

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA

CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

EDUARDO DERING

PAULO HENRIQUE PUGSLEY WERNER

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DA NITRETAÇÃO A PLASMA NO  
INCONEL 718**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

(Tcc2 - 05)

CURITIBA

2016

EDUARDO DERING  
PAULO HENRIQUE PUGSLEY WERNER

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DA NITRETAÇÃO A PLASMA NO  
INCONEL 718**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova

Co-Orientador: Prof. MSc. Marcelo Maldaner

CURITIBA

2016

## TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho por meio deste termo, encaminhar para apresentação a monografia do Projeto de Pesquisa "ESTUDO DOS PARÂMETROS DA NITRETAÇÃO A PLASMA NO INCONEL 718", realizado pelos alunos Eduardo Dering e Paulo Henrique Pugsley Werner, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova

UTFPR - Damec

Curitiba, 29 de novembro de 2016.

## TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "ESTUDO DOS PARÂMETROS DA NITRETAÇÃO A PLASMA NO INCONEL 718", realizado pelo aluno(s) Eduardo Dering e Paulo Henrique Pugsley Werner, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova  
DAMEC, UTFPR  
Orientador

Prof. MSc. Marcelo Maldaner  
DAMEC, UTFPR  
Orientador

Prof. Dr. Euclides A. Bernardelli  
DAMEC, UTFPR  
Avaliador

Prof. Dr. Ricardo F. dos Reis  
DAMEC, UTFPR  
Avaliador

Curitiba, 29 de novembro de 2016.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente aos familiares e amigos por todo o amor e carinho incondicionalmente dispensados ao longo de nossas jornadas.

Aos professores Rodrigo Lupinacci Villanova e Marcelo Maldaner pelos ensinamentos e apoio durante a execução deste trabalho.

Ao professor Euclides Alexandre Bernardelli, ao doutorando Carlos Eduardo Farias e ao técnico Alexandre José Gonçalves pelo suporte prestado na execução dos experimentos e ensaios.

À empresa Multialloy pela doação do material utilizado neste trabalho.

À empresa A e profissionais que a representam pelo apoio, incentivo e valorização da pesquisa.

Por fim, agradecemos especialmente a Deus, que é fonte de esperança e vida.

“A forma como você escala uma montanha  
é mais importante do que alcançar o topo”.

**Yvon Chouinard**

## RESUMO

DERING, Eduardo, WERNER, Paulo. Estudo dos parâmetros da nitretação a plasma no Inconel 718. 2016. 85 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Superligas de níquel, como o Inconel 718, caracterizam-se pelas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão em altas temperaturas e ambientes agressivos. Porém, quando submetidos a tratamentos termoquímicos para melhoria de propriedades tribológicas como a resistência ao desgaste, estes materiais podem apresentar queda em suas propriedades características. Com isto em vista, propôs-se nesta pesquisa avaliar a influência do tempo e da temperatura de nitretação a plasma do Inconel 718 na microestrutura e dureza da liga. Para tanto, nitretaram-se amostras nos tempos de 4 h, 8 h e 27 h, a temperaturas de 400 °C, 450 °C e 500 °C. Em seguida, mediu-se a dureza da superfície das amostras, traçaram-se perfis de microdureza e realizaram-se análises por difratometria de raios-X (DRX) e espectrometria de energia dispersiva (EDS) para identificar as fases e precipitados formados na camada nitretada, bem como observações de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV) a fim de se determinar a espessura da camada nitretada e estudar sua morfologia. Das análises realizadas, concluiu-se que o tratamento de nitretação em Inconel 718 resultou em camadas para todos os ciclos estudados com espessuras semelhantes de, em média, 8,5 µm e durezas superficiais cerca de quatro vezes maiores do que as das amostras não-tratadas. Notou-se ainda que o aumento do tempo e temperatura de tratamento resultou em aumento na dureza superficial e espessura da camada das amostras, porém pouco significativo quando associadas as incertezas de medição e variações nas camadas. Concluiu-se também que a camada observada em todas as condições é formada por uma região superior composta por fase S, austenita e CrN e uma inferior contendo muito provavelmente fase S, austenita e nitretos pobres em nitrogênio como Cr<sub>2</sub>N. A quantidade de cada um dos componentes, principalmente na camada superior, é dependente da temperatura. Por fim, constatou-se que a formação da camada é dependente da orientação cristalográfica dos grãos da superfície do material.

**Palavras-chave:** nitretação a plasma, Inconel 718, superligas de níquel.

## ABSTRACT

DERING, Eduardo, WERNER, Paulo. Estudo dos parâmetros da nitretação a plasma no Inconel 718. 2016. 85 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Nickel superalloys, such as Inconel 718, are known for their excellent mechanical properties and corrosion resistance at high temperatures and aggressive environments. However, when submitted to thermochemical treatments in order to enhance tribological properties, like wear resistance, these materials can display a reduction in their characteristic properties. With that in mind, this research's goal is to evaluate the influence of plasma nitriding time and temperature in Inconel 718's microstructure and hardness. To do so, several specimens were nitrided for 4 h, 8 h and 27 h, in temperatures of 400 °C, 450 °C and 500 °C. Afterwards, the superficial hardness of these samples was measured, microhardness profiles were determined and x-ray diffractometry (XRD) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) analysis were conducted in order to determine the phases and precipitates formed in the nitrided layer, as well as scanning electron microscopy (SEM) to determine the case depth and to evaluate the layer morphology. From the analysis performed, it was concluded that the plasma nitriding treatment of Inconel 718 resulted in the formation of nitrided layers for all of the cycles, resulting in case depths of 8.5 µm in average and a four-fold increase in the surface hardness. Moreover, the increase in treatment time and temperature resulted in an increase of superficial microhardness and layer thickness, although this trend is negligible when results are associated to measurement uncertainty. It was also concluded that the layer observed in all nitriding conditions is formed by an upper region composed by S phase, austenite and CrN, and a lower region most likely containing S phase, austenite and nitrides with lower quantities of nitrogen such as Cr<sub>2</sub>N. The quantity of each component, mainly in the upper layer, is temperature dependent. Finally, the formation of the nitrided layer was found to be linked to the crystallographic orientation of the grains on the material surface.

**Keywords:** plasma nitriding, Inconel 718, nickel superalloys.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de fases binário Ni-Nb (níquel-nióbio).	20
Figura 2 – Gráfico de temperatura <i>versus</i> tempo mostrando as fases de solubilização (supersaturação) e envelhecimento (precipitação).	21
Figura 3 – Aplicação de Inconel na indústria de petróleo (a) no revestimento de tubulações e (b) na confecção de elementos de vedação metálicos.	22
Figura 4 – Séries das superligas de níquel, com destaque para o Inconel 718.	23
Figura 5 – Propriedades mecânicas do Inconel 718.	24
Figura 6 – Diagrama TTT para o Inconel 718.	24
Figura 7 – Imagens de MEV dos perfis de desgaste para o Inconel 600 (a) antes e (b) após a nitretação a plasma.	25
Figura 8 – Diagrama de equilíbrio Ni-N (níquel-nitrogênio).	26
Figura 9 – Esquema simplificado de um reator de plasma.	27
Figura 10 – Estrutura típica das camadas de nitretação de aços.	28
Figura 11 – Mecanismo de formação da camada de compostos com diferentes nitretos.	29
Figura 12 – Diagrama de fases Cr-N (cromo-nitrogênio).	31
Figura 13 – Análise por DRX de amostras: não tratada, nitretada a 400 °C e a 450 °C por 6h.	31
Figura 14 – Análise por DRX de amostras de liga Ni-30Cr a (a) 450 °C; (b) 550 °C; e (c) 700 °C indicando precipitados formados.	32
Figura 15 – Típica camada composta por fase S com microidentificações de dureza Knoop.	33
Figura 16 – Camada nitretada obtida em Inconel 718 evidenciando as bandas de deslizamento.	33
Figura 17 – Ilustração da camada nitretada em ligas de níquel para baixas e altas temperaturas.	34

Figura 18 – Distribuição de elementos da camada nitretada ao substrato.	34
Figura 19 – Microestrutura do Inconel nitretado apresentando diferentes camadas na região nitretada.	35
Figura 20 – Relação entre as propriedades do Inconel 718 com os parâmetros do processo de nitretação: (a) temperatura; (b) tempo; (c) atmosfera; e (d) perfil de microdureza.	36
Figura 21 – Morfologia do Inconel 718 nitretado por IPAP (450 °C / 3h) vista no MEV.	37
Figura 22 – Comparação entre microestrutura do Inconel 718 em (a) estado de fornecimento e (b) após a nitretação por plasma, evidenciando nitidez dos contornos de grão na superfície.	37
Figura 23 – Fluxograma da metodologia empregada.	39
Figura 24 – Amostras preparadas para nitretação.	41
Figura 25 – Ilustração do reator a plasma e seus componentes.	42
Figura 26 – Amostras no reator durante a nitretação.	43
Figura 27 – Microestruturas das amostras observadas em microscópio óptico evidenciando precipitação nos contornos de grão das amostras (a) em estado de fornecimento, atacadas com glicerégia e (b) do ciclo 500-4, sem ataque químico.	46
Figura 28 – Imagens de MEV indicando aspecto superficial da camada nitretada e formação de precipitados para os ciclos: (a) 400-4; (b) 400-8; (c) 500-4; e (d) 500-8.	47
Figura 29 – Imagem de MEV da superfície da amostra do ciclo A indicando que a precipitação está relacionada à orientação cristalográfica.	48
Figura 30 – Difratoograma de raios-X para a condição EF.	49
Figura 31 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 400-4.	49
Figura 32 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 450-4.	49
Figura 33 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 500-4.	50

Figura 34 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 400-8.	50
Figura 35 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 450-8.	50
Figura 36 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 500-8.	51
Figura 37 – Difratoograma de raios-X para o ciclo A.	51
Figura 38 – Imagem obtida por MEV da amostra 400-8 destacando a camada nitretada e a região de análise por EDS.	52
Figura 39 – Espectro obtido por EDS para a amostra 400-8.	53
Figura 40 – Espectro obtido por EDS para a amostra A.	53
Figura 41 – Seção transversal da amostra do ciclo A observada no MEV evidenciando a camada nitretada e suas duas regiões distintas.	54
Figura 42 – Seção transversal das camadas nos ciclos: (a) 400-4; (b) 400-8; (c) 450-4; (d) 450-8; (e) 500-4; e (f) 500-8, vistas no microscópio óptico e destacando a camada dupla.	55
Figura 43 – Bandas de deslizamento evidenciadas na camada superior da amostra 400-8, indicando predominância da fase S.	57
Figura 44 – Identificação de defeitos encontrados nas camadas nitretadas.	58
Figura 45 – Tamanho aproximado das identificações nos ciclos: (a) EF; (b) 400-4; (c) 400-8; (d) 500-4; e (e) A.	60
Figura 46 – Curvas relacionando dureza superficial com temperatura de tratamento, para tempos de 4 h e 8 h. (Interpolações polinomiais de 1ª ordem, $R^2 = 0,9128$ para 4 h e $R^2 = 0,9992$ para 8 h)	61
Figura 47 – Curva relacionando dureza superficial com tempo de tratamento, para uma temperatura fixa de 500 °C. (Interpolação linear, $R^2 = 0,8794$ )	62
Figura 48 – Identificações realizadas para determinação dos perfis de microdureza: (a) visão geral; (b) detalhe da camada nitretada.	64
Figura 49 – Perfil de microdureza para nitretação a 400 °C por 4 h.	64
Figura 50 – Perfil de microdureza para nitretação a 450 °C por 4 h.	65
Figura 51 – Perfil de microdureza para nitretação a 500 °C por 4 h.	65

Figura 52 – Perfil de microdureza para nitretação a 400 °C por 8 h.	66
Figura 53 – Perfil de microdureza para nitretação a 450 °C por 8 h.	66
Figura 54 – Perfil de microdureza para nitretação a 500 °C por 8 h.	67
Figura 55 – Perfil de microdureza para nitretação a 500 °C por 27 h (Ciclo A).	67
Figura 56 – Perfis de microdureza para todos os ciclos.	68
Figura 57 – Imagens obtidas no MEV mostrando as espessuras medidas das camadas (a) superior e (b) inferior para a amostra 500-8.	70
Figura 58 – Variação de espessura da camada nitretada na amostra do ciclo 400-4.	70
Figura 59 – Relação entre espessura de camada total e temperatura de tratamento, para tempos de 4 h e 8 h.	71
Figura 60 – Relação entre espessura das camadas intermediárias formadas e temperatura de tratamento para diferentes tempos de tratamento.	71
Figura 61 – Relação entre espessura de camada e tempo de tratamento para uma temperatura fixa de 500 °C.	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constituintes comumente encontrados em superligas de níquel.	18
Tabela 2 – Composição química do Inconel 718 (% em peso).	23
Tabela 3 – Efeitos dos elementos de liga em superligas à base de níquel.	23
Tabela 4 – Propriedades mecânicas de barras de Inconel 718 solubilizado e envelhecido.	24
Tabela 5 – Parâmetros utilizados no processo de <i>sputtering</i> .	41
Tabela 6 – Parâmetros utilizados na nitretação a plasma.	43

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Mapeamento de tempos, temperaturas e identificação das amostras....	40
Quadro 2 – Durezas superficiais medidas (desvio padrão 95%).....	59
Quadro 3 – Espessuras de camada totais para cada ciclo. ....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANM	Árvore de Natal Molhada
BSE	Elétrons Retroespalhados (do inglês, <i>Backscattered Electrons</i> )
CFC	Cúbica de Faces Centradas
CMCM-CT	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
CPT	Temperatura Crítica de Pite
CRA	Ligas Resistentes à Corrosão (do inglês, <i>Corrosion Resistant Alloys</i> )
DOE	Planejamento de Experimentos (do inglês, <i>Design of Experiments</i> )
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	Espectrometria por Energia Dispersiva
EF	Estado de Fornecimento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
IPAP	Processamento Assistido por Plasma Intensificado
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
SE	Elétrons Secundários (do inglês, <i>Secondary Electrons</i> )
SSS	Solução Sólida Supersaturada

## SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vi
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE QUADROS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS	xii
SUMÁRIO	xiii
<b>1</b> Introdução	<b>15</b>
<b>2</b> Fundamentação Teórica	<b>17</b>
2.1 Ligas Metálicas Baseadas em Níquel	17
2.1.1 Mecanismos de endurecimento e fases precipitadas	18
2.1.2 Solubilização e envelhecimento	19
2.1.3 Aplicações na indústria de Óleo e Gás	21
2.1.4 Inconel 718	22
2.2 <i>Galling</i>	25
2.3 Nitretação	26
2.3.1 Introdução	26
2.3.2 Nitretação a plasma	27
2.3.3 <i>Sputtering</i>	29
2.3.4 Nitretação de Inconel	30
<b>3</b> Materiais e Métodos	<b>38</b>
3.1 Materiais	38
3.2 Descrição da Metodologia	38
3.3 Justificativa da Metodologia	38
3.4 Planejamento e Execução dos Experimentos	38
3.4.1 Definição de variáveis controladas	40
3.4.2 Planejamento e preparação das amostras	41
3.4.3 <i>Sputtering</i>	41
3.4.4 Nitretação a plasma	42
3.4.5 Técnicas experimentais	44
<b>4</b> Resultados e Discussões	<b>46</b>
4.1 Análise Geral da Camada Nitretada	46
4.1.1 Aspecto superficial e formação da camada	46
4.1.2 Fases e precipitados formados	48
4.1.3 Morfologia da seção transversal	54
4.2 Avaliação das Propriedades da Camada	58
4.2.1 Dureza superficial	58
4.2.2 Perfis de microdureza	63



4.2.3	Espessura	69
5	Conclusões	74
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	75
6	Referências	76
	ANEXO A – CERTIFICADO DE MATÉRIA-PRIMA	79
	ANEXO B – CURVA DE NITRETAÇÃO DO CICLO A	82

# 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido em parceria com uma companhia multinacional do ramo de Óleo e Gás, onde surgiu a motivação inicial para resolução da situação problema estudada. Para preservar a confidencialidade dos dados internos da empresa, seu nome não será mencionado neste trabalho. Com o objetivo de facilitar a leitura, a empresa será identificada e citada como Empresa A.

A motivação para desenvolvimento do projeto surgiu do desejo da equipe em estudar tratamentos térmicos realizados em superligas de níquel, aliado à demanda tecnológica da Empresa A por maior domínio das características do Inconel nitretado para aplicação em seus equipamentos.

Estudos semelhantes a este foram desenvolvidos anteriormente por pesquisadores de outras instituições e países, como Aw, *et al.* (1996), Singh e Meletis (2006), Skarra (2011) e Chollet, *et al.* (2013). Com esta pesquisa, pretende-se iniciar os estudos de tratamentos térmicos em superligas de níquel na UTFPR, em parceria com a Empresa A.

A Empresa A, em um dos seus projetos, desenvolveu um equipamento especificando Inconel 718 como material de uma haste roscada, devido à possibilidade desta entrar em contato com fluido de produção. Normativamente, exige-se a utilização de materiais resistentes à corrosão e à fragilização por hidrogênio nestas aplicações, graças à exposição a ambiente agressivo, conforme normas API 6A 20th ed. (2010) e NACE MR0175 / ISO 15156-1 (2015). No entanto, quando da concepção do equipamento, levantou-se a possibilidade de ocorrência do fenômeno de *galling* na região roscada da haste que interagiu com a contraporca também de Inconel. A fim de se melhorar a resistência ao desgaste na região de contato, a Empresa A especificou um tratamento de endurecimento superficial da rosca da haste pelo método da nitretação a plasma.

Concomitantemente, a matriz da Empresa A conduziu estudo em peças de Inconel 718 nitretadas e constatou que estes componentes estão sujeitos à queda na resistência à corrosão após a nitretação em certas faixas de temperatura (SKARRA, 2011). A Empresa A conduziu estudos de corrosão próprios e confirmou a hipótese levantada pela empresa matriz. A partir dos resultados, concluiu-se que o

equipamento atende aos requisitos de projeto, porém sua aplicação em outras situações é restrita.

Devido à ausência de conhecimento mais aprofundado sobre a nitretação de Inconel por parte da Empresa A, o processo não tem sido especificado pela Engenharia. Essa preterição do tratamento acarreta potencial perda de competitividade e redução das opções de soluções para problemas tecnológicos enfrentados pela empresa.

Definiu-se o objetivo geral do trabalho, limitando-se com ele o escopo da pesquisa, como:

*Desenvolver estudo inicial do processo de nitretação a plasma em Inconel 718, avaliando a influência de parâmetros do processo nas características finais desta liga, por meio da caracterização da camada nitretada e da microdureza.*

A partir do objetivo geral, estabeleceram-se os objetivos específicos enumerados abaixo.

1. Submeter amostras de Inconel 718 a nitretação a plasma, variando os parâmetros de temperatura e tempo de tratamento;
2. Avaliar efeito da temperatura e do tempo de tratamento na dureza superficial e espessura de camada do Inconel 718 nitretado;
3. Estudar a camada nitretada quanto a morfologia e fases formadas;
4. Avaliar propriedades de microdureza da região nitretada e compará-las com as do núcleo e do Inconel 718 não tratado;
5. Comparar propriedades e microestrutura obtidas nas diferentes condições controladas ao processo especificado pela Empresa A.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, far-se-á uma revisão da literatura técnica quanto aos conceitos fundamentais para a compreensão deste trabalho de pesquisa. Objetiva-se apresentar o que já foi estudado sobre o tema, fornecendo o embasamento teórico para as análises a serem desenvolvidas.

### 2.1 Ligas Metálicas Baseadas em Níquel

Desenvolvidas em 1876 para uso inicial em sistemas de refrigeração, as superligas ganharam rapidamente grande espaço nas indústrias naval, aeronáutica, aeroespacial, petroquímica e outras que trabalham com substâncias abrasivas, corrosivas ou produtos a altas pressões (SKARRA, 2011). Na indústria de Óleo e Gás, tanto para aplicações no continente quanto em alto mar, as superligas são amplamente utilizadas devido as suas características de elevada resistência mecânica, resistência à corrosão e à oxidação a altas temperaturas (AW, *et al.*, 1996).

O termo “superliga” é aplicável a uma grande variedade de materiais à base de ferro, níquel ou cobalto, bem como aqueles formados por complexas combinações destes elementos com cromo. As porcentagens em peso de cada elemento variam e, dependendo de qual é predominante, classificam-se os materiais em: superligas à base de ferro, superligas à base de níquel e superligas à base de cobalto. Outros elementos de liga presentes são o tungstênio, molibdênio, tântalo, nióbio, titânio e alumínio (ASM INTERNATIONAL, 1989). Neste trabalho, foca-se especificamente nas superligas de níquel. Os termos “superligas à base de níquel”, “superligas de níquel” e “ligas de níquel” são comumente utilizados como sinônimos.

Dentro desta família, chamam especial atenção os materiais que contém quantidades significativas de cromo em sua composição, sendo ele o principal responsável pelas características anticorrosivas imprescindíveis para a maioria das aplicações a que estas ligas se destinam.

Com relação às superligas de níquel contendo cromo, porém, Singh e Meletis (2006) fizeram em seu estudo uma ressalva importante: estes materiais não apresentam propriedades satisfatórias de resistência ao desgaste, comprometendo sua utilização em situações que envolvem contato, especialmente entre metais.

Microestruturalmente, as superligas de níquel apresentam matriz austenítica – solução sólida de metais ou intermetálicos em um metal base de estrutura cúbica de face centradas (CFC) – denominada fase  $\gamma$  (CHOLLET, *et al.*, 2013). Além desta matriz, podem estar presentes elementos precipitados em fases, dependendo do mecanismo de endurecimento empregado e composição da liga (SPECIAL METALS, 2015). Estes mecanismos e fases serão abordados na sequência.

### 2.1.1 Mecanismos de endurecimento e fases precipitadas

As superligas de níquel são endurecidas tanto por solução sólida como por precipitação. O primeiro mecanismo é comum a todas as superligas e ocorre quando a matriz dissolve um elemento adicional no estado sólido, o que provoca endurecimento (ASM INTERNATIONAL, 1989).

O mecanismo de endurecimento mais efetivo, porém, é a precipitação de fases intermetálicas a partir da solução sólida, sendo as principais fases formadas conhecidas como  $\gamma'$  (CFC tipo  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ ) e  $\gamma''$  (tetragonal tipo  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ). Além destas, carbeto também podem ser formados (ASM INTERNATIONAL, 1989).

A Tabela 1 apresenta características dos precipitados destas superligas.

**Tabela 1 – Constituintes comumente encontrados em superligas de níquel.**

Fase	Estrutura Cristalina	Fórmula	Comentários
$\gamma'$	CFC	$\text{Ni}_3\text{Al}$ $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$	Principal fase precipitada na maioria das superligas à base de níquel; tamanho varia com tempo de exposição e temperatura.
$\gamma''$	TCC	$\text{Ni}_3\text{Nb}$	Principal fase precipitada no Inconel 718; precipitados $\gamma''$ são partículas coerentes em formato de disco formadas nos planos {100}; fase metaestável.
$\text{Ni}_3\text{Nb}$ ( $\delta$ )	Ortorrômbica	$\text{Ni}_3\text{Nb}$	Observada em Inconel 718 superenvelhecido; forma-se por reação celular a baixas temperaturas de envelhecimento e por precipitação intergranular a altas temperaturas de envelhecimento.

**Fonte:** Adaptado de ASM International, 1989.

A precipitação da fase  $\gamma''$ , como a que ocorre no Inconel 718, é interessante do ponto de vista das propriedades mecânicas à quente. Superligas de níquel com nióbio, por exemplo, apresentam resposta retardada ao endurecimento por precipitação, o que favorece significativamente sua soldabilidade. Isto ocorre porque o calor da solda não é capaz de induzir endurecimento superficial e, conseqüentemente, gerar trincas pós-solda (ASM INTERNATIONAL, 1989).

Vale ressaltar, observando-se a Tabela 1, que o superenvelhecimento de aços que precipitam a fase  $\gamma''$ , formando a fase  $\delta$ , reduz significativamente a resistência mecânica do material (ASM INTERNATIONAL, 1989).

Para obtenção de superligas endurecidas por precipitação, empregam-se tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, detalhados na seção 2.1.2.

### 2.1.2 Solubilização e envelhecimento

O método mais usual empregado industrialmente para a fabricação de superligas de níquel endurecidas por precipitação (em inglês, *age hardening* ou *precipitation hardening*) é o tratamento de solubilização seguido de envelhecimento. As superligas de níquel são materiais com composição química complexa, que formam tipos diversos de precipitados. É de se esperar, portanto, que o tratamento de solubilização seja mais complexo do que para ligas binárias. Não obstante, neste texto, explicar-se-á o tratamento para um sistema binário, a saber Ni-Nb (níquel-nióbio), no intuito de definirem-se os fundamentos do processo.

De acordo com Callister (2007), dois requisitos são fundamentais para que o processo de endurecimento por precipitação seja viável: considerável solubilidade máxima de um elemento em outro e queda rápida desta solubilidade com a redução da temperatura. Ambas as condições são observadas na Figura 1, da relação entre Ni e a fase  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  ( $\gamma''$ ), indicadas pelos elementos em vermelho.

A descrição a seguir foi adaptada de Callister (2007). A primeira etapa do processo de endurecimento por precipitação é a chamada fase de solubilização ou supersaturação, na qual todos os átomos de soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida de fase única. Considera-se a liga com composição  $C_0$ , apresentada na Figura 1. O tratamento consiste em aquecer o material até uma temperatura dentro do campo (Ni), como  $T_0$ , e mantê-lo neste patamar até que toda fase  $\gamma''$  esteja

dissolvida. Em seguida, resfria-se o material até a temperatura  $T_1$  de forma a evitar qualquer difusão ou formação da fase  $\gamma''$ . Desta forma uma condição de não-equilíbrio é atingida, em que uma solução sólida supersaturada (SSS) de Ni e Nb está presente em  $T_1$ .

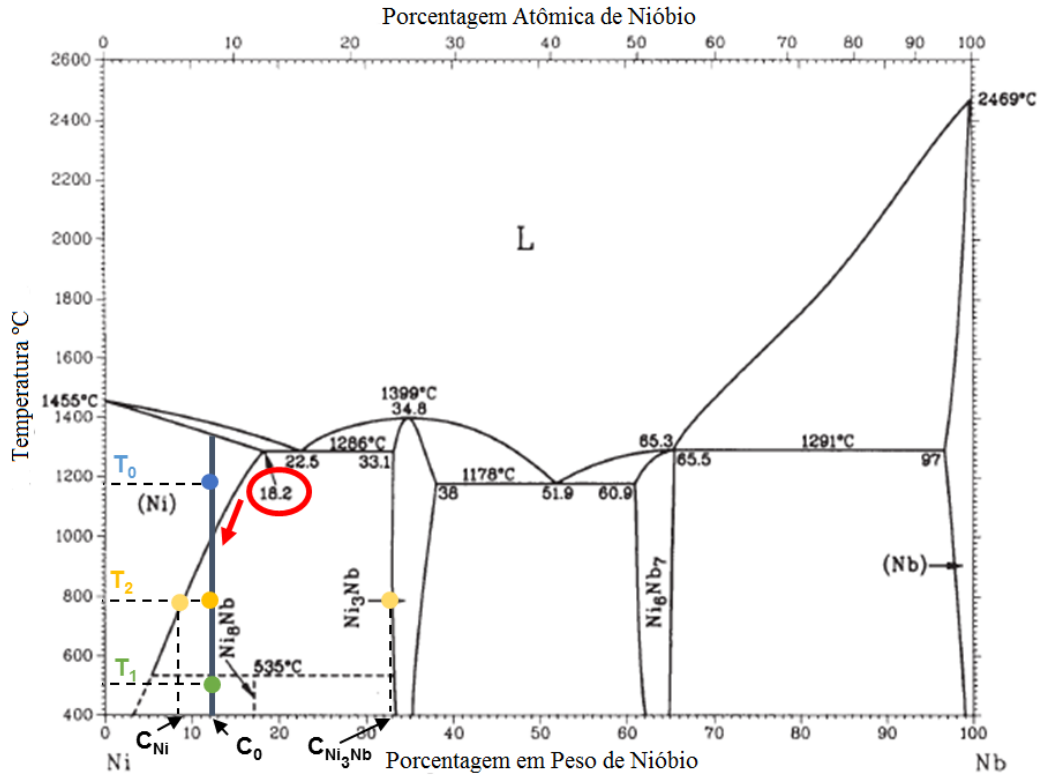
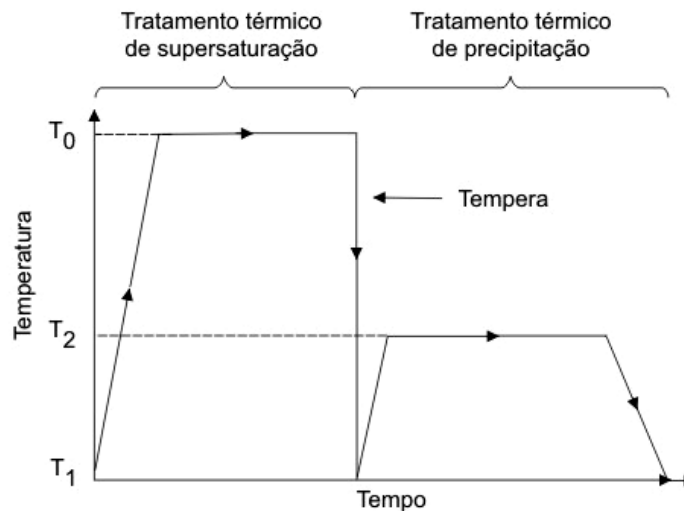


Figura 1 – Diagrama de fases binário Ni-Nb (níquel-nióbio).

Fonte: Adaptado de ASM International, 1989.

A etapa seguinte do processo é denominada precipitação ou envelhecimento. Nesta, a solução sólida supersaturada de Ni é aquecida até uma temperatura dentro da região da mistura de fases (Ni) +  $\gamma''$ , como  $T_2$ , na qual as taxas de difusão de  $\gamma''$  tornam-se significativas. Os precipitados da fase  $\gamma''$  começam, então, a se formar como partículas finas dispersas com composição  $C_{Ni_3Nb}$ . Após o tempo apropriado para envelhecimento, o material é resfriado até a temperatura ambiente. O ciclo do tratamento de endurecimento por precipitação é apresentado na Figura 2.

Caso uma temperatura que promove precipitação e crescimento de precipitados seja mantida por tempos elevados, há o risco de ocorrência do fenômeno de superenvelhecimento, caracterizado pela redução da resistência mecânica e dureza do material (ASM INTERNATIONAL, 1989), (CALLISTER, 2007).



**Figura 2 – Gráfico de temperatura versus tempo mostrando as fases de solubilização (supersaturação) e envelhecimento (precipitação).**

Fonte: Adaptado de Callister, 2007.

As faixas típicas de tratamento apresentadas tanto pela ASM International (1989) como pela Special Metals (2016), para o Inconel 718, são:  $T_{\text{solubilização}} = 980 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{solubilização}} = 1 \text{ h}$  e resfriamento ao ar, enquanto para o envelhecimento temos  $T_{\text{envelhecimento}} = 720 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $t_{\text{envelhecimento}} = 8 \text{ h}$ , com resfriamento dentro do forno.

### 2.1.3 Aplicações na indústria de Óleo e Gás

Na indústria de Óleo e Gás, as superligas de níquel encontraram espaço graças principalmente as suas propriedades anticorrosivas. À medida que a exploração de petróleo atinge profundidades cada vez maiores, caso, por exemplo, do Pré-Sal, os desafios tecnológicos se intensificam. De forma geral, tem-se buscado explorar reservatórios com ambientes bastante agressivos, que apresentam quantidades significativas de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  ou sal em suas composições (CERRUTI, 2016). Para tais ambientes, classificados como *Sour Service*, normas como a NACE MR0175 (2015), amplamente utilizada pela indústria de petróleo, determinam que se deve empregar as chamadas ligas CRA (*Corrosion Resistant Alloy*), dentre as quais encontra-se o Inconel.



Algumas aplicações típicas das superligas de níquel na indústria de petróleo são: revestimento de tubulações de fundo de poço e onde haverá passagem de fluido de produção, elementos de segurança críticos, elementos da cabeça de poço e árvores de natal molhadas (ANMs), válvulas, dutos, vasos de pressão, anéis de vedação, trocadores de calor, entre outros equipamentos (CRAIG e SMITH, 2011). Exemplos práticos dessas aplicações podem ser observados na Figura 3 (a) e (b): a primeira apresenta um processo de deposição de Inconel por soldagem de revestimento (denominado comumente de *cladding*) aplicado a tubulações; a segunda apresenta um selo de vedação metálico utilizado em equipamentos de Óleo e Gás.



(a)



(b)

**Figura 3 – Aplicação de Inconel na indústria de petróleo (a) no revestimento de tubulações e (b) na confecção de elementos de vedação metálicos.**

Fonte: (a) Ogramac; (b) Empresa A.

#### 2.1.4 Inconel 718

Dependendo dos elementos de liga presentes, as superligas de níquel são divididas em diferentes séries, conforme mostra a Figura 4. A série Inconel é caracterizada por apresentar em sua composição principalmente níquel e aproximadamente a mesma quantidade de cromo e ferro. Pequenas quantidades de titânio, alumínio, molibdênio e nióbio também estão presentes (SKARRA, 2011).

O Inconel 718 é classificado como uma superliga à base de níquel endurecida por precipitação, sendo a principal fase formada a  $\gamma''$ . Seus diferenciais são a combinação de elevada resistência à corrosão e resistência mecânica, aliadas à excelente soldabilidade, incluindo resistência a fraturas pós-solda (SPECIAL METALS, 2016). A composição química deste material é apresentada na Tabela 2.



Tabela 4 – Propriedades mecânicas de barras de Inconel 718 solubilizado e envelhecido.

Condição	Diâmetro [mm]	Tensão de ruptura mínima [MPa (ksi)]	Tensão de escoamento (a 0,2%) [MPa (ksi)]		Dureza [HRC (HV) <sup>1</sup> ]	
			Min	Max	Min	Max
Solubilizado e Envelhecido	12,7 a 76,2 (inclusive)	1034 (150)	827 (120)	965 (140)	30 (295)	40 (382)

Fonte: Adaptado de Special Metals, 2016.

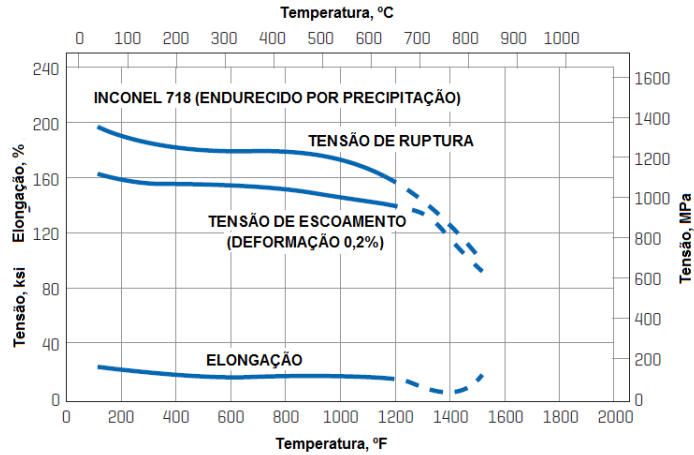


Figura 5 – Propriedades mecânicas do Inconel 718.

Fonte: Adaptado de Special Metals, 2016.

O comportamento do Inconel quando submetido a tratamentos térmicos em atmosferas inertes pode ser observado na Figura 6, que apresenta a curva TTT deste material. Para a liga estudada, a curva demonstra que a fim de se obter uma SSS é necessário que o resfriamento ocorra antes de  $10^{-1}$  h, o que representa uma taxa de resfriamento de aproximadamente  $37,5$  °C/min.

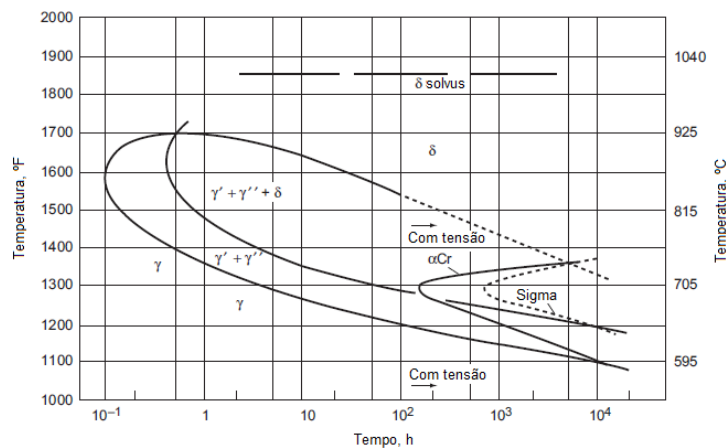


Figura 6 – Diagrama TTT para o Inconel 718.

Fonte: Adaptado de ASM, 2010.

<sup>1</sup> Valores convertidos a partir dos valores em HRC utilizando-se a Tabela 3 da norma ASTM E-140 (ASTM, 2002).

## 2.2 Galling

O fenômeno de desgaste por *galling* é resultante do contato deslizante e seco entre dois materiais (VITOS, *et al.*, 2006 apud ASM, 1992). Tal fenômeno ocorre pela adesão do material menos duro na face do material oposto, dando início à formação de “*galls*”, ou cascas, que deterioram as superfícies de contato pelo aumento do atrito (VITOS, *et al.*, 2006). Como constatado na seção 2.1, as superligas de níquel são caracterizadas pela baixa resistência ao desgaste, contribuindo para a ocorrência de *galling* em aplicações como a descrita na situação problema da seção 1. Desta forma, deve-se buscar tratamentos capazes de melhorar as propriedades de resistência ao desgaste destas ligas e, conjuntamente, preservar suas excelentes propriedades de resistência mecânica e à corrosão.

Prado (2004) estudou o desgaste por *galling* em ligas resistentes à corrosão aplicadas na indústria de Óleo e Gás pela comparação da resistência ao *galling* em pares de materiais dissimilares submetidos ao contato seco. Mindivan e Mindivan (2013) estudaram a influência da nitretação a plasma do Inconel 600 nas taxas de desgaste do material. A Figura 7 apresenta a morfologia da trilha de desgaste do Inconel 600 antes e após a nitretação a plasma obtida utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Apesar de relatar um aumento discreto na dureza superficial do material, os autores concluíram que a nitretação foi capaz de reduzir as taxas de desgaste do Inconel 600, como demonstra a figura.

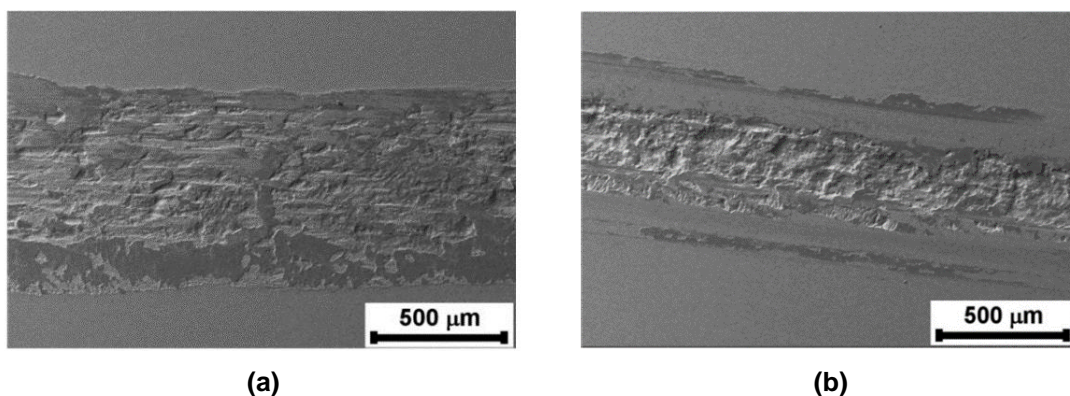


Figura 7 – Imagens de MEV dos perfis de desgaste para o Inconel 600 (a) antes e (b) após a nitretação a plasma.

Fonte: Mindivan e Mindivan, 2013.

## 2.3 Nitretação

### 2.3.1 Introdução

Desenvolvida inicialmente como um método de tratamento superficial em aços e ferros fundidos, a nitretação consiste no processo de difusão termoquímica de nitrogênio nascente sobre a superfície de uma liga metálica (PYE, 2003). A funcionalidade do processo de nitretação, portanto, está relacionada à solubilidade do nitrogênio na matriz metálica que se deseja tratar. A Figura 8 traz o diagrama de equilíbrio Ni-N (níquel-nitrogênio), ilustrando as diferentes fases formadas em função da temperatura e do percentual de nitrogênio na microestrutura. Observa-se nesta imagem que a solubilidade de nitrogênio no níquel é extremamente baixa (representada pela solução sólida Ni[N]). Pequenas concentrações de nitrogênio são suficientes para ocasionar a formação do nitreto estável Ni<sub>3</sub>N. De acordo com Pye (2003), o controle da difusão de nitrogênio é crítico para o sucesso do processo.

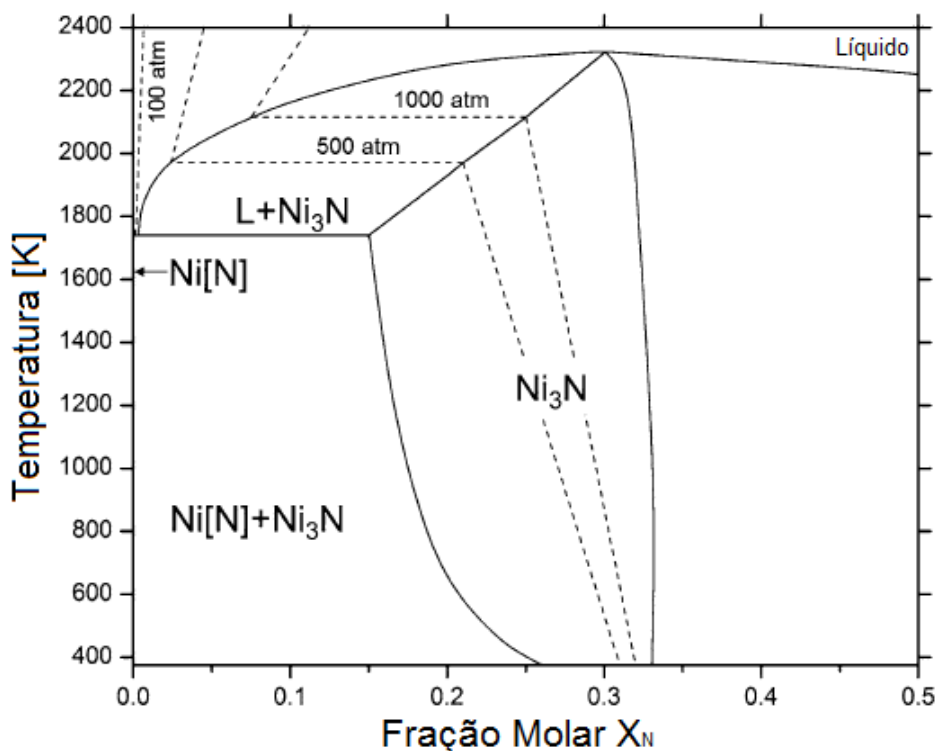
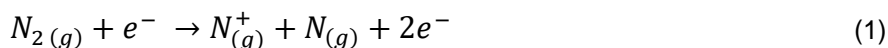


Figura 8 – Diagrama de equilíbrio Ni-N (níquel-nitrogênio).

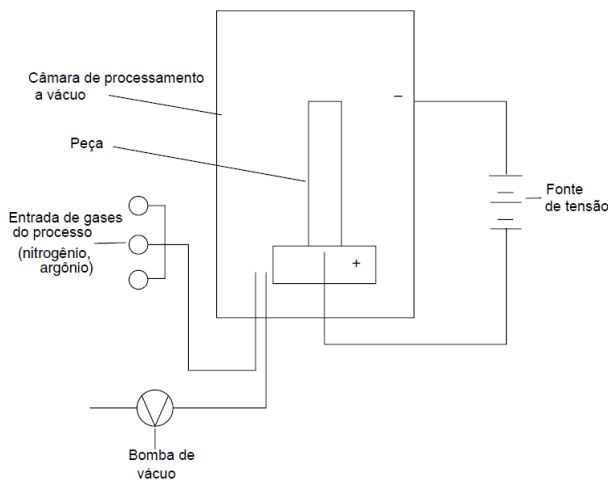
Fonte: Adaptado de Fonovic, 2014.

### 2.3.2 Nitretação a plasma

O processo de nitretação a plasma é realizado numa câmara onde o ar atmosférico é substituído por uma atmosfera nitretante, usualmente constituída de uma mistura de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) e gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) a baixa pressão (1 a 10 torr). Essa mistura gasosa é ionizada pela descarga de um potencial elétrico formado entre a câmara (ânodo) e a peça (cátodo) (ALVES JÚNIOR, 2001). A mistura gasosa ionizada com alta condutividade elétrica é denominada de plasma e é constituída de íons positivos, elétrons e átomos neutros, como mostra a equação (1). Em temperaturas e pressões próprias, o plasma adquire uma aparência luminescente característica (CHAPMAN, 1980).



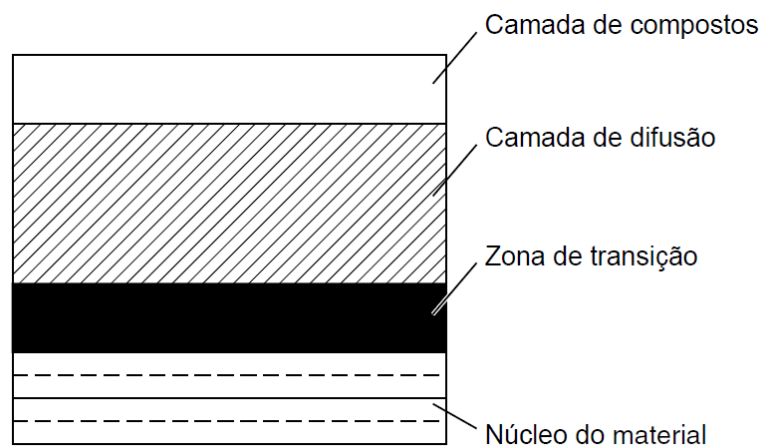
O conjunto da câmara, bomba de vácuo, fonte de gases e fonte de tensão (que pode ser de corrente contínua ou alternada) é denominado de reator de plasma, como ilustra a Figura 9. No processo, os parâmetros que devem ser controlados são basicamente: tensão, densidade de corrente elétrica, pressão, temperatura, composição atmosférica e tempo de tratamento (PYE, 2003).



**Figura 9 – Esquema simplificado de um reator de plasma.**  
**Fonte:** Adaptado de Pye, 2003.

Algumas das vantagens da nitretação a plasma em relação às outras técnicas (a gás, em banhos de sais, etc.) são: menores temperaturas de tratamento, maior controle e uniformidade da camada nitretada, menor tempo de tratamento, menores custos de operação e menor impacto ambiental causado (ALVES JÚNIOR, 2001), (PYE, 2003).

Na nitretação de aços, a microestrutura típica resultante é caracterizada pela presença de uma camada de compostos na superfície da peça, de uma zona de difusão e do núcleo do material, como ilustra a Figura 10 (PYE, 2003). A camada de compostos consiste principalmente de nitretos de ferro do tipo  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ) e  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ), ou uma combinação dos dois tipos na matriz do aço. A camada de difusão é uma região onde os átomos de nitrogênio são incorporados aos intersticiais da rede cristalina do aço, ou, na forma de nitretos precipitados dispersos finamente (EDENHOFER, 1974 apud ITAL, 2008). Além do Fe, os principais elementos de liga formadores de nitretos são titânio (Ti), vanádio (V), cromo (Cr) e molibdênio (Mo).



**Figura 10 – Estrutura típica das camadas de nitretação de aços.**

Fonte: Adaptado de Pye, 2003.

Segundo o modelo proposto por Pye (2003), o mecanismo de formação da camada de compostos é, em linhas gerais, de nucleação e crescimento. O processo começa a ocorrer na superfície, quando se nucleiam os primeiros nitretos, que crescem e aumentam em concentração. Com o passar do tempo de tratamento, novos nitretos, mais ricos em nitrogênio, podem precipitar na superfície. Eles também crescem e, se dado tempo suficiente, a camada nitretada torna-se compacta com os nitretos dispersos na região superficial. Para casos em que o material precipita mais de um tipo de nitreto, com diferentes teores de nitrogênio, a configuração usual da camada é o nitreto mais rico em nitrogênio na região mais próxima da superfície e o mais pobre logo abaixo. Esta situação é ilustrada na Figura 11, apresentando-se o mecanismo de formação da camada para uma liga contendo ferro, cujos precipitados,  $\gamma'$  e  $\epsilon$ , são nitretos de ferro com diferentes teores de nitrogênio.



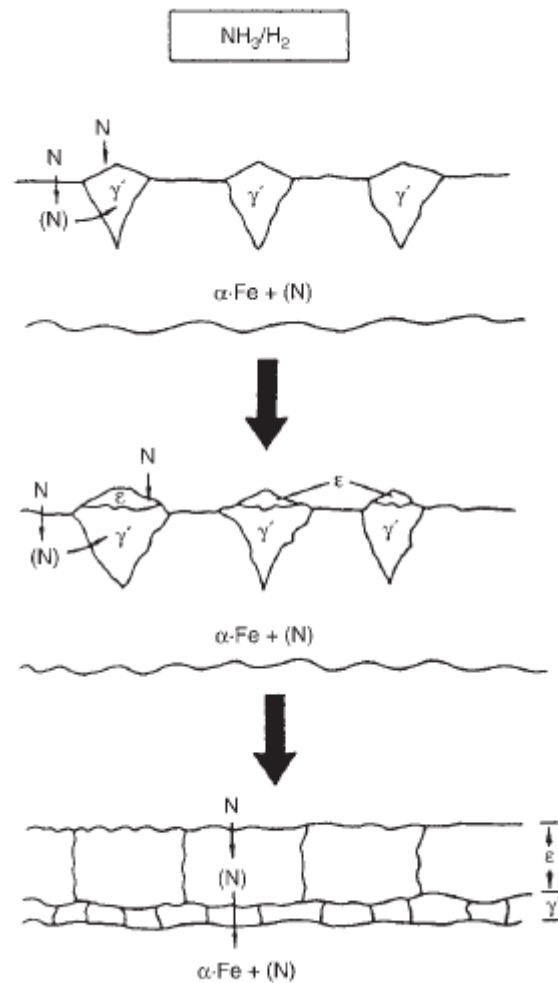


Figura 11 – Mecanismo de formação da camada de compostos com diferentes nitretos.  
Fonte: Pye, 2003.

### 2.3.3 Sputtering

O *sputtering*, ou pulverização catódica, é uma técnica comumente empregada antes da nitretação com o objetivo de limpar a superfície das peças, facilitando a penetração do N e aumentando a qualidade dos resultados obtidos. Além disso, a técnica possibilita remover camadas de passivação formadas em alguns materiais, sendo por isso essencial no tratamento de aços inoxidáveis e superligas de níquel, por exemplo (SKARRA, 2011).

O processo caracteriza-se por um bombardeamento de íons de hidrogênio e / ou argônio sobre a superfície do material anteriormente ao início da nitretação. Como apontado por Reis (2011), a utilização de hidrogênio como único agente de limpeza no *sputtering* é pouco efetiva devido a seu reduzido peso molecular.



### 2.3.4 Nitretação de Inconel

O Inconel 718 é considerado um material difícil para ser processado por nitretação devido à baixa solubilidade do nitrogênio no níquel e à formação da camada de proteção superficial de óxidos (camada de passivação) que impede a passagem de nitrogênio para a superfície do material. Nestes casos, como explicado, é necessário a realização do *sputtering*.

#### 2.3.4.1 Mecanismo geral de formação da camada nitretada

Num processo análogo ao que ocorre nos aços, a difusão de nitrogênio no substrato das ligas de níquel dá origem a uma camada superficial. Esta difusão ocorre principalmente nas proximidades dos elementos de liga como titânio (Ti), vanádio (V), nióbio (Nb), manganês (Mn) e cromo (Cr) nas proximidades dos contornos de grão. Quando a frente da camada de difusão supera o limite de dissolução de nitrogênio nas regiões próximas aos elementos de liga, ocorrerá a difusão de nitrogênio para a próxima região onde haja estes elementos (SKARRA, 2011). Na região mais próxima à superfície, a concentração de nitrogênio poderá atingir a supersaturação e causar a formação de uma fase distorcida conhecida como austenita expandida (comumente denominada na literatura de fase S). A distorção da fase austenítica na superfície acarreta no surgimento de campos de tensão que aumentam a dureza superficial e alteram as propriedades tribológicas das ligas (DONG, 2010). Contudo, a fase S formada é considerada metaestável e poderá se transformar em precipitados mais estáveis caso a energia de formação de nitretos seja atingida (SINGH e MELETIS, 2006). Nesse caso, o nitrogênio que antes estava presente na fase metastável irá se recombinar com os elementos de liga e ocorrerá a precipitação de nitretos. A presença de cromo na composição do Inconel propicia a formação de nitretos como o CrN e Cr<sub>2</sub>N, uma vez que é grande a afinidade entre cromo e nitrogênio. A formação destes nitretos é prevista no diagrama binário Cr-N (cromo-nitrogênio) da Figura 12 (FRISK, 1991) e confirmado nas análises por DRX da Figura 13, para temperaturas a partir de 400 °C (KAHRAMAN e KARADENIZ, 2011) e da Figura 14, para altas temperaturas (MAKISHI e NAKATA, 2004). Nota-se na Figura 12 os diferentes teores dos nitretos de cromo, sendo o CrN mais rico em nitrogênio do que o Cr<sub>2</sub>N.

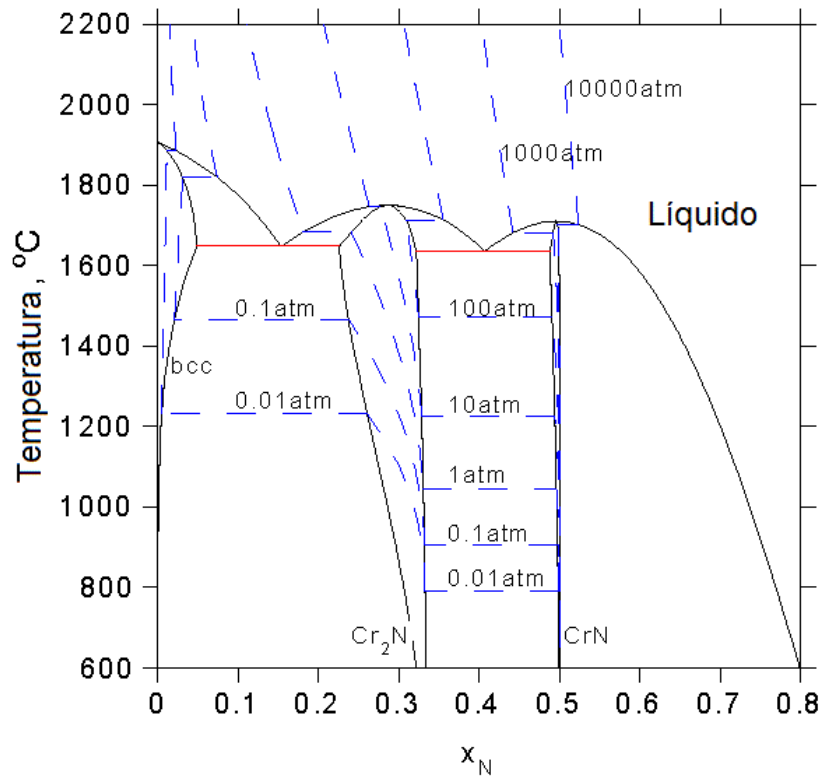


Figura 12 – Diagrama de fases Cr-N (cromo-nitrogênio).  
 Fonte: Adaptado de Frisk, 1991.

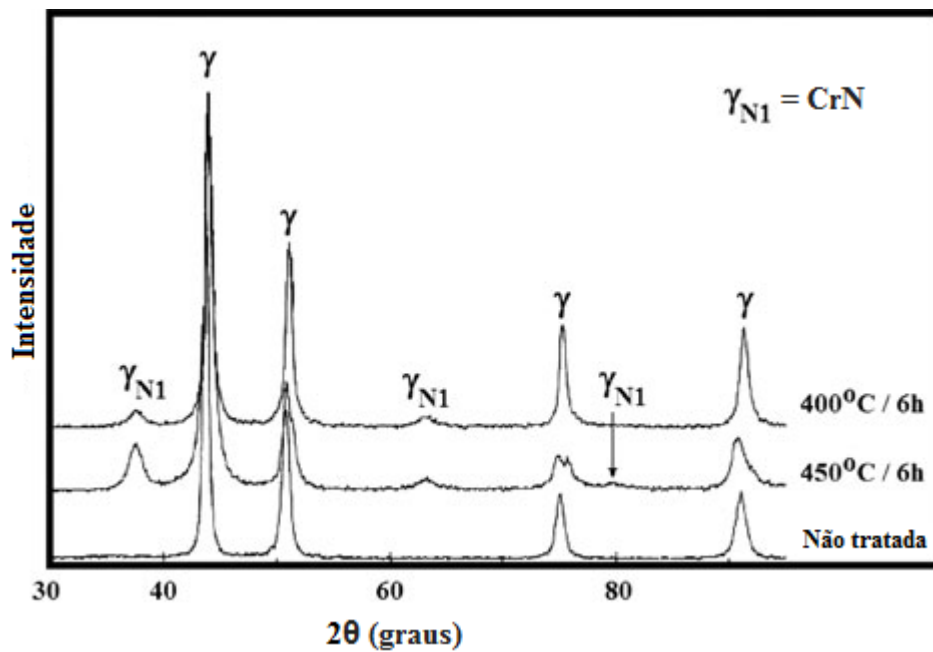


Figura 13 – Análise por DRX de amostras: não tratada, nitretada a 400 °C e a 450 °C por 6h.  
 Fonte: Adaptado de Kahraman e Karadeniz, 2011.

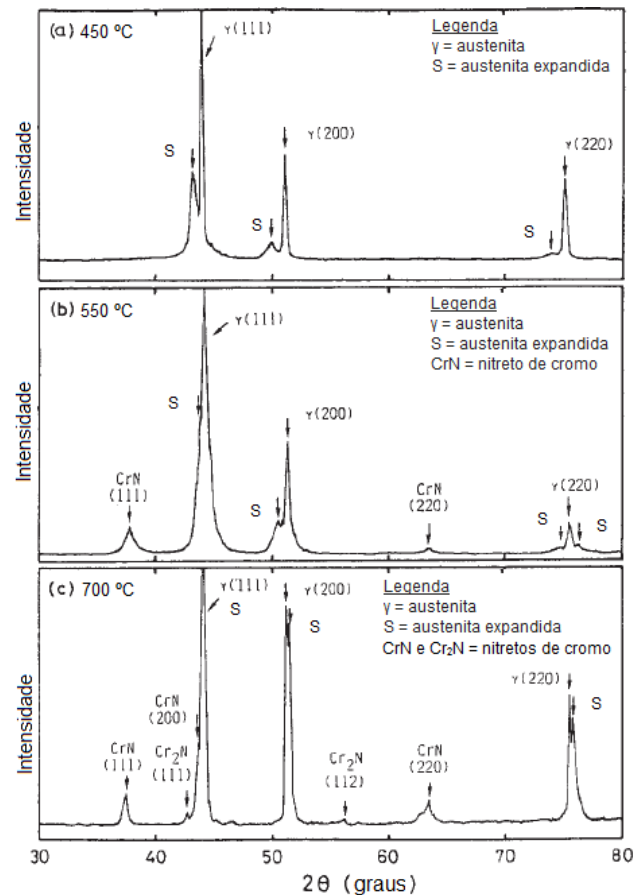


Figura 14 – Análise por DRX de amostras de liga Ni-30Cr a (a) 450 °C; (b) 550 °C; e (c) 700 °C indicando precipitados formados.

Fonte: Adaptado de Makishi e Nakata, 2004.

#### 2.3.4.2 Características da fase S e formação de precipitados

Dong (2010) apresentou ampla revisão crítica da literatura sobre a formação e propriedades da fase S em ligas Fe-Cr, Co-Cr e Ni-Cr, descrevendo tal fase como:

Uma fase metaestável, livre de precipitados, supersaturada pela presença de elementos intersticiais e extremamente dura, que pode ser obtida a baixas temperaturas com a introdução de N ou C em substratos de estrutura CFC com certa quantidade de elementos formadores de nitretos / carbeto (como o Cr). (DONG, 2010)

A identificação da fase S pode ser feita na microscopia óptica pelo seu aspecto branco, indicando ausência de ataque químico e relacionado a um possível aumento da resistência à corrosão desta fase (DONG, 2010), como demonstra a Figura 15.



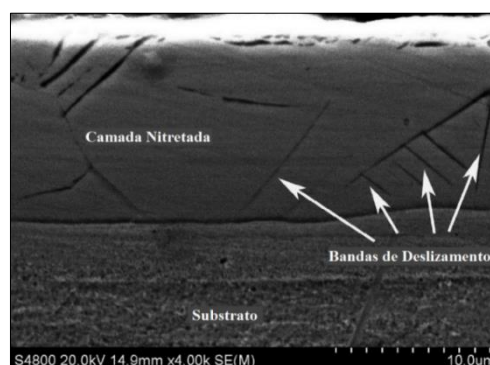
**Figura 15 – Típica camada composta por fase S com microidentificações de dureza Knoop.**  
**Fonte:** Adaptado de Sun, *et al.*, 2010.

Jing, *et al.* (2016) também realizaram estudos em Inconel 718 e identificaram a formação da fase S em amostras tratadas a temperaturas de até 475 °C e tempos de até 8 h. Para temperaturas e tempos mais elevados, os autores propuseram a decomposição da fase S buscando estabilidade, conforme equação (2).



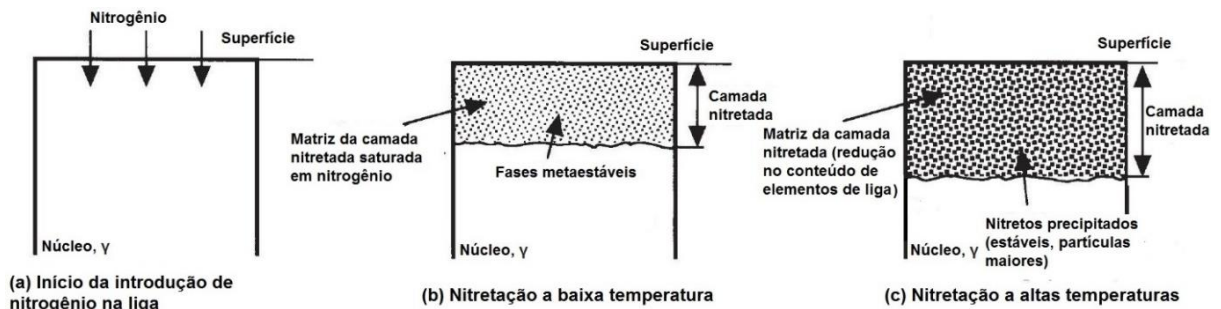
Onde S é a fase S (austenita expandida);  $\gamma$  é a fase de austenita do substrato; e CrN é o nitreto de cromo precipitado.

Jing, *et al.* (2016) e Dong (2010) notaram que a fase S a baixas temperaturas pode apresentar bandas de deslizamento que seguem a orientação dos grãos do substrato, como apresenta a Figura 16. Estas bandas são um indicativo de deformação plástica durante a formação da fase, causadas pela presença de intersticiais na estrutura cristalina. Além disso, o fato das bandas e contornos de grão na fase S seguirem a orientação dos grãos do substrato indica que na formação dessa fase não estão presentes processos de nucleação e crescimento (DONG, 2010).



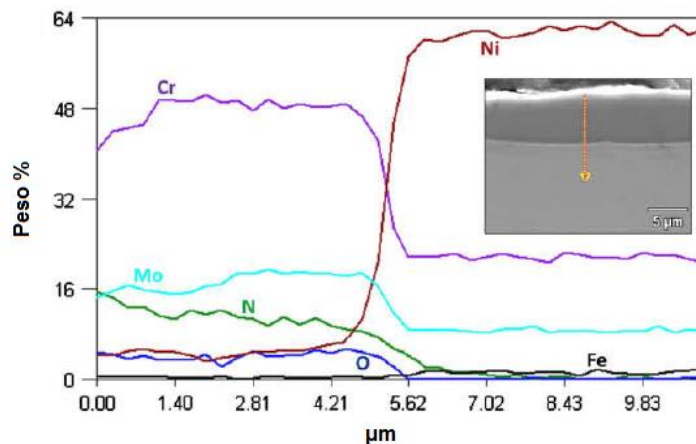
**Figura 16 – Camada nitretada obtida em Inconel 718 evidenciando as bandas de deslizamento.**  
**Fonte:** Adaptado de Jing, *et al.*, 2016.

A formação de nitretos está diretamente ligada à temperatura crítica de precipitação, que varia de acordo com a liga tratada (CHOLLET, *et al.*, 2013). Dependendo dos parâmetros utilizados, a microestrutura esperada poderá conter a fase S, precipitados numa matriz de níquel e quantidades limitadas de nitrogênio em solução, como ilustra a Figura 17 (MAKISHI e NAKATA, 2004).



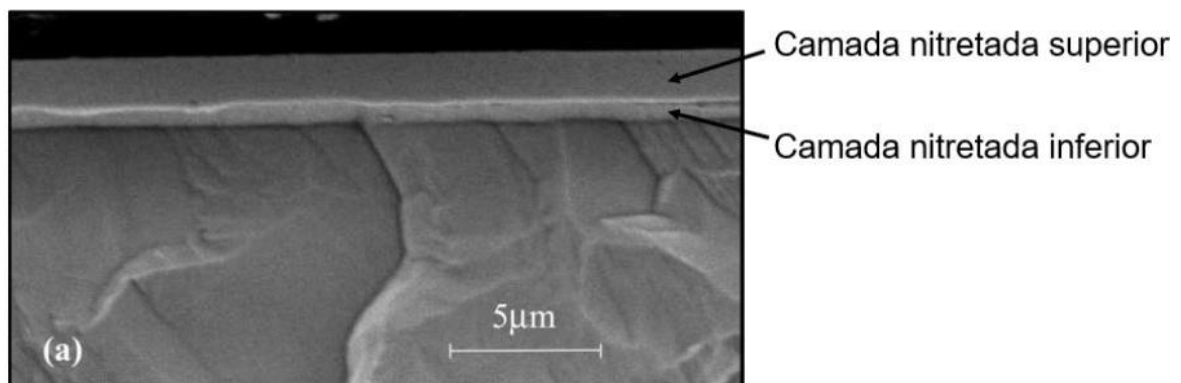
**Figura 17 – Ilustração da camada nitretada em ligas de níquel para baixas e altas temperaturas.**  
 Fonte: Adaptado de Makishi e Nakata, 2004.

Estudos da camada nitretada após a decomposição total da fase S, apresentando morfologia compacta composta essencialmente por nitretos, foram desenvolvidos por Borowski, *et al.* (2009). Os autores fizeram análises de EDS da superfície até o substrato para identificarem os compostos presentes, traçando o perfil apresentado na Figura 18. Para camadas compostas primordialmente de nitretos, eles observaram que há pouco níquel, enquanto demais elementos de liga estão presentes em maiores quantidades, possivelmente na forma de precipitados. Concluiu-se desta análise que a presença de níquel na camada indica que não há apenas nitretos em sua composição.



**Figura 18 – Distribuição de elementos da camada nitretada ao substrato.**  
 Fonte: Adaptado de Borowski, *et al.*, 2009.

Em seus estudos sobre o Inconel 690 nitretado, Leroy, *et al.* (2001) apresentou ponderações interessantes quanto à formação da camada nitretada. Em concordância com outros autores, Leroy atestou a formação da fase de austenita expandida na região superficial das amostras. O autor identificou, porém, que a região nitretada poderia dividir-se em diferentes camadas, conforme a reatividade do plasma. Na região superior da camada, Leroy encontrou teores de nitrogênio de 17 a 20% de peso atômico; em uma camada intermediária, de 17 a 10%; e, por fim, numa pequena camada de difusão, valores abaixo de 10%. Imagem de MEV discriminando as duas primeiras camadas é apresentada na Figura 19. A camada de difusão nesta imagem é muito pequena para ser identificada. Outros autores que também evidenciaram a formação de camadas duplas no Inconel foram Kahraman e Karadeniz (2011). A proposta destes é que a camada superior seria composta primordialmente por CrN e a inferior por Cr<sub>2</sub>N.



**Figura 19 – Microestrutura do Inconel nitretado apresentando diferentes camadas na região nitretada.**

**Fonte:** Leroy, *et al.*, 2001.

#### **2.3.4.3 Propriedades do Inconel 718 nitretado**

Aw, *et al.* (1996) relacionaram as propriedades do Inconel 718 nitretado como microdureza, profundidade de camada, acabamento superficial, topografia e coeficiente de atrito, com os parâmetros do processo de nitretação, a saber temperatura, tempo e atmosfera nitretante (N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>). Algumas das curvas obtidas no estudo são apresentadas na Figura 20. Os autores concluíram que a microestrutura do material nitretado apresentou precipitação de cromo na forma de CrN em todas as condições de nitretação, sendo este o principal responsável pelo endurecimento superficial da liga tratada. A dureza máxima foi obtida a 600 °C (1290 HK) e

correspondeu a três vezes a dureza do núcleo da amostra, conforme mostra a Figura 20 (a).

Outra conclusão do estudo foi que a profundidade de camada diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento. Os autores sugeriram como possível causa para este fenômeno o aumento da remoção de material pelo efeito do *sputtering*, decorrente da maior energia no impacto dos íons. Este aumento da remoção poderia ser tão grande que superaria a taxa de deposição de nitrogênio na microestrutura. Da análise da Figura 20(d), os autores observaram uma queda abrupta da microdureza entre superfície e núcleo das amostras nitretadas, resultante da forte interação do nitrogênio com os elementos de liga, formando nitretos na camada.

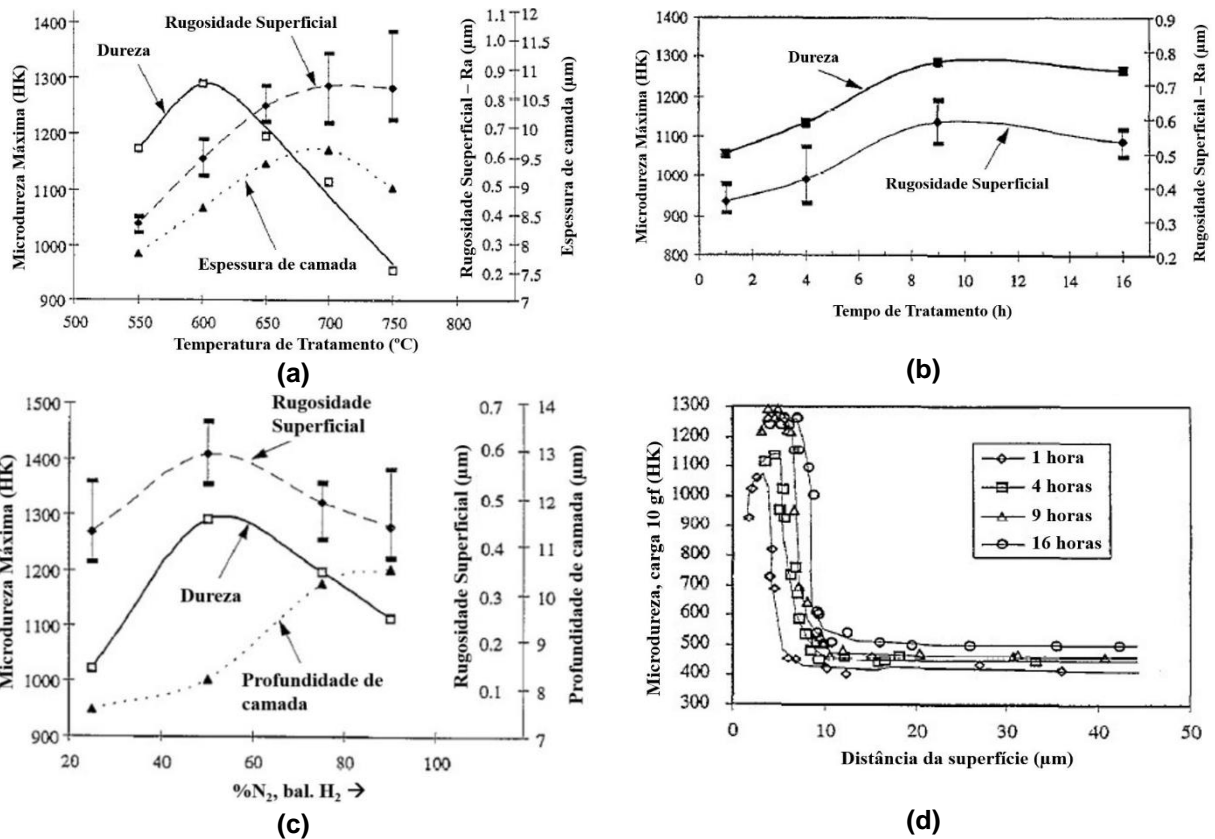


Figura 20 – Relação entre as propriedades do Inconel 718 com os parâmetros do processo de nitretação: (a) temperatura; (b) tempo; (c) atmosfera; e (d) perfil de microdureza.

Fonte: Adaptado de Aw, *et al.* 1996.

Singh e Meletis (2006) submeteram Inconel 718 a nitretação a plasma utilizando um processo chamado de “processamento assistido por plasma intensificado” (IPAP), com patamares de temperatura variando entre 450 e 490 °C, pressão de 0,05 Torr, por 3 horas. As amostras nitretadas apresentaram uma camada de aproximadamente 4 µm constituída de austenita expandida e nitretos. A dureza superficial das amostras



nitretadas foi quatro vezes maior do que das amostras sem tratamento. A Figura 21 mostra a micrografia obtida em MEV para a amostra nitretada, evidenciando a camada superficial de 4  $\mu\text{m}$  formada. Além da observação da camada nitretada, os autores ainda constataram que o tratamento por plasma é capaz de evidenciar os contornos de grão da microestrutura, como apresentado na Figura 22.

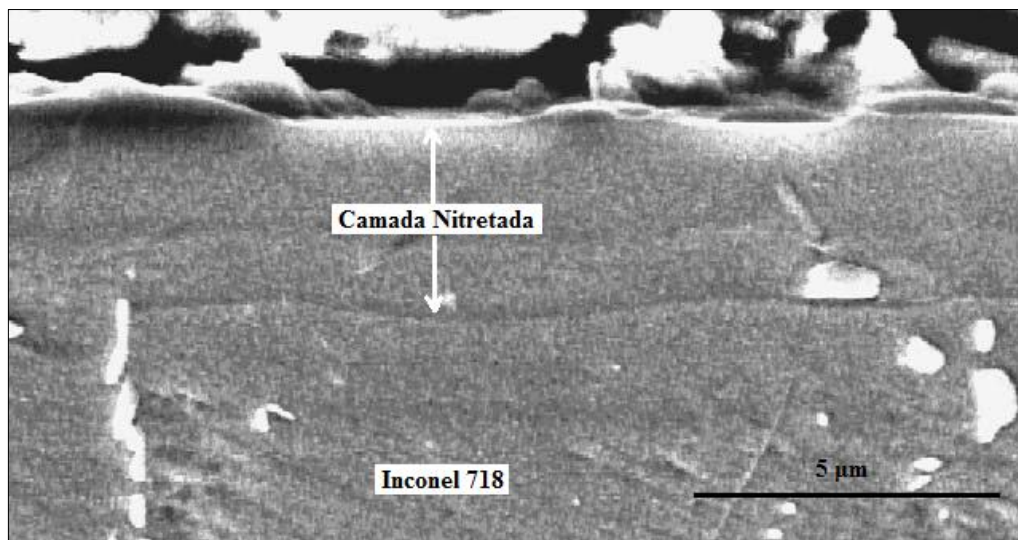


Figura 21 – Morfologia do Inconel 718 nitretado por IPAP (450 °C / 3h) vista no MEV.  
Fonte: Adaptado de Singh e Meletis, 2006.

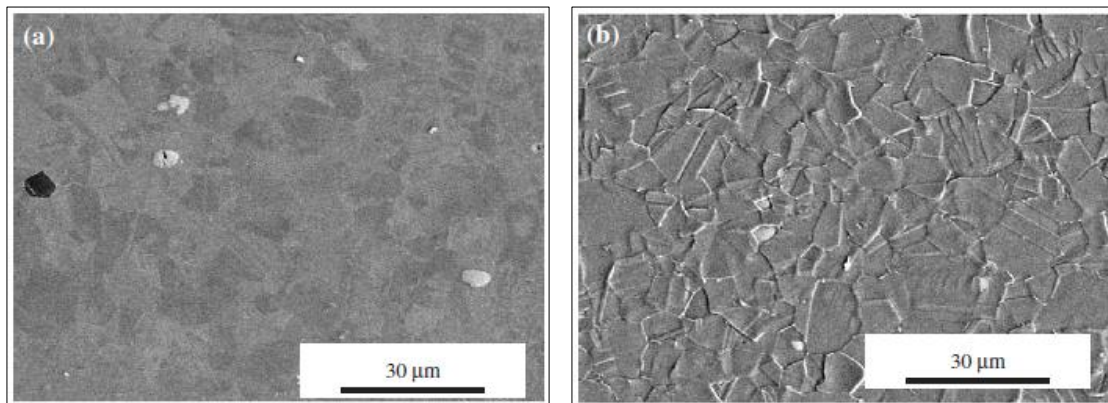


Figura 22 – Comparação entre microestrutura do Inconel 718 em (a) estado de fornecimento e (b) após a nitretação por plasma, evidenciando nitidez dos contornos de grão na superfície.  
Fonte: Singh e Meletis, 2006.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentar-se-ão detalhes dos materiais utilizados, características operacionais da pesquisa realizada e a metodologia empregada a fim de se atingir os objetivos traçados na Seção 1.

#### 3.1 Materiais

As amostras de Inconel 718 utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir de uma barra de dimensões  $\varnothing 25,4 \times 400$  mm da liga, fornecida para o estudo pela empresa Multialloy. A composição química do material é apresentada na Tabela 2, seção 2.1.4 (p. 23), conforme certificado de matéria-prima presente no Anexo A. O material foi fornecido como barra solubilizada e envelhecida.

#### 3.2 Descrição da Metodologia

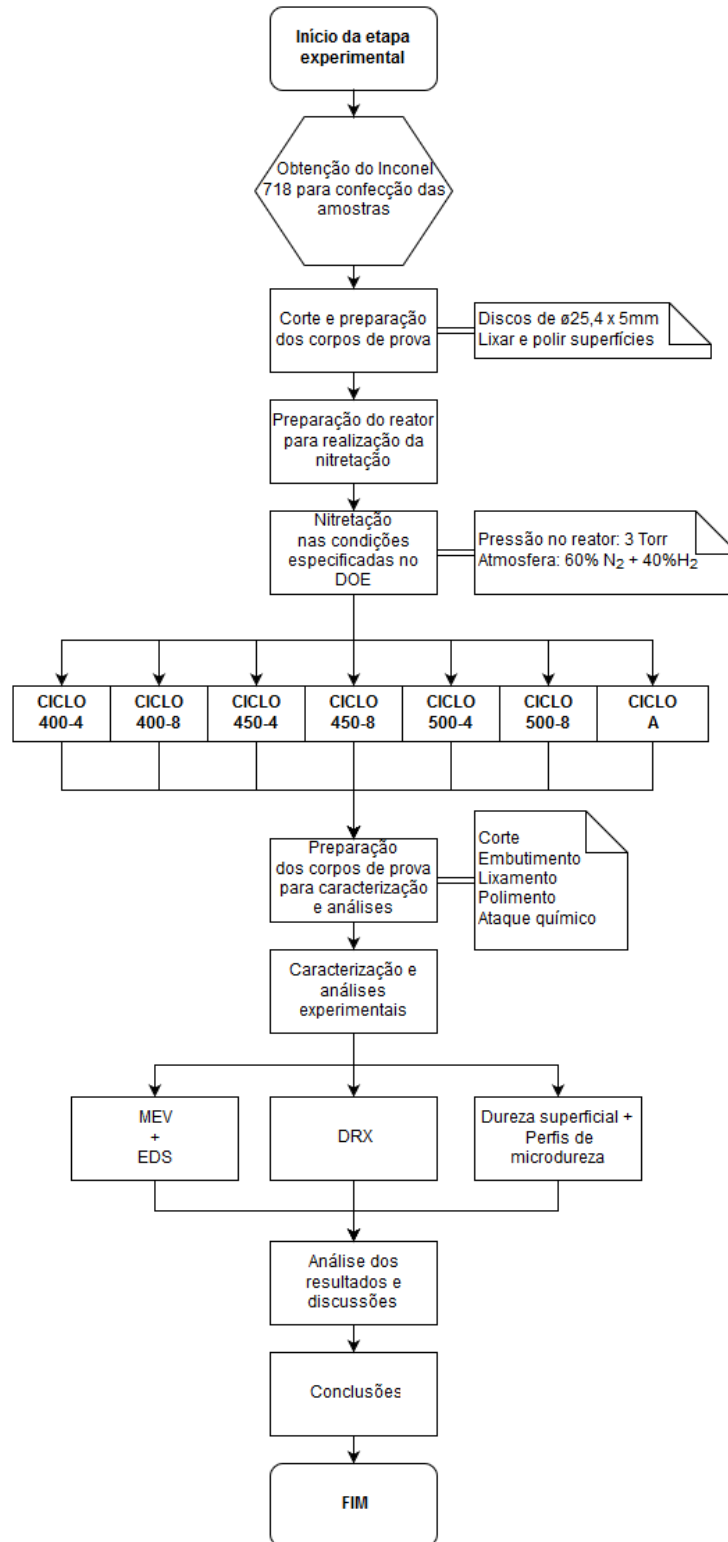
As etapas seguidas no trabalho de pesquisa são apresentadas no fluxograma da Figura 23. Este contempla apenas as etapas operacionais e de posterior análise, não sendo de interesse incluir aquelas ligadas a planejamento, definições de processos e variáveis e estudos prévios.

#### 3.3 Justificativa da Metodologia

A metodologia selecionada para aplicação nesse trabalho foi baseada naquela adotada pela vasta maioria dos estudos sobre nitretação de superligas de níquel e ligas austeníticas, como Singh e Meletis (2006), Reis (2011), Skarra (2011) e Chollet, *et al.* (2013). Um planejamento detalhado dos experimentos propostos é apresentado a seguir.

#### 3.4 Planejamento e Execução dos Experimentos

A partir dos objetivos e escopo definidos, planejaram-se e executaram-se os tratamentos e análises de interesse. As seções a seguir apresentam o detalhamento destas etapas da pesquisa.



**Figura 23 – Fluxograma da metodologia empregada.**  
**Fonte:** Autoria própria<sup>2</sup>

<sup>2</sup> As figuras, tabelas e demais elementos não-textuais que não possuem referência explícita ao autor são de autoria própria da equipe.

### 3.4.1 Definição de variáveis controladas

São muitas as variáveis presentes no processo de nitretação a plasma, com efeitos diversos nas ligas de Inconel. Com base nas comparações feitas por Aw, *et al.* (1996) e no comportamento do Inconel encontrado por Singh e Meletis (2006), Skarra (2011) e Chollet, *et al.* (2013), apresentados na seção 2.3.4.3 (p.35), em análises semelhantes à que este trabalho se propõe, determinou-se que as variáveis do processo cujo efeito seria analisado seriam: **tempo e temperatura de tratamento**.

A definição dos valores de tempo e temperatura estudados foi feita com base nos parâmetros utilizados e resultados obtidos nos trabalhos supracitados, nos valores usualmente encontrados na indústria e nas especificações da Empresa A, tendo em vista os objetivos específicos traçados. Os valores definidos foram:

- Tempos: **4 h, 8 h e 27 h**;
- Temperaturas: **400 °C, 450 °C e 500 °C**.

Com base nos parâmetros dos tratamentos, determinou-se o número de amostras e a identificação das mesmas. Previu-se a preparação de **4** corpos de prova para cada condição. No total, foram confeccionados **29** corpos de prova (28 tratados e 1 em estado de fornecimento), com dimensões aproximadas de  $\varnothing 25,4 \times 5$  mm, divididos nos **7** ciclos de tratamento apresentados no Quadro 1.

		Temperaturas			
		EF	400 °C	450 °C	500 °C
Tempos	EF	1 amostra	-	-	-
	4 h	-	<b>CICLO 400-4</b> 4 amostras	<b>CICLO 450-4</b> 4 amostras	<b>CICLO 500-4</b> 4 amostras
	8 h	-	<b>CICLO 400-8</b> 4 amostras	<b>CICLO 450-8</b> 4 amostras	<b>CICLO 500-8</b> 4 amostras
	27 h	-	-	-	<b>CICLO A</b> 4 amostras <sup>3</sup>

Quadro 1 – Mapeamento de tempos, temperaturas e identificação das amostras.

<sup>3</sup> Amostras conforme especificação Empresa A.

A atmosfera do processo foi mantida constante para todos os ciclos, exceto o Ciclo A, e foi selecionada com base nos resultados obtidos por Aw, *et al.* (1996), apresentados na Figura 8(c), sendo o valor definido:

**60% N<sub>2</sub> + 40% H<sub>2</sub>**

A atmosfera do Ciclo A seguiu a especificação da Empresa A, sendo:

**15% N<sub>2</sub> + 85% H<sub>2</sub>**

A pressão estipulada no reator foi de **3 Torr** (aprox. 400 Pa).

### 3.4.2 Planejamento e preparação das amostras

Uma vez obtida a barra de Inconel 718, cortaram-se amostras regulares conforme especificado no planejamento e preparam-se suas superfícies até o polimento para realização da nitretação. Cortaram-se os discos obtidos na metade, utilizando-se 3 meio-discos e um completo por ciclo de nitretação, conforme apresentado na Figura 24.



Figura 24 – Amostras preparadas para nitretação.

### 3.4.3 Sputtering

Conforme apresentado na seção 2.3.2, superligas de níquel formam camada de passivação, que precisa ser removida antes da nitretação por meio do *sputtering*.

Para realização deste processo, empregaram-se os parâmetros utilizados por Reis (2011) que indicaram promover limpeza satisfatória nos materiais. Optou-se por uma atmosfera rica em argônio, para garantir a melhor eficiência do processo. Os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados no processo de *sputtering*.

Variável	Valores
Pressão	400 Pa (3,0 torr)
Temperatura	300 °C
Tempo	1 hora
Fluxo	200 sccm
Tensão de Pico	500 V
Atmosfera	80% Ar + 20% H <sub>2</sub>

### 3.4.4 Nitretação a plasma

As nitretações a plasma foram realizadas no Laboratório de Plasma da UTFPR. Uma ilustração da configuração do reator utilizado e seus principais componentes é apresentada na Figura 25. Em (1) estão representados os fluxímetros com multímetros conectados e instalados na tubulação dos gases Ar, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, em (2) a válvula de entrada dos gases no reator, em (3) tem-se uma válvula com abertura para atmosfera, em (4) o medidor de pressão conectado a um multímetro (M), em (5) o termopar, também conectado a um multímetro (M), em (6) a bomba de vácuo, em (7) a fonte de tensão pulsada, em (8) a válvula de controle da bomba de vácuo, em (9) a parede de borossilicato da câmara de nitretação, em (10) o porta-amostras, em (11) a tampa do reator e sua janela para visualização da câmara.

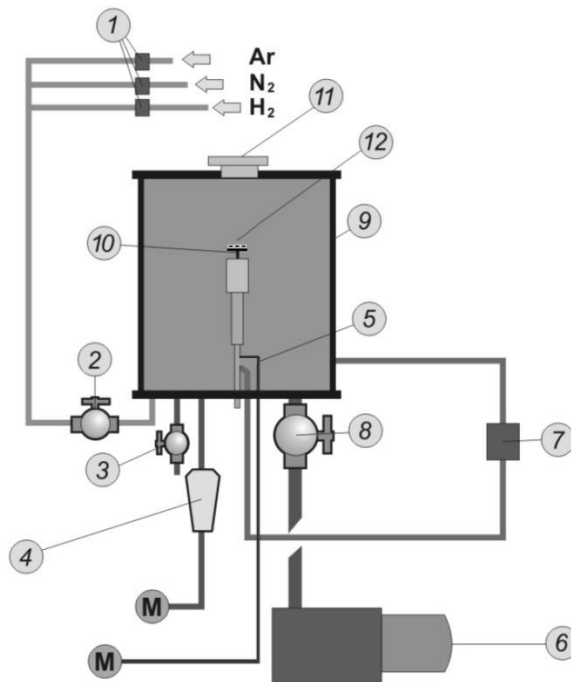


Figura 25 – Ilustração do reator a plasma e seus componentes.

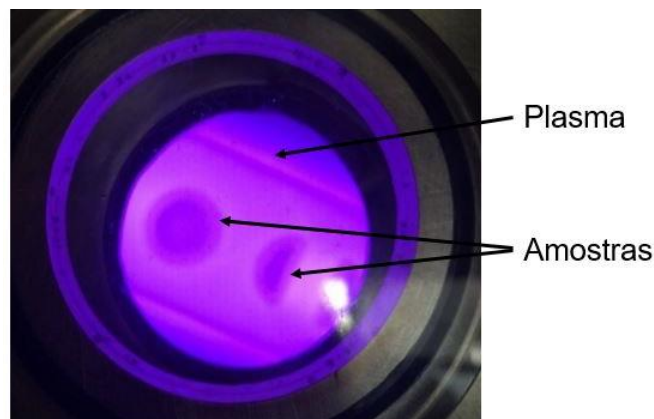
Fonte: Adaptado de Itai (2008).

A fonte de tensão utilizada é uma fonte pulsada com regulação da tensão de saída (300 a 700V, em intervalos de 100V), com ajuste de pulsos de picos de liga ( $T_{on}$ ) e desliga ( $T_{off}$ ) em intervalos de 25 a 1000  $\mu$ s. Os gases utilizados neste reator (H<sub>2</sub>, Ar e N<sub>2</sub>) possuem pureza de 99,999%.

Antes da execução da nitretação, fez-se a limpeza de todos os componentes internos da câmara. Com o reator preparado e as amostras montadas, reduziu-se a pressão da câmara até  $10^{-3}$  Torr de forma a garantir a estanqueidade do reator. Na sequência, fez-se uma limpeza gasosa interna com entrada de gás  $H_2$ , fechamento da bomba de vácuo até uma pressão um pouco inferior à pressão atmosférica e nova abertura da bomba, repetindo-se estes passos por 3 vezes. Prosseguiu-se com a execução do *sputtering* com os parâmetros indicados na Tabela 5. Ao término do processo de *sputtering*, ajustou-se a tensão da fonte para 700 V e os tempos de pulso para atingir o patamar de temperatura do ciclo de nitretação em questão. Ao se atingir a temperatura desejada, fez-se o ajuste dos demais parâmetros conforme Tabela 6. A Figura 26 traz uma imagem das amostras no reator durante o processo. Ao término da nitretação, foi realizado o resfriamento das amostras ajustando-se os valores de pulso ligado ( $T_{on}$ ) para o valor mínimo e ( $T_{off}$ ) para o valor máximo, com tensão mínima e atmosfera rica em  $H_2$  até temperatura aproximada de  $100^\circ C$ .

**Tabela 6 – Parâmetros utilizados na nitretação a plasma.**

Variável	Valores
Pressão	400 Pa (3,0 torr)
Temperatura	Variável conf. ciclo
Tempo	Variável conf. ciclo
Fluxo	200 sccm
Tensão de Pico	700 V
Atmosfera	60% $N_2$ + 40% $H_2$



**Figura 26 – Amostras no reator durante a nitretação.**

A nitretação conforme o Ciclo A foi realizada por uma empresa subcontratada da Empresa A, conforme as especificações da contratante. A curva do tratamento térmico é apresentada no Anexo B.

### 3.4.5 Técnicas experimentais

#### 3.4.5.1 Dureza da superfície e microdureza

Ensaio de dureza foram realizados utilizando o microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester HMV2, disponível no Laboratório de Materiais do DAMEC da UTFPR. A medição da dureza superficial e ao longo da seção transversal das amostras foi feita utilizando-se penetrador Knoop com carga de 0,4903 N (HK0,05), com tempo de aplicação de 10 s. A dureza superficial das amostras foi calculada pela média de 3 medições distribuídas aleatoriamente na superfície da amostra. Os perfis de microdureza foram determinados por medições ao longo da seção transversal das amostras nitretadas. Conforme orientação da norma ASTM E384-16, todas as medições de microdureza ao longo da seção transversal foram realizadas em amostras polidas e sem ataque químico, respeitando-se também o distanciamento mínimo recomendado em relação à superfície e entre identificações (ASTM, 2016). O posicionamento das medições foi realizado com a utilização de micrômetro digital com resolução de 1  $\mu\text{m}$ , acoplado à mesa de trabalho do microdurômetro.

#### 3.4.5.2 Preparação metalográfica

Para permitir a análise da superfície da seção transversal das amostras, 1 (uma) amostra de cada ciclo foi cortada utilizando-se cortadeira metalográfica de precisão Struers modelo Miniton, com disco diamantado. Na sequência, as amostras foram embutidas a quente com baquelite, lixadas em lixadeiras rotativas nas granas 150, 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh* e polidas com suspensão de alumina 1  $\mu\text{m}$ .

A fim de se viabilizar a análise por microscopia, tanto óptica como eletrônica, das superfícies das amostras, buscou-se um reagente capaz de revelar a microestrutura do Inconel 718. Alguns trabalhos revisados que analisaram as superfícies do Inconel, como o de Vander Voort (2003), utilizaram como reagente a *glicerégia* – solução preparada de HNO<sub>3</sub>, HCl e glicerol na proporção 1:3:2. A norma ASTM E407-07 também apresenta esta solução como uma opção viável para o ataque (ASTM, 2015). Optou-se, portanto, por utilizar tal reagente, obtendo-se resultados satisfatórios.

#### **3.4.5.3 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura**

Para caracterização dos aspectos morfológicos da microestrutura das amostras utilizaram-se as técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a microscopia óptica foi utilizado microscópio Olympus BX51 com sistema de aquisição de imagem acoplado ao computador, disponível no Laboratório de Materiais do DAMEC da UTFPR. Foram obtidas imagens da seção transversal de 1 (uma) amostra para cada ciclo de tratamento. Para a microscopia eletrônica de varredura foi utilizado MEV disponível no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM-CT) da UTFPR, modelo Carl Zeiss / EVO MA 15 com detectores de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE). Foram analisadas 2 (duas) amostras para cada ciclo de tratamento: uma da superfície e outra da seção transversal. As amostras de seção transversal foram metalizadas com recobrimento por vaporização de ouro antes da análise no MEV. Juntamente com a análise de seção transversal das amostras no MEV, executou-se análise química da camada nitretada através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), com a utilização de detector EDS Oxford X-Max de 20 mm<sup>2</sup> acoplado ao MEV.

#### **3.4.5.4 Difratometria de raios-X (DRX)**

A fim de realizar a identificação das fases presentes do material em estado de fornecimento e após o processo de nitretação, realizou-se ensaio de difratometria de raios-X (DRX) em 1 (uma) amostra de cada ciclo de tratamento. O modelo do difratômetro de raios-X utilizado é o Shimadzu XRD-7000, com fonte de 3 kW e tubos geradores de raios-X de cobre, disponível no CMCM-CT. A faixa de ângulo de varredura  $2\theta$  estabelecida foi de 30 a 100° e velocidade de varredura de 2° por minuto. Para obtenção dos perfis, utilizou-se ângulo de incidência rasante de 5°.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

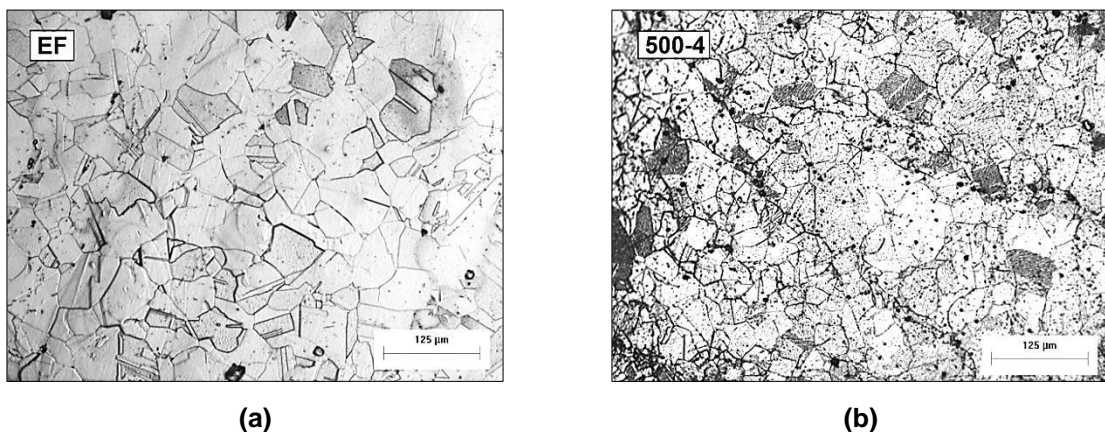
Neste capítulo serão discutidos os resultados das análises realizadas a fim de atingir o objetivo de estudar o comportamento do Inconel 718 nitretado em diferentes condições, avaliando as características da camada nitretada e sua microdureza.

### 4.1 Análise Geral da Camada Nitretada

Antes de tratar das propriedades mecânicas das amostras nitretadas e a relação destas com os parâmetros da nitretação, far-se-ão análises das camadas obtidas, buscando propor explicações para as características observadas. O principal objetivo desta seção é embasar as discussões a serem realizadas.

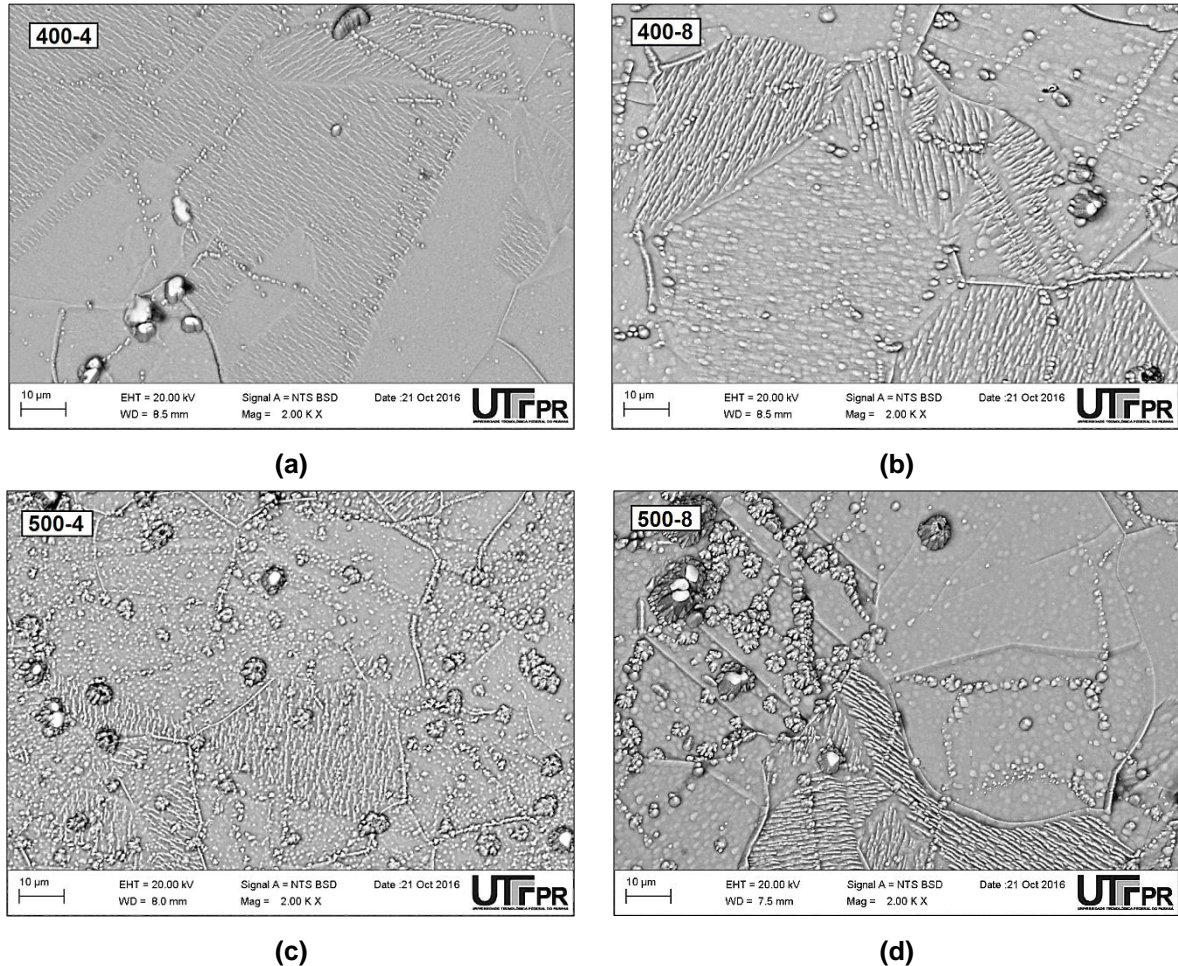
#### 4.1.1 Aspecto superficial e formação da camada

Analisando-se inicialmente a camada nitretada vista de topo, a primeira observação a ser feita relativa à microestrutura é que, como constataram Singh e Meletis (2006) e conforme apresentado na seção 2.3.4.3 (p.35), amostras de Inconel submetidas à nitretação têm seus contornos de grão visíveis mesmo sem ataque químico. Este fenômeno decorre principalmente da precipitação de nitretos nos contornos, favoráveis para tal por serem regiões de grande energia (CALLISTER, 2007). A Figura 27 permite comparação entre uma amostra em estado de fornecimento atacada com glicerégia e uma amostra nitretada do ciclo 500-4 sem ataque químico. A nitidez dos grãos da peça nitretada, mesmo sem ataque, indica a presença de precipitados na estrutura.



**Figura 27 – Microestruturas das amostras observadas em microscópio óptico evidenciando precipitação nos contornos de grão das amostras (a) em estado de fornecimento, atacadas com glicerégia e (b) do ciclo 500-4, sem ataque químico.**

A formação de precipitados fica ainda mais evidente nas imagens de topo da superfície nitretada obtidas no MEV. A Figura 28 apresenta o aspecto superficial das amostras nos ciclos de temperatura mais altas e mais baixas, para diferentes tempos.



**Figura 28 – Imagens de MEV indicando aspecto superficial da camada nitretada e formação de precipitados para os ciclos: (a) 400-4; (b) 400-8; (c) 500-4; e (d) 500-8.**

Observa-se na Figura 28, assim como nas imagens de microscopia óptica da Figura 27, que os nitretos precipitam-se preferencialmente nas regiões de contorno de grão. Da comparação entre as imagens, nota-se um claro aumento na quantidade de nitretos precipitados tanto com o aumento da temperatura, quanto do tempo. Os pontos de nucleação dos nitretos e seu crescimento são também evidentes na imagem, o que corrobora a explicação de formação da camada nitretada feita na seção 2.3.2 (p.27), isto é, que o início da precipitação de nitretos ocorre na superfície por meio de nucleação em regiões com energia disponível – normalmente nos contornos de grão – seguida pela propagação dos precipitados para regiões mais internas.

Ainda mais interessante é perceber nestas imagens que a formação da camada nitretada aparenta estar fortemente relacionada à orientação cristalográfica dos grãos na superfície. A Figura 29 permite observar que os nitretos encontram-se apenas em alguns grãos, provavelmente aqueles que possuem direções mais favoráveis ao seu crescimento. Este fenômeno aponta para uma camada não-compacta, com grãos onde há predominância de precipitados e grãos onde o domínio é de outra fase, cuja natureza será discutida nas seções subsequentes. Desta análise, conclui-se que a orientação dos grãos na superfície influencia a formação da camada nitretada para o Inconel 718.

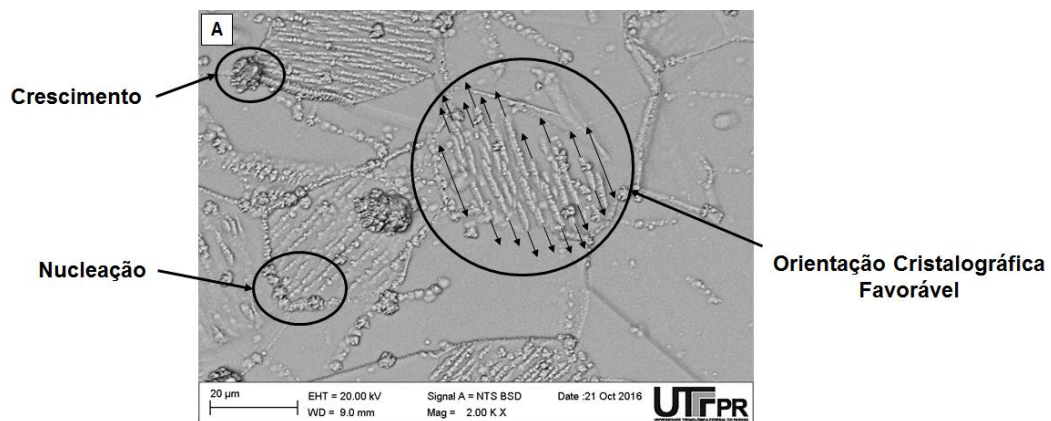


Figura 29 – Imagem de MEV da superfície da amostra do ciclo A indicando que a precipitação está relacionada à orientação cristalográfica.

#### 4.1.2 Fases e precipitados formados

A observação de topo das amostras permite analisar o aspecto geral da camada, inferir mecanismos para sua formação e correlacionar o aumento da temperatura e do tempo de tratamento com a precipitação de nitretos. Ela não é capaz, porém, de determinar a natureza dos precipitados formados ou a frequência de sua ocorrência. Não é possível saber também, apenas da observação das microestruturas, qual a fase presente nos grãos onde não se observam precipitados. Os ensaios de DRX e EDS podem auxiliar análises desta natureza.

A fim de melhor identificar e caracterizar as fases e precipitados formados na camada nitretada, são apresentados abaixo (Figura 30 a Figura 37) os resultados da aplicação da técnica de difratometria de raios-X nas amostras para os diferentes ciclos de nitreção.

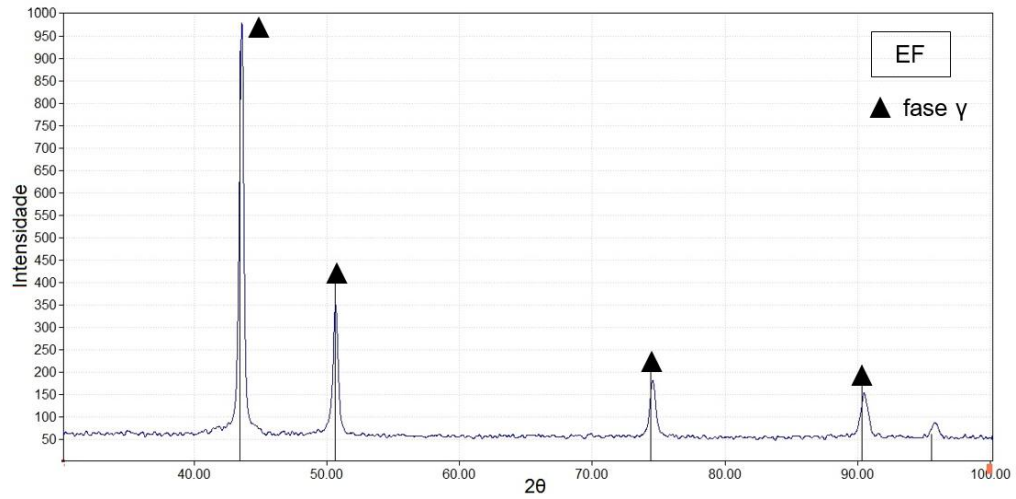


Figura 30 – Difratoograma de raios-X para a condição EF.

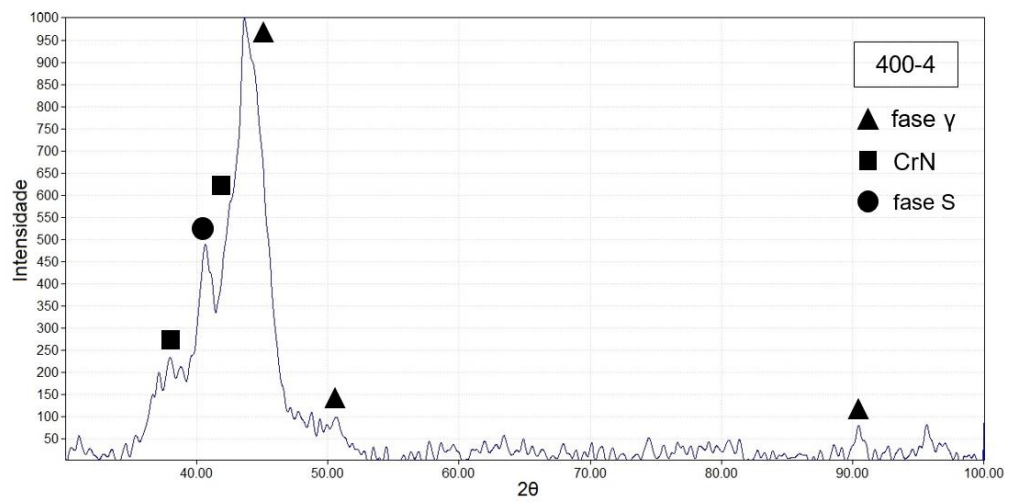


Figura 31 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 400-4.

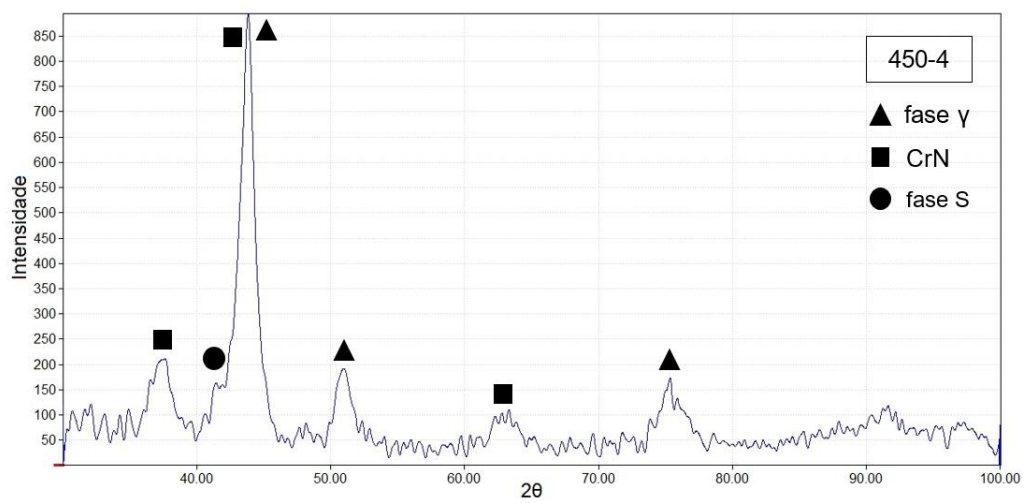


Figura 32 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 450-4.



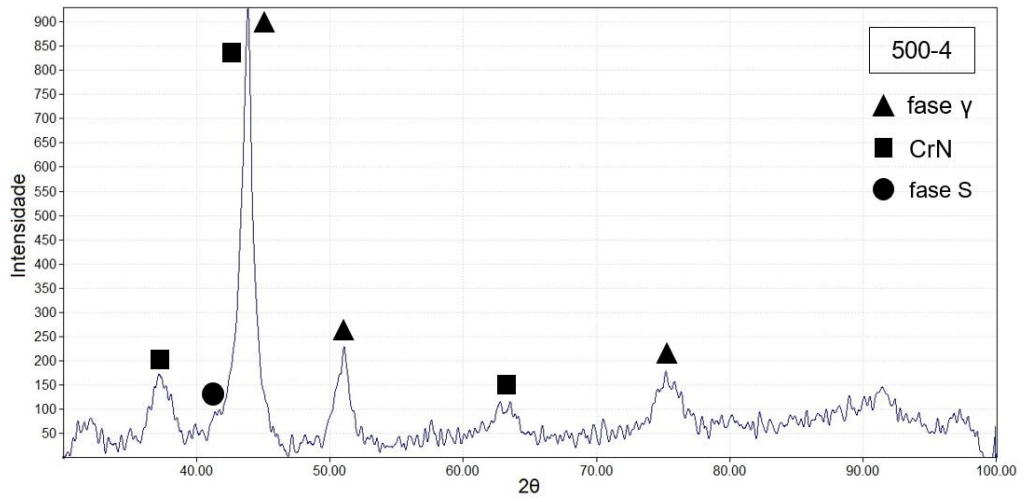


Figura 33 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 500-4.

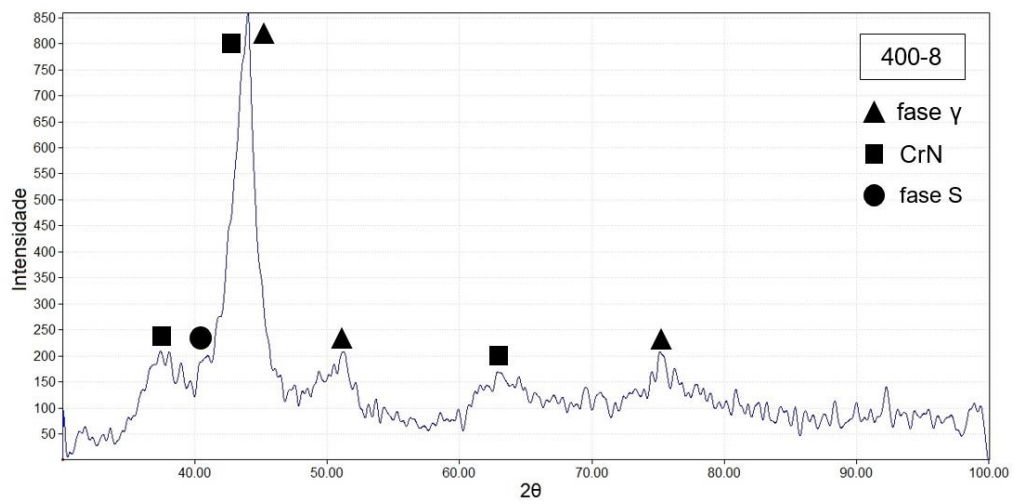


Figura 34 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 400-8.

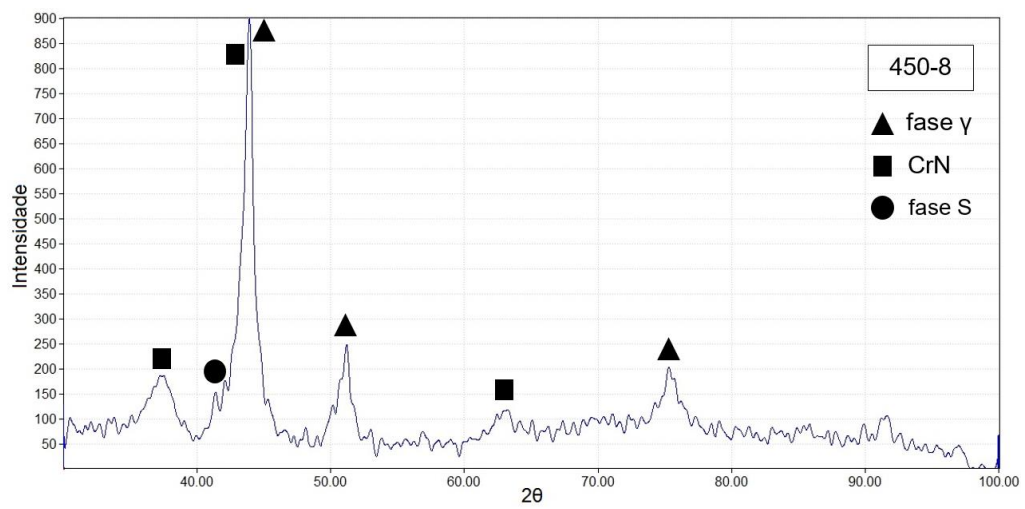


Figura 35 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 450-8.

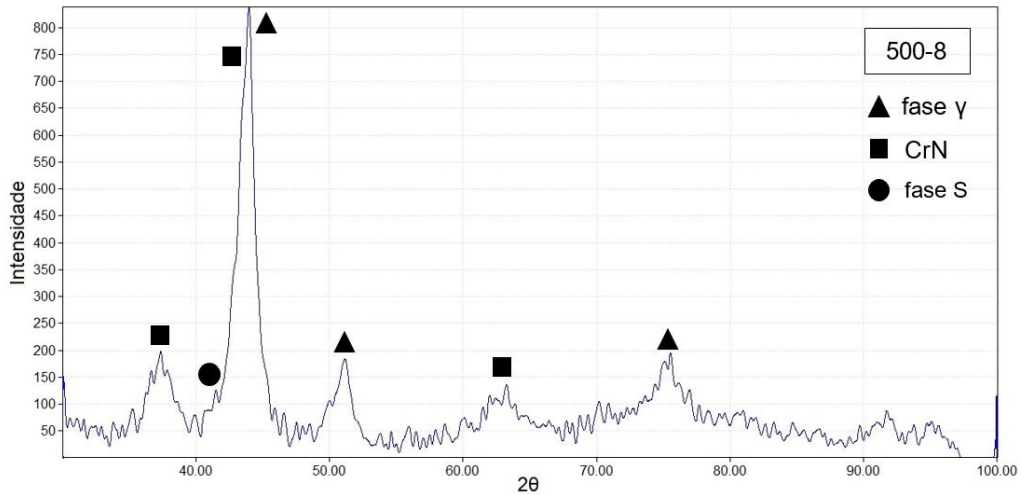


Figura 36 – Difratoograma de raios-X para o ciclo 500-8.

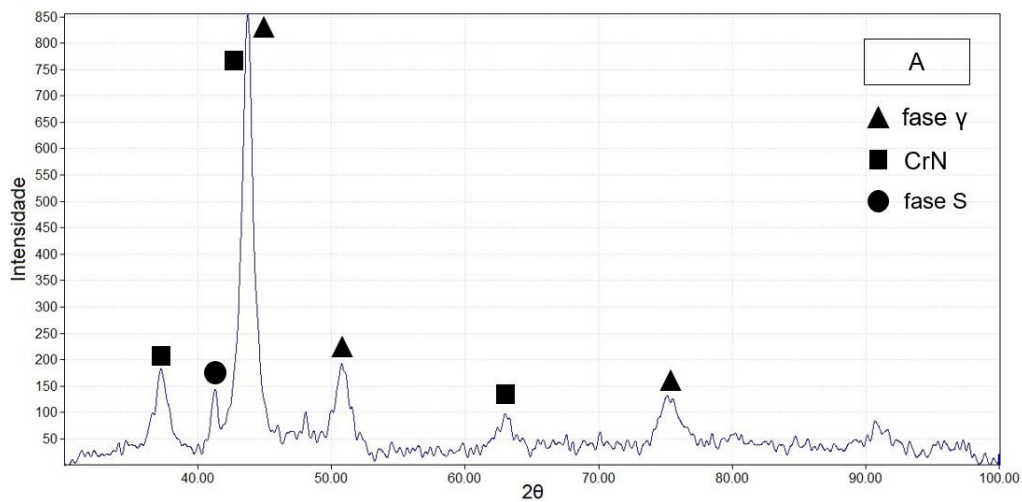


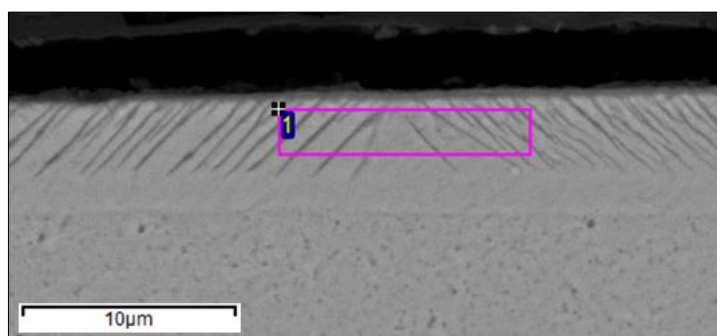
Figura 37 – Difratoograma de raios-X para o ciclo A.

A partir dos padrões de difratometria de raios-X obtidos, constata-se predominância da fase  $\gamma$  na amostra em estado de fornecimento, com picos definidos em  $2\theta$  igual a  $43,5^\circ$ ,  $50,6^\circ$ ,  $70,4^\circ$  e  $90,3^\circ$ . A formação de precipitados de CrN na camada nitretada, conforme constatado na Figura 28 (p. 47), é confirmada nos picos presentes em todos os ciclos de nitretação em  $2\theta$  igual a  $37,5^\circ$ . Para os ciclos nas temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ , observa-se que há um pico em  $2\theta$  igual a  $41,5^\circ$  correspondente à formação da austenita expandida. Com o aumento da temperatura para  $500^\circ\text{C}$ , este pico é bastante atenuado. A presença da fase S também pode ser percebida por meio do alargamento dos picos da fase  $\gamma$ , especialmente o localizado a  $43,5^\circ$ , nítido para os ciclos de  $400^\circ\text{C}$  e menos pronunciado conforme as temperaturas aumentam. É possível afirmar, portanto, que com o aumento da temperatura de nitretação há uma tendência de intensificação dos picos de nitreto de cromo com concorrente atenuação

dos picos da fase S. Esta alegação está em acordo com os resultados apresentados nos trabalhos de Leroy, *et al.* (2001), Singh e Meletis (2006) e Jing, *et al.* (2016) e corrobora a hipótese da decomposição da fase metaestável em fase  $\gamma$  e nitretos formulada na equação (2) (p.33).

Ao compararem-se os difratogramas dos diferentes ciclos ao do ciclo A, observa-se que este apresenta picos mais bem definidos de nitreto de cromo. Além disso, nota-se a presença de um pico em  $2\theta$  igual a  $41,5^\circ$  que, junto ao alargamento do pico de  $\gamma$ , estão relacionados à presença de fase S, ainda que menos pronunciados do que nos demais ciclos. Destas constatações, infere-se que o processo de decomposição da fase S está em estágios avançados, porém não concluído, mesmo após 27 h de tratamento.

Uma análise complementar utilizando técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi utilizada para auxiliar na identificação dos elementos químicos presentes na camada nitretada dos diferentes ciclos de nitretação. Apesar da técnica de EDS possuir limitações e não possibilitar uma análise quantitativa de elementos químicos leves (N e C, por exemplo), é possível utilizá-la para uma análise qualitativa da presença de elementos químicos com maiores pesos atômicos, principalmente os elementos de liga presentes no Inconel 718. A Figura 38 apresenta uma imagem obtida por MEV para a amostra 400-8, com destaque para a região onde o detector EDS foi posicionado para análise. A Figura 39 apresenta o espectro obtido na análise para a amostra em questão. Já a Figura 40 apresenta o resultado do EDS obtido para a amostra do ciclo A.



**Figura 38 – Imagem obtida por MEV da amostra 400-8 destacando a camada nitretada e a região de análise por EDS.**

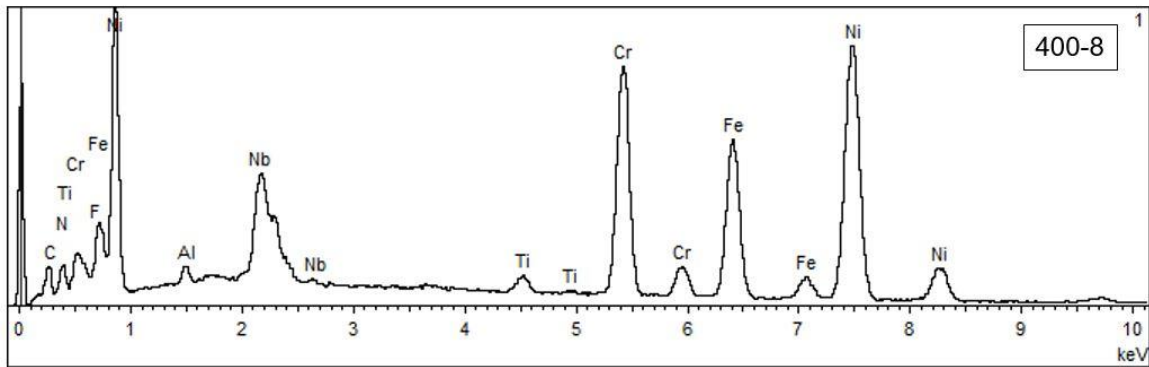


Figura 39 – Espectro obtido por EDS para a amostra 400-8.

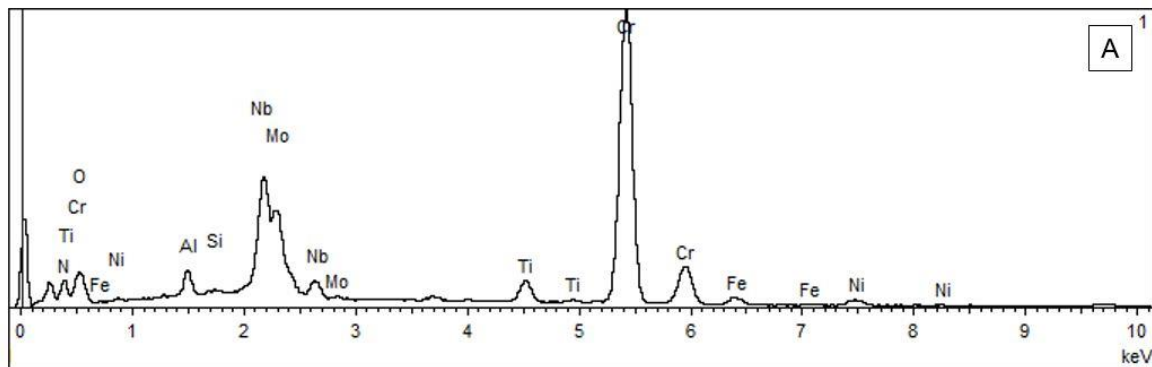


Figura 40 – Espectro obtido por EDS para a amostra A.

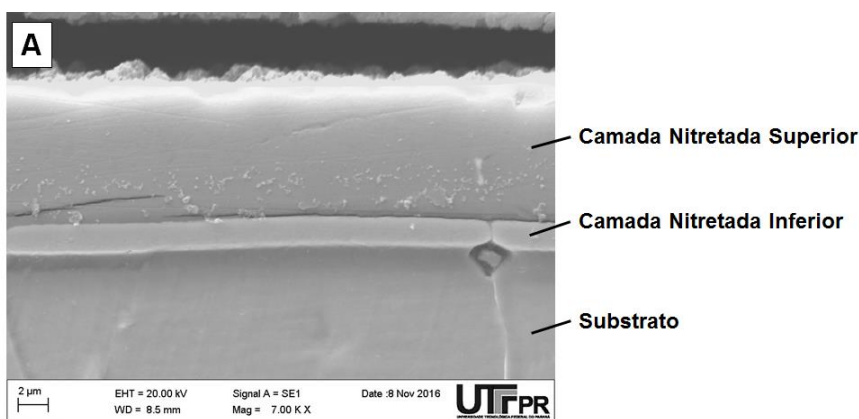
Os espectros apresentados evidenciam em ambas as amostras a presença de elementos de liga (Nb, Mo, Ti e Al) na camada nitretada, fenômeno observado nos espectros de todas as condições de nitretação. É possível que estes elementos estejam presentes na camada de três maneiras distintas: em solução sólida nas fases  $\gamma$  ou S, na forma de precipitados primários de Inconel 718, como  $\gamma''$  (Tabela 1, p.18) ou na forma de nitretos. Para amostras de 400 °C e 450 °C, há presença predominante de Ni, Fe e Cr. A existência destes elementos na camada, aliada a ausência de nitretos de Ni ou Fe nos difratogramas, apontam para a presença das fases  $\gamma$  e S na região analisada. Já para as amostras de 500°C há predominância de Cr e demais elementos de liga, com significativa redução na presença de Ni e Fe, indicando que a região analisada é constituída principalmente por nitretos, de acordo com o que foi observado por Borowski, *et al.* (2009), conforme seção 2.3.4.2 (p.32).



### 4.1.3 Morfologia da seção transversal

Finalizadas as análises microscópicas de topo, seção 4.1.1 (p.46), e de fases formadas e composição da superfície das camadas, seção 4.1.2 (p.48), a presente seção concluirá a investigação dos aspectos gerais da camada nitretada por meio da observação das seções transversais das amostras de todos os ciclos nos microscópios óptico e eletrônico de varredura.

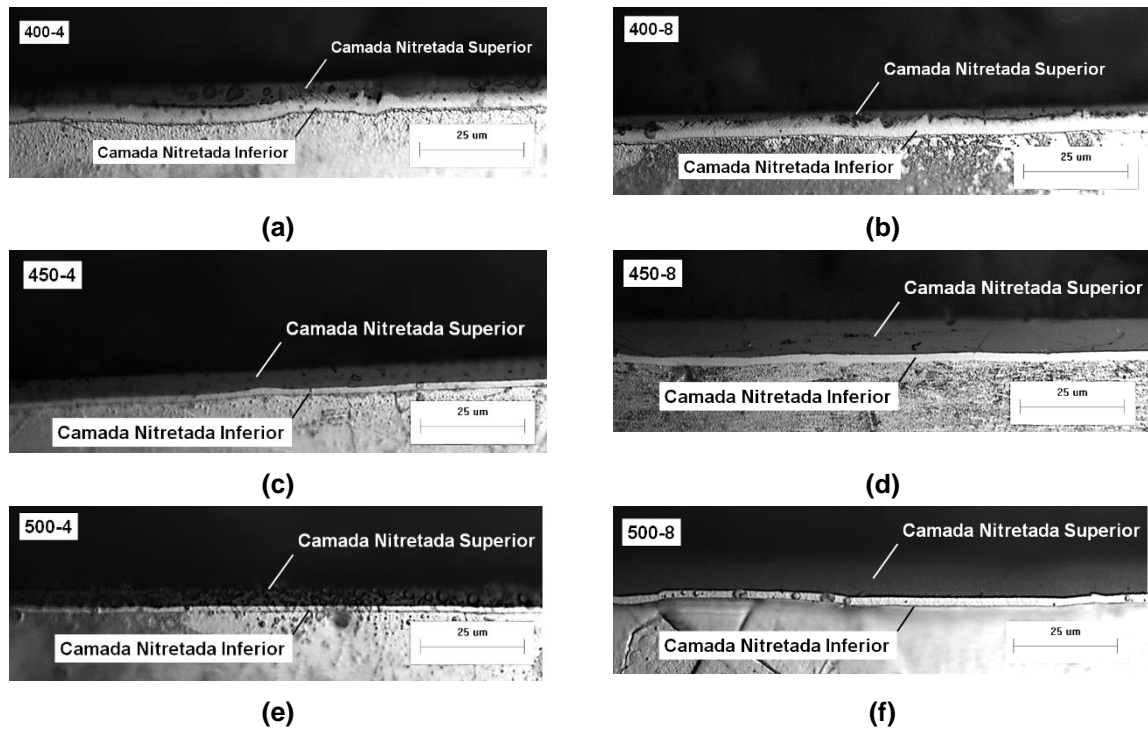
A primeira observação desta análise é que, em todas as condições de nitretação, a camada formada apresenta duas regiões distintas, uma mais próxima da superfície e outra logo abaixo. A Figura 41 demonstra as duas regiões, denominadas camada nitretada superior e camada nitretada inferior.



**Figura 41 – Seção transversal da amostra do ciclo A observada no MEV evidenciando a camada nitretada e suas duas regiões distintas.**

O mecanismo de formação da camada foi explicado na seção 2.3.2 (p.27) e revisitado no final da seção 4.1.1 (p. 46). A presença de uma camada dupla é justificada, na Figura 11 (p. 29), pela presença de precipitados mais ricos em nitrogênio na superfície e de menor teor do elemento na região mais interna.

O aspecto da camada dupla, porém, variou com os diferentes parâmetros de nitretação dos ciclos. Na Figura 42 apresentam-se as seções transversais das amostras de cada ciclo vistas no microscópio óptico com a identificação das duas regiões de camada. Observa-se na Figura 42 (a) e (b) que para os ciclos de menor temperatura (400 °C), a divisão entre camadas não é tão nítida quanto para os ciclos de maiores temperaturas da Figura 42 (c), (d), (e) e (f). Além disso, a espessura das duas regiões para os casos de 400 °C aparenta ser semelhante, enquanto para as demais temperaturas, a camada superior é nitidamente maior do que a inferior.



**Figura 42 – Seção transversal das camadas nos ciclos: (a) 400-4; (b) 400-8; (c) 450-4; (d) 450-8; (e) 500-4; e (f) 500-8, vistas no microscópio óptico e destacando a camada dupla.**

A definição do que representam as regiões superior e inferior da camada nitretada pode ser feita tomando-se por base os resultados da análise de fases da seção 4.1.2 (p.48) e conclusões de pesquisas anteriores. Conforme apresentado nos trabalhos de Singh e Meletis (2006), Chollet, *et al.* (2013) e Jing, *et al.* (2016), espera-se que as superligas submetidas ao tratamento de nitretação apresentem formação da fase S (seção 2.3.4.2, p. 32). A identificação da fase S na microscopia pode ser feita pelo aspecto esbranquiçado que assume, mesmo após ataque químico (DONG, 2010). Como demonstrou ainda Jing, *et al.* (2016), conforme aumenta-se o tempo e temperatura de tratamento, espera-se que a fase S se decomponha, seguindo a equação (2) (p.33) e nela comecem a precipitar nitretos dos elementos de liga presentes, como cromo, alumínio, titânio e nióbio. A região de precipitação de nitretos apresenta um aspecto mais escuro quando atacada, possivelmente pela redução da resistência a corrosão decorrente da diminuição do teor de cromo em solução (KAHRAMAN e KARADENIZ, 2011). Observou-se nos difratogramas da seção 4.1.2 (p.48) a presença de picos relacionados a fase S e a fase  $\gamma$ , bem como indicativos de precipitação de CrN, para todos os ciclos de nitretação. Lembrando que o ângulo utilizado nas análises de DRX foi rasante, espera-se que os difratogramas contenham apenas as fases encontradas na camada mais próxima à superfície, isto é, na camada

nitretada superior. Infere-se disto que a camada escura observada na Figura 42 é composta pela fase S e um estado intermediário de sua decomposição em austenita do substrato ( $\gamma$ ) e nitretos ricos em nitrogênio, principalmente o CrN.

A camada nitretada inferior não está contemplada nas análises de DRX. Seu aspecto esbranquiçado, porém, sugere que predomine nela a fase S. Por ser uma camada mais distante da superfície e, portanto, com menor teor de nitrogênio, é plausível afirmar que nesta região haja menor incidência de nitretos. Mesmo havendo alguns, espera-se que possuam menores teores de nitrogênio em sua composição. Sem as análises de DRX, não se pode afirmar com certeza a natureza dos possíveis nitretos presentes, porém autores como Leroy, *et al.* (2001), Makishi e Nakata (2004) e Kahraman e Karadeniz (2011) sugeriram que o principal precipitado formado nessa região seria o Cr<sub>2</sub>N. A formação de Cr<sub>2</sub>N para menores teores de nitrogênio identificada no diagrama de equilíbrio da Figura 12 (p.31) fortalecem esta hipótese.

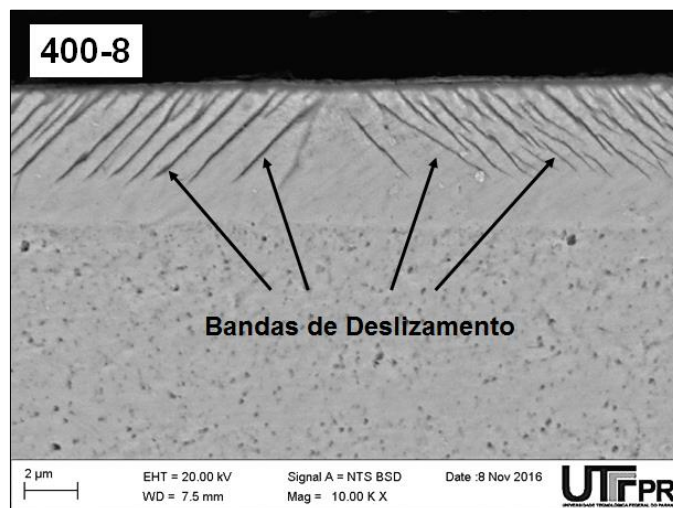
Portanto, com base na análise apresentada, propõe-se que a composição das camadas observadas seja predominantemente:

- **Camada Nitretada Superior:**  $S + \gamma + CrN$
- **Camada Nitretada Inferior:**  $S + \gamma + X_{(2,3)}N$

Onde S é a fase S (austenita expandida);  $\gamma$  é a fase de austenita do substrato; CrN é o nitreto de cromo; e  $X_{(2,3)}N$  são precipitados com menor teor de nitrogênio, sendo X os elementos de liga formadores de nitretos presentes no Inconel 718 (Cr, Al, Ti, etc.). Destes precipitados, acredita-se que o principal formado seja o Cr<sub>2</sub>N.

O aspecto não muito bem definido da camada dupla para os ciclos de 400 °C, associado ao tamanho semelhante das regiões inferior e superior, sugerem que a formação da camada superior é um fenômeno difusivo que se inicia na superfície e demanda tempo e energia, ocorrendo a partir da decomposição da fase S. No caso dos ciclos a 400 °C, o processo não ocorre plenamente, uma vez que a energia disponível para formação de nitretos, relacionada a temperatura, é menor. Como a presença de fase S diminui em detrimento da formação de nitretos, espera-se para este caso que mesmo a camada superior contenha quantidade significativa da fase S, por ser pequena e muito provavelmente não conter tantos nitretos.

Outra característica das camadas que corrobora esta tese é apresentada na Figura 43. Nela, observam-se bandas de deslizamento na região da camada superior. Estas bandas, altamente dependentes da orientação cristalográfica, são identificadas nos ciclos de 400 °C e 450 °C. Leroy, *et al.* (2001) e Singh e Meletis (2006) associaram a presença destas bandas em tratamentos a baixas temperaturas à predominância de fase S na camada superior. Segundo os autores, as tensões associadas à formação desta fase supersaturada, com estrutura cristalina deformada pela presença de intersticiais de nitrogênio, acabam por deformar a região, dando origem às bandas. Para os ciclos de 500 °C, estes defeitos não foram observados, conforme mostra a Figura 41 (p.54). Isto sugere que, nestes casos, a energia disponível para formação de nitretos e consequente decomposição da fase S na camada superior seja suficiente para que a fase supersaturada encontre-se muito reduzida e as bandas de deslizamento relacionadas a ela não mais sejam observadas.



**Figura 43 – Bandas de deslizamento evidenciadas na camada superior da amostra 400-8, indicando predominância da fase S.**

Por fim, ainda a partir das imagens das seções transversais, pode-se notar a presença de defeitos na camada. Acredita-se que as tensões presentes na região sejam consideráveis, haja vista a existência de trincas superficiais, sub-superficiais e lascamento, principalmente nos ciclos de 450 °C e 500 °C, apresentados na Figura 44. Em geral, as falhas seguem os contornos de grão do substrato. A presença destes defeitos sugere uma redução da resistência ao desgaste para altas temperaturas de nitretação. Para que se obtenham conclusões precisas quanto ao fenômeno, porém, são necessários estudos mais aprofundados da tribologia da camada nitretada.

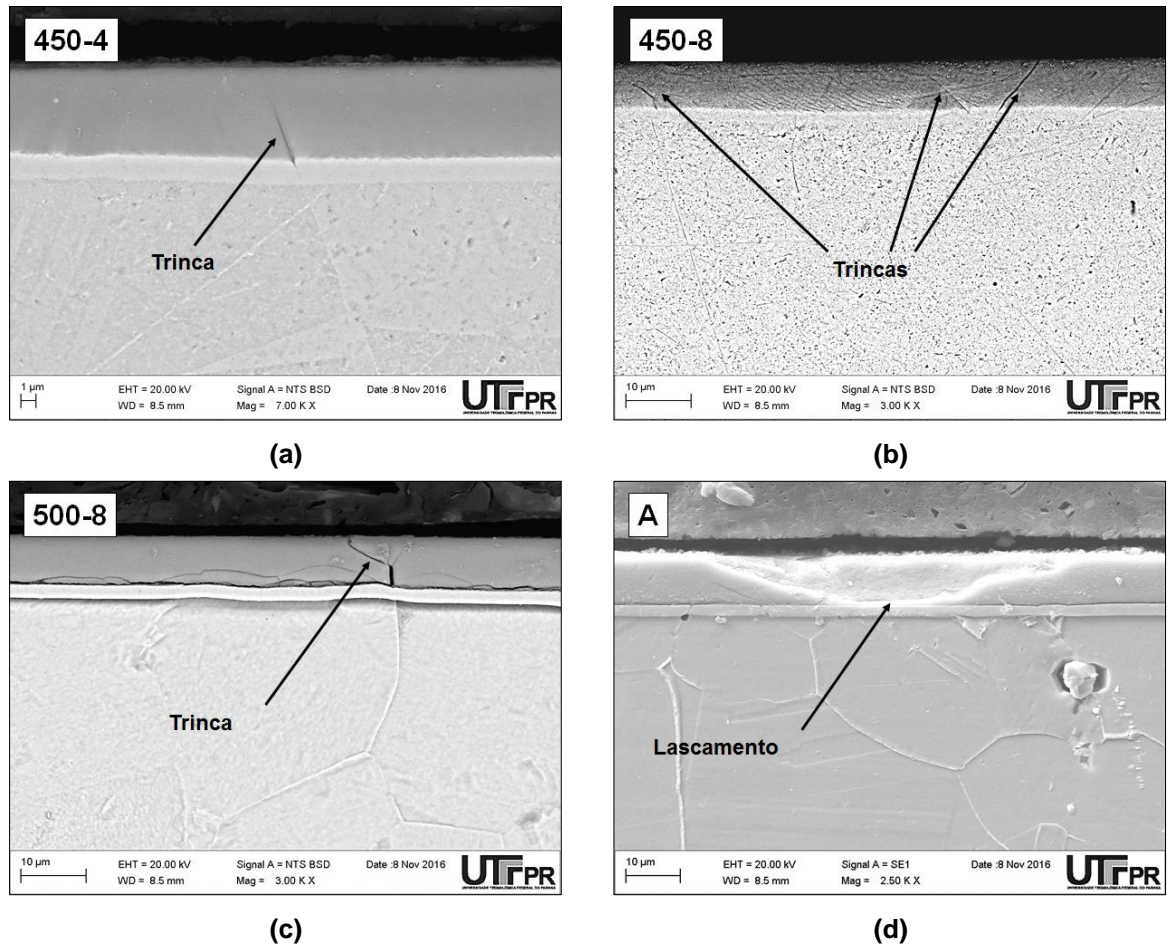


Figura 44 – Identificação de defeitos encontrados nas camadas nitretadas.

## 4.2 Avaliação das Propriedades da Camada

Feitas as considerações sobre a morfologia da camada nitretada, sua formação, fases presentes e arranjo geral, buscar-se-á agora descrever as propriedades mecânicas medidas nas amostras nitretadas, relacionando-as sempre que possível com a microestrutura identificada na seção anterior.

### 4.2.1 Dureza superficial

Os resultados obtidos da medição de dureza superficial das amostras em todos os ciclos nitretados e no estado de fornecimento, média de no mínimo três medições e seus desvios padrão, são apresentados no Quadro 2.

		Durezas Superficiais [HK0,05]			
		Temperaturas			
		EF	400 °C	450 °C	500 °C
Tempos	EF	EF 319 ± 10	-	-	-
	4 h	-	<b>CICLO 400-4</b> 1129 ± 102	<b>CICLO 450-4</b> 1190 ± 25	<b>CICLO 500-4</b> 1334 ± 68
	8 h	-	<b>CICLO 400-8</b> 1332 ± 105	<b>CICLO 450-8</b> 1376 ± 107	<b>CICLO 500-8</b> 1395 ± 115
	27 h	-	-	-	<b>CICLO A</b> 1462 ± 129

Quadro 2 – Durezas superficiais medidas (desvio padrão 95%).

A primeira observação importante que se pode fazer a partir do Quadro 2, ao compararem-se os valores médios de dureza, é que a superfície do material nitretado, em qualquer dos ciclos, passou a ser aproximadamente quatro vezes mais dura do que a do estado de fornecimento. No limite, a dureza máxima obtida ultrapassou o valor de quatro vezes a da superfície não-tratada. Este resultado comprova a eficácia do tratamento de nitretação para aumentar a dureza superficial do Inconel 718.

Analisando-se mais detalhadamente os dados expostos no Quadro 2, notam-se desvios padrão da ordem de 10% do valor das médias. Estas incertezas de medição estão associadas à necessidade de se utilizar cargas baixas para o ensaio Knoop de forma a não penetrar excessivamente na amostra, uma vez que se espera que a camada nitretada possua em torno de 10 µm, conforme indica a Figura 20 (d) (p. 36). Em decorrência do uso de cargas baixas, as identações de dureza superficial resultaram em diagonais com dimensão menor que 20 µm. A norma ASTM E384-16 recomenda, para identações desta magnitude, que os resultados sejam usados apenas para análises qualitativas porque se torna difícil identificar as extremidades da indentação e mínimos desvios geram grandes alterações nos valores medidos.

Mesmo em uma análise qualitativa, porém, a partir da comparação da dureza superficial entre ciclos de nitretação nota-se uma tendência de aumento da dureza superficial tanto para temperaturas como para tempos maiores de processamento. A própria observação das identações superficiais aponta para tal fenômeno,



evidenciando a diminuição das marcações com o aumento dos parâmetros, conforme apresentado na Figura 45.

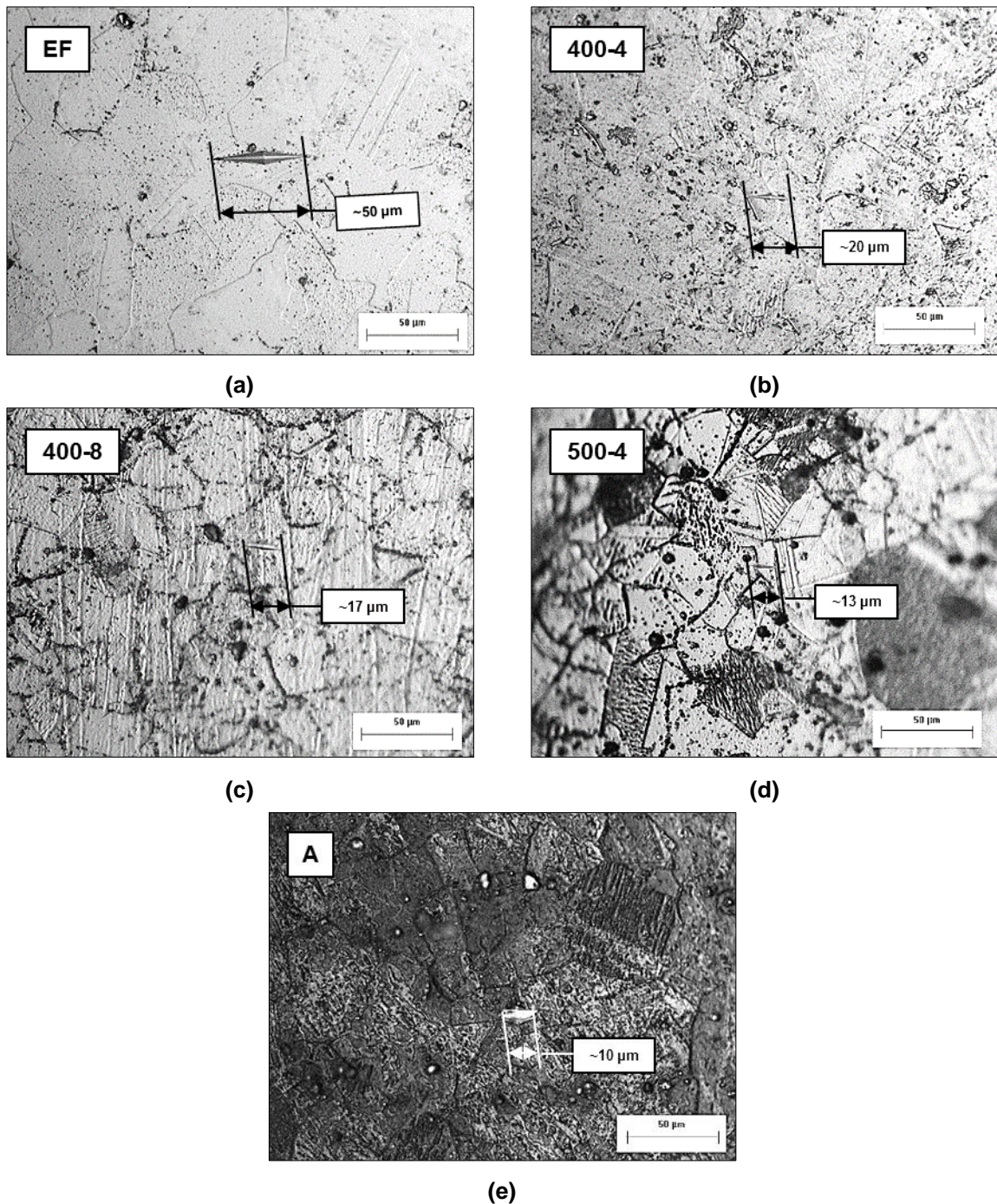
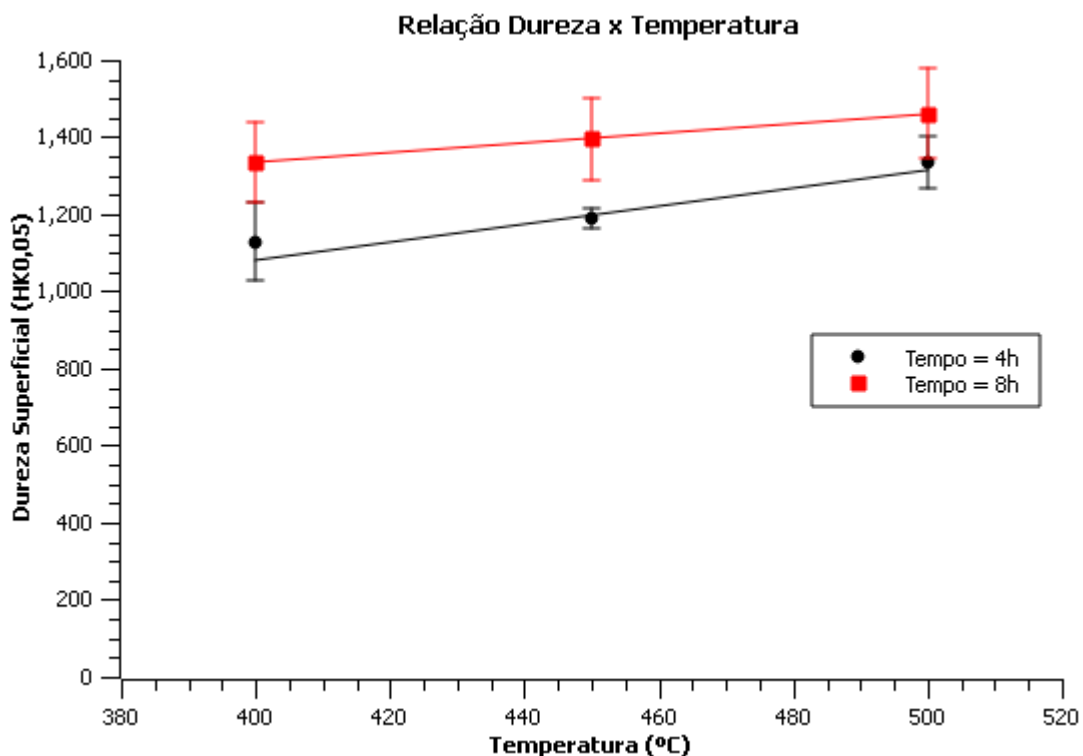


Figura 45 – Tamanho aproximado das identações nos ciclos: (a) EF; (b) 400-4; (c) 400-8; (d) 500-4; e (e) A.

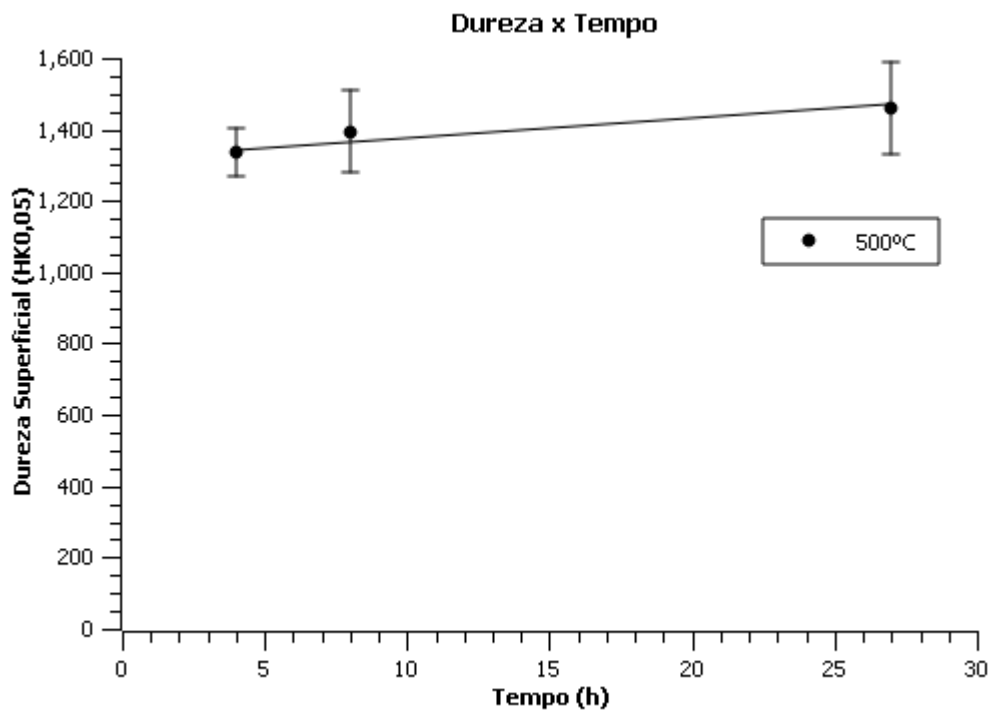
Este endurecimento superficial era esperado, conforme discutido na seção 2.3.4.3 (p.35), devido à adição de nitrogênio na microestrutura. Nos ciclos de menores temperaturas – 400 °C e 450 °C – propõe-se, como exposto na seção 4.1.3 (p. 54), que a presença de nitrogênio tenha levado à formação da fase S (austenita expandida), principal responsável pelo endurecimento superficial, e alguma formação, ainda que pouca, de nitretos na superfície. Conforme os tempos e temperaturas de tratamento aumentam, acredita-se que o aumento da dureza esteja cada vez mais relacionado a precipitação dos nitretos de elementos como cromo, alumínio, titânio, nióbio. Vale ressaltar, porém, que apesar de promoverem o endurecimento da microestrutura, estes nitretos podem estar diretamente relacionados à queda de propriedades fundamentais para as superligas, como a resistência à corrosão (SKARRA, 2011).

Para melhor comparar os efeitos dos parâmetros de nitretação na dureza superficial, fizeram-se gráficos relacionando temperatura e tempo de tratamento à dureza, conforme apresentado na Figura 46 e na Figura 47, respectivamente.



**Figura 46 – Curvas relacionando dureza superficial com temperatura de tratamento, para tempos de 4 h e 8 h. (Interpolações polinômiais de 1ª ordem,  $R^2 = 0,9128$  para 4 h e  $R^2 = 0,9992$  para 8 h)**





**Figura 47 – Curva relacionando dureza superficial com tempo de tratamento, para uma temperatura fixa de 500 °C. (Interpolação linear,  $R^2 = 0,8794$ )**

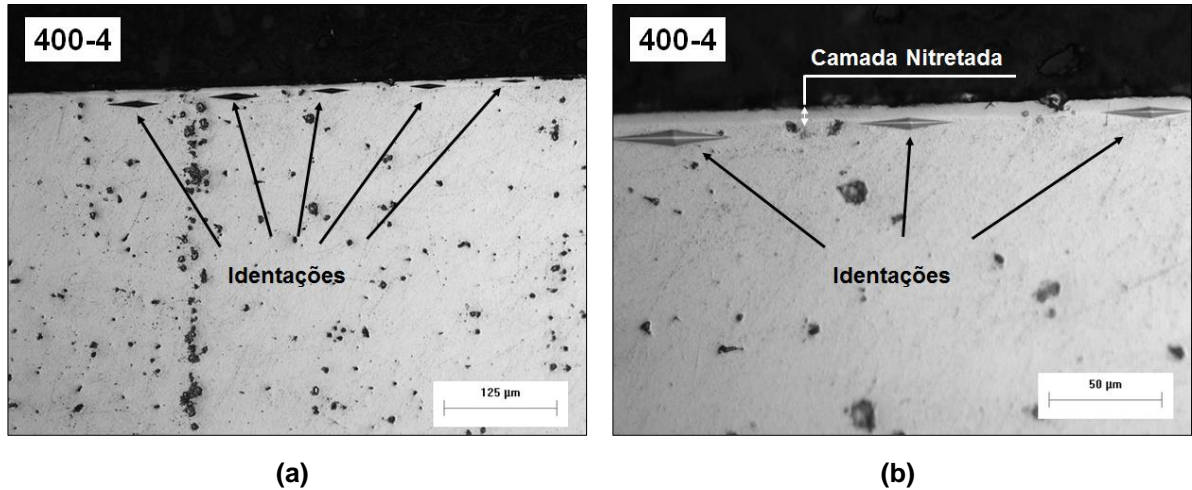
Apesar das incertezas, nota-se uma tendência de crescimento do valor médio das durezas superficiais, tanto para os aumentos de temperatura nos dois tempos como para o aumento de tempo a 500 °C. É interessante notar a tendência de crescimento da dureza com o aumento da temperatura muito próxima de linear, demonstrada na Figura 46, ainda que com inclinação bastante suave. Tal fenômeno indica que, para o intervalo de parâmetros estudado, a taxa de aumento de dureza é pequena e mantém-se constante com o aumento da temperatura. A relação tempo x dureza é percebida qualitativamente na própria Figura 46, notando-se que para os ciclos de 8 h, a dureza foi maior do que dos ciclos de 4 h. Na Figura 47, observa-se também um aumento de dureza com o aumento do tempo, porém menos pronunciado. Vale ressaltar que nesta análise, o ciclo de 27 h (Ciclo A) é comercial e foi realizado em condições (atmosfera, reator, etc.) diferentes dos outros ciclos (seção 3.4.1, p.40). Da comparação deste ciclo com os demais, observa-se que o aumento de dureza é pouco significativo frente ao grande aumento de tempo de tratamento, necessariamente associado a um aumento de custos de processo. Tempos tão elevados mostram-se, portanto, pouco vantajosos para o intervalo de análise.

Há ainda outra observação importante a ser feita da relação entre durezas superficiais e parâmetros do tratamento, ligada também às características da camada estudadas na seção 4.1 (p.46). Para as condições de nitretação nas quais foi observada a formação de bandas de deslizamento – 400 °C e 450 °C, conforme apresentado na seção 4.1.3 (p.54) – a dureza superficial média é inferior à apresentada pelo material onde não se observou a presença das bandas (500 °C). Espera-se que a presença do defeito na camada nitretada possibilite maiores deformações plásticas causadas por aplicação de força localizada. A formação de bandas de deslizamento decorrente da presença da fase S mostra-se, portanto, indesejada sob o ponto de vista das propriedades de dureza superficial do material. Como, porém, as diferenças de dureza são pequenas, é importante pesar, como no caso do tempo, se temperaturas mais elevadas são de fato vantajosas para obtenção de melhores propriedades, caso o interesse seja somente o endurecimento superficial.

Concluindo a análise desta propriedade, mesmo percebendo-se endurecimento da camada tanto nas médias apresentadas no Quadro 2 (p.59), como nas identificações da Figura 45 (p.60) e nos gráficos da Figura 46 (p.61) e Figura 47 (p.62), quando associados os valores medidos às incertezas de medição e analisados os gráficos criteriosamente, nota-se que a influência dos parâmetros de nitretação foi pequena nos valores totais de dureza superficial obtidos e a diferença de valores entre ciclos foi pouco significativa.

#### **4.2.2 Perfis de microdureza**

Com o objetivo de estudar a variação da dureza da superfície em direção ao núcleo, traçaram-se perfis de microdureza das amostras para cada ciclo de nitretação. Os resultados obtidos estão divididos por ciclo nas seções subsequentes. A determinação da profundidade de camada endurecida através dos perfis foi feita conforme especificações da norma ISO 2639. Como a norma especifica apenas durezas Vickers para definir o fim da camada, uma aproximação foi feita para dureza Knoop, de forma a se obter um valor estimado da profundidade de camada. O valor real de espessura da camada foi posteriormente medido com maior precisão no MEV. A Figura 48 demonstra a forma como foram feitas as identificações na camada e substrato a fim de se obter os valores para o perfil. Nesta Figura também é possível observar a clara redução da dureza conforme distancia-se da superfície da amostra.



(a) (b)  
 Figura 48 – Identações realizadas para determinação dos perfis de microdureza: (a) visão geral; (b) detalhe da camada nitretada.

4.2.2.1 Ciclo 400-4

O perfil obtido na nitreção a 400 °C por 4 h é apresentado na Figura 49. Neste perfil, observa-se que a profundidade de camada obtida é de aproximadamente  $7 \pm 2 \mu\text{m}$  e a dureza máxima próxima à superfície é de 1129 HK0,05.

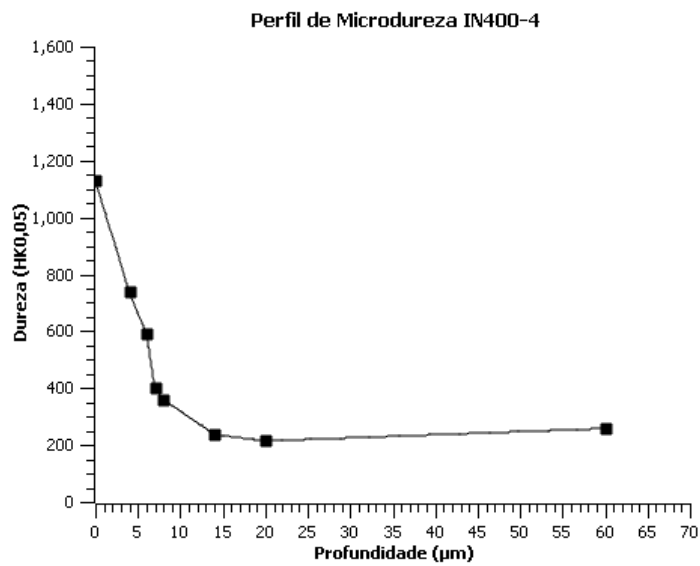
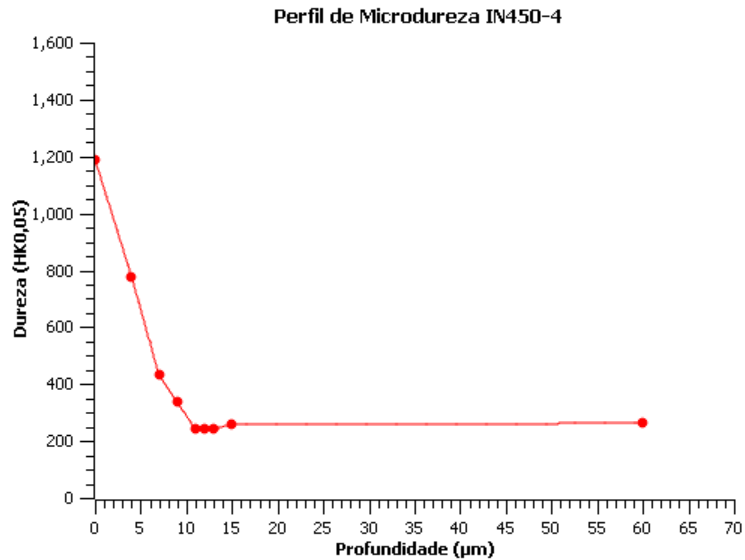


Figura 49 – Perfil de microdureza para nitreção a 400 °C por 4 h.

**4.2.2.2 Ciclo 450-4**

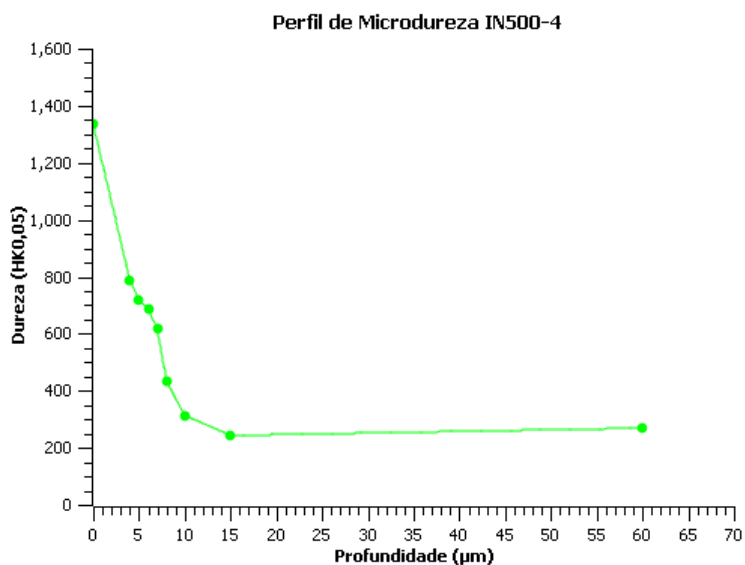
O perfil obtido na nitretação a 450 °C por 4 h é apresentado na Figura 50. Neste perfil, observa-se que a profundidade de camada obtida é de aproximadamente  $6 \pm 2 \mu\text{m}$  e a dureza máxima próxima à superfície é de 1190 HK0,05.



**Figura 50 – Perfil de microdureza para nitretação a 450 °C por 4 h.**

**4.2.2.3 Ciclo 500-4**

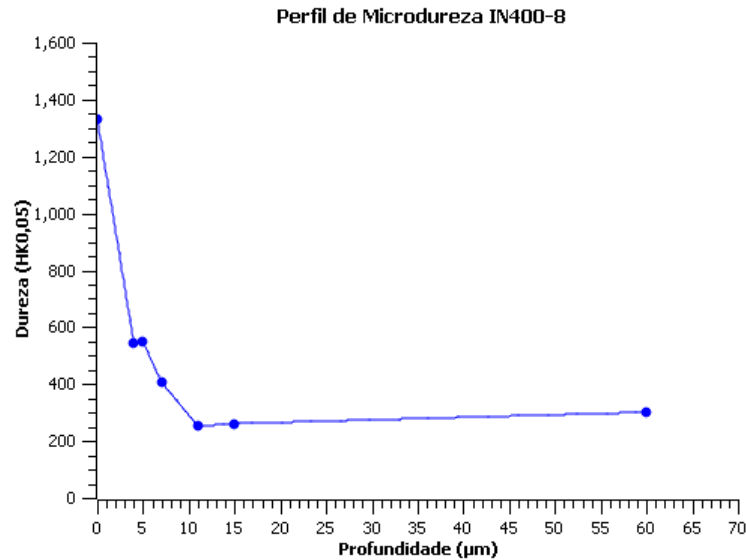
O perfil obtido na nitretação a 500 °C por 4 h é apresentado na Figura 51. Neste perfil, observa-se que a profundidade de camada obtida é de aproximadamente  $8 \pm 2 \mu\text{m}$  e a dureza máxima próxima à superfície é de 1334 HK0,05.



**Figura 51 – Perfil de microdureza para nitretação a 500 °C por 4 h.**

**4.2.2.4 Ciclo 400-8**

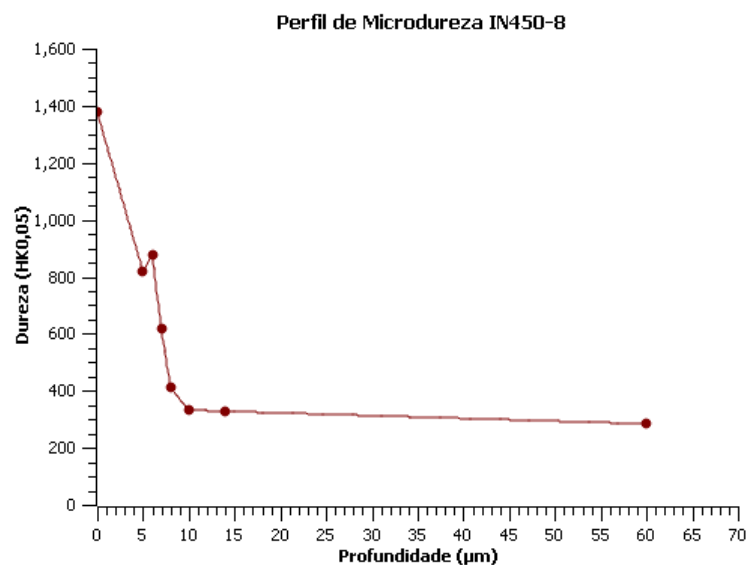
O perfil obtido na nitretação a 400 °C por 8 h é apresentado na Figura 52. Neste perfil, observa-se que a profundidade de camada obtida é de aproximadamente  $6 \pm 2 \mu\text{m}$  e a dureza máxima próxima à superfície é de 1332 HK0,05.



**Figura 52 – Perfil de microdureza para nitretação a 400 °C por 8 h.**

**4.2.2.5 Ciclo 450-8**

O perfil obtido na nitretação a 450 °C por 8 h é apresentado na Figura 53. Neste perfil, observa-se que a profundidade de camada obtida é de aproximadamente  $9 \pm 2 \mu\text{m}$  e a dureza máxima próxima à superfície é de 1376 HK0,05.



**Figura 53 – Perfil de microdureza para nitretação a 450 °C por 8 h.**

#### 4.2.2.6 Ciclo 500-8

O perfil obtido na nitretação a 500 °C por 8 h é apresentado na Figura 54. Neste perfil, observa-se que a profundidade de camada obtida é de aproximadamente  $10 \pm 2 \mu\text{m}$  e a dureza máxima próxima à superfície é de 1395 HK0,05.

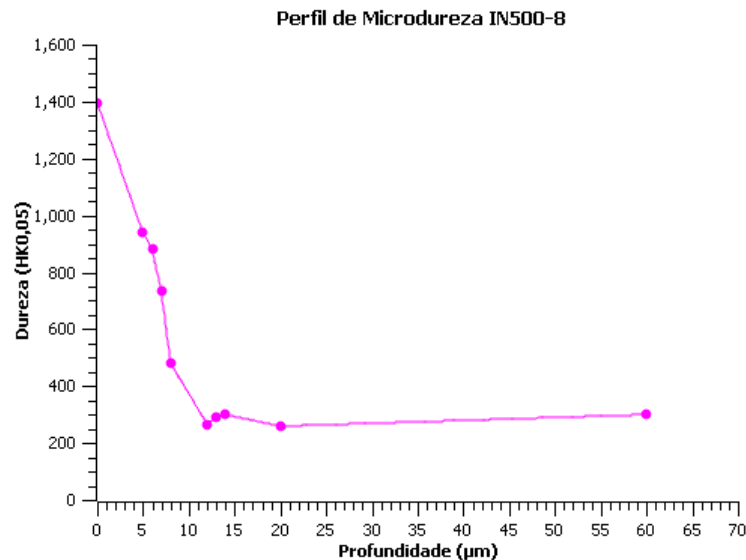


Figura 54 – Perfil de microdureza para nitretação a 500 °C por 8 h.

#### 4.2.2.7 Ciclo A

O perfil obtido na nitretação a 500 °C por 27 h é apresentado na Figura 55. Neste perfil, observa-se que a profundidade de camada obtida é de aproximadamente  $13 \pm 2 \mu\text{m}$  e a dureza máxima próxima à superfície é de 1462 HK0,05.

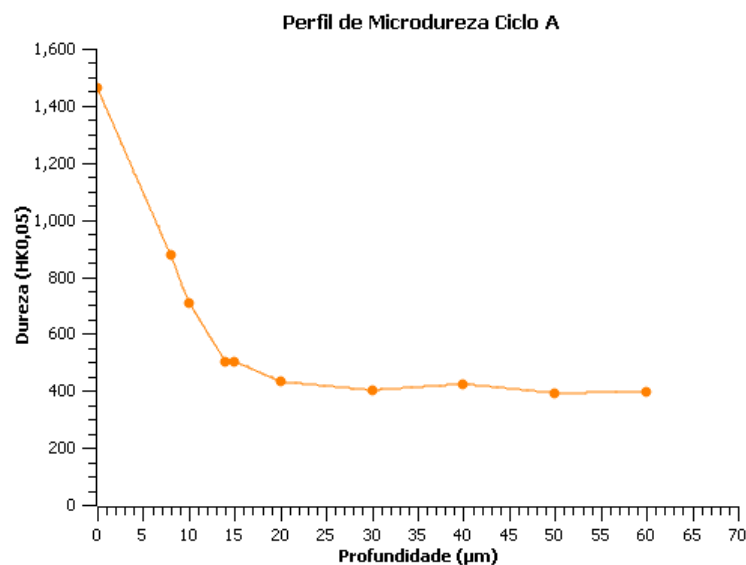
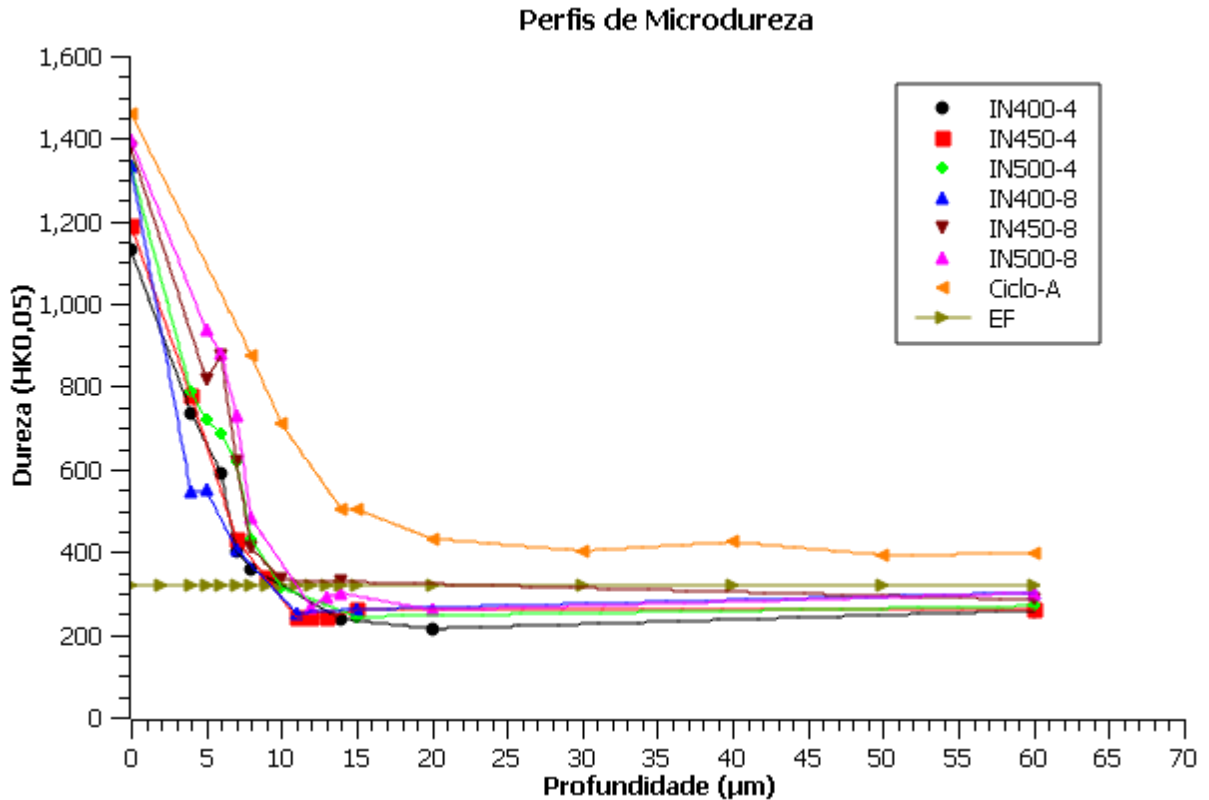


Figura 55 – Perfil de microdureza para nitretação a 500 °C por 27 h (Ciclo A).

#### 4.2.2.8 Comparação entre ciclos

Todas os perfis de microdureza apresentados acima foram agrupados em um gráfico para facilitar a comparação e análise. Este é apresentado na Figura 56.



**Figura 56 – Perfis de microdureza para todos os ciclos.**

Da Figura 56, observa-se em um primeiro momento que apesar de haver endurecimento da camada com aumento de tempo e temperatura de tratamento, os perfis de microdureza comportam-se de maneira semelhante e os valores para os ciclos 400-4, 450-4, 500-4, 400-8, 450-8 e 500-4 são bastante próximos entre si. Na Figura 20 (d) (p.36), pode-se observar que Aw, *et al.* (1996) obtiveram resultados semelhantes, notando que para os tempos de tratamento de 4 h e 9 h os perfis praticamente se sobrepuseram. Conclui-se, portanto, que apesar das grandes mudanças na morfologia da camada entre ciclos, discutidas na seção 4.1.3 (p. 54), os perfis de microdureza sofreram alterações pequenas, tanto na dureza como na espessura de camada, para diferentes tempos e temperaturas.

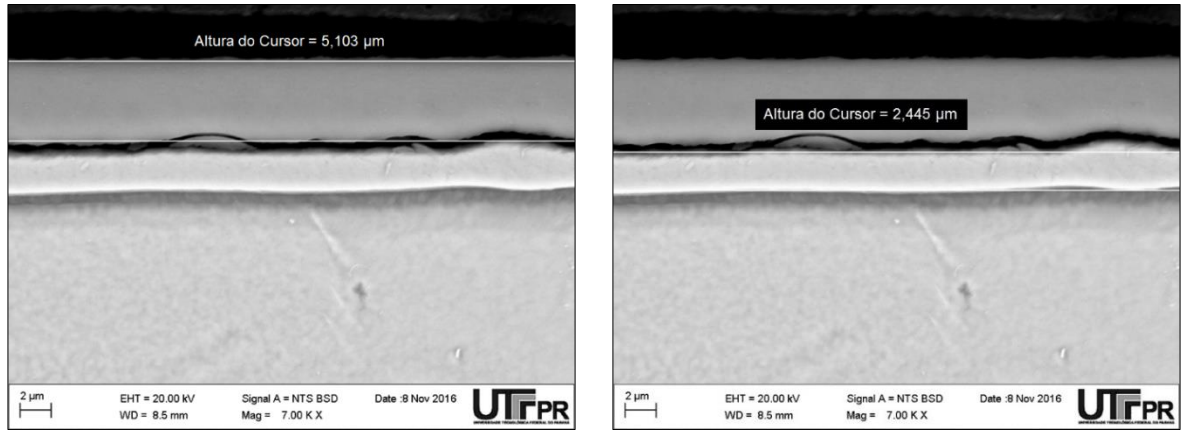
Outra observação extraída da comparação entre perfis é que o Ciclo A destaca-se dos demais, possuindo maior camada e maiores valores de dureza na camada. Vale novamente destacar que este é um ciclo comercial, com parâmetros diferentes dos demais (seção 3.4.1, p.40). Desta forma, a análise a ser feita limita-se a uma comparação geral das propriedades finais obtidas com as dos outros ciclos, não se podendo concluir muito quanto a influência dos parâmetros. Com isto em vista, nota-se que o Ciclo A se mostrou efetivo e vantajoso caso o objetivo do processo seja obter durezas mais elevadas do que a do substrato a maiores distâncias da superfície. Não obstante, mesmo com significativo aumento do tempo de tratamento – de 8 h para 27 h – o aumento da camada, se comparado ao ciclo 500-8, está em torno de 3  $\mu\text{m}$ . Cabe, portanto, uma avaliação criteriosa para determinar se o incremento nos custos do processo compensa a mudança nas propriedades obtida.

Por fim, observa-se ainda na Figura 56 que aparentemente a microdureza do núcleo para peças nitretadas foi mais baixa do que nas peças em estado de fornecimento. Este resultado indicaria uma possível ocorrência do fenômeno de superenvelhecimento (item 2.1.2, p.19), caracterizado pela precipitação de fases de menor dureza e conseqüente redução da resistência mecânica do material. Uma avaliação mais minuciosa, porém, utilizando cargas de dureza maiores (HV1) para reduzir as incertezas relacionadas ao tamanho das indentações, demonstrou que as durezas no núcleo mantiveram-se constantes em todas as condições (próximas a 371 HV1), eliminando a hipótese de superenvelhecimento da liga.

#### 4.2.3 Espessura

A medição da espessura de camada nitretada foi feita por meio da análise das imagens obtidas tanto no MEV, exemplificada na Figura 57, como por microscopia óptica, auxiliada pelos perfis de microdureza (seção 4.2.2, p.63). Os resultados para as espessuras totais, soma das camadas superior e inferior, são apresentados no Quadro 3. Observa-se na Figura 58 que a camada nitretada não é regular em toda estrutura, variando sua espessura em até 2  $\mu\text{m}$ . Associou-se, portanto, esta incerteza às médias de espessura de camada do Quadro 3.





(a) (b)  
 Figura 57 – Imagens obtidas no MEV mostrando as espessuras medidas das camadas (a) superior e (b) inferior para a amostra 500-8.

		Espessuras de Camada [ $\mu\text{m}$ ]			
		Temperaturas			
		EF	400 °C	450 °C	500 °C
Tempos	EF	-	-	-	-
	4 h	-	<b>CICLO 400-4</b> 7,4 $\pm$ 2,0	<b>CICLO 450-4</b> 7,3 $\pm$ 2,0	<b>CICLO 500-4</b> 8,1 $\pm$ 2,0
	8 h	-	<b>CICLO 400-8</b> 7,3 $\pm$ 2,0	<b>CICLO 450-8</b> 9,0 $\pm$ 2,0	<b>CICLO 500-8</b> 9,3 $\pm$ 2,0
	27 h	-	-	-	<b>CICLO A</b> 11,4 $\pm$ 2,0

Quadro 3 – Espessuras de camada totais para cada ciclo.

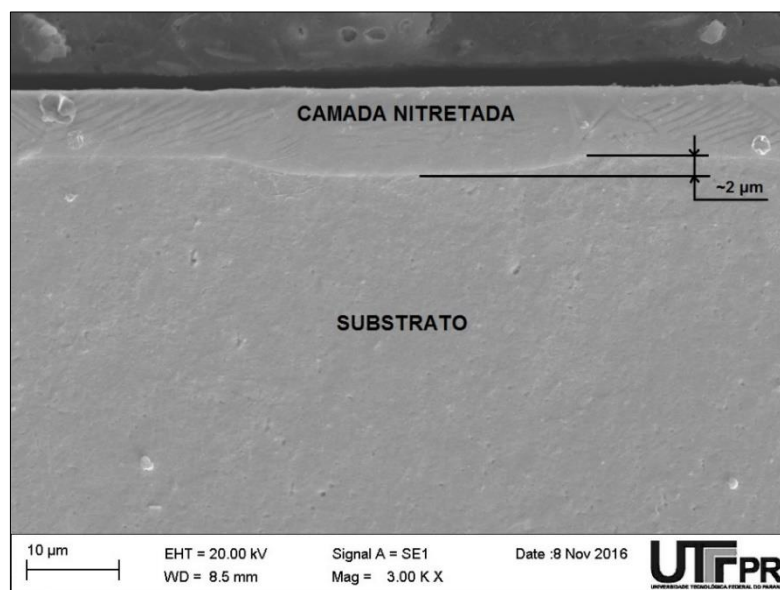
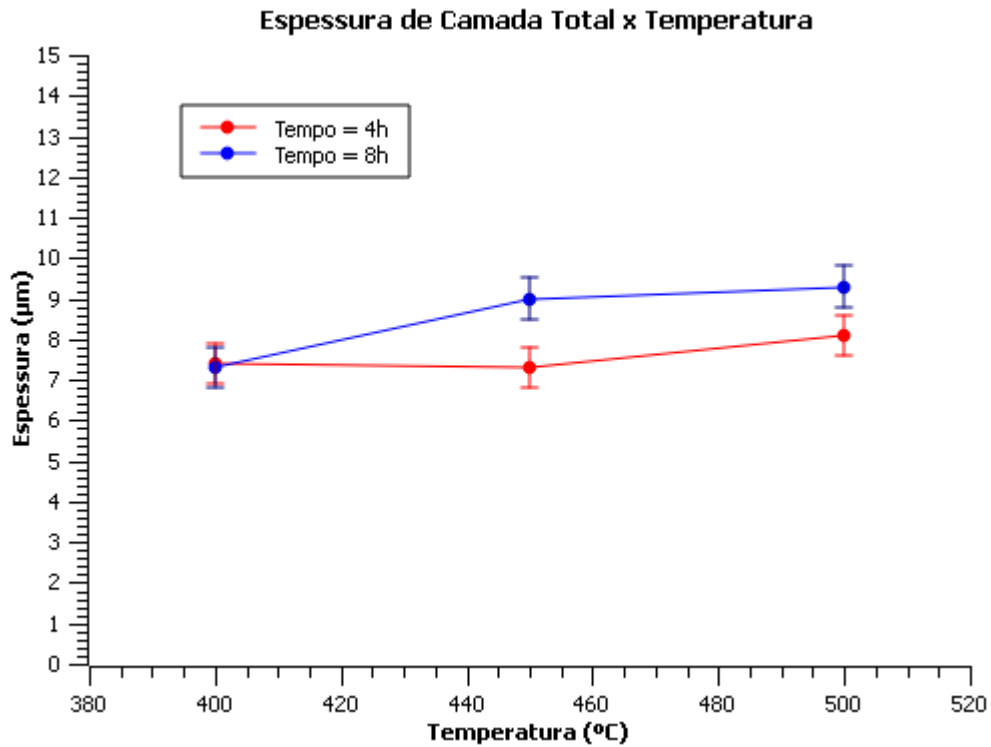
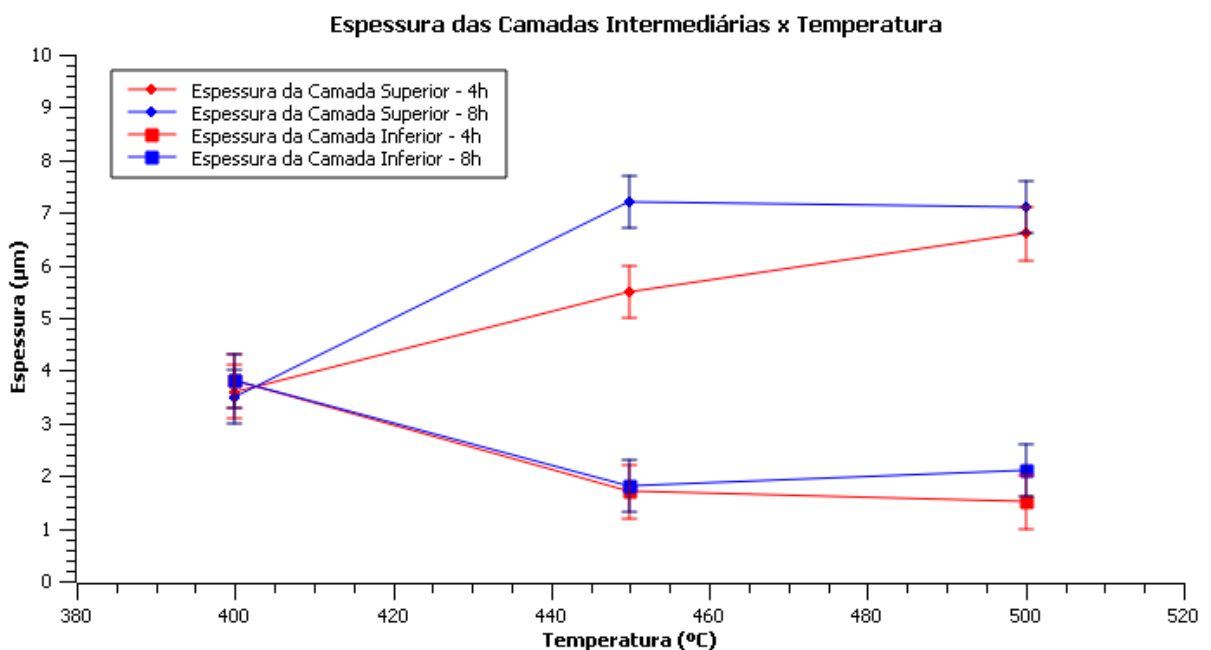


Figura 58 – Variação de espessura da camada nitretada na amostra do ciclo 400-4.

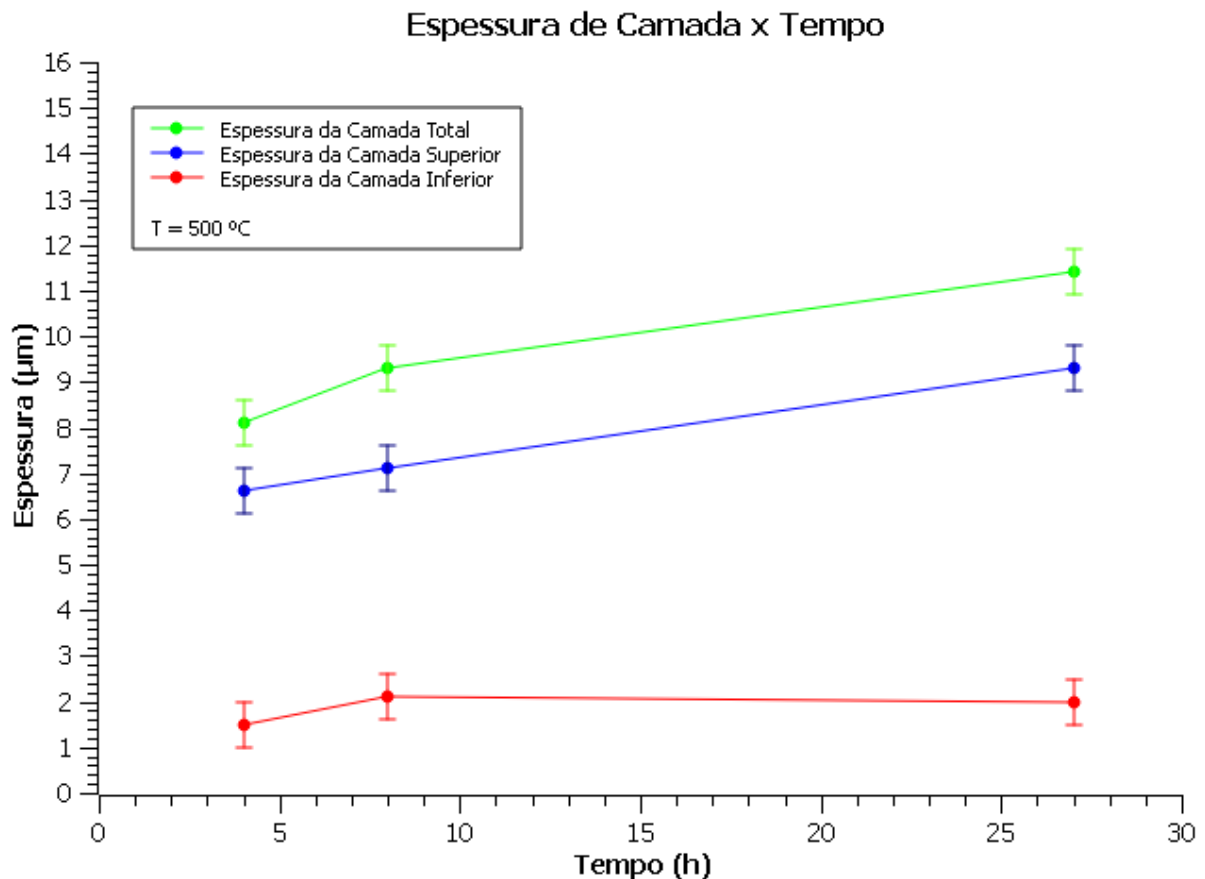
Para melhor comparar os efeitos dos parâmetros de nitretação na espessura de camada, fizeram-se gráficos relacionando temperatura e tempo de tratamento à espessura de camada, apresentados na Figura 59 a Figura 61.



**Figura 59 – Relação entre espessura de camada total e temperatura de tratamento, para tempos de 4 h e 8 h.**



**Figura 60 – Relação entre espessura das camadas intermediárias formadas e temperatura de tratamento para diferentes tempos de tratamento.**



**Figura 61 – Relação entre espessura de camada e tempo de tratamento para uma temperatura fixa de 500 °C.**

Pode-se observar na Figura 59 que a temperatura de processamento, apesar de exercer influência direta na morfologia da camada e nas fases formadas, não afeta significativamente a espessura de camada total. No entanto, é importante notar que há uma tendência de redução na espessura de camada inferior com o aumento da temperatura, ao passo que ocorre um aumento da camada superior, como mostra a Figura 60. Este fenômeno, aliado às constatações de Skarra (2011) de que nitretos como CrN precipitam mais e são mais estáveis a maiores temperaturas e Jing, *et al.* (2016), de que camadas de nitretos crescem em detrimento de camadas de fase S, corroboram a teoria proposta na seção 4.1.3 (p.54) de composição das camadas. A camada superior, por possuir maiores concentrações de nitrogênio, tende a crescer com o aumento de temperatura e propiciar a formação de nitretos. A camada inferior, por sua vez, mais pobre em nitrogênio, possui menores espessuras com o aumento da temperatura em decorrência da decomposição mais intensa da fase S em precipitados estáveis.

Na Figura 61, observa-se inicialmente um aumento da espessura de camada total com o aumento do tempo, resultado esperado e discutido por outros autores, conforme apresentado na seção 2.3.4.3 (p.35). Não foi observado, porém, como proposto por Aw, *et al.* (1996), uma redução na espessura de camada para tempos muito elevados.

Como discutido na seção de perfis de microdureza (4.2.2.8, p.68), a espessura do ciclo A, ponto em 27 h da Figura 61, deve ser tomada para comparação com cautela, por se tratarem de condições de nitretação muito diferentes das dos demais ciclos.

Ainda da Figura 61, enquanto observa-se uma tendência de crescimento da espessura da camada superior com o aumento do tempo de processamento, o mesmo não ocorre com a camada inferior, que permanece com sua espessura praticamente constante. Novamente, como se espera para fenômenos difusivos, a difusão do nitrogênio ocorre mais facilmente na superfície do material, onde o gradiente de concentração é maior, e aumenta com o tempo de processamento. Em contrapartida, em regiões mais interiores do material, a difusão só será facilitada nas regiões de contorno de grão, o que dificulta o crescimento da camada inferior.

Concluindo a avaliação das espessuras de camada, observa-se que, assim como ocorreu com as durezas superficiais, apesar de haver uma tendência de crescimento da camada com aumento de temperatura e tempo, considerando-se as variações de espessura em uma mesma amostra, a variação para os diferentes ciclos foi pouco significativa.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho buscou estudar a nitretação a plasma do Inconel através da avaliação da influência dos parâmetros do processo nas características finais da liga. As principais conclusões da pesquisa, a partir dos objetivos traçados, foram:

1. Para todos os ciclos estudados, a nitretação a plasma do Inconel 718 ocorreu efetivamente, obtendo-se camadas nitretadas em todas as amostras com espessuras em torno de 8,5  $\mu\text{m}$  e durezas superficiais cerca de quatro vezes mais altas do que as das peças não-tratadas, em torno de 1300 HK0,05;
2. De maneira geral, aumento tanto do tempo quanto da temperatura causaram incremento da dureza superficial média e da espessura de camada do Inconel 718. No entanto, considerando incertezas de medição, a influência da temperatura e do tempo de tratamento na dureza superficial não é significativa no intervalo considerado. Da mesma forma, com as incertezas e variações na própria camada, a espessura de camada total teve aumento insignificante com a variação da temperatura e tempo de processamento no intervalo;
3. A camada nitretada obtida em todas as amostras é formada por duas regiões distintas, sendo a mais próxima da superfície composta pelas fases S, austenita e CrN e a mais interna muito provavelmente composta pelas fases S, austenita e nitretos pobres em N, como o Cr<sub>2</sub>N. O tamanho da camada superior e a quantidade de nitretos têm relação direta com a temperatura de tratamento. A formação da camada nitretada demonstrou-se dependente da orientação cristalográfica dos grãos na superfície. A presença de CrN em todos os ciclos pode ser um indicativo de queda na resistência a corrosão;
4. Os perfis de microdureza para as condições estudadas foram similares, com exceção do ciclo A, que apresentou maior dureza superficial e camada total cerca de 3  $\mu\text{m}$  maior do que os demais ciclos;

5. Para o ciclo A, observou-se formação de uma região rica em nitretos na parte superior da camada e, na parte inferior, uma camada com aspecto similar a dos demais ciclos. Embora o ciclo A tenha apresentado melhores propriedades de dureza superficial e espessura de camada se comparado aos demais, os benefícios alcançados são pequenos considerando-se o significativo aumento de tempo de processamento e, conseqüentemente, dos custos.

### **5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros**

A partir dos resultados obtidos e das conclusões anteriormente expostas, sugere-se para trabalhos futuros o desenvolvimento de pesquisas que abordem os seguintes tópicos:

1. Avaliar a resistência a corrosão do Inconel 718 nitretado nas diferentes condições de nitretação apresentadas;
2. Avaliar as propriedades tribológicas das diferentes camadas nitretadas obtidas e sua influência na resistência ao desgaste do Inconel 718;
3. Estudar a influência da composição da atmosfera de nitretação na formação da camada nitretada;
4. Avaliar as condições críticas para estabilização da fase S na camada nitretada e estudar as suas propriedades mecânicas e tribológicas.

## 6 REFERÊNCIAS

- ALVES JÚNIOR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. [S.l.]: [s.n.], 2001.
- API. **API 6A**: Specification for Wellhead and Christmas Tree Equipment. 20th. ed. [S.l.]: API, 2010.
- ASM. **ASM Handbook - Vol. 3 - Alloy Phase Diagrams**. [S.l.]: [s.n.], 1992.
- ASM. **ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys**. [S.l.]: [s.n.], 2010.
- ASM INTERNATIONAL. **Superalloys: A Technical Guide**. 2a. ed. Metals Park: ASM INTERNATIONAL, v. Único, 1989.
- ASM INTERNATIONAL. **Friction, lubrication and wear technology**. [S.l.]: [s.n.], 1992.
- ASTM. **E140 - 02**: Standard Hardness Conversion Tables for Metals. West Conshohocken: ASTM INTERNATIONAL, 2002.
- ASTM. **E407 - 07**: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. West Conshohocken: ASTM INTERNATIONAL, 2015.
- ASTM. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**. West Conshohocken, PA: ASATM international, 2016.
- AW, P. K.; BATCHELOR, A. W.; LOH, N. L. Structure and tribological properties of plasma nitrided surface films on Inconel 718. **Surface and Coatings Technology**, Singapore, n. 89, p. 70-76, 1996.
- BOROWSKI, T. et al. Modifying the properties of the Inconel 625 nickel alloy by glow discharge assisted nitriding. **Vacuum**, v. 83, n. 12, p. 1489-1493, Agosto 2009. ISSN ISSN 0042-207X.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**. 7th. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- CERRUTI, S. An overview of corrosion resistant alloy steel selection and requirement for oil and gas industry, 2016. Disponível em: <<http://www.gruppofrattura.it/ocs/index.php/cigf/igf14/paper/viewFile/564/11238>>. Acesso em: 29 Maio 2016.
- CHAPMAN, B. N. **Glow discharge processes**. [S.l.]: Wiley, 1980.
- CHOLLET, S. et al. Plasma assisted nitriding of Ni-based superalloys with various microstructures. **Surface and Coatings Technology**, n. 235, p. 318-325, 2013.
- CRAIG, B. D.; SMITH, L. Corrosion Resistant Alloys (CRAs) in the oil and gas industry - selection guidelines update, 2011. Disponível em:

- <[https://www.nickelinstitute.org/~media/Files/TechnicalLiterature/CorrosionResistantAlloysintheOilandGasIndustrySelectionGuidelinesUpdate\\_10073.ashx?la=en](https://www.nickelinstitute.org/~media/Files/TechnicalLiterature/CorrosionResistantAlloysintheOilandGasIndustrySelectionGuidelinesUpdate_10073.ashx?la=en)>. Acesso em: 29 Maio 2016.
- DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Material Reviews**, p. 65-98, 2010.
- EDENHOFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding. **Heat Treatment Metals**, v. 1, n. 1, p. 23-28, 1974.
- FONOVIC, M.; LEINEWEBER, A.; MITTEMEIJER, E. J. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of the Ni-Rich Part of the Ni-N Phase Diagram. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45A, p. 4863-4874, 2014.
- FRISK, K. A Thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N system. **CALPHAD**, p. 79-106, 1991.
- FRY, A. **Process of hardening steel alloys**. 1,487,554, 1924.
- ITAL, T. C. **PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO DE NITROGÊNIO E SEU EFEITO NA MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO INOX 15-5PH**. UTFPR. Curitiba, p. 97. 2008.
- JING, Y. et al. Phase transformations during low temperature nitrided Inconel 718 superalloy. **ISIJ International**, v. 56, n. 6, p. 1076-1082, 2016.
- KAHRAMAN, F.; KARADENIZ, S. Characterization and wear behavior of plasma nitrided nickel based dental alloy. **Plasma Chem Plasma Process**, v. 31, p. 595-604, Maio 2011.
- LEROY, C. et al. Plasma assisted nitriding of Inconel 690. **Surface and Coatings Technology**, v. 3, n. 142, p. 241-247, 2001.
- MACHLET, A. W. **Hardening of treatment of steel, iron, & c.** 1,092,925, 1914.
- MAKISHI, T.; NAKATA, K. Surface hardening of nickel alloy by means of plasma nitriding. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 1, p. 227-238, 2004.
- MINDIVAN, F.; MINDIVAN, H. Comparisons of Wear Performance of Hardened Inconel 600 by Different Nitriding Processes. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 730-735, 2013.
- MITTEMEIJER, E. J. Fundamentals of nitriding and nitrocarburizing. In: \_\_\_\_\_ **ASM Handbook**. [S.l.]: ASM International, 2013. p. 619-646.
- NACE. **ANSI/NACE MR0175/ISO 15156: Petroleum and natural gas industries—Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production**. [S.l.]: [s.n.], 2015.
- OGRAMAC. OGRACLAD - Special Welding. Disponível em: <<http://www.ogramac.com.br/servicos-mostra.php?id=2>>. Acesso em: 29 Maio 2016.



- PRADO, L. A. R. **Estudo do desgaste adesivo severo (galling), em ligas resistentes à corrosão, aplicadas na indústria de óleo e gás.** Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade de Taubaté. Taubaté, p. 113. 2004.
- PYE, D. **Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing.** [S.I.]: ASM International, 2003.
- REIS, R. F.; NEIDERT, R. Influência da limpeza prévia por sputtering na nitretação por plasma de aços inoxidáveis. **Revista Matéria**, v. 16, n. 2, p. 683 - 689, 2011.
- REIS, R. F.; PANDOLFO, V. **Obtenção de austenita expandida (Fase S): Nitretação por plasma em baixa temperatura x SHTPN - Parte 2.** [S.I.]. 2015.
- SINGH, V.; MELETIS, E. I. Synthesis, characterization and properties of intensified plasma-assisted nitrided superalloy Inconel 718. **Surface and Coatings Tehcnology**, v. 3, n. 201, p. 1093-1101, 2006.
- SKARRA, R. M. **The Effect of Pulse Plasma Surface Treatment on the Corrosion Properties of Inconel 718.** Trondheim. 2011.
- SPECIAL METALS. Product Handbook of High Performance Nickel Alloys, 2015. Disponível em: <<http://www.specialmetals.com/assets/documents/pcc-8064-sm-alloy-handbook-v04.pdf>>. Acesso em: 23 Maio 2016.
- SPECIAL METALS. Inconel Alloy 718 Spec Sheet, 2016. Disponível em: <<http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20718.pdf>>. Acesso em: 23 Maio 2016.
- SUN, Y.; LI, X.; BELL, T. X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. **Journal of Materials**, v. 34, n. 19, p. 4793-4802, 1999.
- VANDER VOORT, G. F. Metallography of Superalloys. **Materials Characterization**, p. 40-43, 2003.
- VITOS, L. et al. An atomistic approach to the initiation mechanism of galling. **Computatinoal Materials Science**, v. 37, n. 3, p. 193-197, 2006.

## ANEXO A – CERTIFICADO DE MATÉRIA-PRIMA



Noto sistema de qualidade e certificado de acordo com ISO 9001, TS 16949, NBR 15100 (AS 9100) e NADCAP (tratamento térmico e ensaios não destrutivos)  
Certificação Ambiental ISO 14001

CENTRO DE DISTRIBUIÇÃO - SUMARÉ - SP

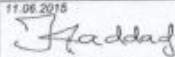
## CERTIFICADO DE QUALIDADE

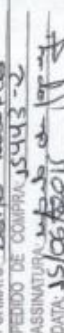
CONFORME EN 10204 3.1

NÚMERO: 00000491905 Pág.: 1/ 3 NOTA FISCAL No.: 000168382 ITEM DA NF: 000001 DATA: 11.06.2015

CLIENTE: 110684 - MULTIALLOY METAIS E LIGAS ESPECIAIS

PEDIDO DO CLIENTE / SEQUÊNCIA / ITEM: 15443- /

OP CD	LOTE	PEDIDO INTERNO	LIGA VILLARES	LIGA CLIENTE/SIMILAR			
8187230	8183526001	10124028/60	VAT718A	UNS N07718			
<b>NORMAS ATENDIDAS</b>				<b>LINHA DE PRODUTO</b>			
API 6A-718 / 12/2009, M40910 / Q, NACE MR0103 / 2007, NACE MR0175 / ISO 15156-3				Laminados			
<b>DESCRIÇÃO DO MATERIAL - VILLARES</b>				<b>COMPRIMENTO</b>			
Barra Redonda Laminados DESE SEV VAT718A 22,22				2.000 / 6.000 mm			
<b>PESO</b>	<b>QUANT.</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>PRODUTO</b>	<b>TRATAMENTO TÉRMICO</b>			
19,200 KG	2	KG	BARRA	Solubilizado e Envelhecido			
<b>PROCESSO DE FUSÃO</b>				<b>ACABAMENTO</b>			
VIM + ESR				Descascado Escurecido			
<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)</b>				<b>CORRIDA</b>			
Análise química na liga				5414188			
C 0.022	Si 0.03	Mn 0.02	P <0.005	S <0.0010	Co 0.05	Cr 17.84	Mo 2.98
Ni 52.9	Cu 0.01	Ti 0.98	Nb 4.99	Al 0.44	B 0.0024	Pb <0.0001	Bi <0.00003
Se <0.0003	Ta <0.05	Mg 0.0021	Ca 0.0005	Fe 19.65			
Nb+Ta 5.04000							
<b>Grau de Redução : 253,0 : 1 .</b>							
Specified value is 4 : 1 or above.							
<b>Ciclo de tratamento térmico</b>							
<b>Ciclo 1: Solubilização</b>				<b>Forno 1: 07</b>			
<b>Temperatura 1: 1040,0 °C</b>				<b>Tempo 1: 2,50 horas</b>			
Furnace calibration and temperature monitoring methods performed in accordance with API Standard 6A718 requirements: API 6A, Annex M.				<b>Carga 1: 662</b>			
All heat treatment cycles were monitored with contact thermocouples. See Annex "Heat Treatment Report"				<b>Resfriam. 1: Ar soprado</b>			
<b>Ciclo de tratamento térmico</b>							
<b>Ciclo 2: Envelhecimento</b>				<b>Forno 2: 03</b>			
<b>Temperatura 2: 788,0 °C</b>				<b>Tempo 2: 6,00 horas</b>			
Furnace calibration and temperature monitoring methods performed in accordance with API Standard 6A718 requirements: API 6A, Annex M.				<b>Carga 2: 504</b>			
All heat treatment cycles were monitored with contact thermocouples. See Annex "Heat Treatment Report"				<b>Resfriam. 2: Ar calmo</b>			
<b>Macrografia ( Norma ASTM A604 )</b>							
<b>Situação: Aprovado</b>				<b>Severidade-cabeça: 1A/2A/3A/4A</b>		<b>Severidade-pé: 1A/2A/3A/4A</b>	
Echant: Aqua Regia.							
Material is approved according to API Standard 6A718 requirements.							
Specified values:							
Class 1 (Freckles): No worse than severity A.							
Class 2 (White Spots): No worse than severity A.							
Class 3 (Radial Segregation): No worse than severity A.							
Class 4 (Ring Pattern): No worse than severity A.							
<b>A VILLARES METALS DECLARA QUE ESTE PRODUTO ESTÁ EM CONFORMIDADE COM AS ESPECIFICAÇÕES DO PEDIDO DE COMPRA</b>							
CENTRO DE DISTRIBUIÇÃO - SUMARÉ R. Alfredo Dumont Villares, 135 13119-909 - Sumaré - SP - BRAZIL Fone: 0800 707 0577 / 0800 19 0677 E-mail: ccc@villaresmetals.com.br				11.06.2015  Paulo de Tarso Rossi Hadad			

MULTIALLOY RASTREABILIDADE  
0214 1259 101  
NORMA / REVISÃO: API 6A-718 2.00  
FORMATO: Barra Redonda  
PEDIDO DE COMPRA: 15443-2  
ASSINATURAS:   
DATA: 11/06/2015

**VILLARES METALS**

Nosso sistema de qualidade é certificado de acordo com ISO 9001, TS 16949, NBR 15100 (AS 9100) e NADCAP (tratamento térmico e ensaios não destrutivos).  
Certificação Ambiental ISO 14001.

CENTRO DE DISTRIBUIÇÃO - SUMARÉ - SP

**CERTIFICADO DE QUALIDADE**

CONFORME EN 10204 3.1

NÚMERO: 00000491905 Pág.: 2/ 3 NOTA FISCAL No.: 000168382 ITEM DA NF: 000001 DATA: 11.06.2015

**Microestrutura com Fotos****Situação:** Aprovado

-Position: Surface, 1/4 Thickness and Center.

-Etchant: Kalling's N°2.

-Microstructural evaluation for deleterious phases was performed according to API Standard 6A718 and the material is approved.

No continuous networks of secondary phases along grain boundaries, no delta phase and no laves phase was found.

No topological duplex grain size was found.

-See annex "Microstructure Report".

-Acceptance criteria:

- The microstructure shall be free from continuous networks of secondary phases along grain boundaries or other unusual

microstructure features, except for individual, isolated grains that are not representative of the bulk of the microstructure. The presence of discrete, isolated particles of delta phase or carbides is acceptable.

- The microstructure shall be free from acicular delta phase except in individual, isolated grains that are not representative of the bulk of the microstructure. In no case shall any individual grain be surrounded with acicular delta phase.

- There shall be no Laves phase.

**Tamanho de grão ( Norma ASTM E112 )****Superfície:** 4 ASTM**Melo-raio:** 4 ASTM**Núcleo:** 4 ASTM

Position: Surface, 1/4 Thickness and Center.

Etchant: Kalling's N° 2.

No topological duplex grain sizes were found.

See annex "Microstructure Report".

Acceptance criteria:

Specified Grain size: Average 2 ASTM ou finer.

**Tração ( Norma ASTM A370 )****Corpo de prova n°:** 20035**Posição:** Longitudinal**Temperatura:** 22,4 °C**Dimensão:** 12,64 mm**Lim. resist.:** 1229 MPa**Lim. esc. 0,2%:** 930 MPa**Estricção:** 47,0 %**Alongamento 4D:** 31,9 %

Specified Values:

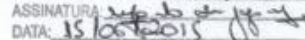
0,2% Yield Strength = 120ksi to 145ksi (827MPa to 1000MPa).

Tensile Strength = 150ksi (1034MPa) minimum.


Elongation in 4D = 20%.

Reduction of Area = 35% minimum for cross sections of and below 10".

25% minimum for cross sections above 10".

**MULTIALLOY RASTREABILIDADE**0214-1259101  
NORMA / REVISÃO: API 6A718 2ª EDFORMATO: Barra redonda  
PEDIDO DE COMPRA: 15443-2  
ASSINATURA:   
DATA: 11/06/2015**A VILLARES METALS DECLARA QUE ESTE PRODUTO ESTÁ EM CONFORMIDADE COM AS ESPECIFICAÇÕES DO PEDIDO DE COMPRA**CENTRO DE DISTRIBUIÇÃO - SUMARÉ  
R. Alfredo Dumont Villares, 155  
13118-002 - Sumaré - SP - BRAZIL  
Fone: 0800 707 0577 / 0800 19 0577  
E-mail: cac@villaresmetals.com.br

11.06.2015

  
Paulo de Tarso Rossi Haddad





Nosso sistema de qualidade é certificado de acordo com ISO 9001, TB 16949, NBR 15100 (AS 9100) e NADCAP (tratamento térmico e ensaios não destrutivos).  
Certificação Ambiental ISO 14001.

CENTRO DE DISTRIBUIÇÃO - SUMARÉ - SP

## CERTIFICADO DE QUALIDADE

CONFORME EN 10204 3.1

NÚMERO: 000000491905 Pág.: 3/ 3 NOTA FISCAL No.: 000168382 ITEM DA NF: 000001 DATA: 11.06.2015

### Impacto ( Norma ASTM A370 )

Corpo de prova n°: 20035

Sentido 1: Longitudinal

Valor 1C: 123,1 J

Expansão lateral 1B: 1,39 mm

Test piece was taken in L-R direction.

Specified Values:

For cross section up to 3"

Average = 50ft-lbf (68J).

Single Minimum = 45ft-lbf (61J).

Lateral Expansion = 0,015in (0,38mm).

Tipo do CP: Charpy-V

Valor 1A: 122,7 J

Valor Médio 1: 123,5 J

Expansão lateral 1C: 1,31 mm

Temperatura: -60,0 °C

Valor 1B: 124,7 J

Expansão lateral 1A: 1,32 mm

### Dureza ( Norma ASTM E18 )

Superfície: 37 HRC

Superfície Média: 37 HRC

Cross section hardness profile.

Specified Values:

Minimum: 32.0 HRC (298 HBW).

Maximum: 40.0 HRC (363 HBW).

Meio Raio: 37 HRC

Meio Raio Média: 37 HRC

Núcleo: 37 HRC

Núcleo Média: 37 HRC

### Dureza da superfície ( Norma ASTM E18 )

Resultado: 40 HRC

Surface hardness after machining.

Specified Values:

Minimum: 32.0 HRC (298 HBW).

Maximum: 40.0 HRC (363 HBW).

### Corrosão ( Norma ASTM G48 Met A )

Temperatura: 20 °C

Peso final: 77,5878 g

Perda de massa: 0,0000 g/m²

Corrosion test was performed in accordance with ASTM G48 and the material was approved.

No pitting was found.

Tempo: 24,0 horas

Área do CP: 0,0034 m²

Pitting: Não

Peso inicial: 77,5878 g

Perda de massa total: 0,0000 g

### Ultra-som ( Norma ASTM A388 )

Situação: Aprovado

Ultrasonic examination was performed in accordance with API 6A/ISO 10423 requirements.

Acceptance criteria: PSL 4.

See annex "Ultrasonic Examination Report".

MULTIALLOY RASTREABILIDADE

0214-1259101

NORMA/REVISÃO: API 6A 718, 2ª Ed

### Inspeção visual e dimensional

Situação: Aprovado

FORMATO: Barra retubada

PEDIDO DE COMPRA: JS443-2

ASSINATURA: [assinatura]

DATA: 11/06/2015

### Teste anti-mistura

Situação: Aprovado


A VILLARES METALS DECLARA QUE ESTE PRODUTO ESTÁ EM CONFORMIDADE COM AS ESPECIFICAÇÕES DO PEDIDO DE COMPRA

CENTRO DE DISTRIBUIÇÃO - SUMARÉ  
R. Alfredo Dumont Villares, 155  
13178-902 - Sumaré - SP - BRAZIL  
Fone: 0800 707 0577 / 0800 19 0577  
E-mail: cac@villaresmetals.com.br

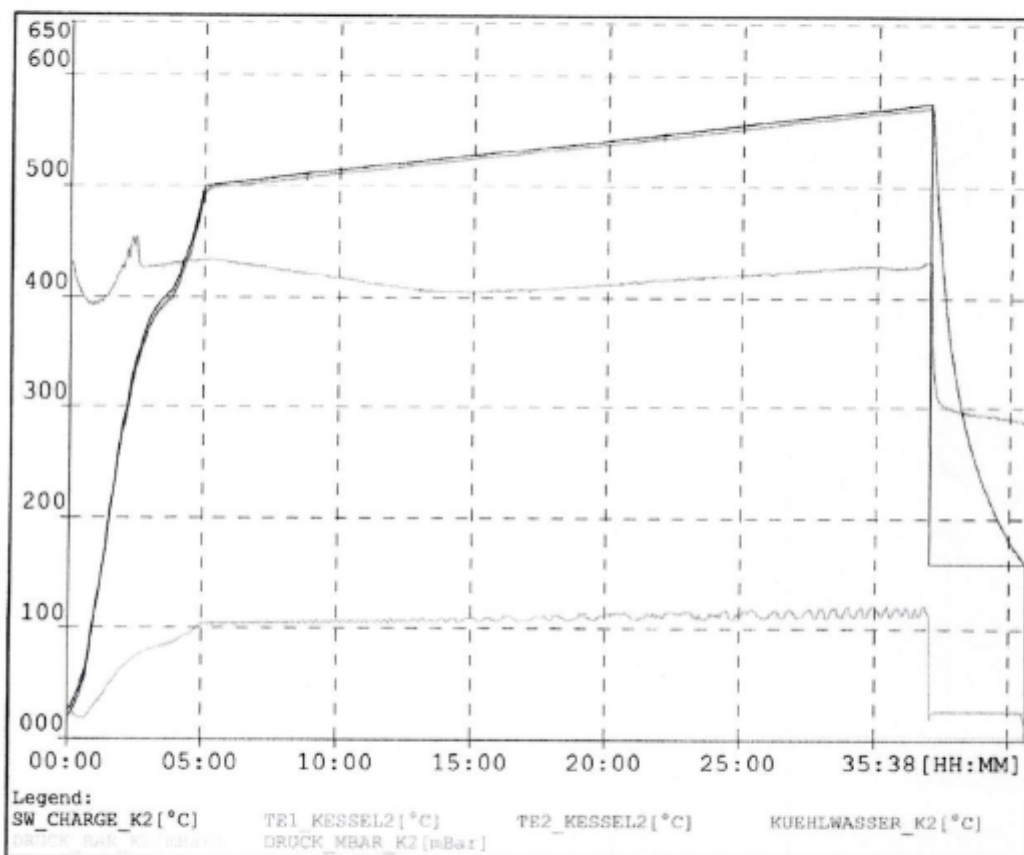
11.06.2015

[assinatura]  
Paulo de Tarso Rossi Haddad

## ANEXO B – CURVA DE NITRETAÇÃO DO CICLO A


	<b>Measurement Diagram</b>	Measurement file 16081803
---	----------------------------	------------------------------

System : Regler B2 (A3810, SN:7042/10/01) - Temp\_Kessel\_2  
 Measurement file : 16081803.ST5  
 Time period : 18/8/2016 07:05:37 to 19/8/2016 18:45:21  
 Process program : ALBDP  
 Designation : Alta liga - Baixa Densidade de Plasma  
 Number : 2 Program : HAS-LPD Parameters : STANDARD  
 Nitretação 27h



Start	End	No. Text	Duration Total	Qty.
No alarms in the evaluated timespan available.				

  
**Christopher Rafael Ramos**  
 Gerente da Qualidade  
 CNPJ 04.905.537/0001-51  
 Insc. Est. 254.407.269

  
**ADRIANO SOUZA**  
 Inspetor de Qualidade  
 Quality Inspector  
 Trieno Téc. Ind. Ltda.