

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ALFREDO RUBEGA NETO
CAMILA GONÇALVES MARQUES

**NITRETAÇÃO POR PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL ISO 5832-1 COM
FLUXO INTERMITENTE DE NITROGÊNIO.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(TCC 2)

CURITIBA

2018

**ALFREDO RUBEGA NETO
CAMILA GONÇALVES MARQUES**

**NITRETAÇÃO A PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL ISO 5832-1
COM FLUXO INTERMITENTE DE NITROGÊNIO.**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Mafra

CURITIBA

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa “**Nitretação a plasma do aço inoxidável ISO 5832-1 com fluxo intermitente de nitrogênio**”, realizado pelos alunos **Alfredo Rubega Neto e Camila Gonçalves Marques**, 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. Euclides Alexandre Bernardelli

DAMEC, UTFPR

Orientador

Prof. Dr. Ricardo Fernando dos Reis

DAMEC, UTFPR

Avaliador

Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova

DAMEC, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 12 de Dezembro de 2018

Dedico este trabalho aos familiares e aos amigos, pelo incentivo, carinho e paciência. Pelo apoio incondicional e palavras de carinho que nos deram forças para concluir essa etapa de nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao nosso orientador, Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli, pelo suporte, incentivo, paciência e por todo conhecimento compartilhado.

Agradecemos também a todos os professores por nos proporcionar o conhecimento não apenas acadêmico, como também manifestações de caráter e afetividade no processo de formação de profissionais.

Muito obrigada a todos que direta ou indiretamente fizeram parte de nossa formação como Engenheiros Mecânicos.

RESUMO

Neto, Alfredo Rubega, Marques, Camila Gonçalves. Nitretação a plasma do aço inoxidável ISO 5832-1 com fluxo intermitente de nitrogênio. 69 f. Trabalho de conclusão de curso – Tcc2, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

O aço inoxidável austenítico é amplamente utilizado na indústria biomédica, devido sua alta resistência a corrosão e ao desgaste. O tratamento termoquímico de nitretação a plasma à baixa temperatura visa aumentar a resistência ao desgaste e a dureza superficial, mantendo-se a resistência à corrosão. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência que a variação do potencial de nitrogênio na atmosfera de tratamento do aço austenítico ISO 5832-1 tem sobre as propriedades do material tais como; espessura de camada nitretada, dureza e precipitação de nitretos de cromo. As nitretações foram realizadas a 425 °C, com mistura gasosa de 50% de Ar, 25% de H₂ e 25% de N₂ e tempo de tratamento de 4h. O controle do potencial de nitrogênio foi empregado utilizando-se pulsos de gás nitrogênio em tempos predeterminado: 10/10, 05/15 e 02/18 onde o número representa o tempo, em minutos, que o gás permaneceu ligado/desligado respectivamente. Para efeito de comparação realizou-se uma amostra com fluxo de gás nitrogênio contínuo. Observou-se que para condições de pulso o crescimento de camada a espessuras superiores a 8µm e a tendência à menor formação de nitretos de cromos nos contornos de grão. Para todos os tratamentos, pulsados quanto contínuo observou-se a convergência da nanodureza o que diferiu do esperado, portanto para estudos seguintes faz-se necessário uma avaliação mais detalhada da nanodureza. O trabalho mostrou que existe grande potencial na utilização de pulsos de gás de nitrogênio para o controle das propriedades de camada de austenita expandida.

Palavras-chave: Nitretação à plasma, aço ISO 5832-1, resistência a corrosão.

ABSTRACT

Neto, Alfredo Rubega, Marques, Camila Gonçalves. Plasma nitriding of ISO 5832-1 stainless steel with intermittent gas flow. 69 p. Undergraduate Thesis, Mechanical Engineering, Academic Mechanical Engineering Department, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

Austenitic stainless steel is widely applied in industry due to its high resistance to corrosion and wearing. The thermochemical technique of nitriding by plasma at low temperatures focus to enhance wear resistance and hardness keeping its corrosion resistance high. The present work has the objective of evaluate the influence that the variation of nitrogen potential in the atmosphere for treatment on a Austenitic stainless steel ISO 5832-1 has on the properties of the material, such as, nitrided layer thickness, hardness and chromium nitride precipitation. The nitriding was performed at 430 °C, with gas mixture of 50% of Ar, 25% of H₂ and 25 of N₂ and 4 hours of treatment time. The control of nitrogen potential was performed by doing pulsed flow discharges of nitrogen gas at predetermined times: 10/10, 5/15 and 2/18 where the numbers represents time in minutes that the gas remained on/off respectively. For comparison purposes continuous nitrogen flow discharge was also applied. Results has showed that for all pulse condition the thickness of the expanded austenite were >10 μm and there is a lower tendency to form CrN/CrN₂ in the boundary grain and also for all the treatments, continuous and pulsed, it was observed the convergence of the nanohardness results what was not expected, therefor for further studies a more detailed evaluation of the nanohardness is necessary. This Article showed that there are a lot of potential on the use of nitrogen pulse in order to provide the control of the properties of the austenite expanded layer.

Key-words: Plasma nitriding, stainless steel aço ISO 5832-1, corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (MÄNDL, 2003) Relação entre o coeficiente de difusão e a concentração(%a) de nitrogênio baseado na Lei de Fick para o aço AISI 316.	19
Figura 2: Difratoogramas adaptados, amostras de AISI 316L nitretadas por cinco horas, a 400, 430, 450, 470 e 500°C (BORGIOLO, 2005) apud (SPAHIR, 2017).....	20
Figura 3: adaptado de (BORGIOLO e GALVANETTO, 2016) imagens do aço AISI 316 nitretado por 5h à temperatura de (a) 430°C (b) 400°C.....	21
Figura 4: Adaptado de (BORGIOLO e GALVANETTO, 2016) difratograma das materiais: AISI 202 (a), AISI 304L (b) e AISI 316L (c) nitretados a 430oC (configuração: Bragg-Brentano).....	22
Figura 5: Microdureza Knoop superficial avaliado em um processo de nitretação por 5 horas, nas temperaturas representadas no gráfico (BORGIOLO e GALVANETTO, 2016).	22
Figura 6: Seção transversal do aço AISI 316 nitretado por 2h à temperatura de (a) 400 °C (b) 430 °C (c) 440 °C (d) 470 °C (EGAWA, UEDA, et al., 2010) [escala: 20 µm]	24
Figura 7: Adaptado de (EGAWA, UEDA, et al., 2010) relação entre a espessura da camada e a temperatura do tratamento de nitretação à plasma.	25
Figura 8: Adaptado (GONTIJO et al., 2006) Seção transversal do aço AISI 3014L nitretado: (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C e (d) 500°C.	26
Figura 9: Influência da temperatura na espessura das camadas de compostos e de difusão para o aço 15-5 PH, nitretado por 60min. Adaptado de (COHEN et al., 1985).	27
Figura 10: Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação em atmosfera 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar por 8h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x. (SCHMITZ, 2014)	28
Figura 11: Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação em atmosfera 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar por 4h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x. (SCHMITZ, 2014)	28
Figura 12: adaptado de (FOSSATI et al., 2006) Difratoograma das amostras de AISI 316L: não tratada; e nitretadas por plasma a 430 °C, por diferentes tempos.	29

Figura 13: Microestrutura da camada nitretada formada nas amostras do aço austenítico AISI 316L à temperatura de 430 °C por 2 h (a) and 5 h (b). (FOSSATI et al., 2006)	30
Figura 14: Micrografia da camada nitretada formada pela nitretação do aço austenítico 304 para tempos de processamento variáveis (a) 2 h (b) 12 h (c) 22 h e (d) 44 h, respectivamente.	31
Figura 15: Microestrutura para as amostras respectivas às variações no parâmetro de pulso.....	34
Figura 16: Adaptado de (STINVILLE, 2010) apud SPHAIR, (2017), difratogramas do aço AISI 316L nitretado à 400 °C por diferentes períodos de tempo. A intensidade do pico (2 0 0) referente ao tratamento 20 min foi multiplicada por dez.	35
Figura 17: (a) Variações de espessura de camada ao longo de diferentes grãos. (b) Orientação cristalográfica dos grãos mostrados em (a). (c) Concentração de nitrogênio em peso, ao longo da espessura de camada (WU, 2014) apud (SPHAIR, 2017).	36
Figura 18: Fluxograma do sequenciamento das etapas práticas do experimento.....	37
Figura 19: Representação do sistema do reator. (SHAIR, 2017)	41
Figura 20: Etapas do processo de nitretação.	43
Figura 21: Medições da espessura de camada através da média de 4 pontos (método 1).	46
Figura 22: Medições da espessura de camada através da área (método 2).....	47
Figura 23: As 25 indentações (Matriz 5x5) durante ensaio de Nanodureza.	48
Figura 24: Microestrutura da amostra 4C obtida por MEV, após ataque químico com Marble.	49
Figura 25: Microestrutura da amostra 4P1010 obtida por MEV, após ataque químico com Marble.....	50
Figura 26: Microestrutura da amostra 4P0510 obtida por MEV, após ataque químico com Marble.....	50
Figura 27: Microestrutura da amostra 4P0218 obtida por MEV, após ataque químico com Marble.....	51
Figura 28: Microestrutura da amostra 4C, mostrando regiões com diferente espessura de camada, maclas e contornos de grãos.....	54
Figura 29: Micrografia de topo amostra 4P0218.	55
Figura 30: Micrografia de topo amostra 4P0515	56
Figura 31: Micrografia de topo amostra 4P1010.	56

Figura 32: Micrografia de topo amostra 4C.	57
Figura 33: Resultados de EDS mostrando o percentual em peso de cromo na região adjacente ao contorno de grão.....	57
Figura 34: Difração de raios-X das amostras nitretadas.	59
Figura 35 Concentração de nitrogênio presente na austenita expandida γ N (111)...	60
Figura 36 Expansão do reticulado nas direções cristalográficas $\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$	61
Figura 37 : Dureza superficial em função da profundidade de penetração	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Representação em porcentagem para cada componente químico presente no aço ISO 5832-1, segundo ABNT NBR ISO 5832-1	38
Tabela 2 : Parâmetros adotados para os procedimentos de nitretação a plasma.....	40
Tabela 3 Legenda amostras nitretadas neste trabalho	41
Tabela 4 Espessuras de camada das amostras nitretadas por 4h à diferentes pulsos de nitrogênio; Trabalho de referência para comparação Nitretação das amostras à 400°C nitretadas por 4 horas, com diferentes pulsos de nitrogênio.	52
Tabela 5 Distâncias interplanares, parâmetros de rede e concentração de nitrogênio na austenita expandida..	60
Tabela 6 Valores absolutos de dureza e módulo de Young das amostras nitretadas.	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

AISI - *American Iron and Steel Institute*

ASM – *American Society for Metals*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

C.C. - Corrente Contínua

CCC – Cúbido de Corpo Centrado

CFC - Cúbico de Face Centrada

CVD - *Chemical Vapor Deposition*

DRX - Difração de raios-X

EDS – Energy Dispersion Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersão de Energia)

EF - Estado de fornecimento

HV - *Hardness Vickers* (Dureza na escala Vickers)

M.E.V - Microscópio Eletrônico de Varredura

MO - Microscopia óptica

ICDD - *International Centre for Diffraction Data*

ISO - *International Organization for Standardization*

PDF - *Powder Diffraction File*

PVD - *Physical Vapor Deposition*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1 Nitretação de aços inoxidáveis.....	17
3.1.2 Parâmetros de influência na nitretação por plasma	18
3.1.2.1 Influência da Temperatura	18
3.1.2.2 Influência do tempo de tratamento	27
3.1.2.3 Influência da Mistura Gasosa.....	32
3.1.2.4 Influência do Pulso de Gás	33
3.1.2.5 Difractogramas e Influência da orientação cristalográfica no crescimento de camada	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Matéria prima e preparo das amostras	37
4.2 Nitretação das amostras	39
4.3 Técnicas de Caracterização	43
4.3.1 Difração de Raio-X.....	44
4.3.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
4.3.3 Análise por Microscopia Ótica	46
4.3.4 Nanodureza	47
5.1 Espessura das camadas nitretadas.....	49
5.2 Microestrutura.....	53
5.3 Difração de Raios – X.....	58
5.4 Nanodureza	62
6 CONCLUSÃO.....	65
REFERÊNCIAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

O aço inoxidável 5832-1 é comumente utilizado na indústria devido a sua alta resistência à corrosão. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos têm, primariamente, sua origem no elemento de liga cromo, o qual forma uma camada estável de óxido de cromo. Por outro lado, este aço apresenta baixa dureza, inviabilizando a utilização em processos que solicitem alta resistência ao desgaste (TRIWIYANTO, 2012).

Com o intuito de aumentar a dureza superficial e manter as propriedades de resistência à corrosão, são empregados tratamentos termoquímicos de nitretação. O tratamento dos aços austeníticos por nitretação à plasma em altas temperaturas (>450 °C) resulta no aumento da dureza superficial com considerável melhora na resistência ao desgaste (REIS, 2015), no entanto, pode levar a formação de nitretos de cromo, devido à forte interação entre o cromo e o nitrogênio (Zhang, 1985 & Ueda, 2005 apud TRIWIYANTO, 2012). A intensa precipitação de nitretos de cromo na camada nitretada, causa a retirada do cromo da solução sólida ocasionando em um endurecimento elevado seguido de uma diminuição considerável na resistência à corrosão (CLARK & VARNEY, 1962 apud TRIWIYANTO, 2012). Para o processo de nitretação a plasma, diversos parâmetros podem ser controlados tais como: temperatura; pressão; fluxo; mistura gasosa; condições de pulverização catódica; material a ser nitretado, entre outros. Por este motivo deve-se monitorar esses parâmetros, a fim de controlar o tipo de camada formada (PIE, 2003)

A nitretação a baixas temperaturas surgiu como alternativa para minimizar os efeitos indesejáveis, como citado anteriormente. Em tratamentos conduzidos a temperaturas próximas de 400°C suprimiu-se a precipitação de nitretos e a camada formada mostrou-se predominantemente constituída por uma solução sólida metaestável, supersaturada em nitrogênio denominada austenita expandida (BELL, 2001 apud TRIWIYANTO, 2012). Nessa fase, a introdução de nitrogênio no intersticial do reticulado cúbico de face centrada promove elevadas tensões residuais de compressão e falhas no empilhamento, proporcionando o endurecimento superficial e a manutenção da resistência à corrosão (ALVES JR., 2001).

Com o objetivo de obter maiores espessuras de camada em tratamentos de nitretação por plasma evitando-se a precipitação de nitretos de cromo nos contornos de grão, o presente trabalho utilizou-se do controle do potencial de nitrogênio na atmosfera de tratamento, temperatura de 425°C e tempo de tratamento 4 horas, a fim de combinar o endurecimento proveniente da nitretação com a manutenção da resistência à corrosão.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter maiores espessuras de camada em tratamentos de nitretação por plasma a 425°C evitando-se a precipitação de nitretos de cromo nos contornos de grão.

2.2 Objetivos Específicos

Com o intuito de atingir o objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

1. Analisar e comparar a influência do fluxo pulsado e contínuo na espessura da camada nitretada;
2. Avaliar a influência dos pulsos em relação a formação de nitretos de cromo;
3. Avaliar e comparar as durezas provenientes dos fluxos pulsado e dos contínuos;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Nitretação de aços inoxidáveis

Aços austeníticos à temperatura ambiente apresentam microestrutura monofásica, composta de grãos austeníticos, sendo sua superfície comumente endurecida utilizando-se processos de encruamento. Segundo (ASM, 1961 apud TRIWIYANTO, 2012), considera-se má prática o tratamento térmico da superfície desses aços, devido a dois principais problemas: a formação do filme passivo de óxido e a sensitização (SUN *et al*, 1999 apud TRIWIYANTO *et. al.*, 2012). A presença do filme passivo de óxido, dificulta a difusão do nitrogênio na superfície da amostra nitretada, portanto sua presença durante o tratamento deve ser evitada.

A sensitização caracteriza-se pela precipitação de nitretos de cromo nos contornos de grão, tipicamente quando os aços são submetidos a tratamentos a temperaturas entre 450 a 850°C. A formação dos nitretos leva a remoção do cromo da solução sólida, se a concentração do cromo na matriz do aço cair para menos de 13%, o aço perde a capacidade de formação da camada passiva de Cr_2O_3 (BLAWERT *et al.*, 1996 apud TRIWIYANTO *et. al.*, 2012). Como consequência tem-se a diminuição da resistência à corrosão e de ductilidade (CLARK & VARNEY, 1962 apud TRIWIYANTO, 2012).

O tipo de camada nitretada pode ser controlada através de parâmetros como: diferença de potencial elétrico; atmosfera utilizada no tratamento; pressão; tempo e; temperatura. Sendo possível de ser composta de uma única ou de múltiplas fases (ALVES JR., 2002; COHEN e BOAS, 1986).

Elementos de liga como Ti, Al, Cr, Mo e V também apresentam importante papel nas características da camada nitretada, pois dependendo dos parâmetros adotados para o tratamento, esses elementos podem influenciar no sentido de diminuir a espessura da camada nitretada, devido ao aprisionamento do nitrogênio por esses elementos (ALVES JR., 2002; MALISKA, 1995).

Os aços inoxidáveis, normalmente são tratados para obter-se uma camada de fases expandidas, sendo a camada de compostos indesejáveis devido a sua natureza frágil (SCHMITZ, 2014). Para obter fases expandidas, os tratamentos de nitretação

são realizados a baixa temperatura, onde evita-se a precipitação de nitretos dos elementos.

3.1.2 Parâmetros de influência na nitretação por plasma

3.1.2.1 Influência da Temperatura

O parâmetro de temperatura desempenha importante papel dentre os demais parâmetros no processo de nitretação por plasma para os aços inoxidáveis. Diversos experimentos encontrados na literatura estabelecem uma gama de temperaturas para análise dos efeitos produzidos devido à esta variável.

A nitretação por plasma de aços inoxidáveis é dividida em: baixa temperatura e alta temperatura. Processamentos à baixas temperaturas é comumente denominado quando a temperatura do processo não ultrapassa 450 °C (ASGARI, BARNOUSH, *et al.*, 2011). Em um estudo realizado em 2001 por, T.BELL (2001) *apud* (TRIWIYANTO, 2012) sugeriu que nitretação à baixas temperaturas minimizaria os efeitos da sensitização. No entanto o estudo realizado por (BORGIOLO e GALVANETTO, 2016) mostrou que mesmo em tratamentos conduzidos a baixas temperaturas, 430°C, pode ocorrer a precipitação de nitretos de cromo.

Tratamentos conduzidos à baixas temperaturas apresentam menores taxas de difusão do nitrogênio para a superfície do material tratado (LIN, 2005) no entanto, em tratamentos à baixas temperaturas é possível obter camadas com espessuras na ordem de 10 µm, o que é suficiente para uma grande gama de aplicações (BERNARDELLI, 2007). Nos tratamentos à baixas temperaturas a dureza devido a formação dos nitretos de cromo seria substituída por uma supersaturação do interstício na matriz austenítica, que leva ao endurecimento da superfície em uma camada micrométrica. Essa camada não só apresenta alta dureza (>1000 HV), como também mantém à resistência a corrosão devido a retenção do cromo em solução sólida (TRIWIYANTO, 2012)

A camada supersaturada com nitrogênio é usualmente chamada de Fase-S ou austenita expandida. A obtenção da austenita expandida livre de nitretos ocorre quando altas quantidades de nitrogênio são dissolvidas na superfície dos aços

inoxidáveis à temperaturas menores de 450°C. Nessa fase os átomos de nitrogênio encontram-se nos interstícios do octaedro do reticulado cúbico de face centrada. Devida a baixa mobilidade do cromo comparado com os átomos intersticiais de nitrogênio em tratamentos conduzidos a baixa temperatura, evita-se a precipitação de nitretos de cromo e os átomos de nitrogênio são mantidos em solução sólida (LAMPE, EISENBERG e LAUDIEN, 1993).

A formação da austenita expandida ocorre através da inserção do nitrogênio no aço inoxidável austenítico, com teor de nitrogênio entre 5 e 30 [at.%], levando a uma expansão do reticulado em até 13% (TRIWIYANTO, 2012). Em um estudo realizado no aço AISI 316, utilizando-se dos parâmetros variáveis: energia de ionização; temperatura e; densidade de corrente, observa-se da Figura 1 que a difusão a temperatura de 450°C, o maior valor do coeficiente de difusão do nitrogênio está entre a faixa de 16 a 25 at.% de concentração de N no aço (MÄNDL, 2003). Para o Autor a maior energia de ionização facilita no aumento da difusão e tem como segundo fator de influência a temperatura. Propôs-se então uma relação entre a expansão do retículo cristalino e a difusão do nitrogênio, onde a difusão do nitrogênio seria facilitada em consequência à expansão do reticulado (MÄNDL, 2003) *apud* (SPHAIR, 2017)

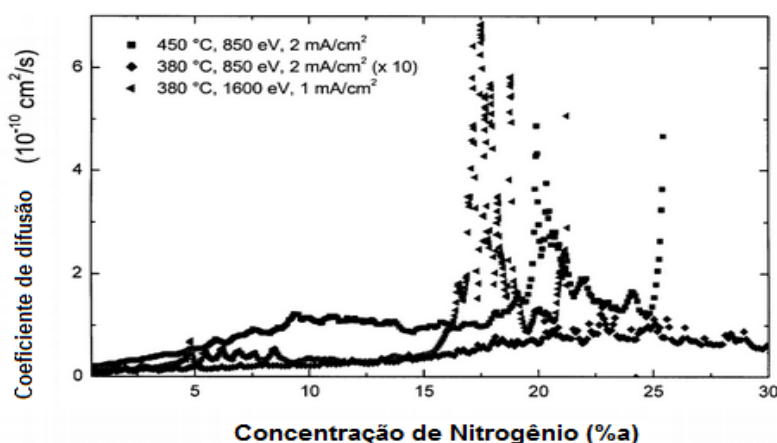


Figura 1: (MÄNDL, 2003) Relação entre o coeficiente de difusão e a concentração(%a) de nitrogênio baseado na Lei de Fick para o aço AISI 316.

Em um estudo realizado em 2005 com o objetivo de avaliar os efeitos da temperatura na nitretação a plasma do aço AISI 316L, realizou-se nitretação a 1.000

Pa, por 5h, em uma atmosfera de 80% N₂ + 20% H₂, a temperaturas de 400, 430, 450, 470 e 500°C (BORGIOI, 2005).

Na figura 2 apresenta-se os resultados da difração de raio-X, nota-se que os ângulos para os picos de maior intensidade são os mesmos, exceto para o tratamento realizado a temperatura de 400°C que apresenta uma defasagem do pico em relação aos demais tratamentos, observar linha vertical vermelha. Essa defasagem indica que o aumento da temperatura promove o aumento da concentração de nitrogênio na camada, aumentando conseqüentemente a expansão do reticulado (BORGIOI, 2005).

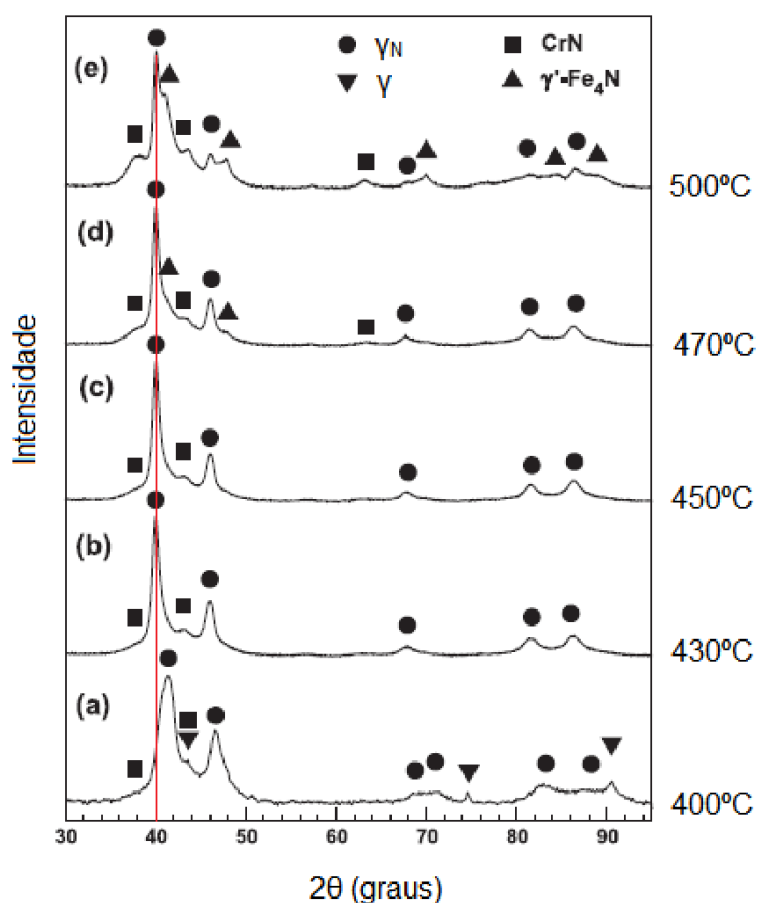


Figura 2: Difratogramas adaptados, amostras de AISI 316L nitretadas por cinco horas, a 400, 430, 450, 470 e 500°C (BORGIOI, 2005) apud (SPAHIR, 2017).

A partir da temperatura de 430° atingiu-se o limite de saturação de nitrogênio na austenita, uma vez que o aumento de temperatura não promove maior expansão do reticulado, observa-se no difratograma que para temperaturas acima de 430°C não houve o deslocamento dos picos de γ_N . No entanto, observa-se que o

aumento da temperatura promove a precipitação de novas, onde a precipitação de CrN pode ser observada a partir de 400°C e torna-se mais expressiva a partir do aumento da temperatura (BORGIOLO, 2005).

Em outro estudo realizado por BORGIOLO e GALVANETTO, (2016) no aço inoxidável AISI 316L tratado a pressão constante de 1000 Pa por 5 h em temperaturas de 400 e 430 °C em uma atmosfera de nitretação de 80% N₂ e 20% H₂. Observa-se a formação da dupla camada, Figura 3, que é assim denominada devido a existência de uma linha que separa a camada nitretada em duas regiões distintas (SHAIR, 2017). Como já citado anteriormente, temperatura mais elevada de tratamento promove maior crescimento da camada nitretada. Conforme amostra ilustrada na Figura 3a), que obteve maior espessura de camada ao comparar-se com a amostra ilustrada na figura 3b) (BORGIOLO e GALVANETTO, 2016).

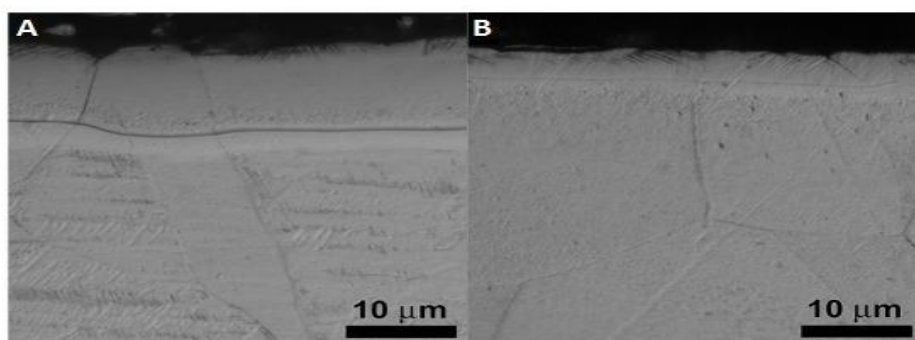


Figura 3: adaptado de (BORGIOLO e GALVANETTO, 2016) imagens do aço AISI 316 nitretado por 5h à temperatura de (a) 430°C (b) 400°C.

No difratograma com ângulo incidente de 15° da amostra tratada a 430°C, Figura 4, constatou-se a formação de austenita expandida e também a formação de nitretos de cromo e outros compostos (BORGIOLO e GALVANETTO, 2016).

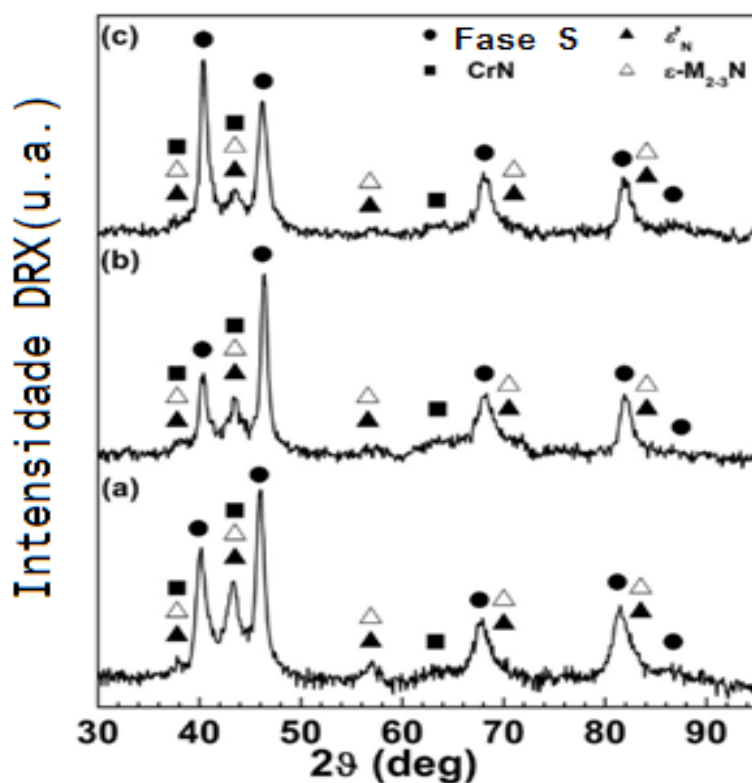


Figura 4: Adaptado de (BORGIOLO e GALVANETTO, 2016) difratograma das materiais: AISI 202 (a), AISI 304L (b) e AISI 316L (c) nitretados a 430°C (configuração: Bragg-Brentano)

A Figura 5 apresenta a microdureza avaliada nas amostras em função da temperatura de tratamento. Pode-se observar o ganho de dureza com o aumento de temperatura com ciclos de 5 horas. Com o processo de nitretação, foi observado superfícies modificadas com microestrutura de dupla camada em todas as amostras. As amostras não tratadas, no entanto, não obtiveram dureza superior a 300 Knoop.

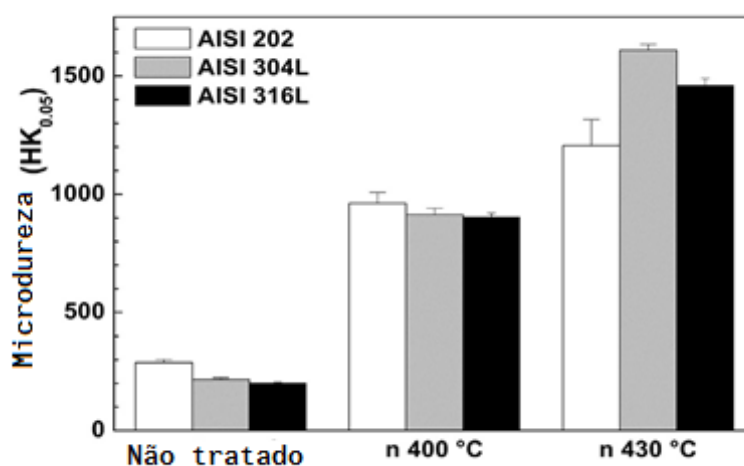


Figura 5: Microdureza Knoop superficial avaliada em um processo de nitretação por 5 horas, nas temperaturas representadas no gráfico (BORGIOLO e GALVANETTO, 2016).

Em termos de microdureza em função da espessura na camada, a temperatura afeta produzindo níveis mais elevados de microdureza nas camadas mais externas quando comparado com um processo a inferior temperatura, conforme a Figura 6. Para espessura $< 15 \mu\text{m}$ não há diferenças significativas na microdureza em função da temperatura.

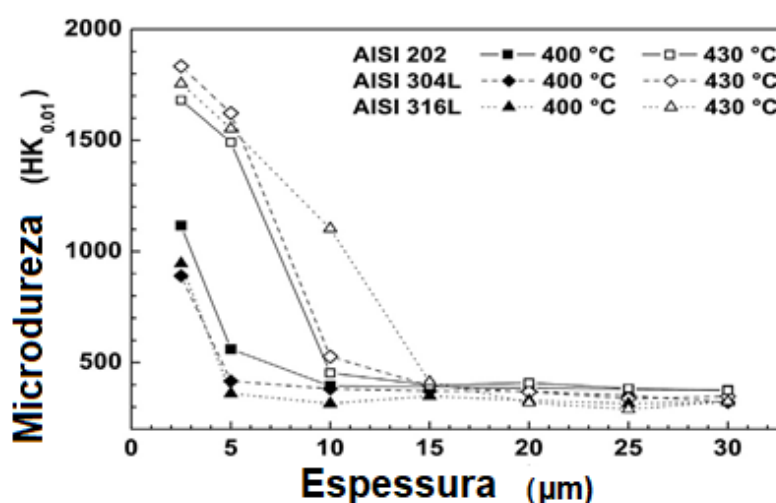


Figura 6: Microdureza Knoop superficial em função da espessura da camada avaliado na nitretação por 5 horas, nas temperaturas representadas no gráfico. (BORGIOLI e GALVANETTO, 2016).

Diversos autores reportaram a presença de dupla camada em nitretação a plasma à baixas temperaturas para aços inoxidáveis da série 300 (CHRISTIANSEN, 2005); (WILLIAMSON, 1998); (BORGIOLI, 2011); (CHRISTIANSEN, 2008); (CZERWIEC, 2000). Para (CZERWIEC, H., *et al.*, 2006) a formação da dupla camada seria resultado da limpeza da superfície das amostras com Ar + H₂ antes do tratamento de nitretação. Sendo a camada mais interna (γ_c) formada por austenita expandida ao carbono e a camada mais externa (γ_n) formada por austenita expandida ao nitrogênio (SPHAIR, 2017).

Para (CZERWIEC, H., *et al.*, 2006) a utilização da mistura gasosa Ar + H₂ resultaria na não remoção do carbono da superfície da peça, e conseqüentemente a contaminação da superfície devido a reação do carbono com a camada de óxidos superficiais, formando o composto CO. Concluiu-se que a dupla camada não aconteceria caso as amostras fossem pré-tratadas utilizando como mistura gasosa

N_2+H_2 , devido à afinidade do carbono com o nitrogênio, formando o composto volátil CN (CZERWIEC, H., *et al.*, 2006).

(BORGIOLO e GALVANETTO, 2016) utilizaram de uma atmosfera de $80\%N_2 + 20\%H_2$ à $310^\circ C$ como pré-tratamento para remoção da camada passiva de óxidos. Conforme apresentado na Figura 3, mesmo utilizando-se a mistura gasosa $N_2 + H_2$ houve a formação da dupla camada, destoante ao proposto por (CZERWIEC, H., *et al.*, 2006). Acredita-se que a formação da dupla camada, relaciona-se com a formação da austenita expandida com carbono γ_c , onde os átomos do carbono seriam provenientes da contaminação dos reatores.

Em um estudo realizado por (EGAWA, UEDA, *et al.*, 2010) o aço AISI 316L passou por um tratamento de solubilização à $1030^\circ C$ e posteriormente nitretado utilizando-se fonte C.C, durante 4h em uma atmosfera gasosa de $80\%N_2$ e $20\%H_2$ à diversas temperaturas. Os resultados obtidos estão representados na Figura 6.

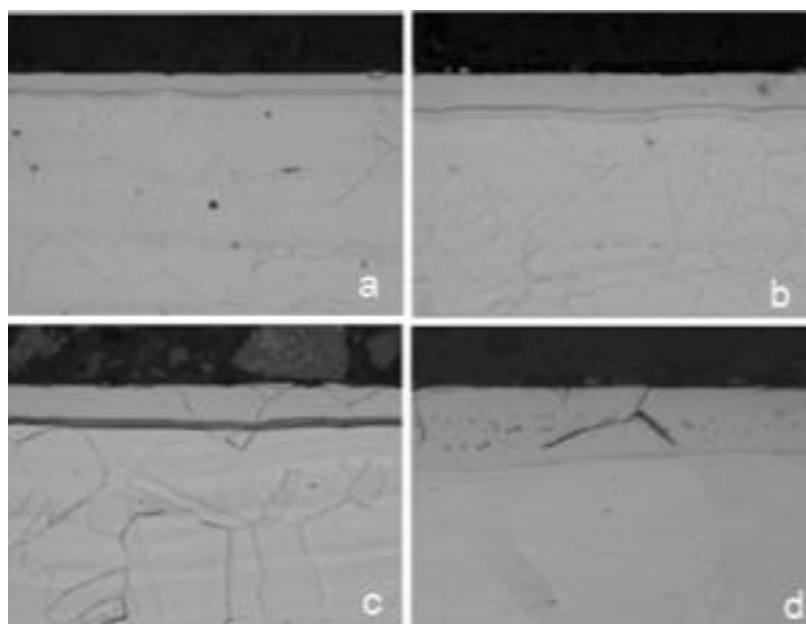


Figura 6: Seção transversal do aço AISI 316 nitretado por 2h à temperatura de (a) $400^\circ C$ (b) $430^\circ C$ (c) $440^\circ C$ (d) $470^\circ C$ (EGAWA, UEDA, *et al.*, 2010) [escala: $20\ \mu m$]

Observa-se que, conforme o acréscimo na temperatura, ocorre o aparecimento de uma fase escura distribuída na camada nitretada, consequência da precipitação dos

nitretos de cromo. (EGAWA, UEDA, *et al.*, 2010) reportou que para o aço 316 a faixa de temperatura crítica para o surgimento da fase escura seria no intervalo de 430 - 440°C para os parâmetros adotados.

Outro ponto relevante abordado no trabalho de (EGAWA, UEDA, *et al.*, 2010) é a relação entre a temperatura de processo e a espessura da camada nitretada. Na Figura 7 observa-se que a espessura de camada no aço 316 apresenta uma dependência aproximadamente linear com a temperatura.

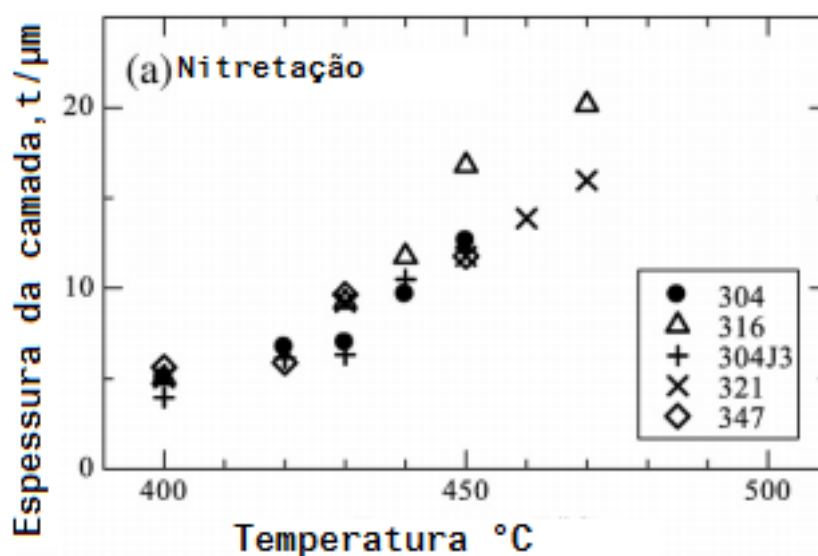


Figura 7: Adaptado de (EGAWA, UEDA, *et al.*, 2010) relação entre a espessura da camada e a temperatura do tratamento de nitretação à plasma.

Utilizando-se do aço AISI 304L onde variou-se a temperatura de nitretação em 350, 400, 450 e 500°C em uma atmosfera 20 % N₂ + 80 % H₂ sob a pressão de 500 Pa por 3h. GONTIJO *et al.*, (2006) obteve os resultados apresentados na Figura 8. Em baixas temperaturas (350 e 400 °C), uma fina camada da fase S pode ser vista no topo do substrato e uma camada escura (γ_c) se faz presente entre γ_n e o substrato, formada devido a difusão do carbono. Com o acréscimo da temperatura, tem-se o aumento da espessura da camada da fase S. Para as temperaturas mais elevadas (450 e 500°C) nitretos de cromo e também austenita expandida foram detectados.

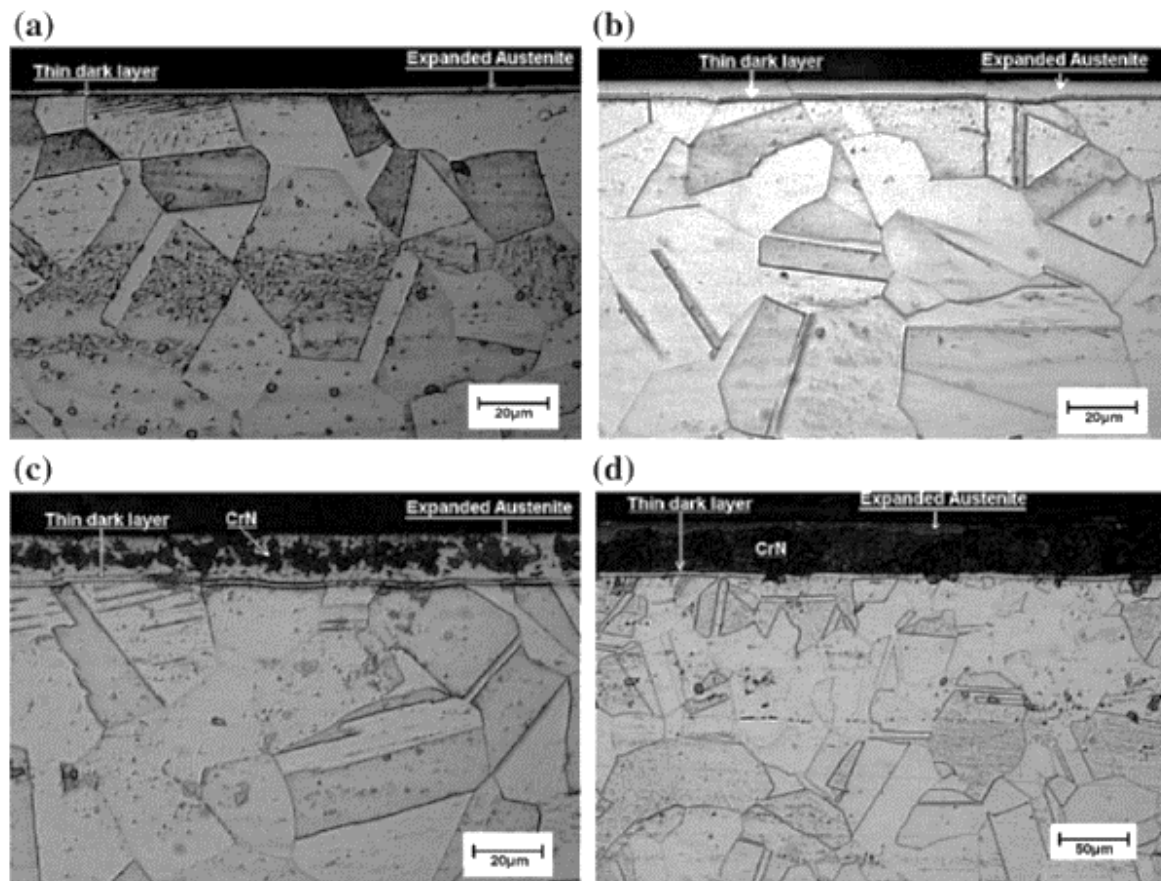


Figura 8: Adaptado (GONTIJO *et al.*, 2006) Seção transversal do aço AISI 3014L nitretado: (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C e (d) 500°C.

JEONG *et al.*, (2001) também observou a formação da fase S a baixas temperaturas e a precipitação de CrN à altas temperaturas depois da nitretação à plasma do aço AISI 316L. As condições do tratamento utilizado foram: 400 e 500°C, duração de 5 h, atmosfera de 80 % N₂ + 20 % H₂, pressão de 533 Pa, voltagem de 400 V e C.C. A 400°C, apenas a fase S foi detectada. A 500°C, a austenita expandida havia desaparecido e a constituição da camada nitretada era das fases Fe₄N e CrN. Essa transformação ocorre devido a decomposição parcial da austenita expandida em função do acréscimo de temperatura.

A Figura 9 representa, em termos de crescimento de camada, a influência da temperatura para camada de compostos e de difusão. O estudo mostra um aumento da espessura em ambas as camadas até a temperatura de 510°C seguido de uma perda na espessura com o aumento até 540°C.

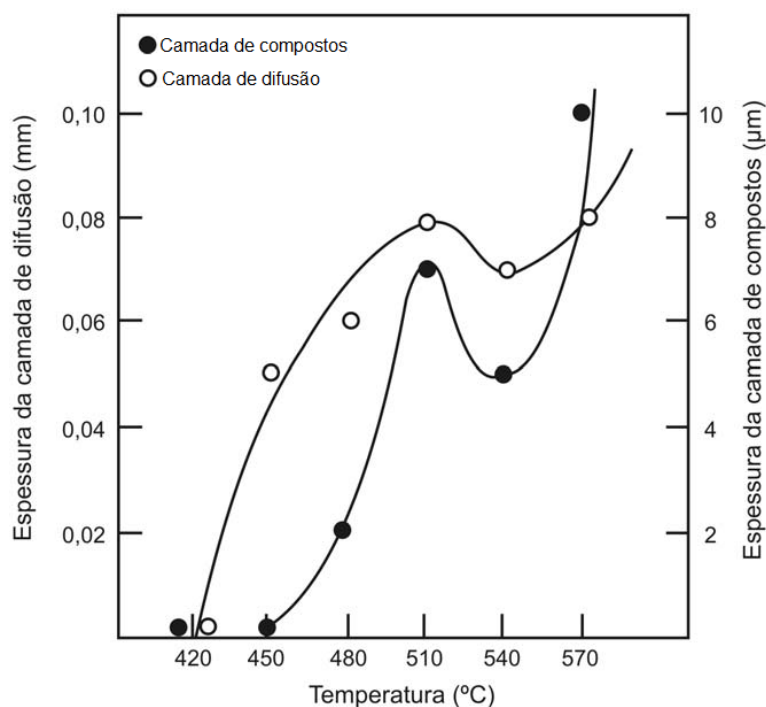


Figura 9: Influência da temperatura na espessura das camadas de compostos e de difusão para o aço 15-5 PH, nitretado por 60min. Adaptado de (COHEN et al., 1985).

Segundo afirmam os autores (REMBGES, 1993; LAWALL *et al.*,1993), o aumento da espessura da camada é diretamente proporcional à temperatura e à raiz quadrada do tempo de processo. A temperatura também desempenha papel na solubilidade do nitrogênio no ferro que por sua vez também influenciará na quantidade e na cinética de formação dos nitretos (SOUZA, 2004).

3.1.2.2 Influência do tempo de tratamento

O tempo também possui grande importância nos processos de nitretação por plasma, pois estes são controlados por difusão. A formação de fases e nitretos precipitados dependem do tempo para que o percentual de saturação se atinja (SCHMITZ, 2014).

No estudo realizado por SCHMITZ, (2014) utilizando-se de aço austenítico EN 10090 X50, com duas geometrias distintas; face e assento, atmosfera de tratamento de 5%N₂ + 75%H₂ + 20%Ar, temperatura de 540 °C, tempos de 2, 4 e 8 h e C.C. Para 8h de tratamento ambas as geometrias apresentaram formação de uma camada

superficial de compostos, Cr_2N e/ou Fe_3N , e dureza de 900 HV para o assento, e 550 a 600 HV para a face. Na Figura 10 observa-se a camada formada na região de assentamento. Em contrapartida para os tempos de 2 e 4h não houve a formação de camada de compostos, Figura 11 (SCHMITZ, 2014). O que pode vir a ser consequência do menor tempo de tratamento (FOSSATI *et al.*, 2006) somada ao baixo percentual de nitrogênio disponível na atmosfera de nitreção (MÄNDL, 2003).

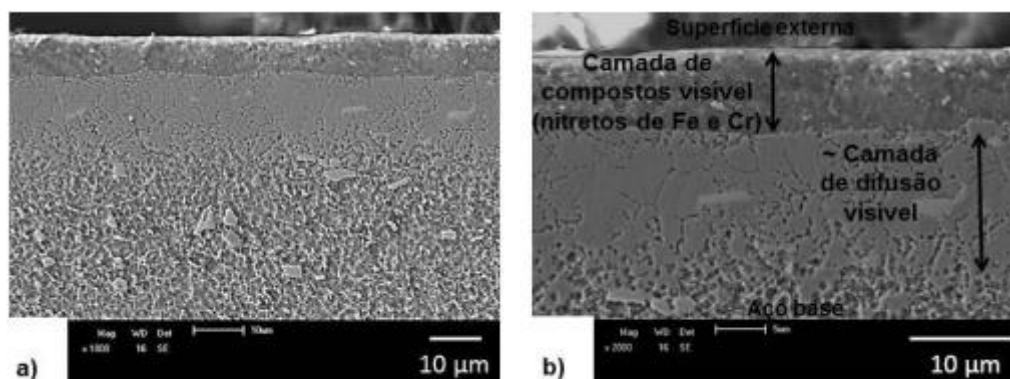


Figura 10: Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitreção em atmosfera 5%N₂ + 75%H₂ + 20%Ar por 8h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x. (SCHMITZ, 2014)

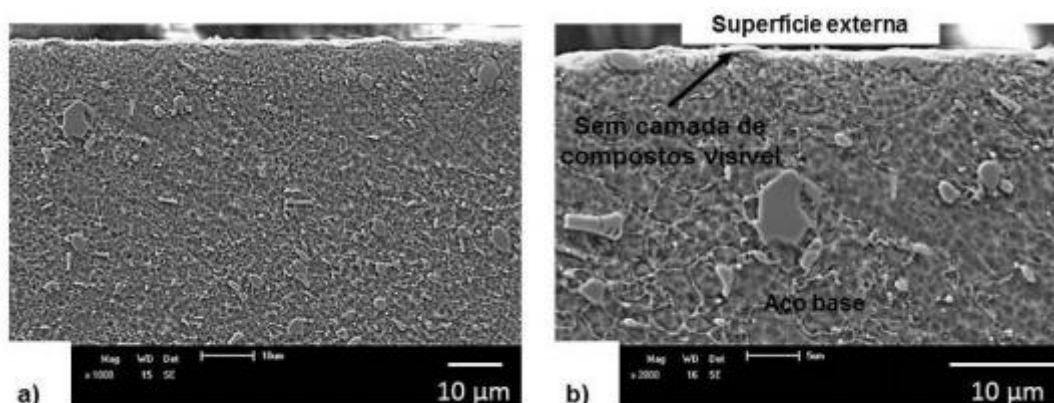


Figura 11: Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitreção em atmosfera 5%N₂ + 75%H₂ + 20%Ar por 4h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x. (SCHMITZ, 2014)

FOSSATI *et al.*, (2006) realizou tratamentos por plasma no aço inoxidável AISI 316L por períodos de 0,5 a 8 horas, à temperatura de 430 °C em atmosfera 80% N₂ + 20% H₂ e pressão de 1000 Pa, utilizando fonte C.C pulsada.

Analisando o DRX, figura 12, das amostras do estudo FOSSATI *et al.*, (2006), adaptado de (FOSSATI *et al.*, 2006) difratograma das amostras de AISI 316L: não tratada; e nitretadas por plasma a 430 °C, por diferentes tempos., para todas as amostras tratadas detectou-se um pico de difração, onde estes estão posicionados em diferentes ângulos de difração, dependendo do tempo de tratamento efetuado; com o incremento do tempo, observa-se a diminuição no ângulo de difração, onde encontra seu valor mais deslocado após o tempo de 3,5 h. Esses picos são atribuídos a fase S, não foi detectado picos de difração para a fase CrN. O deslocamento da posição do pico da Fase - S depende da concentração de nitrogênio, portanto se a concentração de nitrogênio aumenta, o pico da fase S desloca-se para ângulos de difração menores (PICARD, 2001). Para FOSSATI *et al.*, (2006) maiores tempos de nitretação aumenta a concentração de nitrogênio na superfície do AISI 316L tratados

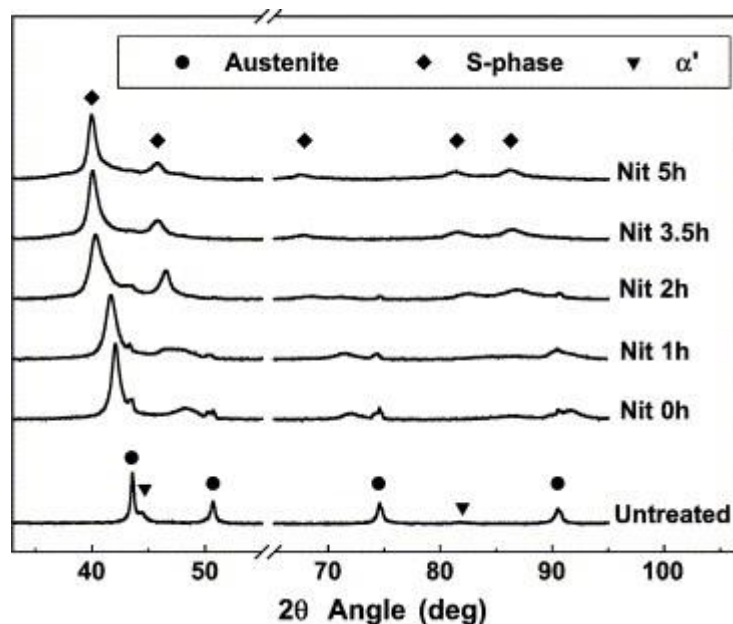


Figura 12: adaptado de (FOSSATI *et al.*, 2006) Difratograma das amostras de AISI 316L: não tratada; e nitretadas por plasma a 430 °C, por diferentes tempos.

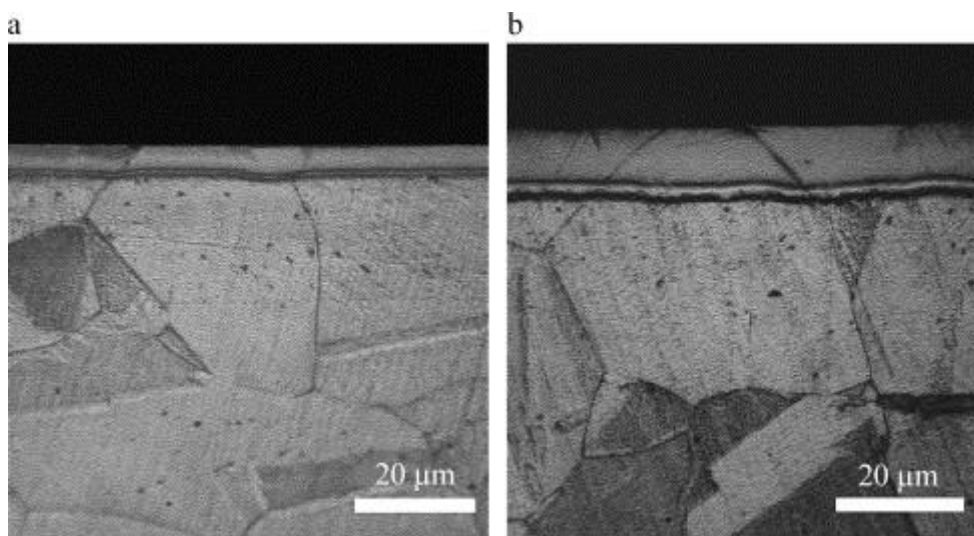


Figura 13: Microestrutura da camada nitretada formada nas amostras do aço austenítico AISI 316L à temperatura de 430 °C por 2 h (a) and 5 h (b). (FOSSATI *et al.*, 2006)

Da Figura 13 observa-se que a camada nitretada aumenta conforme o acréscimo de tempo de tratamento. Para o tempo de 5 h, Figura 14b, a camada nitretada apresentou espessura de aproximadamente 10 µm e para 2 h, Figura 14a espessura de aproximadamente 5 µm (FOSSATI *et al.*, 2006).

Em um estudo realizado por CARDOSO *et al.*, (2015) no aço AISI 420 onde foi realizado limpeza através do processo de sputtering por 0,5h em temperatura de 300°C utilizando uma mistura de gás 90% H_2 + 10%Ar. Para o processo de nitretação foi utilizado uma mistura de 70% N_2 + 20% H_2 + 10% Ar, pressão de 400 Pa e temperatura de 400°C pelo tempo de 2, 4, 6 e 12h. Observou-se o início da sensitização nos contornos de grão para tempo de 4h, sendo intensificado no tempo de 6h. Para o tempo de 12h a sensitização foi generalizada em toda a camada nitretada. Nos tratamentos processados por 2 e 4h, houve acréscimo na dureza superficial. No entanto para longos processamentos, 6 e 12h, foi observado a diminuição da dureza superficial, provavelmente associada a retirada do nitrogênio da solução sólida, devido a precipitação de nitretos cromo.

Para CARDOSO *et al.*, (2015) elevado tempo e temperatura de processamento, promovem alta mobilidade ao cromo e conseqüentemente a formação de nitretos de cromo. Devido a precipitação dos nitretos, observa-se diminuição na dureza superficial em consequência da retirada do nitrogênio da solução sólida.

Em 2006 L. Wang *et al.*, (2006), realizou um estudo a fim de entender a influência do tempo de processamento do tratamento por plasma na formação da camada nitretada do aço AISI 304, onde o tratamento foi conduzido utilizando: amônia na atmosfera; pressão de 100 Pa; temperatura 420 °C; e tempos de 0,5, 2, 12, 22 e 44 h. O estudo mostrou que para o acréscimo de tempos de processamento, obtém-se o crescimento da espessura da camada nitretada e o aumento da microdureza. Análises de DRX mostrou que para todas as amostras tratadas formou-se na superfície do substrato uma camada composta por austenita expandida com uma range de espessura de 2 a 27 μm . A partir da análise realizada no MEV, foi possível identificar a precipitação de nitretos de cromo, pontos escuros representados na Figura 14, para longos tempos de processamento > 12 h. A microdureza aumentou com o tempo de tratamento, porém não houve mudanças significativas em tempos maiores de 7h na temperatura de 420 °C.

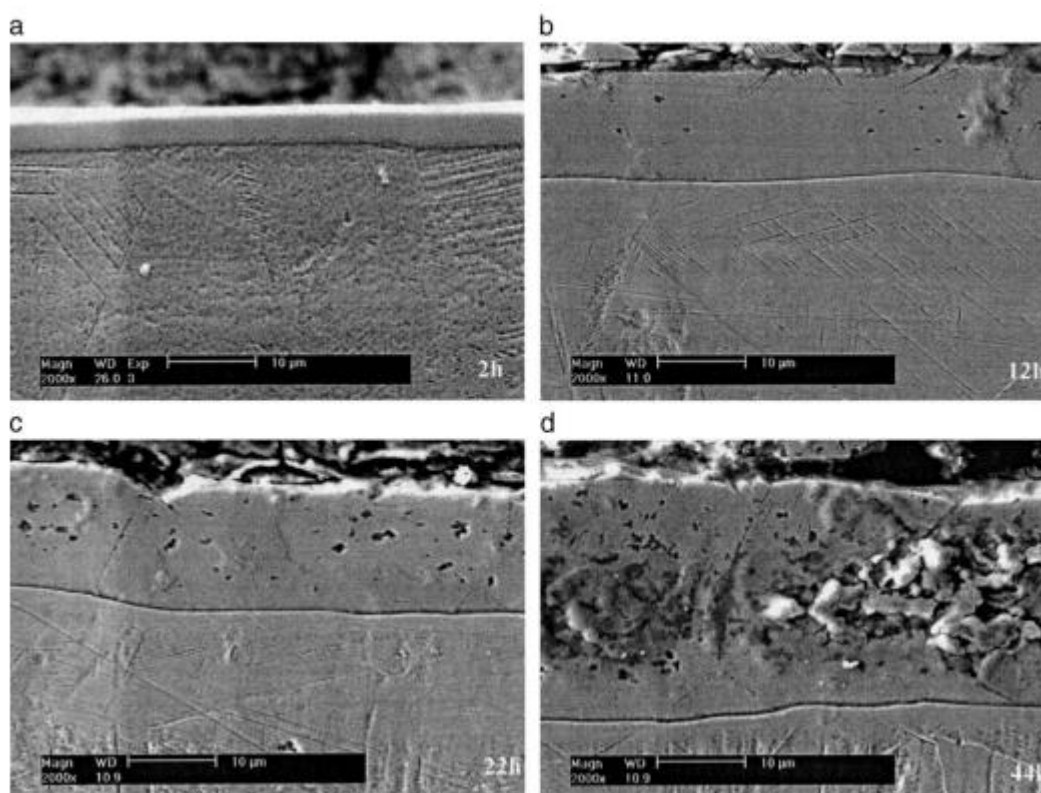


Figura 14: Micrografia da camada nitretada formada pela nitretação do aço austenítico 304 para tempos de processamento variáveis (a) 2 h (b) 12 h (c) 22 h e (d) 44 h, respectivamente.

Conforme já foi mencionado na seção anterior, o tempo possui menor influência do que a temperatura quanto ao crescimento da camada nitretada, sendo que a espessura de camada cresce linearmente com a raiz quadrada do tempo. Isso faz com que este parâmetro tenha influência mais notável no início do tratamento (COHEN *et al.*, 1985). No entanto para longos tempos de tratamento, os efeitos da sensitização podem ser observados (CARDOSO. *et al*, 2015; L. Wang *et al.*, 2006).

3.1.2.3 Influência da Mistura Gasosa

A composição do gás controla a concentração de nitrogênio na superfície da peça nitretada e conseqüentemente o crescimento da camada de austenita expandida γ_N . Quando a quantidade relativa de nitrogênio é aumentada na mistura gasosa leva a obtenção de camadas de compostos de maior espessura (LAWALL *et al.*, 1993), onde está camada obtida através de nitretação com atmosfera de somente nitrogênio é maior do que quando realizado com misturas de N_2 e H_2 (METIN e INAL, 1987). No entanto, o H_2 além de atuar na redução de impurezas na superfície da amostra, também influencia na formação da camada nitretada. A alteração superficial dos aços inoxidáveis geralmente apresenta como problema a formação do óxido (Cr_2O_3) devido a afinidade do Cr, o principal elemento de liga no aço austenítico, com o oxigênio do ar. Tal óxido atua negativamente na difusão do nitrogênio. Para tanto é necessário a presença do hidrogênio na mistura dos gases do plasma para redução dos óxidos superficiais (SCHMITZ 2014).

Em síntese, a influência da mistura gasosa no processo de nitretação, atua no crescimento da espessura de camada e sua microestrutura, sendo favorecida a formação de uma fase ou outra, se tornando a composição da atmosfera o parâmetro de interesse corroborando com EDENHOFER, (1974b); FONTANA, (1991); BORGES *et al.*, (1996). Em contrapartida, segundo SOUZA, R. R. M. *et al.*, (2012) o excesso de nitrogênio molecular na mistura gasosa e altos teores de nitrogênio atômico na austenita expandida (BARANOWSKA, J.; ARNOLD, B., 2006) podem levar à formação de trincas na camada

Uma quantidade de amostras foi tratada à mistura gasosa de 25% N₂ e + 75% de H₂ enquanto um segundo grupo tratado à 20%N₂ + 80%H₂ em um trabalho desenvolvido visando comparação das referidas misturas gasosas por plasma C.C para o aço AISI 316L, mantendo-se fixo os outros parâmetros. O resultado obtido pelos autores foi que para as amostras expostas à atmosfera mais rica em N₂ houve maior tamanho na camada, com espessura ~19µm, enquanto que na atmosfera com menor concentração de N₂, a espessura obtida foi de ~16,5µm (HERAS, E. D. L. *et al.*, 2017). No mesmo trabalho, identificaram formação de CrN, Fe₃N e Fe₄N além da γ_N , No segundo grupo de amostras, foi detectada somente formação de Fe₄N (HERAS, E. D. L. *et al.*, 2017). É observado por (SPHAIR, 2017) que a formação de nitretos, mesmo que à baixa temperatura de nitretação ocorreu devido ao elevado tempo de tratamento adotado neste trabalho comparativo a respeito da mistura gasosa.

3.1.2.4 Influência do Pulso de Gás

As condições de pulso realizada na pesquisa de (SPHAIR, 2017) no aço inoxidável 316L, com temperatura de 400°C, foram de 10%, 20%, 25% e 50% dos períodos de pulso de vinte minutos. O resultado obtido no trabalho mostrou que condições de pulso mais altas (25% e 50% de fluxo de nitrogênio) em relação aos períodos de ciclo apresentaram resultados de crescimento da camada de austenita expandida, espessura de camada e dureza, muito aproximado aos obtidos para tratamentos com fluxo contínuo de nitrogênio. Para condições de menores exposições das amostras ao gás, fez com que diferenças mais significantes fossem visíveis quando comparado com o processo de fluxo contínuo, porém ainda assim houve melhoras nas propriedades mecânicas, se comparado à um material sem tratamento (SPHAIR, 2017). A Figura 15 mostra a microestrutura para as amostras equivalentes às variações no parâmetro.

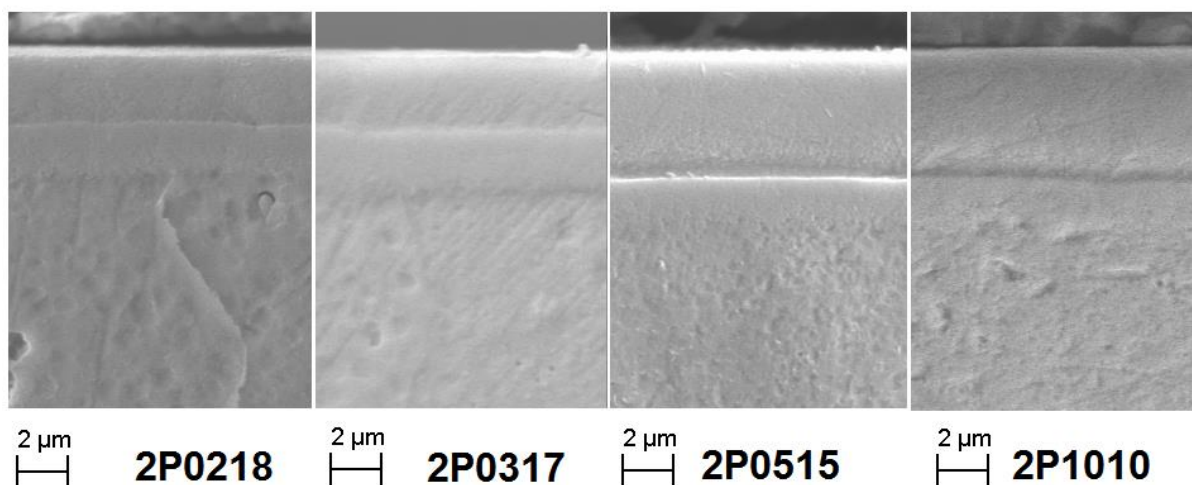


Figura 15: Microestrutura para as amostras respectivas às variações no parâmetro de pulso.

As amostras são denominadas pelo autor conforme em negrito na Figura 15. A representação é de um tratamento de 2 horas para condições variáveis do pulso no fluxo de gás (02/18, 03/17, 05/17 e 10/10). A Figura 15 permite a interpretação de que o aumento do tempo de nitrogênio ligado promoveu o aumento das espessuras de camada obtidas (SPHAIR, 2017).

Esta proporção entre tempo de fluxo de nitrogênio em relação ao período total de pulso é conhecida pelo termo *duty cycle*. Valores baixos de *duty cycle* significam baixas porções do tempo de pulso de nitrogênio em relação ao período total de pulso. Um tratamento com fluxo contínuo de nitrogênio representa valor 100% por referência. Pôde ser concluído para (SPHAIR, 2017) que pulsos mais curtos de nitrogênio renderam em menor taxa de crescimento da camada, contudo para os processos com maiores *duty cycle*, mais precisamente 5/15 e 10/10, apresentam mesma taxa de crescimento da amostra sob tratamento em fluxo contínuo. Em termos de dureza, (SPHAIR, 2017) realça que pulsos de gás muito curtos, resultaram em valores de durezas menores.

3.1.2.5 Difratogramas e Influência da orientação cristalográfica no crescimento de camada

A técnica de difração de raio-X é utilizada para análise quantitativa das fases presentes em um determinado material, para isso utiliza-se cartas de difração de referência. Embora não exista uma carta específica para a austenita expandida, os picos de austenita expandida normalmente aparecem nos difratogramas com um ângulo defasado para a esquerda em relação ao pico de austenita do material não nitretado, portanto faz-se necessário a comparação do difratograma do material sem tratamento e após nitretação, para avaliação do comportamento da austenita expandida.

Em um estudo realizado no aço 316L nitretado por plasma R.F. (13,56 MHz), a 400°C, por diferentes tempos de tratamento. Observa-se da figura 16 que os picos de referência (2 0 0) apresentam maiores deslocamentos que os picos do plano (1 1 1) comparando-se com o material antes do tratamento (STINVILLE, 2010).

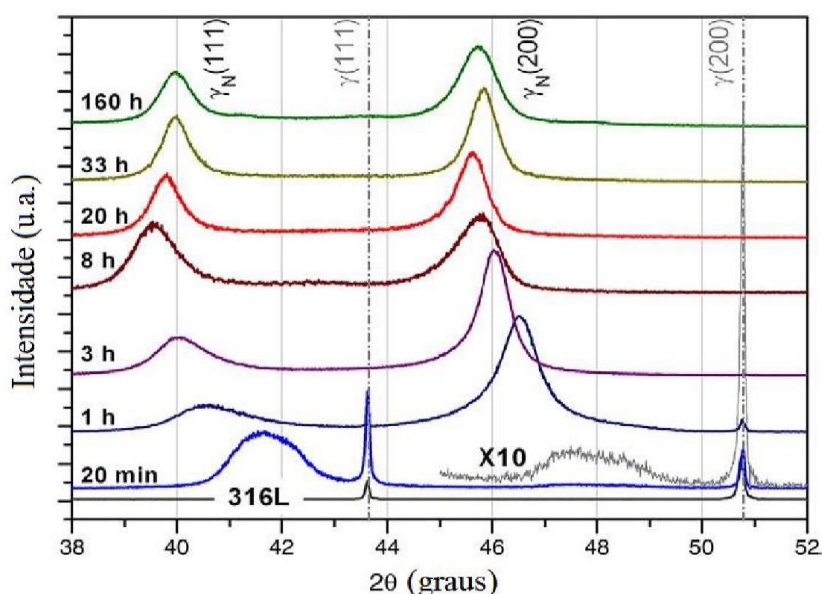


Figura 16: Adaptado de (STINVILLE, 2010) apud SPHAIR, (2017), difratogramas do aço AISI 316L nitretado à 400 °C por diferentes períodos de tempo. A intensidade do pico (2 0 0) referente ao tratamento 20 min foi multiplicada por dez.

Observa-se também que maiores tempos de tratamento apresentam maior deslocamento do pico (1 1 1) da austenita expandida para a esquerda. Para tempos de tratamento superiores a 8h observa-se o efeito contrário, onde o pico (1 1 1) da austenita expandida desloca-se para a direita, fato que ocorre devido a decomposição

da austenita expandida em CrN (nitretos de cromo) α -Fe (ferrita) (STINVILLE, 2010) *apud* (SPHAIR, 2017).

No trabalho de WU et. al., a partir da nitretação gasosa do aço AISI 316L por 80h, à 440°C. Observou-se a variação da espessura da camada ao longo dos diferentes grãos, Figura 17. A partir da utilização da técnica difração de elétrons retroespalhados (EBSD¹), Na Figura 2 b) apresenta-se as orientações cristalográficas dos grãos representados em Figura 2 a). O gráfico apresentado na Figura 2 c) apresenta a concentração de nitrogênio em peso versus a distância a partir da superfície. A direção $\langle 200 \rangle$, equivalente a $\langle 100 \rangle$, apresenta maior concentração de nitrogênio que a direção $\langle 111 \rangle$, evidenciando a influência da orientação cristalográfica no comportamento difusivo. (WU, 2014) *apud* (SPHAIR, 2017)

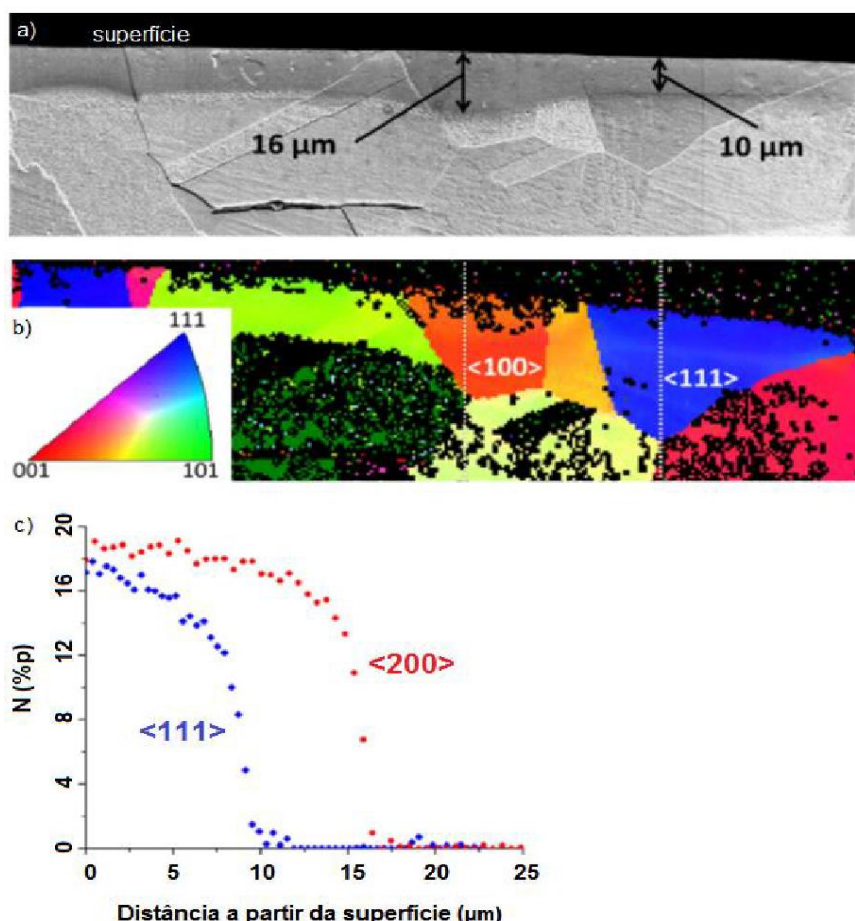


Figura 17: (a) Variações de espessura de camada ao longo de diferentes grãos. (b) Orientação cristalográfica dos grãos mostrados em (a). (c) Concentração de nitrogênio em peso, ao longo da espessura de camada (WU, 2014) *apud* (SPHAIR, 2017).

¹ EBSD - Backscattered Electron Diffraction (Difração de Elétrons Retroespalhados)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos necessários para a execução do estudo são apresentados no fluxograma da Figura 18, maiores detalhamentos sobre os processos serão abordados ao longo desta seção.

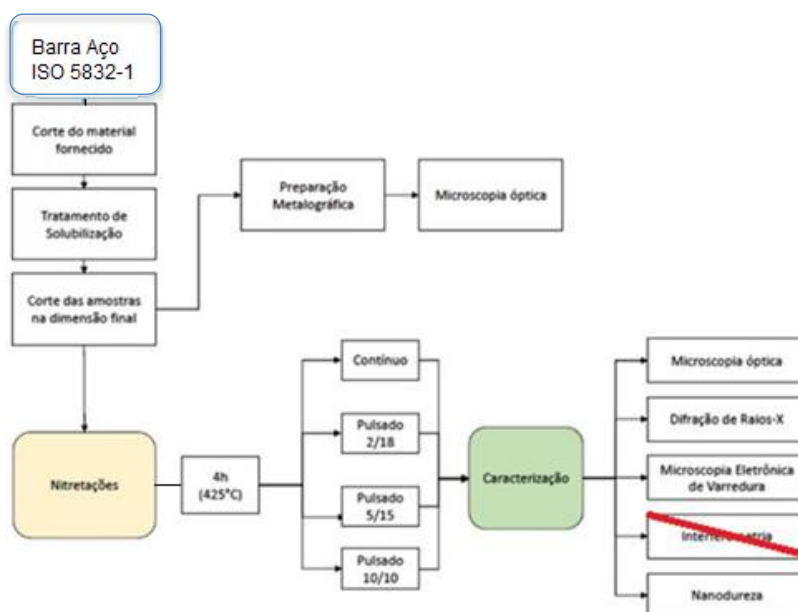


Figura 18: Fluxograma do sequenciamento das etapas práticas do experimento.

4.1 Matéria prima e preparo das amostras

Utilizou-se para o experimento o aço austenítico ISO 5832-1, obtido na forma de barra trefilada de comprimento 1220 mm e diâmetro de 12,7 mm. O material foi adquirido da empresa Villares Metals SA.

A composição química nominal do aço inoxidável ISO 5832-1 está representada na Tabela 1 de acordo com a especificação ABNT NBR ISO 5832-1 padronizada para aços inoxidáveis.

Tabela 1 Representação em percentagem para cada componente químico presente no aço ISO 5832-1, segundo ABNT NBR ISO 5832-1

ISO 5832-1	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
ABNT NBR ISO 5832-1	0,003 máx	1,00 - 2,00	0,025 máx	0,01 máx	1,0 máx	16,00 - 18,00	13,00 - 15,00	2,25 - 3,00	0,5 máx	Balanço

A barra em estado de fornecimento foi seccionada em duas partes para possibilitar tratar o maior comprimento possível num mesmo forno, eliminando assim variações indesejáveis devido ao procedimento de trefilação. O tratamento térmico de solubilização foi realizado para eliminação possíveis tensões residuais provenientes dos trabalhos de conformação a frio. Para tanto, um banho de sal (Cloreto de Bário) Tec 950 foi utilizado para a imersão da amostra sob temperaturas controladas utilizando um termopar no interior do banho de sal. Os parâmetros utilizados foram:

- Temperatura de patamar: 1050°C
- Tempo para atingir a temperatura do patamar: 15 minutos
- Tempo de tratamento: **15** (alcance temperatura de patamar) + **18** minutos (sustentação da temperatura de patamar)
- Resfriamento: Óleo

As amostras foram cortadas com 6,00mm de comprimento e diâmetro de 12,7 mm. Após o procedimento de corte, todas as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico 98 GL por 10 minutos, para remoção de fluidos de corte sobressalentes ao processo.

Em sequência realizou-se o lixamento das faces e das laterais das amostras em Lixadeiras Metalográficas Struers, modelo Knuth Rotor, em granulometrias 200, 320, 400, 600 e 1.200 mesh, respectivamente, a cada mudança de lixa as amostras foram limpas em água corrente. Após o último processo de lixamento as amostras foram limpas em banho de ultrassom utilizando-se dos mesmos parâmetros já citados. A secagem foi feita por convecção forçada, na Drybox-2 da Struers.

Após a secagem, poliu-se manualmente as amostras em uma das faces, utilizando-se solução aquosa de alumina de 1 μm , na politriz APL-4 da Arotec. Após essa etapa as amostras foram limpas em banho de ultrassom utilizando os mesmos parâmetros já citados e secadas na Drybox-2 da Struers por convecção forçada. As amostras foram separadas em sacos plásticos com fecho hermético e armazenadas em estufa de vidro até a realização do processo de nitretação.

4.2 Nitretação das amostras

As nitretações foram realizadas utilizando um Reator pertencente ao LabPlasma (UTFPR) que possui câmara de vácuo \varnothing 300 mm x 300 mm, fonte de corrente contínua de onda quadrada com controle PWM (*pulse width modulation*), modelo SDSPUL.

Para o experimento, utilizou-se de pulso intermitente de nitrogênio (ligado/desligado), objeto de interesse para a pesquisa. Os demais parâmetros apresentados na Tabela 2 foram mantidos constantes. Utilizou-se 425 °C como temperatura para todas as nitretações realizadas, onde a variação não ultrapassou 5°C para mais e para menos. O controle da temperatura foi realizado a partir de ajuste no t_{on} (tempo ligado da corrente).

Tabela 2 : Parâmetros adotados para os procedimentos de nitretação a plasma..

Parâmetros adotados para as Nitretações	
Temperatura	425 ± 5°C
Fonte	C.C. Pulsada
t_{on}	50 ± 10 µs
t_{off}	200 µs
T_{ap}	500V
Tempo de tratamento	4h, contínuo
Tempo de pulsos N₂	pulsos 2 min / 18 min pulsos 5 min / 15 min pulsos 10 min / 10 min
Mistura gasosa Tratamentos contínuos Tratamentos pulsados	25% N ₂ + 25% H ₂ + 50 % Ar Fluxo gasoso total: 200 cm ³ /min N ₂ ligado: Fluxo gasoso total: 200 cm ³ /min N ₂ desligado: Fluxo gasoso total: 150 cm ³ /min (33,33% H ₂ + 66,67% Ar)
Pressão Tratamentos contínuos ou pulso ligado Tratamentos pulsados, pulso desligado	4,0 Torr (540 Pa) 3,5 Torr

Para cada tratamento executado foi criado uma sigla de identificação, EF para estado de fornecimento, para os demais tratamentos utilizou-se um número inteiro para o tempo de tratamento, uma letra indicando tratamento contínuo ou pulsado (P) e as condições de pulso em minutos (tempo ligado / tempo desligado).

As condições de pulso são geralmente representadas conforme o exemplo abaixo: *Pulsos 2 min / 18 min*. Este parâmetro de pulso 2 min / 18 min controlará o gás N₂ com fluxo ligado durante 2 minutos seguido por 18 minutos com fluxo de gás N₂ desligado.

Tabela 3 Legenda amostras nitretadas neste trabalho

Legenda	Tempo de Tratamento (h)	Tempo de pulso de N2 ligado (min)	Tempo de pulso de N2 desligado (min)
EF	-	-	-
4C	4	-	-
4P0218	4	2	18
4P0515	4	5	15
4P1010	4	10	10

A Figura 19 ilustra a representação esquemática do reator bem como de equipamentos e acessório necessários para a realização da nitretação a plasma.

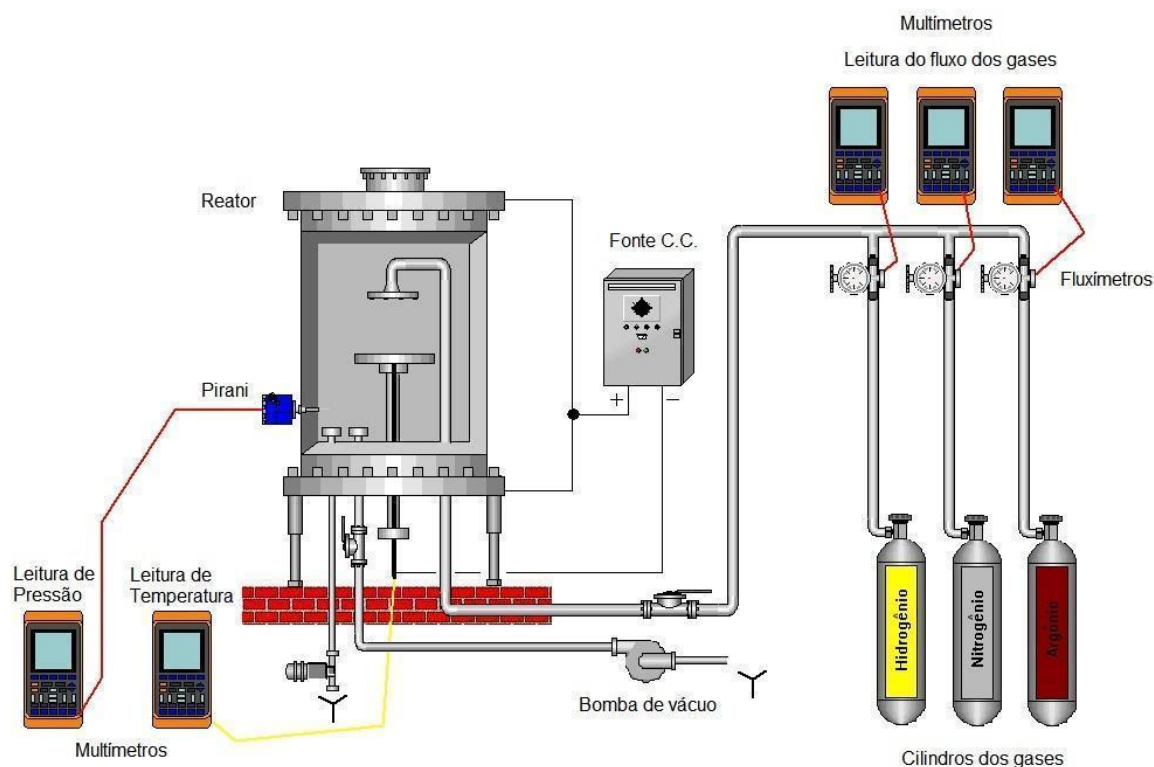


Figura 19: Representação do sistema do reator. (SHAIR, 2017)

Na Figura 20 observa-se os processos empregados na nitretação das amostras. Onde o primeiro estágio consiste na limpeza do reator e na manutenção do vácuo, utilizando-se para isso uma bomba de vácuo. Deve-se atingir uma pressão de

0,01 Torr (1,33 Pa), utilizando-se para isso três fluxos de 500 cm³/min de hidrogênio molecular gasoso de um minuto ligado e um minuto desligado, em seguida mais três fluxos de 500 cm³/min de Argônio molecular gasoso também sendo um minuto ligado e um minuto desligado. Esse processo deve ser realizado para garantir a limpeza do reator.

O segundo e o terceiro estágio consiste na limpeza por plasma e no aquecimento do reator, utilizando-se de um fluxo de 100 cm³/min de H₂ + 100 cm³/min de Ar, tensão de 500 V e 3 Torr. Para o aquecimento do reator variou-se progressivamente o valor de t_{on} até atingir a temperatura de 300 °C.

O quarto estágio começa quando o reator 300°C, essa temperatura é mantida por 20 minutos, utilizando-se da mesma mistura gasosa do estágio dois. Nesse estágio executa-se a limpeza pelo processo de *sputtering*. Ao final desse processo, continua-se o aumento gradativo do t_{on} até atingir a temperatura de tratamento de 425°C. Com a temperatura estabilizada inicia-se o fluxo de N₂ e a mistura gasosa é ajustada para 25% N₂ + 25% H₂ + 50 % Ar. Os demais parâmetros utilizados durante o tratamento estão descritos na Tabela 2.

Após o tempo de nitretação, desliga-se o fluxo dos gases e a fonte, mantendo somente a bomba de vácuo ligada. A temperatura do reator deve atingir aproximadamente 60 °C para que seja possível a quebra do vácuo e a retirada das amostras. As amostras nitretadas foram identificadas conforme siglas da Tabela 3, foram tratadas 3 amostras por vezes para posterior envio aos laboratórios responsáveis pelas caracterizações das amostras.

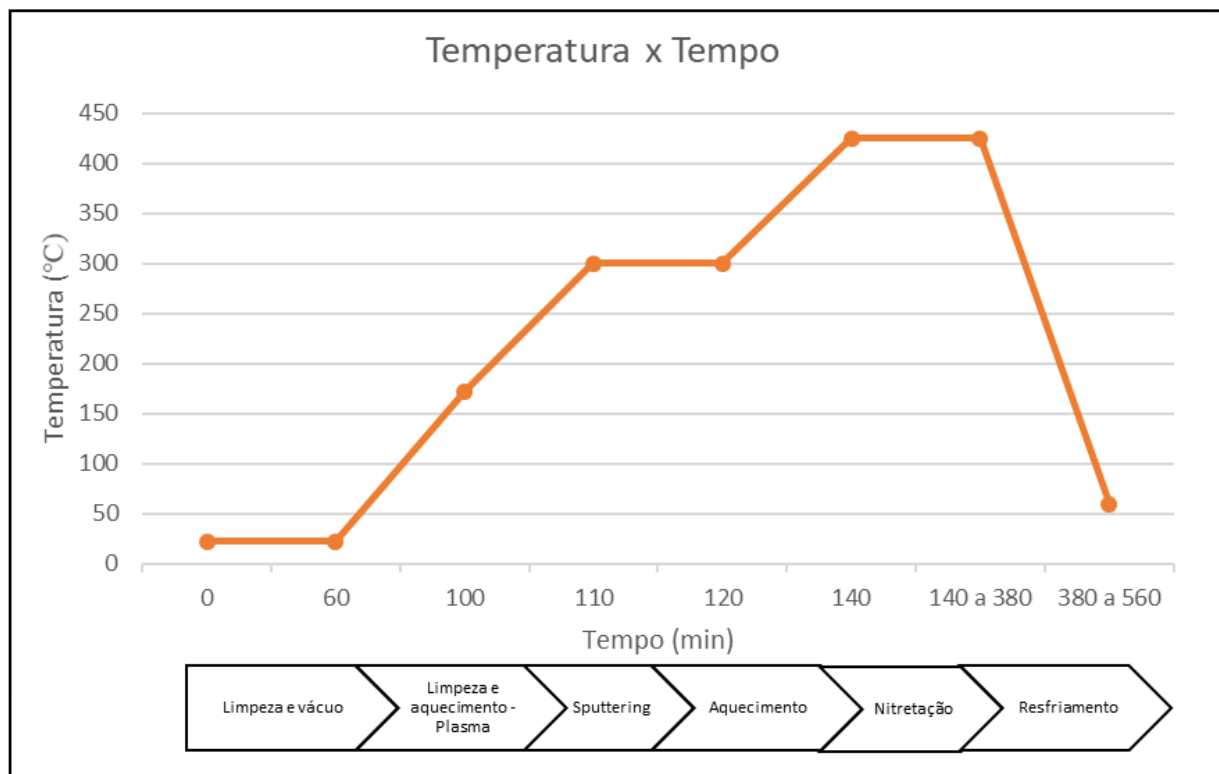


Figura 20: Etapas do processo de nitretação.

4.3 Técnicas de Caracterização

Para a caracterização das amostras foram realizadas as seguintes análises; microscopia óptica para medição da espessura da camada, difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), EDS e ensaio de nanodureza para avaliação da dureza superficial.

Para as análises de difração de raio x e nanodureza, não foi necessário a preparação das amostras. Já para as análises assistidas pelo MEV e microscopia óptica se fez necessário o corte transversal das amostras utilizando a IsoMet 4000 da Buehler, com avanço automático de 2 mm/min e velocidade de corte de 2.800 rpm. Foi utilizado o disco de corte 114207-010, da mesma marca.

As amostras foram embrulhadas em folha de cobre de espessura de 0,06mm, com o intuito de proteger a superfície da amostra contra abaulamentos devido a preparação metalográfica.

O embutimento das amostras, foi feito com o equipamento Predopress, da Struers. Nesta etapa foi utilizada baquelite de alta dureza para retenção de borda. Em seguida, fez-se o lixamento, polimento e a limpeza das amostras, conforme procedimentos já descritos na Seção 4.1.

4.3.1 Difração de Raio-X

O difratograma é uma técnica de difração de raio X utilizada para detectar as fases presentes em um material. A análise é feita utilizando-se de cartas de difração de referência, que são publicada pelo ICDD e podem ser encontradas em uma coleção de padrões de difração de raios X chamado PDF® (SPHAIR, 2017).

As fases presentes serão avaliadas comparando-se com a difratometria do estado de fornecimento. O difratômetro utilizado foi o Shimadzu XRD-7000 X-Ray Diffractometer, da UTFPR equipado com tubo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A tensão utilizada foi de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e a faixa de 2θ varrida será entre 30 e 90° .

A fim de obter resultados quantitativas para a concentração de nitrogênio na austenita expandida utilizou-se de cálculos matemáticos baseando-se na variação do parâmetro de reticulado resultante da formação da fase γ_N austenita expandida obtido pelo deslocamento do pico (111) austenita ($2\theta = 43,8$). Calculou-se a concentração de nitrogênio usando a equação de Picard (PICARD S, 2001):

$$a_N = a_{\gamma} + \alpha CN \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

a_{γ_N} = parâmetro de reticulado original da austenita expandida [\AA];

a_{γ} = parâmetro de reticulado da austenita [\AA];

α = constante de Vegard (valor considerado $0,0078 \text{ [\AA / at. \%N]}$);

CN = concentração de nitrogênio [at. %].

Os parâmetros do reticulado (a) pode ser calculado a partir da distância interplanar (d_{hkl}) referente a cada pico do difratograma. Para o sistema cúbico utiliza-se:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Equação 4.2}$$

Para determinação da expansão do reticulado utilizou-se da equação apresentada abaixo:

$$\Delta a/a = (a_{yn} - a_y) / a_y \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

$\Delta a/a$ - Expansão do reticulado

a_{yn} - Parâmetro de rede da austenita expandida ao nitrogênio

a_y - Parâmetro de rede da austenita (EF)

4.3.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras destinadas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram submetidas a ataque químico utilizando-se o reagente Marble (4g CuSO₄ + 20ml HCl + 20ml H₂O (ASM, 2004) por 35s. Seguidas por processo de limpeza em banho de ultrassom por dez minutos, utilizando-se álcool etílico 98GL, seguido por secagem em convecção forçada utilizando-se a Drybox-2 da Struers.

As amostras foram analisadas utilizando-se o MEV da empresa privada Robert Bosch Ltda modelo Quanta 200 da Thermo Fisher.

Avaliou-se duas amostras por ciclo de nitretação, sendo uma a seção transversal e a outra o topo da amostra. A técnica de EDS foi aplicada no topo das amostras, próximo à camada de compósitos formadas. Os resultados serão discutidos na seção 5.2 deste trabalho.

4.3.3 Análise por Microscopia Ótica

Para a medição das camadas γ_c e γ_n formadas utilizou-se de um microscópio óptico modelo Olympus BX1M com ampliação de 1.000 vezes e ferramentas do software AnalySIS. Para determinação da espessura de camada, mediu-se a área da camada formada em três pontos distintos da amostra, direita; centro; esquerda, e dividiu-se pela largura da amostra.

A técnica de medição adotada visa abranger possíveis variações da camada ao longo da amostra, este procedimento pode ser realizado medindo lugares distintos da camada e obtendo a média destas medições ou então pelo método da área, acompanhando-se todo o perfil da camada com uma linha obtendo também um valor relativamente acurado. Mediu-se também, da mesma forma, a espessura da camada γ_n . Para determinar a espessura da camada γ_c subtraiu-se o resultado da camada total e o da camada γ_n . Os resultados apresentados neste trabalho, Tabela 1 na seção 5.1, são a média dos valores medidos em cada ponto das amostras.

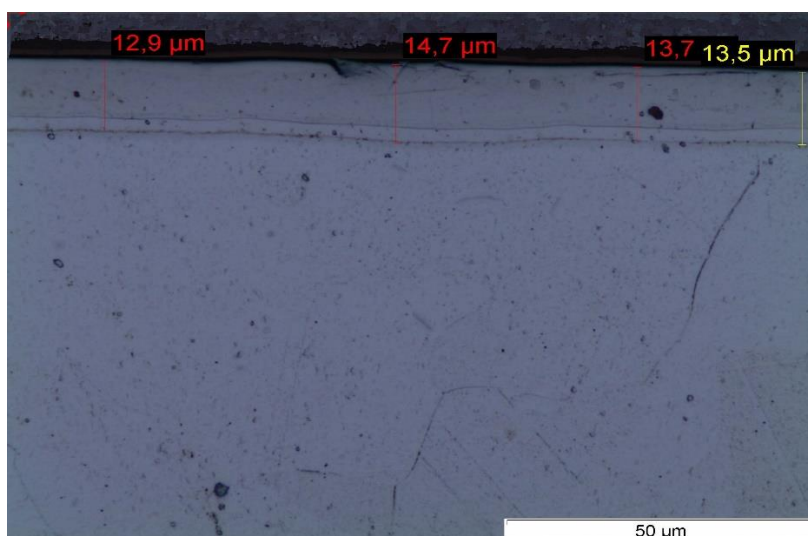


Figura 21: Medições da espessura de camada através da média de 4 pontos (método 1).

A figura 21 ilustra os pontos medidos onde notou-se maiores variações das espessuras da camada (método 1).

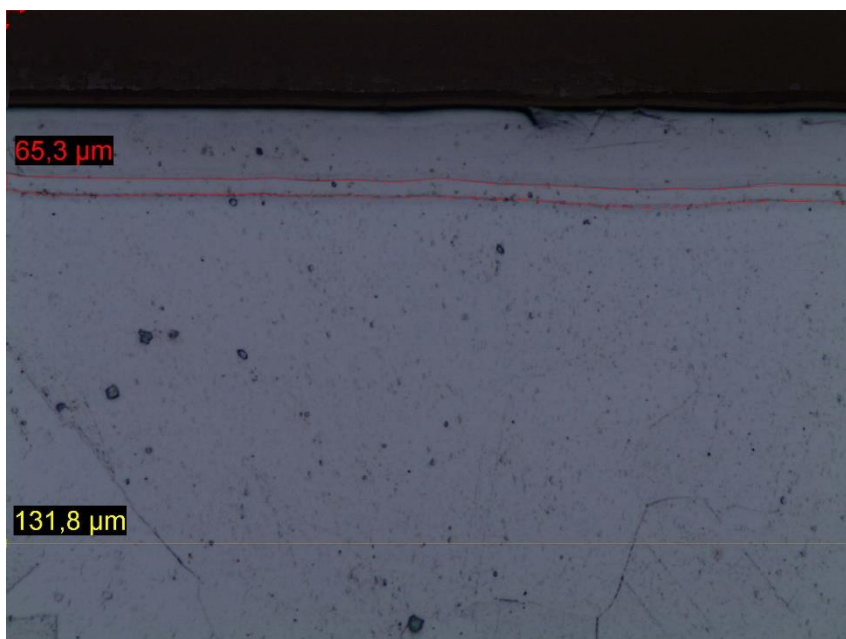


Figura 22: Medições da espessura de camada através da área (método 2).

A figura 22 demonstra o segundo método de medição de camada, através da área. A área realçada em vermelho segue o perfil da camada interna.

4.3.4 Nanodureza

A técnica para avaliação da nanodureza foi realizada na Universidade Federal do Paraná com o auxílio do equipamento de medição da marca Zwick Roell, modelo ZHN. O procedimento consiste basicamente em aplicar cargas na superfície de estudo com indentador para determinar propriedades como dureza (GPa) e o módulo de Young (GPa) que podem estar em função da penetração (μm) ou Força (N). Esta tecnologia dispensa a necessidade de visualizar e medir o tamanho da indentação, além de revelar o módulo de elasticidade baseado na curva carga-descarga (ANTUNES, 2006).

O ensaio foi executado seguindo método QCSM (Medição de Rigidez Quasi Contínua), onde um penetrador de diamante é utilizado no contato, e o carregamento aplicado pela máquina é interrompido durante um intervalo de tempo. A voltagem para o elemento piezoelétrico é sobreposta com oscilações senoidais permitindo resultados que estarão em função da penetração (RODRIGUES, 2016).

Com uma carga máxima de 100 mN, as indentações foram aplicados numa matriz de 5x5 resultando em 25 medições. Como boa prática, evitou-se pontos nos contornos de grão.

A figura 24 abaixo ilustra a matriz das indentações aplicado na Amostra 4P0218.

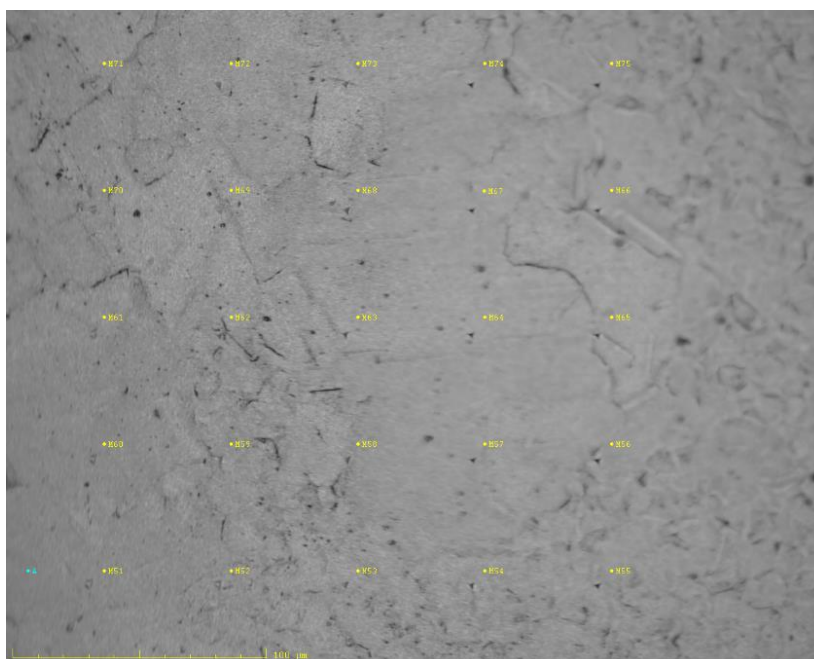


Figura 23: As 25 indentações (Matriz 5x5) durante ensaio de Nanodureza.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos e análises, conforme técnicas citadas na seção anterior.

5.1 Espessura das camadas nitretadas

Utilizando-se da técnica de microscopia eletrônica de varredura, observou-se a formação de dupla camada para todas as condições de fluxo empregadas. A formação de dupla camada em nitretações por plasma realizados à baixas temperaturas foi estudada por diversos autores, (CHRISTIANSEN, 2005); (WILLIAMSON, 1998); (BORGIOLI, 2011); (CHRISTIANSEN, 2008); (CZERWIEC, 2000), onde reportou-se que a camada externa seria formada por maiores concentrações de nitrogênio (γ_n) em relação a camada interna, com maiores concentrações de carbono (γ_c).

Para compreender a influência do fluxo de nitrogênio sobre o crescimento da camada, serão comparadas as espessuras referentes aos tratamentos contínuo e pulsado 10/10, 5/15 e 2/18, representados nas figuras 24 a 27, respectivamente. Considerando que as demais características são constantes para as amostras ao longo do tratamento, pressupõe-se que as diferenças nas espessuras das camadas, deve-se exclusivamente às condições de pulso aplicado.

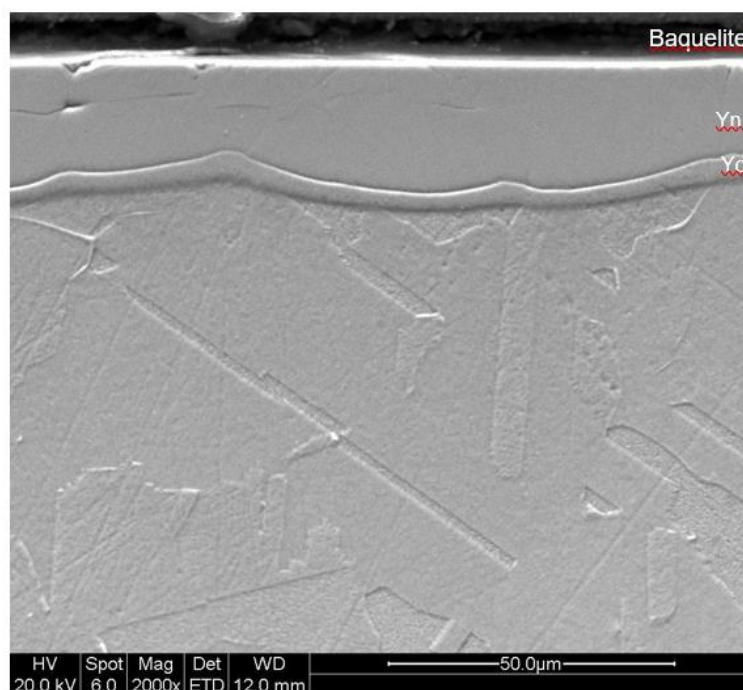


Figura 24: Microestrutura da amostra 4C obtida por MEV, após ataque químico com Marble.

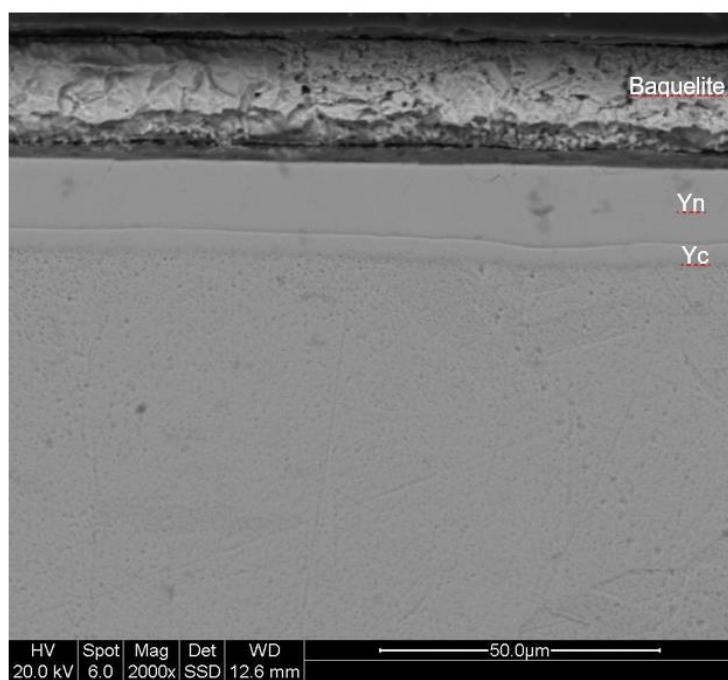


Figura 25: Microestrutura da amostra 4P1010 obtida por MEV, após ataque químico com Marble.

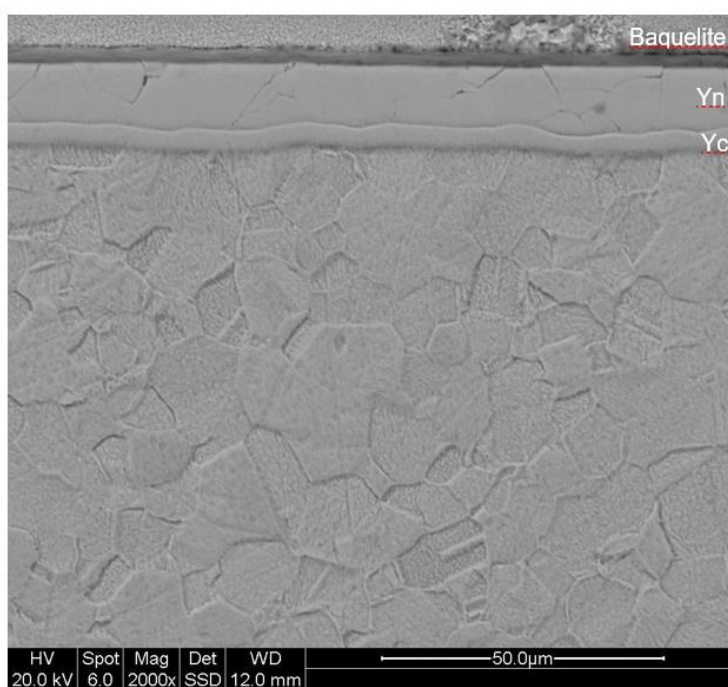


Figura 26: Microestrutura da amostra 4P0510 obtida por MEV, após ataque químico com Marble.

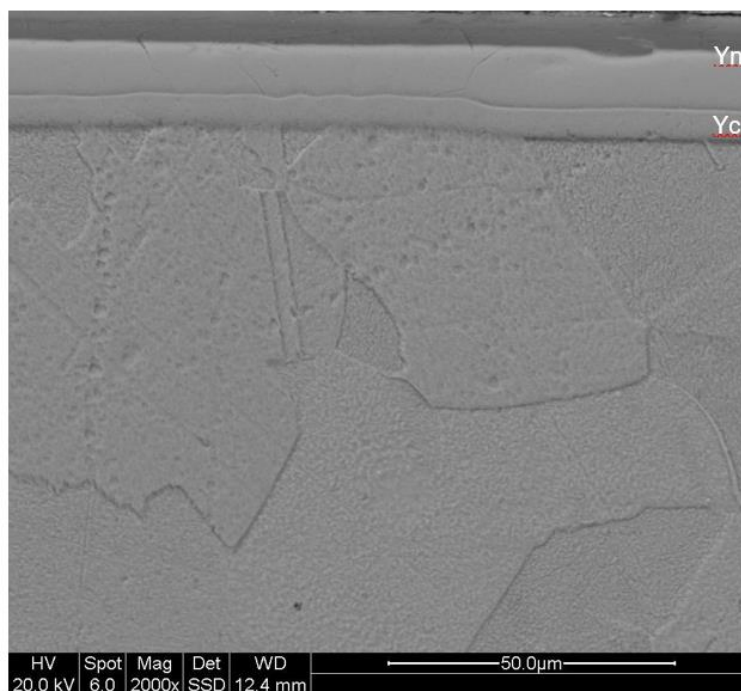


Figura 27: Microestrutura da amostra 4P0218 obtida por MEV, após ataque químico com Marble.

Nas micrografias acima, observa-se duplas camadas para todas as condições de tratamento, onde a amostra que foi exposta ao maior fluxo de nitrogênio foi a que obteve maior espessura da camada nitretada, amostra de fluxo contínuo. Nas demais amostras o pulso de nitrogênio resultou em camadas com espessuras iguais, considerando a alta incerteza de medição que os resultados apresentaram, tabela 4.

Tabela 4 Espessuras de camada das amostras nitretadas por 4h à diferentes pulsos de nitrogênio; Trabalho de referência para comparação Nitretação das amostras à 400°C nitretadas por 4 horas, com diferentes pulsos de nitrogênio.

Amostra	Espessura da Camada externa γ_n (μm)	Espessura da Camada interna γ_c (μm)	Espessura Total da camada (μm)	Camada Externa/Camada total (%)
4C	11,1 \pm 1,7	1,8 \pm 0,4	12,9 \pm 1,7	86,0
4P1010	7,3 \pm 0,1	2,0 \pm 0,1	9,3 \pm 0,1	78,5
4P0515	6,3 \pm 0,5	2,0 \pm 0,2	8,3 \pm 0,5	75,9
4P0218	5,9 \pm 0,3	2,9 \pm 0,2	8,8 \pm 0,2	67,0
Trabalho de referência para comparação SPHAIR, (2017)				
4C	6,2	1,9	8,0 \pm 0,7	77,5
4P1010	5,9	2,1	8,0 \pm 0,5	73,8

Da Tabela 4 observa-se que para as amostras de fluxo das condições 4P0515 e 4P0218 obteve-se espessuras semelhantes da camada total. Observa-se que a espessura da camada γ_c é pouco alterada nas diferentes condições de tratamento, pressupõe-se que esse comportamento deve-se estar associado a formação de CN, o qual é bombeado pelo sistema de vácuo, ou a diminuição da concentração de carbono nas paredes do reator. Segundo CZERWIEC (2006) o carbono proveniente das paredes do reator difunde na superfície do material formando a camada γ_c . No estudo o autor propõe que a camada γ_c se forma na fase de limpeza realizada in situ com plasma de argônio. Considerando o exposto por Czerwiec, a diminuição da taxa de crescimento da camada γ_c deve estar associado principalmente a diminuição da concentração de carbono dentro do reator.

No trabalho de SPHAIR, (2017), a autora realizou nitretação por plasmas no aço 316L e sob parâmetros e condições semelhantes às apresentadas neste trabalho, no entanto, utilizou-se como temperatura de tratamento 400 °C. Os resultados para espessura de camada encontrados pela autora, conforme relatado na Tabela 4, para a amostra 4P1010 e 4C foram de 8 μm para ambas as condições, sendo que a amostra de fluxo contínuo apresentou espessura da camada γ_n de 6,2 μm , enquanto a amostra 4P1010 obteve uma espessura de 5,9 μm . No trabalho de SPHAIR, (2017)

as condições de fluxo contínuo e pulsado 10/10 apresentaram crescimento de camada semelhantes, em contrapartida, neste trabalho houve grande diferença entre o crescimento de camada dessas mesmas condições, onde o fluxo contínuo apresentou um crescimento 32% maior que se comparado ao fluxo 10/10.

Segundo um estudo realizado por (BORGIOLO, 2005) no aço AISI 316L, mostrou que a temperatura de 430°C promove maior expansão do reticulado e conseqüentemente maior saturação do nitrogênio na austenita, se comparada a amostra tratada à temperatura de 400°C. A diferença nas temperaturas de tratamento entre o estudo realizado por Sphair e este estudo explicam as diferenças encontradas entre as espessuras das camadas encontradas, já que os demais parâmetros foram mantidos constantes.

Para avaliar os efeitos dos tempos de pulso com relação ao crescimento de camada no aço 316L SPHAIR, (2017) comparou diferentes pulsos de nitrogênios, para tratamentos com duração de 2 horas, temperatura 400°C e demais parâmetros são semelhantes ao utilizado neste estudo. Sendo as condições de pulso utilizadas pela autora 02/18, 03/17, 05/15 e 10/10.

O estudo mostrou formação de dupla camada para todas as condições, onde os tratamentos com pulso de nitrogênio ligado para 2 e 3 minutos resultaram em camadas mais finas e já os tratamentos de 5 e de 10 minutos apresentaram praticamente a mesma espessura de camada, considerando-se o intervalo da incerteza de medição. Ao comparar os resultados obtidos neste estudo, com os resultados encontrados por SPHAIR, (2017), pode-se concluir que o tempo de nitrogênio ligado apresenta influência no crescimento da camada nitretada, no entanto o fator tempo e temperatura de tratamento apresentam maior relevância na taxa de crescimento da camada nitretada.

5.2 Microestrutura

Nessa seção será discutido a microestrutura das amostras nitretadas, utilizando-se das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e a técnica de EDS para avaliação da composição química nos contornos de grão como também em pontos específicos das amostras.

Conforme anteriormente discutido, tratamentos de nitretação a plasma realizados à elevadas temperaturas podem ocasionar na sensibilização da camada

nitretada, sendo esta a precipitação de nitreto de cromo nos contornos de grão. Segundo trabalhos publicados em 1993, a espessura da camada nitretada é diretamente proporcional à temperatura e a raiz quadrada do tempo de tratamento (REMBGES, 1993; LAWALL *et al.*,1993). Os resultados apresentados na seção anterior condizem com o relatado na literatura, onde o tempo e a temperatura de tratamento mostraram maior relevância no crescimento da camada nitretada.

A Figura 28 apresenta a microestrutura da amostra tratada com fluxo contínuo de nitrogênio, onde pode-se observar claramente a separação entre camada externa e camada interna, como também contornos de grãos e maclas. Observa-se também diferentes espessuras de camada ao longo dos grãos, sendo esse comportamento também detectado nas demais amostras estudadas.

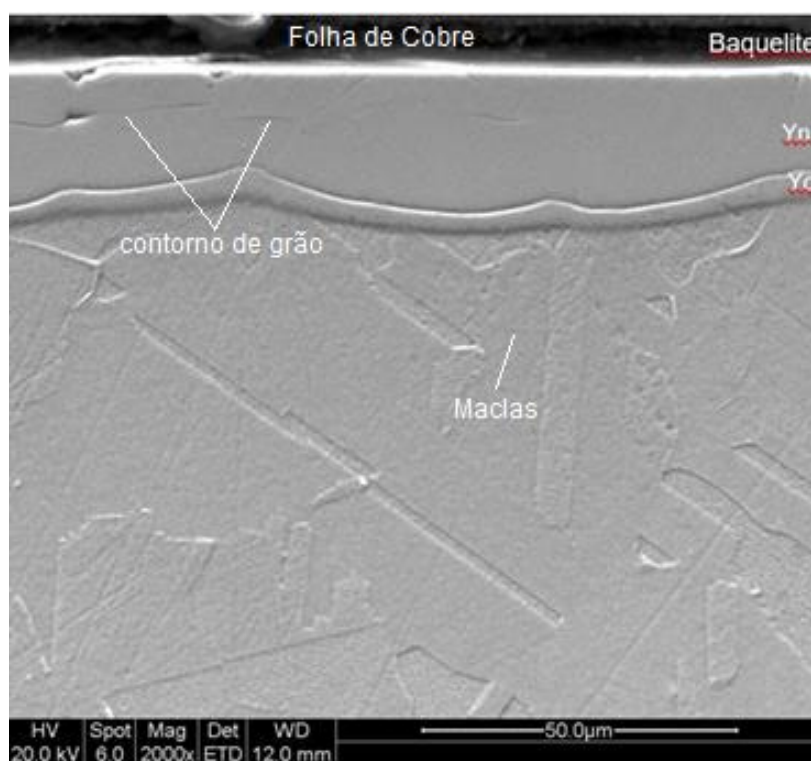


Figura 28: Microestrutura da amostra 4C, mostrando regiões com diferente espessura de camada, maclas e contornos de grãos.

No estudo de SPHAIR, (2017) tanto para os tratamentos contínuos quanto pulsados, verificou-se a variação de espessura da camada nitretada ao longo de diferentes grãos. Conforme citado na seção 3.2.2.5 esse comportamento caracteriza-se devido os diferentes comportamentos difusivos de acordo com as orientações cristalográficas (WU, 2014).

Observa-se que a camada externa apresenta maior teor de nitrogênio [%] e já a camada interna apresenta maior teor de carbono [%]. De acordo com os resultados obtidos por Czerwiec (2006), a camada γ_c se forma na fase de limpeza realizada in situ com plasma de argônio, durante a formação da camada interna não há nitrogênio na atmosfera do reator, devido a isso a camada γ_c não apresenta concentração [%] significativa de nitrogênio. Diversos autores encontraram camadas duplas com as mesmas características. Uma camada externa expandida em nitrogênio (γ_n) e uma camada interna expandida em carbono (γ_c) (CHRISTIANSEN, 2005); (WILLIAMSON, 1998); (BORGIOLO, 2011); (CHRISTIANSEN, 2008); (CZERWIEC, 2000); (SPHAIR, 2017). Para a amostra nitretada com fluxo contínuo de nitrogênio, observou-se a formação de uma superfície granulada, essa característica também foi observada na amostra 4P1010, sendo essas as amostras com maiores tempos de exposição ao fluxo de nitrogênio ligado. Já as amostras que foram expostas ao menor fluxo de nitrogênio durante o tempo de tratamento, não apresentaram a formação dessa granulação no topo, conforme pode ser observado na Figura 29 a 32.

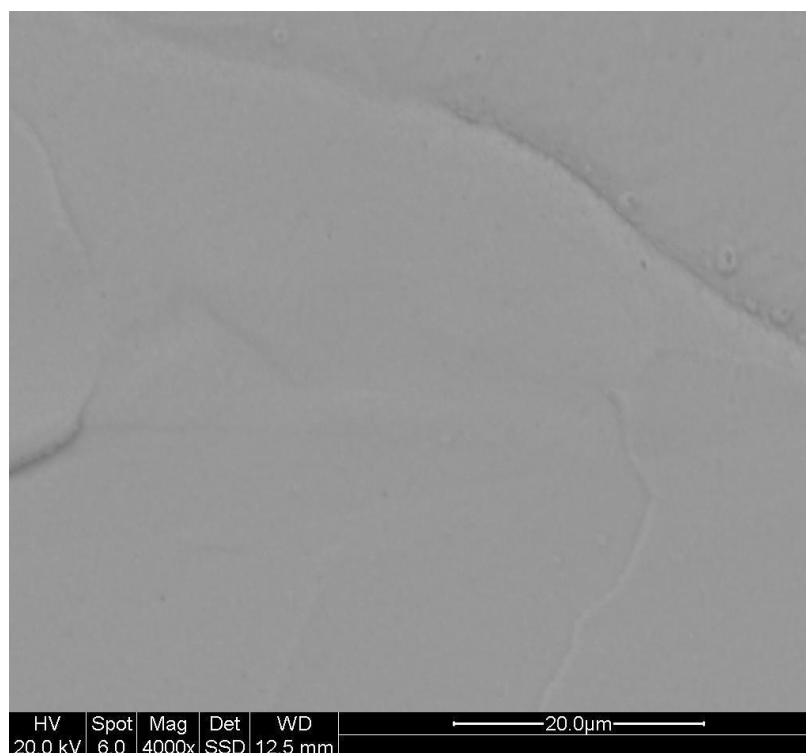


Figura 29: Micrografia de topo amostra 4P0218.

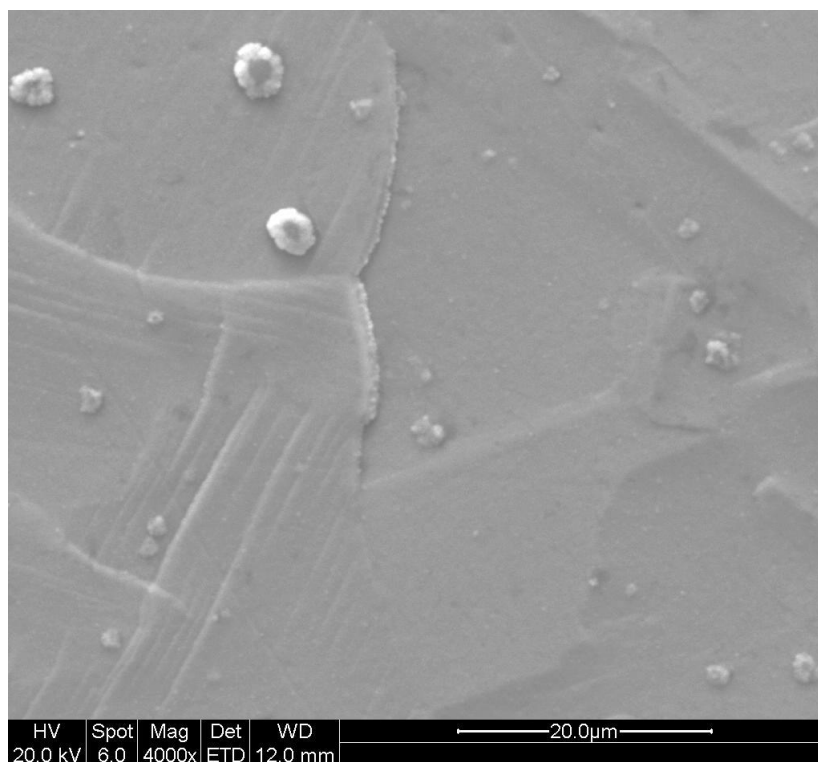


Figura 30: Micrografia de topo amostra 4P0515

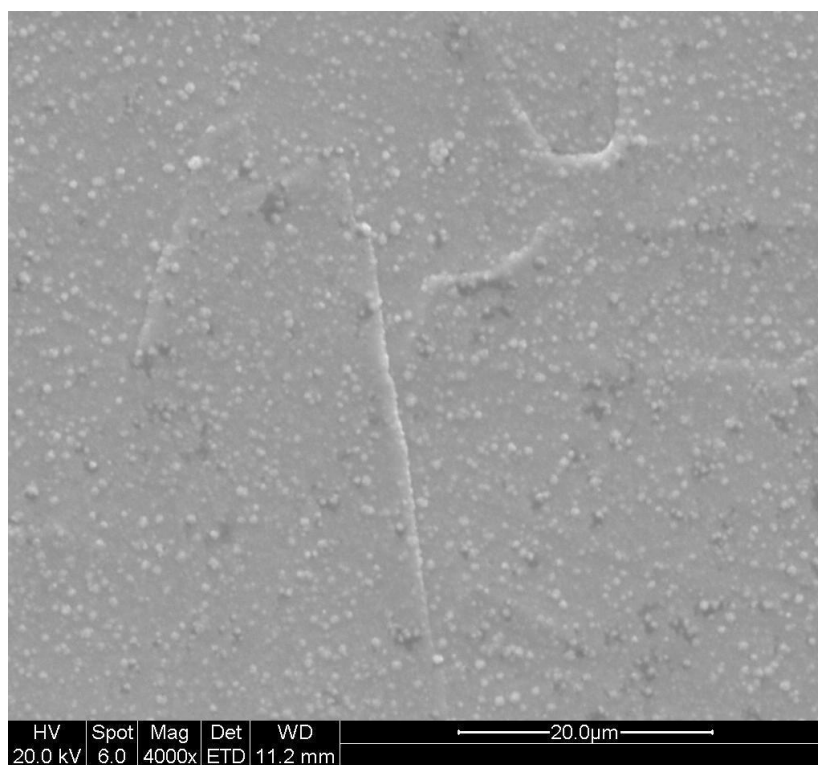


Figura 31: Micrografia de topo amostra 4P1010.

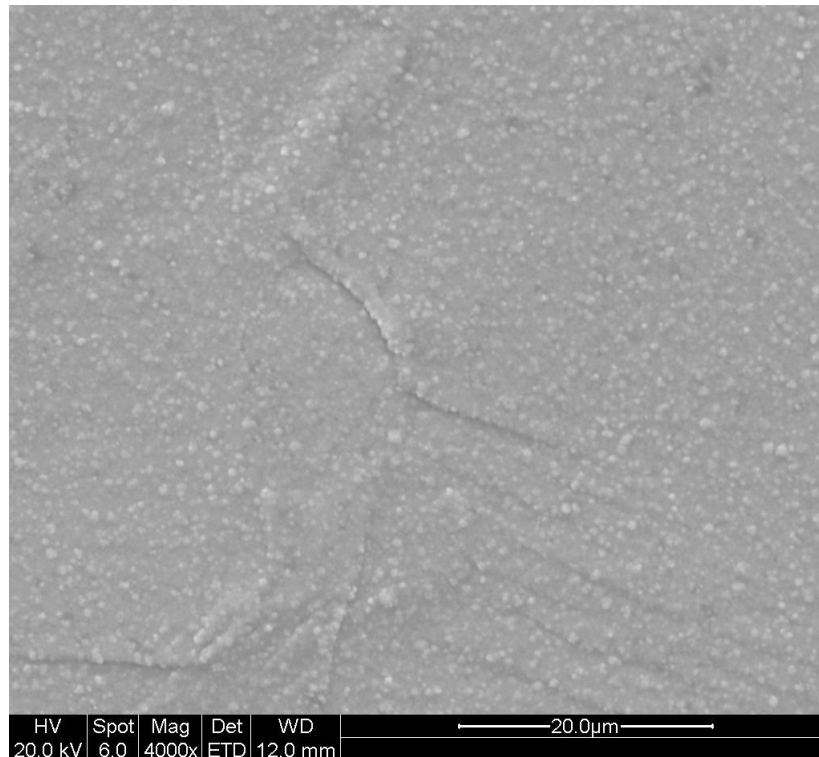


Figura 32: Micrografia de topo amostra 4C.

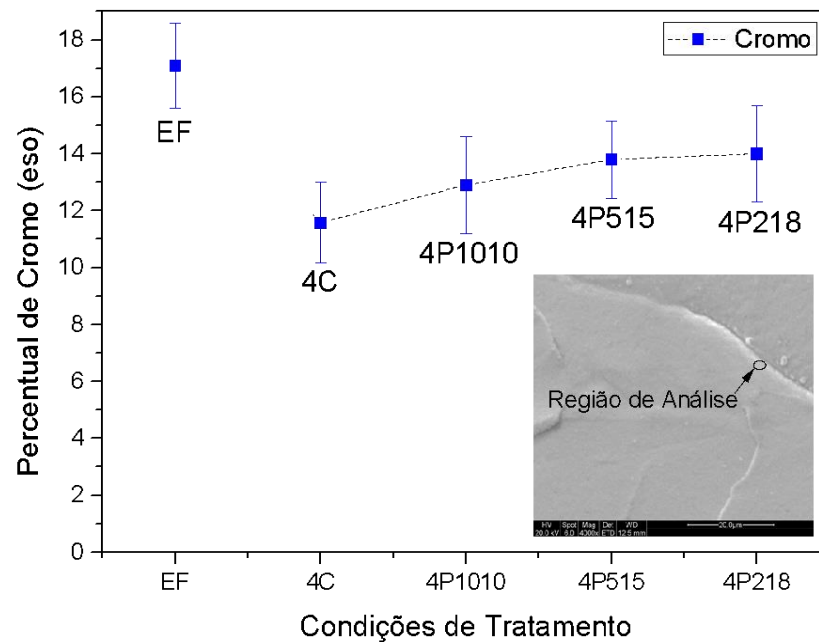


Figura 33: Resultados de EDS mostrando o percentual em peso de cromo na região adjacente ao contorno de grão.

Conforme estudos realizados em 1996, relatou-se que a formação de nitretos leva a remoção do cromo da matriz do aço, onde concentrações de cromo inferiores a 13% levam a incapacidade do aço de formar a camada de óxido passiva Cr_2O_3 (BLAWERT *et al.*, 1996 apud TRIWIYANTO *et. al.*, 2012). Utilizando-se da técnica de EDS, foi possível analisar a concentração de cromo em determinados pontos das amostras, com o objetivo de identificar se houve ou não a sensitização, aplicou-se a técnica EDS na região adjacente aos contornos de grão. A partir da representação gráfica da Figura 33, observa-se uma tendência a menor formação de nitreto de cromo para as amostras que foram tratadas com fluxo pulsado de nitrogênio. Para a amostra de fluxo contínuo, observou-se a queda do teor de cromo para menos de 13% da concentração da matriz, ou seja, houve sensitização da amostra.

Para as amostras nitretada com fluxo pulsado de nitrogênio, observou-se a também a sensitização dos contornos de grão, no entanto, o percentual de cromo na matriz está a cima de 13%, o que segundo o mencionado seria suficiente para manter as propriedades anticorrosivas do aço.

5.3 Difração de Raios – X

Nesta seção serão apresentados os resultados da difração de raios-X, como também identificado as fases formadas nas amostras nitretada. Conforme citado anteriormente o pico de austenita expandida normalmente aparece nos difratogramas com um ângulo defasado para a esquerda, posições de menores ângulos 2θ , e também apresentam um alargamento em relação ao pico de austenita do material não nitretado.

Na Figura 34, observa-se os resultados de DRX para a faixa de 2θ de 35 a 55° de todas as amostras nitretadas e do EF como referência, onde para todas as condições de tratamento observa-se o deslocamento do pico γ_N para menores ângulos de difração quando comparados com o pico γ do estado de fornecimento. Considerando que o deslocamento dos picos de γ_N para menores ângulos de difração são uma consequência da expansão volumétrica do reticulado da austenita devido a presença de nitrogênio na solução sólida (CAMPOS M, 2014). Da Figura 34, pode-se concluir que a quantidade de nitrogênio presente na austenita expandida varia para as

diferentes condições de tratamentos aplicadas, como também a precipitação de nitretos de cromo.

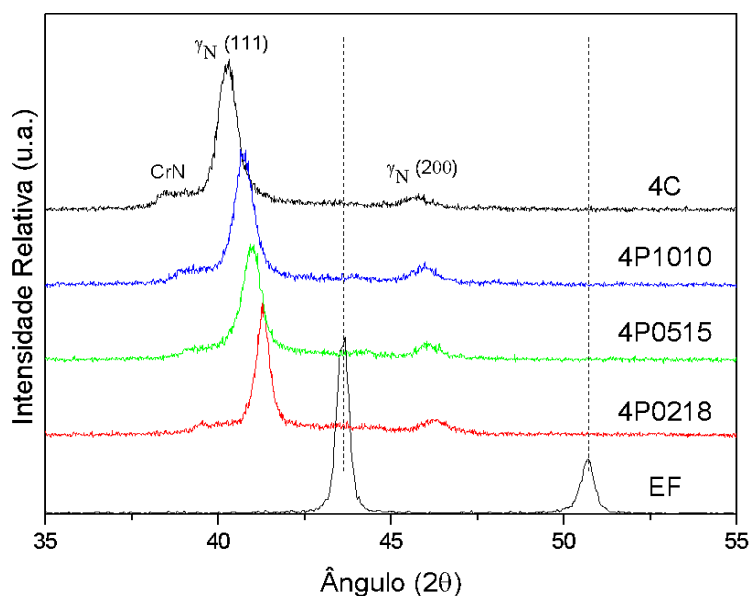


Figura 34: Difração de raios-X das amostras nitretadas.

Pode-se inferir também, que para menores tempos de pulso de nitrogênio ligado, menor a taxa de nitrogênio difundido para a solução sólida da austenita, como também menor a precipitação de nitretos de cromo. Sendo esse comportamento para o pico $\gamma_N(111)$ já era esperado, devido a menor concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento e conseqüentemente influência nas taxas de difusão do nitrogênio para a superfície da amostra tratada, como já citados anteriormente (S. MÄNDL, F.SCHOLZE, *et al.*, 2003). No entanto, observa-se da Figura 34, que mesmo para a amostra 4P0218, que apresenta menor condição de pulso de nitrogênio ligado, observou-se o aparecimento de nitreto de cromo, o que leva a conclusão que a temperatura e o tempo de tratamento são parâmetros de maior relevância na formação de nitretos de cromo do que a concentração de nitrogênio na atmosfera do tratamento.

Na Tabela 5 encontram-se as distâncias interplanares, parâmetros de rede e a concentração de nitrogênio presente na austenita expandida $\gamma_N(111)$. Onde a

distância interplanares foi calculada utilizando-se da lei de reflexão de Bragg, onde considerou-se 99,9% da fração de intensidade total difratada.

Tabela 5 Distâncias interplanares, parâmetros de rede e concentração de nitrogênio na austenita expandida..

Amostra	$d_{(111)}$	$d_{(200)}$	$a_{(111)}$ [Å]	$a_{(200)}$ [Å]	C_N at. [%]
4C	2,213	1,935	3,833	3,87	36,42
4P1010	2,192	1,951	3,796	3,902	31,79
4P1505	2,182	1,951	3,779	3,902	29,62
4P1802	2,167	1,927	3,753	3,854	26,28
EF	2,049	1,781	3,548	3,562	0,00

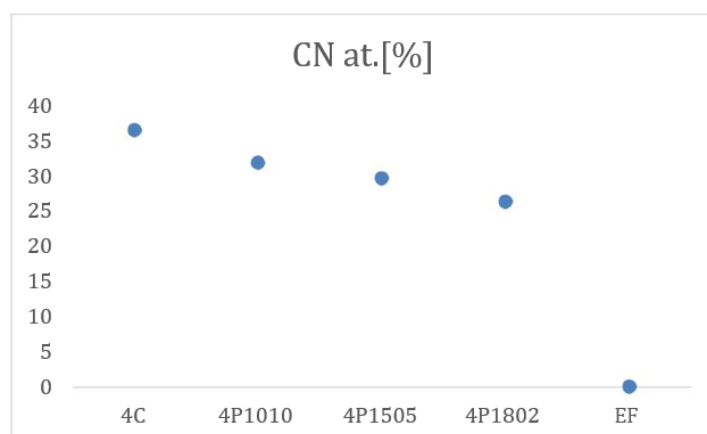


Figura 35 Concentração de nitrogênio presente na austenita expandida γ_N (111).

Na figura 35, encontra-se a representação gráfica da concentração de nitrogênio presente na austenita expandida γ_N (111). Conforme o esperado, a amostra de fluxo contínuo apresentou maior incorporação do nitrogênio na austenita, o teor de nitrogênio foi calculado utilizando-se da equação 4.1. No trabalho de Gontijo *et al* (2006), para um tratamento de 3 horas encontrou-se o valor de 35,9 [at. %] para concentração de nitrogênio na austenita expandida, valor aproximado ao encontrado neste trabalho. Devido ao maior tempo de tratamento realizado na amostra 4C, em relação ao trabalho de Gontijo *et al* (2006), era

esperado um teor de nitrogênio levemente maior do que o encontrado em uma amostra tratada por 3h.

Para os tratamentos com fluxo de nitrogênio pulsado observou-se a diminuição do teor de nitrogênio incorporada na austenita, conforme menor o tempo de pulso de nitrogênio menor o teor encontrado, variando de 31,79 [at. %] para a amostra 4P1010 e 26,28 [at. %] para a amostra de 4P0218. Conforme discutido anteriormente, esse comportamento era esperado, devido ao menor teor de nitrogênio disponível na atmosfera de tratamento, que diminui conforme reduz o tempo de pulso.

Utilizando-se da equação 4.3 calculou-se a expansão do reticulado para as direções cristalográficas $\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$. Os resultados conforme apresentados na figura 36.

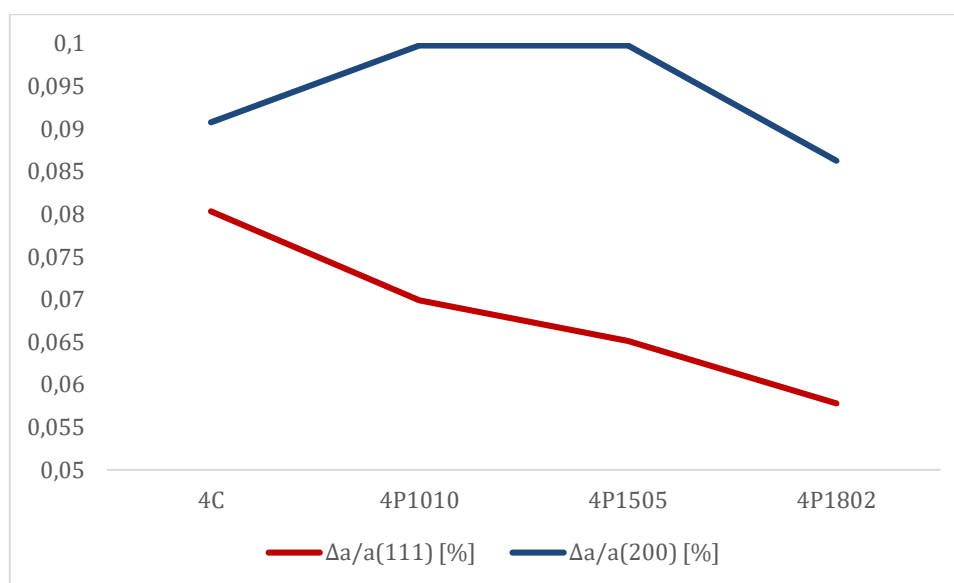
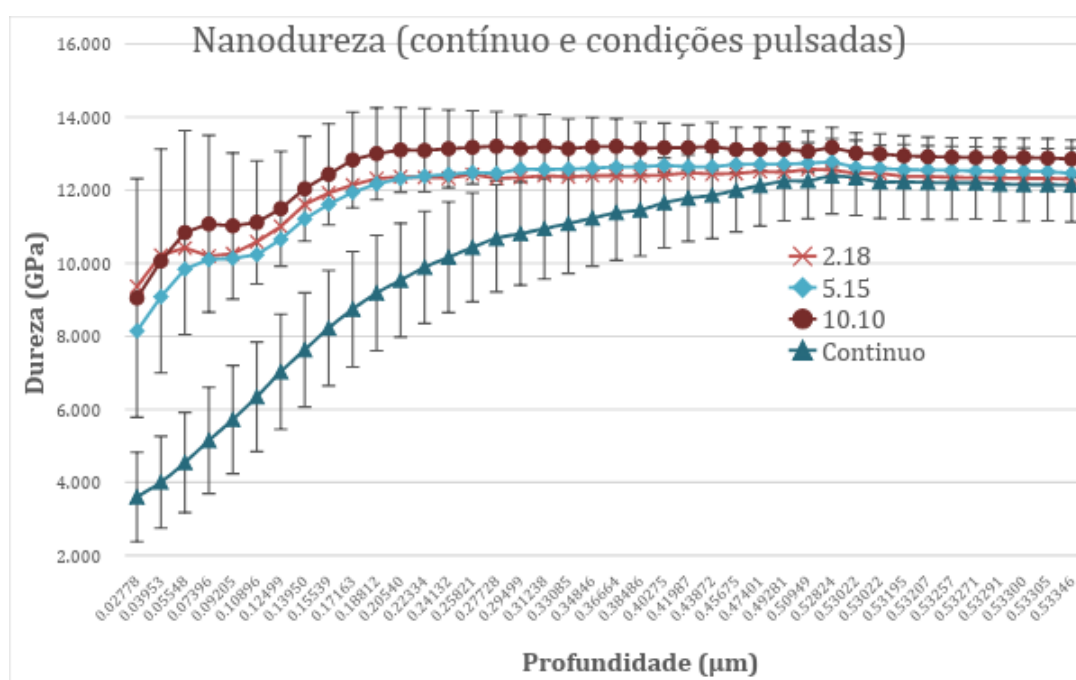


Figura 36 Expansão do reticulado nas direções cristalográficas $\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$.

Observa-se da figura 36 a expansão preferencial na direção cristalográfica $\langle 200 \rangle$, o que está de acordo com o estudo de WU *et. al.*, (2014). Para a direção $\langle 111 \rangle$ a amostra de pulso contínuo obteve maior expansão do reticulado, já para a direção $\langle 200 \rangle$ observa-se maior expansão nas amostras de pulso 10/10 e 05/15, o que pode ter vindo a ocorrer devido à grande influência da temperatura no comportamento difusivo (MÄNDL, 2003).

5.4 Nanodureza

Os dados obtidos estão primariamente em função da Dureza e Profundidade de penetração. Outros parâmetros secundários também foram sintetizados como por exemplo a Profundidade de penetração em função do Módulo de Young e Força por Dureza. O ensaio foi realizado em cada uma das amostras, produzindo como resultado a média das medições efetuadas na matriz (5x5), conforme mencionado na seção 3 – Materiais e Métodos.



sobre a granulação apresentada nas amostras 4C e 4P1010, figuras 32 e 31 respectivamente.

Tomando como base o trabalho de Sphair, que aplicou mesmas condições de tratamento e ao mesmo material porém com tempo de processo diferente, observa-se um alargamento no gráfico à medida que o tempo total de ciclo aumenta, de modo que a dureza de patamar seja similar para condições de 1h e 2h mas mantendo uma discrepância menor da dureza em função da profundidade. Em outras palavras, quanto maior o tempo de ciclo, menor foi a diferença encontrada da dureza superficial em relação às camadas adjacentes. Na Figura 37 observa-se similaridade com relação à esta característica, a profundidade máxima de 0,53 μm ainda rende em valores convergentes e ainda estáveis de dureza, sem decaimento abrupto como nas amostras de 1 hora e de 2h realizados pela autora (nestas de 2h, menos discrepante o patamar com as camadas adjacentes que as de 1h) para este mesmo patamar de penetração. Esta característica pode ser explicada segundo as espessuras de camada obtidas para cada ciclo. Como já estudado nas seções anteriores, ciclos com maiores tempos totais de processo rendem em maiores espessuras de camada. Estas espessuras por sua vez terão menor influência das propriedades da matriz e da camada interna adjacente.

Com o parâmetro definido em 4 horas totais de ciclo, todas as amostras foram expostas à diferentes condições de pulso de nitrogênio ligado e apresentaram dureza superior aos ciclos de 1h e 2h de Sphair e com menor influência em perda de dureza após 0,4 μm de profundidade na indentação.

Tabela 6 Valores absolutos de dureza e módulo de Young das amostras nitretadas.

	4C	4P0218	4P0515	4P1010
Dureza Máx (GPa)	12,4	12,6	12,8	13,2
Módulo de Young Local (GPa)	217,0	203,1	204,3	218,2
Módulo de Young Máx (GPa)	217,6	206,2	209,7	226,1

A partir dos resultados de nanodureza, observa-se que para as profundidades analisadas a dureza superficial de todas as amostras convergem. Acredita-se que para maiores profundidades de teste, as durezas superficiais devam divergir o que daria maiores informações possibilitando uma análise mais embasada da influência dos pulsos de nitrogênio na dureza superficial.

6 CONCLUSÃO

Pode-se concluir deste trabalho que a temperatura apresenta maior relevância no crescimento de camada e na formação de nitreto de cromo em comparação com o pulso de nitrogênio. O fluxo contínuo de nitrogênio mostrou maior crescimento de camada quando comparada ao fluxo pulsado, estatisticamente não houve diferença entre as espessuras de camadas das amostras tratadas com pulso de nitrogênio. No entanto, observou-se que quando utilizado pulso de nitrogênio obteve-se maior percentual de cromo na matriz do aço. Para entendimento mais aprofundado sobre a manutenção da resistência a corrosão, sugere-se um estudo mais aprofundado nas amostras de fluxo pulsado.

Para posteriores estudos, recomenda-se análise de dureza dos nitretos de cromo, como também a análise de nanodureza com maior profundidade de indentação, onde possivelmente haveria a divergência das nanodurezas.

REFERÊNCIAS

- ALVES JR., C. **Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações**, Ed. UFRN, Natal, 2001.
- ANTUNES, J. **A Indentação de material maciço e filmes finos: modelação e análise inversa**, 2006.
- ASGARI, M.; BARNOUSH, A.; JONHSEN, R.; HOEL. R. **Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel**. *Materials Science and Engineering A*, v. 529, p. 425-434, 2011.
- ASM. *ASM Metals handbook, Volume 4 Heat Treating*; ASM International: Materials Park, OH, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR - 5601 Aços inoxidáveis classificação por composição química, Rio de Janeiro, 1981. 7p.
- BARANOWSKA, J.; ARNALDO, B. **Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel**. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 6623 - 6658, 2006.
- BERNARDELLI, E. A. **Tratamento concomitante de nitreção e envelhecimento a plasma do aço inoxidável 15-5 PH**, Defesa de Doutorado à UTFPR 2007.
- BORGIOLI, F. A. FOSSATI, L. RAUGEI, E. GALVANETTO, T. BACCI, **Low temperature glow-discharge nitriding of stainless steels, in: Proceedings of the 7th European Stainless Steel Conference - Science and Market, Como (Italy), September 21e23, 2011, Associazione Italiana di Metallurgia, Milan, 2011 (CD-rom; ISBN: 978-88-85298-84-2).**
- BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E. BACCI, T. **Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels**. Vaccum, Florença, 2016.
- CAETANO, R. R. A. R. FRANCO Jr., C. E. PINEDO **Característica de formação da austenita expandida na nitreção por plasma do aço inoxidável austenítico AISI 316 GRAU ASTM F138**.
- CALLISTER, W. D. J. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 4/2014. ed. [s.l.] LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2014.
- CARDOSO, R P, BRUNATTO SF, SCHEUER CJ. **Low-temperature nitriding kinetics of stainless steel: effects of prior heat treatment**. In: Colás R., Totten G.E., editors. *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. 1st ed. New York: Taylor & Francis Group; 2015 (in press). DOI: 10.1081/E-EISA-120051669
- CHRISTIANSEN, T. M.A.J. SOMERS, **Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel**, *Surf. Eng.* 21 (2005) 445e455.

CHRISTIANSEN, T. K.V. DAHL, M.A.J. Somers, **Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress**, Mater. Sci. Tech. 24 (2008) 159e167.

COHEN, A., BOAS, M., ROSEN, A. **The Influence of Ion Nitriding Parameters on the Hardness Layer of 15-5 PH Stainless Steel**. Metallurgical and Protective Coatings, p. 53-58, 1985.

CZERWIEC, T. N. RENEVIER, H. Michel, **Low-temperature plasma assisted nitriding**, Surf. Coat. Technol. 131 p.267e277 (2000).

CZERWIEC, T. ; Heb H. ; Weberc, S. ; Dongb, C.; Michela, H.; **On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel**. Surface and Coating Technology, p. 5289-5295, 2006

EDENHOFER, B. **Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding - Part 1**. Heat Treatment of Metals, p. 23-28, 1974a.

EGAWA M, UEDA N, NAKATAA K, TSUJIKAWA M, TANAKA M. **Effect of additive alloying element on plasma nitriding and carburizing behavior for austenitic stainless steels**. Surface and Coatings Technology. 2010;205(s1):S246–S251. DOI: 10.1016/j.surfcoat. 2010.07.093

FOSSATI, A.; BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. **Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time**. Surface & Coatings Technology, v. 200, p.3511 – 3517, 2006.

GONTIJO L C, MACHADO R, KURI S E, CASTELETTI L C, NASCENTE P A P (2006) **Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel**. Thin Solid Films 515:1093–1096

HOSSEIN A., SAHAND Behrangi **Título: PLASMA NITRIDING OF STEELS**, Ed. Springer Nature, 2017.

ITAL, T. C. **Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5PH**.

LAMPE, T; EISENVERG, S.; LAUDIEN, G. **Compound layer formation during plasma plasma nitriding and plasma nitrocarburising**. In: **Surface Engineering**. [S.l.]: [s.n.], v. 9, 1993. Cap. 1.

LARISCH, B., BRUSKY, U., SPIES, H. J. **Plasma Nitriding of Stainless Steel at Low Temperature**. Surface & Coatings Technology, p. 205 – 211, 1999.

LAWALL, I.T., MUZART, J.L., KÜHN-ARROYO, I., SOUZA, A.R. **Otimização dos Parâmetros de Processo na Nitretação Iônica do Aço ABNT 4340**. In: Congresso Anual da ABM – Internacional, São Paulo, SP, Brasil, 1993.

JEONG, B Y, KIM M Ho (2001) **Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel**. Surf Coat Technol 137:249–254

LIANG Wang *, SHIJUN Ji, JUNCAI Sun **Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel**. Surface & Coatings Technology, v.200 p. 5067 – 5070, 2006

Li G J, Peng Q, Li C, Wang Y, Gao J, Chen S Y, Wang J, Shen B L (2008) **Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel**. Surf Coat Technol 202:2749–2754

LIN, J. F., CHEN, K. W., WEI, C. C., AI, C. F. **The Effects of Differing Nitrogen Implantation Conditions on Penetration Depth, Mechanical Properties, and Tribological Behavior of Plasma-Nitrited AISI 304 Stainless Steel**. Surface & Coatings Technology, p. 28–38, 2005.

MÄNDL, S. *et al.* **Nitrogen diffusivity in expanded austenite**. Surface & Coating Technology, v. 174-175, p. 1191-1195, 2003.

MALISKA, A.M. **Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados**. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

METIN, E., INAL, O.T. **Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding**. Journal of Materials Science, p. 2783-2788, 1987.

PICARD, S. J.B. MEMENT, R. SABOT, J.L. GROSSEAU-POUSSARD, J.P. RIVEIRA, R.MEILLAND, Mater. Sci. Eng., **A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process.**, 303 (2001), p. 163 Engineering A. 2001; 303(1-2):163-172. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01841-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01841-4).

REIS, R. **Elevação do teor superficial de nitrogênio no aço inoxidável austenítico ISO 5832-1**. Tese defesa de doutorado à UTFPR, 2007.

REIS R F, VILLANOVA R L, COSTA K D, DURANTE G C. **Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1: SHTPN vs low-temperature plasma nitriding**. Materials Research. 2015;18(3):575–580.

RODRIGUES, S, R. **Análise de dados de Nanoindentação de Liga de Alumínio 7075 tratada por 3IP**, 16º congresso Nacional de Iniciação Científica, 2016.

SCHMITZ, S.; **Tratamentos termoquímico de nitretação em aço austenítico EN 10090 X50**, 2014.

SPHAIR, Ana Carolina **Nitretação por plasma de aço inoxidável com fluxo pulsado de nitrogênio** (Tese mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2017

SHARMA, M.K.; SAIKIA, B.K.; PHUKAN, A.; GANGULO, B. **Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N₂ and N₂-H₂ dc pulsed discharge**. Surface & Coatings Technology, v. 201, p. 2407–2413, 2006.

SOUZA, S.D., OLZON-DIONYSIO, M., MIOLA, E.J., PAIVA-SANTOS, C.O. **Plasma nitriding of Sintered AISI 316L at several temperatures**. Surface & Coatings Technology, v.184, p. 176-181, 2004.

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

THELNING, K.E. – “**Case Hardening**”, in *Steel and Its Heat Treatment*, Ed. McGraw-Hill, 1975.

TRIWYANTO, Askar Husain, PATTHI HARUMAN, Esa and Ismail, MOKHTAR **Low Temperature Thermochemical Treatments of Austenitic Stainless Steel Without Impairing Its Corrosion Resistance**, *Corrosion Resistance*, Dr Shih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0467-4, InTech, (2012). Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/corrosionresistance/low-temperature-thermochemical-treatments-of-austenitic-stainless-steel-without-impairing-itscorros>>

WILLIAMSON, D.L. J.A. DAVIS, P.J. WILBUR, **Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing**, *Surf. Coat. Technol.* [S.l.]: [s.n.], v. 103 e 104, 1998. p. 178 - 184.

WU, D. *et al.* **Orientation dependence of nitrogen supersaturation in austenitic stainless steel during low-temperature gas-phase nitriding**, *Cleveland*, v. 79, p. 339-350, Julho 2014.