



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

NITRETAÇÃO A PLASMA CONVENCIONAL E COM GAIOLA CATÓDICA DO
AÇO INOXIDÁVEL FERRITICO AISI 410S E DO AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENITICO AISI 304: INVESTIGAÇÃO E ANALISE DOS PARÂMETROS DE
TRATAMENTO

Mestrando: Francisco Rafael Campos de Macedo
Orientador (a): Prof. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos
Coorientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Teresina - Piauí
2018

FRANCISCO RAFAEL CAMPOS DE MACEDO

**NITRETAÇÃO A PLASMA CONVENCIONAL E COM GAIOLA CATÓDICA DO
AÇO INOXIDÁVEL FERRITICO AISI 410S E DO AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENITICO AISI 304: INVESTIGAÇÃO E ANALISE DOS PARÂMETROS DE
TRATAMENTO**

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

ORIENTADOR (a): Prof. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos

COORIENTADOR: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Teresina-Piauí

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Divisão de Processos Técnicos

M141n Macedo, Francisco Rafael Campos de.
Nitretação a plasma convencional e com gaiola
catódica do aço inoxidável ferrítico AISI 410S e do aço
inoxidável austenítico AISI 304 : investigação e análise dos
parâmetros de tratamento / Francisco Rafael Campos de
Macedo. – 2018.
82 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do
Piauí, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, 2018.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves
Santos

Coorientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de
Sousa

1. Aço Inoxidável. 2. Nitretação a Plasma. 3.
Engenharia dos Materiais I. Título.

CDD 620.17

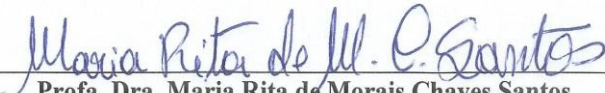
FRANCISCO RAFAEL CAMPOS DE MACEDO

**“NITRETAÇÃO A PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA DO AÇO
INOXIDÁVEL FERRITICO AISI 410S E DO AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENITICO AISI 304: INVESTIGAÇÃO E ANÁLISE DOS PARÂMETROS
DE TRATAMENTO”**

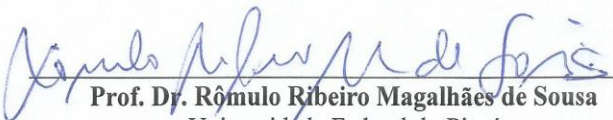
Dissertação submetida à coordenação do curso
de Pós-graduação em Ciência e Engenharia
dos Materiais da Universidade Federal do
Piauí, como requisito para a obtenção do grau
de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 06/07/2018

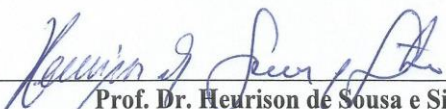
Banca Examinadora:



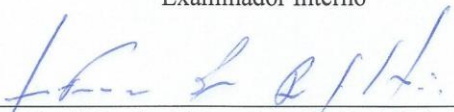
Prof. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos
Universidade Federal do Piauí
Orientadora




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



Prof. Dr. Heurison de Sousa e Silva
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno



Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho
Instituto Federal do Piauí
Examinador Externo



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

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus amados pais, Irene e Ivan, á
minha querida irmã, Raquel, meu afilhado, Ryhan e a minha
amada esposa, Scheylla Thays.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, sempre, por tudo.

A minha amada esposa Scheylla Thays pela paciência, amor, dedicação e por ser sempre a melhor companheira, além de ter contribuído de forma significativa para eu ter chegado até aqui.

Aos meus queridos pais e à minha irmã por toda a ajuda me foi dada quando precisei.

Agradeço a toda minha família, que entendeu os momentos ausentes para a dedicação da pesquisa, em especial à meu orientador e amigos Professor Rômulo Ribeiro, Professora Maria Rita, Marcos Guilherme, Ferdinando Marcos, Franklin, Julio, Luiz e José Weliton pelo exemplo, auxílio, além das preciosas orientações.

Aos professores Dra. Maria Rita e Dr. Rômulo Ribeiro, pelos conhecimentos transmitidos e pela orientação que foi fundamental para o desenvolvimento e concretização deste trabalho. Bem como a todos os professores do PPGCM, em especial ao professor Dr. Bartolomeu Viana.

Agradeço a todos os meus colegas da pós-graduação, pelas trocas de experiência e de conhecimentos.

Aos colegas do LabPlasma (UFPI), pela ajuda na preparação das amostras e tratamentos, bem como pelos momentos de descontração.

Aos secretários e amigos Kelson e Kilson, por sempre se mostrarem solícitos em ajudar.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a elaboração deste trabalho.

A todos, muito obrigada!

RESUMO

A nitretação por plasma vem sendo utilizada nas aplicações industriais e tecnológicas em larga escala por apresentar uma melhora nas propriedades mecânicas, tribológicas, dentre outras. No presente trabalho, estudou-se superfícies do aço inoxidável AISI 304 austenítico e 410S ferrítico, modificadas por tratamento de nitretação a plasma através de diferentes configurações de tratamento como nitretação convencional e nitretação com gaiola catódica utilizando a mesma temperatura de 450°C, com o objetivo de obter uma otimização da superfície para aplicações tecnológicas, avaliando de forma geral qual o tratamento mostrou melhores resultados sob o substrato. As amostras foram caracterizadas através das técnicas de ensaios de Microdureza Vickers e pelas técnicas de caracterização de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X (EDS), Difração de Raios-X (DRX), além de uma análise macroscópica. Desta forma, puderam-se avaliar propriedades do tratamento como topografia, presença de elementos intersticiais, dureza, homogeneidade, uniformidade e espessura da camada nitretada. Observou-se que todas as amostras expostas a nitretação foram modificadas em relação à amostra padrão (sem tratamento), logo, apresentando aumento consideráveis de microdureza e comprovação de espécies e elementos depositados na superfície do aço, presença de Fe_3N e Fe_4N constatadas tanto por DRX. As medidas das espessuras de camadas seguem um padrão de crescimento, as mesmas crescem à medida que aumenta a temperatura de tratamento e favorecendo implicando no aumento da microdureza do material.

Palavras-Chaves: Nitretação a plasma, Gaiola catódica, Aço inoxidável.

ABSTRACT

Plasma nitriding has been used in industrial and technological applications on a large scale because it shows an improvement in the mechanical and tribological properties, among others. In the present work, stainless steel surfaces of austenitic AISI 304 and ferritic 410S were studied, modified by treatment of plasma nitriding through different treatment configurations such as conventional nitriding and cathodic cage nitriding using the same temperature of 450 °C, objective of obtaining a surface optimization for technological applications, generally evaluating which treatment showed better results under the substrate. The samples were characterized by Vickers Microhardness tests and Optical Microscopy (MO), Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques, X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction (DRX), in addition to a macroscopic analysis. In this way, it was possible to evaluate treatment properties such as topography, presence of interstitial elements, hardness, homogeneity, uniformity and thickness of the nitrided layer. It was observed that all the samples exposed to nitriding were modified in relation to the standard sample (without treatment), thus presenting considerable increases in microhardness and verification of species and elements deposited on the steel surface, presence of Fe₃N and Fe₄N detected by both XRD. The measurements of the layer thicknesses follow a pattern of growth, they grow as the treatment temperature increases and favoring implying in increasing the microhardness of the material.

Keywords: Plasma nitration, Cathode cage, Stainless steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico indicativo de passividade do aço-cromo.	18
Figura 2 – Micrografia do aço ferrítico 410S.	19
Figura 3 – Micrografia do aço austenítico 304.	21
Figura 4 - Representação esquemática da correspondência entre as redes CFC e TCC.	22
Figura 5 - Modelo simplificado da transformação martensítica.	23
Figura 6 - Esquema simplificado de dispositivo para nitretação a plasma.	25
Figura 7 – Curva característica da densidade de corrente-voltagem aplicada entre dois eletrodos	27
Figura 8 - Diagrama das reações que ocorrem durante a nitretação a plasma	29
Figura 9 - Arranjo do conjunto gaiola catódica-amostra dentro do reator de nitretação.	35
Figura 10 – Amostras antes do tratamento: a) aço AISI 410S; b) aço AISI 304.	40
Figura 11 - Resultado das análises de microdureza nas superfícies das amostras sem tratamento: amostra a) AISI 304 sem tratamento; b) AISI 410S sem tratamento.	48
Figura 12 - Gráfico: a) amostra do aço 410S nitretada com gaiola catódica (NGC); b) amostra do aço 410S nitretada convencional (NC); c) amostra do aço 304 nitretada com gaiola catódica (NGC); d) amostra do aço 304 nitretada convencional (NC).	49
Figura 13 - Microscopia Óptica (MO) da amostra a) AISI 304 NGC sua média das medidas de espessura de camada é de 68,43 μm ; b) AISI 304 NC a média é de 62,77 μm ; c) AISI 410S NGC a média é de 39,43 μm ; d) AISI 410S NC a média é de 17,63 μm	51
Figura 14- Micrografias por MEV das amostras a) aço AISI 304 sem tratamento, ampliada 5 μm ; b) aço AISI 410S sem tratamento, ampliada μm ; c) aço AISI 304 após NC a 450°C, amplitude 5 μm ; d) aço AISI 304 após NGC a 450°C, amplitude 5 μm ; e) aço AISI 410S após NC a 450°C, amplitude 5 μm ; f) aço AISI 410S após NGC a 450°C, amplitude 5 μm	53

Figura 15 - Resultado de EDS para as amostras: a) aço AISI 304 sem tratamento de nitretação a plasma; b) aço AISI 410S sem tratamento de nitretação a plasma.	56
Figura 16 - Resultado de EDS para amostras de aço AISI 304 e 410S tratado por nitretação a plasma com 4 h, onde: a) imagem de MEV com os pontos para análise do percentual químico aço AISI 304 NGC; b) imagem de MEV com os pontos para análise dos percentuais químicos aço AISI 304 NC; c) imagem de MEV com os pontos para análise dos percentuais químicos aço AISI 410S NGC e d) imagem de MEV com os pontos para análise dos percentuais químicos aço AISI 410S NC.	57
Figura 17 - Padrão de DRX para amostras: a) aço AISI 304, e b) aço AISI 410S sem tratamento de nitretação a plasma (ST).	60
Figura 18 - Padrões de DRX para as amostras nitretadas: a) Difrátogramas de raios-X das amostras ST, NC e NGC do aço 304, b) Difrátogramas de raio-X das amostras ST, NC e NGC do aço 410S.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 410S (% em massa).....	38
Tabela 2- Composição química do aço AISI 304 (% em massa).....	39
Tabela 3- Parâmetros de pré-sputtering utilizados para o tratamento de nitretação a plasma realizado em amostras de aço AISI 410S e 304.	42
Tabela 4 - Parâmetros de tratamento para nitretação em gaiola catódica e convencional do aço AISI 410S e 304..	43
Tabela 5- Medidas de microdureza vickers.....	50
Tabela 6- Media das medidas de espessura de camada das amostras NC e NGC.....	52
Tabela 7 - Porcentagem dos elementos em peso atômico (EDS de superfície)... ..	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

° = Graus

°C = Grau Celsius

A = Ampéres

Å = Ângstron

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI = American Iron and Steel Institute

NC = Nitretação Convencional

NGC = Nitretação com Gaiola Catódica

ST - Sem tratamento de nitretação a plasma

ASTM = American Society for Testing and Material

Cr = Cromo

d.c = Corrente contínua

DIN = Deutsches Institut für Normung - German Institute for Standardization

DRX = Difração de raios-X

e⁻ = Elétron

EDS = Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

Fe = Ferro

G⁺ = Íon

G⁰ = Átomo ou molécula do gás no estado fundamental

gf = Grama-força

H = Hidrogênio

h = Hora

HRC = Dureza Rockel C

HV = Microdureza Vickers

Hz = Unidade de medida de frequência

ICSD = Inorganic Crystal Structure Database

mBar = Milibar

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

min = Minuto

mm = Milímetro

Mn = Manganês

N = Nitrogênio

NBR = Norma Brasileira

O1 – Aço classificado segundo norma americana como aço temperado em óleo

PDF = Powder Diffraction File

sccm = Centímetros cúbicos por minuto

Si = Silício

torr = Unidade de medida de pressão

V = Vanádio ou voltagem

W = Tungstênio ou unidade de potência Watt

γ' = gama linha

θ = Theta

μm = Micrometro

ε = epsilon

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 AÇO INOXIDÁVEIS	18
2.2 AÇO INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS	19
2.3 AÇO INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	20
2.3.1 Trabalho a frio nos aços inoxidáveis.....	21
2.4 NITRETAÇÃO A PLASMA.....	23
2.4.1 O processo de Nitretação a Plasma	24
2.4.2 Formação das espécies ativas no plasma N ₂ /H ₂	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 APARATO EXPERIMENTAL	34
3.2 REATOR DE NITRETAÇÃO A PLASMA.....	35
3.2.1 Câmara de vácuo e sistema de vácuo	35
3.2.2 Sistema de alimentação de gases.....	36
3.2.3 Fonte.....	36
3.2.4 Painel de operação.....	36
3.3 NITRETAÇÃO A PLASMA.....	36
3.3.1 Nitretação convencional.....	37
3.3.2 Nitretação a plasma em gaiola catódica	37
3.4 MATERIAL.....	38
3.4.1 Preparação das amostras.....	39
3.4.2 Gaiolas catódicas.....	41
3.5 PROCESSO DE NITRETAÇÃO A PLASMA.....	42

3.6	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	43
3.6.1	Ensaio de Microdureza	44
3.6.2	Microscopia Óptica	44
3.6.3	Difração de Raios-X (DRX).....	45
3.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDS)	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1.	MICRODUREZA	48
4.2	MICROSCOPIA ÓPTICA	51
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	54
4.4	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).....	54
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	60
5	CONCLUSÃO.....	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis surgiram no início do século XX para dar solução a um problema: objetos de ferro e aço não eram suficientemente resistentes à corrosão. Passado um século de sua descoberta, devido a sua excelente resistência à corrosão, esses aços são largamente empregados em aplicações como: indústrias químicas e petroquímicas, indústrias de alimentos, na medicina, na fabricação de bens duráveis, de instrumentos de precisão, de peças de cutelaria e em muitas outras aplicações (PADILHA e GUEDES, 2004).

Quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, os aços inoxidáveis ferríticos fornecem aproximadamente a mesma resistência à corrosão, porém possuem mais baixa ductilidade, tenacidade e soldabilidade (ASM HANDBOOK, Surface Engineering, 1994). Podem ser usados em uma grande variedade de aplicações quando a resistência à corrosão por pites e/ou resistência à corrosão sob-tensão é mais requerida do que resistência mecânica. Outra grande vantagem dos aços inoxidáveis ferríticos é a ausência de níquel em sua composição, visto que o níquel é um dos elementos de liga mais caros, o que eleva consideravelmente os custos dos aços inoxidáveis austeníticos em comparação com os aços ferríticos, sendo esta uma grande motivação para a substituição total ou parcial de aços inoxidáveis austeníticos por ferríticos, desde que sejam atendidos critérios de propriedades mecânicas (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

O tratamento superficial 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 modificação de superfície nos aços tem sido uma técnica comumente usada para obter melhorias da resistência ao desgaste em diferentes tipos de ligas e aços (Rosales, et al., 2013). Existem tratamentos térmicos e termoquímicos que realizam essa modificação e aumentam essa resistência ao desgaste de materiais como: têmpera, nitretação, carbonetação, cementação e boretação (Sun, et al., 2018; Haftlang, Habibolahzadeh e Sohi, 2014; Yildiz e Alsaran, 2010; Riazi, et al., 2017; Zhao, et al., 2017; Chen, et al., 2015; Shan, et al., 2012; Pouraliakbar, et al., 2015).

Dentre essas diferentes tecnologias de processamento de superfície, a nitretação a plasma ou nitretação iônica tem sido amplamente utilizada para modificar a superfície metálica (Zhu, et al., 2018; Balla, et al., 2014; Silva, et al., 2010; Samanta, et al., 2018; Hosseini e Ahmadi, 2013; Jin, Duan e Li, 2017; Xiu, Li e Han, 2008; Zhu, et al., 2016).

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 presente trabalho tem como principal objetivo avaliar as influências dos tratamentos de nitretação por plasma sobre aço inoxidável ferrítico AISI 410S e o aço austenítico AISI 304, quanto a sua influência com a utilização da gaiola catódica e convencional.

Utilizaram-se amostras de aço inoxidável ferrítico e austenítico. Após esta etapa as amostras foram preparadas para serem submetidas aos ensaios termoquímicos de nitretação por plasma, com uso de duas técnicas, Nitretação Convencional (NC) e Nitretação por Gaiola Catódica (NGC). Como os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos já são utilizados em grande escala pela indústria, consideramos importante verificar as influências desses tratamentos sobre sua superfície. O aumento do potencial de corrosão e uma menor densidade de corrente passiva podem contribuir para um melhor desempenho e, sobretudo uma maior vida útil desses aços tratados em comparação às não tratadas.

Elencando outras vantagens do processo de 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).

Neste trabalho, foi realizado nitretação em substratos de aço AISI 410S e aço AISI 304 utilizando a técnica de nitretação por plasma em gaiola catódica, com o objetivo de analisar a influência dos parâmetros de tratamento, tais como, tipo de material da gaiola, atmosfera de

tratamento, nitretação das superfícies dos substratos em termos de estrutura, morfologia e dureza.

As superfícies dos substratos nitretados, foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de analisar a uniformidade e regularidade da camada nitretada, a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi utilizada para determinar a composição química da camada, a difração de raios-X (DRX) foi utilizada para evidenciar todas as fases formadas e, também, foram realizados ensaios de microdureza Vickers a fim de mostrar o aumento da dureza superficial das amostras tratadas.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

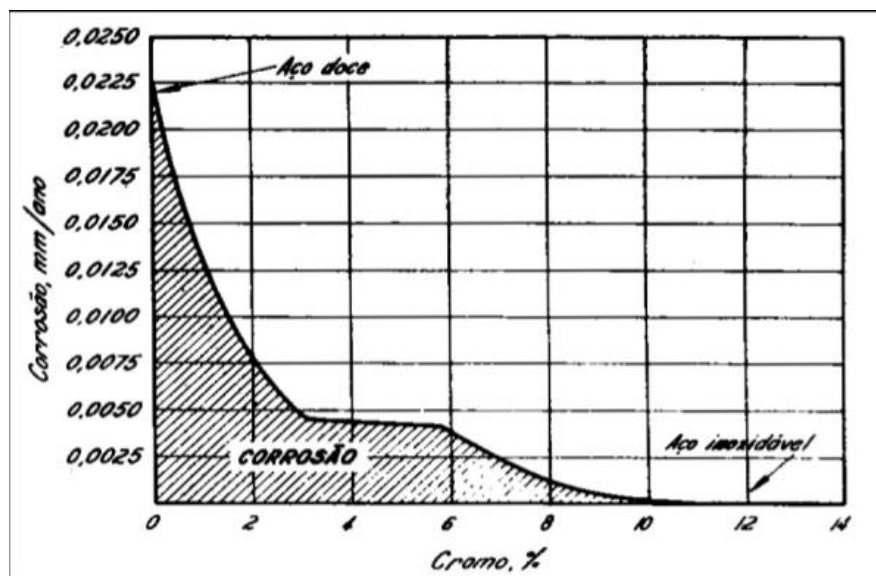
Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais conceitos para se entender a utilização da nitretação a plasma como técnica de modificação da superfície dos aços AISI 410S e 304 para aplicação em processo de produção. Será visto a diferenciação e modificação dos diferentes materiais e suas modificações com a utilização da técnica de nitretação a plasma convencional e com a utilização da gaiola catódica. Uma breve apresentação sobre os aços AISI 410S e 304 será mostrada, bem como alguns tratamentos térmicos e termoquímicos utilizados na indústria que podem aumentar a vida útil do mesmo utilizado na indústria, com ênfase no processo de nitretação a plasma.

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Proteção contra corrosão é um estudo que vem sendo constantemente desenvolvido, pois a corrosão de um material metálico é 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 claramente que ao passar de um teor de Cromo de 10% teremos um aço com alta atividade anticorrosiva (Chiaverini, 2005).

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



Fonte: Chiaverini (2005).

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

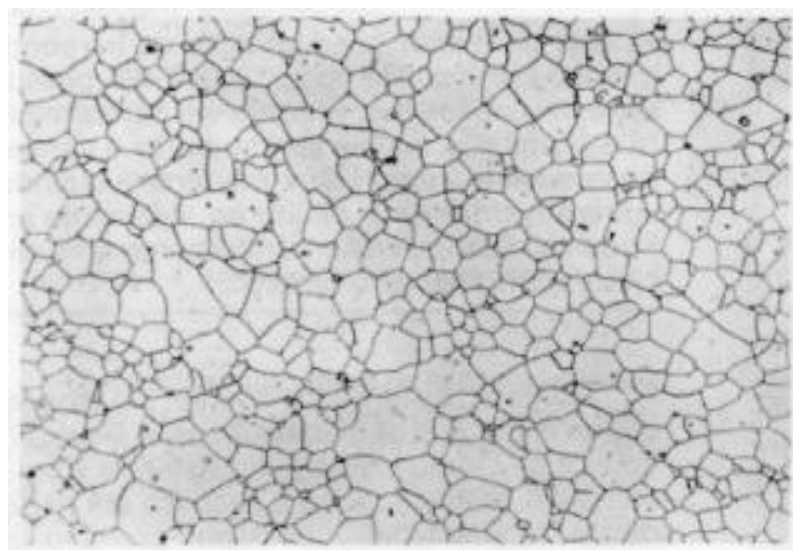
redução de diversos outros elementos como carbono, nitrogênio, molibdênio e outros (Silva, 2008).

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 AÇO INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

De acordo com sua nomenclatura e como já mencionado, este aço tem como sua predominante baixa ductilidade, tenacidade e soldabilidade. O aço inoxidável ferrítico é o mais comum entre os aços inoxidáveis, são caracterizados por ter melhor resistência a corrosão sob tensão que são mais requeridas do que resistência mecânica. A figura 2 apresenta uma metalografia de um aço ferrítico 410S onde mostra a distribuição de grãos equiaxiais de austenita (Silva, 2008).

Figura 2 – Micrografia do aço ferrítico 410S.



Fonte: Aço inoxidável ferrítico ABNT (2010).

Os aços inoxidáveis ferríticos são designados desta forma devido à sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) que é a mesma do ferro à temperatura ambiente. Esta classe de aços apresenta altos teores de elementos estabilizadores da ferrita, contendo teores entre 10,5 % e 30 % em peso de cromo, com pequena quantidade de outros elementos de liga.

São ligas ferromagnéticas que não são endurecidas por tratamento térmico de têmpera, devido aos elementos estabilizadores da fase alfa que elimina totalmente a faixa austenítica (CHIAVERINI, 1988). Suas principais características são a elevada resistência: à oxidação, à corrosão atmosférica e à corrosão sob tensão principalmente em meios clorados, sendo normalmente de baixo custo em comparação aos demais aços inoxidáveis (POTGIETER & CORTIE, 1991).

Como esses aços não são endurecíveis, o tratamento térmico usual é um recozimento para alívio das tensões originadas na conformação a frio e para a obtenção da máxima ductilidade. Sua aparência microscópica é de uma matriz ferrítica com precipitados ao longo dos contornos de grãos (CHIAVERINI, 1988).

Os aços ferríticos apresentam facilidade de conformação (dobrados, cortados, etc.), alta resistência mecânica com trabalho a frio, são geralmente soldáveis e adequados para temperaturas moderadamente elevadas (ZHANG et al., 2012). O aço inox ferríticos pode ser obtido na forma de chapa, folha ou em barra. Sua principal aplicação está na indústria automobilística, no sistema de escapamento e exaustão de gases.

2.3 AÇO INOXIDÁVEIS AUSTENITICOS

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 à deformação a quente. A figura 3 apresenta uma metalografia de um aço austenítico 304 onde mostra a distribuição de grãos equiaxiais de austenita (Silva, 2008).

Figura 3 – Micrografia do aço austenítico 304.



Fonte: Sabará, (2013).

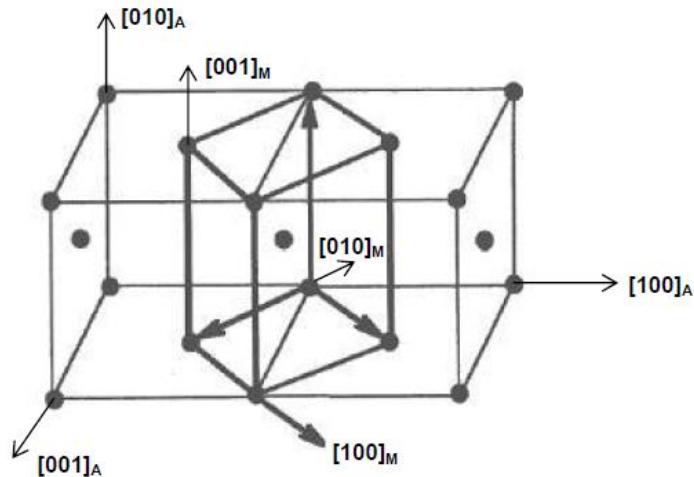
2.3.1 Trabalho a frio nos aços inoxidáveis

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 austeníticos 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

crystalina cúbica de faces centradas (CFC) da austenita na tetragonal de corpo centrado (TCC) ou cúbica de corpo centrado (CCC) da martensita. A figura 4 mostra as redes CFC e TCC (Bain et al, 1924 apud Santos,2008).

Figura 4 – Representação esquemática da correspondência entre as redes CFC e TCC.



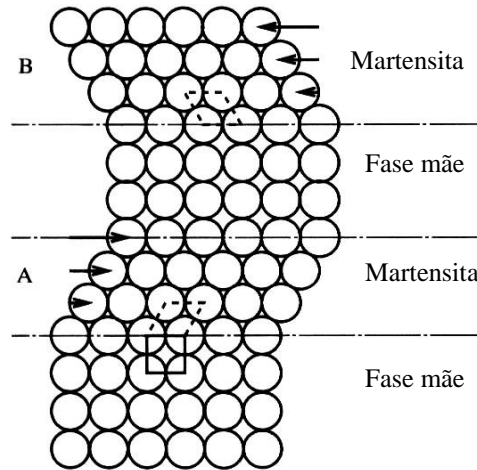
Fonte: Bhadeshia (2011).

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 5 mostra um modelo simplificado da transformação martensítica, onde a fase mãe é a austenita que irá dá 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 5 – Modelo simplificado da transformação martensítica.



Fonte: Morris et al (1986).

2.4 NITRETAÇÃO A PLASMA

Dentre as diferentes tecnologias de processamento de superfície, a nitretação a plasma ou nitretação iônica tem sido amplamente utilizada para modificar a superfície metálica (ZHU et al., 2018; SAMANTA et al., 2018; BALLA et al., 2017; JIN, DUAN e LI, 2017; ZHU et al., 2016; HOSSEINI e AHMADI, 2013; SILVA et al., 2010; XIU, LI e HAN, 2008;).

Em geral a nitretação a plasma produz sobre a superfície do material tratado uma camada, conhecida como camada nitretada, composta por duas regiões. A mais externa é a camada branca ou de compostos. Logo abaixo se encontra a camada de difusão. Na camada de difusão o nitrogênio se encontra na forma intersticial e/ou na forma de precipitados de nitretos de ferro ou de elementos de liga. Esta camada é caracterizada pelo perfil de composição do

elemento nitrogênio ao longo da profundidade da mesma (REIS, MALISKA e BORGES, 2008).

De acordo com Fun et al. (2010) e Pouraliakbar et al. (2015), nitretos de metais de transição são comumente usados em aplicações tribológicas para melhorar a vida mecânica dos componentes devido à sua maior dureza e ponto de fusão, excelente resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e boa resistência à corrosão.

2.4.1 O processo de Nitretação a Plasma

O processo conhecido como nitretação iônica (ion-nitriding), nitretação em descarga luminosa (glow discharge nitriding) ou nitretação por plasma (plasma nitriding), foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial (ALVES Jr., 2001).

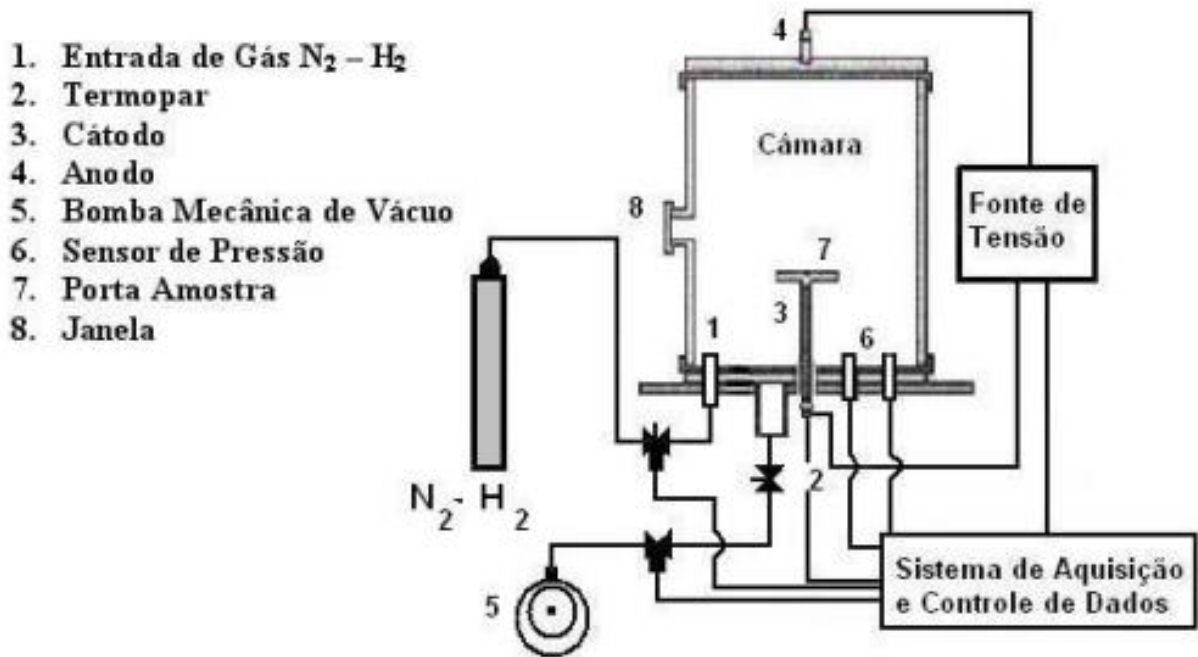
A técnica de nitretação a plasma consiste na aplicação de um alto potencial catódico em um ambiente contendo gás nitrogênio a baixa pressão para produzir plasma e este reagir com a superfície de componentes metálicos. Íons e as espécies neutras ativas são formadas e interferem na superfície de aços e ferros fundidos resultando na formação de camadas de nitreto e compostos metálicos que se difundem na superfície do material aumentando a dureza, a resistência ao desgaste e melhorando as propriedades tribológicas dos componentes. (SAMANTA et al., 2018; LU et al, 2017; SYKORA e ZETEK, 2015; ROUSSEAU et al., 2015; WUANG et al., 2014; NISHIMOTO et al., 2011; ALVES et al, 2006; ALVES Jr., SILVA e MARTINELLI, 2001).

O termo "plasma" também referido como "descarga elétrica", "descarga gasosa" ou "descarga luminescente" se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. O plasma é

eletricamente neutro, sendo que qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio (ALVES Jr, 2001).

Na Figura 6, ilustra-se um esquema do equipamento utilizado para a realização do processo de nitretação a plasma.

Figura 6 - Esquema simplificado de dispositivo para nitretação a plasma.



Fonte: MANFRINATO (2006).

Observa-se que este sistema é composto basicamente por: reator (câmara), fonte de tensão, misturador e controlador de fluxo dos gases (algumas vezes citado como fluxímetro) e o sistema de vácuo. O sistema ainda consta com instrumentos de medição de temperatura, pressão, corrente e tensão para aquisição e controle dos dados dos processos.

É dentro do reator que a descarga elétrica ocorre. Em seu interior se encontra o porta amostra que atua como o catodo, e a própria câmara atua como anodo. O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de 10^{-2} Torr de pressão e ser interligado com o sistema para controlar a vazão dos gases introduzidos para tratamento. A bomba de vácuo do sistema também é responsável pela retirada de impurezas que se desprendem das paredes internas do

reator e se misturam com os gases insuflados. A fonte de potência possui uma saída d.c. com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500 V e uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300 e 600 °C. (ALVES Jr, 2001; ARAÚJO, 2015).

De acordo com Sykora e Zetek (2015) e Alves Jr. (2001), para iniciar o processo, um vácuo de aproximadamente 10^{-2} Torr deve ser produzido no reator. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, entre 400 e 1200 V e então, introduz-se o gás nitretante (tipicamente uma mistura de N_2/H_2) no reator até atingir a pressão de trabalho (1-20 Torr).

O argônio também é usado nos estágios iniciais como um gás de pulverização de plasma para a limpeza da superfície do substrato a ser nitretado. Isso ocorre porque o argônio é um gás mais pesado do que o nitrogênio ou o hidrogênio e, portanto, quando os íons são acelerados, suas energias cinéticas são maiores, o que melhora a limpeza ao colidir com o substrato (BERNAL, 2006).

Os valores de voltagem, corrente e pressão devem ser ajustados até se atingir a área de descarga anômala, que é a região propícia para a nitretação, como pode ser visualizado na Figura 7 (RIOFANO, 2002). Desta forma, a descarga luminosa com alta ionização (plasma) cobrirá uniformemente a superfície do componente a ser nitretado (SYKORA e ZETECK, 2015).

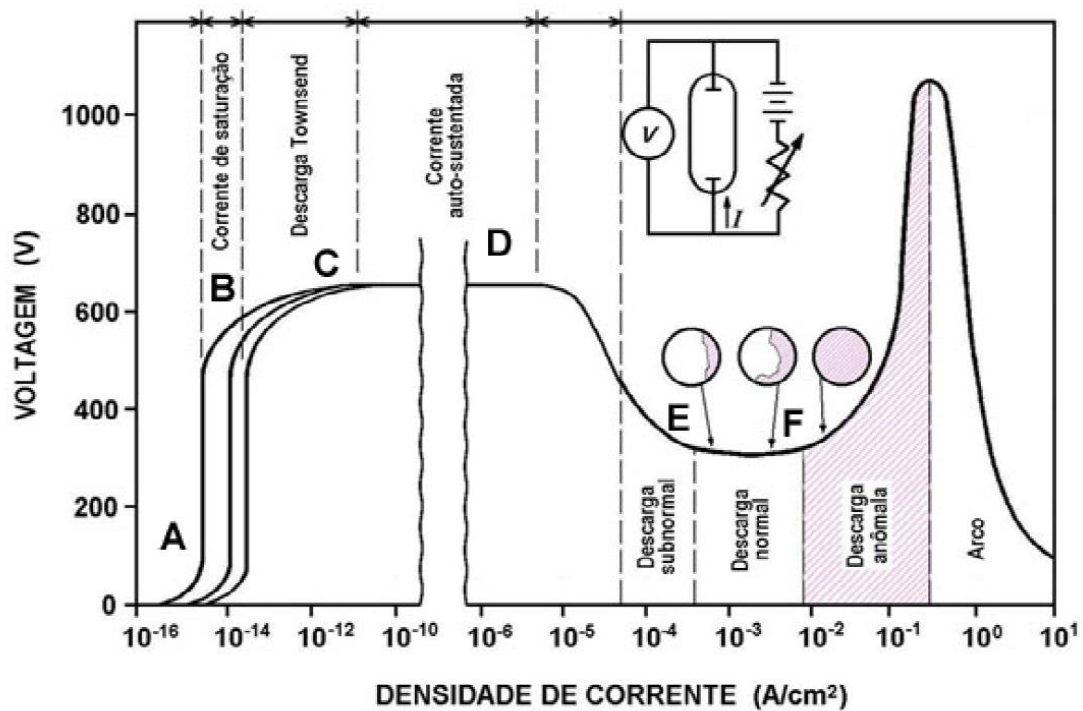
Segundo Manfrinato (2006), o gás deve possuir boa condutividade elétrica, pois a descarga luminescente ocorre quando as moléculas deste gás são ionizadas pelas colisões com os elétrons que vão do catodo (peça a ser tratada) para o anodo (paredes do reator). Os elétrons e os íons produzidos são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e

produzindo assim, mais íons e elétrons. De acordo com Alves Jr (2001), isso ocorre através da combinação apresentada na Equação 1.



Onde G^0 é o átomo deste gás ou molécula do gás no estado fundamental e G^+ representa um íon deste gás.

Figura 7 - Curva característica da densidade de corrente-voltagem aplicada entre dois eletrodos.



Fonte: RIOFANO (2002).

Para pressões baixas a descarga luminosa possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade que é característico do material do catodo (geralmente porta amostra de aço

inoxidável) e do gás. À medida que se aumenta a pressão, este brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do catodo (ALVES Jr., 2001).

Os íons deste plasma estão sendo acelerados para a superfície do catodo onde diversos efeitos ocorrem, dentre eles o aquecimento da peça devido ao bombardeamento pelos íons (SYKORA e ZETEK, 2015; MANFRINATO, 2006). O bombardeamento de íons e átomos energizados na superfície do material é denominado de *sputtering* (SMENTKOWSKI, 2000). E para que haja a ocorrência do *sputtering* é necessário que os íons e átomos tenham energia maior ou igual à energia de ligação dos átomos da superfície que será tratada.

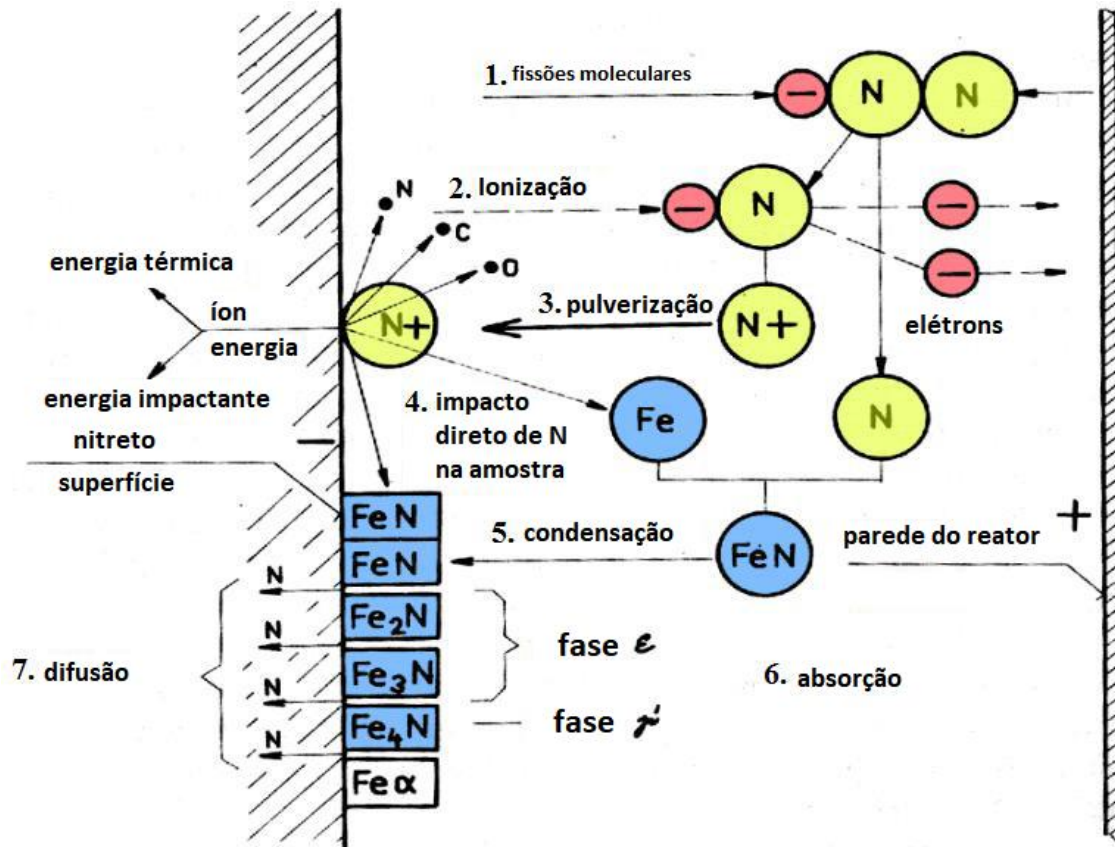
A temperatura da peça é então controlada pela corrente até o valor desejado. A partir daí é contado o tempo de duração do processo. Após este tempo, a fonte é desligada e a peça é deixada resfriar naturalmente (ARAÚJO, 2015).

2.4.2 Formação das espécies ativas no plasma N₂/H₂

As espécies ativas num plasma são formadas principalmente pela colisão entre os elétrons energéticos e as moléculas ou átomos do plasma (CHAPMAN, 1980). A Figura 8 apresenta um diagrama das reações que ocorrem durante o processo de nitretação a plasma, devido a essa colisão, que provoca reações como ionização, relaxamento ou emissão e dissociação, discutidos mais adiante.

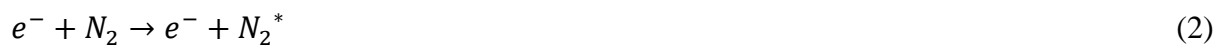
No plasma, os elétrons acelerados colidem com as partículas de nitrogênio. Em baixas energias, essas colisões são elásticas. Porém, à medida que a energia do elétron vai aumentando, como na região da descarga brilhante do plasma, as colisões tornam-se inelásticas. Essas colisões inelásticas com as moléculas de gás ou átomos resultam na sua excitação (BERNAL, 2006).

Figura 8 – Diagrama das reações que ocorrem durante a nitretação a plasma.



Fonte: Modificado de SYKORA e ZETEK (2015).

Durante a excitação, se a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização, poderá haver as seguintes excitações (Alves, 2001):



Onde * representa os estados excitados.

Quando a molécula é excitada, esta pode, espontaneamente, experimentar um dos seguintes processos: (1) ionização, (2) relaxamento ou emissão e a (3) dissociação. Esses fenômenos são os que explicam como um plasma pode melhorar o processo de nitretação a partir dos impactos entre elétrons e as moléculas de gás para criar íons e radicais livres, e para um meio nitretante com uma mistura de gases N_2/H_2 , essas reações mais frequentes determinadas pelas colisões elétrons-moléculas, são demonstradas a partir das equações de número 5 à 13 (CHAPMAN, 1980; ALVES, 2001; ARAÚJO, 2015).

Na ionização, os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons:



O relaxamento ou emissão ocorre após a excitação das espécies, onde haverá o decaimento dos elétrons para níveis menos energéticos, resultando na emissão de fótons ($h\nu$):



Na dissociação, dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de átomos neutros, excitados ou ionizados. Para o caso particular do nitrogênio, tem-se:





De acordo com Bernal (2006), a queda de tensão ocorre no que é chamado de bainha de plasma, que é uma área de carga positiva onde os íons são acelerados em direção a o cátodo e têm as suas mais altas energias cinéticas, como pode ser visualizado na Figura 8. Durante a nitretação a plasma, ocorrerão três reações na superfície do material tratado. Na primeira reação, o ferro e outros contaminantes são removidos da superfície trabalhada por uma ação conhecida como pulverização (*sputtering*) ou por uma reação redutora com hidrogênio. O impacto de íons de hidrogênio ou argônio bombardeando a superfície de trabalho retira o contaminante que será extraído pelo sistema de vácuo. A remoção destes contaminantes permite a difusão de nitrogênio na superfície.

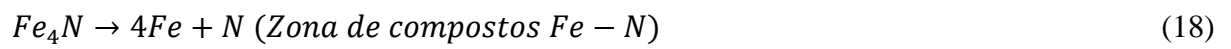
Por ser um elemento intersticial, o nitrogênio se difunde através dos interstícios da rede cristalina do ferro (REED-HILL, ABBASCHIAN e ABBASCHIAN, 2008), já que, para Callister (2017), sob uma perspectiva atômica, a difusão é tão somente a migração em etapas dos átomos de um sítio para outro sítio do retículo cristalino, ou, é o fenômeno de transporte de material através do movimento dos átomos.

Durante a segunda reação, como resultado do impacto dos átomos de íons pulverizados, inicia a formação de nitretos de ferro na superfície da peça.



Durante a terceira reação, uma ruptura do FeN começa sob a contínua pulverização do plasma. Este causa a instabilidade do FeN que começa a quebrar na e fase ϵ seguida pela fase

γ' e forma uma zona de compostos de Fe-N. Este processo é mostrado na Figura 8 e explicado pelas equações (15 – 18).



CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será apresentado o material de objeto de estudo, assim como o dispositivo utilizado para realizar o tratamento de nitretação a plasma, a metodologia para a preparação das amostras e os ensaios de caracterização realizados.

3.1 APARATO EXPERIMENTAL

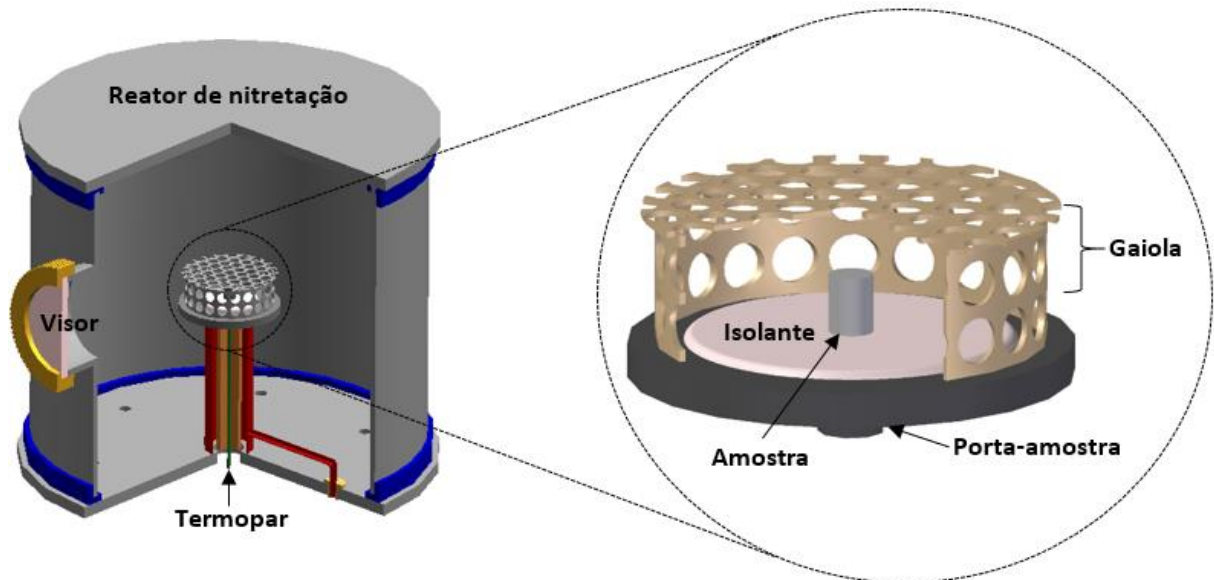
Para a realização deste tratamento, o sistema utilizado para a nitretação consiste em um reator (câmara de vácuo), tendo como periféricos um conjunto de sensores eletrônicos, um sistema de alimentação de gases e uma fonte de tensão. Este equipamento pertence ao Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) lotado no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

A fonte possui como voltagem máxima 800 V e corrente máxima 2 A. A amostra é colocada sobre um disco de alumina que, por ser isolante, impede que a mesma seja polarizada. Em seguida a gaiola é posicionada, envolvendo as amostras, de forma concêntrica. O porta amostra funcionando como cátodo, e conseqüentemente o plasma age na superfície da gaiola, de onde, pelo efeito do cátodo oco, são arrancados os átomos das paredes dos furos da gaiola. As amostras, como estão em potencial flutuante, não tem o plasma formado em suas superfícies.

O processo de nitretação se inicia pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Estes eletrodos são compostos pela parede do reator, que atua como ânodo e pelo substrato, peça na qual a camada de nitretos, que atua como cátodo. Em condições de temperatura e pressão específicas, quando uma determinada diferença de potencial é aplicada entre os dois eletrodos supracitados, onde estes estão posicionados dentro de uma mistura gasosa, ocorre a geração de uma descarga brilhante, que determina a ocorrência do plasma. O arranjo gaiola catódica, amostra foi montado sobre o porta-amostras do reator, sendo a amostra

colocada sobre um disco de alumina de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura permanecendo, assim, isolada. Esse arranjo está apresentado na figura 9.

Figura 9: Arranjo do conjunto gaiola catódica-amostra dentro do reator de nitretação.



Fonte: Adaptado de Sousa (2006).

3.2 REATOR DE NITRETAÇÃO A PLASMA

O reator utilizado consiste em uma câmara, um sistema de alimentação de gases, uma fonte de tensão pulsada, um painel para o operador controlar a máquina e diversos aparatos eletrônicos necessário para seu funcionamento.

3.2.1 Câmara de vácuo e sistema de vácuo

A câmara de vácuo é onde está exposto o 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 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.

3.2.3 Fonte

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

3.2.4 Painel de operação

Para controle da máquina existe em sua parte frontal um painel, onde faz-se a partida do sistema de vácuo, faz-se o comando para ligar a fonte do reator, faz-se o controle do fluxo de gases e o controle da temperatura que se deseja atingir no tratamento.

3.3 NITRETAÇÃO A PLASMA

Foram realizado dois tipos de nitretação a plasma, nitretação convencional e nitretação em gaiola catódica.

3.3.1 Nitretação convencional

Conforme já mencionado, as amostras foram limpas em equipamento de limpeza por ultrassom imersas em acetona ultrassom 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 800V, 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 nitrogênio e 25% de hidrogênio, pressão de 3,5 Torr e tensão de 800V, durante 4 (quatro) horas.

Para este trabalho foram tratadas amostras de aço 410S e 304 com temperaturas de 450 °C, com o intuito de estudar os parâmetros de tratamento. Totalizou-se assim 2 amostras na nitretação convencional, e tratadas em uma única temperatura.

3.3.2 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 em uma gaiola 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 800V, durante 4 horas.

Para este tratamento foram feitas amostras de aço ferrítico e austenítico com temperaturas de 450 °C, para estudar os parâmetros de tratamento. Totalizou-se assim 2 amostras na nitretação com gaiola catódica, com tratamentos semelhantes aos anteriores.

3.4 MATERIAL

Os materiais como objeto de estudo deste trabalho foram o aço AISI 410S ferrítico e o aço AISI 304 austenítico. Amostras desses aços foram obtidas e cedidos pelo Laboratório de plasma e processamento de materiais (LABPLASMA) da UFPI.

As amostras utilizadas como substrato para a nitretação são do aço ferrítico AISI 410S. Este é um aço que possui de 11 a 17% de cromo (núcleo inox) e menos que 0,3% de carbono. De acordo com o “American Iron and Steel Institute” (www.steel.org), os aços inoxidáveis ferríticos constituem a segunda maior classe de aços inoxidáveis, constituindo aproximadamente 25% da produção de aço inoxidáveis. Esta classe de aço não possui conteúdo significativo de níquel, o que geralmente resulta em menor resistência à corrosão que a classe austenítica, além de competitividade de custo frente a estes.

Os aços ferríticos possuem grande resistência a corrosão sob tensão e sua resistência pode ser aumentada por trabalho a frio. Apresenta fácil conformação, são magnéticos e soldáveis com alguns cuidados especiais. Esses aços podem ser empregados em recheio de coluna de destilação e em componentes para plataformas de petróleo. A composição química do aço 410S é apresentada na tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço AISI 410S (% em massa).

C	Mn	Si	P	S	Cr
0,014	0,45	0,39	0,025	0,002	11 a 17

Fonte: Villares Metals, 2017

As amostras utilizadas como substrato para a nitretação junto com o aço ferrítico AISI 410S, foi aço AISI 304. Tem como características resistência a corrosão intergranular, e suas principais aplicações é em equipamentos para indústrias aeronáutica, ferrovias, naval, petroquímica, papel e celulose, têxtil, frigorífico, hospitalar, alimentício, mineração e entre outras aplicações. Dentre os diversos aços austeníticos, temos o aço 304, a composição química é apresentada na tabela 2.

Tabela 2. Composição química do aço AISI 304 (% em massa).

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

*Ferro em balanço.

Fonte: Núcleo Inox.

3.4.1 Preparação das amostras

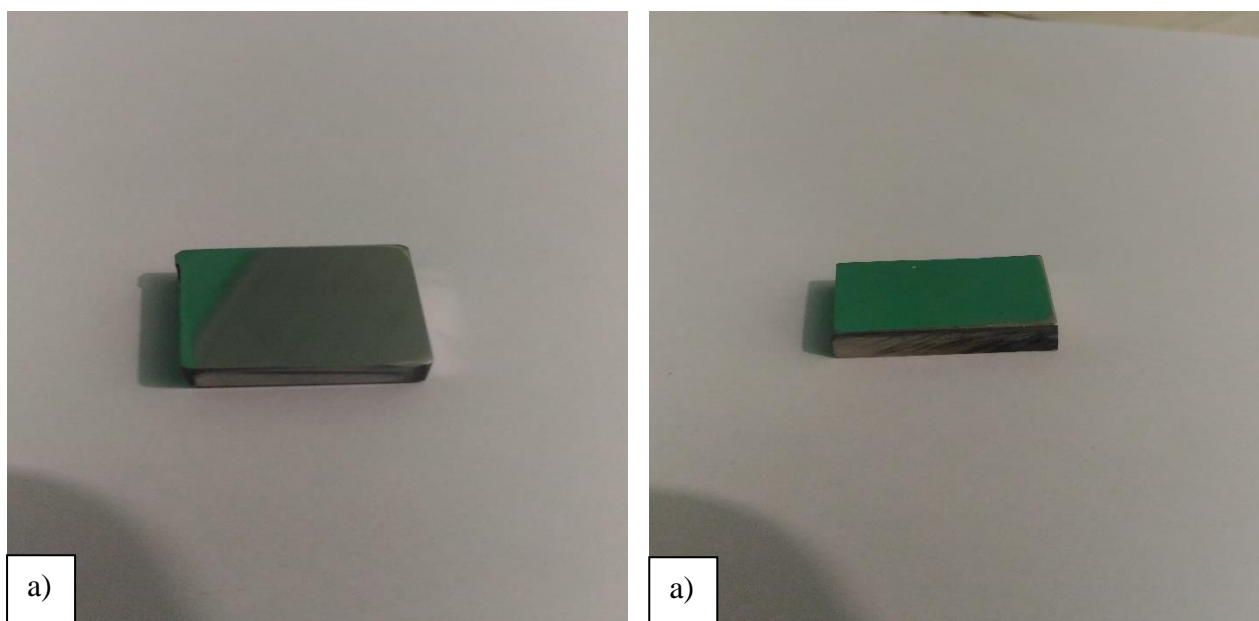
Neste trabalho foram utilizadas 4 (quatro) amostras, sendo duas de aço ferrítico e duas de austenítico. Inicialmente, as amostras foram cortadas sob a forma quadrada apresentando 20 mm de aresta e 6 mm de espessura com a utilização de uma cortadeira metalográfica pertencente ao curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Piauí – UFPI.

Após o corte, a amostra foi lixada com lixas d'água de granulometria 180, 360, 400, 600 e 1200 Mesh. Em seguida, foi polida em disco de feltro com pasta de alumina para adquirir um aspecto de espelho. Posteriormente, as amostras polidas foram limpas em uma solução de acetona durante 10 minutos em um equipamento de ultrassom. Após a etapa de limpeza, a amostra foi seca com o auxílio de um secador.

Após a etapa de corte, o procedimento de preparação das amostras descrito anteriormente foi realizado antes de cada tratamento especificamente para a amostra a ser

tratada no respectivo dia de tratamento. Na figura 10 estão presentes um exemplar de cada amostra utilizada.

Figura 10 - Amostras antes do tratamento: a) aço AISI 410S; b) aço AISI 304.



Fonte: Autoria própria (2018).

As amostras foram lixadas no Laboratório de Metalografia da UFPI, com a finalidade de nivelar a superfície e remover as irregularidades da peça devido ao corte. A técnica de lixamento seguiu a Norma ASTM E311, onde este processo é realizado através do contato da peça com papéis abrasivos, lixas, sucessivamente mais finas, usando água para lavar resíduos e atuar como um refrigerante. Para este trabalho, as lixas d'água utilizadas foram as de 150 (para os casos em que havia muita irregularidade na peça), 220, 360, 400, 600 e 1200, nesta ordem.

Este processo foi realizado de forma automática, em equipamento politriz metalográfica de marca Skill-Tec PSK-2V, que consiste em uma roda rotativa coberta com o material abrasivo (lixas). Para a troca das lixas, a superfície do espécime deve exibir arranhões uniformes antes

de avançar para o próximo passo. A limpeza com água entre estágios foi realizada para evitar a transição de abrasivos e contaminação de superfícies de preparação subsequentes.

Para o polimento da superfície, também se utilizou o equipamento politriz metalográfica Skill-Tec PSK-2V, porém, a roda agora foi recoberta por feltro e pasta de diamante, e obteve-se uma superfície espelhada. Após o polimento as amostras foram lavadas com água e álcool etílico 70, secas e armazenadas.

3.4.2 Gaiolas catódicas

Primariamente, para a nitretação das amostras de aço 410S e 304, utilizou-se uma gaiola catódica, de dimensões 80 mm de diâmetro, 50 mm de altura e espessura de 5 mm. O diâmetro dos furos é de 8 mm e a distância entre os centros dos furos adjacentes é de 9,2 mm. O preparo da gaiola para o processo de nitretação consiste em um lixamento antes de cada tratamento e levada ao equipamento de ultrassom imersa dentro de um béquer com acetona, para remover eventuais impurezas oriundas de tratamentos anteriores.

Um disco de alumina com 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura é utilizado para manter a amostra isolada, de maneira que a mesma não seja polarizada e que, conseqüentemente, o plasma não aja diretamente em sua superfície, e sim na superfície das gaiolas que estão polarizadas.

Após a etapa de limpeza, e já com amostras e gaiola localizada dentro do reator, foi realizado um pré-*sputtering*. Este pré-*sputtering* consiste em expor as amostras e gaiola a uma atmosfera de hidrogênio (H₂) e argônio (Ar), que ajuda a completar a limpeza, fazendo a retirada de óxidos remanescentes das superfícies, que poderiam comprometer em parte o “*sputtering*”.

3.5 PROCESSO DE NITRETAÇÃO A PLASMA

Para a realização do tratamento, primeiramente se fez uma limpeza ultrassônica em aparelho SONI-TECH modelo Soni-top 403, 40 kHz e 100 W, na amostra imersa em acetona durante 10 min. Depois, as amostras foram secas em soprador térmico industrial e introduzida no reator de plasma. Antes de iniciar o tratamento, realizou-se uma limpeza com gás argônio na câmara do reator e, para isso, esta foi despressurizada até atingir 1,5 torr, aproximadamente, a partir do acionamento da bomba de vácuo que faz parte do dispositivo. Com o argônio no interior do reator, aumentou-se a pressão ao máximo, e então, desligou-se o fluxo de argônio e se despressurizou novamente até 1,5 torr.

Após isso, foi realizado o processo de *pré-sputtering* com a liberação do gás hidrogênio para se atingir a temperatura desejada para o tratamento. As condições utilizadas para este processo estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de pré-sputtering utilizados para o tratamento de nitretação a plasma realizado em amostras de aço AISI 410S e 304.

	Tempo de duração (h)	Pressão (torr)	Temperatura (°C)	Gases de trabalho
Pré-sputtering	1	1,5	350	30 sccm de H ₂

Fonte: Autoria própria (2018).

Em seguida, após liberar o gás hidrogênio no sistema, regulou-se a pressão e então, acionou-se o gerador de tensão paulatinamente até atingir o regime de descarga anômala (SYKORA e ZETEK, 2015).

Após o *pré-sputtering*, alterou-se a liberação dos gases no fluxímetro de acordo com os dados da Tabela 4 e se aumentou a corrente gradativamente até atingir a temperatura e pressão desejada para o tratamento. Levou-se um turno de 1 hora até que isto ocorresse, porém, a duração do tratamento é contada somente a partir de quando a temperatura é alcançada.

Tabela 4- Parâmetros de tratamento para nitretação em gaiola catódica e convencional do aço AISI 410S e 304.

Tratamento	Atmosfera (sccm)	Pressão (torr)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Com Gaiola	75 N ₂ / 25 H ₂	3,5	450	4
Convencional	75 H ₂ / 25 N ₂	3,5	450	4

Fonte: Autoria própria (2017).

Ao final, os equipamentos foram desligados e a peça foi então resfriada dentro do reator em baixa pressão, para se evitar oxidação.

O processo foi realizado em duplicata para garantir a reprodutibilidade da técnica.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Para a caracterização dos aços AISI 410 e 304, bem como a conferência de melhora nas propriedades mecânicas do material após a nitretação a plasma, foram realizados os ensaios de Microdureza na superfície das amostras, Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), Difração de Raios-X (DRX).

3.6.1 Ensaio de Microdureza

As medições de microdureza na superfície das amostras, seguindo o padrão Vickers, foram realizadas no equipamento INSIZE HV 1000 do Laboratório de Metalografia da UFPI, utilizando-se cargas de 50 gf e 15 s de impressão, com penetrador de diamante piramidal de base quadrada. Para cada amostra foram realizadas 6 (seis) impressões e obteve-se a média.

3.6.2 Microscopia Óptica

Esta técnica foi utilizada para mostrar em grande escala as imagens das camadas destacadas, para comparação com a posterior técnica de microscopia eletrônica de varredura. As imagens foram capturadas na seção transversal da amostra para revelar a qualidade do tratamento e a espessura da camada. Pelo equipamento da marca Bel Photonics modelo MTM-1A, localizado no laboratório de metalografia e ensaios mecânicos no prédio de engenharia mecânica da Universidade Federal do Piauí - UFPI. As medidas das camadas foram feitas com o auxílio do software Scop Image 9.0.

As amostras foram cortadas e embutidas a quente com baquelite (resina fenólica para embutimento metalográfico). As amostras foram lixadas com lixas de granulometria de 220, 360, 400, 600 e 1200 (diâmetro médio de abrasivos de 66 μm ; 30,2 μm ; 21,8 μm ; 15,3 μm e 9,2 μm ; respectivamente). Polidas em pano de feltro com pasta de alumina de 0,3 μm numa máquina politriz, marca Arotec APL-4. Atacadas com água régia (100ml de H_2O ; 50ml de HNO_3 ; 50ml de HCl), por imersão durante 30 segundos. Após o ataque, as amostras eram lavadas em álcool etílico e atacadas imediatamente. Com isso, evitou-se a formação de óxidos naturais passivos que dificultariam a eficiência do ataque e poderiam mascarar os resultados. Em seguida, as imagens microestruturais, obtidas num microscópio óptico OLYMPUS BX60M, eram armazenadas e processadas num programa image-pro plus.

3.6.3 Difração de Raios-X (DRX)

A análise estrutural do substrato e da camada formada após a nitretação foi realizada através de DRX. Esta caracterização foi realizada nas amostras de aço AISI O1, antes e depois da nitretação a plasma, no LIMAV – UFPI, através de equipamento SHIMADZU XRD-6000 operando a 4 kV e 10 mA, radiação Cu-K α com λ de 1,54060 nm. O ensaio foi realizado com varredura de 20 a 100°, com passo de 2 °/min em intervalos de 0,02° e tempo predefinido de 0,6 segundos.

As fases presentes na superfície das amostras, antes e depois da nitretação a plasma, foram identificadas através dos padrões de referência ICSD.

3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)

A microestrutura do material e a formação da camada de nitretos nas amostras durante o processo de nitretação a plasma foi examinada no LIMAV-UFPI através microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão a emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001, resolução de 126 eV e detector Apollo X-SDD, para confirmação da composição química do material.

As imagens foram registradas com detector de elétrons retroespalhados, tensão de aceleração de 20 kV e aumento de 10.000 vezes.

Depois, a superfície das amostras foram lixadas (lixas de 220, 360, 400, 600 e 1200), polidas, e imersas em Nital a 4% (96% de álcool etílico + 4% de HNO₃) por 40 segundos para contrastar e revelar a microestrutura da camada, zona e difusão e núcleo do material (VOORT, 2007).

No porta amostra do equipamento, as peças foram fixadas em adesivo de prata e aterradas com tinta de prata.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

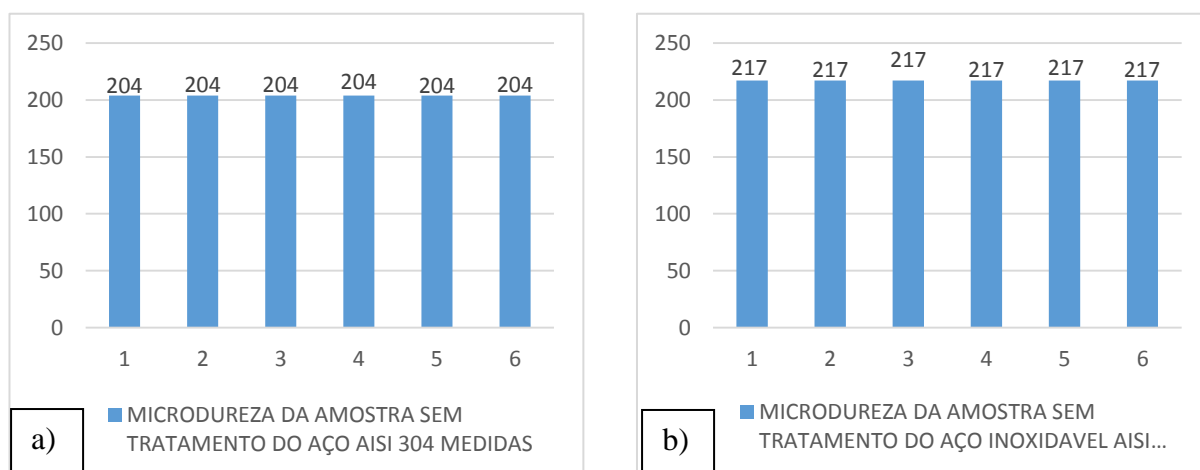
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações e ensaios realizados.

4.1 MICRODUREZA

A Figura 11 apresenta o gráfico com os valores medidos de microdureza nas superfícies das amostras, antes do tratamento de nitretação a plasma.

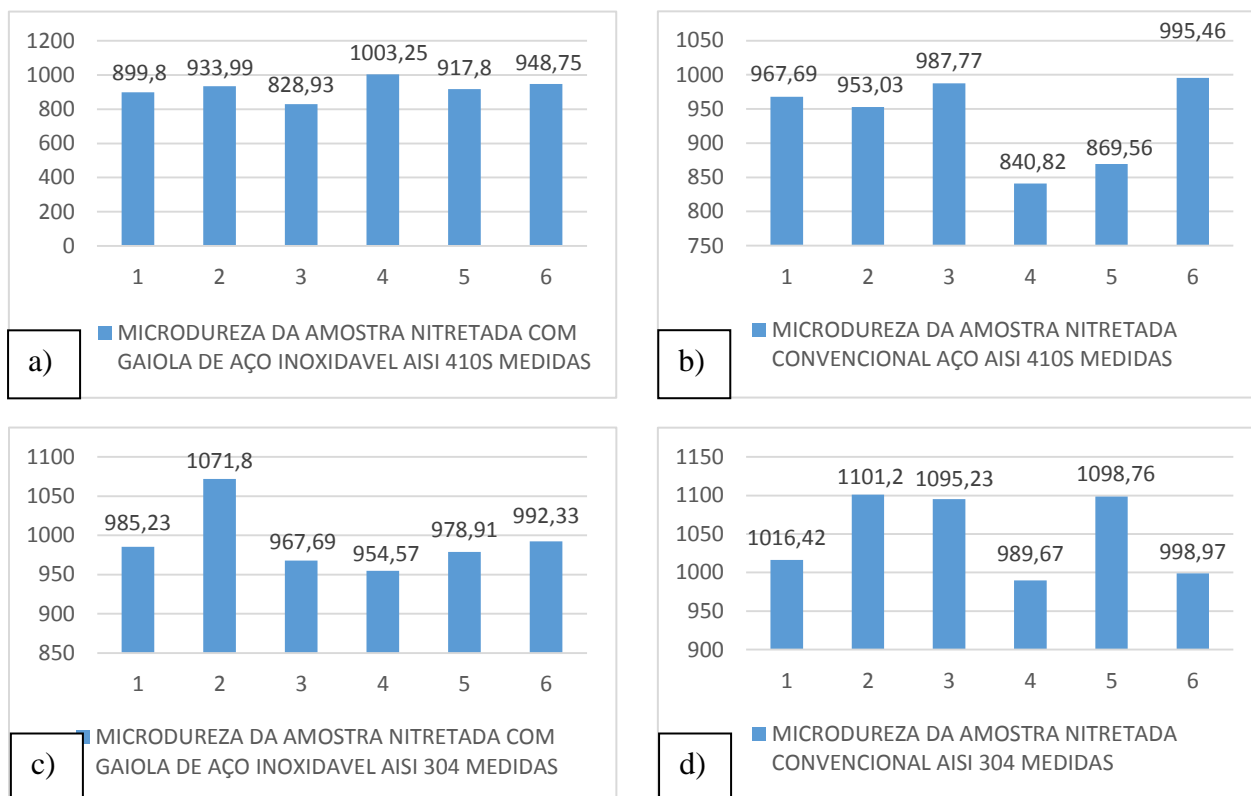
Figura 11 - Resultado das análises de microdureza nas superfícies das amostras sem tratamento: amostra a) AISI 304 sem tratamento; b) AISI 410S sem tratamento.



Fonte: Autoria própria (2018).

A análise dos resultados do ensaio de microdureza das amostras tratadas, cujos valores estão apresentados no gráfico 1, leva em consideração as microdurezas medias de cada uma das 2 (duas) amostras tratadas termoquimicamente pela técnica de nitretação a plasma convencional (NC) e com a técnica de nitretação a plasma com gaiola catódica (NGC).

Figura 12: Gráfico: a) amostra do aço 410S nitretada com gaiola catódica (NGC); b) amostra do aço 410S nitretada convencional (NC); c) amostra do aço 304 nitretada com gaiola catódica (NGC); d) amostra do aço 304 nitretada convencional (NC).



Fonte: Autoria própria (2018).

A dureza do substrato de aço AISI 410S segundo a literatura e catálogos técnicos está em torno de 217 HV. Pode-se notar, pelo gráfico a), que para todos os resultados de microdureza Vickers, mesmo os valores de microdureza, as camadas obtidas apresentaram dureza superior à do substrato de aço 410S. É possível identificar valores de microdureza de até 987,77 HV através da NC e 1003,25 com a NGC, obtido para o máximo valor de microdureza da amostra NGC, valor este que representa um aumento de aproximadamente 4,62 vezes em relação à dureza do substrato. 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. Essa dureza é maximizada com o tratamento da nitretação. De acordo com os resultados de microdureza, todas as amostras apresentaram aumento na sua medida.

A dureza da camada nitretada é determinada por dois mecanismos de endurecimento: solução sólida e endurecimento por precipitação. Endurecimento por solução sólida ocorre no caso dos aços inoxidáveis austeníticos e o endurecimento por precipitação é o mecanismo predominante para a os mesmos aços com uma camada mais espessa, neste caso, os aços que foram pré-deformados (Ji et al, 2005).

A presença de elementos formadores de nitretos como o Fe e W, conforme os resultados de DRX e indexação dos difratogramas da Figura 13, influenciam diretamente as propriedades mecânicas dos aços nitretados, como, por exemplo, a dureza. Alves Jr. (2001) e Mashreghi, Soleimani, e Saberifar (2013) explicam que esse aumento de dureza é atribuído à formação de precipitados dispersos de nitretos na rede cristalina do material, como visto no DRX, além dos aumentos progressivos da espessura formada, conforme Ba, Xu e Wang (2015).

Tabela 5: Medidas de microdureza vickers.

MEDIA DAS		
AMOSTRA	MICRODUREZAS (HV)	DESVIO PADRÃO
NC da amostra do aço AISI 304	1070,95	53,69
NC da amostra do aço AISI 410S	935,72	64,78
NGC da amostra do aço AISI 304	1008,24	41,47
NGC da amostra do aço AISI 410S	916,75	57,67

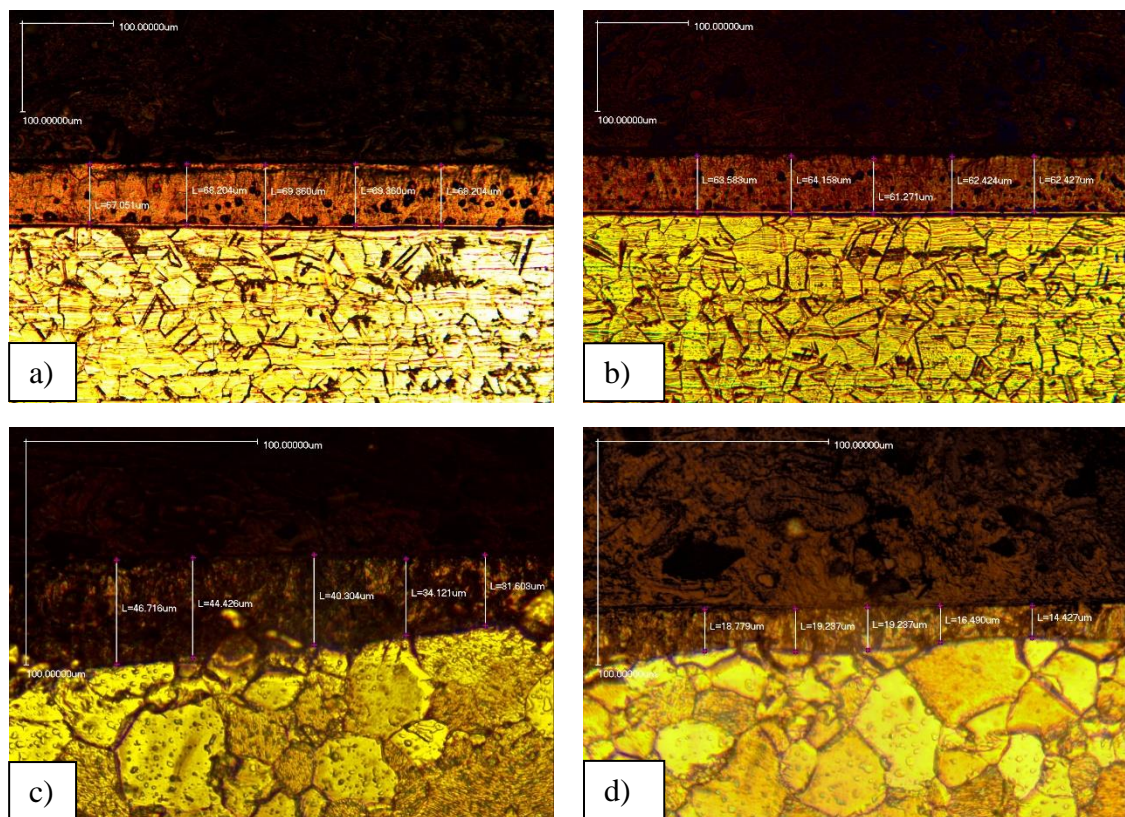
Fonte: Autoria própria (2018)

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

Os aspectos microestruturais foram observados com o auxílio de um microscópio óptico acoplado a um sistema de aquisição e análise de imagens.

As figuras 13 mostram a imagem da seção transversal obtida por microscópio óptico. Observando as imagens, podemos concluir que há o aumento das camadas em relação ao tratamento NC e a NGC, utilizando a mesma temperatura nos dois tratamentos e nas mesmas condições apresentada. Entretanto estima-se que as camadas tenham aumentado com o tratamento termoquímico.

Figura 13: a) MO da amostra a) AISI 304 NGC sua média das medidas de espessura de camada é de 68,43 μm ; b) AISI 304 NC a média é de 62,77 μm ; c) AISI 410S NGC a média é de 39,43 μm ; d) AISI 410S NC a média é de 17,63 μm .



Fonte: Autoria própria (2018).

O tabela 6: leva em consideração as medias de cada medida de espessura de camada de todas as amostras tratadas termoquimicamente.

Tabela 6: Media das medidas de espessura de camada das amostras NC e NGC.

AMOSTRAS	MEDIA DAS MEDIDAS DE ESPESSURAS DE CAMADA (μm)
AISI 304 NGC	68,43
AISI 304 NC	62,77
AISI 410S NGC	39,43
AISI 410S NC	17,63

Fonte: Aatoria própria (2018)

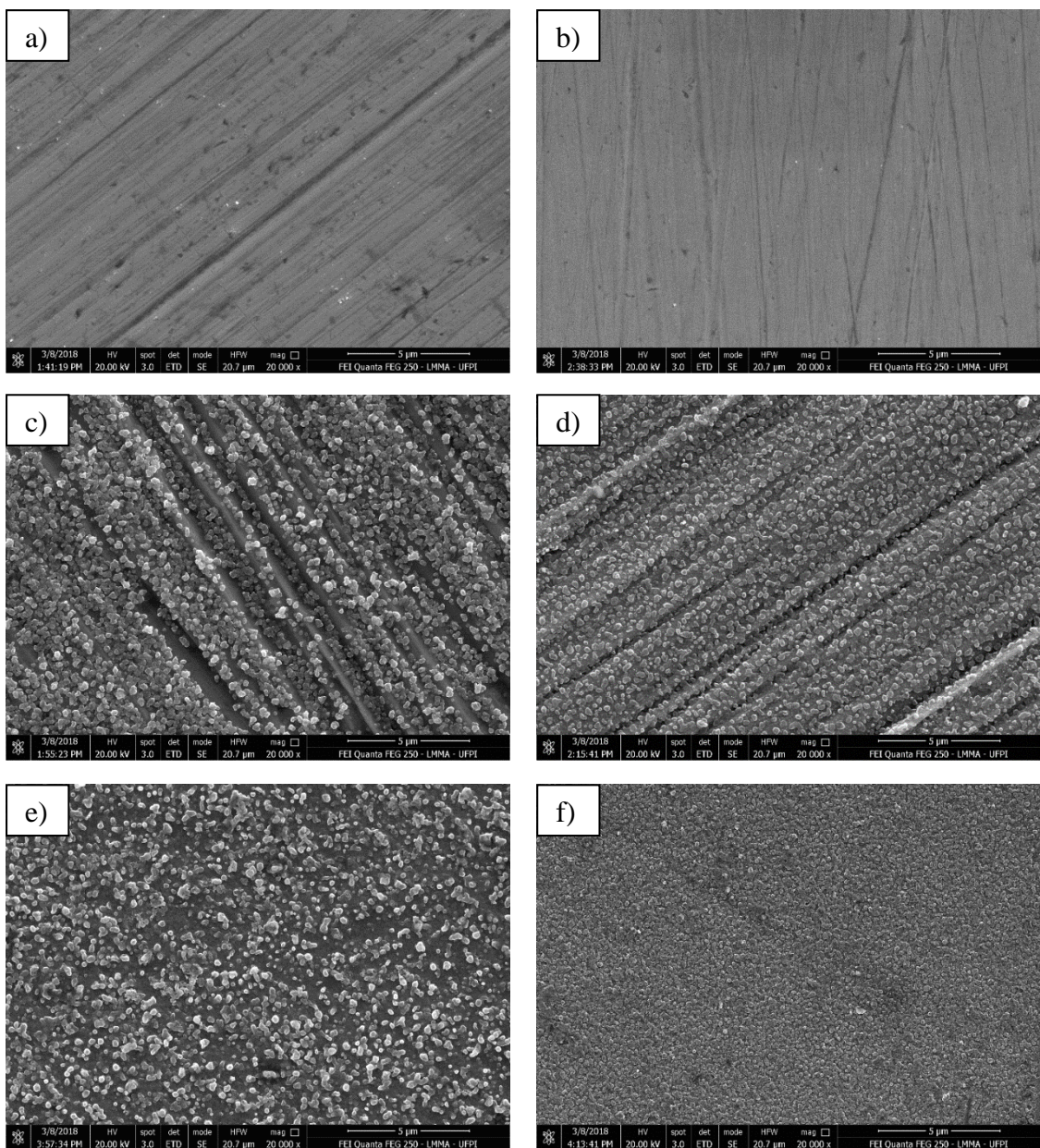
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi feita a análise das superfícies das camadas das amostras a fim de mostrar os grânulos presentes. As imagens da figura 14 foram capturadas por MEV da superfície tratada, a granulação do material é evidente em todas as imagens exceto das amostras sem tratamentos, presença de grãos na superfície do metal, estes grãos se tratam da presença de possíveis nitretos nas camadas 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).

Figura 14: Micrografias por MEV das amostras a) aço AISI 304 sem tratamento, ampliada 5 μ m; b) aço AISI 410S sem tratamento, ampliada μ m; c) aço AISI 304 após NC a 450°C, amplitude 5 μ m; d) aço AISI 304 após NGC a 450°C, amplitude 5 μ m; e) aço AISI 410S após NC a 450°C, amplitude 5 μ m; f) aço AISI 410S após NGC a 450°C, amplitude 5 μ m.



Fonte: Autoria própria (2018)

Através da análise qualitativa por MEV das 4 (quatro) amostras tratadas, pode-se concluir que a morfologia das superfícies nitretadas das amostras apresenta melhor característica de homogeneidade quando se utiliza a gaiola catódica de aço inoxidável cuja função é aumentar a taxa de deposição de compostos.

De acordo com Callister (2016), a difusão é um processo dependente o tempo, e isto fica claro com o aumento das espessuras dessas camadas formadas, onde, quanto maior a duração de tratamento, as camadas ficam mais espessas (REIS, BORGES e PANDOLFO, 2013; FONTES et al., 2015).

Ba, Xu e Wang (2015) afirmam que, à medida que se aumenta o período em que os feixes de íons incidem no substrato, estes ficam mais intensos e maior será a taxa de difusão dos átomos de nitrogênio, com rápida movimentação, o que favorece o aumento da espessura da camada.

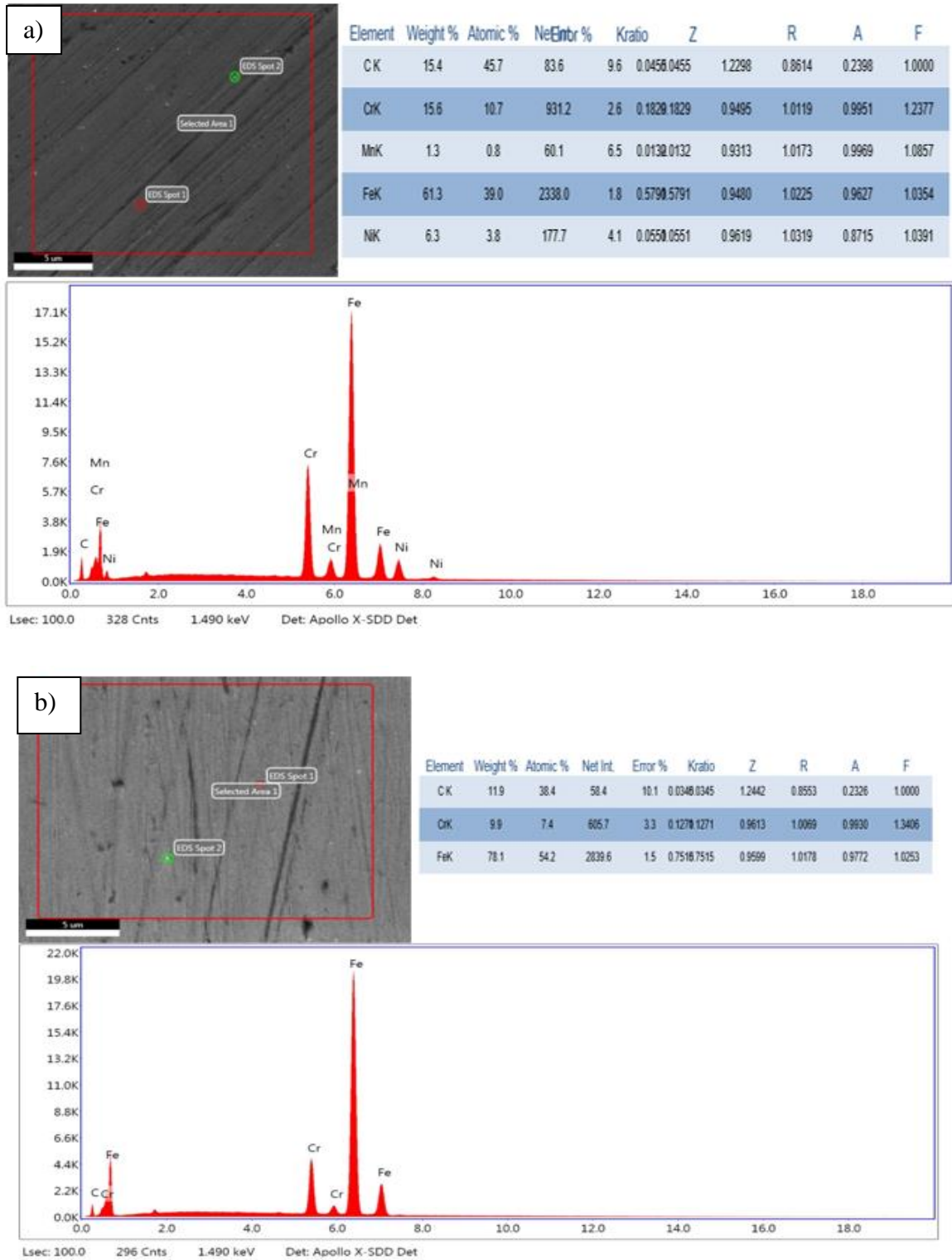
Entretanto, não se consegue verificar, na imagem da microscopia, a zona de difusão, como apresentada em outros trabalhos (REIS, BORGES e PANDOLFO, 2013; ARAÚJO, 2015; HABIBOLAHZADEH e HAFTLANG, 2017). Reis, Borges e Pandolfo (2013) propõe que isto pode ocorrer porque, para as temperaturas usuais de processamento por plasma (350 a 550°C), tanto a solubilidade do nitrogênio na liga quanto o coeficiente de difusão do nitrogênio são menores e rapidamente uma camada de nitretos (camada de compostos) é formada, logo, esta camada funciona como uma barreira que impede o crescimento contínuo da camada composta, ou da zona de difusão.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

O resultado de EDS na Figura 15 ilustra os elementos presentes no substrato antes da nitretação a plasma.

Tal resultado confirma a presença dos elementos químicos do material apresentada na literatura, mesmo que com alguns percentuais divergentes, como o do carbono. Porém, isto não deixa de caracterizar o material como duro. Mostra que o material possui em maior quantidade o ferro, seguido de carbono, manganês, cromo, possuindo ainda níquel.

Figura 15- Resultado de EDS para as amostras: a) aço AISI 304 sem tratamento de nitretação a plasma; b) aço AISI 410S sem tratamento de nitretação a plasma.

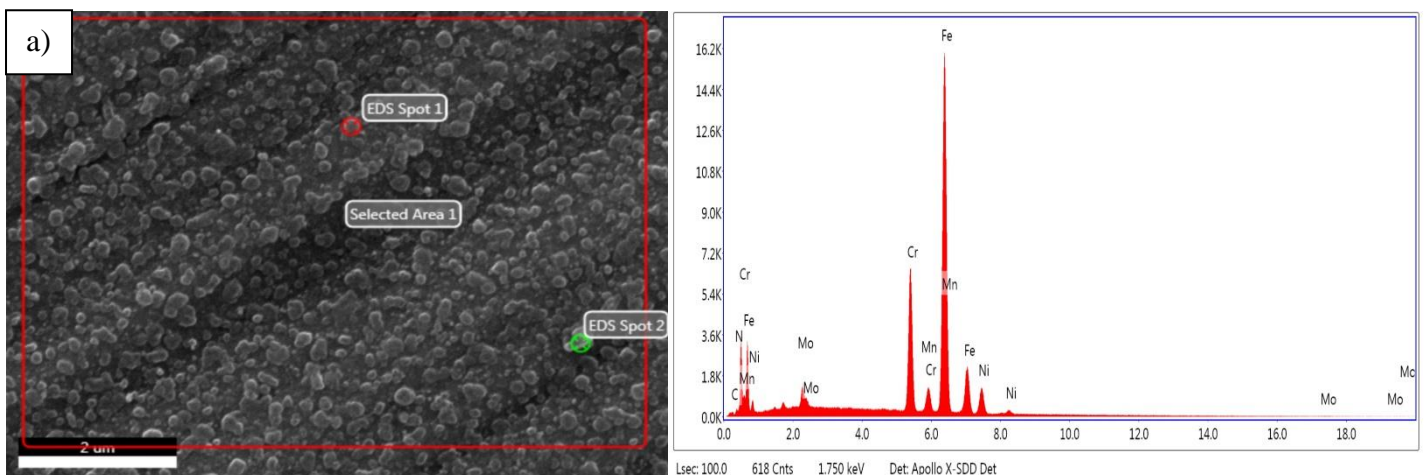


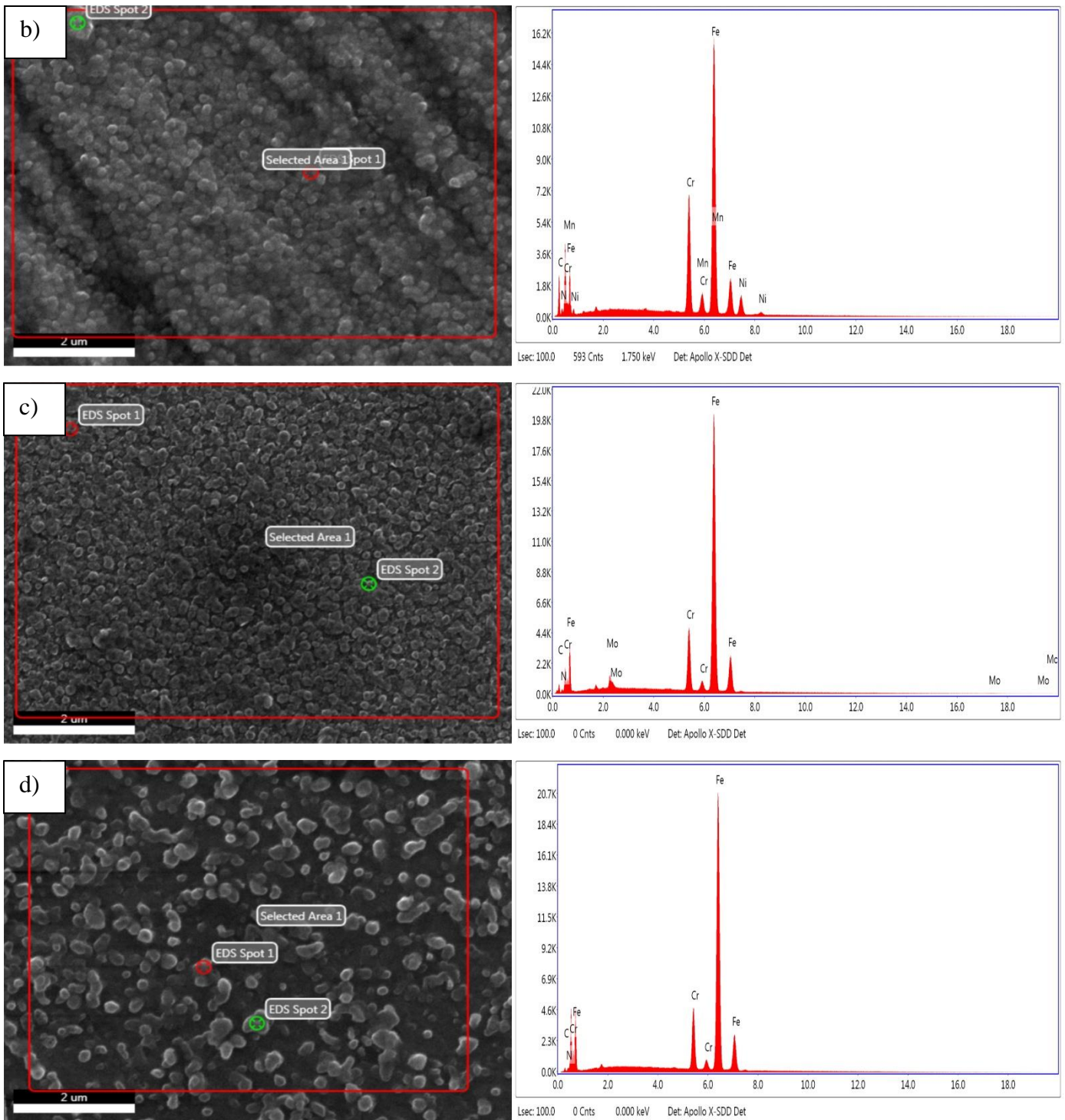
Fonte: Autoria própria (2017).

Estes percentuais podem justificar a formação dos compostos apresentados no DRX da Figura 16, onde os elementos com maiores percentuais tiveram mais facilidade em formar novos compostos, nitretos e carboneto de ferro.

A Figura 16 apresenta o resultado de EDS para as amostras nitretadas durante 4 h. Pela imagem, observa-se, a presença do nitrogênio na camada formada, corroborando com o resultado de DRX e confirmando que o processo de nitretação a plasma modifica a superfície do material com as reações entre o nitrogênio e os elementos base do substrato.

Figura 16 - Resultado de EDS para amostras de aço AISI 304 e 410S tratado por nitretação a plasma com 4 h, onde: a) imagem de MEV com os pontos para análise do percentual químico aço AISI 304 NGC; b) imagem de MEV com os pontos para análise dos percentuais químicos aço AISI 304 NC; c) imagem de MEV com os pontos para análise dos percentuais químicos aço AISI 410S NGC e d) imagem de MEV com os pontos para análise dos percentuais químicos aço AISI 410S NC.





Fonte: Autoria própria (2018).

Observamos conforme a tabela 7, a quantificação do Nitrogênio difundido na superfície de cada amostra. Em todas as amostras, a análise quantitativa do EDS mostrou a presença de Nitrogênio.

Tabela 7: Porcentagem dos elementos em peso atômico (EDS de superfície).

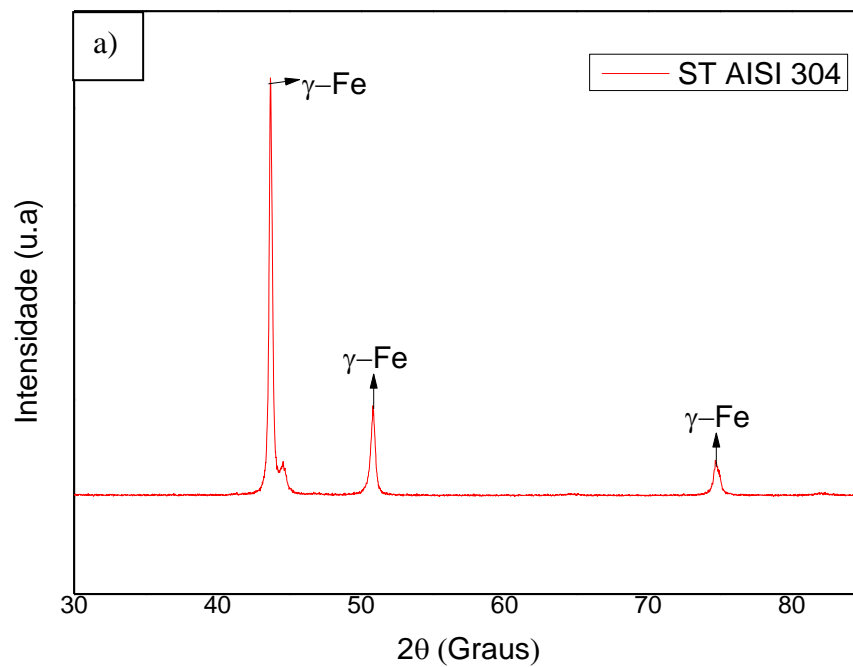
Amostra	Porcentagem de nitrogênio (%N)	Erro (%N)
ST 304	0,0	0,0
ST 410S	0,0	0,0
NC 304	17,1	11,2
NC 410S	8,7	12,5
NGC 304	19,9	11,7
NGC 410S	8,3	12,8

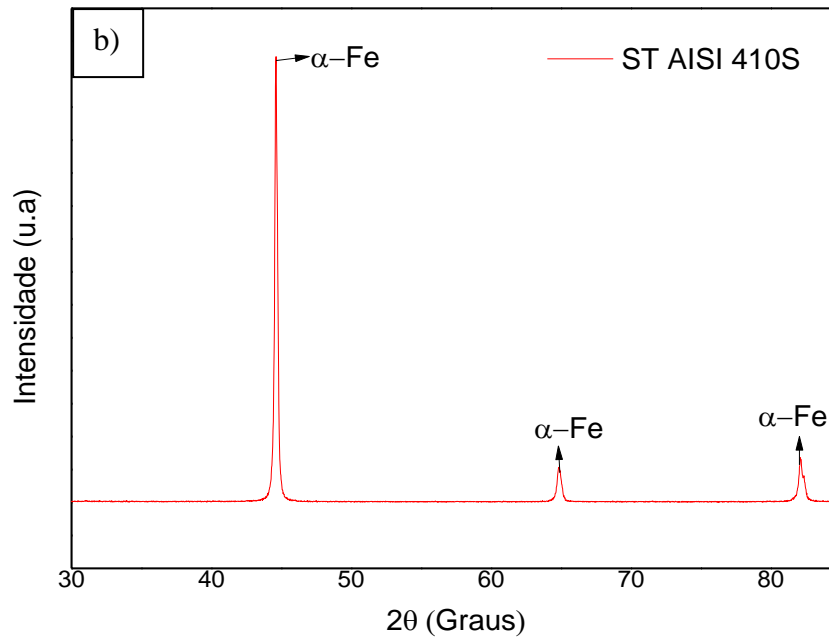
Fonte: Autoria própria (2018)

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 17 apresenta o resultado de DRX para a amostra dos aços AISI 304 e 410S sem tratamento.

Figura 17 - Padrão de DRX para amostras: a) aço AISI 304, e b) aço AISI 410S sem tratamento de nitretação a plasma (ST).





Fonte: Autoria própria (2018).

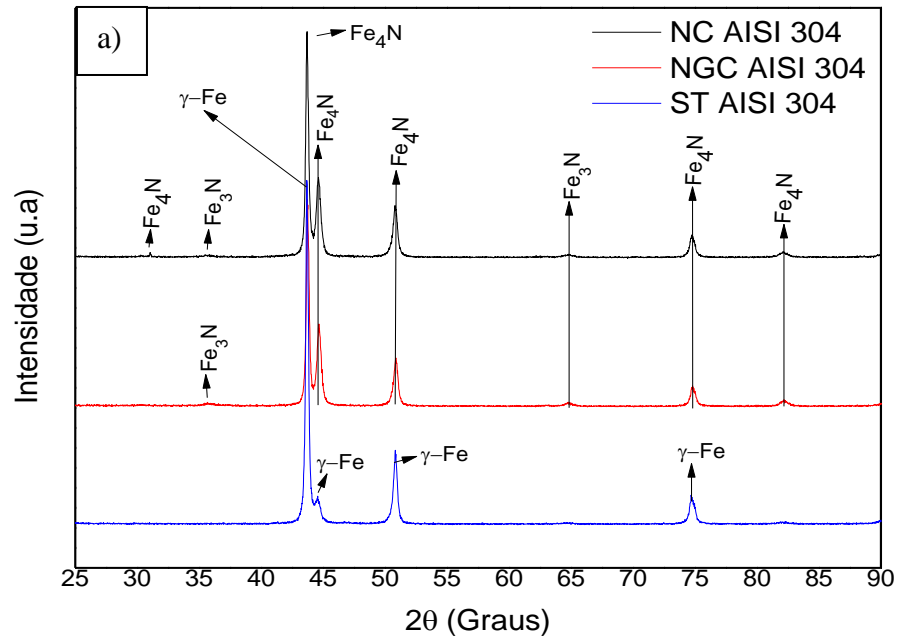
Verifica-se que os picos das amostras sem tratamento (ST) são referentes à fase martensita oriunda da transformação estrutural durante a têmpera do material. Essa identificação foi obtida também em trabalhos anteriores (BOURITHIS, PAPADIMITRIOU e SIDERIS, 2006; REIS, MALISKA E BORGES, 2008; ALVES, 2014; LUO, 2016).

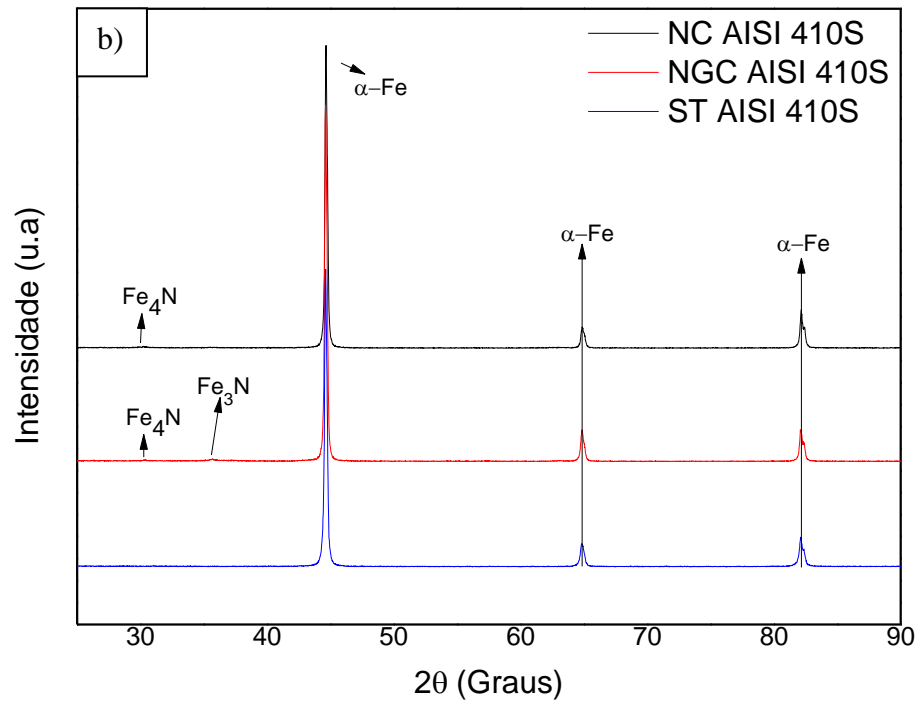
De acordo com Callister Jr. (2016), a martensita é uma solução sólida, intersticial, supersaturada de carbono em ferro alfa, com estrutura tetragonal de corpo centrada (LUO, 2016) onde os átomos de ferro estão nos vértices e os de carbono estão nas faces e nas arestas, apresentando, portanto, uma rede distorcida.

A difração de raio-x foi utilizada para identificar as fases presentes nas superfícies das amostras. Nas figuras 16 estão presentes os difratogramas de DR-X de todas as amostras nitretadas. Podemos observar que em todos os espectros está presente a fase Fe_3N e Fe_4N . 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 450° C nas amostra de aço ferrítico. E confirma o resultado de EDS com relação à presença de nitrogênio na camada. Podemos observar esta fase no pico $2\theta = 45^\circ$ para todos os espectros presentes e na amostra NC e NGC o espectro apresenta um pico em $2\theta = 35^\circ$. Na amostra NC está presente um pico de Fe_4N além dos picos convencionais que estão presentes nos outros espectros. Essas fases possuem alta dureza, boa resistência ao desgaste e excelente resistência à corrosão (SOUSA 1 et al., 2008; SOUSA et al., 2006). Portanto, pode-se inferir que ocorreram reações de ligações entre o N e o Fe (em maior percentual no substrato) de acordo com a literatura (SYKORA e ZETEK, 2015; ALVES Jr., 2001),

Figura 18 - Padrões de DRX para as amostras nitretadas: a) Difratogramas de raios-X das amostras ST, NC e NGC do aço 304, b) Difratogramas de raio-X das amostras ST, NC e NGC do aço 410S.





Fonte: Autoria Própria (2018).

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5 CONCLUSÃO

A partir do estudo proposto, nota-se que a nitretação a plasma é uma técnica eficaz e relativamente barata para melhorar as propriedades mecânicas dos aços AISI 304 e 410S, onde o tempo de tratamento é um parâmetro que influencia, principalmente, na difusão de nitrogênio na estrutura do material, resultando na formação de uma camada de nitretos, mais espessa com o passar do tempo, e responsável pelo aumento de microdureza superficial das amostras.

Portanto, verificou-se que após o tratamento com duração de 4 h, obteve-se uma melhora significativa na dureza dos aços austenítico e ferríticos utilizados nos tratamentos de nitretação a plasma, cerca de 4,62 vezes em comparação com o aço comercializado. Isto pode aumentar a vida útil dos mesmo para comercialização em escala industrial.

Além disso, confirmou-se a possível formação dos nitretos a partir do DRX, principalmente nitretos de ferro nas fases ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N, presentes em todas as amostras nitretadas, justificando o aumento da dureza superficial das amostras de aço AISI 304 e 410S.

A partir das imagens do MEV foi possível verificar o crescimento da camada com a tempo de tratamento de 4 horas, corroborando com a literatura, e justificando, de certa forma, o aumento da microdureza nas superfícies das amostras tratadas nas mesmas condições de tratamento em todas as amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES Jr, C. **Fenomenologia da nitretação iônica: fundamentos e aplicações**. Natal: Ed. UFRN, 2001.

ALVES Jr., C., Silva, E.F. da, Martinelli, A.E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface and Coatings Technology**, 139, 1-5, 2001.

ALVES, C. J., Araújo, F.O., Ribeiro, K.J.B., Costa, J.A.P., Sousa, R.R.M., Sousa, R.S. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, 201, 2450–24546, 2006.

ALVES, J. M. **Análise da Transformação Martensítica e Tensão Residual em um Aço Inoxidável 304L**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro, 2014.

ARAÚJO, A. G. F. **Influência da temperatura na nitretação iônica aplicada a ferramentas de corte de aço rápido M2**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Piauí, 2015.

AVELAR-BATISTA, J.C., SPAIN E., HOUSDEN J., MATTHEWS, A., FUENTES, G.G. 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, 2005.

BA, D. C.; XU, L.; WANG, Q.; Effects of plasma nitriding ion beam flux density and time on the properties of CoCrMo alloy. **Vacuum**, v. 119, p. 214-222, 2015.

BALLA, V.K., SODERLIND, J., BOSE, S., BANDYOPADHYAY, A. Microstructure, mechanical and wear properties of laser surface melted Ti₆Al₄V alloy J. Mech. **Behavior Biomedical Materials**, 32, 335-344, 2014.

BELAHSEN, O.; CHALA, A.; BENRAMACHE, S.; DJAMELB, B.; FOUED, CH. Effect of Gas Mixture H₂-N₂ on Microstructure and Microhardness of Steel 32CDV13 Nitrided by Plasma. **Ije Transactions A: Basics**. v. 27, n. 4, p. 621-624, 2014.

BERNAL, A. Investigation on Nitriding with emphasisiIn Plasma Nitriding Process, Current Technology and Equipment: Review Article. Materials Processing Royal Institute Of Technology – KTH. Stockholm, 2006. Disponível em <http://ionheat.com/wpcontent/uploads/2016/10/investigation_in_plasma_nitriding_process.pdf>. Acessado em 30 de janeiro de 2018.

BOURITHIS, L., PAPADIMITRIOU, G.D., SIDERIS, J. Comparison of wear properties of tool steels AISI D2 and O1 with the same hardness. **Tribology International**, 39, 479–489, 2006.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC. Pag. 623, 2016.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA. Aços para trabalho a frio, identificados pelas letras A, D e O. Disponível em <<https://www.cimm.com.br>>. Acessado em 29 de janeiro de 2018.

CHAPMAN, B. **Glow discharges process**. New York, John Wiley & Sons, 1980.

CHEN, Z.-K., ZHOU, T., ZHAO, R.-Y., ZHANG, H.-F., LU, S.-C., YANG, W.-S., ZHOU, H. Improved fatigue wear resistance of gray cast iron by localized laser carburizing. **Materials Science and Engineering: A**, 644, 1-9, 2015.

DIRECT INDUSTRY. **Punção para comprimido**. Disponível em: <http://www.directindustry.com>. Acesso em: 27 de janeiro de 2018.

FAN, X.S., YANG, Z.G., ZHANG, C., ZHANG, Y.D., CHE, H.Q. Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique. **Surface and Coating Technology**, 205, 641–646, 2010.

FARIA, M. A. **Análise da vida útil e da geometria da ponta do punção de aço AISI D2 utilizado na furação de chapas de aço LNE600**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

FONTES, M. A.; PEREIRA, R. G.; FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P.A.P. **Caracterização das camadas formadas pela nitretação a plasma em amostras de ferro sinterizado com e sem tratamento de ferroxidação**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. v. 34, n. 2, p. 54-59, 2015.

GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; CASTELETTI, L.C.; KURI, S.E; NASCENTE, P.A.P. Comparação entre os Componentes dos Aços Inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L Nitretados a Plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, 26, 145-150, 2007.

HABIBOLAHZADEH, A., HAFTLANG, F. Duplex surface treatment of AISI 1045 steel via pack boriding and plasma nitriding: characterization and tribological studies. **Journal of Tribology**, 2017. Disponível em <doi:10.1115/1.4037465>. Acessado em 21 de novembro de 2017.

HAFTLANG, F., HABIBOLAHZADEH A., SOHI, M. H. Duplex treatment of AISI 1045 steel by plasma nitriding and aluminizing, **Vacuum**, 107, 155-158, 2014.

HARE, C., BONAKDAR, T., GHADIRI, M., STRONG, J. Impact Breakage of Pharmaceutical Tablets. **International Journal of Pharmaceutics**, 2010. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.11.066>>. Acessado em 01 de dezembro de 2017.

HOSSEINI, S.R., AHMADI, A. Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti₆Al₄V alloy. **Vacuum**, 87, 0-39, 2013.

HUI, P. G., PAUL, W. S. H., CELINE, V. L. Understanding die fill variation during mini-tablet production. **International Journal of Pharmaceutics**, 534, 279-286, 2017.

KWIETNIEWSKI, C., FONTANA, W., MORAES, C., ROCHA, A.S., HIRSCH, S. Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel. **Surface and Coatings Technology**, 179, 27–32, 2004.

LEITÃO, C. J.; MEI, P. R.; LIBARDI, R. Efeitos da Cementação e da Nitretação no Custo e na Qualidade de Engrenagens Produzidas com Aços ABNT 4140 e 8620. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**. v. 9, n. 3, p. 257-263, 2012.

LI, Y., HE, Y., XIU, J., WANG, W., ZHU, Y., HU, B. Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, 329, 184-192, 2017.

LU, S., ZHAO, X., WANG, S., LI, J., WEI, W., HU, J. Performance enhancement by plasma nitriding at low gas pressure for 304 austenitic stainless steel. **Vacuum**, 145, 334 – 339, 2017.

LUO, Q. A new XRD method to quantify plate and lath martensites of hardened medium-carbon steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, n. 6, p. 2170-2179, 2016.

MANFRINATO, M. D. **Influência da Nitretação a plasma no comportamento em fadiga dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, 2006.

MASHREGHI, A.R., SOLEIMANI, S.M.Y., SABERIFAR, S. The investigation of wear and corrosion behavior of plasma nitrided DIN 1.2210 cold work tool steel. **Materials and Design**, 46, 532–538, 2013.

MASSOLA, C. P., CHAVES, A. P., ALBERTIN, E. A discussion on the measurement of grinding media wear, **Journal of Materials Research and Technology**, 5, 282-288, 2016.

MAZEL, V., DIARRA, H., BUSIGNIES, V., TCHORELOFF, P. Shear strength of pharmaceutical tablets: Theoretical considerations, evaluation and relation with the capping tendency of biconvex tablets. **International Journal of Pharmaceutics**, 532, 421-426, 2017.

MENDES, M. A. R. S. **Estudo do desgaste de ferramentas com e sem revestimentos de filmes finos utilizadas em operação de conformação a frio**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade de São Paulo, 2009.

NEUBERGER FERRAMENTAS. Máquinas Rotativas. Disponível em <<https://www.neuberger.com.br>>, Acessado em 12 de dezembro de 2017.

NEWTON, J.M., HARIRIAN, I., PODCZECK, F. The influence of punch curvature on the mechanical properties of compacted powders. **Powder Technology**, 107, 79–83, 2000.

NISHIMOTO, A.; NAGATSUKA, K.; NARITA, R.; NII, H; AKAMATSU, K. Effect of Gas Pressure on Active Screen Plasma Nitriding Response. **Journal of ASTM International**. v. 8, n. 3, 2011.

NORMA DIN 50320: Análise Sistemática dos Processos de Desgaste. Classificação dos Fenômenos de Desgaste. *Metalurgia e Materiais*. 1997; v. 53, p.619-622.

OHTSU, N., KOZUKA, T., SHIBATA, Y., YAMANE, M. Effect of plasma nitriding on the structural stability and hydrogen absorption capability of Pd-coated Nb during thermal treatment, **Applied Surface Science**, 423, 680-685, 2017.

PAULA, I. C. DE, RIBEIRO, J. L. D. Problemas de scaling up no desenvolvimento de produtos farmacêuticos em empresas brasileiras, **Produto & Produção**, 5, 3, 17-32, 2001.

PERSSON, G.; ALDERBORN, A-S. A hybrid approach to predict the relationship between tablet tensile strength and compaction pressure using analytical powder compression. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. v. 125, p. 28-37, 2018.

POLLNOW, E. N.; OSÓRIO, A. G.; ARAÚJO, D. B.; PASSOS, T. A.; SOUZA, D. Avaliação microestrutural de um aço de baixo carbono submetido ao tratamento de boretação pré e pós-soldagem GTAW. **Revista Matéria**. v. 22, n. 02, 2017.

POURALIAKBARA, H., KHALAJ, G.,N, GOMIDŽELOVIĆ, L., KHALAJ, M., NAZERFAKHARI, M. Duplex ceramic coating produced by low temperature thermo-reactive deposition and diffusion on the cold work tool steel substrate: Thermodynamics, kinetics and modeling, **Ceramics International**, 41, 9350–9360, 2015.

REED-HILL, R.E.; ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L. **Physical Metallurgy Principles**. 4^a ed. United States: Cengage Learning, 2008.

REIS, R. F. DO, BORGES, P. C., PANDOLFO, V. Nitretação por plasma do aço ISO 5832-1 em alta temperatura: Influência do tempo de tratamento e sua aplicação no processo “SHTPN”. **Revista Matéria**, v. 18, p. 1525-1540, 2013.

REIS, R.F.; MALISKA, A.M.; BORGES, P.C. Nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, p. 304 – 315, 2008.

RIAZIA, H., ASHRAFIZADEHA, F., RAHMAN H. S., GHOMASHCHIC, R., LIUD, R. Characterization of simultaneous aged and plasma nitrided 17-4 PH stainless steel. **Materials Characterization**, v 133, 33–43, 2017.

RIOFANO, R. M. M. **Efeito dos teores de Si em aço ultra resistentes e do V em aços ferramentas sintetizados nitretados ionicamente**. Tese de doutorado, IFSC/IQSC/EESC, São Carlos, 2002.

ROSALES, I.; MARTINEZ, H.; GUARDIAN, R. Mechanical performance of thermally post-treated ion-nitrided steels. **Applied Surface Science**, 371, 576–582, 2016.

ROSALES, I.; MARTINEZ, H.; GUARDIAN, R.; SOSA-COETO, B.A. Effect of double source Titanium deposited in nitriding steels on their mechanical properties. **Applied Surface Science**, 270, 39–43, 2013.

ROUSSEAU, A.F., PARTRIDGE, J.G., MAYES, E.L.H., MCCULLOCH, D.G., DOYLE, E.D. Microstructural and tribological characterisation of a nitriding/TiAlN PVD coating duplex treatment applied to M2 High Speed Steel tools. **Surface and Coatings Technology**, v. 272, p. 403-408, 2015.

SAEED, A.; KHANA, A. W.; JAN, F.; ABRAR, M.; KHALID, M.; ZAKAULLAH, M. Validity of “sputtering and re-condensation” model in active screen cage plasma nitriding process. **Applied Surface Science**. v. 273, p. 173–178, 2013.

SAMANTA, A., BHATTACHARYA, M., RATHA, I., CHAKRABORTY, H., DATTA, S., GHOSH, J., BYSAKH, S., SREEMANY, M., RANE, R., JOSEPH, A., MUKHERJEE, S., KUNDU, B., ANOOP, M., MUKHOPADHYAY, Nano- and micro-tribological behaviours of plasma nitrided Ti6Al4V alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 65, n. 584-599, 2018.

SAMPAIO, W. R. V. **Deposição de Filmes Carbonosos em Aço AISI D2 pela Técnica de Gaiola Catódica**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Piauí, 2017.

SANTOS, W. C.; PEREIRA NETO, J. O.; SILVA, R. O.; RODRIGUÊS, G.; MORETO, J. A., MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L. S. Desenvolvimento de dispositivo e estudo do comportamento ao micro desgaste abrasivo do aço AISI 420 temperado e revenido. **Revista Matéria**, v. 11598, p.304-315, 2015.

SHAN, Z.J., PANG, Z.G., LUO, F.Q., WEI, F.D. Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V–Nb–RE deposition technique. **Surface & Coating Technology**, v. 206, p. 4322–4327, 2012.

SILVA, A. L. V. da C.; MEI, P.R. **Aços e ligas especiais**. 3ª ed. São Paulo: Blucher, 2010.

SILVA, G., UEDA, M., OTANI, C., MELLO, C. B., LEPIENSKI, C. M. Improvements of the surface properties of Ti6Al4V by plasma based ion implantation at high temperatures. **Surface & Coating Technology**, v. 204, p. 3018–3021, 2010.

SIRIN, N. S. Y., SIRIN, K., KALUC, E. Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 351–358, 2008.

SOUSA 1, R.R.M., ARAÚJO, F.O., RIBEIRO, K.J.B., COSTA, J.A.P., SOUSA, R.S., ALVES JR, C. Uniformity of temperature in cathodic cage technique in nitriding of austenitic stainless steel AISI 316. **Surface Engineering**, v. 24, p. 313, 2008.

SOUSA 2, R.M. I, ARAÚJO, F.O. DE, BARBOSA, J.C.P., OLIVEIRA, R.S., RIBEIRO, K.J.B., MENDES, M.W.D., ALVES JUNIOR, C. Nitretação em gaiola catódica: influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, v. 13, p. 119 – 124, 2008.

SOUSA, R.R.M., GALVÃO, N.K.A.M., RIBEIRO, K.J.B., BRITO, R.A., MENDES, M.W.D., ALVES JR, C. Evaluation of ionic nitriding in travellers of the textile industry. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, p. 193-196, 2006.

SUN, C., LIU, S.L., MISRA, R.D.K., LI, Q., LI, D.H. Influence of intercritical tempering temperature on impact toughness of a quenched and tempered medium-Mn steel: Intercritical tempering versus traditional tempering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 711, p. 484-491, 2018.

SWAMINATHAN, S., RAMEY, B., HILDEN, J., WASSGREN, C. Characterizing the powder punch-face adhesive interaction during the unloading phase of powder compaction. **Powder Technology**, v. 315, p. 410–421, 2017.

SYKORA, R., ZETEK, M. Increasing Cutting Tool Efficiency When Machining Regulatory Spindles Made from Ion Nitrided Nimonic 901 for Steam Turbine Valves. **Procedia Engineering**, v. 100, p. 1424 – 1433, 2015.

VILLARES METALS: Aços rápidos. Catálogo técnico. Jul. 2003. Disponível em: <<http://www.villaresmetals.com.br>>. Acesso em: 02 outubro de 2017.

VOORT, V. **Metallography: principles and practice**. (4th ed.) New York: ASM International, (Appendix I). Pag. 632., 2007.

WANG, X.A., YAN, M.F., ZHANG, C.S., ZHANG, Y.X. Microstructure and mechanical properties of surface layer of M50NiL steel plasma nitride. **Surface Engineering**, v. 30, p. 218-223, 2014.

XI, Y.-T., LIU, D.-X., HAN, D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface & Coating Technology**, v. 202, p. 2577–2583, 2008.

ZHANG J.; WU, C.-Y.; STOREY, D.; BYRNE, G. Interfacial strength of bilayer pharmaceutical tablets. **Powder Technology**, 2017. Disponível em <[doi:10.1016/j.powtec.2017.12.025](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.025)>. Acessado em 02 de dezembro de 2017.

ZHAO, C.; LI, C. X.; DONG, H.; BELL, T. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2320–2325, 2006.

ZHAO, J.; WANG, G.-X.; YE, C.; DONG, Y. A numerical model coupling diffusion and grain growth in nanocrystalline materials. **Computational Materials Science**, v. 136, p. 243–252, 2017.

ZHU, Y. D. J. W.; YAO, M. F.; YAN, Y. X.; ZHANG Y. X.; WANG Y.; YANG L. High temperature plasma nitriding to modify Ti coated C17200 Cu surface: Microstructure and tribological properties. **Vacuum**, v. 147, p. 163-171, 2018.

