

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTOS ACADÊMICOS DE ELETRÔNICA E MECÂNICA
CURSO DE TECNOLOGIA EM MECATRÔNICA INDUSTRIAL

NIKOLAS WOELLNER

**PROCESSO SHTPN E SEUS EFEITOS NA MICROESTRUTURA E
MICRODUREZA DE AÇO IF**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2013

NIKOLAS WOELLNER

**PROCESSO SHTPN E SEUS EFEITOS NA MICROESTRUTURA E
MICRODUREZA DE AÇO IF**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Mecatrônica Industrial dos Departamentos Acadêmicos de Eletrônica e Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Rodrigo Lupinacci Villanova
Co-Orientador: Paulo César Borges

CURITIBA
2013

NIKOLAS WOELLNER

**PROCESSO SHTPN E SEUS EFEITOS NA MICROESTRUTURA E
MICRODUREZA DE AÇO IF**

Este trabalho de conclusão de curso foi apresentado no dia 14 de maio de 2013, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Mecatrônica Industrial, outorgado pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O aluno foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Milton Luiz Polli
Coordenador de Curso
Departamento Acadêmico de Mecânica

Prof. Sérgio Moribe
Responsável pela Atividade de Trabalho de Conclusão de Curso
Departamento Acadêmico de Eletrônica

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova
Orientador

Prof. Dr. Paulo César Borges
Co-Orientador

Prof. Gilmar Lunardon.

Prof. Dr. Ricardo Fernando dos Reis

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

RESUMO

WOELLNER, Nikolas. Processo SHTPN e seus efeitos na microestrutura e microdureza de aço IF. 2013. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Graduação em Tecnologia em Mecatrônica Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Aços IF (*Interstitial Free*) são altamente empregados na indústria automobilística, devido principalmente à alta conformabilidade para fabricação de chapas. O efeito da adição de nitrogênio em aços vem sendo amplamente estudado devido ao potencial de melhorar a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste e a resistência mecânica. As diferenças existentes entre aços ligados ao nitrogênio ou ao carbono se devem principalmente às diferenças na configuração eletrônica da rede cristalina, à distribuição e mobilidade das discordâncias, e à distribuição atômica na solução sólida. Relativamente ao aço IF, as características favoráveis ao processo de adição de nitrogênio que tal material oferece (redução de teor dos elementos intersticiais) demonstraram diferenças significativas no comportamento mecânico de superfícies de aços livres de intersticiais modificadas por enriquecimento de nitrogênio via nitretação a plasma. A nova técnica SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*) surge como uma alternativa eficiente em relação às outras amplamente utilizadas, principalmente devido à obtenção de ótimos resultados em tempos menores de processamento. Diante disso, o presente estudo se propõe a investigar a aplicação da técnica em aços IF. Diferentes condições de solubilização foram aplicadas a amostras submetidas a tratamento termoquímico de nitretação. Microdureza e microestrutura das amostras geradas foram avaliadas, e foi confirmado aumento de dureza na superfície e logo abaixo dela nas amostras submetidas à técnica SHTPN. A solubilização se mostrou eficiente em aumentar a profundidade da camada efetiva, redistribuindo a dureza alcançada com a nitretação. Além disso, a solubilização de nitrogênio se mostrou sensível à variação dos parâmetros testados (tempo e temperatura).

Palavras Chave: Aços IF. Nitretação a plasma. Tratamento térmico de solubilização. SHTPN.

ABSTRACT

WOELLNER, Nikolas. SHTPN process and its effects on microstructure and microhardness of IF steel. 2013. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Graduação em Tecnologia em Mecatrônica Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Interstitial free steels (IF steels) are highly used in the automotive industry, mainly due to the high formability for sheet metal fabrication. The effect of nitrogen addition on steels have been widely studied due to the potential to improve corrosion resistance, wear resistance and mechanical strength. The differences between steels alloyed nitrogen or carbon are mainly due to differences in the electron configuration of the crystal lattice, distribution and mobility of dislocations, and the atomic distribution in the solid solution. Regarding the IF steel, the favorable characteristics of the process of adding nitrogen such material offers (reduced content of interstitial elements) demonstrated significant differences in mechanical behavior of surfaces of interstitial free steels modified by enrichment by nitrogen plasma nitriding. The new technique SHTPN (Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding) emerges as an effective alternative compared to other widely used, mainly due to getting great results in less time processing. Thus, the present study aims to investigate the application of the technique in IF steels. Different solubilization conditions were applied to samples subjected to nitriding thermochemical treatment. Hardness and microstructure of the samples produced were evaluated and confirmed increase of hardness on the surface and just below it in the samples submitted to the technique SHTPN. The solubilization was efficient in increasing the effective layer depth, redistributing hardness achieved by nitriding. In addition, the solubility of nitrogen is sensitive to the variation of the parameters tested (time and temperature).

Key words: IF steels. Plasma nitriding. Solution heat treatment. SHTPN.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases Fe-N.....	13
Figura 2 – Concentração de N em ferro puro em função da raiz da pressão de Na 1000°C.....	14
Figura 3 – Curva característica da tensão em relação à corrente nos diferentes tipos de descargas.....	16
Figura 4 - Distribuição de potenciais numa descarga luminescente anormal.....	17
Figura 5 – Efeitos da colisão de íons na superfície catódica: (a) Átomos ou elétrons do alvo podem ser ejetados (sputtering); (b) Os íons incidentes podem ser refletidos ou (c) implantados no alvo.....	18
Figura 6 – Fluxograma dos experimentos.....	23
Figura 7 – Representação esquemática do reator de plasma, sendo M a letra que representa os multímetros acoplados aos sensores em questão, para leitura dos parâmetros de trabalho.....	25
Figura 8 – Suporte das amostras (cátodo).....	26
Figura 9 – Curva de aquecimento e resfriamento aproximada experimentada pelas amostras A, B e C em forno tubular a 1000°C.....	27
Figura 10 - Curva de carga térmica aproximada experimentada pelas amostras D, E, F, G e H em forno a vácuo, a (a) 1000°C e a (b) 1100°C.....	29
Figura 11 – Micrografia do aço IF na condição de fornecimento (F).....	32
Figura 12 – Micrografia do aço IF na condição nitretada (N).....	33
Figura 13 – Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada (N).....	34
Figura 14 – Micrografia do aço IF após SHTPN solubilizado em forno tubular a 1000°C por 30 minutos (A).....	36
Figura 15 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno tubular a 1000°C por 30 minutos (A).....	37
Figura 16 - Micrografia do aço IF após SHTPN solubilizado em forno tubular a 1000°C por 60 minutos (B).....	39
Figura 17 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno tubular a 1000°C por 60 minutos (B).....	39
Figura 18 - Micrografia do aço IF após SHTPN solubilizado em forno tubular a 1000°C por 90 minutos (C).....	41
Figura 19 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno tubular a 1000°C por 90 minutos (C).....	42
Figura 20 - Comparação do perfil de microdureza Vickers das três amostras solubilizadas em forno tubular a 1000°C; N – Condição nitretada; A - Condição nitretada e solubilizada por 30 minutos; B - Condição nitretada e solubilizada por 60 minutos; C – Condição nitretada e solubilizada por 90 minutos.....	43
Figura 21 - Micrografia do aço IF na após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1000°C por 30 minutos (D).....	45
Figura 22 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1000°C por 30 minutos (D).....	46

Figura 23 - Micrografia ótica do aço IF após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1000°C por 90 minutos (E).....	47
Figura 24 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1000°C por 90 minutos (E)	47
Figura 25 - Micrografia ótica do aço IF na após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1100°C por 30 minutos (F).....	49
Figura 26 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1100°C por 30 minutos (F).....	50
Figura 27 - Micrografia ótica do aço IF após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1100°C por 60 minutos (G)	51
Figura 28 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1100°C por 60 minutos (G)	52
Figura 29 - Micrografia ótica do aço IF após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1100°C por 90 minutos (H)	53
Figura 30 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1100°C por 90 minutos (H)	54
Figura 31 - Comparação do perfil de microdureza Vickers das duas amostras solubilizadas em forno a vácuo a 1000°C; N - Condição nitretada; D - Condição nitretada e solubilizada por 30 minutos; E - Condição nitretada e solubilizada por 90 minutos	55
Figura 32 - Comparação do perfil de microdureza Vickers das duas amostras solubilizadas em forno a vácuo a 1100°C; N - Condição nitretada; F - Condição nitretada e solubilizada por 30 minutos; G - Condição nitretada e solubilizada por 60 minutos; H - Condição nitretada e solubilizada por 90 minutos	56
Figura 33 – Profundidade da camada efetiva das 9 amostras geradas	57
Figura 34 – Microdureza superficial das 9 amostras geradas	58
Figura 35 – Comparação entre camada efetiva e dureza da superfície dentro dos grupos com mesmo forno e mesma temperatura. (a) Condições A (30 minutos), B (60 minutos) e C (90 minutos): Forno tubular a 1000°C; (b) Condições D (30 minutos) e E (90 minutos): Forno a vácuo a 1000°C; (c) Condições F (30 minutos), G (60 minutos) e H (90 minutos): Forno a vácuo a 1100°C.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do Aço IF	24
Tabela 2 – Parâmetros utilizados no processo de nitretação a plasma	26
Tabela 3 – Descrição das amostras geradas	31
Tabela 4 – Microdureza Vickers do aço IF em condição de fornecimento (F)	32
Tabela 5 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição N	35
Tabela 6 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição A	37
Tabela 7 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição B	40
Tabela 8 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição C	42
Tabela 9 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição D	46
Tabela 10 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição E	48
Tabela 11 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição F	50
Tabela 12 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição G	52
Tabela 13 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição H	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. JUSTIFICATIVA.....	10
1.2. OBJETIVO.....	10
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. AÇOS IF 12.....	
2.2. EFEITO E SOLUBILIDADE DO NITROGÊNIO NOS AÇOS.....	13
2.3. TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	15
2.3.1. Fundamentos de plasma e física de descargas.....	15
2.3.2. Efeito do plasma na superfície do cátodo.....	17
2.3.3. Microestrutura da camada nitretada.....	18
2.4. TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO.....	19
2.5. PROCESSO SHTPN.....	20
3. METODOLOGIA E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1. MATERIAL.....	23
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	24
3.3. NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	24
3.4. SOLUBILIZAÇÃO.....	26
3.4.1. Forno tubular.....	27
3.4.2. Forno a vácuo.....	28
3.5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	29
3.5.1. Microdureza Vickers.....	29
3.5.2. Metalografia.....	30
3.6. AMOSTRAS GERADAS.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. FORNECIMENTO.....	32
4.2. TRATAMENTO NITRETAÇÃO.....	33
4.3. TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO.....	35
4.3.1. Forno tubular.....	35
4.3.1.1. Amostra A (1000°C / 30 minutos).....	35
4.3.1.2. Amostra B (1000°C / 60 minutos).....	38
4.3.1.3. Amostra C (1000°C / 90 minutos).....	40
4.3.1.4. Microdureza em A, B, C e N.....	43
4.3.2. Forno a vácuo.....	44
4.3.2.1. Amostra D (1000°C / 30 minutos).....	44
4.3.2.2. Amostra E (1000°C / 90 minutos).....	46
4.3.2.3. Amostra F (1100°C / 30 minutos).....	48
4.3.2.4. Amostra G (1100°C / 60 minutos).....	50
4.3.2.5. Amostra H (1100°C / 90 minutos).....	52
4.3.2.6. Microdureza em D, E, F, G, H e N.....	54
4.4. CAMADA EFETIVA E DUREZA DA SUPERFÍCIE.....	56
5. CONCLUSÕES	61
5.1. Sugestões de trabalhos futuros.....	61
REFERÊNCIAS	63

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento dos aços IF (*Interstitial Free*) teve início na década de 70 (ELIAS e HOOK, 1970) com o objetivo principal de fornecer aos aços características de maior conformabilidade para a aplicação em chapas. O primeiro aço IF com características comerciais foi produzido por volta de 1970, como um aço com extra-baixo teor de carbono (variando de 0,005% C a 0,01% C) estabilizado ao titânio (FUKUDA e SHIMIZU, 1972).

O efeito da adição de nitrogênio em aços vem sendo amplamente estudado. Segundo Garzón (2005), o nitrogênio é adicionado aos aços inoxidáveis principalmente porque tem o potencial de melhorar a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste e a resistência mecânica. De acordo com o autor, as diferenças existentes entre aços ligados ao nitrogênio ou ao carbono, se devem principalmente às diferenças na configuração eletrônica da rede cristalina, à distribuição e mobilidade das discordâncias, e à distribuição atômica na solução sólida. Estudos anteriores a esse (GAVRILJUK e BERNS, 1999) já afirmavam que a substituição total ou parcial de carbono por nitrogênio, promove um ordenamento de curto alcance dos átomos intersticiais e substitucionais, aumenta o caráter metálico das ligações atômicas, e leva a uma distribuição planar das discordâncias.

Reis (2007) propôs uma nova técnica de enriquecimento superficial de nitrogênio, denominada SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*). Desde então, estudos subsequentes já demonstraram resultados significativos na melhora de características químicas e mecânicas dos materiais estudados (principalmente aços inoxidáveis).

O presente estudo se propõe a continuar o desenvolvimento da nova técnica SHTPN, analisando o efeito deste processo em ferro praticamente puro, ou seja, em aços livres de intersticiais, a partir da influência na microestrutura e microdureza das amostras experimentadas.

1.1. JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento dos metais ao longo da história foi fortemente baseado na produção de aço, viabilizado graças ao uso do coque. Coque é o material resultante do processo de aquecimento do carvão a altas temperaturas, e que fornece, além da energia necessária para reduzir quimicamente o minério de ferro, o elemento intersticial carbono, base da formação do ferro gusa. Apesar disso, estudos recentes (comparado com a primeira aparição do aço, vários séculos antes de Cristo) apontam outro elemento intersticial como possível substituto (total ou parcial) do carbono. Embora toda a economia da nossa sociedade esteja até hoje baseada no aço ao carbono, o desenvolvimento de aços ao nitrogênio abre novas possibilidades de aplicações.

Dentre as várias técnicas desenvolvidas para enriquecimento de nitrogênio do aço, o SHTPN vem como promissor concorrente ao HTGN (nitretação a gás em alta temperatura), garantindo bons resultados em tempos menores de tratamento. A escolha do aço IF para empregar a técnica se baseia essencialmente na ideia de “substituir” o carbono, isso porque o aço IF é praticamente livre de tal elemento, obtendo-se assim um aço apenas com nitrogênio.

1.2. OBJETIVO

Analisar a influência do processo SHTPN na microestrutura e microdureza de aço IF.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Continuar o desenvolvimento da introdução de nitrogênio em aços via tecnologia de plasma;
- Continuar o desenvolvimento da nova técnica SHTPN;
- Verificar a aplicabilidade do uso do SHTPN para aprimoramento das características superficiais de aço livre de intersticiais (IF);
- Verificar a influência da adição de nitrogênio em aço livre de intersticiais (IF) na microdureza do material.
- Verificar a influência da adição de nitrogênio em aço livre de intersticiais (IF) na microestrutura do material.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AÇOS IF

Os aços IF (*Interstitial Free*) ou livre de intersticiais são obtidos a partir da redução dos teores de C e N em solução sólida pela adição de elementos microligantes, como Ti e Nb, que fixam estes elementos na forma de carbonetos e nitretos. Como resultado, a matriz ferrítica se torna livre de elementos intersticiais.

Os aços IF são consumidos em grandes quantidades desde meados da década de 70. A grande aplicação deste tipo de aço concentra-se na indústria automobilística em função da sua excelente conformabilidade em operações de estampagem profunda. O material após o processamento termomecânico apresenta excelente ductilidade, alta porcentagem de alongamento total e elevado índice de anisotropia plástica. Estas características permitem a fabricação e o constante desenvolvimento de novos projetos de carrocerias e painéis para automotivos (LINS, 2005).

A produção dos aços IF pode ser feita usando três concepções diferentes: usando como estabilizante somente o titânio (IF-Ti), somente o nióbio (IF-Nb) ou uma combinação desses dois (IF-NbTi ou IF-TiNb). Os mecanismos de estabilização desses três tipos de aços diferem entre si. Nos aços IF-Ti, o titânio reage com o nitrogênio e enxofre antes do carbono, formando compostos como TiN, TiS, TiC, e $Ti_4C_2S_2$. Nos aços IF-Nb, o nióbio reage com o carbono formando NbC, o nitrogênio reage com o alumínio formando AlN_3 , e o enxofre reage com o manganês formando MnS. Nos aços IF-NbTi com quantidade maior de nióbio em relação ao titânio, o titânio reage com nitrogênio e enxofre formando TiN e TiS, respectivamente, e o nióbio reage com carbono formando NbC. Já nos aços IF-TiNb (com quantidade maior de titânio que nióbio), o titânio reage com nitrogênio, enxofre e carbono, como ocorre nos aços estabilizados somente ao titânio, sendo que o nióbio adicionado permanece em solução sólida (OLIVEIRA, 2010).

2.2. EFEITO E SOLUBILIDADE DO NITROGÊNIO NOS AÇOS

Por ser preferencial em grande parte dos casos que o nitrogênio se encontre em solução sólida, a fim de otimizar a distribuição das propriedades requeridas, é importante o entendimento do comportamento do nitrogênio nos aços em relação à solubilidade. Para verificar esta característica, um primeiro passo é analisar o diagrama de fases Fe-N, visualizado na Figura 1. A solubilidade máxima do nitrogênio na ferrita é da ordem de 0,1% em peso, a temperaturas próximas de 600°C (ponto A), enquanto que em austenita tal limite pode chegar próximo de 2,8% em peso (ponto B).

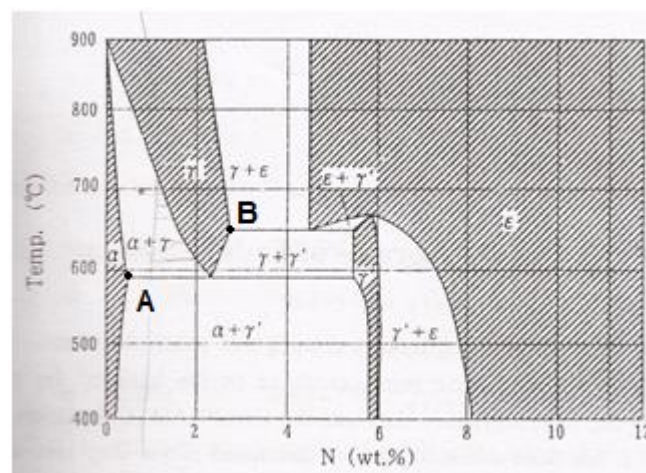


Figura 1 - Diagrama de fases Fe-N
Fonte: Imai (1997).

Imai (1997) demonstra a influência de elementos de liga, temperatura e pressão na solubilidade de nitrogênio em solução sólida na austenita. Na Figura 2 é possível observar como a pressão influencia na solubilidade de ferro puro a temperatura de 1000°C a partir desta modelagem matemática.

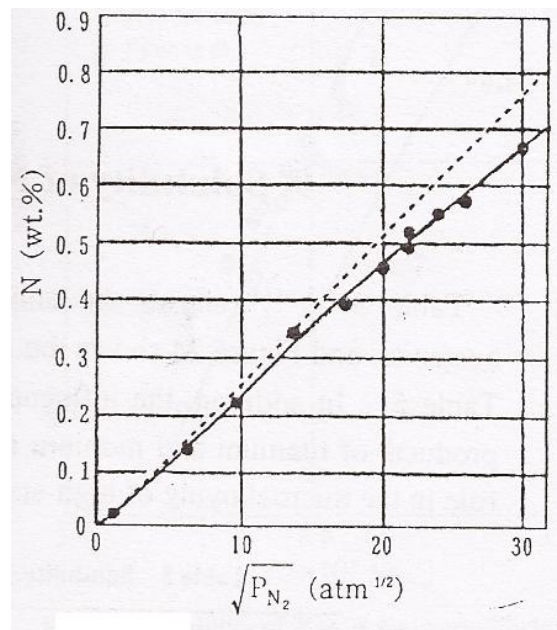


Figura 2 – Concentração de N em ferro puro em função da raiz da pressão de N₂ a 1000°C
Fonte: Imai (1997).

Sabe-se que a solubilidade do nitrogênio nos aços é variante com alguns parâmetros como pressão e temperatura, o que atribui elevada importância a equações como as de Imai (1997), que buscam quantificar a máxima solubilidade de nitrogênio em solução sólida. São importantes para tentar prever o destino que o nitrogênio adicionado terá. A proporção existente entre o nitrogênio presente nas duas regiões possíveis formadas durante a etapa de nitretação a plasma é importante para traçar o perfil da camada em relação às propriedades mecânicas. Além disso, o dimensionamento da etapa subsequente de solubilização, que caracteriza o SHTPN, depende fortemente da diferença entre o perfil esperado à aplicação desejada, e o gerado a partir da nitretação a plasma.

2.3. TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

2.3.1. Fundamentos de plasma e física de descargas

Plasma são gases que contêm variedades neutras ou carregadas de elementos como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. Devido ao fato de desbalanceamentos de cargas, mesmo que pequenos, resultarem em campos elétricos com tendência de mover cargas mantendo o equilíbrio, na média o plasma é eletricamente neutro. Isso resulta que a densidade dos elétrons somada com a densidade dos íons negativos será igual à densidade dos íons de carga positiva. A fração das espécies neutras originais que foram ionizadas representa um dos principais parâmetros do plasma, denominado grau de ionização. Plasma com grau de ionização muito menor que a unidade é dito *fracamente ionizado*. Nesta condição, a presença de uma quantidade relativamente grande de espécies neutras vai orientar o comportamento do plasma. Nos plasmas chamados *completamente ionizados*, o grau de ionização se aproxima da unidade e as partículas neutras influenciam muito pouco ou nada (ROSSNAGEL *et al*, 1989).

A descarga em um gás neutro que esteja contido em um recipiente fechado significa a passagem de corrente elétrica neste gás, estabelecida pela diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo e ânodo) imersos no recipiente. Dependendo da tensão aplicada e da corrente de descarga, diferentes regimes de descarga com características próprias são observados, conforme ilustra a Figura 3 (CONRADS, 2000).

Anterior à geração de descargas, a corrente é baixa e tende a aumentar com o aumento da diferença de tensão da fonte, a qual acelera as partículas carregadas até atingir um nível de corrente de saturação, decorrente do constante aumento da voltagem concomitante à contínua neutralização das partículas nos eletrodos. Se mesmo depois de alcançado tal nível a voltagem entre os eletrodos continuar aumentando, os elétrons acabam por ionizar outros átomos, gerando elétrons adicionais e voltando a aumentar a corrente. Devido a isso, uma avalanche de cargas é produzida até uma tensão de ruptura. A descarga ocorrida entre estes dois

estados (corrente de saturação e tensão de ruptura) é denominada “descarga de *Townsend*”. Nestas condições os elétrons secundários são acelerados, interagindo com átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons. Um ciclo contínuo de geração de elétrons secundários a partir destes pares permanece até que uma descarga se torne autossustentada. Nesta etapa, o gás se torna brilhante e uma queda de tensão ocorre até um patamar mínimo, caracterizando a região de descarga normal (ALVES JR., 2001).

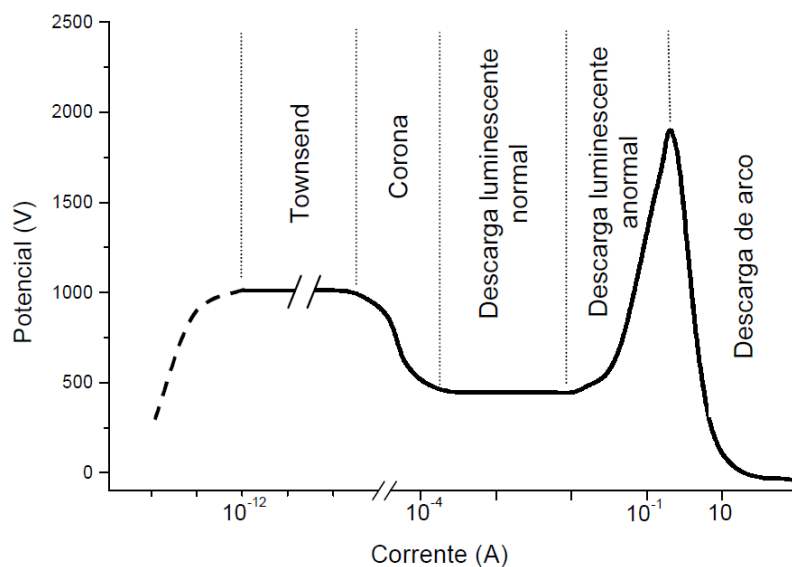


Figura 3 – Curva característica da tensão em relação à corrente nos diferentes tipos de descargas
Fonte: Conrads (2000).

Ao se aumentar ainda mais a tensão, a intensidade de corrente aumenta fazendo com que a densidade de corrente seja função da voltagem para uma pressão constante. Esta região é denominada de “região anormal” e é usada em processos de deposição por plasma por ter maior eficiência (maior densidade de corrente), além de proporcionar um tratamento superficial uniforme (EDENHOFER, 1974).

Outra consideração importante é que devido ao fato de existir uma relação linear entre a corrente e a tensão nesta fase, o controle do processo é facilitado. Neste regime a descarga apresenta três regiões distintas, conforme mostrado na Figura 4, sendo que se pode observar a existência de campo elétrico nas regiões catódica e anódica, e campo elétrico nulo na região luminescente. Íons que se

encontram na região catódica são acelerados em direção ao cátodo, podendo chocar-se contra este. Os elétrons secundários, que são produzidos nestes choques, são acelerados em direção à região luminescente. Neste trajeto, o elétron se choca com as partículas neutras do gás, causando ionizações, dissociações ou excitações (ROSSNAGEL *et al*, 1989).

O análogo acontece na região anódica, mas por ocorrer com energia muito menor, contribui muito pouco para a manutenção da descarga. As ionizações e a produção de átomos e moléculas, na maior parte das vezes, devolve toda ou parte da energia absorvida na interação entre o elétron e o átomo ou molécula na forma de radiação. Por este fenômeno ocorrer majoritariamente na parte 2 da Figura 4, justifica-se o nome desta região devido à luminosidade gerada (CONRADS, 2000).

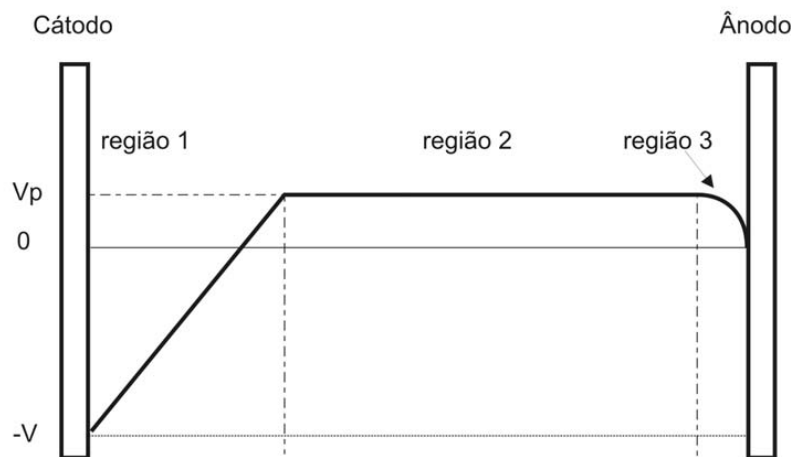


Figura 4 - Distribuição de potenciais numa descarga luminescente anormal
Fonte: Ital (2008).

2.3.2. Efeito do plasma na superfície do cátodo

O bombardeamento dos elementos ativos do plasma na superfície do cátodo faz com que ocorram vários efeitos que serão responsáveis pela modificação das propriedades, a partir da interação entre íons e a superfície.

Os efeitos que podem ocorrer na superfície, segundo SOUZA (2006), são: ejeção de elétrons secundários; reflexão de espécies energéticas (como íons e partículas neutras); desprendimento de elementos aderidos à superfície; *sputtering*

de átomos da superfície; redeposição de espécies que sofreram *sputtering*; aumentos da reatividade química das espécies aderidas na superfície; picos térmicos.

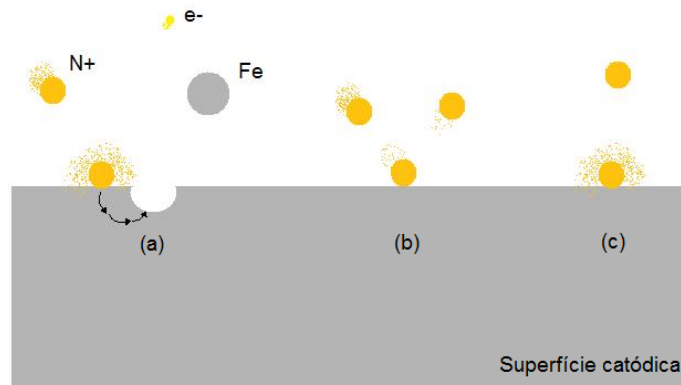


Figura 5 – Efeitos da colisão de íons na superfície catódica: (a) Átomos ou elétrons do alvo podem ser ejetados (*sputtering*); (b) Os íons incidentes podem ser refletidos ou (c) implantados no alvo
Fonte: Souza (2006).

Já na região abaixo da superfície, de acordo com o mesmo autor, podem ocorrer: implantação das partículas que se chocam com a superfície; colisões em cascata que causam deslocamentos dos átomos na rede e criação de defeitos. Na nitretação por plasma todos os efeitos citados podem ocorrer simultaneamente.

2.3.3. Microestrutura da camada nitretada

Da nitretação por plasma dos aços, duas regiões distintas podem ocorrer na superfície das amostras, dependendo do tipo e da concentração dos elementos de liga presentes e dos parâmetros do processo, como tempo e temperatura de exposição das amostras (ASM HANDBOOK, 2007). A primeira e mais superficial é a camada de compostos, que é também conhecida como “camada branca” por apresentar este aspecto após ataque químico para análise metalográfica. Duas fases (nitretos do tipo γ' [Fe_4N] ou ϵ [$Fe_{2-3}N$]) podem formar esta região, sendo que em função dos parâmetros de processo podem aparecer isoladas ou misturadas em uma matriz de ferro. Por ser de elevada dureza e quebradiça, pode ser que seja do interesse evitar a fase ϵ , dependendo da aplicação desejada (AGUZZOLI, 2008).

A região mais interna é formada pela difusão de nitrogênio atômico na superfície, e, por este motivo, denominada camada de difusão. O nitrogênio é incorporado de forma geral como átomos intersticiais à rede cristalina ou como nitretos precipitados finamente dispersos (EDENHOFER, 1974; ITAL, 2008). A profundidade da zona de difusão depende do gradiente de concentração do nitrogênio, dos parâmetros do processo (principalmente tempo e temperatura), e da composição química da amostra a ser tratada. Conforme a concentração de nitrogênio aumenta em direção à superfície, nitretos de ferro (no caso de aços) precipitam-se quando a solubilidade do nitrogênio é excedida. Tais precipitados podem existir tanto nos contornos de grão, quanto no interior da estrutura cristalina, e ao causar distorção no reticulado cristalino aumentam substancialmente a dureza do material (ASM HANDBOOK, 2007).

Além dos dois parâmetros já citados (tempo e temperatura), a composição da atmosfera utilizada, a presença de elementos de liga formadores de nitreto, e a vazão e pressão no reator também influenciam na microestrutura e na espessura da camada nitretada.

2.4. TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

No tratamento térmico de solubilização todos os átomos de soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida monofásica. Consiste em se tratar a liga até uma temperatura dentro de determinado campo de fases, e aguardar um determinado tempo para que toda a parte do material que se encontra em outra fase fique completamente dissolvida. Na sequência, a liga é submetida a resfriamento (em temperatura ambiente ou outro) com objetivo de prevenir qualquer difusão e consequente formação da fase que foi dissolvida (CALLISTER, 2002).

De maneira geral, o tratamento térmico de solubilização é utilizado com mais frequência como processo anterior a endurecimento por precipitação e envelhecimento, no entanto, o bom comportamento do nitrogênio em solução sólida justifica o emprego após o processo de nitretação por plasma (ASM HANDBOOK, 2007).

O diagrama Fe-N mostrado na Figura 1 é referência para a seleção das temperaturas de solubilização.

2.5. PROCESSO SHTPN

Vários processos têm sido testados para adicionar nitrogênio em solução sólida em aços inoxidáveis, como nitretação a plasma em baixas temperaturas, PIII (*plasma immersion ion implantation*) ou HTGN (nitretação a gás em altas temperaturas). A partir de algumas limitações observadas nestes processos, como inadequada formação de fases de interesse às aplicações e elevado tempo de processamento, foi proposta a nova técnica denominada SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*).

A técnica consiste em dois passos: em um primeiro momento é aplicado o processamento de nitretação por plasma, com a finalidade de produzir camadas espessas de nitretos. Na sequência, o material é submetido ao tratamento térmico de solubilização com o objetivo de difundir nitrogênio e conseqüentemente formar uma camada rica em nitrogênio em solução sólida, visando melhorias nas propriedades mecânicas e termoquímicas do material (REIS, 2007).

Em estudo sobre o enriquecimento de nitrogênio em aço inoxidável ISO 5832-1, Reis (2007) provou que é possível e viável aumentar a porcentagem do nitrogênio em peso nas camadas superficiais do material estudado a partir do emprego da nova técnica. Em comparação com as técnicas anteriormente citadas, o SHTPN gerou camadas mais espessas ricas em nitrogênio e com melhores condições de microdureza. Foi verificada ainda uma tendência para a melhor resistência à corrosão por pites. Conforme previsto, tempos menores de processamento foram utilizados em comparação ao HTGN.

Ital (2008) realizou estudo em relação a amostras de aço inoxidável 15-5 PH que veio a confirmar as boas tendências apresentadas em outras pesquisas em relação à utilização do SHTPN para melhorar as condições de microdureza e microestrutura do material. Borges e Rocha (2011) continuaram a analisar o mesmo

material, dessa vez verificando o aumento de resistência à corrosão a partir da variação de alguns parâmetros do processo, como temperatura de solubilização.

Em estudo mais recente, Maftoum (2012) pesquisou sobre a influência do processo na resistência à erosão por cavitação de aço inoxidável martensítico. Dentre algumas condições do processo estudadas, o autor observou e selecionou algumas que comprovaram a melhora das características esperadas para os aços 15-5 PH e CA6NM, justificando o emprego do SHTPN.

3. METODOLOGIA E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A alteração das características superficiais de um aço pode ser obtida a partir do enriquecimento superficial de nitrogênio, sendo que a quantidade e a forma que o nitrogênio é introduzido na rede cristalina existente determinam os efeitos dessas modificações. Além disso, grande parte dos efeitos benéficos, como aumento da resistência a corrosão, estão ligados à presença do nitrogênio em solução sólida.

A metodologia apresentada a seguir tem o objetivo de investigar o efeito da adição de nitrogênio ao aço IF através do processo SHTPN em oito diferentes condições de solubilização. Os parâmetros variados dizem respeito ao tempo e à temperatura a que as amostras foram submetidas durante o processo térmico de solubilização, bem como a utilização de dois diferentes fornos para processamento dos materiais.

Dez amostras foram nitretadas. Uma foi selecionada para realização de teste de solubilização (60 minutos a 1000°C em forno tubular), uma foi mantida em condição nitretada e oito foram submetidas a diferentes condições de solubilização.

Foram realizadas análises metalográficas e foi levantado o perfil de microdureza das nove amostras geradas, mais a amostra referente à condição de fornecimento.

O delineamento experimental pode ser esquematicamente visualizado a partir do fluxograma da Figura 6.

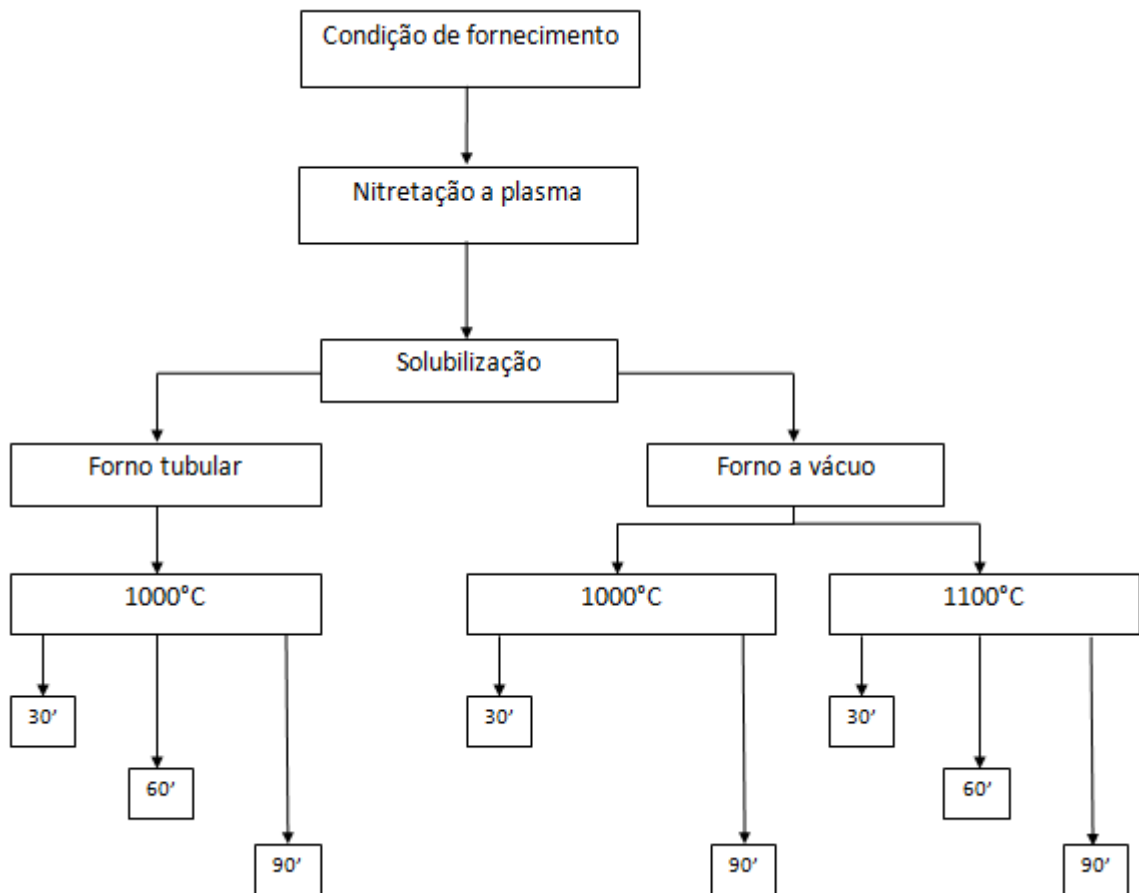


Figura 6 – Fluxograma dos experimentos
Fonte: Autoria própria.

3.1. MATERIAL

O material (aço IF) utilizado nesta pesquisa foi fornecido pela GalvaSud. A composição química nominal, indicada pelo fabricante, pode ser visualizada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do Aço IF

Elemento	Medido (% em peso)
C	0,0035
Mn	0,137
P	0,007
S	0,0069
Si	0,085
Al	0,024
Nb	0,035
Ti	0,037
N	0,0035

Fonte: Autoria própria.

3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras recebidas em condição de fornecimento (em forma de tarugo) foram cortadas em dimensões aproximadas de 10x10x10 mm, e receberam acabamento superficial utilizando lixa até grana 600, seguido de polimento com alumina de 1 μm em suspensão.

As amostras foram limpas em equipamento de agitação por ultra-som imersas em álcool etílico e seguiram procedimento adotado por Ital (2008).

3.3. NITRETAÇÃO POR PLASMA

O reator de plasma utilizado é o que se encontra no Laboratório de Plasma da UTFPR. É constituído basicamente (conforme visão esquemática da Figura 7) pela câmara de nitretação, pelo sistema de vácuo, por um sistema de alimentação de gases e pela fonte de tensão pulsada. Além disso, fazem parte do sistema válvulas

que possuem a finalidade de realizar a regulagem da pressão no interior do reator, e controle da entrada da mistura gasosa.

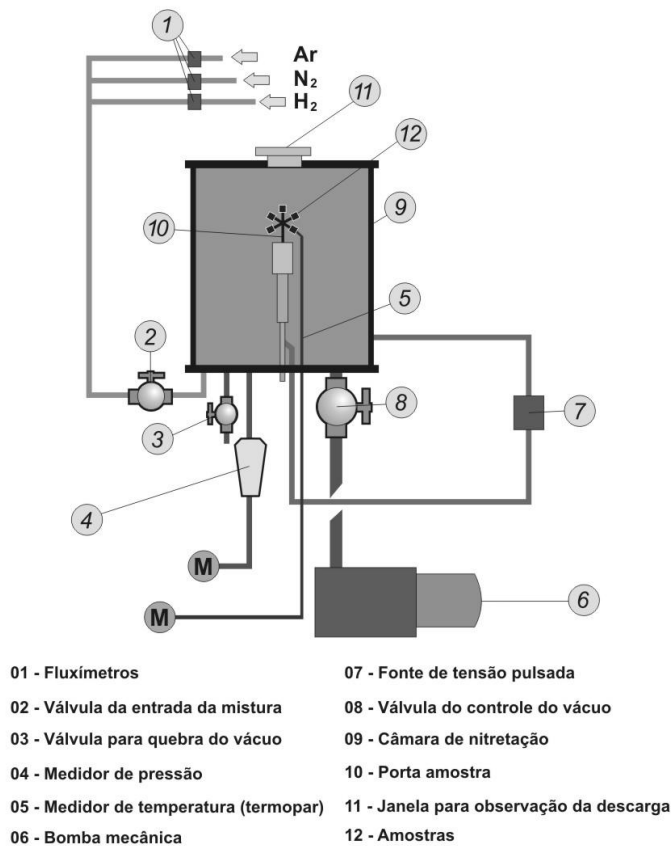


Figura 7 – Representação esquemática do reator de plasma, sendo M a letra que representa os multímetros acoplados aos sensores em questão, para leitura dos parâmetros de trabalho

Fonte: Ital (2008).

As amostras são dispostas em suporte com capacidade para 12 peças (Figura 8), garantindo o isolamento entre as amostras (cátodo) e a parede do reator (ânodo), condição esta essencial para a correta aplicação do processo.

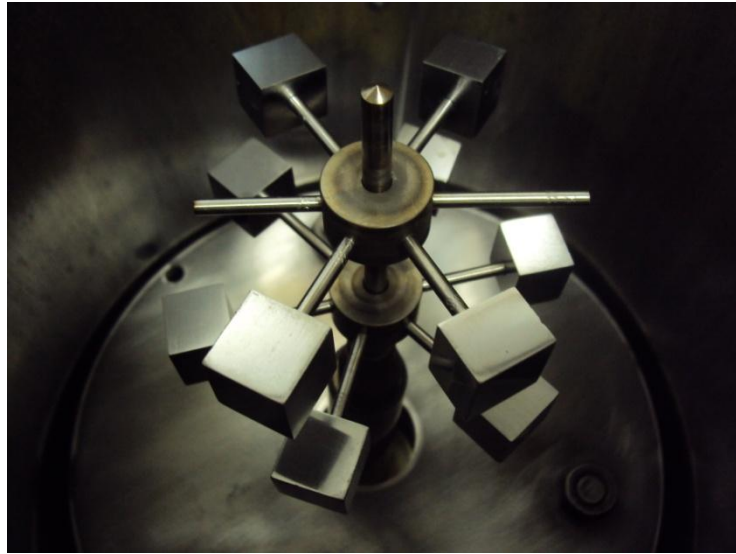


Figura 8 – Suporte das amostras (cátodo)
Fonte: Autoria própria.

Dez amostras foram nitretadas. O processo de nitretação a plasma foi planejado e dimensionado com base nos estudos de Ital (2008), e podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados no processo de nitretação a plasma

Temperatura	510°C (783,15 K)
Pressão	3 Torr (4×10^{-4} MPa)
Mistura gasosa	80%N ₂ + 20%H ₂
Vazão	200 SCCM ($3,33 \times 10^{-6}$ m ³ /s)
Tensão fonte	500 V
Tempo	1 hora

Fonte: Autoria própria.

3.4. SOLUBILIZAÇÃO

Das oito amostras submetidas ao processo térmico de solubilização, três foram solubilizadas em forno tubular e cinco em forno a vácuo.

3.4.1. Forno tubular

A primeira etapa dos processamentos de solubilização foi realizada em forno tipo tubular da marca Jung, que se encontra no Laboratório de Plasma da UTFPR. O equipamento possui controle de temperatura automatizado e temperatura máxima de 1200°C. O tratamento foi realizado em atmosfera controlada de argônio.

Três amostras nitretadas foram solubilizadas nesta etapa. As amostras foram inseridas no tubo, apoiadas num suporte de aço, e em seguida o tubo foi inserido dentro do forno. A contagem do tempo iniciou após a estabilização da temperatura em 1000°C. Uma curva aquecimento e resfriamento aproximada pode ser visualizada na Figura 9, sendo que as amostras foram submetidas a três tempos diferentes: 30, 60 e 90 minutos. O resfriamento foi realizado ao ar.

Os parâmetros desta parte do processo foram baseados em um estudo preliminar, no qual foi analisada uma amostra nitretada submetida a 60 minutos em temperatura de 1000°C.

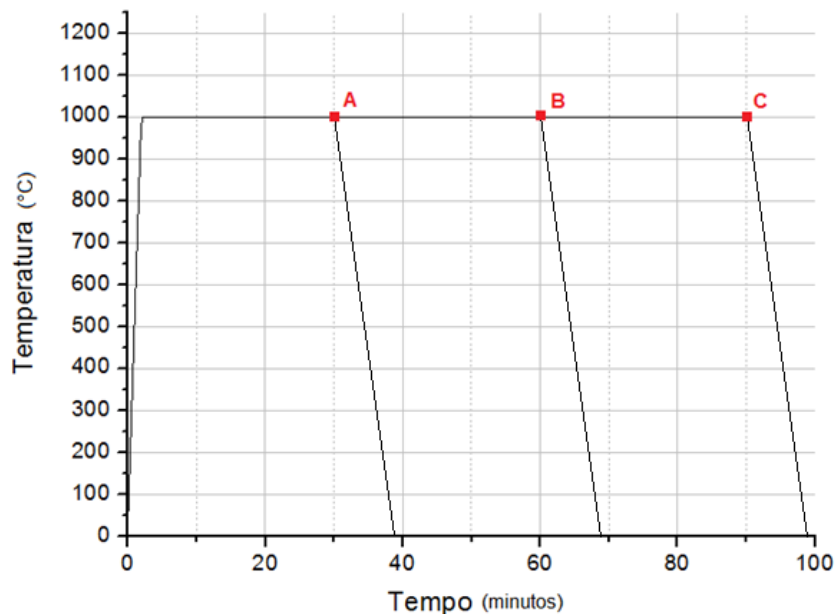


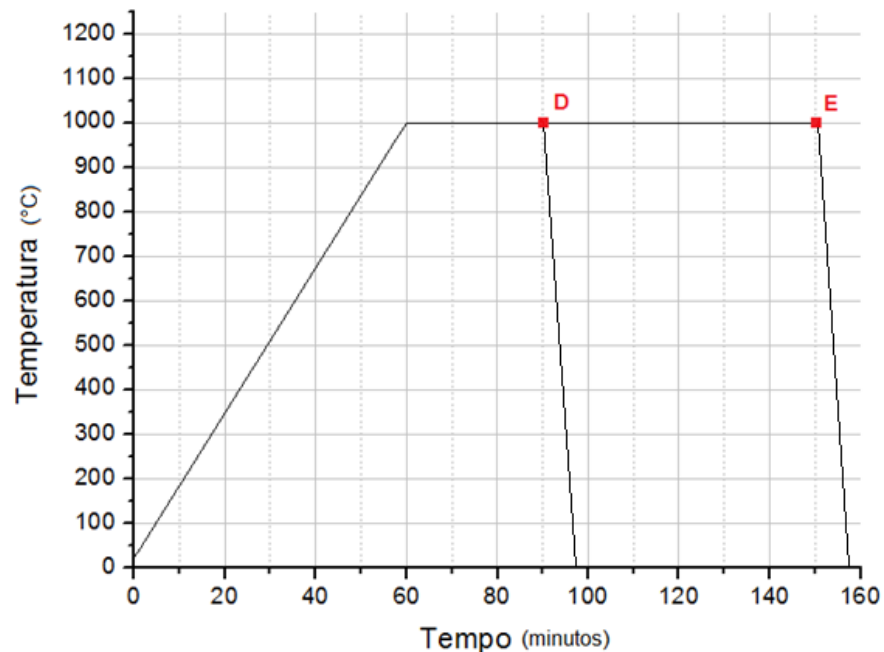
Figura 9 – Curva de aquecimento e resfriamento aproximada experimentada pelas amostras A, B e C em forno tubular a 1000°C
Fonte: Autoria própria.

3.4.2. Forno a vácuo

Para a etapa de solubilização realizada em forno a vácuo, foi utilizado um forno da marca EDG equipamentos, modelo 3.000, que se encontra no Laboratório de Plasma da UTFPR. O equipamento possui controle de temperatura automatizado e temperatura máxima de 1200°C. O interior do forno possui 150 mm de largura, 100 mm de altura e 200 mm de profundidade, com uma capacidade de 3 litros.

Cinco amostras nitretadas foram solubilizadas nesta etapa. As amostras foram inseridas no forno quando este se encontrava a temperatura ambiente, sendo que a contagem de tempo só foi iniciada após a estabilização da temperatura desejada.

Duas amostras foram submetidas a 1000°C, durante 30 e 90 minutos, e três foram solubilizadas a 1100°C, durante 30, 60 e 90 minutos. Uma aproximação da curva de aquecimento e resfriamento experimentada pelos materiais pode ser visualizada na Figura 10.



(a)

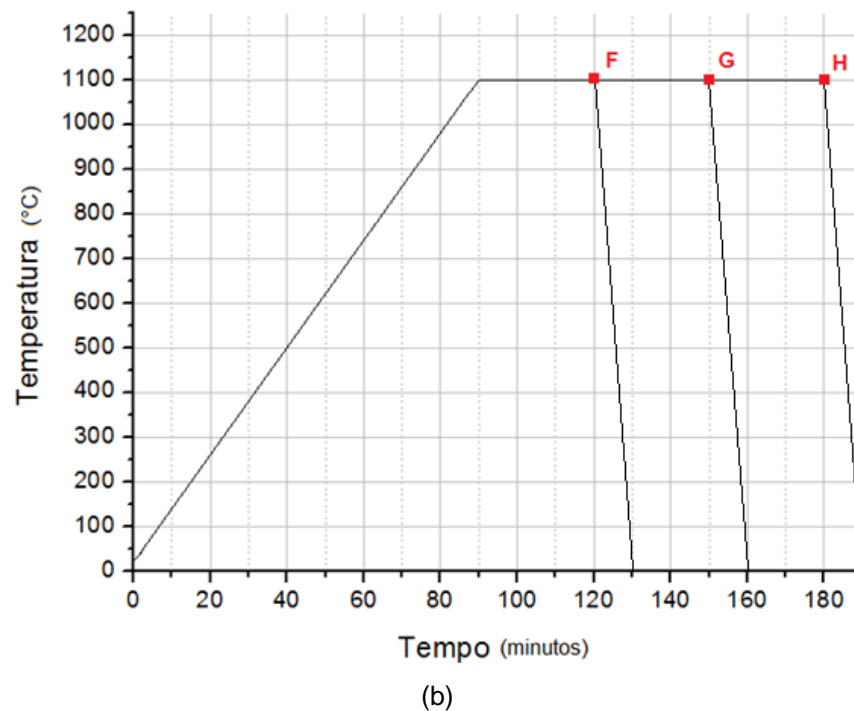


Figura 10 - Curva de carga térmica aproximada experimentada pelas amostras D, E, F, G e H em forno a vácuo, a (a) 1000°C e a (b) 1100°C

Fonte: Autoria própria.

3.5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.5.1. Microdureza Vickers

Para a determinação de microdureza foi utilizado um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HVM2, no módulo Vickers. As medidas foram realizadas em perfil no corte transversal para todas as amostras geradas, utilizando carga de 0,2 N e o tempo de aplicação de 10 segundos. O valor de microdureza para cada profundidade foi calculado a partir de média aritmética de cinco indentações. Foi adotado o critério t de Student com 90% de confiabilidade para calcular o erro das medições.

Além disso, também foi medida a microdureza de topo, ou seja, a dureza medida diretamente na superfície da amostra. Neste caso, a carga utilizada foi de

0,025 N, com tempo de aplicação de 10 segundos. O valor de microdureza de topo para cada amostra foi calculado da mesma forma que no perfil de corte transversal: a partir da média de cinco medições, e com o mesmo critério para o erro.

Para este estudo foi considerada a camada efetiva como sendo 50 HV acima da dureza do núcleo, ou seja, próximo de 150 HV.

O dispositivo do microdurômetro que tem a função de medir as dimensões das indentações também foi utilizado para medir outros parâmetros importantes da análise, como a espessura da camada branca e a profundidade de nitretos visíveis nas amostras.

3.5.2. Metalografia

Para as análises metalográficas foi utilizado um microscópio óptico Olympus BX51, com sistema de aquisição de imagem acoplado ao computador.

As amostras para análise metalográfica foram cortadas no sentido transversal, lixadas até grana 600 e polidas com suspensão de alumina de 1 μ m. Para revelar a microestrutura do aço foi feito ataque metalográfico utilizando reagente Nital 2%. O aspecto morfológico resultante de cada etapa do processo de enriquecimento de nitrogênio do aço e a espessura da camada nitretada de todas as amostras foram observadas.

3.6. AMOSTRAS GERADAS

A dispersão dos parâmetros variados gerou dez amostras, que são descritas e nomeadas conforme Tabela 3. Os resultados observados em relação à micrografia óptica, bem como o perfil de microdureza levantado das amostras, serão descritos nos itens e subitens seguintes.

Tabela 3 – Descrição das amostras geradas

Amostra	Condição	Temperatura de solubilização	Tempo de solubilização
F	Estado de fornecimento	-	-
N	Nitretação a plasma	-	-
A	Nitretação a plasma + Solubilização em forno tubular	1000°C	30 minutos
B	Nitretação a plasma + Solubilização em forno tubular	1000°C	60 minutos
C	Nitretação a plasma + Solubilização em forno tubular	1000°C	90 minutos
D	Nitretação a plasma + Solubilização em forno a vácuo	1000°C	30 minutos
E	Nitretação a plasma + Solubilização em forno a vácuo	1000°C	90 minutos
F	Nitretação a plasma + Solubilização em forno a vácuo	1100°C	30 minutos
G	Nitretação a plasma + Solubilização em forno a vácuo	1100°C	60 minutos
H	Nitretação a plasma + Solubilização em forno a vácuo	1100°C	90 minutos

Fonte: Autoria própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos subitens seguintes são analisadas e comparadas as amostras resultantes dos diferentes parâmetros do processo, conforme Tabela 3.

4.1. FORNECIMENTO

A análise metalográfica do material fornecido, condição F, pode ser visualizada na Figura 11. A partir do método disponível (microscopia ótica) só é possível identificar a fase ferrita. Isso se deve ao fato deste aço ser praticamente puro, conforme apresentado na Tabela 1.

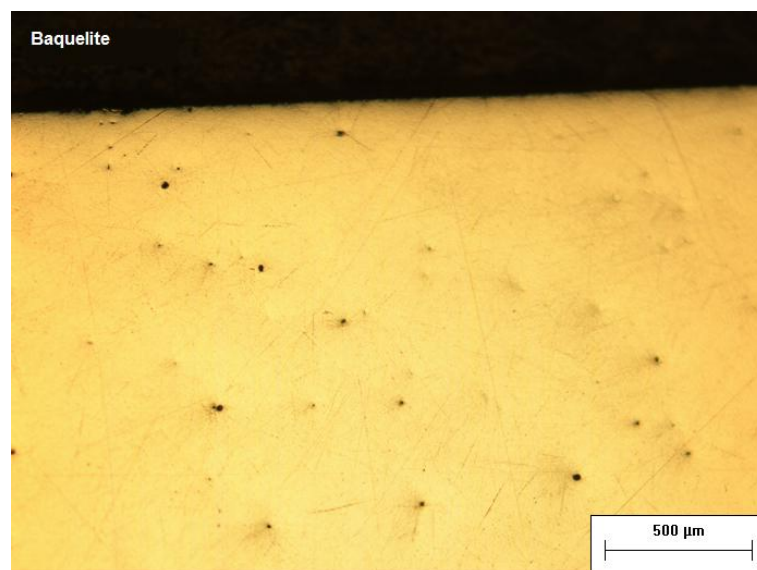


Figura 11 – Micrografia do aço IF na condição de fornecimento (F)
Fonte: Autoria própria.

O valor de microdureza é apresentado na Tabela 4.

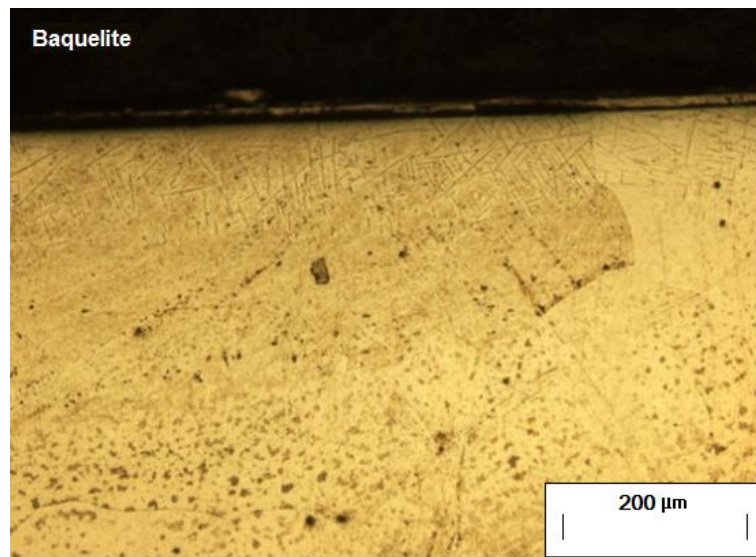
Tabela 4 – Microdureza Vickers do aço IF em condição de fornecimento (F)

Condição	Microdureza Vickers (HV 0,2)
F	96,8 ± 2,7

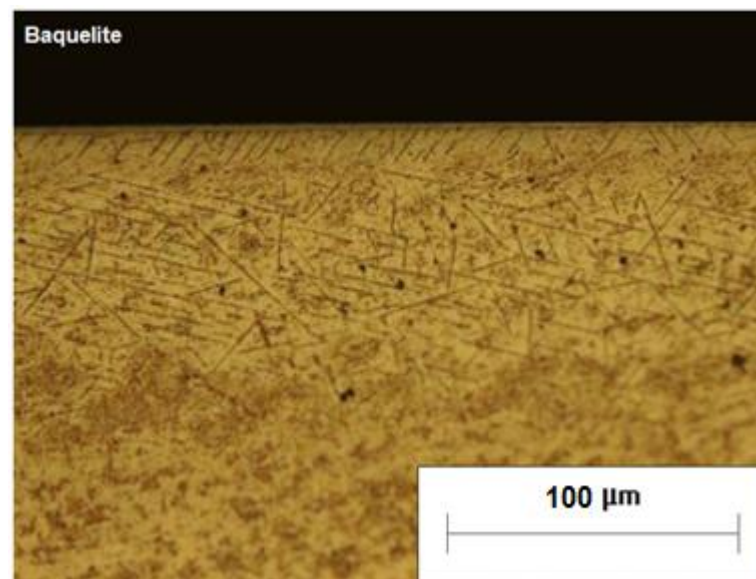
Fonte: Autoria própria.

4.2. TRATAMENTO NITRETAÇÃO

A micrografia ótica da condição nitretada (Figura 12), apresenta uma camada branca (camada de compostos) com espessura de $16,8 \pm 2,6 \mu\text{m}$. É possível verificar uma faixa de camada (até cerca de $200 \mu\text{m}$ de profundidade) com nitrogênio precipitado em nitretos em forma de agulhas.



(a)



(b)

Figura 12 – Micrografia do aço IF na condição nitretada (N)
Fonte: Autoria própria.

Em relação ao perfil de microdureza (

Figura 13), a medição de topo, ou seja, perpendicular à superfície, apresenta microdureza Vickers da ordem de 440 HV, confirmando a hipótese de a camada branca apresentar elevada dureza relativamente às outras medidas tomadas. Após cerca de 50 μm , a microdureza estabilizou em torno de 250 HV, e decresceu até 220 HV em torno de 200 μm , condizendo com a camada contendo nitretos visíveis precipitados em forma de agulhas. A partir de 250 μm , o perfil apresenta uma queda mais brusca de microdureza (em torno de 190 HV), mantendo a diminuição próximo de um comportamento linear até cerca de 1000 μm , onde a microdureza alcança níveis semelhantes à condição de fornecimento.

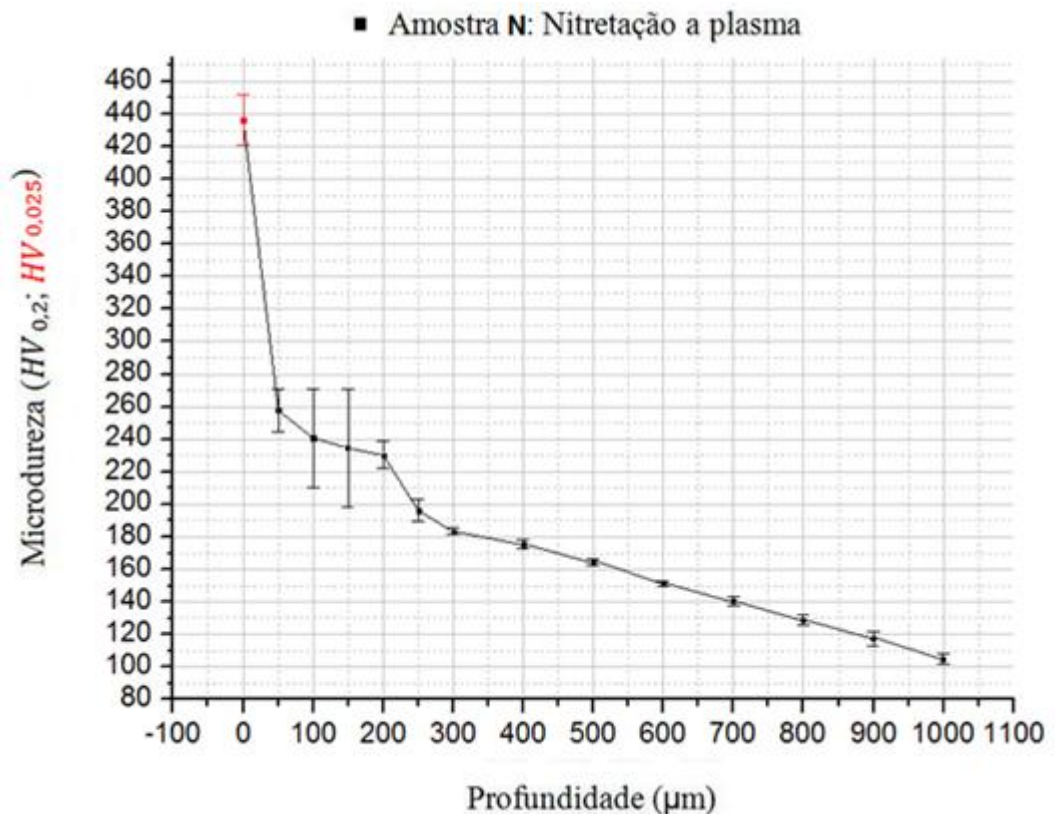


Figura 13 – Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada (N)
Fonte: Autoria própria.

Os valores encontrados para a camada efetiva (μm) e dureza de topo ($HV^{0,025}$) são dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição N

Condição N	
Camada Efetiva (μm)	600 ± 23
Dureza de Topo ($HV_{0,025}$)	$436,4 \pm 15,7$

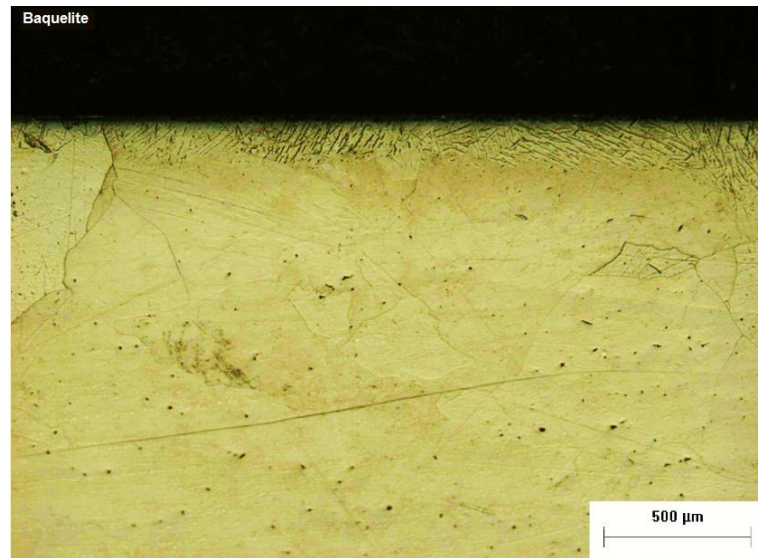
Fonte: A autoria própria.

4.3. TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO

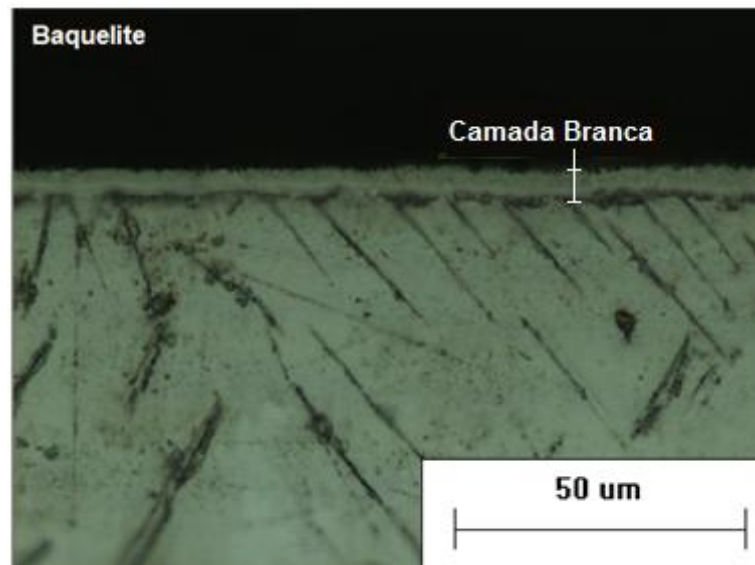
4.3.1. Forno tubular

4.3.1.1. Amostra A (1000°C / 30 minutos)

A micrografia ótica da condição A (Figura 14 b), apresenta a camada branca com espessura de $12,2 \pm 1,7 \mu\text{m}$. Verifica-se que a faixa de camada com nitrogênio precipitado apresenta menor concentração de nitretos em forma de agulhas, se comparado com a condição N. A faixa de nitretos se estende até profundidade similar que a amostra em condição N (em torno de $200 \mu\text{m}$).



(a)



(b)

Figura 14 – Micrografia do aço IF após SHTPN solubilizado em forno tubular a 1000°C por 30 minutos (A)

Fonte: Autoria própria.

Se analisado o perfil de microdureza, é possível distinguir a diferença entre as microdurezas Vickers medidas na superfície, que sofreu queda de cerca de 10% da amostra N em relação à amostra A. Essa diminuição é justificada pela difusão do nitrogênio para regiões mais profundas, o que pode ser comprovado pelo aumento da estabilidade do perfil de microdureza (entre cerca de 250 HV e 200 HV) até a profundidade de 400 μm. Para efeito de comparação, a essa profundidade a amostra

N apresentou dureza de $175,4 \pm 2,7$ HV, enquanto que a microdureza para a mesma distância na amostra A apresentou $201,8 \pm 5$ HV.

A partir de 400 μm de profundidade, a microdureza Vickers medida diminui mais drasticamente, alcançando valores próximos à condição de fornecimento por volta de 800 μm .

■ Amostra A: Nitretação a plasma + Solubilização (F. tubular; 1000°C; 30')

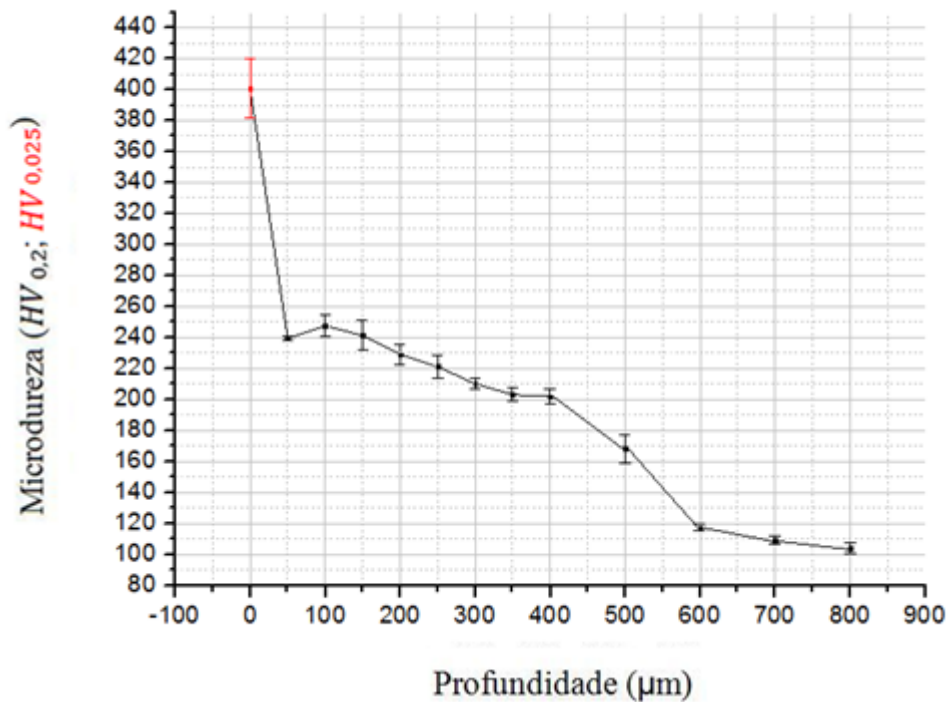


Figura 15 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno tubular a 1000°C por 30 minutos (A)

Fonte: Autoria própria.

Na análise comparativa entre camada efetiva e dureza de topo (Tabela 6), nota-se que em relação à amostra somente nitretada, a camada efetiva tornou-se mais profunda, enquanto que a dureza de topo diminuiu.

Tabela 6 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição A

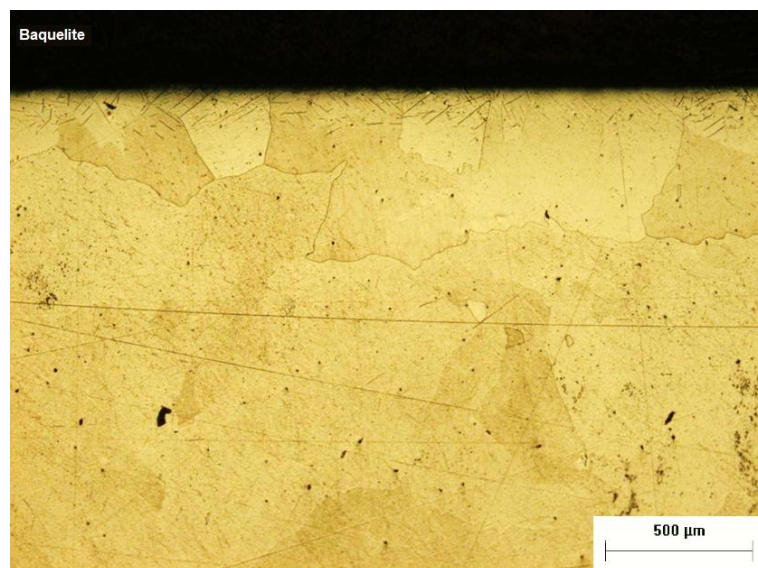
Condição A	
Camada Efetiva (μm)	550 ± 27
Dureza de Topo ($HV_{0,025}$)	$400,8 \pm 19$

Fonte: Autoria própria.

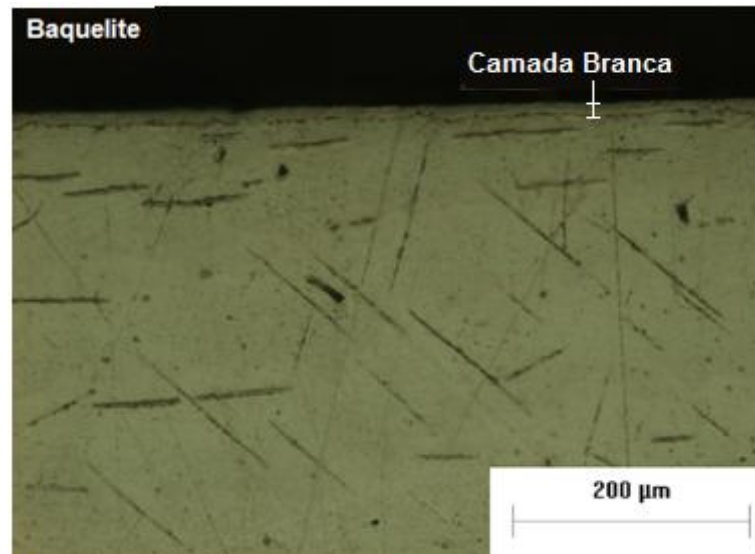
4.3.1.2. Amostra B (1000°C / 60 minutos)

A espessura apresentada da camada branca na situação B é de $10,2 \pm 4,2$ μm . Em relação à faixa de nitretos precipitados, visualmente verifica-se a diminuição da concentração das estruturas dispostas em forma de agulhas em relação tanto à amostra N, quanto em relação à condição A. Entretanto, a profundidade na qual tais estruturas são visíveis, nesta condição teve leve aumento, chegando próximo de 250 μm .

Importante observar que tal diminuição da concentração dos nitretos visíveis não implica em diminuição da dureza (Figura 17 a e b). Da faixa de 50 μm a 400 μm , a amostra B foi a que apresentou maiores níveis de microdureza entre todas as solubilizadas em forno tubular (Figura 20). A mesma tendência também se verifica na comparação com a amostra nitretada. Este comportamento indica que a difusão do nitrogênio para as camadas mais profundas da amostra, conforme se verifica pela diminuição da microdureza na superfície, implica em aumento significativo da microdureza na região, mesmo quando a medição é realizada em profundidade onde não é visível nitrogênio precipitado em forma de nitretos.



(a)



(b)

Figura 16 - Micrografia do aço IF após SHTPN solubilizado em forno tubular a 1000°C por 60 minutos (B)

Fonte: Autoria própria.

■ Amostra B: Nitretação a plasma + Solubilização (F. tubular; 1000°C; 60')

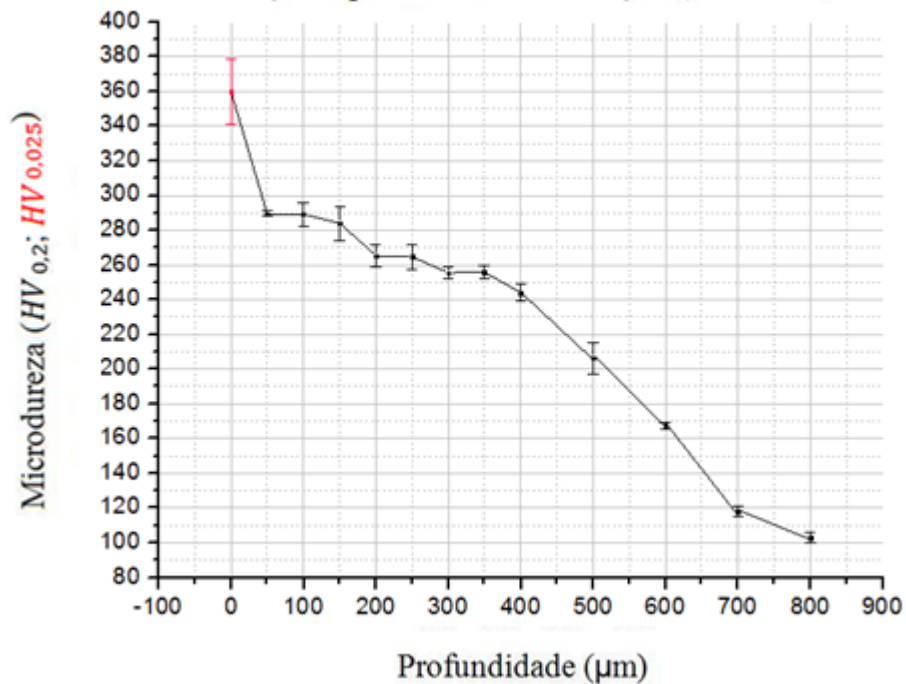


Figura 17 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno tubular a 1000°C por 60 minutos (B)

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 7 indica que com o aumento do tempo (comparação entre A – 30 minutos e B – 60 minutos), a camada efetiva torna-se mais profunda, ao passo que a dureza de topo diminui, sendo esta comparação uma outra forma de demonstrar o comportamento da difusividade do nitrogênio.

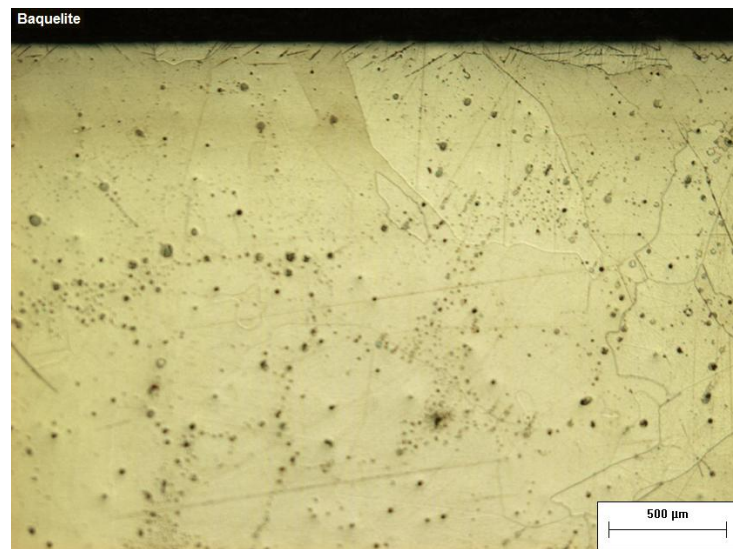
Tabela 7 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição B

Condição B	
Camada Efetiva (μm)	650 ± 21
Dureza de Topo ($HV_{0,025}$)	$359,8 \pm 13,1$

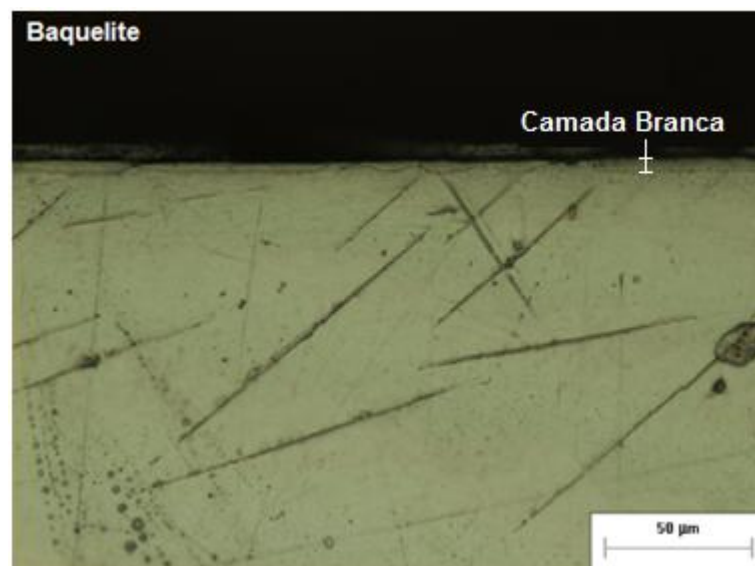
Fonte: Autoria própria.

4.3.1.3. Amostra C (1000°C / 90 minutos)

Ao comparar o efeito do tempo (30, 60 e 90 minutos) relativo às amostras submetidas à temperatura de 1000°C no forno tubular (A, B e C), nota-se a tendência da microestrutura se aproximar da condição de fornecimento, ou seja, os precipitados deixam de ser visíveis. Isto representa a tendência de o nitrogênio difundir para maiores profundidades, diminuindo assim sua concentração e conseqüente precipitação, ao passo que o aço é mais exposto a altas temperaturas. Com a análise da micrografia da condição C (Figura 18 a e b), verifica-se a drástica diminuição, tanto da camada branca, quanto da faixa de nitretos visíveis (tanto em profundidade quanto em concentração).



(a)



(b)

Figura 18 - Micrografia do aço IF após SHTPN solubilizado em forno tubular a 1000°C por 90 minutos (C)

Fonte: Autoria própria.

Em relação ao perfil de microdureza Vickers (Figura 19), apesar de a medição na distância zero (que representa a microdureza de topo) ser significante menor que nas amostras tratadas em tempo menor, o comportamento da curva entre 50 μm 400 μm é intermediário em relação ao observado em A e B (Figura 20). A justificativa para este fenômeno é explicada pelos níveis de microdureza

apresentados por C entre 400 μm e 800 μm : nesta faixa a microdureza é maior que nos casos anteriores, o que representa a maior difusividade do nitrogênio em relação à profundidade das amostras estudadas.

■ Amostra C: Nitretação a plasma + Solubilização (F. tubular; 1000°C; 90')

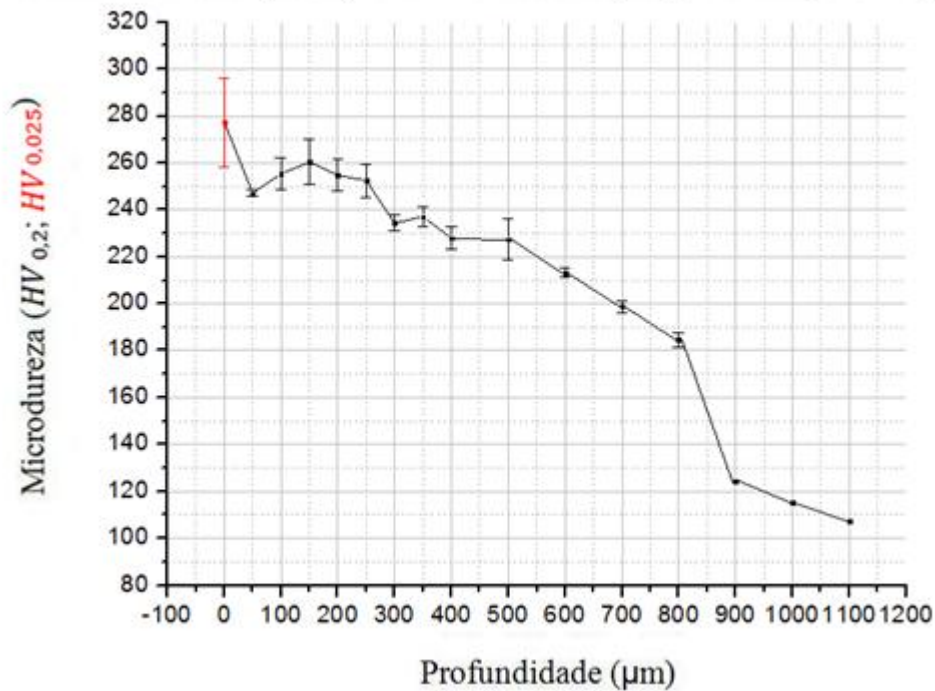


Figura 19 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno tubular a 1000°C por 90 minutos (C)

Fonte: Autoria própria.

A comparação entre a camada efetiva e dureza de topo para a condição está C está exposta na Tabela 8.

Tabela 8 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição C

Condição C	
Camada Efetiva (μm)	850 ± 28
Dureza de Topo ($HV_{0,025}$)	$277,2 \pm 11,2$

Fonte: Autoria própria.

4.3.1.4. Microdureza em A, B, C e N

Na Figura 20 estão dispostas as curvas referentes à média da microdureza Vickers medidas nas amostras A, B, C e N, para efeito de comparação e verificação das tendências observadas nos subitens anteriores.

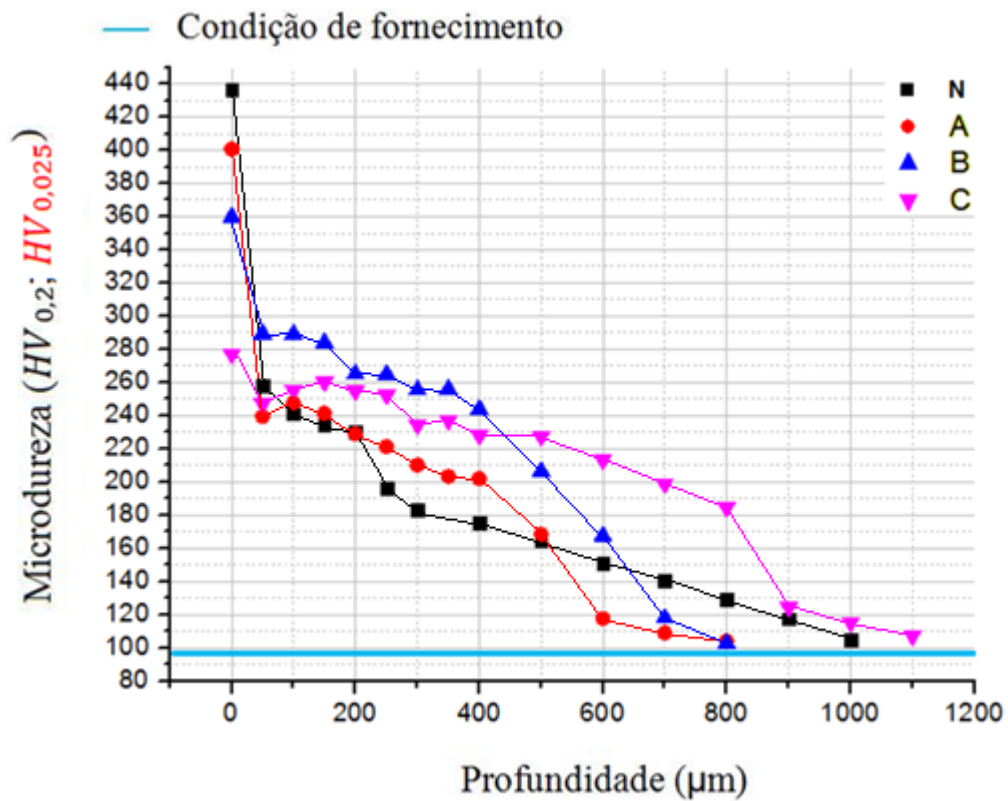


Figura 20 - Comparação do perfil de microdureza Vickers das três amostras solubilizadas em forno tubular a 1000°C; N – Condição nitretada; A - Condição nitretada e solubilizada por 30 minutos; B - Condição nitretada e solubilizada por 60 minutos; C – Condição nitretada e solubilizada por 90 minutos

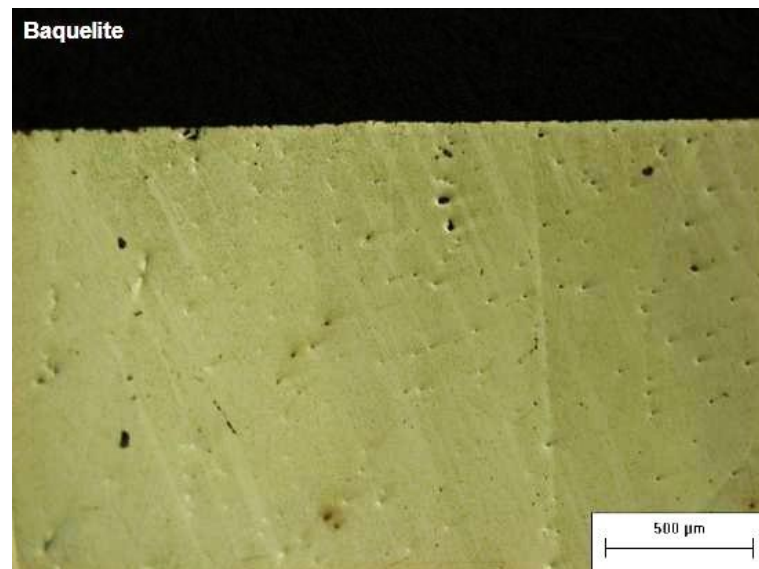
Fonte: Autoria própria.

4.3.2. Forno a vácuo

Relativo à micrografia ótica, todas as amostras que foram submetidas à solubilização em forno a vácuo apresentaram somente a fase ferrita. Isso significa que todo o nitrogênio encontra-se solubilizado, sem formação de nitretos, ou então que, no caso de ainda existir nitrogênio precipitado em forma de nitretos, estes são menores que a resolução máxima do microscópio. Isso pode ser explicado pela diferença da curva de carga térmica experimentada nesse equipamento, conforme visualizados em Figura 9 e Figura 10. Levando em consideração que o tempo real de exposição das amostras nestas condições são, na realidade, superiores aos nominalmente estipulados, a tendência visualizada no forno tubular foi seguida neste caso. Ou seja, ao aumentar o tempo de exposição das amostras, todo o nitrogênio foi solubilizado em forma de solução sólida ou outras estruturas invisíveis a este nível de microscopia. Nenhuma camada similar à encontrada nas condições N, A, B e C foi identificada. Entretanto, os perfis de microdureza indicam a presença de nitrogênio.

4.3.2.1. Amostra D (1000°C / 30 minutos)

A microscopia ótica da amostra D está exposta na Figura 21.



**Figura 21 - Micrografia do aço IF na após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1000°C por 30 minutos (D)
Fonte: Autoria própria.**

O perfil de microdureza para a condição D revela uma diminuição relevante da microdureza até 600 µm, quando a curva começa a se comportar de forma similar à amostra N.

■ Amostra D: Nitretação a plasma + Solubilização (F. a vácuo; 1000°C; 30')

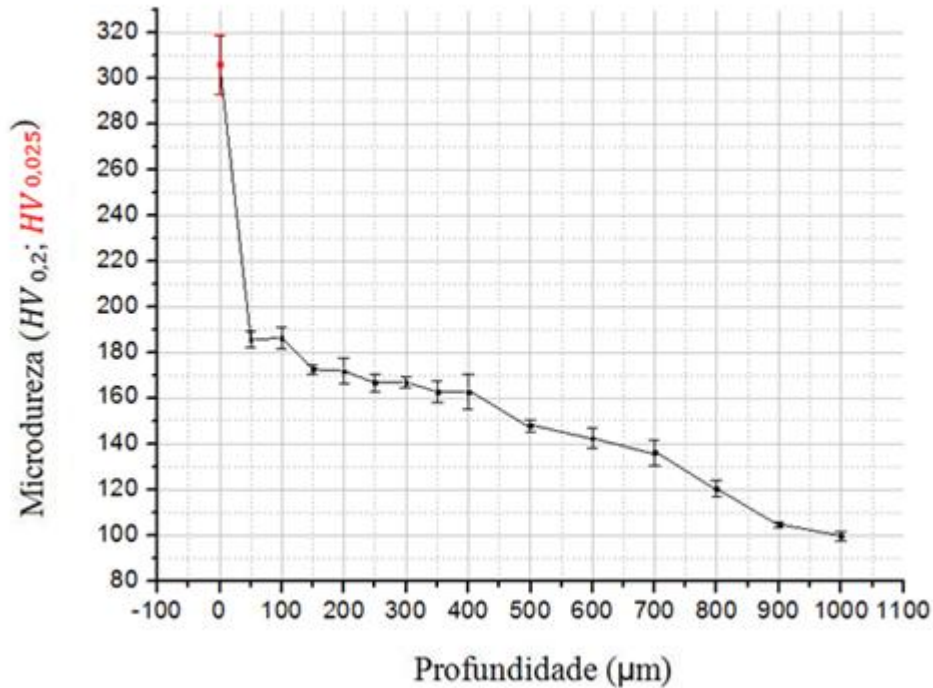


Figura 22 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1000°C por 30 minutos (D)

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 9 é possível visualizar profundidade de camada efetiva e dureza de topo medidas na amostra D.

Tabela 9 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição D

Condição D	
Camada Efetiva (µm)	450 ± 18
Dureza de Topo (HV _{0,025})	305,8 ± 13,1

Fonte: Autoria própria.

4.3.2.2. Amostra E (1000°C / 90 minutos)

Na Figura 23, micrografia da amostra E.

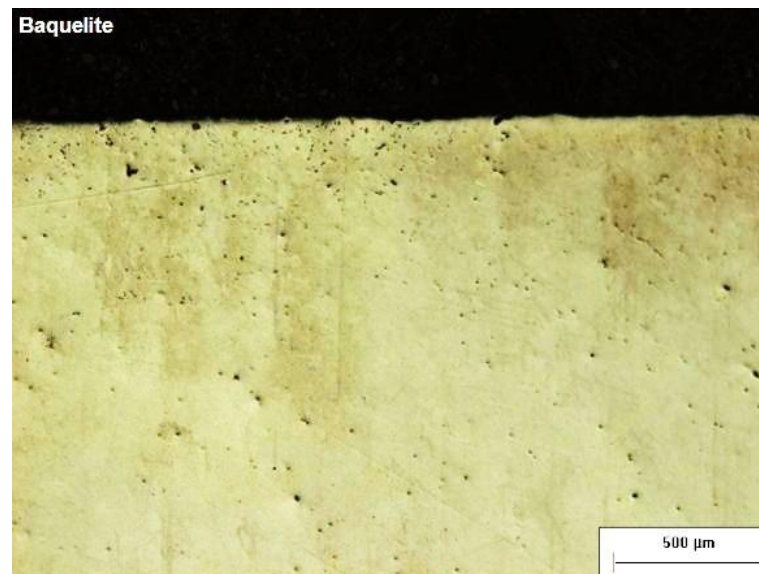


Figura 23 - Micrografia ótica do aço IF após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1000°C por 90 minutos (E)
Fonte: Autoria própria.

O perfil de microdureza Vickers observado para a amostra F somente confirma a tendência de abaixamento dos valores de dureza para tempos maiores de exposição, quando comparados com a amostra D.

■ Amostra E: Nitretação a plasma + Solubilização (F. a vácuo; 1000°C; 90')

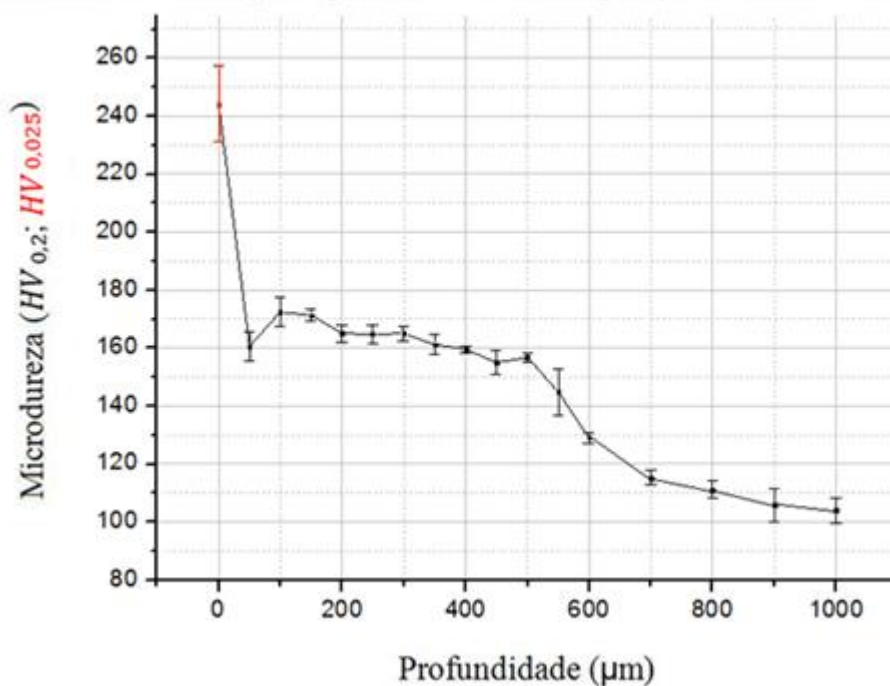


Figura 24 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1000°C por 90 minutos (E)
Fonte: Autoria própria.

Em relação à condição D, o mesmo comportamento observado no grupo de amostras solubilizadas em forno tubular, pode ser observado na comparação entre D e E: em maiores tempos de processamento, a camada efetiva torna-se mais profunda, concomitantemente à diminuição da dureza de topo medida (Tabela 10).

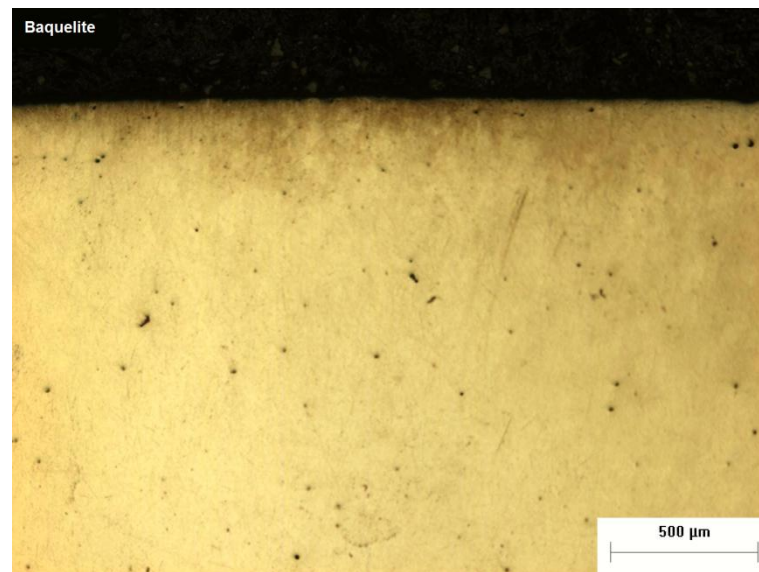
Tabela 10 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição E

Condição E	
Camada Efetiva (μm)	550 ± 13
Dureza de Topo ($HV_{0,025}$)	$244,2 \pm 13$

Fonte: Autoria própria.

4.3.2.3. Amostra F (1100°C / 30 minutos)

A micrografia referente à amostra F (Figura 25) segue a mesma tendência que as demais: não é possível identificar nenhuma estrutura ou fase (com exceção da ferrita), sendo bastante similar ao encontrado na micrografia da condição de fornecimento.



**Figura 25 - Micrografia ótica do aço IF na após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1100°C por 30 minutos (F)
Fonte: Autoria própria.**

Em relação à curva de microdureza Vickers, um fenômeno diferente pode ser observado para a condição F. A profundidade de alcance dos níveis da condição de fornecimento se deram a medidas mais distantes, sendo que a 1000 µm foi experimentado um valor ainda próxima a 150 HV, representando ainda um aumento nesta faixa de medição em relação a profundidades mais rasas, como na região compreendida entre 400 µm e 800 µm. A dureza do perfil atingiu valor equivalente à condição de fornecimento na profundidade de 1600 µm somente.

- Amostra F: Nitretação a plasma + Solubilização (F. a vácuo; 1100°C; 30')

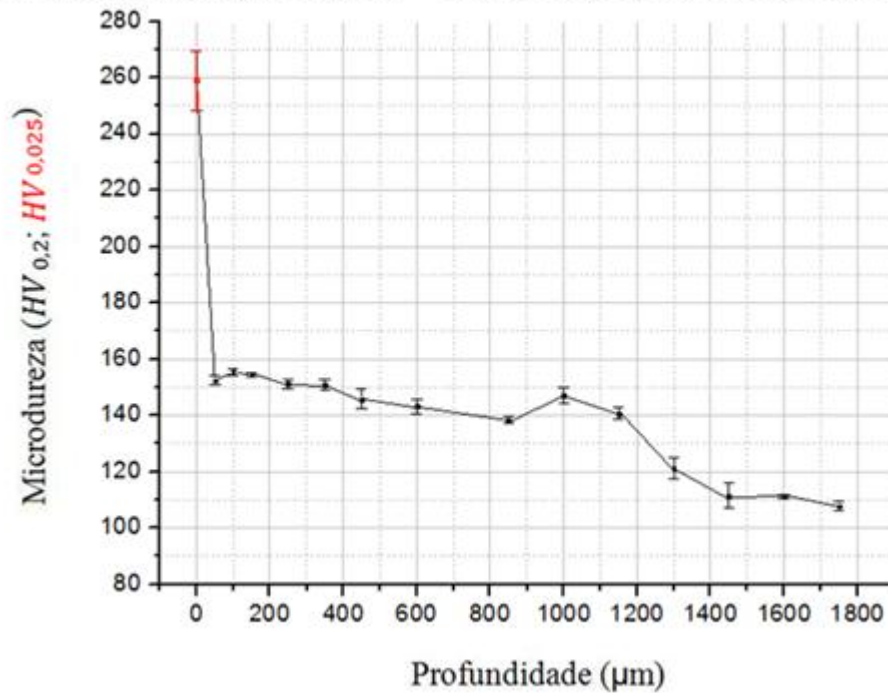


Figura 26 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1100°C por 30 minutos (F)
Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 11 estão expostos os valores de camada efetiva e dureza de topo para a condição F.

Tabela 11 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição F

Condição F	
Camada Efetiva (µm)	350 ± 26
Dureza de Topo (HV _{0,025})	259 ± 10,5

Fonte: Autoria própria.

4.3.2.4. Amostra G (1100°C / 60 minutos)

Na Figura 27, micrografia ótica da amostra G.

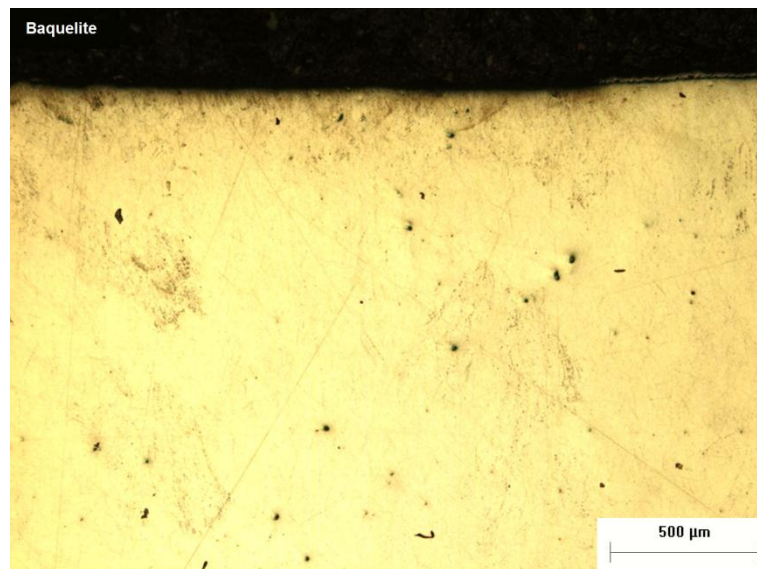


Figura 27 - Micrografia ótica do aço IF após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1100°C por 60 minutos (G)
Fonte: Autoria própria.

O perfil de microdureza do caso G (Figura 28) apresenta a mesma tendência que a amostra F de estabilizar o nível próximo à condição de fornecimento somente a profundidades próximas a 1600 µm.

- Amostra G: Nitretação a plasma + Solubilização (F. a vácuo; 1100°C; 60')

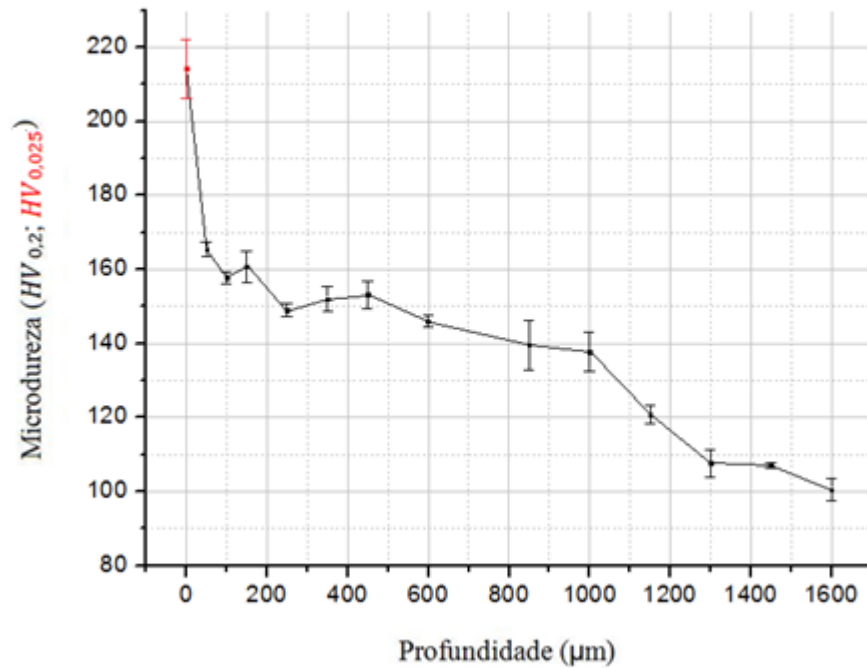


Figura 28 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1100°C por 60 minutos (G)
Fonte: Autoria própria.

Na condição G (60 minutos) a mesma tendência apresentada nas outras comparações em relação ao aumento do tempo podem ser observadas, se compararmos com a amostra F (30 minutos) (Tabela 12).

Tabela 12 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição G

Condição G	
Camada Efetiva (µm)	450 ± 20
Dureza de Topo (HV _{0,025})	214,2 ± 7,9

Fonte: Autoria própria.

4.3.2.5. Amostra H (1100°C / 90 minutos)

Micrografia da amostra H pode ser visualizada na Figura 29.

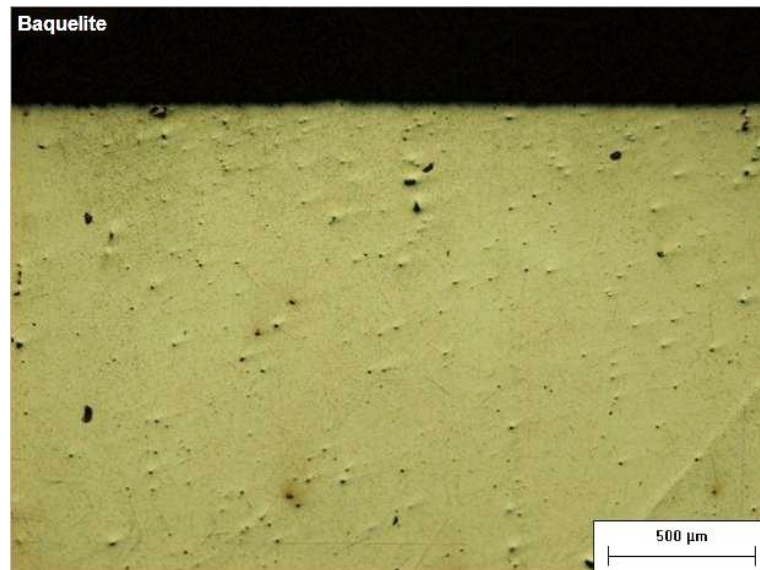


Figura 29 - Micrografia ótica do aço IF após SHTPN solubilizado em forno a vácuo a 1100°C por 90 minutos (H)
Fonte: Autoria própria.

Condição semelhante de curva de microdureza Vickers foi encontrada para a amostra H, em relação aos outros casos solubilizados a 1100°C em forno a vácuo. Nesta amostra, a microdureza da superfície foi significativamente menor (cerca de 175 HV). Além disso, uma profundidade ainda maior foi encontrada para o valor de microdureza próximo à condição de fornecimento do aço, já que em 1750 µm foi medido uma microdureza próxima a 110 HV.

■ Amostra H: Nitretação a plasma + Solubilização (F. a vácuo; 1100°C; 90')

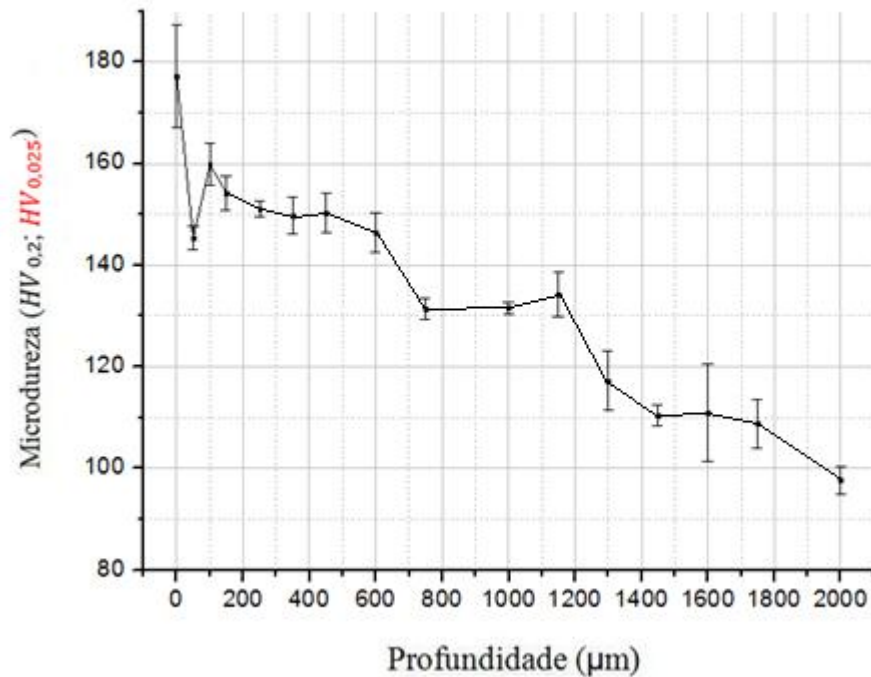


Figura 30 - Perfil de microdureza Vickers do aço IF na condição nitretada e solubilizada em forno a vácuo a 1100°C por 90 minutos (H)
Fonte: Autoria própria.

Finalmente, a condição H comprova o fato de a camada efetiva aumentar em profundidade enquanto a dureza de topo diminui com o aumento do tempo de exposição.

Tabela 13 – Camada efetiva e dureza de topo da amostra submetida à condição H

Condição H	
Camada Efetiva (µm)	600 ± 23
Dureza de Topo (HV _{0,025})	177,2 ± 9,5

Fonte: Autoria própria.

4.3.2.6. Microdureza em D, E, F, G, H e N

Nas Figura 31 e Figura 32 podem ser visualizadas comparações entre todas as condições testadas em forno a vácuo e a amostra nitretada, sendo a análise dividida nos dois níveis de temperatura.

Com essa análise comparativa é possível observar a continuidade da tendência observada nas amostras submetidas ao forno tubular, sendo que nesses casos as diferenças entre as curvas são mais sensíveis quanto maior o tempo de exposição.

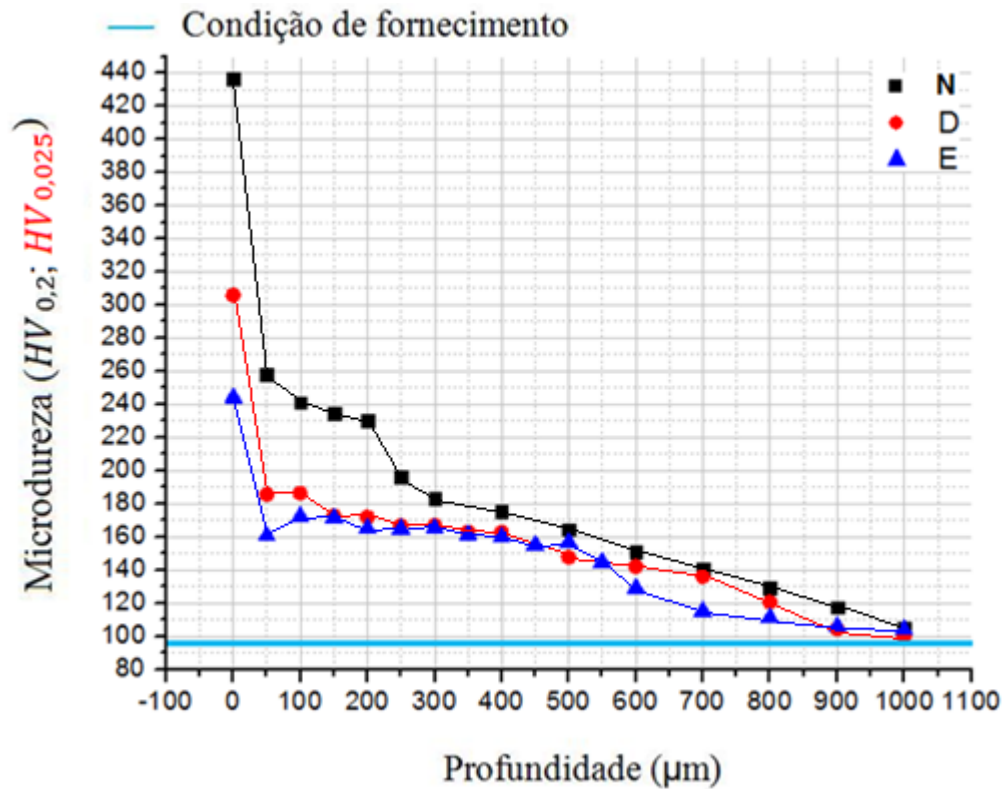


Figura 31 - Comparação do perfil de microdureza Vickers das duas amostras solubilizadas em forno a vácuo a $1000^{\circ}C$; N - Condição nitretada; D - Condição nitretada e solubilizada por 30 minutos; E - Condição nitretada e solubilizada por 90 minutos

Fonte: Autoria própria.

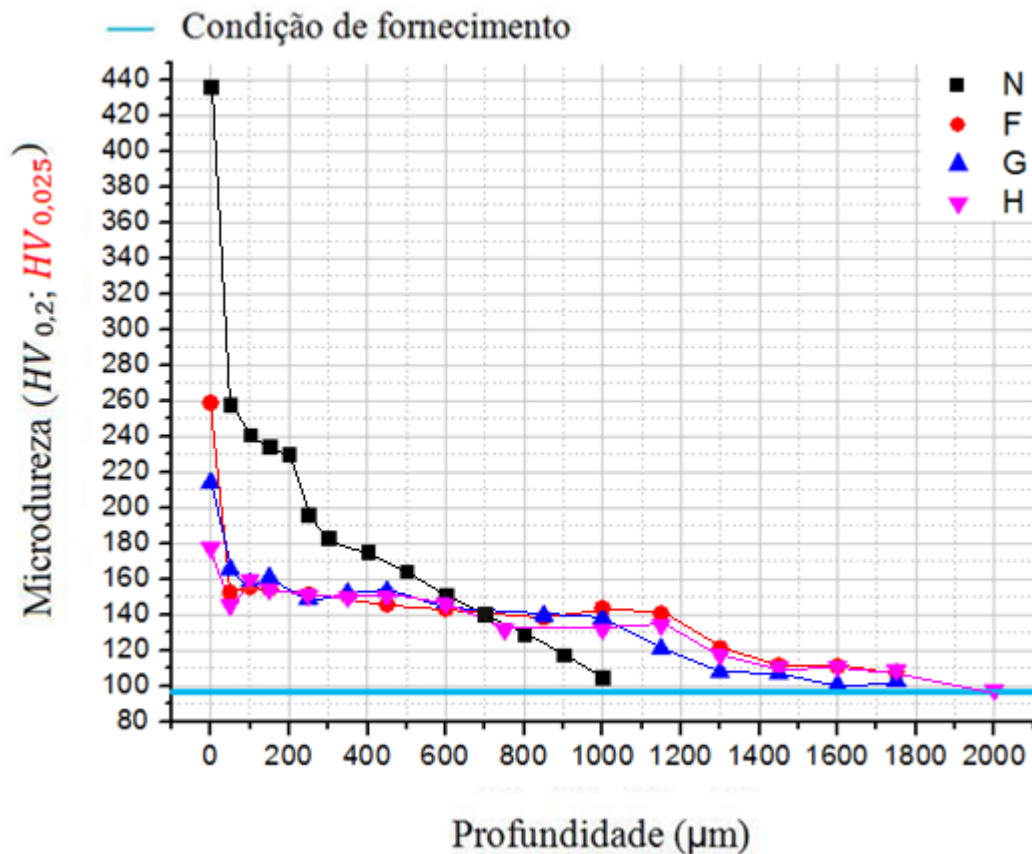


Figura 32 - Comparação do perfil de microdureza Vickers das duas amostras solubilizadas em forno a vácuo a 1100°C; N - Condição nitretada; F - Condição nitretada e solubilizada por 30 minutos; G - Condição nitretada e solubilizada por 60 minutos; H - Condição nitretada e solubilizada por 90 minutos

Fonte: Autoria própria.

4.4. CAMADA EFETIVA E DUREZA DA SUPERFÍCIE

Conforme descrito na seção 3, foi considerado para este estudo a camada efetiva como sendo a profundidade em que foi medido 50 HV acima da dureza do núcleo, ou seja, um nível de microdureza em torno de 150 HV.

Na Figura 33, portanto, é possível observar a variação de tal profundidade entre as amostras, sendo que uma tendência de aumento da camada efetiva em relação direta com o tempo foi encontrada em todos os grupos com variáveis temperatura e forno em comum (A, B e C; D e E; F, G e H).

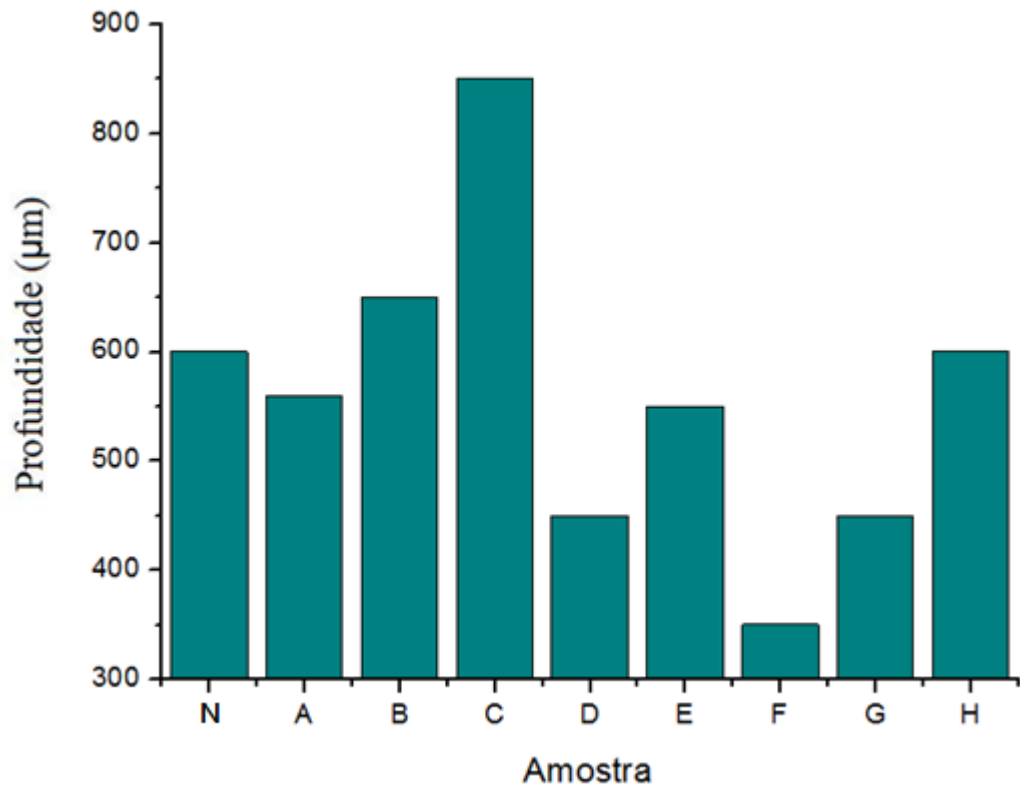


Figura 33 – Profundidade da camada efetiva das 9 amostras geradas
Fonte: Autoria própria.

Em contrapartida, a microdureza superficial apresentou comportamento inverso: quanto maior o tempo de exposição às mesmas condições (forno e temperatura), menor a microdureza medida, conforme Figura 34. Tal observação ilustra a redistribuição do nitrogênio a partir da superfície em direção ao núcleo de cada amostra.

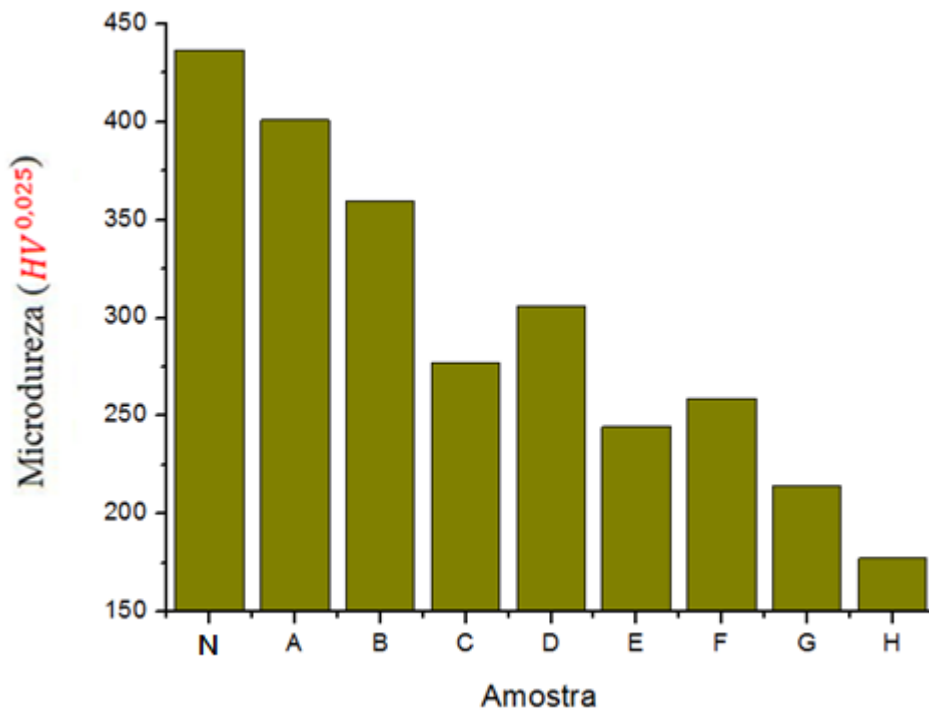
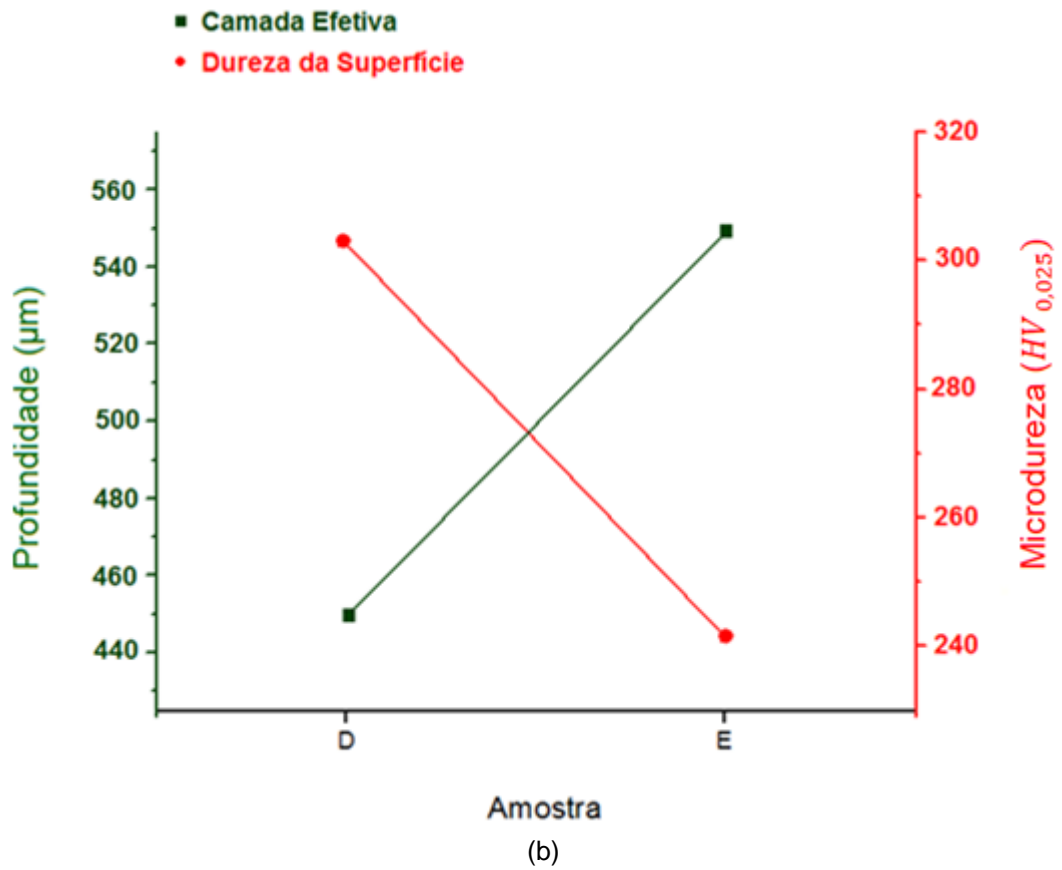
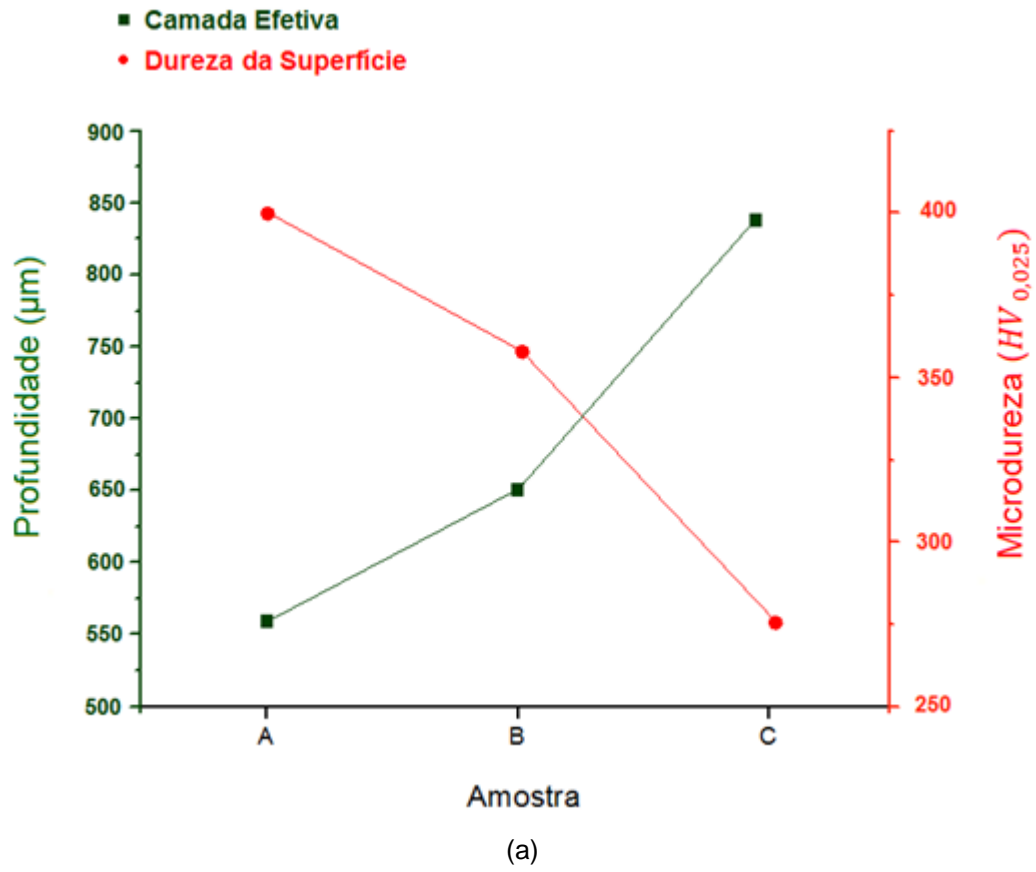
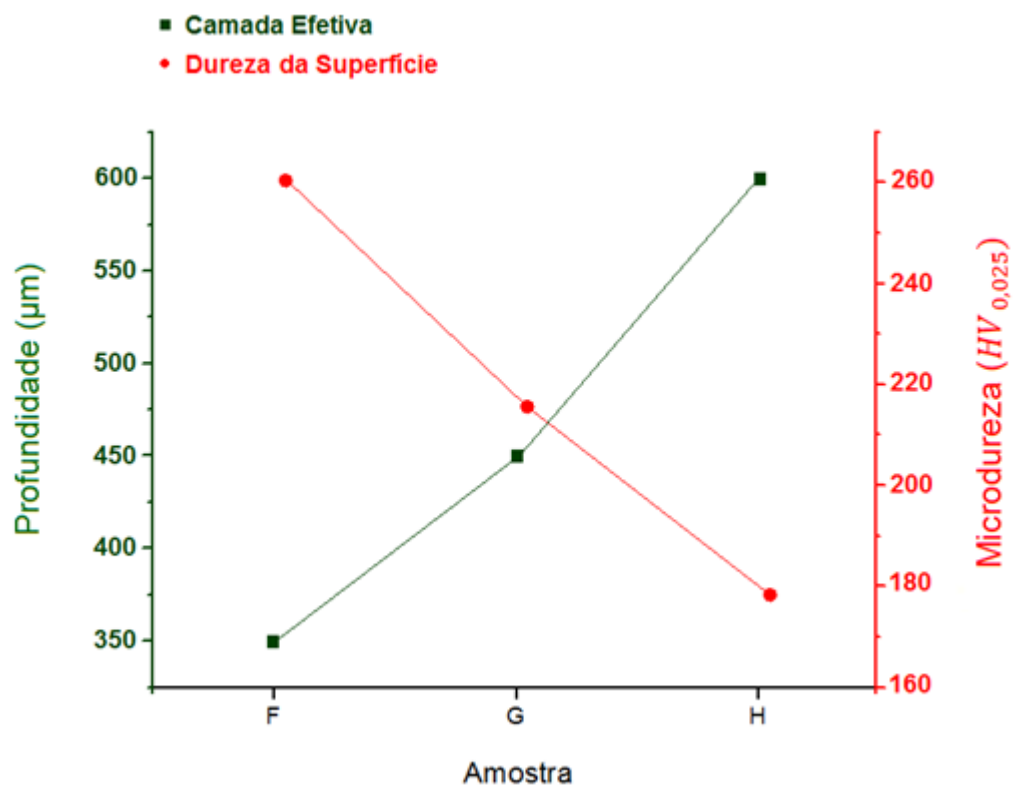


Figura 34 – Microdureza superficial das 9 amostras geradas
Fonte: Autoria própria.

Na comparação entre camada efetiva e dureza da superfície dentro de cada um dos grupos submetidos às mesmas condições de temperatura e tipo de forno (Figura 35), pode ser verificado graficamente o efeito de redistribuição do nitrogênio. Existe uma tendência em se tornar mais profunda a camada efetiva, à medida que se mede uma microdureza de topo menor em uma mesma amostra. Este comportamento é explicado pela relação entre tempo de exposição a altas temperaturas e difusividade do nitrogênio na amostra: a tendência é que, quanto maior o tempo de tratamento térmico, maior seja o deslocamento do nitrogênio adicionado por plasma da superfície em direção ao núcleo da amostra.





(c)

Figura 35 – Comparação entre camada efetiva e dureza da superfície dentro dos grupos com mesmo forno e mesma temperatura. (a) Condições A (30 minutos), B (60 minutos) e C (90 minutos): Forno tubular a 1000°C; (b) Condições D (30 minutos) e E (90 minutos): Forno a vácuo a 1000°C; (c) Condições F (30 minutos), G (60 minutos) e H (90 minutos): Forno a vácuo a 1100°C.

Fonte: Autoria própria.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, é possível concluir que:

- A adição de nitrogênio a partir da técnica SHTPN promoveu aumento de dureza na superfície e logo abaixo dela, nas amostras testadas.
- O emprego da técnica SHTPN se mostrou eficiente em aumentar a profundidade da camada efetiva, com redistribuição de dureza, quando comparado somente com a aplicação do tratamento termoquímico de nitretação.
- A solubilização de nitrogênio se mostrou sensível à variação dos parâmetros testados (tempo e temperatura), sendo que existe um limite superior para o aumento do tempo e a temperatura para que não ocorra perda dos efeitos obtidos na microdureza das amostras submetidas à adição de nitrogênio por plasma.

5.1. Sugestões de trabalhos futuros

- Avaliar o efeito na resistência à corrosão das amostras de aço IF submetidas ao tratamento SHTPN.
- Aplicar novas variabilidades dos níveis de temperatura na nitretação a plasma e nos tratamentos de solubilização.
- Aplicar a técnica de solubilização a partir do emprego de diferentes meios de resfriamento a fim de gerar estrutura martensítica de nitrogênio.

- Avaliar a microestrutura das amostras geradas com a técnica SHTPN a partir de técnicas mais precisas, como com o uso de microscopia eletrônica de varredura.

REFERÊNCIAS

AGUZZOLI, Cezar. **Transporte Atômico e Reação Química em Nanoestruturas TiN e TiN/Ti em Aço Nitretado a Plasma**. 2008. 67 f. Dissertação de Mestrado – Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

ALVES JR., C. **Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: Ed. UFRN, 2001.

AMERICAN SOCIETY METALS. Heat Treating. In: **Metals Handbook**, vol. 4, 2007.

BORGES, P. C., e L. A. ROCHA. “**Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5PH stainless steel Part I. Improvement of the corrosion resistance.**” *Kovove Mater*, 2011: 107-117.

CALLISTER, W.D. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 5 ed., 2002.

CONRADS, H.; SCHIMIDT, M. **Plasma generation and plasma sources**. Greifswald: Plasma Sources Sci. Technol., 2000.

EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding. **Heat Treatment of Metals**. [S. l.: s.n.], 1974.

ELIAS, J.A.; HOOK, R.E. **Vacuum-Degassed Low Carbon Steel and its Production Method**, U.S. Patent nº 3, 765, 874, patenteada pela Armco Steel Corporation, 1973.

FUKUDA, N.; SHIMIZU, M. **Effect of Titanium Addition on the Improvement of r-value in Cold-Rolled Sheet Steels**, *Journal of Japan Society for Technology of Plasticity*, 13 (142), 1972, p. 841-850.

GARZÓN, C. M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. “**Nitreção Gasosa em Alta Temperatura de Aços Inoxidáveis**”. *Revista Matéria*, v. 10, n. 4, pp. 502 – 525, 2005.

GAVRILJUK, V.G., BERNS, H., **High Nitrogen Steels**, Berlin, Springer-Verlag, 1999.

IMAI, Y. **Nitrogen-Alloyed Steels – Fundamentals and Applications**. Agne Gijutsu Center, Tokyo, 1997.

ITAL, T. C. **Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5PH**. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba 2008.

LINS, J. F. C. **Caracterização microestrutural de bandas de cisalhamento adiabáticas num aço IF estabilizado ao titânio**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena 2005.

MAFTOUM, Ricardo de Almeida. **Influência do Nitrogênio Adicionado por SHTPN na Resistência à Erosão por Cavitação do Aço Inoxidável Martensítico**. 2012. 97 f. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MIOLA, E. J.; SOUZA S. D.; DIONYSIO, M. O. “**Systematic Study on Influence of Nitriding Parameters on Pure Iron Superficial Layer Properties**”. Surface and Coatings Technology 167, 33–40, 2003.

OLIVEIRA, A. F. **Caracterização de um aço IF após relaminação no laminador de encruamento**. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo 2010.

PRABHUDEV, K. H. **Handbook of Heat Treatment of Steels** . New Delhi: Tata McGraw-Hill, 2008.

REIS, R. F. **Elevação do teor superficial de nitrogênio no aço inoxidável austenítico 5832-1**. Tese de Doutorado – Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba 2007.

ROSSNAGEL, S.M.; CUOMO, J.J.; WESTWOOD, W.D. **Handbook of plasma processing technology - fundamentals, etching, deposition and surface interactions**. New Jersey: Noyes, 1989.

SOUZA, Rômulo Ribeiro Magalhães. **Nitretação Iônica sem Efeito de Borda: Desenvolvimento e Avaliação de uma Nova Técnica**. 2006. 80 f. Dissertação de

Mestrado – Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.