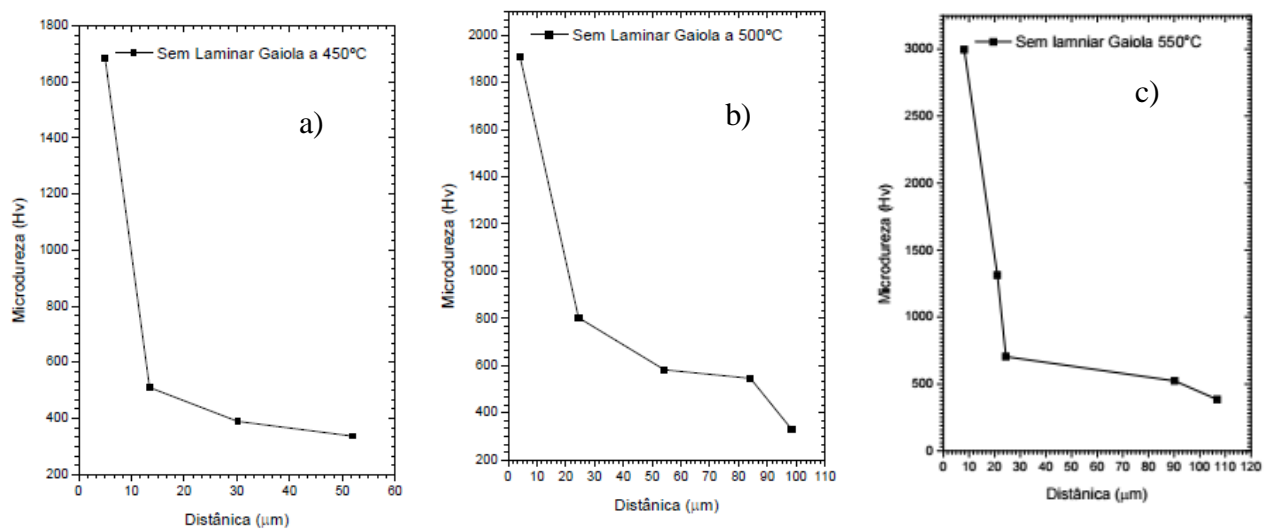


Figura 32- Gráficos com perfil de Microdureza Vickers (HV) para amostras NLG, (a) 450 °C (b) 500 °C e (c) 550 °C.

Fonte: Autoria Própria (2017).

3.3.5 CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Os resultados dos ensaios de corrosão do aço AISI 304 de amostra como recebida, laminada e nitretada a plasma convencional e com gaiola, em várias temperaturas, são mostradas nas Figura 33 a 38. Nas curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 33,

observa-se no aço como recebido, um comportamento típico de curvas de polarização de aços inoxidáveis obtidas em ambientes contendo cloretos. Ela apresenta uma região ativa onde ocorre a formação, o crescimento e a estabilização do filme passivo, uma região passiva em que caracteriza a estabilização do filme e proteção do metal e uma região de nucleação e crescimento de pites onde há quebra do filme passivo e a superfície do metal é exposta ao meio corrosivo.

As curvas de polarização potenciodinâmica desta figura, mostram uma maior resistência a corrosão do aço AISI 304 no estado como recebido, devido a formação de película passivadora de óxido de cromo que protege o material. O potencial de corrosão desta foi de $E_{CORR} = -0,23 \text{ V}$ e a densidade de corrente de corrosão igual a $i_{CORR} = 1,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, obtidos através das curvas de Tafel, enquanto que para a amostra laminada temos $E_{CORR} = -0,33 \text{ V}$ e $i_{CORR} = 1,48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e a nitretada $E_{CORR} = -0,51 \text{ V}$ e $i_{CORR} = 23,75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

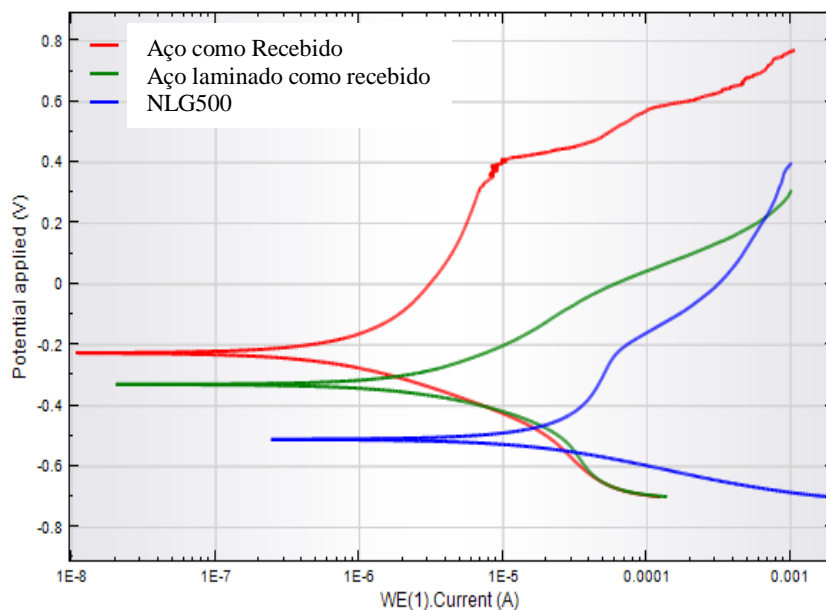


Figura 33- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.

Fonte: Autoria Própria (2017).

O aço AISI 304 laminado apresentou uma baixa resistência à corrosão devido o processo de laminação a frio ter inserido defeitos no reticulado cristalino do material e

consequentemente ter aumentado sua energia interna, favorecendo as reações de dissolução do metal. Na curva do aço nitretado, a temperatura de 500°C, empobreceu a matriz, em que tinha o cromo distribuído na forma de solução sólida. A temperatura de tratamento favoreceu a formação de precipitados de nitretos de cromo, tendo como consequência a diminuição da resistência à corrosão.

A figura 34 mostra as amostras tratadas por NLC em três temperaturas. Observa-se, como já é conhecido, que como o aumento da temperatura por longos tempos de tratamento, há uma diminuição na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis pela precipitação do nitreto de cromo. As curvas não apresentam mais o perfil que um aço inoxidável sem tratamento exibe, ou seja, a tendência de estabilização da densidade de corrente. As curvas, nas suas partes anódicas, exibem uma característica de dissolução anódica. Na figura 35 apresenta as amostras não laminadas e tratadas a plasma com uso da gaiola catódica. O aumento da temperatura tem influência da mesma forma que de todos os tratamentos realizados neste trabalho, ou seja, de deixar mais suscetível o material ao ataque corrosivo.

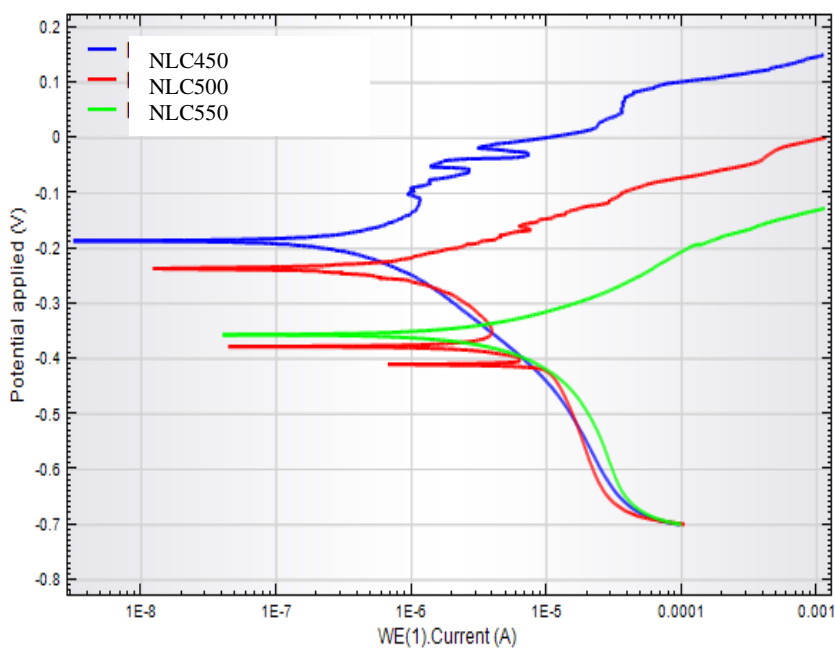


Figura 34- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.

Fonte: Autoria Própria (2017).

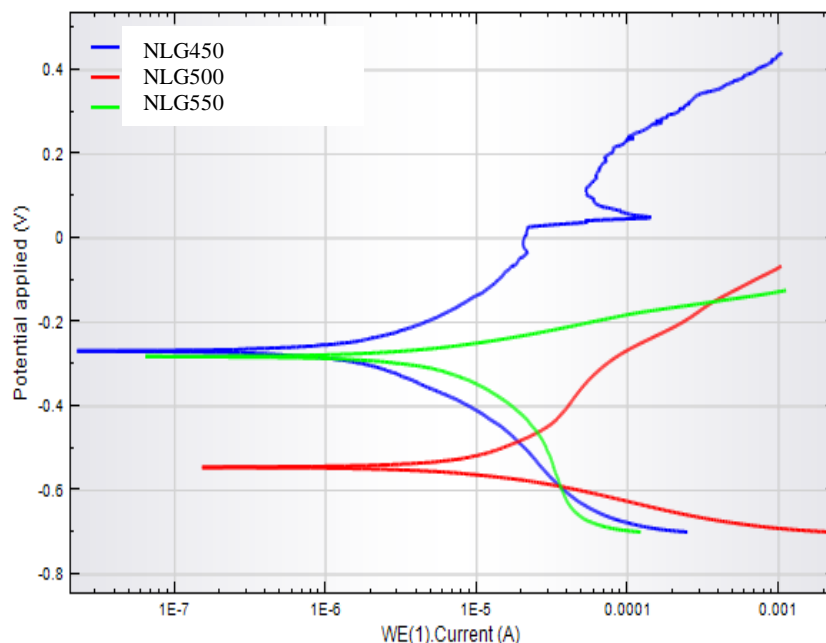


Figura 35- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.

Fonte: Autoria Própria (2017).

O efeito do acréscimo na temperatura se segue tanto na figura 36 e na figura 37, sendo menos evidente quando o tratamento são das amostras LC, pois neste caso obtivemos o potencial de corrosão da amostra de menor temperatura, 450°C, igual a $E_{CORR} = -0,37$ V, e a de 500°C e 550°C, respectivamente, -0,27 V e -0,32V. Como pode ser observado, as reações de oxidação ocorrem primeiramente na amostra com a menor temperatura, podendo ser considerada uma incoerência, todavia a inclinação da curva em relação ao eixo dos potenciais é maior na região anódica e sua densidade de corrente, i_{CORR} , igual a $0,9 \mu A/cm^2$, contra os $1,60 \mu A/cm^2$ à 500°C e $1,85 \mu A/cm^2$ à 550°C, estabelecem àquele o melhor comportamento diante à corrosão.

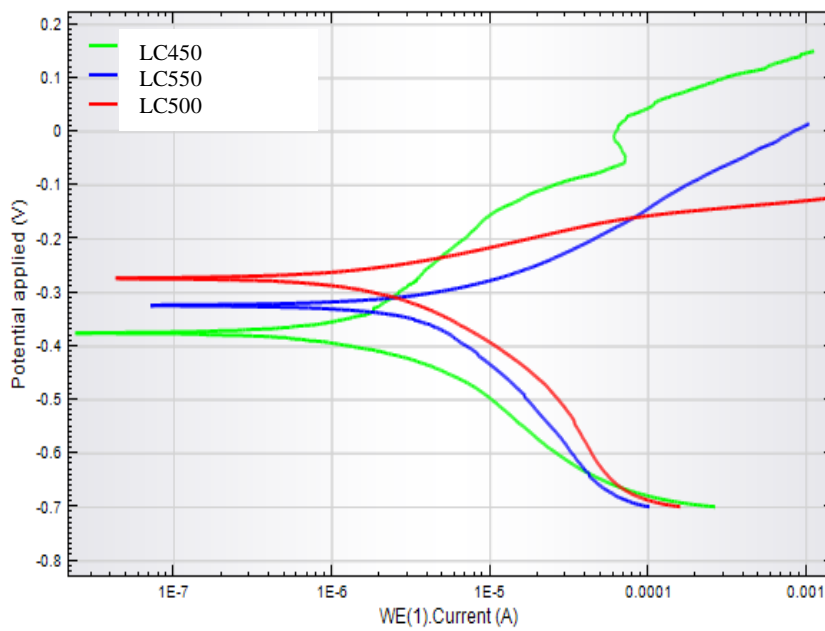


Figura 36- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.

Fonte: Autoria Própria (2017).

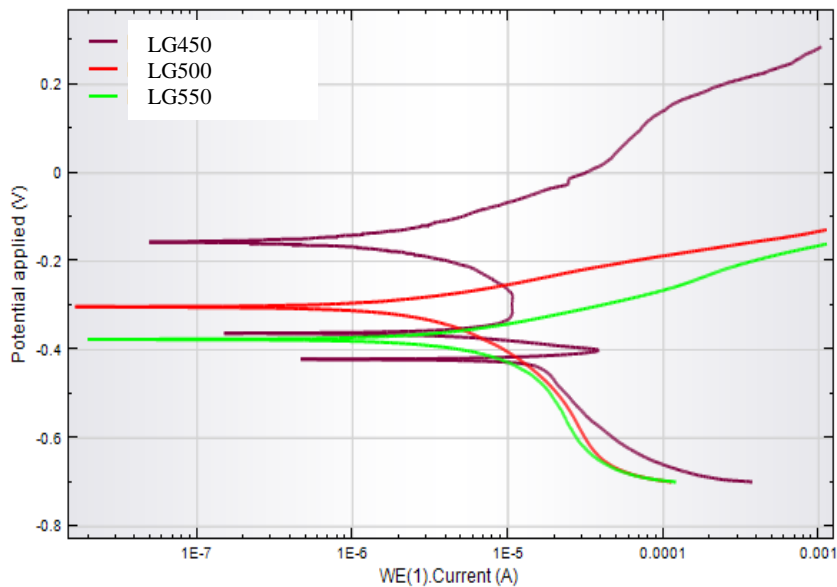


Figura 37- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.

Fonte: Autoria Própria (2017).

Na figura 38, foram plotadas as curvas de todos os tratamentos realizados na menor temperatura, por terem apresentado os melhores resultados na polarização potenciodinâmica, e a curva do aço AISI 304 como recebido. As curvas das amostras nitretadas tiveram semelhanças

entre si, por possuírem FeN, austenita expandida e CrN em contato com a solução salina de 3,5% NaCl. As nitretações realizadas não ocasionaram em um melhor comportamento diante à corrosão em relação ao aço sem tratamento, todavia, o intuito do tratamento é de se obter ganhos nas propriedades tribológicas sem se ter perdas consideradas na resistência à corrosão.

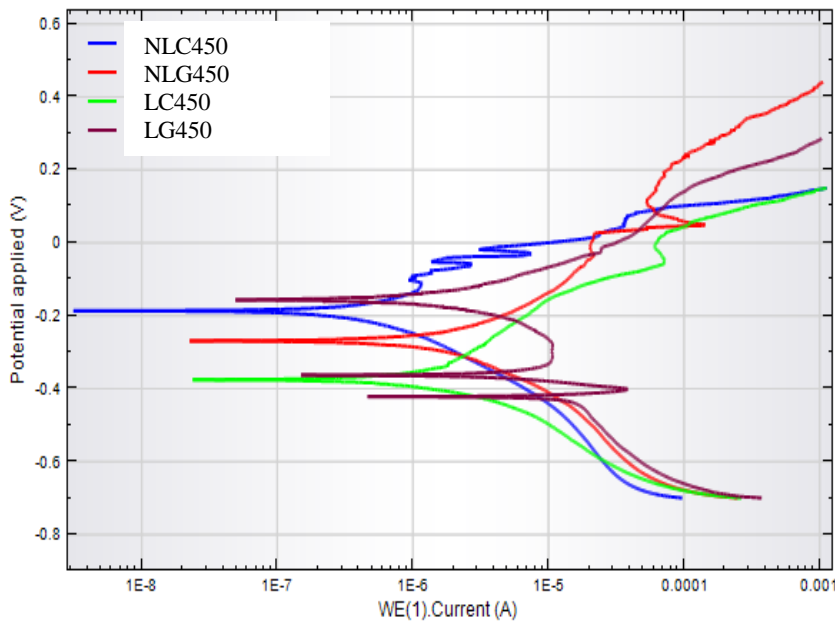
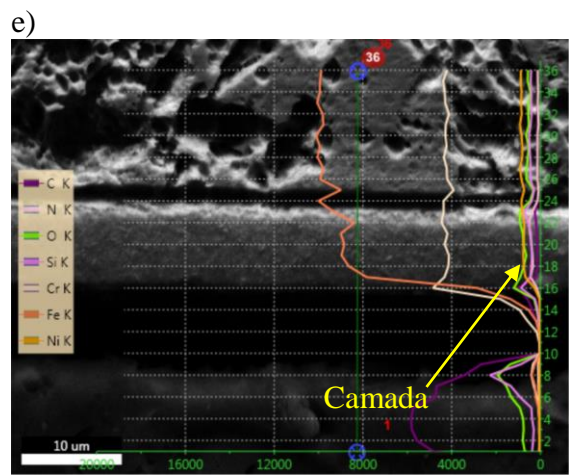
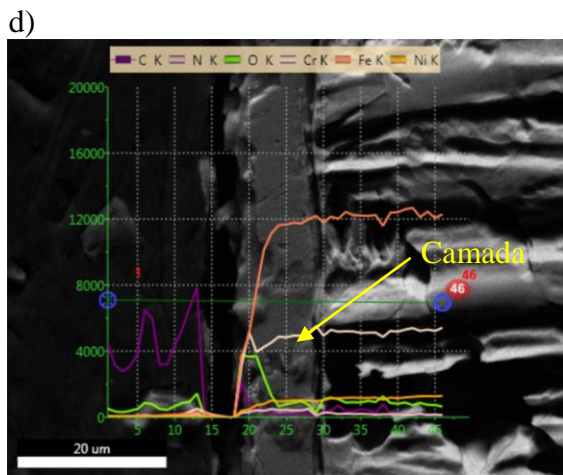
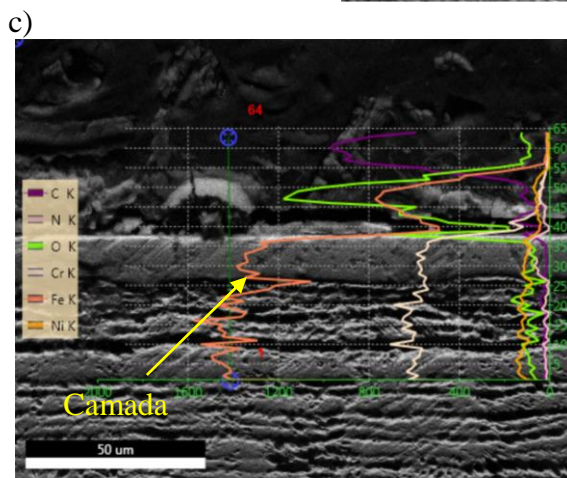
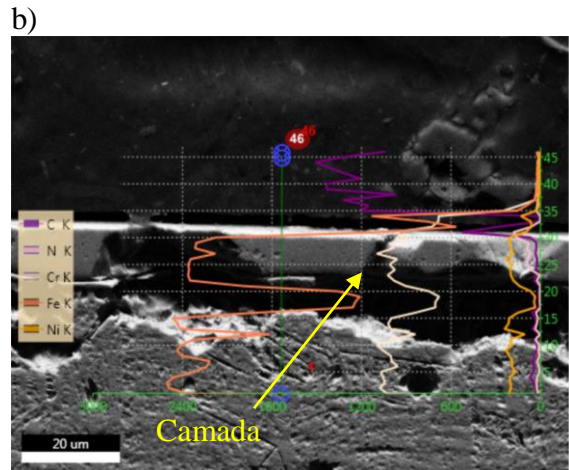
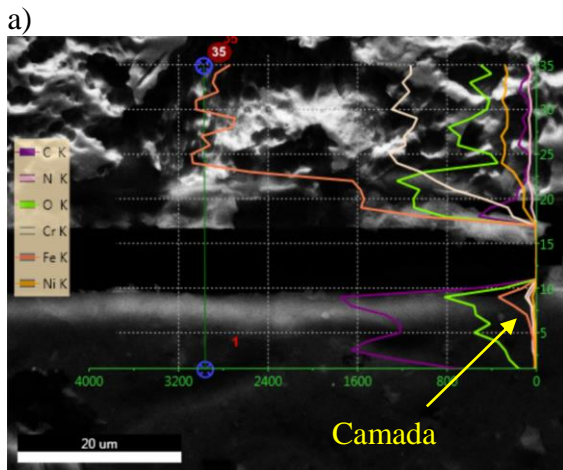


Figura 38- Curvas de Polarização Potenciodinâmica.

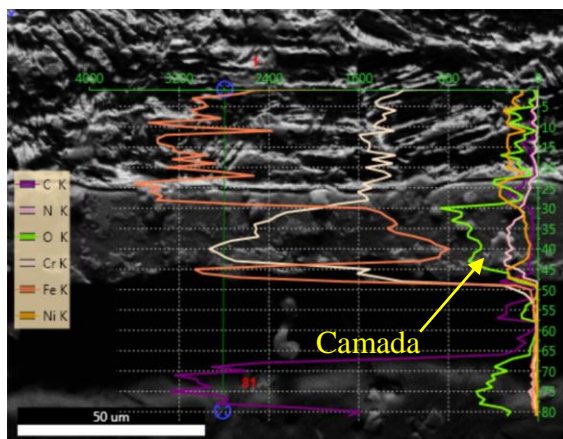
Fonte: Aatoria Própria (2017).

3.3.6 EDS DA SEÇÃO TRASVERSAL

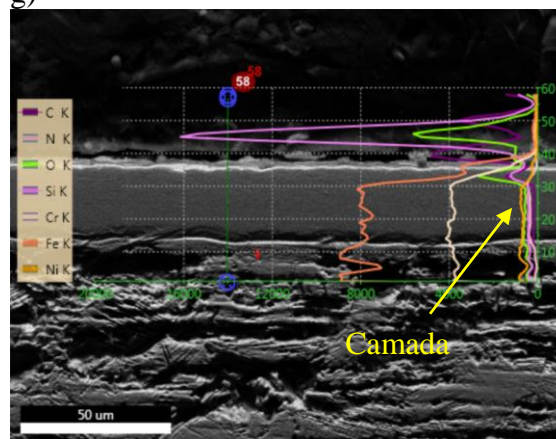
Na figura 48 estão presentes os resultados de EDS da seção transversal. A camada está destacada em todas as imagens, abaixo da camada temos o substrato do aço inoxidável e acima da camada temos a resina de embutimento. Observa-se em todos os testes, que os espectros correspondentes ao nitrogênio vibram com amplitude zero no substrato e na resina de embutimento, podendo-se concluir que não há presença de nitrogênio nesses locais. Já na camada, o espectro tem amplitude de valor positivo em todas as amostras, comprovando a presença de nitrogênio neste local específico (camada), confirmando os resultados do EDS da superfície das amostras.



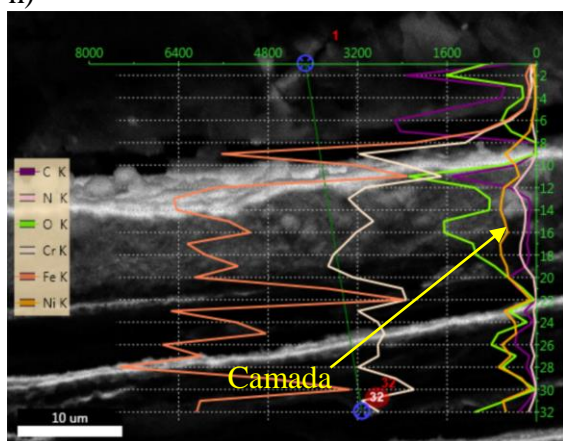
f)



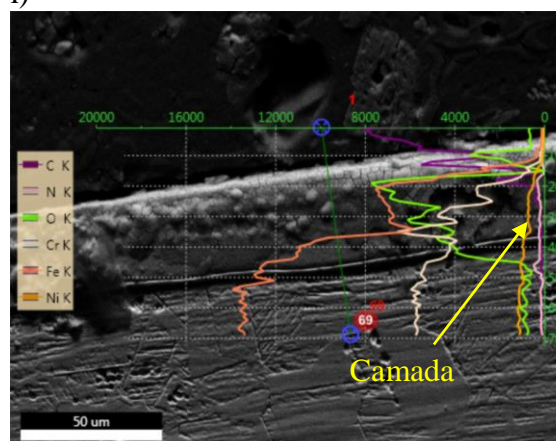
g)



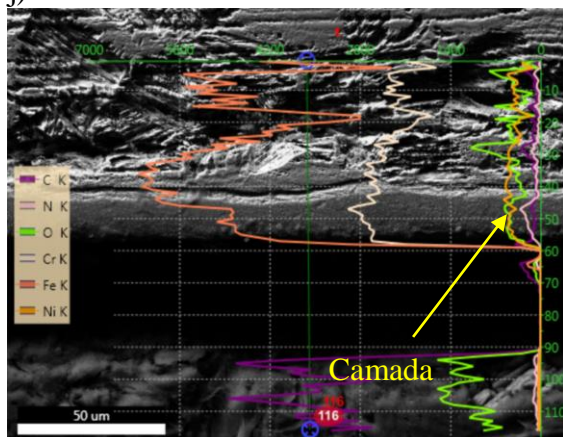
h)



i)



j)



k)

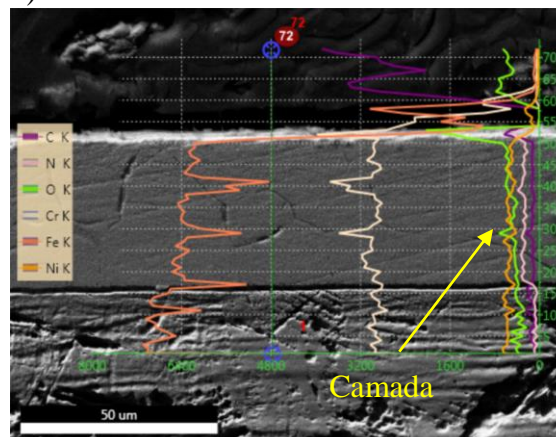


Figura 39: Resultado de EDS da seção transversal das amostras (a) NLC450; (b) NLG450; (c) LG450; (d) NLC500; (e) NLG500; (f) LC500; (g) LG500; (h) NLC550; (i) NLG550 (j) LC550; (k) LG550.

Fonte: Autoria Própria (2017).

3.4 CONCLUSÃO

Com a realização deste trabalho podemos concluir que o aço autêntico é susceptível ao aumento de dureza apenas com a pré-conformação.

Ao realizar os tratamentos observou-se que houve aumento de dureza para amostras tratadas convencionalmente não laminadas, amostras tratadas com gaiola não laminadas, amostras laminadas e tratadas convencionalmente e amostras laminadas e tratadas com gaiola, foi observado que a maximização da dureza ocorreu exatamente nessa ordem. Por conseguinte comprovamos o principal objetivo do trabalho, mostrar que o encruamento nos metais influenciará no tratamento termoquímico, aumentando a taxa de difusão.

As medidas das camadas não seguem um padrão de crescimento, porém as mesmas devem crescer à medida que se cresce a microdureza do material, o resultado não foi obtido devido às condições de corte do material. Porém na medição de microdureza da seção transversal podemos constatar que a camada está presente ao longo de uma espessura considerável. Isso comprova a difusão do nitrogênio no interior do substrato, aumentando a medida que aumenta a temperatura e com a presença da conformação prévia.

As espécimes que foram responsáveis pelo aumento dureza foram comprovadas na camada, e estão presentes com maior intensidade nas amostras previamente conformadas e tratadas com gaiola.

Quando foi averiguado a resistência à corrosão do material após o tratamento o mesmo teve um empobrecimento nesta propriedade, sendo que o aço virgem como recebido foi o material que melhor apresentou resistência à corrosão, foi observado que a laminação prévia e altas temperaturas altas de tratamento causam a queda na resistência à corrosão.

Portanto podemos concluir que para aumento de resistência mecânica e dureza do aço inoxidável austeníticos 304, o melhor tratamento é o que é realizado com gaiola a 550° C, pois foi o material que apresentou maior dureza, porém este é o pior quando se trata de resistência à corrosão. O melhor resultado de resistência a corrosão ocorreu na nitretação com gaiola da amostra não laminada.

Logo, podemos perceber que dependendo da aplicação do material teremos diferentes escolhas de melhor tratamento.

REFERÊNCIAS

Akbari, A., Mohammadzadeh, R., Templier, C., Riviere, J.P. (2010). Effect of the initial microstructure on the plasma nitriding behavior of AISI M2 high. **Surface&Coatings Technology**, 204, 4114–4120.

ALVES JR, Clodomiro. **Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: UFRN, 2001, 109p.

Avelar-Batista, J.C., Spain E., Housden J., Matthews, A., Fuentes, G.G. (2005). Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy and AISI M2 steel substrates using D.C. glow discharges under a triode configuration. **Surface & Coatings Technology**, 200, 1954 – 1961.

Barshilia, H. C., Deepthi, B., Srinivas, G., Rajam, K.S. (2012). Sputter deposited low-friction and tough CrSi₃N₄ nanocomposite coatings on plasma nitrided M2 steel. **Vacuum**, 86, 1118-1125.

COSTA, D.M.P. (2014). Deposição de Nitreto de Titânio: Análise Comparativa das Técnicas Cátodo Oco e Gaiola Catódica. Dissertação de Mestrado, Instituto Federal do Piauí, Teresina.

DE SOUSA, R. R. M. et al. Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N₂/H₂) on the nitrided layers properties. **Vacuum**, v. 86, n. 12, p. 2048-2053, 2012.

FERKEL, Hans et al. RF plasma nitriding of a severely deformed high alloyed steel. **Scripta materialia**, v. 46, n. 9, p. 623-628, 2002.

FERKEL, Hans et al. RF plasma nitriding of severely deformed iron-based alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 348, n. 1, p. 100-110, 2003.

GAVRILJUK, Valentin G. High Nitrogen Steels. Nitrogen in Iron and Steel. **ISIJ international**, v. 36, n. 7, p. 738-745, 1996.

GUY, K.; BUTLER, E. P.; WEST, D. R. F. ϵ and α' martensite formation and reversion in austenitic stainless steels. **Le Journal de Physique Colloques**, v. 43, n. C4, p. C4-575-C4-580, 1982

JI, S. J. et al. The effects of severe surface deformation on plasma nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, n. 1, p. 81-84, 2005.

LI, C. X.; GEORGES, J.; LI, X. Y. Active screen plasma nitriding of austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, v. 18, n. 6, p. 453-457, 2002.

MENTHE, E. et al. Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 133, p. 259-263, 2000.

MONTE, Mariana Zicari Di et al. **O efeito do encruamento em aços inoxidáveis submetidos ao tratamento de nitretação**. 2012.

NAEEM, M. et al. Enhanced surface properties of plain carbon steel using plasma nitriding with austenitic steel cathodic cage. **Materials & Design**, v. 108, p. 745-753, 2016.

Naz, N.Y., Shukrullah, S., Ghaffar, A., Shakir, I., Ullah, S., Sagir, M., Pervaiz, M. (2015). Surface Morphology and Mechanical Strength of AISI M2 Tool Steel Treated in Abnormal Glow Region of Plasma. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 15, 58–64.

Núcleo Inox. (2008) Aços Inoxidáveis: Noções Básicas. Apostila.

PADILHA, A.F., PLAUT, R.L., RIOS, P.R., “Annealing of Cold-worked Austenitic Stainless Steels”, *ISIJ International*, v. 43, n. 2, pp. 135-143, 2003.

ROLIŃSKI, E. Effect of plasma nitriding temperature on surface properties of austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, v. 3, n. 1, p. 35-40, 1987.

SHE, Dingshun et al. The effect of nitriding temperature on hardness and microstructure of die steel pre-treated by ultrasonic cold forging technology. **Materials & design**, v. 49, p. 392-399, 2013.

SILVA, Andre Luiz da Costa E.; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. Edgard Blücher, 2008.

Skonieskil, A.F.O., Lima, E.S., Hirsch, T., Rocha1, S. (2008). Influência da mistura gasosa em processos de nitretação e Nitrocarbonetação a plasma. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 27, 175-182.

SOUSA, R.M.; DE ARAÚJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B.; DE SOUSA, R.S.; BARBOSA, J.C.P.; ALVES JÚNIOR, C. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420; **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, pp. 104 – 109, 2008.

SOUSA, Rômulo Ribeiro Magalhães. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. 2007. 164p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Natal, 2007.

TALONEN, Juho et al. Effect of strain rate on the strain-induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ -martensite transformation and mechanical properties of austenitic stainless steels. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 36, n. 2, p. 421-432, 2005.