



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

**NITRETAÇÃO COM GAIOLA CATÓDICA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO**

**316: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE  $C_2H_2$**

**Mestrando: Washington Luis Menêzes Moura**

**Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa**

**Teresina – Piauí**

**2016**

**WASHINGTON LUIS MENÊZES MOURA**

**NITRETAÇÃO COM GAIOLA CATÓDICA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO**

**316: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

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

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa**

**Teresina-Piauí**

**2016**

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

M929n Moura, Washington Luis Menêzes.  
Nitretação com gaiola catódica de aço inoxidável  
austenítico 316 : influência da adição de  $C_2H_2$  / Washington  
Luis Menêzes Moura. – 2016.  
75 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –  
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.  
“Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de  
Sousa”.

1. Ciência dos Materiais. 2. Nitretação. 3. Acetileno.  
4. Corrosão. I. Título.

CDD 620.112

WASHINGTON LUIS MENEZES MOURA

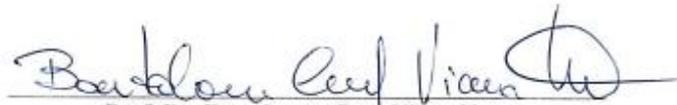
**“NITRETAÇÃO POR PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA DO AÇO  
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 316: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE  
ACETILENO”**

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: 11/11/2016

**Banca Examinadora:**

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

  
**Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto**  
Universidade Federal do Piauí  
Examinador Interno

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

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Tereza Nunes e Raimundo Altino Moura*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus

Aos meus pais Raimundo Altino e Tereza Nunes

A minha amada esposa Geissy Kelly

Aos meus queridos irmãos Anselmo e Anairan

A meu amigo Pedro Jose Gomes Rodrigues

Ao Professor Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa (minha gratidão eterna)

Aos Professores Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto e Dr. Thércio Henrique de Carvalho Costa

Ao técnico administrativo Kelson

Aos nobres colaboradores do laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN pelos trabalhos realizados naquele campus

A meu amigo Ferdinando por ter me ajudado nos ensaios de laboratório

A Universidade Federal do Piauí – UFPI por tudo que ela ofereceu durante toda a minha vida acadêmica e profissional.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	12
LISTA DE TABELAS .....	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	15
RESUMO.....	17
ABSTRACT .....	18
INTRODUÇÃO .....	16
REFERÊNCIAS.....	18
RESUMO.....	21
ABSTRACT .....	22
1 INTRODUÇÃO .....	23
2 METODOLOGIA .....	24
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	24
3.1 Nitretação a Plasma.....	24
3.2 O processo de Nitretação lônica .....	25
3.2.1 I - Baixa temperatura de tratamento .....	28
3.2.2 II - Controle da camada .....	28
3.2.3 III - Tempo de tratamento inferior .....	28
3.2.4 IV - Uniformidade na espessura da camada.....	28
3.2.5 V - Nitretação de partes da peça .....	28
3.2.6 VI - Possibilidade de desnitratação.....	29
3.2.7 VII - Mais Economia.....	29

3.2.8	I - Efeito em catodo oco .....	29
3.2.9	II - Efeito da razão A/V .....	31
3.2.10	III - Abertura de arcos catódicos .....	31
3.3	Difusão do nitrogênio no ferro .....	31
3.4	Aços Inoxidáveis .....	32
3.5	Histórico .....	33
3.6	Classificação dos Aços Inoxidáveis .....	34
3.7	Propriedades dos Aços Inoxidáveis .....	36
3.7.1	Os Austeníticos .....	36
3.7.2	Os Ferríticos .....	36
3.7.3	Os Martensíticos .....	36
3.8	Nitretação Iônica dos Aços Inoxidáveis .....	37
4	CONCLUSÃO .....	38
5	REFERÊNCIAS .....	39
	RESUMO .....	43
	ABSTRACT .....	44
1	INTRODUÇÃO .....	45
2	PARTE EXPERIMENTAL .....	47
2.1	Material Utilizado .....	47
2.2	Dispositivo Experimental .....	48
2.3	Sistema de vácuo .....	49

2.4	Sistema de alimentação gasosa .....	49
2.5	Sistema de alimentação catódica.....	49
2.6	Reator utilizado .....	49
2.7	Preparação das Amostras.....	50
2.7.1	Obtenção das amostras.....	50
2.7.2	Limpeza e Preparação para tratamento .....	52
2.8	Tratamento.....	52
2.9	Análises das Amostras.....	55
2.9.1	Microscopia óptica (MO).....	55
2.9.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
2.9.3	Difratogramas de raios-X (DRX).....	55
2.9.1	Microdureza .....	55
2.9.2	Polarização Potenciodinâmica.....	56
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	56
3.1	Microscopia Óptica.....	56
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	57
3.3	Difração de Raios-X (DRX) .....	59
3.4	Análise Qualitativa e Quantitativa das Amostras por EDS .....	60
3.5	Microdureza das amostras .....	63
3.6	Curvas de Polarização Potenciodinâmica .....	68
4	CONCLUSÕES .....	71

5	REFERÊNCIAS.....	73
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	75

## LISTA DE FIGURAS

### CAPITULO I

Figura 1 - Esboço de equipamento típico de nitretação iônica. ....	26
Figura 2 - Curva de voltagem vs. corrente, mostrando a condição onde ocorre a nitretação iônica.....	27
Figura 3 - Diminuição da velocidade de oxidação em ambientes rurais das ligas de Fe-Cr na medida em que se aumenta a quantidade de Cr.....	33
Figura 4 - Serie 400 dos aços inoxidáveis .....	35
Figura 5 - Serie 300 dos aços inoxidáveis .....	35

### CAPITULO II

Figura 6 - Esquema representativo do dispositivo de nitretação a plasma. ....	48
Figura 7 - Detalhe do disco de alumina para isolamento das amostras.....	50
Figura 8 - Barra metálica do aço AISI 316 Austenítico.....	51
Figura 9 - Amostra embutida em resina acrílica, após endurecimento. ....	52
Figura 10 - Amostra vista da janela de quartzo, em tratamento.....	53
Figura 11 - Equipamentos utilizados no Labplasma: A) Reator cilíndrico, B) Controlador de fluxo de gases e Voltímetro. C) Sistema conversor de corrente elétrica, Amperímetro (em azul) e Voltímetro (em preto), D) Gaiola catódica e disco de alumina, E) Válvulas das linhas de gás. ....	54
Figura 13 - Microscopia ótica das camadas nitretadas das amostras: A) 5T1, B) 5T2, C) 5T3 com uma escala de 50 $\mu\text{m}$ representada no canto superior direito. ....	57
Figura 15 - Morfologia e espessura da camada a 400°C.....	57
Figura 16 - Morfologia e espessura da camada a 450°C.....	58
Figura 17 - Morfologia e espessura da camada a 500°C.....	59
Figura 17 - Composição das amostras obtidas a partir de difratogramas de raios-X .....	60

Figura 18 - Indicação dos pontos onde foram realizadas as análises EDS .....	61
Figura 22 - Configurações das medições de dureza na superfície da amostra .....	63
Figura 23 - Gráfico com médias e desvios padrões de dureza das amostras 5T1 .....	65
Figura 24 - Gráfico com médias e desvios padrões de dureza da amostra 5T2.....	65
Figura 25 - Gráfico com médias e desvios padrões de dureza da amostra 5T3.....	66
Figura 26 - Plasma sendo depositado em impurezas contidas na parede do reator.....	66
Figura 27 - Gráfico com valores de dureza da camada nitretada das amostras 5T1, 5T2 e 5T3 Seções de corte versus profundidade de camada. ....	67
Figura 28 - Polarização Potenciodinâmica da amostra do aço 316 sem tratamento e nitretados nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. ....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do aço 316 Austenítico .....	47
Tabela 2 - Parâmetros de Tratamento .....	54
Tabela 3 - Espessura média da camada a 400°C.....	58
Tabela 4 - Espessura média da camada a 450°C.....	59
Tabela 5 - Espessura média da camada a 500°C.....	59
Tabela 3 - Resultados quantitativos do primeiro ponto da análise EDS (EDS Spot 1) .....	61
Tabela 4 - Resultados quantitativos do segundo ponto da análise EDS (EDS Spot 2).....	62
Tabela 5 - Resultados quantitativos do terceiro ponto da análise EDS (EDS Spot 3).....	62
Tabela 6 - Comparativo dos elementos encontrados através do EDS.....	62
Tabela 7 - Indicação das amostras tratadas e não tratadas e seus respectivos potenciais de corrosão e densidades de corrente. ....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A= Área / Ampere

°C = grau Celsius

AISI = American Iron and Steel Institute

ASTM = American Society for Testing and Materials

C = carbono

cm = Centímetros

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - Acetileno

Cr =Cromo

d.c = corrente contínua

ddp<sub>max</sub> = Diferença de potencial máxima

DRX = Difração de raios-X

D = difusividade

D<sub>o</sub> = fator de frequência

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

e<sup>-</sup> = elétron

Fe = ferro

gf = grama-força

h = hora

HV = Microdureza Vickers

H = Hidrogênio

I<sub>max</sub> = Corrente máxima

J = joule

kg = killograma

kgf = kilograma-força

K - Kelvin

mbar = milibar

mesh = unidade de referência de granulometria

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia Óptica

min = minuto

mm = milímetro

Mn = Manganês

Mo = molibdênio

mV = Milivolts

N = nitrogênio

NaCl = Cloreto de sódio

Ni = Níquel

Q = energia de ativação

R = constante universal dos gases

Si = Silício

sccm = centímetros cúbicos por minuto

T = temperatura

Ti = Titânio

Torr = unidade de medida de pressão

$\mu\text{m}$  = micrometro

## RESUMO

Neste trabalho será avaliada a influência da adição de acetileno no processo de nitretação por plasma do aço inoxidável 316 austenítico, utilizando a técnica de gaiola catódica, com o objetivo de identificar os efeitos desse gás nas propriedades da camada nitretada. Serão investigados: a microdureza, composição química, espessura da camada nitretada, formação das fases e resistência à corrosão. A partir de uma barra cilíndrica de aço AISI 316 usinado foram obtidas amostras que foram cortadas, lixadas, polidas e limpas em ultrassom, imersas em solução de acetona. A nitretação foi realizada através de um reator (câmara cilíndrica) e seus acessórios: controladores de temperatura, corrente elétrica, pressão e fluxo de gases. As caracterizações das propriedades dos materiais foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica (MO); Difração de raios-X (DRX); Microdureza Vickers HV e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e curvas de Polarização Potenciodinâmicas para avaliação da resistência a corrosão. Foram realizados três tratamentos nas temperaturas de 400°, 450° e 500°C, todas à pressão constante de 5 mbar e os resultados foram comparados com a amostra não nitretada. Os resultados mostraram que a temperatura influenciou no aumento da espessura da camada nitretada e que a mais espessa foi na amostra tratada com a maior temperatura. A microdureza de todas as amostras foi aumentada em relação ao substrato. A resistência à corrosão das amostras nitretadas também foi influenciada pelo aumento da temperatura e pela adição de acetileno ao processo de tratamento. A adição de acetileno à atmosfera de nitretação impediu que houvesse uma maior deposição de nitretos de cromo comparado com os resultados da literatura que utilizam tratamento sem esse gás adicionado a atmosfera de nitretação.

Palavras-Chaves: nitretação, plasma, acetileno, corrosão.

### **ABSTRACT**

In this work the influence of the addition of acetylene in the plasma nitriding process of austenitic 316 stainless steel using the cathodic cage technique will be evaluated in order to identify the effects of this gas on the properties of the nitrided layer. It will be investigated: the microhardness, chemical composition, nitrided layer thickness, phase formation and corrosion resistance. Samples were obtained from a cylindrical rod of machined AISI 316 steel that were cut, sanded, polished and cleaned in ultrasound, immersed in acetone solution. Nitriding was performed through a reactor (cylindrical chamber) and its accessories: controllers of temperature, electric current, pressure and gas flow. The properties of the materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (MO); X-ray diffraction (XRD); Vickers HV Microhardness and X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and Potentiodynamic Polarization curves for corrosion resistance evaluation. Three treatments were carried out at temperatures of 400°, 450° and 500°C, all at constant pressure of 5 mbar and the results were compared with the non-nitrided sample. The results showed that the temperature influenced the increase of the thickness of the nitrided layer and that the thicker was in the sample treated with the higher temperature. The microhardness of all samples was increased relative to the substrate. The corrosion resistance of the nitrided samples was also influenced by the increase in temperature and the addition of acetylene to the treatment process. The addition of acetylene to the nitriding atmosphere prevented a higher deposition of chromium nitrides compared to the results of the literature that use treatment without this gas added to the nitriding atmosphere.

Key-words: Nitriding, plasma, acetylene, corrosion

## INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são utilizados em muitos campos industriais graças à sua resistência à corrosão, trabalhabilidade e soldabilidade. Sua boa resistência à corrosão em muitos ambientes agressivos é devido à presença de uma película passiva na superfície, consistindo principalmente de óxidos de cromo que protege a liga do meio circundante (Borgioli, Galvanetto & Bacci, 2016).

As aplicações industriais dos aços inoxidáveis austeníticos podem ser limitadas pela sua baixa dureza e propriedades tribológicas reduzidas que podem comprometer o desempenho de componentes sujeitos ao desgaste (Borgioli, Galvanetto & Bacci, 2016; Köster, *et al.* 2013).

O processo de nitretação em temperaturas acima de 450°C diminui a resistência à corrosão devido à precipitação de nitretos de cromo e consequente depleção de cromo na matriz (Li, *et al.* 2014; Sousa, *et al.* 2008; Gontijo, *et al.* 2006; Rahman, Haider & Hashmi, 2005; Nagatsuka, Nishimoto & Akamatsu, 2010).

A nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico quando realizada a temperaturas inferiores a 723 K produz uma solução sólida, supersaturada de nitrogênio chamada Fase-S ou austenite expandida. Esta fase está associada com uma elevada dureza, alta resistência ao desgaste e uma excelente resistência à corrosão. No entanto, quando a temperatura de tratamento é superior a 723K ocorre a precipitação de nitretos de cromo, resultando na redução do teor de nitrogênio na matriz e, em consequência, uma redução na resistência à corrosão. A precipitação de nitretos de cromo pode ser inibida pela adição de pequenas quantidades de CH<sub>4</sub> (Sousa, *et al.* 2008).

Conforme visto há uma necessidade de desenvolvimento de aços inoxidáveis com boas propriedades mecânicas e boa resistência a corrosão para aplicações que exigem essas duas propriedades. Assim, esse trabalho terá o objetivo de potencializar as propriedades mecânicas do aço inoxidável 316 mantendo a resistência à corrosão mesmo quando nitretado a altas temperaturas, acima de 450°C. Para isso, usaremos pequenas quantidades de Acetileno ( $C_2H_2$ ) na atmosfera de nitretação e verificaremos os efeitos desse gás nos resultados apresentados.

No capítulo 1 será apresentada a revisão bibliográfica que fundamentaram o desenvolvimento do trabalho sobre a nitretação por plasma dos aços inoxidáveis. No capítulo 2 será descrito como se realizou o experimento, o procedimento para a preparação, nitretação e análise das amostras, o processo de nitretação, os parâmetros utilizados para o tratamento e por último os resultados obtidos, as discussões e conclusões.

## REFERÊNCIAS

- ✓ Borgioli, F., Galvanetto, E., & Bacci, T. (2016). Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. *Vacuum*, 127, 51-60.
- ✓ Li, Y., Xu, H., Zhu, F., & Wang, L. (2014). Low temperature anodic nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel. *Materials Letters*, 128, 231-234.
- ✓ Sousa, R. R. M., Araujo, F. O., Barbosa, J. C. P., Ribeiro, K. J. B., Costa, J. A. P., & Alves, C. (2008). Nitriding using cathodic cage technique of austenitic stainless steel AISI 316 with addition of CH<sub>4</sub>. *Materials Science and Engineering: A*, 487(1), 124-127.
- ✓ Gontijo, L. C., Machado, R., Kuri, S. E., Casteletti, L. C., & Nascente, P. A. P. (2006). Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel. *Thin Solid Films*, 515(3), 1093-1096.
- ✓ Rahman, M., Haider, J., & Hashmi, M. S. J. (2005). Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel by a saddle field fast atom beam source. *Surface and Coatings Technology*, 200(5), 1645-1651.
- ✓ Nagatsuka, K., Nishimoto, A., & Akamatsu, K. (2010). Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 205, S295-S299.
- ✓ Köster, K., Kaestner, P., Bräuer, G., Hoche, H., Troßmann, T., & Oechsner, M. (2013). Material condition tailored to plasma nitriding process for ensuring corrosion and wear resistance of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 228, S615-S618.

**CAPÍTULO 1: NITRETAÇÃO COM GAIOLA CATÓDICA DE AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO 316: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

# **NITRETAÇÃO COM GAIOLA CATÓDICA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO**

## **316: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

Washington Luis Menêzes Moura<sup>1</sup>, Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa<sup>1</sup>, *Programa de Pós-*

*Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório Interdisciplinar de Materiais*

*Avançados– LIMAV, Centro de Tecnologia-CT, Universidade Federal do Piauí-UFPI,*

*Teresina-PI, CEP 64049-550 [\\*engwashington@live.com](mailto:engwashington@live.com)*

## RESUMO

Neste capítulo serão apresentados: a nitretação como processo de melhoramento da dureza dos aços inoxidáveis, os tipos de aços utilizados no processo de nitretação a plasma, o equipamento básico e seus acessórios utilizados no tratamento, os principais problemas que ocorrem com a nitretação a plasma dos aços inoxidáveis quando realizados a temperaturas superiores a 450°C. As técnicas de tratamentos de superfície utilizadas para melhoramento das propriedades dos aços inoxidáveis, os intervalos de parâmetros normalmente utilizados no equipamento básico, o tratamento térmico através da nitretação iônica, as vantagens e desvantagens que nitretação a plasma possuem em relação à nitretação convencional, a gás ou banho de sais, o processo de difusão do nitrogênio no ferro e por fim o histórico sobre o surgimento desse metal e sua classificação: austeníticos, ferríticos e martensíticos. Para isso realizou-se uma breve pesquisa bibliográfica.

Palavras-Chaves: Aço inox, tratamento de superfície, nitretação iônica.

## **ABSTRACT**

In this chapter the following will be presented: nitriding as a process to improve the hardness of stainless steels, the types of steels used in the plasma nitriding process, the basic equipment and their accessories used in the treatment, the main problems that occur with the plasma nitriding of the Stainless steels when carried out at temperatures above 450°C. The techniques of surface treatments used to improve the properties of stainless steels, the ranges of parameters normally used in basic equipment, the heat treatment through ionic nitriding, the advantages: and disadvantages that plasma nitriding have in relation to conventional nitriding, the Gas or salt bath, the process of diffusion of the nitrogen in the iron and finally the history on the emergence of this metal and its classification: austenitic, ferritic and martensitic. For this, a brief bibliographical research was carried out.

Key-words: Stainless steel, surface treatment, ionic nitriding.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são materiais comumente utilizados na engenharia, principalmente devido à sua resistência à corrosão. No entanto, são raramente indicados para aplicações tribológicas por causa da sua baixa dureza e baixa capacidade de suporte de carga. Existem vários processos estabelecidos para aumentar a dureza e reduzir o desgaste do aço; por exemplo, a nitretação a plasma. No entanto, este processo opera em temperaturas elevadas, o que é necessário para obter profundidades de tratamento em tempos razoáveis. Em aços inoxidáveis, estas temperaturas elevadas, acima de 450°C, levam à formação de nitretos de cromo, diminuindo assim a resistência à corrosão (Borges, Hennecke, & Pfender, 2000).

Assim, o tratamento do aço inoxidável a altas temperaturas, acima de 450°C é necessário para se conseguir uma camada mais espessa e de melhor resistência mecânica. A condição ideal seria realizar a nitretação iônica de maneira a maximizar a dureza e resistência à corrosão simultaneamente.

A temperatura relativamente elevadas (773 K ou superior), a nitretação pode melhorar a resistência ao desgaste e dureza (Olzon-Dionysio, *et al.* 2008).

A nitretação é um processo termoquímico largamente aplicado para aumentar a dureza superficial, resistência à fadiga, resistência ao desgaste e à corrosão de ligas à base de ferro. Técnicas de modificação de superfícies já são bem conhecidas e estabelecidas. A nitretação a plasma é um dos processos mais estudados e industrialmente adotados, envolve a introdução de nitrogênio na estrutura do material por meio de mecanismos de difusão, enquanto o componente é tratado por plasma em temperaturas elevadas. Este processo tem sido amplamente aplicado aos aços de baixa liga, aços ferramenta e aços inoxidáveis, e é considerado um dos mais tratamentos de superfície mais económicos (Manfridini, Godoy & Santos, 2016).

## 2 METODOLOGIA

Neste estudo será apresentada uma revisão bibliográfica através de consultas e pesquisas em publicações de artigos científicos, livros, teses de doutorado e dissertações de mestrado sobre o processo de nitretação a plasma dos aços inoxidáveis, os equipamentos utilizados, as vantagens e desvantagens da utilização da técnica de nitretação a plasma.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Nitretação a Plasma

A nitretação é um processo termoquímico largamente utilizado para aumentar a dureza superficial, a resistência à fadiga, a resistência ao desgaste e à corrosão de ligas à base de ferro (Nishimoto, *et al.* 2010; Li, Bell 2004; Abedi, Salehi & Yazdkhasti, 2010; Li, *et al.* 2014; Andrade, Godoy & Santos 2016).

O melhoramento das propriedades da superfície dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser obtido utilizando técnicas de engenharia de superfície, que modificam as características das camadas da superfície por meio do processo de difusão (Borgioli, *et al.* 2010).

As técnicas de modificação de superfície já são bem conhecidas e estabelecidas, tais como a nitretação a plasma, a gás, banho de sais e a laser. Entre estas técnicas, a nitretação a plasma é um dos processos mais estudado e industrialmente adotado que envolve a introdução de nitrogênio na estrutura do material por meio de mecanismos de difusão enquanto o componente é tratado por plasma a temperaturas elevadas (Andrade, Godoy & Santos, 2016).

Este processo tem sido amplamente aplicado aos aços de baixa liga, aços ferramenta e aços inoxidáveis, e é considerado um dos tratamentos de superfície mais econômicos. Uma grande vantagem da nitretação a plasma é um aumento da transferência de massa de

moléculas de nitrogênio de alta energia e íons para a superfície do material e um melhor controle dos parâmetros do processo (Manfridini, Godoy & Santos 2016).

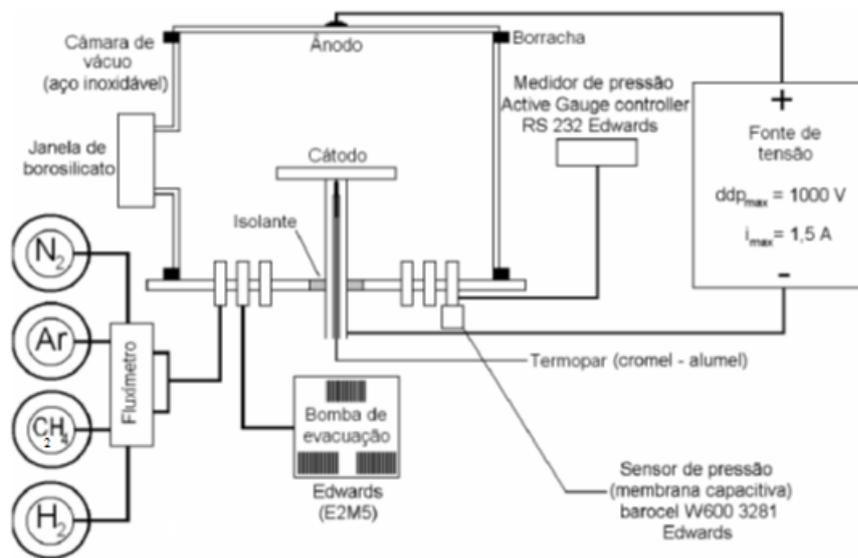
A nitretação iônica (*ion-nitriding*), nitretação em descarga luminosa (*glow discharge nitriding*) ou nitretação por plasma (*plasma nitriding*), foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial. O termo "plasma" também 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 (Alves, 2001).

O processo de nitretação a plasma possui muitas vantagens quando comparado com a nitretação gasosa ou em banho de sal. As vantagens são: menor consumo de energia, temperatura de tratamento relativamente baixa, menor tempo de tratamento, o processo não é poluente, há um maior controle na espessura da camada, possibilidade de aplicação em materiais não ferrosos, conservação das dimensões da peça, os tratamentos podem ser localizados, a técnica pode ser aplicada em inúmeras ligas a base de ferro, a dureza do núcleo da peça é preservada, não necessita de retificação após nitretação, a espessura da camada é mais uniforme. As desvantagens em relação à nitretação gasosa e banho de sal são as listadas a seguir.

### 3.2 O processo de Nitretação Iônica

A seguir temos um equipamento básico de nitretação a plasma. É basicamente constituído por uma fonte de potência, um reator e sistema de vácuo.

Figura 1 - Esboço de equipamento típico de nitretação iônica.



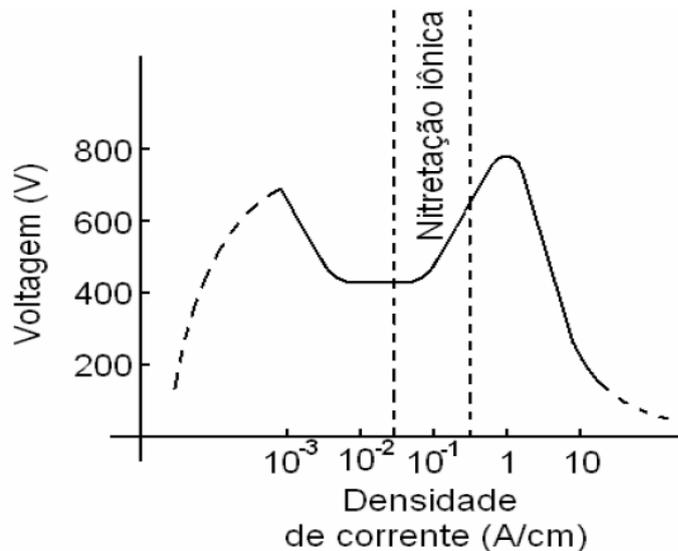
Fonte: Adaptado (Barbosa, 2007).

O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de  $10^{-2}$  torr de pressão e possuir válvulas para controlar a vazão dos gases introduzidos para tratamento. A fonte de potência possui uma saída d.c com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500V e uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300 e 600° C. No reator estão dois eletrodos onde o catodo é também o porta amostra. Ainda no reator devem existir saídas para medida da pressão, temperaturas e outras variáveis desejadas para o melhor controle do processo. Devem ter ainda entradas para a atmosfera nitretante, bomba de vácuo e outros acessórios que sejam necessários à nitretação da amostra. Inicialmente um vácuo de aproximadamente  $10^{-2}$  torr é produzido no reator. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, entre 400 e 1200V e então introduz-se o gás nitretante (tipicamente uma mistura de  $N_2-H_2$ ) no reator até atingir a pressão de trabalho (1-20torr) (Alves, 2001).

Para pressões baixas a descarga possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade que é característico do material do catodo (geralmente aço) e do gás. À medida

que se aumenta a pressão, este brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do catodo, até que se atinge uma condição de descarga propícia à nitretação (Alves, 2001).

Figura 2 - Curva de voltagem vs. corrente, mostrando a condição onde ocorre a nitretação iônica.



Fonte: (Barbosa, 2007).

Nestas condições o plasma já está revestindo completamente o catodo e a peça a ser nitretada. 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 (34). 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 esfriar naturalmente, (Alves, 2001).

O sucesso da nitretação iônica deve-se, além do caráter ecológico, às inúmeras vantagens da mesma sobre os processos convencionais. Elas podem ser sumarizadas como se segue.

### **3.2.1 I - Baixa temperatura de tratamento**

Em temperaturas tão baixas como 300° C é possível se realizar a nitretação, evitando assim distorções dimensionais que normalmente ocorrem em tratamentos a maiores temperaturas. A nitretação em baixa temperatura também é particularmente importante em peças que já tiveram um tratamento térmico anterior para endurecimento do núcleo, pois a dureza do mesmo será menos reduzida em baixa temperatura de tratamento.

### **3.2.2 II - Controle da camada**

A estrutura da camada pode ser completamente controlada através das variáveis do processo. Pode-se, com facilidade, produzir uma fina e tenaz camada monofásica de g' (~1-8mm de espessura) ou então uma espessa camada (~1-26mm) monofásica de e, as quais são escolhidas dependendo da aplicação.

### **3.2.3 III - Tempo de tratamento inferior**

O tempo efetivo de tratamento é inferior aos dos processos convencionais. Comparada com a nitretação gasosa, que apresenta tempos de 40 a 60h, na nitretação iônica obtém-se a mesma espessura de camada num tempo máximo de 20 h, utilizando a mesma temperatura de tratamento. Esta taxa acelerada de nitretação pode ser atribuída à transferência mais efetiva de nitrogênio do plasma para a superfície do metal e à presença de outras espécies ativas no plasma.

### **3.2.4 IV - Uniformidade na espessura da camada**

O plasma é uniforme em toda a superfície da peça, assim a espessura da camada é extremamente uniforme independente da distância entre eletrodos.

### **3.2.5 V - Nitretação de partes da peça**

O revestimento de estanho e cobre utilizado como proteção contra a nitretação convencional não pode ser utilizado na nitretação iônica. Ao invés disso, áreas que não se

pretende nitretar podem ser protegidas com materiais isolantes ou com materiais metálicos sem haver necessidades de grandes ajustes entre a peça e a máscara. Normalmente é utilizado, como máscara de proteção contra a nitretação, aço carbono comum cuja folga máxima entre a máscara e a peça deve ser em torno de 1mm.

### 3.2.6 VI - Possibilidade de desnitretação

A desnitretação é facilmente conseguida através de um tratamento em plasma utilizando apenas hidrogênio como atmosfera em fluxo contínuo. Através da formação de amônia, o nitrogênio vai sendo retirado da peça e sendo levado para fora do sistema.

### 3.2.7 VII - Mais Economia

O custo da energia e do gás é bem menor que nos processos convencionais. Na nitretação se trabalha a uma baixa pressão (1-20 torr) e um fluxo muito baixo (menor que 25 sccm), diminuindo o consumo do gás, que apresenta também um custo inferior quando comparado com os sais de cianetos utilizados no banho químico. Quanto ao consumo da energia, o aquecimento é realizado diretamente sobre a peça, não necessitando aquecer nenhuma parede refratária, como ocorre nos fornos resistivos. Além disso, a transferência de calor por condução e convecção é muito baixa, de forma que o rendimento de um aquecimento a plasma chega até a 80%. De um modo geral, a manutenção do equipamento de nitretação possui um custo inferior ao custo da nitretação convencional (Alves, 2001).

Logicamente algumas limitações existem na aplicação deste processo. Essas limitações podem ser sumarizadas como se seguem:

### 3.2.8 I - Efeito em catodo oco

Este efeito ocorre em peças com geometria complexa. Ele se baseia no aumento da densidade do plasma em algumas regiões que possuem pequenos furos ou concavidades que leva a um aumento da concentração de elétrons secundários na região. Esse efeito aparece

quando as superfícies de furos, canaletas ou de superfícies planas estão posicionadas a uma distância próxima o suficiente para que haja sobreposição das regiões luminescentes do plasma. Os elétrons são confinados nestas regiões e oscilam, causando a ionização e a excitação adicional dos átomos. Quando a descarga inicia-se, a região luminescente é confinada dentro da cavidade onde uma elevada densidade de partículas pulverizadas e evaporadas são produzidas e ejetadas da cavidade devido ao fluxo de gases. Este efeito é quase sempre indesejável porque leva a um maior aquecimento nas partes da peça que possuam geometrias complexas. Num tratamento de nitretação em peças com pequenos furos ( $f = 5 \text{ mm}$ ), a diferença de temperaturas entre partes planas e o fundo do furo pode chegar mais que  $100^\circ \text{ C}$  (Alves, 2001).

Os seguintes processos podem ocorrer dentro da cavidade do cátodo:

(1) átomos do gás são ionizados na região da bainha próxima à parede interna onde os elétrons são acelerados.

(2) Elétrons secundários são emitidos da parede interna devido ao impacto de íons e de fótons.

(3) Emissão termiônica dos elétrons da superfície interna. Quando íons energéticos no interior da cavidade atingem as paredes, perdem sua energia, principalmente como calor, aumentando a temperatura das paredes do cátodo.

(4) Elétrons rápidos são confinados eletrostaticamente na cavidade, e oscilam entre as superfícies opostas. Este efeito pendular incrementa a ionização e a excitação dos átomos na região da descarga luminescente negativa.

(5) Partículas pulverizadas são produzidas devido ao impacto de íons do gás nas paredes e também devido ao aquecimento do cátodo. Para uma composição específica de gás, o efeito ocorre em função da pressão  $p(\text{torr})$  (Araújo, 2006).

### 3.2.9 II - Efeito da razão A/V

Outro efeito igualmente indesejável na nitretação de peças é o superaquecimento em partes da peça que possuam uma maior relação entre a área superficial e o volume (A/V). Diferentemente dos métodos de aquecimento convencionais, na nitretação iônica a energia para aquecimento da peça é cedida através do bombardeamento de íons e espécies neutras energéticas na superfície da peça. A eficiência deste mecanismo pode chegar até 90% e depende da pressão e composição do gás. A densidade de potência na superfície da peça não é constante. Ela depende significativamente da densidade de corrente que por sua vez está relacionada com a geometria da peça. Como a temperatura de uma determinada área da peça é estabelecida pelo equilíbrio entre a potência fornecida pelo bombardeamento e a potência dissipada por condução, convecção e radiação, espera-se que, numa peça que possua partes com razões A/V diferentes, haja um superaquecimento naquela área com maior razão A/V.

### 3.2.10 III - Abertura de arcos catódicos

Quando partes de geometrias complexas como furos, arestas, pontas, cantos, micro projeções, contaminantes adsorvidos, contornos de grãos, etc, são nitretados, haverá normalmente um confinamento de plasma nestas regiões, como discutido anteriormente. Se este confinamento gerar uma densidade de corrente superior àquela existente na descarga anômala, haverá a abertura de arcos. Quando o arco é aberto, haverá uma queda de potencial e, como este novo potencial é normalmente inferior à tensão de ruptura, o plasma se extinguirá. Por outro lado, se o equipamento for de alta potência, haverá uma fusão localizada, que poderá danificar as peças (Alves, 2001).

## 3.3 Difusão do nitrogênio no ferro

Materiais de todos os tipos são tratados termicamente para melhorar as suas propriedades. Os fenômenos que ocorrem durante um tratamento térmico envolvem quase

sempre difusão atômica. Em geral, deseja-se obter um aumento da taxa de difusão; ocasionalmente, são tomadas medidas para reduzi-la. As temperaturas e os tempos dos tratamentos térmicos e as taxas de resfriamento podem ser frequentemente estimados usando as equações da difusão em conjunto com as constantes de difusão apropriadas (Callister, 2008).

A temperatura tem uma influência das mais significativas sobre os coeficientes e as taxas de difusão de acordo com a equação a seguir (Callister, 2008).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Onde:

D = difusividade (m<sup>2</sup>/s);

D<sub>0</sub> = é o fator de frequência (m<sup>2</sup>/s);

Q = é a energia de ativação (J/mol);

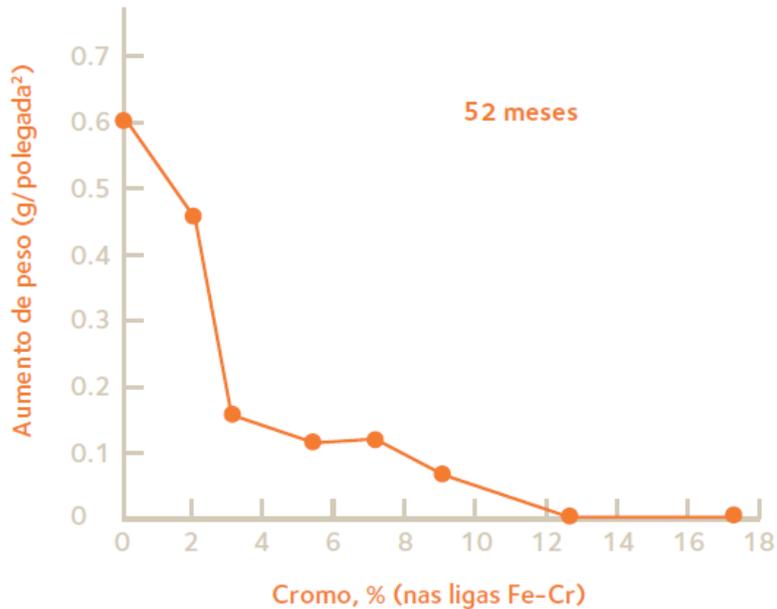
R = é a constante universal dos gases (8,31 J/mol.K);

T = é a temperatura absoluta em kelvin.

### 3.4 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe), carbono (C) e cromo (Cr). Outros elementos metálicos também integram estas ligas, mas o Cr é considerado o elemento mais importante porque é o que dá aos aços inoxidáveis uma elevada resistência à corrosão.

Figura 3 - Diminuição da velocidade de oxidação em ambientes rurais das ligas de Fe-Cr na medida em que se aumenta a quantidade de Cr



Fonte: (Carbó, 2008).

### 3.5 Histórico

Os aços inoxidáveis surgiram de estudos realizados em 1912, tanto na Inglaterra como na Alemanha. O aço estudado na Inglaterra era uma liga Fe-Cr com cerca de 13% de Cr. Na Alemanha, tratou-se de uma liga que, além de Fe e Cr, continha também níquel (Ni). No primeiro caso, era um aço inoxidável muito próximo ao que hoje chamamos de 420 e, no segundo, outro aço inoxidável bastante parecido com o que hoje conhecemos como 302. Anteriormente, na primeira metade do século XIX, foram feitas ligas Fe-Cr. Nessa época, o conceito predominante considerava que um material era resistente à corrosão se resistia ao mais popular e conhecido dos ácidos inorgânicos: o ácido sulfúrico. Esse fato e a incapacidade das aciarias daquela época de reduzir a quantidade de carbono (C) fizeram abandonar, durante muitos anos, o estudo destas ligas (Carbó, 2008).

### 3.6 Classificação dos Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são classificados a partir de suas composições químicas. Dois elementos se destacam: o cromo, sempre presente, por seu importante papel na resistência à corrosão, e o níquel, por sua contribuição na melhoria das propriedades mecânicas. A adição de outros elementos permite formar um extenso conjunto de materiais. Os dois grandes grupos dos aços inoxidáveis são: a série 400 e a série 300. A série 400 é a dos aços inoxidáveis ferríticos, aços magnéticos com estrutura cúbica de corpo centrado, basicamente ligas Fe-Cr. A série 300 é a dos aços inoxidáveis austeníticos, aços não magnéticos com estrutura cúbica de faces centradas, basicamente ligas Fe-Cr-Ni. Em todos os aços inoxidáveis, estão também sempre presentes o carbono e outros elementos que se encontram em todos os aços, como o silício (Si), manganês (Mn), fósforo (P) e enxofre(S). Os aços inoxidáveis da série 400 podem ser divididos em dois grupos: os ferríticos propriamente ditos, que em geral apresentam o cromo mais alto e o carbono mais baixo, e os martensíticos, nos quais predomina um cromo mais baixo e um carbono mais alto em comparação com os ferríticos (Carbó, 2008).

Figura 4 - Serie 400 dos aços inoxidáveis

**Aços inoxidáveis da Série 400**

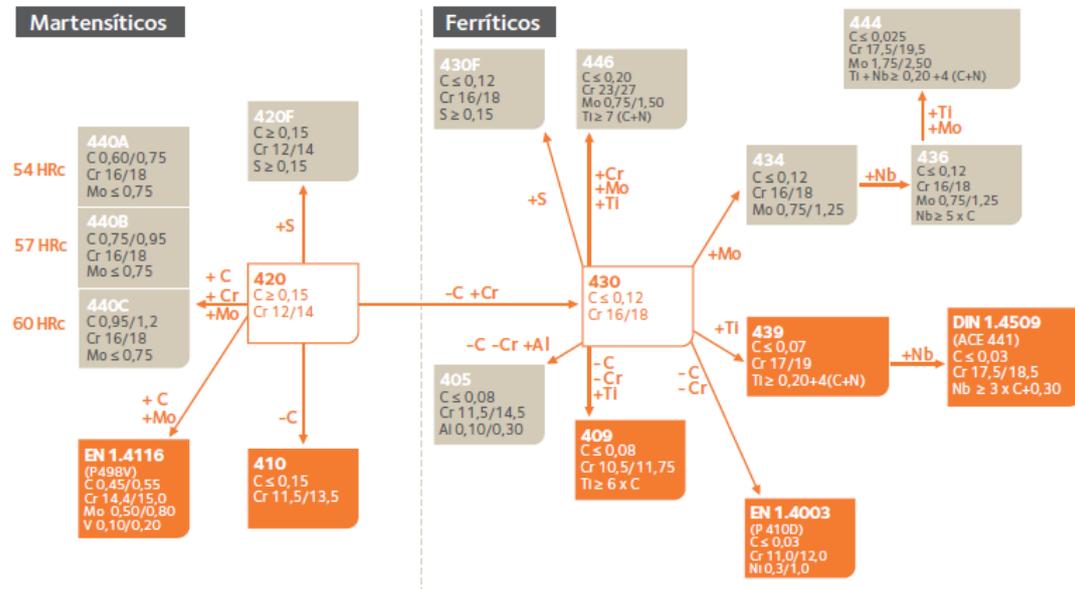
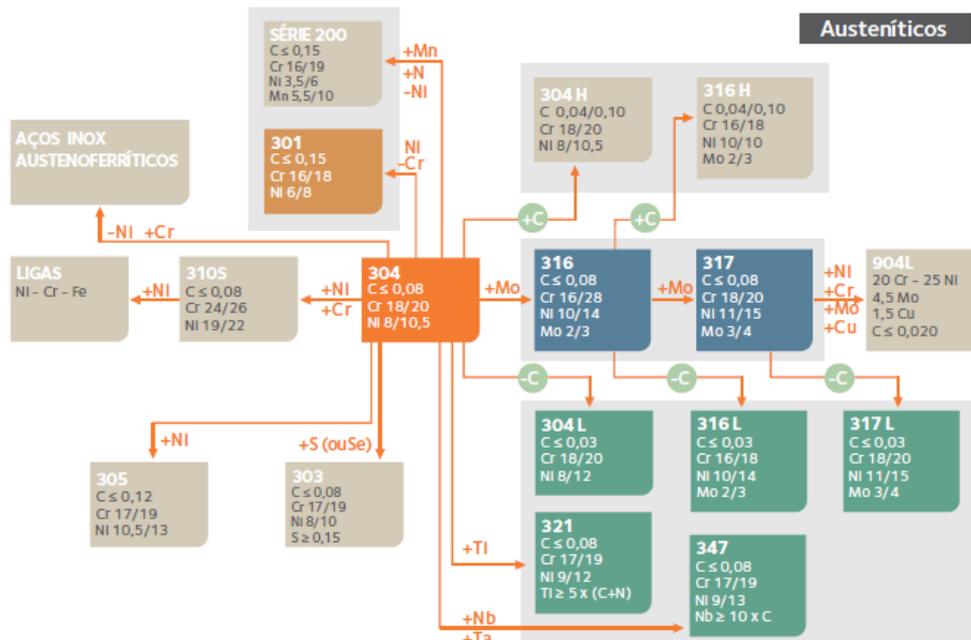


Figura 5 - Serie 300 dos aços inoxidáveis

**Aços inoxidáveis da Série 300**



Fonte: (Carbó, 2008).

## 3.7 Propriedades dos Aços Inoxidáveis

### 3.7.1 Os Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos têm excelente resistência à corrosão, excelente ductilidade e excelente soldabilidade. Os inoxidáveis austeníticos são utilizados em aplicações em temperatura ambiente, em altas temperaturas (até 1.150° C) e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas), uma série de alternativas que dificilmente são conseguidas com outros materiais. De modo geral, os austeníticos possuem melhor resistência que os ferríticos às corrosões por pites e em frestas (devido à ação do níquel, que favorece a repassivação do material nas regiões onde o filme passivo foi quebrado por estas formas de corrosão).

### 3.7.2 Os Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm, em geral, uma quantidade de cromo superior a dos martensíticos. Isso melhora a resistência à corrosão, mas em parte sacrifica outras propriedades, como a resistência ao impacto. As soldas nesse aço são frágeis e de menor resistência à corrosão. A formação parcial da martensita (mesmo com o baixo conteúdo de carbono), a precipitação de carbonitretos de cromo e o crescimento excessivo do tamanho do grão nas regiões soldadas são as principais causas que acarretam o mau desempenho deste material na soldagem. Os aços inoxidáveis ferríticos podem também conter alumínio, um estabilizador da ferrita.

### 3.7.3 Os Martensíticos

Nos aços inoxidáveis martensíticos o carbono está em uma determinada concentração que permite a transformação de ferrita em austenita em altas temperaturas. Durante o resfriamento, a austenita se transforma em martensita. A martensita é uma fase rica em carbono, frágil e muito dura. Esses aços são fabricados e vendidos pela indústria siderúrgica no estado recozido, com estrutura ferrítica, baixa dureza e boa ductilidade.

Somente depois de um tratamento térmico de têmpera, terão uma estrutura martensítica sendo muito duros e pouco dúcteis. Mas nestas condições (temperados) é que serão resistentes à corrosão (Carbó, 2008).

### 3.8 Nitretação Iônica dos Aços Inoxidáveis

Nitretação a plasma é uma tecnologia de modificação da superfície avançada que tem experimentado o desenvolvimento industrial substancial nos últimos 30 anos. O processo consiste em gerar uma descarga eléctrica numa mistura gasosa que contenha nitrogênio sob baixa pressão (Alves, Silva & Martinelli, 2001).

O aço inoxidável é amplamente utilizado na engenharia devido a sua alta resistência à corrosão, apesar de baixa resistência ao desgaste e reduzida dureza. Essas duas últimas propriedades são significativamente melhoradas através de nitretação iônica (Sousa, *et al.* 2008).

Os aços inoxidáveis são normalmente empregues como materiais de engenharia, devido à elevada resistência à corrosão. No entanto, a baixa resistência ao desgaste e limitam a sua utilização em algumas aplicações. Portanto, há um interesse crescente em melhorar as propriedades de superfície através de tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, notadamente a nitretação iônica. Embora os aços inoxidáveis possam ser nitretados com o consequente aumento em dureza da superfície, o que melhora o seu desempenho mecânico, isto é acompanhado por uma perda de resistência à corrosão. Nos últimos anos, várias investigações foram realizadas para resolver este problema. A Nitretação a plasma tem sido empregada com sucesso a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 723 K), em vez de temperaturas convencionais de nitretação de aproximadamente 873 K (Corengia, *et al.* 2004).

#### **4 CONCLUSÃO**

Conclui-se que os aços inoxidáveis possuem boas aplicações onde a resistência à corrosão é importante, entretanto a baixa resistência mecânica diminui a sua utilização, por isso há várias pesquisas para se desenvolver um material que seja resistente para essas duas propriedades. É importante perceber que as características dos materiais são dependentes umas das outras. A melhoria de uma propriedade pode significar a perda de uma característica importante. Portanto, os fatores químicos e físicos devem ser superados para que haja um desenvolvimento de materiais cada vez mais versáteis. Então, é possível o tratamento iônico do aço 316 austenítico com adição de acetileno com o objetivo de melhorar a resistência mecânica sem perda significativa da resistência à corrosão.

## 5 REFERÊNCIAS

- ✓ Nishimoto, A., Nagatsuka, K., Narita, R., Nii, H., & Akamatsu, K. (2010). Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties. *Surface and Coatings Technology*, 205, S365-S368.
- ✓ Li, C. X., & Bell, T. (2004). Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, 46(6), 1527-1547.
- ✓ Abedi, H. R., Salehi, M., & Yazdkhasti, M. (2010). Novel plasma nitriding–oxidizing duplex treatment of AISI 316 austenitic stainless steel. *Materials Letters*, 64(6), 698-701.
- ✓ Li, Y., Xu, H., Zhu, F., & Wang, L. (2014). Low temperature anodic nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel. *Materials Letters*, 128, 231-234.
- ✓ Borgioli, F., Fossati, A., Matassini, G., Galvanetto, E., & Bacci, T. (2010). Low temperature glow-discharge nitriding of a low nickel austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 204(21), 3410-3417.
- ✓ Andrade Manfridini, A. P., de Godoy, G. C. D., & Arruda Santos, L. (2016). Structural characterization of plasma nitrided interstitial-free steel at different temperatures by SEM, XRD and Rietveld method. *Journal of Materials Research and Technology*.
- ✓ Alves Júnior, C. (2001). Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações.
- ✓ Sousa, R. R. M. D. (2007). Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua.
- ✓ Araújo, F. O. D. (2006). Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para reposição de filmes finos por descarga em cátodo oco.
- ✓ Carbó, E. H. M. (2008). Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações.

- ✓ Barbosa, J. C. P. (2007). Análise por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica.
- ✓ Alves, C., Da Silva, E. F., & Martinelli, A. E. (2001). Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. *Surface and Coatings Technology*, 139(1), 1-5.
- ✓ Sousa, R. R. M., De Araújo, F. O., Da Costa, J. A. P., De Sousa, R. S., & Alves Jr, C. (2008). Nitriding using cathodic cage technique of martensitic stainless steel AISI 420 with addition of CH<sub>4</sub>. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 13(2), 342-347.
- ✓ Corengia, P., Ybarra, G., Moina, C., Cabo, A., & Broitman, E. (2004). Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 187(1), 63-69.
- ✓ Borges, C. F. M., Hennecke, S., & Pfender, E. (2000). Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process. *Surface and Coatings Technology*, 123(2), 112-121.
- ✓ Olzon-Dionysio, M., De Souza, S. D., Basso, R. L. O., & De Souza, S. (2008). Application of Mössbauer spectroscopy to the study of corrosion resistance in NaCl solution of plasma nitrided AISI 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 202(15), 3607-3614.

**CAPITULO 2: NITRETAÇÃO COM GAIOLA CATÓDICA DE AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO 316: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

# NITRETAÇÃO COM GAIOLA CATÓDICA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

## 316: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Washington Luis Menêzes Moura<sup>1</sup>, Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa<sup>1</sup>, *Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados– LIMAV, Centro de Tecnologia-CT, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550 [\\*engwashington@live.com](mailto:engwashington@live.com)*

## RESUMO

Neste trabalho será avaliada a influência da adição de acetileno no processo de nitretação por plasma do aço inoxidável 316 austenítico, utilizando a técnica de gaiola catódica, com o objetivo de identificar os efeitos desse gás nas propriedades da camada nitretada. Serão investigados: a microdureza, composição química, espessura da camada nitretada, formação das fases e resistência à corrosão. A partir de uma barra cilíndrica de aço AISI 316 usinado foram obtidas amostras que foram cortadas, lixadas, polidas e limpas em ultrassom, imersas em solução de acetona. A nitretação foi realizada através de um reator (câmara cilíndrica) e seus acessórios: controladores de temperatura, corrente elétrica, pressão e fluxo de gases. As caracterizações das propriedades do material serão realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica (MO) para avaliar a espessura da camada formada; difração de raios-X (DRX) para análise das fases formadas; ensaios de microdureza para avaliar a resistência da camada nitretadas, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) para verificar os elementos presentes e curvas de polarização potenciodinâmicas para avaliação da resistência a corrosão. Nesse processo serão realizados três tratamentos com e sem a adição de acetileno, nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, todas à pressão constante de 5 mbar.

Palavras-chave: nitretação a plasma, acetileno, aço 316 austenítico, resistência à corrosão.

## ABSTRACT

In this work the influence of the addition of acetylene in the plasma nitriding process of austenitic 316 stainless steel using the cathodic cage technique will be evaluated in order to identify the effects of this gas on the properties of the nitrided layer. It will be investigated: the microhardness, chemical composition, nitrided layer thickness, phase formation and corrosion resistance. Samples were obtained from a cylindrical rod of machined AISI 316 steel that were cut, sanded, polished and cleaned in ultrasound, immersed in acetone solution. Nitriding was performed through a reactor (cylindrical chamber) and its accessories: controllers of temperature, electric current, pressure and gas flow. Characterization of the properties of the material will be performed by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (MO) to evaluate the thickness of the formed layer; X-ray diffraction (XRD) for analysis of the phases formed; Microhardness tests to evaluate nitrided layer resistance, X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS) to verify the present elements and potentiodynamic polarization curves to evaluate the corrosion resistance. In this process, three treatments with and without the addition of acetylene will be carried out at temperatures of 400, 450 and 500°C, all at a constant pressure of 5 mbar.

Keywords: plasma nitriding, acetylene, 316 austenitic steel, corrosion resistance.

## 1 INTRODUÇÃO

Todos os tipos de aço inoxidáveis são de grande utilidade na engenharia, devido à sua elevada resistência à corrosão, embora eles possuam baixa resistência ao desgaste e dureza reduzida (Sousa, *et al.* 2009; Borges, Hennecke, & Pfender, 2000).

A necessidade de aumentar a vida útil dos componentes da máquina e ferramentas de trabalho tem exigido o desenvolvimento de várias técnicas de tratamento de superfície. Ela levou ainda uma busca incansável para encontrar uma ótima combinação de parâmetros de processamento diferentes. Estes parâmetros incluem a temperatura, o tempo de tratamento, a pressão, a frequência de pulso e a combinação de gases utilizados no processo de nitretação. A capacidade para formar camadas isotrópicas com maior homogeneidade, maior aderência do substrato, maior dureza e menor porosidade são necessárias para atingir um salto na qualidade de técnicas de tratamentos de superfícies (Sousa, *et al.* 2012).

Os aços inoxidáveis têm uma excelente resistência à corrosão devido à sua camada passiva nativa. No entanto, a sua capacidade de suporte de carga não é muito alta (Larisch, Sanders & Spies, 1999).

A nitretação a plasma convencional é um processo industrialmente bem aceito, porque mostra várias vantagens em relação a outras técnicas de nitretação (a gás e banho de sais), trazendo maior economia de gases e menor duração do processo, já que a velocidade de difusão de nitrogênio é maior. É usada para a melhoria das propriedades de superfície como a dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, promovendo o aumento do tempo de vida útil das peças tratadas. No entanto, existem algumas desvantagens tais como: efeito do cátodo oco, efeito de borda, temperatura não uniforme e formação de arcos, especialmente no tratamento de amostras com geometrias complexas (Sousa, *et al.* 2007).

Nitretação a plasma é um método termoquímico ativado por plasma para melhorar o desempenho dos componentes no que diz respeito à dureza, desgaste e resistência à corrosão.

Ela sempre foi atraente para estes requisitos como redução da energia e dos custos por causa de sua temperatura relativamente baixa, menor período de tratamento e uma melhor aplicabilidade em comparação com o processo de nitretação convencional (Ba, Xu & Wang, 2015; Sousa, *et al.* 2008; Li, *et al.* 2014; Gontijo, *et al.* 2006; Nagatsuka, Nishimoto & Akamatsu, 2010; Rahman, Haider, & Hashmi, 2005).

É bem sabido que a nitretação a plasma em tela ativa (ASPN) é conduzido usando uma fonte de alimentação DC pulsada, devido a várias vantagens, tais como maior controle sobre a temperatura, composição da fase da camada nitretada e geração de espécies ativas. Além disso, o fornecimento de energia pulsada ajuda a evitar a transição para o regime de arco. A configuração ASPN, em particular, é preferível a nitretação a plasma convencional devido à eliminação completa do efeito de borda, pois o plasma não está em contato direto com as amostras (Naeema, *et al.* 2016).

Como podemos observar, o uso ASPN tem inúmeras vantagens sobre a nitretação convencional eliminando problemas recorrentes quando se realiza a nitretação sem gaiola catódica (ASPN). É por esse motivo que escolhemos utilizar a gaiola catódica para realizar o tratamento das amostras de aço inox 316 austenítico, objeto de nosso estudo.

A diferença essencial entre a nitretação de plasma convencional e a nitretação plasma em tela ativa é que, o potencial catódico é aplicado sobre uma tela de metal, a qual rodeia a mesa de trabalho, e as amostras a serem tratados são colocados em um potencial flutuante. Sob esta condição elétrica, o plasma só pode ser formado na superfície da tela de metal, em vez de na superfície da amostra. Conseqüentemente, a nitretação a plasma em tela ativa poderia superar as limitações inerentes de técnicas de nitretação a plasma convencional (Hoshiyama, Mizobata & Miyake 2016).

A finalidade deste estudo será a análise das propriedades dos produtos produzidos pela nitretação a plasma, especialmente a resistência à corrosão, utilizando a técnica da gaiola

catódica, com adição de pequenas quantidades do gás acetileno na atmosfera de nitretação, sobre as amostras do aço inoxidável austenítico 316. Os tratamentos foram realizados com materiais e equipamentos fornecidos pelo Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma, Labplasma, operando em 3 temperaturas diferentes a pressão constante.

Após a coleta e análise dos dados experimentais, fez-se uma discussão e comparação desses resultados com as informações observadas na revisão bibliográfica.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção será apresentado o dispositivo empregado para realização do tratamento de nitretação a plasma e os materiais utilizados, a metodologia para a preparação, limpeza, nitretação, análise das amostras, e os métodos de medidas dos parâmetros de nitretação.

### 2.1 Material Utilizado

Aço Austenítico Inoxidável AISI 316 de diâmetro igual à 15,90 mm, cortadas no Laboratório de Caracterização de Materiais, por uma máquina de corte, em espessuras de aproximadamente 5mm.

Tabela 1 - Composição do aço 316 Austenítico

<b>Composição</b>	<b>Percentual (%)</b>
<b>Carbono</b>	$\leq 0,08$
<b>Cromo (Cr)</b>	16-28
<b>Niquel (Ni)</b>	10-14
<b>Molibdênio (Mo)</b>	2-3

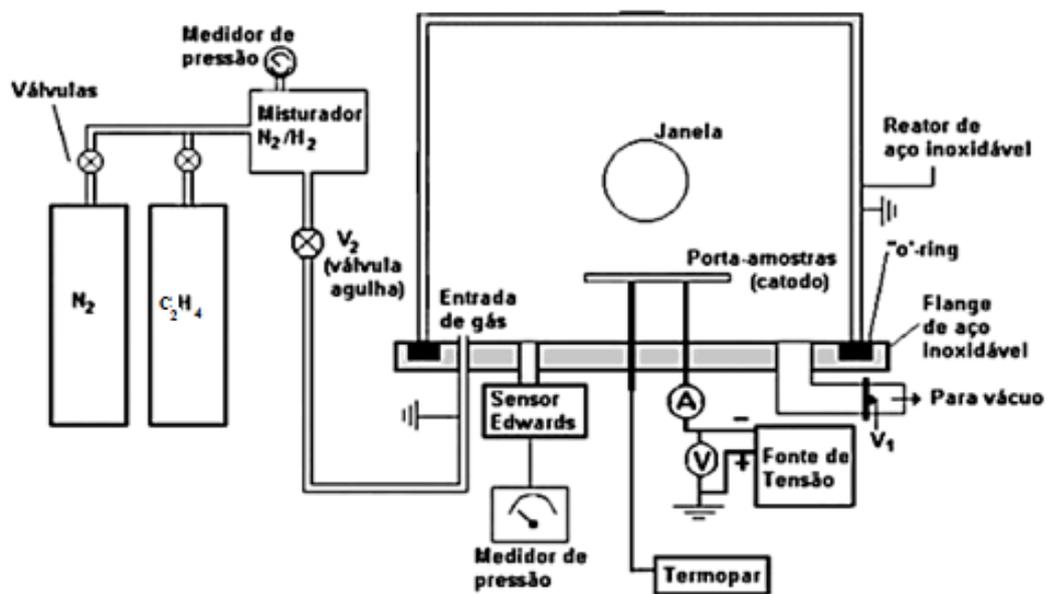
Fonte: (Carbó, 2008).

## 2.2 Dispositivo Experimental

O dispositivo utilizado para a nitretação a plasma está montado no laboratório de plasma no Laboratório de Caracterizações de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN.

O esquema representativo do dispositivo experimental pode ser observado na Figura abaixo:

Figura 6 - Esquema representativo do dispositivo de nitretação a plasma.



Fonte: (Wanke, 2003)

Nesta figura podemos as partes principais do sistema de nitretação a plasma.

- Reator (câmara cilíndrica)
- Sistema de alimentação dos gases (entrada de gases)
- Sistema de vácuo (saída para bomba de vácuo)
- Fonte de alta tensão (descarga elétrica)

### 2.3 Sistema de vácuo

Para a medição e controle de parâmetros utilizou-se: bomba mecânica rotativa de evacuação do fabricante Edwards, modelo RV5; sensor tipo Pirani da distribuidora Symbol Vácuo de escala  $10^{-4}$  atm e leitor multicanal Vacuômetro Eletrônico SYPB também da distribuidora Symbol Vácuo para indicação de pressão, controlada manualmente; termostato conectado à um voltímetro, em que 0,1 mV corresponde à  $2^{\circ}\text{C}$ , para medição da temperatura interna da câmara.

### 2.4 Sistema de alimentação gasosa

O sistema de fornecimento dos gases ( $\text{N}_2$ , Ar e  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) foi controlado e medido por controladores de fluxo, modelos 247B e 247D da MKS Instruments, indicados em sccm.

### 2.5 Sistema de alimentação catódica

Um sistema de conversão de corrente pulsada em corrente contínua foi utilizado para a geração da diferença de potencial na câmara. Para a medição da corrente elétrica, utilizou-se um amperímetro, indicando uma corrente máxima de 1,5 A com uma escala de 0,001 A, e para a medição da tensão elétrica, um voltímetro indicando uma tensão máxima de 1400 V e escala de 50 V na leitura.

### 2.6 Reator utilizado

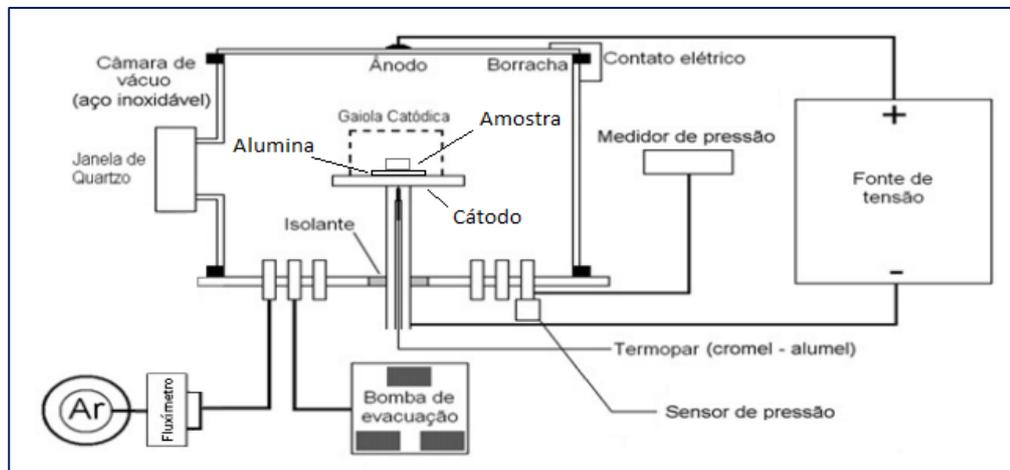
O sistema de nitretação consiste de uma fonte de energia (tensão máxima de 1500 V e corrente máxima de 1,5 A) uma câmara de tratamento cilíndrica tubular de aço inoxidável com diâmetro de 310 mm e 300 mm de altura, resultando um volume útil de 0,02 m<sup>3</sup>.

A câmara foi selada com duas tampas de mesmo material, e anéis de vedação feitos de elastômero com seção em forma de L. Além disso, a câmara contém orifícios de conexão para as mangueiras que permitiam a retirada do ar (geração de vácuo) e entrada dos gases

usados no tratamento e, uma janela de quartzo para a visualização interna do tratamento em questão.

Neste trabalho, a mesma câmara foi usada com a adição de uma gaiola catódica feita de aço inoxidável AISI 316 com espessura de 0,8 mm, diâmetro de 112 mm e altura de 25 mm, com furos de 8 mm espaçados igualmente por uma distância de 9,2 mm entre os seus centros adjacentes, estando a amostra isolada por um disco de alumina inseridos na gaiola.

Figura 7 - Detalhe do disco de alumina para isolamento das amostras



Fonte: Adaptado (Barbosa, 2007).

A alumina isola as amostras do cátodo, ficando assim em potencial flutuante. O plasma é formado na gaiola catódica, que funciona como cátodo, e não diretamente na superfície das amostras (substratos), com o intuito de evitar os defeitos já vistos na literatura, como por exemplo, o efeito de borda.

## 2.7 Preparação das Amostras

### 2.7.1 Obtenção das amostras

As amostras foram obtidas de uma barra usinada de aço austenítico inoxidável AISI 316 de diâmetro igual a 15,90 mm, cortadas no Laboratório de Caracterização de Materiais,

por uma máquina de corte, em espessuras de aproximadamente 5mm, conforme a figura a seguir:

Figura 8 - Barra metálica do aço AISI 316 Austenítico



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016).

No processo metalográfico, utilizou-se lixas d'água de grão 120, 220, 400, 600 e 1200, e um pano de polir. Na etapa de polimento, soluções de alumina de 1 e 0,3  $\mu\text{m}$  foram utilizadas como agente abrasivo, com o objetivo de obter superfícies com mínima quantidade de riscos ou poros, levando a máxima exatidão de forma possível, e melhor formação de camada nitretada. Para assegurar essas características, a superfície das amostras foi inspecionada constantemente com o auxílio de um microscópio ótico, fornecido pelo Labplasma.

Após cortadas, necessitou-se preparar as amostras para um melhor manuseio no processo metalográfico. Realizou-se o embutimento das amostras, imergindo-as em pequenas porções de resina acrílica, permanecendo na solução até que o endurecimento necessário fosse atingido, conforme representação a seguir:

Figura 9 - Amostra embutida em resina acrílica, após endurecimento.



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

### 2.7.2 Limpeza e Preparação para tratamento

A preparação das amostras para o tratamento foi realizada iniciando-se a limpeza delas por ultrassom, em banho de acetona.

O banho de acetona provoca bolhas de vapor que implodem ao retornarem para o estado líquido, ocasionando ondas de choques violentas na superfície do metal – fenômeno denominado cavitação acústica, capaz de retirar as partículas indesejáveis presentes no tratamento (Neto, 1999).

### 2.8 Tratamento

Para evitar que substâncias indesejadas, agregadas à superfície das amostras, fossem formadas, realizaram-se tratamentos, após a geração de vácuo, com argônio (gás inerte) por 30 min à temperatura de 350°C, para que outras substâncias (óxidos, por exemplo) presentes na atmosfera da câmara não interferissem no processo de nitretação.

Após a limpeza com argônio e após a formação da atmosfera nitretante (mistura de  $N_2$  e  $C_2H_2$ ), as amostras foram submetidas a tratamentos por 5 horas, à pressão constante de 5 mbar, com fluxos de 38 sccm para o Nitrogênio e de 2 sccm, para o gás Acetileno, seguindo a proporção de 5% de gás Acetileno para a mistura nitretante. Para cada uma delas, as temperaturas de tratamento foram mantidas em 400, 450 e 500°C respectivamente, nesse caso, realizou-se então, 3 tratamentos de nitretação por plasma.

A indicação da corrente elétrica demonstrou valores médios de 0,400A para a amostra tratada em 400°C, de 0,570 A em 450°C e de 0,605 A em 500°C.

Figura 10 - Amostra vista da janela de quartzo, em tratamento.



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Figura 11 - Equipamentos utilizados no Labplasma: A) Reator cilíndrico, B) Controlador de fluxo de gases e Voltímetro. C) Sistema conversor de corrente elétrica, Amperímetro (em azul) e Voltímetro (em preto), D) Gaiola catódica e disco de alumina, E) Válvulas das linhas de gás.



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Tabela 2 - Parâmetros de Tratamento

Parâmetros	Amostras-Lote1	Amostras-Lote2	Amostras-Lote3
Tempo	5h	5h	5h
Pressão (mbar)	5,0	5,0	5,0
Temperatura ° C	400	450	500
Fluxo de gases (sccm)	2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / 38N <sub>2</sub>	2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / 38N <sub>2</sub>	2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / 38N <sub>2</sub>

Fonte: Arquivo Pessoal (2016).

## 2.9 Análises das Amostras

### 2.9.1 Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica foi utilizada para visualizar a estrutura da camada e avaliar a espessura da camada formada na superfície do substrato. Para isso as amostras embutidas em resina acrílica foram lixadas e polidas.

### 2.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura com fonte de elétrons de emissão por emissão de campo (MEV-EC), marca FEI Company, modelo Quanta FEG 250. Foram realizadas micrografias utilizando detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retro-espalhados (BE).

### 2.9.3 Difratoformas de raios-X (DRX)

A composição da fase foi analisada utilizando difração de raios-X (DRX). As análises aqui descritas foram realizadas utilizando linhas Cu K $\alpha$  (comprimento de onda: 0,154 nm), operado a 40 kV no instrumento de DRX (Shimadzu, DRX-6000) do Laboratório de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

### 2.9.1 Microdureza

Após os tratamentos das amostras, realizaram-se ensaios de microdureza Vickers com o durômetro modelo HVS1000A do fabricante Panambra, em vários pontos distribuídos sobre a superfície das amostras, para a avaliação da uniformidade das camadas nitretadas sobre essa área. As amostras foram cortadas axialmente com o auxílio de um mecanismo de corte criado pelo Labplama e conduzidas novamente aos processos metalográficos explicados anteriormente, bem como o polimento. Os dados de medidas de dureza foram também coletados nas seções cortadas para a avaliação da dureza na camada nitretada.

### 2.9.2 Polarização Potenciodinâmica

As amostras do aço, em estudo, foram confeccionadas de acordo com a normas ASTM G 5 e ASTM G 61. A partir das barras cilíndricas foram confeccionados corpos de prova com área de 1,00 cm<sup>2</sup>. Após o corte da amostra realizada através da máquina poli corte. Estabeleceu contato elétrico com fio de cobre em todas as amostras; posteriormente foram embutidas em resina poliéster, como ilustra o esquema apresentado:

Após a cura da resina, as amostras foram lixadas manualmente utilizando-se lixas na seguinte sequência numérica ascendente: 240, 320, 400 e 600 mesh, e, por conseguinte, polidas com suspensão de alumina de 1µm. As peças foram imersas em solução a 3,5% de NaCl a 27°C nos ensaios eletroquímicos.

Utilizou-se Potenciostato/Galvanostato da Autolab, modelo PGSTAT302N, pertencente ao laboratório de eletroquímica do Departamento de Química da UFPI. Por meio deste equipamento pode-se variar no sentido anódico ou catódico o potencial de eletrodo. Neste sistema, a corrente demandada devido ao potencial é suprimida pelo próprio equipamento. Um computador interligado à máquina realiza a aquisição de dados por meio de um programa especialmente desenvolvido para ensaios deste tipo.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

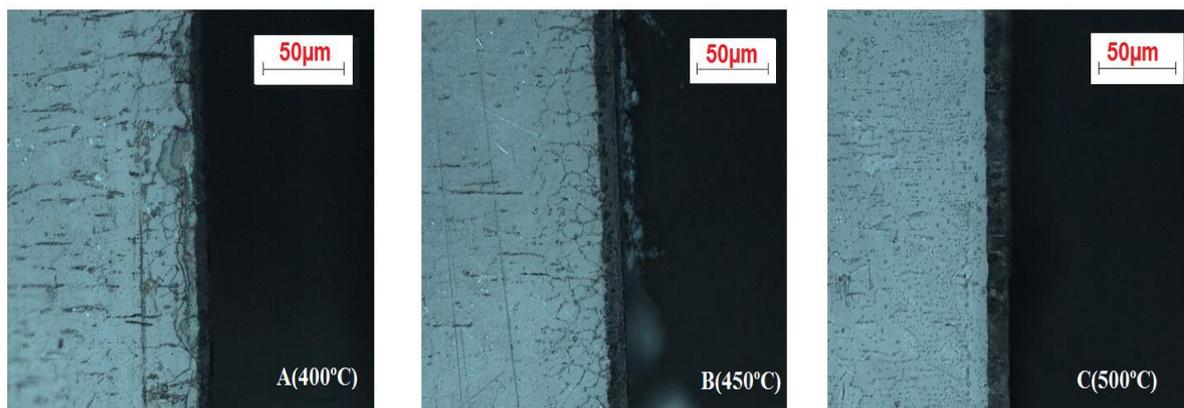
Serão discutidos os resultados e as conclusões referentes às caracterizações por Microscopia Óptica, MEV, DRX, EDS, Microdureza e resistência à corrosão.

### 3.1 Microscopia Óptica

A microscopia óptica revelou que as camadas nitretadas foram formadas e que elas apresentaram bastante uniformidade, portanto, de acordo com o esperado pela nitretação a plasma utilizando a técnica da gaiola catódica, pois formaram camadas retativamente regulares em todas as amostras tratadas.

Os resultados também ilustraram que a espessura da camada aumentou conforme houve o aumento da temperatura, para as temperaturas mais altas as espessuras formadas foram as maiores, conforme as imagens abaixo.

Figura 12 - Microscopia ótica das camadas nitretadas das amostras: A) 5T1, B) 5T2, C) 5T3 com uma escala de 50  $\mu\text{m}$  representada no canto superior direito.

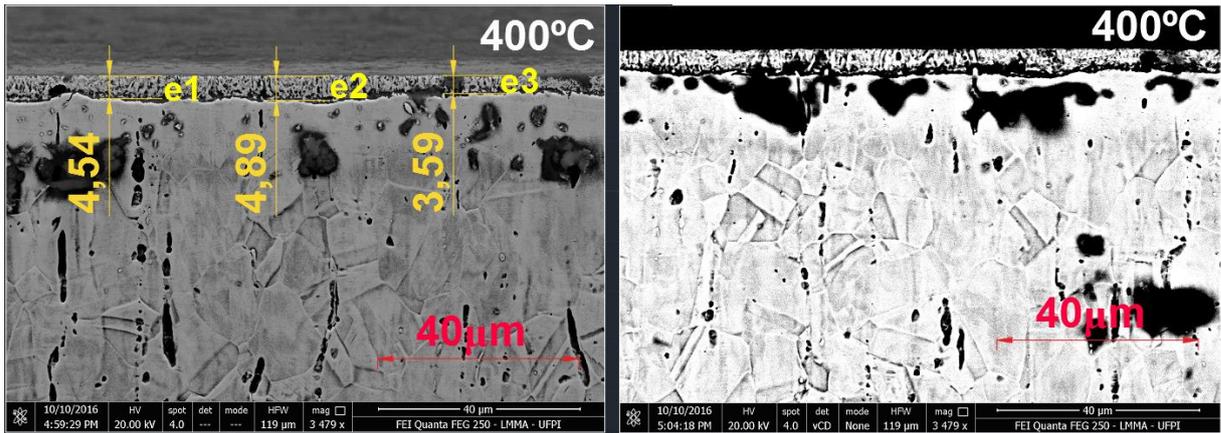


Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

### 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de MEV foram utilizadas para analisar quantitativamente e qualitativamente as espessuras das camadas depositadas sobre o aço 316 para as três temperaturas de tratamento, 5T1(400°C), 5T2(450°C) e 5T3(500°C). As imagens das amostras para as três temperaturas mostram claramente que as camadas de nitretos se formaram na superfície de todas as amostras e para todas as condições de tratamento. Em todos os tempos de tratamento as camadas foram relativamente uniformes e regulares. A amostra com menor temperatura (400°C) formou-se uma camada com espessura média de 4,34 $\mu\text{m}$  e o substrato tratado com temperatura de 450°C foi observado uma camada de 7,73 $\mu\text{m}$  e por último a camada de 12,88  $\mu\text{m}$  foi verificada na amostra tratada na maior temperatura, 500°C.

Figura 13 - Morfologia e espessura da camada a 400°C



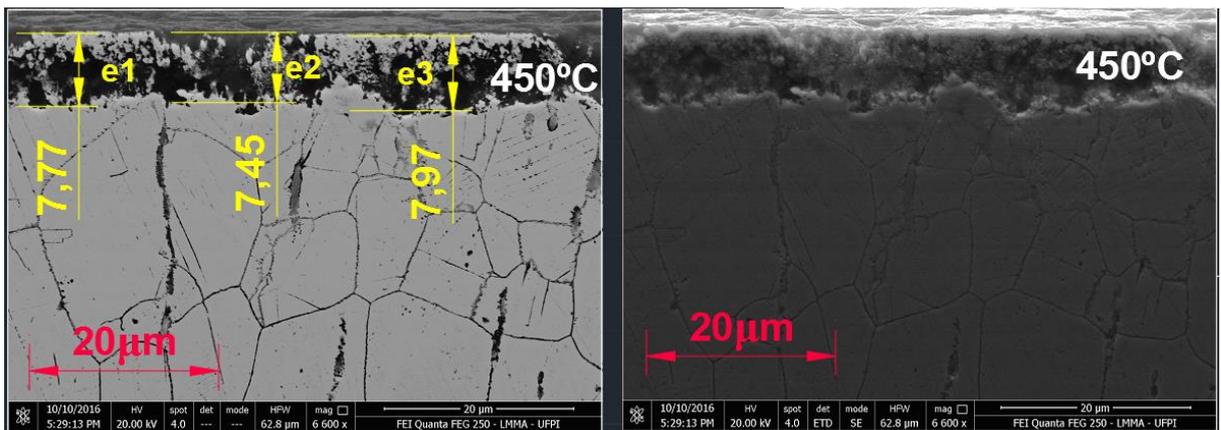
Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Tabela 3 - Espessura média da camada a 400°C

Espessuras ( $\mu\text{m}$ )			Média ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura
e1	e2	e3		400°C
4,54	4,89	3,59	<b>4,34</b>	

Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Figura 14 - Morfologia e espessura da camada a 450°C



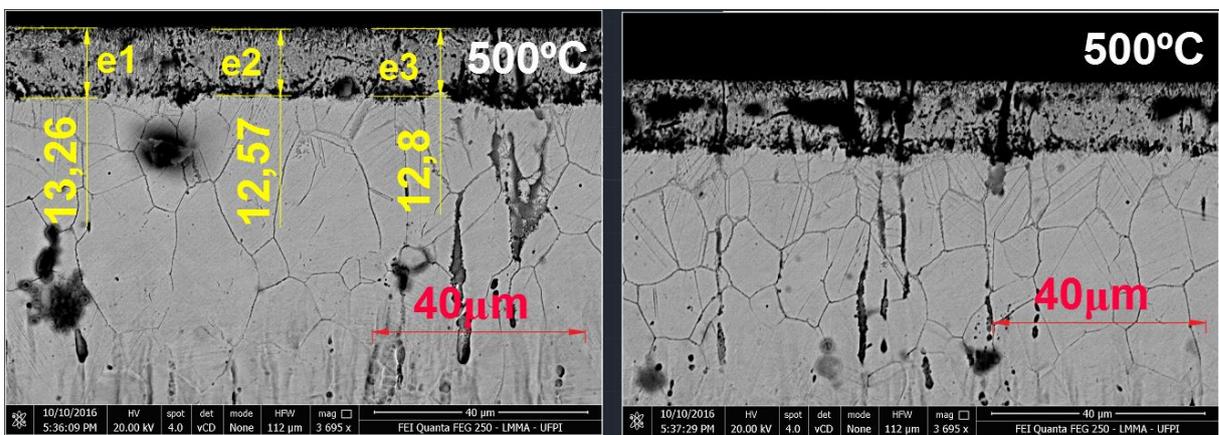
Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Tabela 4 - Espessura média da camada a 450°C

Espessuras ( $\mu\text{m}$ )			Média ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura
e1	e2	e3		450°C
7,77	7,45	7,97	<b>7,73</b>	

Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Figura 15 - Morfologia e espessura da camada a 500°C



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Tabela 5 - Espessura média da camada a 500°C

Espessuras ( $\mu\text{m}$ )			Média ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura
e1	e2	e3		500°C
13,26	12,57	12,80	<b>12,88</b>	

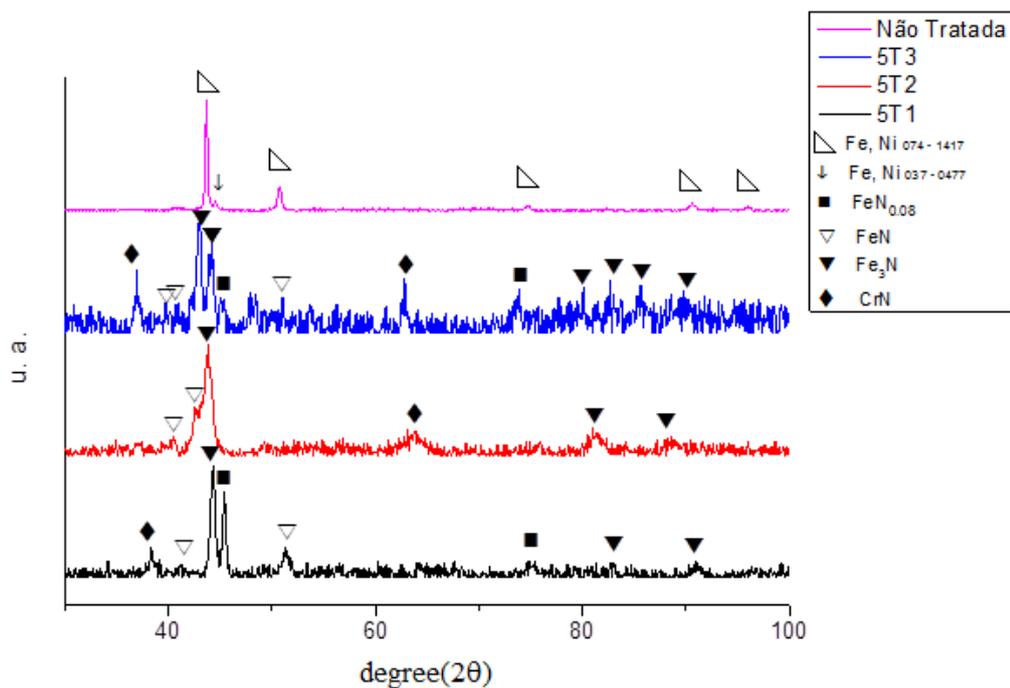
Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

### 3.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X estão representados pela figura abaixo revelaram que: a amostra tratada a 400°C (5T1) apresentou somente um pico contendo nitretos de cromo assim como a amostra 5T2(450°C) que também houve apenas um pico de nitretos de cromo. Já na amostra a 500°C (5T3) visualizamos dois picos com os precipitados de nitretos de cromo,

superando as deposições das amostras 5T1 e 5T2. Esses resultados evidenciam que o acetileno  $C_2H_2$  teve papel importante no impedimento da formação excessiva desses nitretos. Assim podemos concluir que a resistência à corrosão do aço praticamente foi mantida próxima a do aço sem tratamento. E por fim, não observamos a formação de carbeto de cromo, o que seria prejudicial à resistência do material, pois esses compostos fragilizariam a resistência da peça.

Figura 16 - Composição das amostras obtidas a partir de difratogramas de raios-X



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

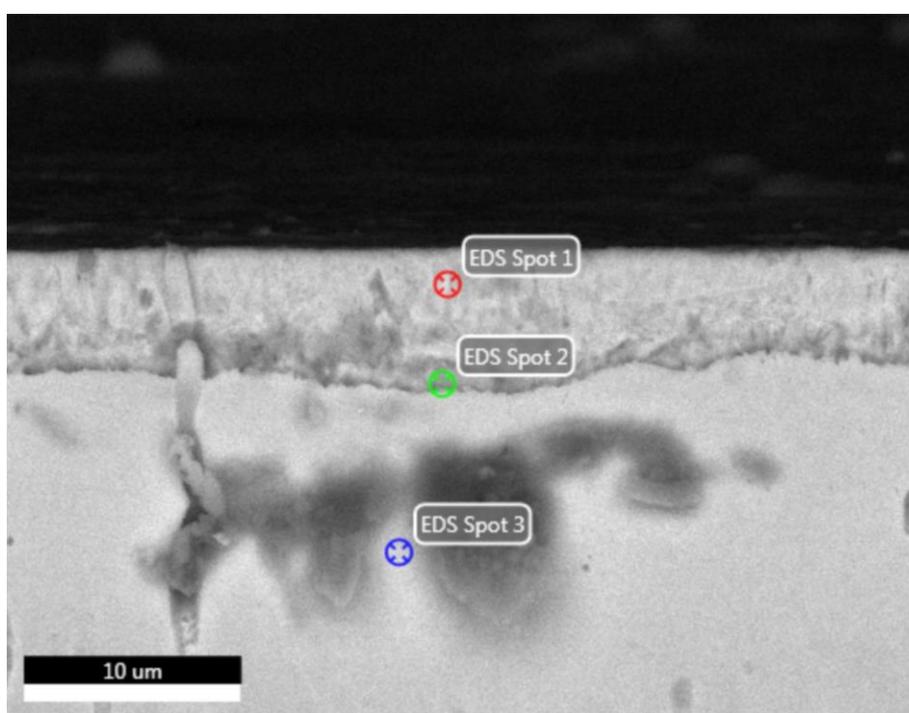
### 3.4 Análise Qualitativa e Quantitativa das Amostras por EDS

As análises de EDS ajudam a identificar os elementos químicos na região considerada. Elas foram realizadas em três pontos diferentes: *EDS Spot 1*, *EDS Spot 2* e *EDS Spot 3*.

Os resultados de EDS comprovaram que houve a difusão do nitrogênio sobre o aço para a formação de nitretos de acordo com os resultados obtidos no difratogramas de raios-X

(DRX), onde apresentou um percentual atômico de 27,9% desse elemento no ponto 01 (Spot 01). Nesse mesmo ponto a presença de carbono proveniente do acetileno não foi verificada. No ponto 2 (Spot 02) a porcentagem atômica foi de 46,50% para o carbono proveniente, então, do acetileno utilizado no processo de nitretação. Não foi verificado a difusão do nitrogênio nem carbono a partir do ponto 3 (Spot 03), portanto o núcleo do substrato foi conservado intacto.

Figura 17 - Indicação dos pontos onde foram realizadas as análises EDS



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Tabela 6 - Resultados quantitativos do primeiro ponto da análise EDS (EDS Spot 1)

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
<b>N K</b>	8.9	27.9	23.1	10.4	0.0382	1.2576	0.8640	0.3395	1.0000
<b>CrK</b>	17.9	15.1	171.9	3.5	0.2117	0.9723	1.0020	0.9940	1.2231
<b>FeK</b>	65.9	51.6	392.4	2.4	0.6424	0.9692	1.0121	0.9712	1.0352
<b>NiK</b>	7.2	5.4	30.8	6.9	0.0672	0.9815	1.0203	0.9113	1.0385

Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Tabela 7 - Resultados quantitativos do segundo ponto da análise EDS (EDS Spot 2)

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
<b>C K</b>	16.0	46.5	32.4	10.6	0.0486	1.2477	0.8647	0.2430	1.0000
<b>CrK</b>	14.8	9.9	164.4	3.6	0.1723	0.9436	1.0125	0.9968	1.2364
<b>FeK</b>	61.2	38.2	418.4	2.3	0.5830	0.9403	1.0219	0.9784	1.0364
<b>NiK</b>	7.0	4.2	34.5	6.5	0.0640	0.9517	1.0293	0.9211	1.0392

Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Tabela 8 - Resultados quantitativos do terceiro ponto da análise EDS (EDS Spot 3)

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
<b>CrK</b>	18.3	19.5	174.6	3.6	0.2243	1.0011	0.9903	0.9905	1.2332
<b>FeK</b>	73.3	72.6	429.3	2.4	0.7332	0.9983	1.0011	0.9681	1.0351
<b>NiK</b>	8.4	7.9	34.8	6.4	0.0791	1.0116	1.0103	0.9009	1.0375

Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Tabela 9 - Comparativo dos elementos encontrados através do EDS.

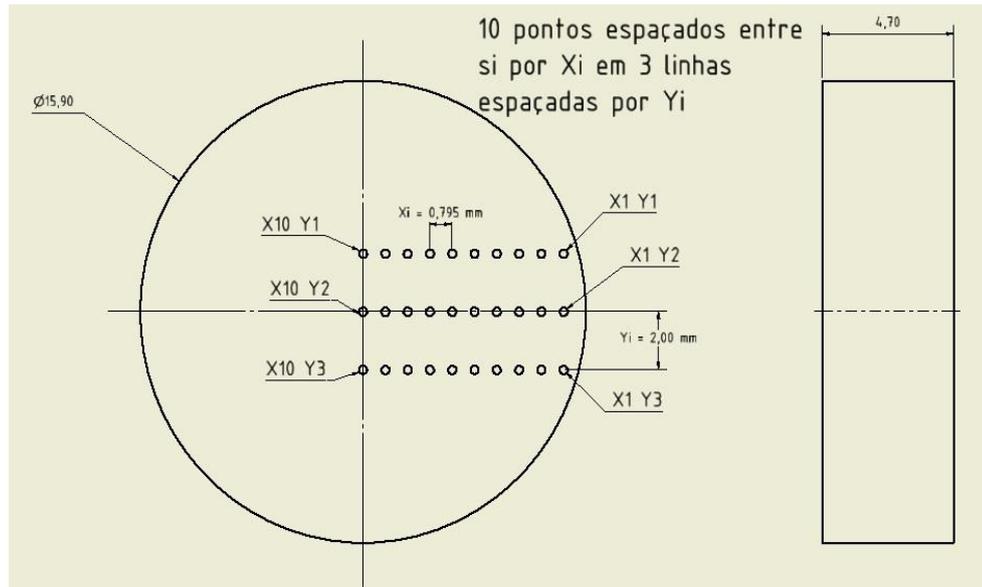
Spot 01		Spot 02		Spot 03	
Element	Atomic %	Element	Atomic %	Element	Atomic %
<b>N K</b>	27,90				
<b>C K</b>	0,00	<b>C K</b>	46,50	<b>C K</b>	
<b>Cr K</b>	15,10	<b>Cr K</b>	9,90	<b>Cr K</b>	19,50
<b>Fe K</b>	51,60	<b>Fe K</b>	38,20	<b>Fe K</b>	72,60
<b>Ni K</b>	5,40	<b>Ni K</b>	4,20	<b>Ni K</b>	7,90

Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

### 3.5 Microdureza das amostras

Nos ensaios de perfis de microdureza da superfície, utilizou-se uma indentação (carga aplicada à amostra pela máquina de dureza) de 4,9035 N, em 10 pontos igualmente espaçados ao longo de três distâncias.

Figura 18 - Configurações das medições de dureza na superfície da amostra



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Considerou-se os resultados das médias dos 3 pontos de cada posição  $X_1$ ,  $X_2$ , ... e  $X_i$  ao longo da distância radial, sendo representado em cada média (ponto no gráfico), o respectivo erro padrão. Para uma melhor identificação, atribuíram-se códigos de identificação respectivos a cada um dos tratamentos, da seguinte forma:

NT – amostra não tratada

5T1 – tratamento realizado a 400°C

5T2 – tratamento realizado a 450°C

5T3 – tratamento realizado a 500°C

Os resultados dos gráficos de microdureza das amostras demonstraram que: a microdureza da amostra não tratada ao longo da distancia da borda foi constante com o valor de 400 HV aproximadamente. O valor microdureza da amostra 5T1 variou bruscamente. No ponto a 0,5mm da borda o valor foi de 1800 HV no ponto a 2,5mm a dureza encontrada foi 600HV e ao longo da distancia da borda manteve-se praticamente constante chegando a atingir 700 HV no ultimo ponto do gráfico. Essa mudança brusca de dureza pode ter sido causada pelo disco de alumina que não isolou as amostras. Elas não trabalharam em potencial flutuante (isoladas) o que provocou o efeito de borda. A microdureza da amostra 5T2 ao longo da distancia da borda variou entre 900 HV para 1000 HV de modo praticamente constante ao longo da superfície do aço. Uma média de 950 HV. Verificamos que a 5T3 variou no intervalo de 1700 HV a 800 HV ao longo da superfície da amostra resultando numa media de microdureza de 1250 HV superando o valor médio da 5T2.

As microdurezas também variaram ao longo da profundidade da camada. Os valores para as amostras foram os seguintes:

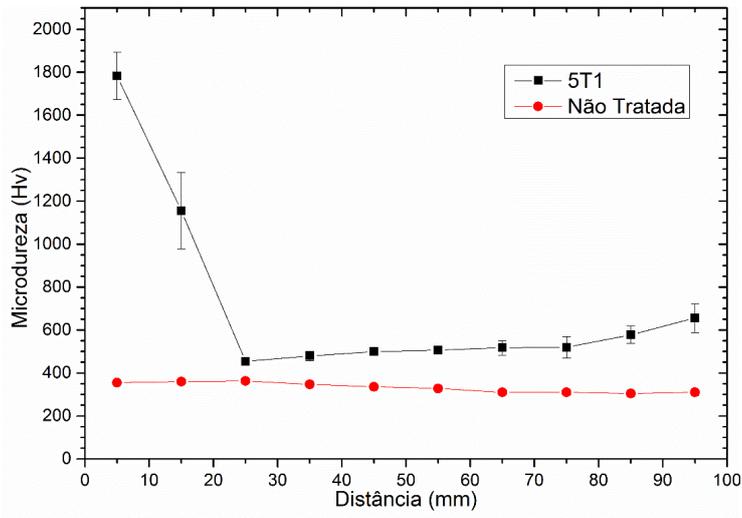
5T1 variou de 1200 HV a 600 HV ate a profundidade de 80 um

5T2 variou de 1600 HV a 600 HV ate a profundidade de 50 um

5T3 variou de 1900 HV a 600 HV ate a profundidade de 100 um

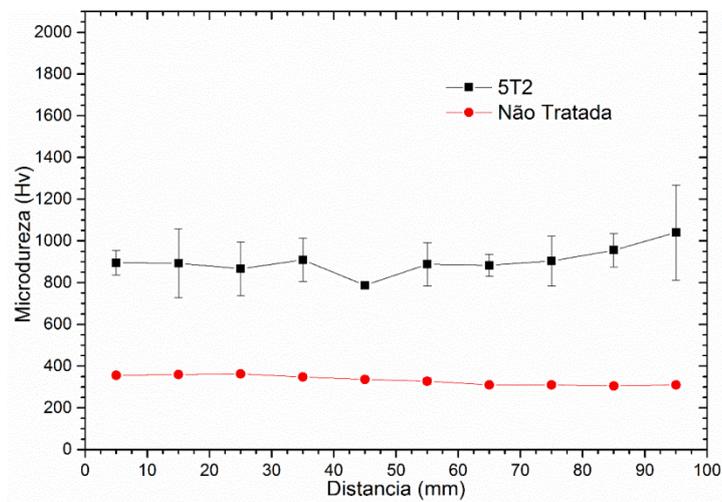
Esses valores demonstram que a microdureza foi elevada à medida que se aumentou a temperatura de tratamento.

Figura 19 - Gráfico com médias e desvios padrões de dureza das amostras 5T1



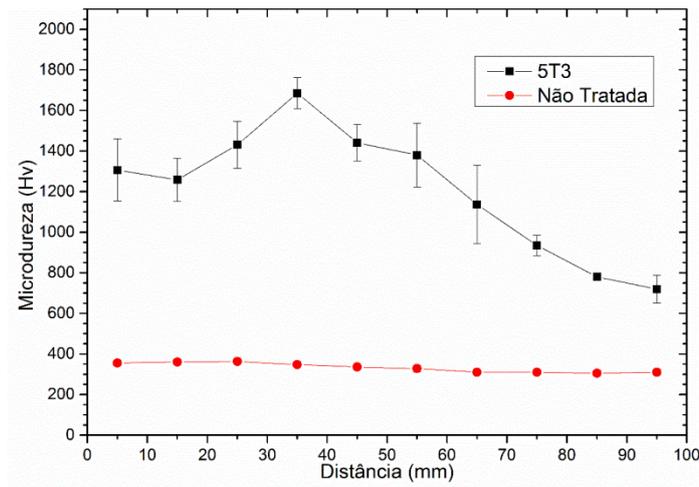
Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Figura 20 - Gráfico com médias e desvios padrões de dureza da amostra 5T2



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

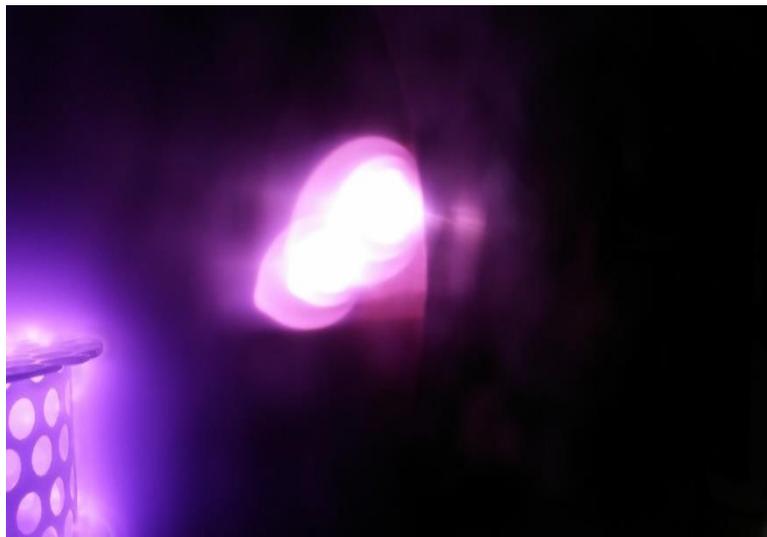
Figura 21 - Gráfico com médias e desvios padrões de dureza da amostra 5T3



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

A amostra 5T3, notaram-se distinções de valores medidos de dureza com relação à expectativa. Alguns fatores, como por exemplo: a demora ao atingir a temperatura de tratamento, variação de temperatura durante o tratamento e impurezas residuais após o processo de limpeza do argônio, provavelmente tenham contribuído para essa situação. A Figura abaixo exemplifica a deposição de plasma em impurezas localizadas na parede do reator.

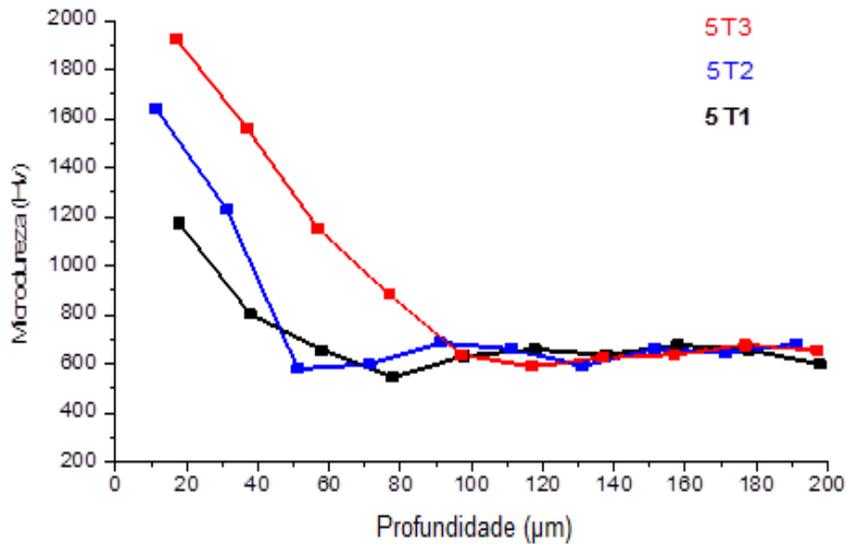
Figura 22 - Plasma sendo depositado em impurezas contidas na parede do reator



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

As camadas de nitretação também tiveram suas durezas avaliadas. Realizaram-se ensaios de microdureza, com identações de 0,9807 N nas seções cortadas, relacionando os valores de microdureza quanto a profundidade da camada nitretada, mostrados na Figura:

Figura 23 - Gráfico com valores de dureza da camada nitretada das amostras 5T1, 5T2 e 5T3 Seções de corte versus profundidade de camada.



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

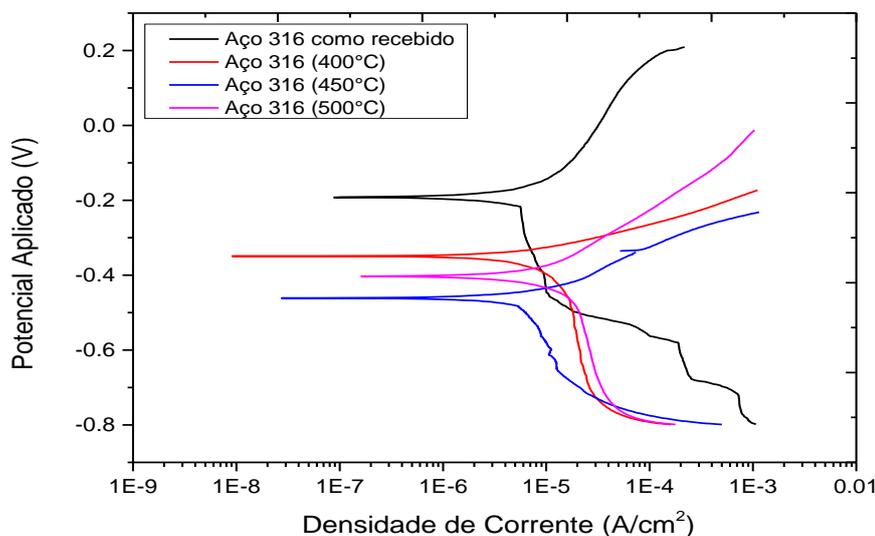
Na Figura 29, os perfis de microdureza revelam uma redução progressiva em função da profundidade da camada. As espessuras de cada amostra também possuem concordância com os valores encontrados na literatura, tipicamente de 8 a 20 µm.

### 3.6 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A Figura 24 exibe as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço 316 sem tratamento e nitretadas nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. Observa-se no metal sem tratamento um comportamento típico de curvas de polarização de aços inoxidáveis obtidas em ambientes contendo cloretos. A amostra sem tratamento apresenta uma região ativa onde ocorre a formação, o crescimento e a estabilização do filme passivo. Ela apresenta também uma região passiva em que se caracteriza pela estabilização do filme passivo e proteção do metal. Uma região de nucleação e crescimento de pites onde há quebra do filme passivo e a superfície do metal é exposta ao meio corrosivo.

Esse parâmetro, o potencial crítico de pite, define o potencial máximo acima do qual ocorre a quebra da passividade do material pela nucleação e propagação estável de um ou mais pites de corrosão. Como consequência da propagação estável do pite ocorre um aumento abrupto da densidade de corrente de corrosão.

Figura 24 - Polarização Potenciodinâmica em solução aquosa de 3,5% de NaCl da amostra do aço 316 sem tratamento e nitretados nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.



Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

A amostra que apresentou melhor comportamento diante à corrosão, das amostras nitretadas, foi a tratada a temperatura de 400°C. O potencial de corrosão desta foi de -0,35 V e a densidade de corrente de corrosão igual a 2,56, como pode ser observado na Tabela 10. Todavia, observa-se nas curvas de polarização que as amostras que foram nitretadas perdem as características peculiares aos aços inoxidáveis, a passivação; ou seja, a formação da película de óxido de cromo que confere a proteção do material. Com o aumento da temperatura das amostras tratadas, nota-se uma diminuição na resistência à corrosão, que é explicado pela formação de maior fração volumétrica de precipitados de nitretos de cromo.

Tabela 10 - Indicação das amostras tratadas e não tratadas e seus respectivos potenciais de corrosão e densidades de corrente de corrosão.

<b>Aço Inoxidável 316</b>	<b>Potencial de Corrosão</b>	<b>Densidade de corrente de corrosão</b>
<b>Não tratado</b>	-0,39 V	4,3μA/cm <sup>2</sup>
<b>Tratado a 400°C</b>	-0,35 V	2,56μA/cm <sup>2</sup>
<b>Tratado a 450°C</b>	-0,47V	3,06μA/cm <sup>2</sup>
<b>Tratado a 500°C</b>	-0,39V	7,13μA/cm <sup>2</sup>

Fonte: (Arquivo Pessoal, 2016)

Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica corroboram com os difratogramas de raios-X representados pela figura 16 que revelaram que a amostra tratada a 400°C (5T1) apresentou somente um plano de difração contendo nitreto de cromo. Já na amostra a 500°C (5T3) visualizamos dois planos difratados com os precipitados de nitreto de cromo, superando as deposições das amostras 5T1 e 5T2. Esses resultados evidenciam que o acetileno C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> teve papel importante no impedimento da formação excessiva desses nitretos. Assim podemos concluir, que embora a resistência à corrosão do aço 316 seja superior aos

tratados, o uso do gás  $C_2H_2$  contribuiu para que a resistência à corrosão do aço nitretado chegasse a patamares próximos as do aço sem tratamento.

## 4 CONCLUSÕES

A microscopia óptica revelou que as camadas nitretadas foram formadas e que apresentaram bastante uniformidade, portanto, de acordo com o esperado pela nitretação a plasma utilizando a técnica da gaiola catódica que evita a formação de camadas irregulares. A espessura da camada aumentou com o aumento da temperatura, o que foi confirmado pelo MEV.

Através das imagens do MEV pudemos estimar a espessura média da camada em 4,34 $\mu\text{m}$  sobre a amostra tratada a 400°C e para a amostra nitretada a 450°C foi observado uma espessura média de 7,73 $\mu\text{m}$  e por último a camada de 12,88 $\mu\text{m}$  foi aferida na amostra com maior temperatura, 500°C.

Os difratogramas de raios-X mostraram que a amostra tratada a 400°C foi identificado somente um pico contendo nitretos de cromo, assim como na amostra 5T2. Para a peça tratada a 500°C dois picos se formaram com os precipitados de nitretos de cromo. Esses resultados evidenciam que o acetileno  $\text{C}_2\text{H}_2$  teve papel importante no impedimento da formação excessiva dos nitretos de cromo. Não foi observada a formação de carbetos de cromo, o que seria prejudicial à resistência do material, pois esses compostos fragilizariam a resistência da peça.

Os resultados de EDS comprovaram que houve a difusão do nitrogênio sobre o aço para a formação da camada de nitretos de acordo com os resultados obtidos no difratogramas de raios-X (DRX), onde apresentou 27,9% em percentual atômico desse elemento no ponto 01 (Spot 01). O EDS no ponto 2 (Spot 02) o percentual atômico de 16% de carbono foi revelado. Esse resultado mostra que o carbono foi proveniente do acetileno utilizado no processo de nitretação. Então podemos identificar uma camada mais externa rica em nitrogênio e uma mais interna rica em carbono. Não foi verificado a difusão do nitrogênio nem do carbono a partir do ponto 3 (Spot 03), portanto o núcleo do substrato foi conservado intacto.

A microdureza das amostras aumentou, tanto ao longo na superfície como ao longo da profundidade da camada, com o aumento da temperatura de trabalho. Os valores obtidos demonstram que a microdureza foi maior para a temperatura mais alta, 500°C.

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica revelaram que as amostras a temperatura de 400°C apresentaram melhor comportamento diante à corrosão. O potencial de corrosão da amostra não tratada aumentou de -0,39 V para -0,35 V (amostra nitretada a 400°C) e a densidade de corrente decresce de 4,3 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> para 2,56 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> (amostra nitretada a 400°C).

## 5 REFERÊNCIAS

- ✓ Sousa, R.R.M. Araújo, F.O. Costa, J.A.P. Dumelowc, T. Oliveira, R.S. Alves, Jr, C. (2009). Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position. *Vacuum*, 83, 1402-1405.
- ✓ Gontijo, L. C., Machado, R., Kuri, S. E., Casteletti, L. C., & Nascente, P. A. P. (2006). Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel. *Thin Solid Films*, 515(3), 1093-1096.
- ✓ Rahman, M., Haider, J., & Hashmi, M. S. J. (2005). Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel by a saddle field fast atom beam source. *Surface and Coatings Technology*, 200(5), 1645-1651.
- ✓ Sousa, R.R.M. Araújo, F.O. Gontijo, L.C. Costa, J.A.P. Alves Jr, C. (2012). Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) on the nitrided layers properties. *Vacuum*, 86, 2048-2053.
- ✓ Ba, D.C. Xu, L. Wang, Q. (2015). Effects of plasma nitriding ion beam flux density and time on the properties of CoCrMo alloy. *Vacuum*, 119, 214 – 222.
- ✓ Sousa, R. R. M., Araujo, F. O., Barbosa, J. C. P., Ribeiro, K. J. B., Costa, J. A. P., & Alves, C. (2008). Nitriding using cathodic cage technique of austenitic stainless steel AISI 316 with addition of CH<sub>4</sub>. *Materials Science and Engineering: A*, 487(1), 124-127.
- ✓ Larisch, B. Sanders, U. J. Spies, H. (1999). Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 116–119, 205–211.
- ✓ Naeema, M. Waqas, M. Jana, I. Zaka-ul-Islam, M. Díaz-Guillén, J.C. Rehmand, N.U. Shafiq, M. Zakaullah, M. (2016). Influence of pulsed power supply parameters on active screen plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 300, 67–77.

- ✓ Hoshiyama, Y. Mizobata, R. & Miyake, H. (2016). Mechanical properties of austenitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*.
- ✓ Sousa, R.R.M. Araújo, F.O. Ribeiro, K.J.B. Mendes, M.W.D. Costa, J.A.P. Alves Jr, C. (2007). Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. *Materials Science and Engineering*, 465, 223–227.
- ✓ Borges, C. F. M., Hennecke, S., & Pfender, E. (2000). Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process. *Surface and Coatings Technology*, 123(2), 112-121.
- ✓ Li, Y., Xu, H., Zhu, F., & Wang, L. (2014). Low temperature anodic nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel. *Materials Letters*, 128, 231-234.
- ✓ Barbosa, J. C. P. (2007). Análise por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica.
- ✓ Wanke, C. H. (2003). Influência da temperatura e da atmosfera do plasma na nitretação iônica do aço rápido M2 convencional e sinterizado. DEM-UDESC, Joinville, SC, Brasil, 91p.
- ✓ Nagatsuka, K., Nishimoto, A., & Akamatsu, K. (2010). Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 205, S295-S299.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Propõe-se como sugestões para trabalhos futuros os seguintes parâmetros e métodos:

- Alterar a proporção dos gases ( $N_2/C_2H_2$ ) a fim de verificar em qual porcentagem acontece as maiores difusões de nitrogênio e aumento de espessura de camada;
- Variar o tempo de tratamento para além dos parâmetros adotados nesse trabalho para analisar se haverá ganho ou não na espessura da camada;
- Usar outro tipo de gás, como por exemplo, ( $N_2/CH_4$ ) e fazer o comparativo de resultados com o presente estudo.