

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

FELIPE AUGUSTO DE AGUIAR POSSOLI

**EFEITO DO CARBONO E DO NITROGÊNIO NA
MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO AISI 420**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(Tcc2 - Nº de Inscrição - 47)

CURITIBA

2017

FELIPE AUGUSTO DE AGUIAR POSSOLI

**EFEITO DO CARBONO E DO NITROGÊNIO NA
MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO AISI 420**

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. Paulo César Borges

Coorientador: Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli

CURITIBA

2017

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa EFEITO DO CARBONO E DO NITROGÊNIO NA MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO AISI 420, realizado pelo aluno(s) FELIPE AUGUSTO DE AGUIAR POSSOLI, 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. Paulo César Borges
DAMEC, UTFPR
Orientador

Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli
DAMEC, UTFPR
Co-orientador

Prof. Dr. Julio Cesar Klein das Neves
DAMEC, UTFPR
Avaliador

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

Curitiba, 06 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família. Aos meus pais, Vilmar José Possoli e Jussara do Rocio de Aguiar Possoli, por serem exemplos de caráter e de determinação, também por investir de diversas formas no meu desenvolvimento intelectual e pessoal. À minha irmã Karen Pauline Possoli, por me motivar à conquistar meus objetivos.

Agradeço à minha companheira Letícia Giese de Andrade Cruz por sempre estar ao meu lado ao longo de todo meu caminho no curso. Pela paciência nos momentos de maior estresse, pelos compromissos adiados devido às horas dedicadas ao trabalho, entre diversas outras razões, obrigado por retribuir sempre com amor e amizade.

Ao Professor Dr. Paulo César Borges pela paciência, amizade, orientação, por ensinar a analisar o mesmo problema sob diversas formas e acima de tudo pelas oportunidades para iniciar no meio científico.

Ao Professor Dr. Euclides Alexandre Bernardelli pelas horas dedicadas a me ensinar e ajudar nas atividades laboratoriais. Por me incentivar a continuar sempre, mesmo com os diversos percalços que passei.

Ao Professor Dr. Julio Cesar Klein das Neves pelos ensinamentos no âmbito da metalurgia, das técnicas de análise (MEV e DRX), pelas diversas dúvidas esclarecidas, por aceitar a avaliar este trabalho e pelas críticas sempre construtivas.

Ao Professor Dr. Ricardo Fernando dos Reis pelas arguições sobre o trabalho, também pelas sugestões de melhorias e dúvidas esclarecidas.

Aos demais professores do Grupo de Materiais pela boa convivência e amizade. Em especial aos professores, Dr. Giuseppe Pintaúde, Dr. Márcio Mafra e Dr. Rodrigo Villanova.

Aos colegas do grupo de estudos de corrosão Elisiane Berton, Kassia Escher e Yamid de la Rosa por discussões e sugestões e também pelo companheirismo. Também aos demais colegas, Carlos Farias, Andrey Vianna e Heitor Cavalli.

Ao aluno de iniciação científica Guilherme Terajima pela grande ajuda na preparação de amostras e também em outras atividades desta pesquisa.

Aos amigos Alexandre Gonçalves, Lucas Tomazi, Gabriela Durante pelos diversos momentos de descontração, pelo incentivo e pelos conselhos.

Ao Professor Dr. Rodrigo Perito Cardoso (UFPR) pela permissão para utilização do microdurômetro Vickers, essencial para o desenvolvimento do trabalho. Gostaria também de agradecer também a cordialidade e atenção dos colegas da pós-graduação de engenharia mecânica da UFPR, Igor Zanella e Fernando Zanetti.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho, meu muito obrigado.

“Research is to see what everybody else has seen,

and to think what nobody else has thought”

Albert Szent-Györgyi (1893-1986)

RESUMO

POSSOLI, Felipe Augusto de Aguiar. **Efeito do Nitrogênio e do Carbono na Microestrutura e Dureza do Aço AISI 420**. 2017. 91 p. Monografia – Bacharelado em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

A influência da substituição do carbono e do nitrogênio em aços inoxidáveis tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos científicos e muitos demonstram haver um efeito sinérgico entre estes intersticiais na dureza e na resistência a corrosão. Contudo, estes efeitos sinérgicos mostram-se dependentes do teor relativo entre carbono e nitrogênio, além da influência de outros elementos químicos. Neste trabalho o aço AISI 420 (0,33 %C p. e 12,0%Cr p.) foi caracterizado microestruturalmente após ciclos de descarbonetação em forno mufla, enriquecimento em nitrogênio pelo tratamento SHTPN e após têmpera e revenido (200°C). Microscopia ótica, ensaios de microdureza, DRX e MEV como técnica complementar foram utilizados para avaliar as modificações microestruturais. Os resultados revelam a formação de substratos martensíticos e martensítico-ferrítico e superfícies martensíticas de carbono e nitrogênio. Após o tratamento de SHTPN as durezas máximas variaram entre 637 e 750HV0,025, e após tempera e revenido as durezas reduziram para 582 e 693 HV0,025. A presença de nitrogênio em solução sólida durante os tratamentos em temperaturas de 1100°C e 1050°C não apresentaram efeito sobre a solubilização completa de carbonetos primários (formados durante o recozimento). O enriquecimento em nitrogênio concomitante à rescritalização da austenita devido à transformação alotrópica ($\alpha' > \gamma$), para baixos teores de carbono, resultou em grãos muito maiores daqueles presentes no substrato. As análises de DRX indicaram a presença de austenita retida para a maior concentração de carbono. Dos resultados obtidos pode-se concluir que não há aumento da dureza após o revenido à 200°C para o aço AISI 420 para teores de carbono menores que 0,33 %C p. e para os teores de nitrogênio obtidos pelo processo de SHTPN.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis martensíticos, Martensita de nitrogênio e carbono, Descarbonetação, SHTPN.

ABSTRACT

POSSOLI, Felipe Augusto de Aguiar. **The Effect of Carbon and Nitrogen on The Microstructure and Hardness of AISI 420 Steel**. 2017. 91 p. Monograph – Bachelor's degree in Mechanical Engineering, Federal University of Technology - Paraná, Curitiba, 2017.

The partial replacement of carbon by nitrogen on stainless steels has been the subject of a lot of scientific works, the majority of these works shows that there is a synergistic effect on the hardness and corrosion resistance. Those effects may be dependents of the relative ratios of carbon and nitrogen content apart from the influences of other alloy elements, though. On this work the microstructure of AISI 420 steel (0,33 %C wt. and 12 %Cr wt.) has been studied after decarburizing cycles on muffle furnace, nitrogen enrichment by SHTPH treatment, and also after quenching and tempering (at 200°C) treatment. Optical microscope, Vickers microhardness test, XRD and MEV were employed to investigate the microstructural transformations. The results showed the obtaining of martensitic and martensitic-ferritic substrates and carbon and nitrogen rich martensitic layer. After SHTPN treatment the highest hardness were between 637 and 750HV0,025 and the subsequent quenching and tempering treatment lead to a decrease in hardness, 582 and 693HV0,025. The addition of nitrogen in solid solution at high temperatures as 1100 and 1050°C didn't showed no influence on the complete dissolution primary carbides (formed on annealing treatment). The simultaneously enrichment of nitrogen and the austenitic recrystallization due to the allotropic transformation ($\alpha' > \gamma$) has leaded to coarse grains at nitrated layer, more than the substrate grains, that was more pronounce to lowest carbon content sample. XRD results showed the presence of retained austenite for the highest carbon content sample. Despite of the results, it's possible to conclude that there's not a hardness improvement after tempering at 200°C for AISI 420 with carbon levels lower than 0,33 % Cp. and nitrogen contents higher as possible by SHTPN treatment.

Keywords: Martensitic Stainless Steels, Carbon and Nitrogen Martensite, Decarburization, SHTPN.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Efeito da adição dos elementos Cr, N e C na estabilidade da austenítica em elevadas temperaturas. (a) Diagrama de equilíbrio binário Fe-Cr; (b) Expansão do campo γ devido à adição de carbono; (c) Projeção do diagrama Fe-Cr-C no plano formado pelos eixos %C p. e temperatura para 17 %Cr p.; (d) Expansão do campo γ devido à adição de nitrogênio e carbono;23
- Figura 2 – Dureza da martensita em função do teor de carbono. A área hachurada representa o efeito da austenita retida.....24
- Figura 3 – Curvas de resfriamento contínuo (CCT) para aços inoxidáveis martensíticos, efeito da adição de elementos de liga e da temperatura de austenitização na formação das fases perlita, martensita e na precipitação de carbonetos. As temperaturas entre parênteses indicam a temperatura de austenitização27
- Figura 4 – Publicações científicas com as palavras-chave nitrogênio e aços inoxidáveis nas áreas de engenharia, química e de materiais na base de periódicos Scopus. Levantamento realizado no dia 06 de setembro de 2016. ...28
- Figura 5 – Efeito da adição de nitrogênio em ligas austeníticas e dúplex meios contendo cloretos: (a) liga austenítica UNS S30403 e ligas UNS S31803 com e sem adição de N; (b) liga base austenítica ao nitrogênio 316L com diferentes teores de N e Mn.....30
- Figura 6 – Comparativo entre ligas inoxidáveis martensíticas ligadas ao carbono e ao nitrogênio em meio NaCl 3% quanto a corrosão localizada: (a) efeito da temperatura de austenitização e (b) efeito da temperatura do meio corrosivo...31
- Figura 7 – Curvas potenciodinâmicas cíclicas do aço AISI 409 tratado por SHTPN realizado à 1100 °C seguida de têmpera à 950°C e revenido em diferentes temperaturas (o sub índice das condições multiplicado por 100 indica a temperatura de revenido);33
- Figura 8 – Resultados corrosivos para as ligas 410 e 410S nitretadas e para a liga convencional AISI 420 em meio 3,5% NaCl + 0,5 M H₂SO₄. (a) curvas potenciodinâmicas; (b) Resistência à polarização em diferentes temperaturas. 34

Figura 9 – Curvas de polarização de ligas ao nitrogênio e ao carbono de base Fe-18Cr-10Mn e também ligas da série 300 em meio aquoso 1M NaCl. Efeito sinérgico da adição nitrogênio mais carbono.	35
Figura 10 – Influência da temperatura de austenitização e do elemento intersticial (C e N) em ligas ao Fe-12Mn, Fe-12Cr e ferro Armco®.	36
Figura 11 – Efeito da dissolução de C e N na matriz austenítica no teor de cromo dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3	37
Figura 12 – Curvas de revenido: (a) para as ligas $Cr_{15}Mo_1C_{0,6}$ e $Cr_{15}Mo_1C_{0,29}N_{0,35}$ revenidas por 2h após solubilização seguido de têmpera em água e resfriamento em nitrogênio líquido; (b) para ligas similares ao AISI 420 com teores C+N idênticos.....	38
Figura 13 – Endurecimento por solução sólida promovida pela adição de nitrogênio em ligas austeníticas.....	39
Figura 14 – Resultados para perda de massa sob os mecanismos (a) corrosão-erosão para ligas similares ao AISI 420 (13 %Cr p.); (b) erosão-cavitação para a liga 15-5PH após SHTPN e envelhecimento.....	40
Figura 15 - Diagrama de fases Fe-N.....	42
Figura 16 - Perfis de dureza e concentração de nitrogênio do aço AISI 420 nitretado em diferentes temperaturas.	44
Figura 17 – (a) Micrografia do aço 15-5PH tratado por SHTPN e (b, c, d) curvas de polarização em NaCl 3,5% em diferentes camadas (conforme indicado na legenda).	46
Figura 18 – Microestrutura AISI 420 na condição de fornecimento. Ataque: Villela. .	48
Figura 19 - Fluxograma do procedimento experimental adotado no estudo O fluxo verde identifica a sequência de processos da amostra de referência.....	49
Figura 20 - Esquema operacional do reator a plasma utilizado neste trabalho.....	51
Figura 21 - Espessura das amostras e da camada óxida em função do tempo de descarbonetação ao ar a 1050°C.....	58

Figura 22 – Morfologia da camada de óxido formada na condição 24D. Macrografias da camada óxida fraturada, a esquerda vista superior (a) e a direita vista lateral (b); (c) Micrografia da secção transversal. Ataque: Villela.	59
Figura 23 – Micrografias do aço AISI 420 nas condições descarbonetadas à 1050°C: (a) 2 horas; (b) 4 horas; (c) 12 horas e(d) 24 horas. Ataque: Villela.	60
Figura 24 – Micrografias óticas da secção transversal das condições descarbonetadas a 1050°C de AISI 420: (a) 2 horas; (b) 4 horas; (c) 12 horas e (d) 24 horas. Reagente: Villela.....	61
Figura 25 – Espectros de difração de raios-X para as condições: temperada à 1050°C por 30 min (T1050) e para a condição descarbonetada (24D). (a) Espectro de análise; (b) ampliação da região para 2θ entre 56 e 76°.....	62
Figura 26 – Perfis de microdureza Vickers para as condições descarbonetadas do aço AISI 420 a 1050°C. Influência do tempo de tratamento. Linha vermelha indica a espessura lixada das amostras para aplicação dos tratamentos posteriores.	63
Figura 27 – Micrografias das camadas nitretadas das condições temperada e descarbonetadas. Ataque: nital 4%.....	65
Figura 28 – Difratoograma das condições nitretadas.	66
Figura 29 – Espessuras das camadas de compostos das condições nitretadas.....	67
Figura 30 – Perfis de microdureza Vickers das amostras nitretadas. Detalhe com escala maior para a região da camada.	67
Figura 31 – Micrografias do aço AISI420 tratado por SHTPN. As setas indicam a região de transição da camada nitretada e substrato. Ataque Villela.....	70
Figura 32 – Identificação da presença de ferrita no substrato da condição 24DNS. (a) Identificações Vickers (25 gf) sobre as fases martensita e ferrita. (Ataque: Villela); (b) Diagrama de equilíbrio para 1100°C gerado via CALPHAD™ para ligas AISI 420.	71
Figura 33 – Micrografias da condição 24DNS: (a) micrografia ótica. Ataque: Villela; (b) micrografia obtida por MEV em amostra polida. Detector: BSED.....	72

Figura 34 – Perfis de microdureza Vickers das amostras após o tratamento de SHTPN completo.	73
Figura 35 – Micrografia do AISI 420 na condição 0DNST. Detalhe para evidenciar possível presença de austenita retida em meio a matriz martensítica. Ataque: Villela.....	75
Figura 36 – Difratoograma das condições nitretadas e solubilizadas (a). Ampliação do espectro entre 40 e 50° (b) indicando a presença do pico de austenita retida (γ_r) para a condição 0DNS.	77
Figura 37 – Micrografias das condições 24DNS (a) e 24DNSTR (b), demonstrando o refino da microestrutura após a têmpera.....	78
Figura 38 – Micrografias das camadas tratadas por SHTPN após têmpera a partir de 1050°C (30 min.) e revenimento a 200°C.	79
Figura 39 – Micrografia da amostra 24DNSTR 80 μ m abaixo da superfície evidenciando regiões de contorno e carbonetos primários não dissolvidos.....	80
Figura 40 - Perfis de dureza das condições tratadas por SHTPN, temperadas (a) e temperadas e revenidas à 200°C (b).	81
Figura 41 - Difratoograma das condições temperadas e revenidas após SHTPN: 0DNSTR, 12DNSTR e 24DNSTR (a). Ampliação do espectro entre 40 e 50° (b) detalhando o alargamento da base do pico apenas para a condição 0DNSTR.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das ligas martensíticas em percentual de massa.	22
Tabela 2 - Composição química (% p.) do aço AISI 420 utilizado e a especificação para a composição AISI 420B segundo a norma ASTM F899.	47
Tabela 3 - Especificação dos instrumentos de controle dos parâmetros de nitretação à plasma.....	52
Tabela 4 - Parâmetros para a nitretação à plasma.	53
Tabela 5 – Profundidades de endurecimento por nitretação (PEN) das amostras nitretadas e solubilizadas.	74
Tabela 6 – Profundidades de endurecimento por nitretação (PEN) das amostras solubilizadas e temperadas.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

AISI – *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano de Ferro e Aço)

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Ensaio e Materiais)

CFC – Cúbica de Face Centrada

CCT – *Continuous Cooling Transformations* (Transformações sob Resfriamento Contínuo)

DRX – Difração de raios X

EDS – *Energy Dispersive Spectrometry* (Espectrometria de Dispersão por Energia)

HC – Hexagonal Compacta

HTGN – *High Temperature Gas Nitriding* (Nitretação Gasosa à Altas Temperaturas)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Ótica

PEN – Profundidade de Endurecimento por Nitretação

SHTPN – *Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding* (Tratamento de Solubilização após Nitretação à Plasma)

WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometry* (Espectrometria de Dispersão por Comprimento de Onda)

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fase ferrita
α'	Fase martensita
γ	Fase austenita
γ_r	Austenita retida
γ_N	Austenita expandida de nitrogênio
γ'	Nitreto Fe_4N
ε	Nitreto Fe_{2-3}N
Cr_xN	Nitreto de cromo
M_xN	Nitreto metálico
M_xC	Carboneto metálico
M_i	Início da transformação martensítica
M_f	Fim da transformação martensítica
% m.	Percentual em massa
% p.	Percentual em peso

SUMÁRIO

1	Introdução	17
1.1	Objetivos	19
2	Fundamentação Teórica	20
2.1	Aços Inoxidáveis	20
2.1.1	Aços Inoxidáveis Martensíticos	21
2.1.2	O Efeito do Nitrogênio nos aços inoxidáveis	28
2.2	Nitretação a plasma e Solubilização	41
2.2.1	Nitretação	41
2.2.2	Nitretação de Aços Inoxidáveis Martensíticos	42
2.2.3	Tratamento Térmico de Solubilização após Nitretação (SHTPN)	44
3	Metodologia	47
3.1	Material de estudo	47
3.2	Procedimento experimental	48
3.2.1	Condicionamento das superfícies descarbonetadas	50
3.2.2	Tratamento de nitretação a plasma	51
3.2.3	Tratamento de solubilização e Têmpera	53
3.3	Caracterização	54
3.3.1	Preparação Metalográfica	54
3.3.2	Microscopia	54
3.3.3	Dureza Vickers	55
3.3.4	Análise de fases por difração de raios-X	55
4	Resultados e discussões	57
4.1	Ciclos de descarbonetação	57
4.2	Tratamento de Nitretação	64
4.3	Tratamento de Solubilização	68
4.4	Tratamento de Têmpera e Revenido	78
5	Conclusão	84
6	Sugestões para Trabalhos Futuros	86
	Referências	87

1 INTRODUÇÃO

O efeito da adição do nitrogênio nos aços inoxidáveis permanece como tema de diversos estudos nos últimos quinze anos, cujos resultados indicam que pode ocorrer um apreciável aumento da resistência à corrosão e ao desgaste, e também aumento da resistência mecânica (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005; XI *et al.*, 2008ab; LO *et al.* 2009; BERNARDELLI *et al.*, 2011; BORGES e ROCHA, 2011; BERTON, 2014).

Entre as formas de introduzir nitrogênio na superfície do material têm-se a nitretação gasosa, líquida e por plasma. Dentre essas formas a nitretação por plasma apresenta diversas vantagens sobre a nitretação gasosa e em banho de sal. Entre as vantagens pode-se citar a maior eficiência na geração de espécies ativas, menor tempo de processo, maior controle na estrutura da camada e um processo menos agressivo ao meio ambiente (BURAKOWSKI e WIRZCHON, 1999; ALVES JR., 2001; DAVIS, 2001). Contudo o benefício da nitretação na corrosão dos aços inoxidáveis depende da combinação dos parâmetros de processo, principalmente da temperatura, que influenciarão nas fases formadas (KIM *et al.*, 2003; LI e BELL, 2006; MARCHIORI *et al.*, 2007; Xi *et al.*, 2008a; BERNARDELLI *et al.*, 2011).

É conhecido que nitretação por plasma em altas temperaturas (450 – 560°C) de aços inoxidáveis favorece a precipitação do nitreto CrN (PINEDO e MONTEIRO, 2004) o que afeta a resistência a corrosão (CORENGIA *et al.*, 2004; Xi *et al.*, 2008a). Já a nitretação em baixas temperaturas (350-400°C) de aços inoxidáveis martensíticos promove a formação de uma camada de martensita “expandida” (KIM *et al.*, 2003) o que eleva a dureza para valores próximos à 1200HV_{0,025} e aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste (CORENGIA *et al.*, 2004; Xi *et al.*, 2008a). Entretanto, as camadas formadas em baixas temperaturas possuem espessura entre 20 e 30µm para longos tempos de tratamento como 4 e 20 horas (KIM *et al.*, 2003; CORENGIA *et al.*, 2004).

Tendo em vista que o aumento da temperatura de nitretação favorece a precipitação de nitretos de cromo, com conseqüente redução da resistência a corrosão, Reis (2007, 2011) propôs um tratamento térmico de solubilização após nitretação (SHTPN) para dissolver esses nitretos e elevar a resistência à corrosão. A dissolução durante este tratamento possibilita a formação de solução sólida de

nitrogênio a qual pode apresentar estrutura martensítica ou austenítica dependendo da composição química do material e da taxa de resfriamento.

Conforme Simmons (1996), Gavriljuk e Berns (1999) uma estrutura martensítica com nitrogênio apresenta vantagens com relação ao carbono, pois é mais resistente ao revenido, possui menor tendência à precipitação em contorno de grão e os precipitados de nitrogênio produzem uma depleção de cromo menor, minimizando a perda da resistência à corrosão.

Embora a adição de nitrogênio melhore a resistência à corrosão, estudos têm mostrado que há um efeito sinérgico entre o carbono e o nitrogênio que promove maior resistência à corrosão, aumento da dureza e o aparecimento do endurecimento secundário de aços inoxidáveis martensíticos próximo à 450°C (GAVRILJUK, 2008 e HA *et al.*, 2009).

No entanto, nos resultados apresentados por Garzón e Tschiptschin (2005) e Mesa *et al.* (2003) não foi possível verificar o sinergismo na resistência a corrosão por pite à temperatura ambiente para ligas similares ao AISI 420 com teores relativos de carbono e nitrogênio (N/C) diferentes, porém com a soma dos teores muito similar (C+N). Também nos resultados de Garzón e Tschiptschin (2005) verifica-se que não houve endurecimento após o revenido à 200 °C. Contraditoriamente, nos resultados de Griviljuk e Berns (2008) para outra liga martensítica verifica-se aumento da dureza em relação ao estado temperado após o revenido até os 200°C.

O aço AISI 420 é um ótimo representante dos aços inoxidáveis martensíticos, uma vez que apresenta um teor médio de carbono conferindo-lhe uma boa combinação entre a resistência a corrosão e propriedades mecânicas (TOTTEN, 2007). Este possui diversas aplicações como cutelaria, produção de moldes para injeção plástica, instrumentos ortodônticos e cirúrgicos (TOTTEN, 2007; FIORANI, 2012).

Dada a importância da liga AISI 420 na fabricação de instrumentos cirúrgicos a norma ASTM F899 (2009) apresenta sete composições específicas de AISI 420. Os instrumentos cirúrgicos são rotineiramente expostos a soluções contendo cloretos, como o sangue, secreções inflamatórias, produtos de limpeza e esterilização (MARQUES, 2005), propiciando a corrosão localizada por pites ou fresta (ASM, 2003). A corrosão por pites afeta o ciclo de limpeza e esterilização de instrumentos

cirúrgicos e pode causar sua inutilização ou falha prematura (SPRY, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2009).

Neste cenário, verifica-se a oportunidade de avaliar a influência do nitrogênio e do carbono na microestrutura e dureza do aço AISI 420, uma vez que os efeitos sinérgicos na dureza e na resistência a corrosão mostram depender da relação nitrogênio/carbono, além de outros elementos de liga formadores de nitretos e carbonetos. E na possibilidade de empregar ligas ao nitrogênio e ao carbono baseadas na composição AISI 420, o conhecimento da resposta aos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas e na resistência a corrosão serão de fundamental importância.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo geral avaliar a influência do nitrogênio e do carbono na microestrutura e dureza do aço AISI 420.

Para alcançar o objetivo principal, foram traçados os objetivos específicos:

- Obter substratos de AISI 420 com diferentes teores de carbono através de ciclos de descarbonetação;
- Avaliar o efeito do tempo de descarbonetação na dureza e microestrutura do aço AISI 420
- Adicionar nitrogênio em solução sólida aos diferentes substratos de AISI 420 por meio do processo SHTPN;
- Avaliar a dureza e as modificações microestruturais dos diferentes substratos de AISI 420 tratados por SHTPN;
- Determinar a influência de diferentes relações Nitrogênio/Carbono na microestrutura e dureza do aço AISI 420.

Para fundamentar as discussões e cumprir os objetivos específicos, as amostras serão analisadas por microscopia ótica, ensaios de microdureza Vickers e microscopia eletrônica de varredura.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Aços Inoxidáveis

De maneira geral, os aços inoxidáveis são ligas ferro-cromo, onde o ferro é o elemento base e o teor do cromo deve ser ao menos 11%p., podendo ou não conter outros elementos de liga (ASM, 1992). Essa descrição é muito abrangente, logo o termo “inoxidável” se faz necessário para diferenciar essas ligas de aços de alto cromo, como por exemplo, aços ferramentas. A característica “inoxidável” advém da formação de uma camada passiva que atenua o processo corrosivo do aço (ASM, 1992). Essa família de ligas inoxidáveis é comumente classificada de acordo com a microestrutura, dessa forma tem-se a classe austenítica, ferrítica, duplex (matriz mista de ferrita e austenita), martensítica e das ligas endurecíveis por precipitação (PH, *precipitation hardening*) (TOTTEN, 2007).

A aplicação de ligas inoxidáveis para fins comerciais remonta ao início do século XX. H. Brearley em 1912 foi peça chave nesse início quando empregou uma liga martensítica com 12-13% de cromo em artigos de cutelaria. Em anos anteriores, estudos com estas ligas foram realizados sob aspectos metalúrgicos e físicos, entre os autores pode-se citar Giullet, Portevin e Giesen. Foi Monnartz, em 1908-1909, quem aprofundou os estudos sobre a corrosão dessas ligas, em especial o efeito dos teores de cromo, carbono e também do molibdênio (SHREIR, 1994).

Desde então com novos desenvolvimentos e aplicações o emprego do aço inoxidável tem crescido nos últimos anos. Dados da ISSF (International Stainless Steel Forum) publicados em 2017 mostram o crescimento vertiginoso da produção de aços inoxidáveis a partir dos anos 80, alcançando 45,8 milhões de toneladas em 2016 e resultando em um crescimento médio de 5,40% ao ano desde 1980. Todo esse consumo pode ser compreendido pela extensa gama de aplicações dessa classe de aços. Recentemente, Lo *et al.* (2009) identificaram novas aplicações em indicadores de temperatura, gravações magnéticas e separação magnética de partículas, hidrofólio para embarcações de passageiros, armações para concreto, estruturas metálicas para construção, endopróteses expansíveis, componentes de reatores nucleares, reservatórios de lixo radioativo, entre outras aplicações.

Como esta pesquisa é direcionada para aços inoxidáveis martensíticos, em especial o aço AISI 420, a próxima seção dá foco sobre esta classe.

2.1.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Basicamente os aços inoxidáveis martensíticos são ligas cujos principais elementos constituintes são Fe, Cr (tipicamente de 11,5 a 18% p.) e C (comumente de 0,1 a 1,2% p.). Para estes aços, conforme o próprio nome indica, é essencial que seja possível obter uma matriz martensítica a partir de uma estrutura austenítica através do resfriamento (TOTTEN, 2007), podendo alcançar uma dureza de até 60 HRC com 0,5 %C p. não sendo possíveis grandes ganhos de dureza para teores mais elevados. Todas as ligas martensíticas são facilmente temperadas, inclusive com resfriamento ao ar (DAVIS, 1994).

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser subclassificados de acordo com o teor de carbono que também está relacionado com o tipo de aplicação, desta forma têm-se três categorias: baixo carbono; médio carbono; e alto carbono. As ligas baixo carbono são aplicadas em componentes de turbina a vapor, eixos de locomotivas, eixos de bombas e componentes para a indústria de óleo e gás, pois aliam resistência mecânica, tenacidade e boa soldabilidade. As ligas de médio carbono, cujo representante é o AISI 420, apresentam maior dureza e resistência ao desgaste em detrimento da soldabilidade e tenacidade, sendo aplicadas além, das já citadas, em moldes de injeção, na indústria do vidro e em instrumentos cirúrgicos e ortodônticos. Os aços de elevado carbono (>0,3% C p.) e cromo são destinados a aplicações estruturais que não requerem boa soldabilidade, que estão sujeitas ao desgaste severo, e quando estão expostas a atmosferas marinhas, como exemplo a aplicação em pistas de rolamentos (TOTTEN, 2007).

As composições das ligas martensíticas são apresentadas na Tabela 1, proveniente da norma ASTM F899 (2002) destinada a regulamentar as especificações químicas dos aços inoxidáveis para a aplicação em instrumentos cirúrgicos. Pode-se observar a variedade de composições designadas como AISI 420, constando sete no total.

Tabela 1 - Composição das ligas martensíticas em percentual de massa.

Type	Carbon	Mn Max	P Max	Sulfur S	Silicon Max	Chromium	Other Elements
410	0.09–0.15	1.00	0.040	0.030 max	1.00	11.50–13.50	Ni 1.00 max
410X	0.16–0.21	1.00	0.040	0.030 max	1.00	11.50–13.50	Ni 1.00 max
416	0.09–0.15	1.25	0.060	0.15–0.27	1.00	12.00–14.00	—
416 Mod	0.09–0.15	1.25	0.060	0.28–0.41	1.00	12.00–14.00	—
420A	0.16–0.25	1.00	0.040	0.030 max	1.00	12.00–14.00	Ni 1.00 max
420B	0.26–0.35	1.00	0.040	0.030 max	1.00	12.00–14.00	Ni 1.00 max
420 Mod	0.37–0.45	0.60	0.020	0.005 max	0.60	15.00–16.50	Mo 1.50–1.90 V 0.20–0.40 N 0.16–0.25
420X	0.36–0.41	1.00	0.040	0.030 max	1.00	12.00–14.50	Ni 1.00 max
420C	0.42–0.50	1.00	0.040	0.030 max	1.00	12.50–14.50	Ni 1.00 max
420F	0.30–0.40	1.25	0.060	0.20–0.34	1.00	12.50–14.00	Cu 0.60 max ^A Ni 0.50 max ^A
420F Mod	0.20–0.26	2.00	0.040	0.15–0.27	1.00	12.50–14.00	Mo 1.10–1.50 Ni 0.75–1.50
431	0.20 max	1.00	0.040	0.030 max	1.00	15.00–17.00	Ni 1.25–2.50
440A	0.60–0.75	1.00	0.040	0.030 max	1.00	16.00–18.00	Mo 0.75 max
440B	0.75–0.95	1.00	0.040	0.030 max	1.00	16.00–18.00	Mo 0.75 max
440C	0.95–1.20	1.00	0.040	0.030 max	1.00	16.00–18.00	Mo 0.75 max
440F	0.95–1.20	1.25	0.060	0.15–0.27	1.00	16.00–18.00	Cu 0.60 max ^A Ni 0.50 max ^A

^AOptional.

Fonte: ASTM F899, 2002.

2.1.1.1 Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis martensíticos

O cromo desempenha importante função nos aços inoxidáveis, pois é o elemento fundamental para a formação da camada passiva desta classe, todos os outros elementos de liga contribuem para seu desempenho, mas não podem conferir por si só essa característica às ligas inoxidáveis (ROBERGE, 1999).

Do diagrama binário Fe-Cr, ilustrado na Figura 1 (a) é possível observar que para teores acima de 13 %Cr p. não há como formar a austenita em nenhuma temperatura, porém com adição de C na composição é possível observar da Figura 1 (b) que há uma expansão do campo gama tornando possível a transformação martensítica no resfriamento. Com a adição de mais cromo na liga, a possibilidade de transformação austenítica é menor devido a maior tendência a estabilização da fase ferrita (por isso o cromo é designado como estabilizador da fase alfa), porém a completa austenitização ainda permanece possível, como exemplo, para teores de 0,4% C p. e 17% Cr p. para a temperatura de 1200°C, como se pode observar na Figura 1 (c) (DAVIS, 1994, TOTTEN, 2007). É importante também mencionar que o nitrogênio possui uma função similar ao carbono com

relação à expansão/estabilização do campo gama como é possível observar na Figura 1 (d) (TOTTEN, 2007).

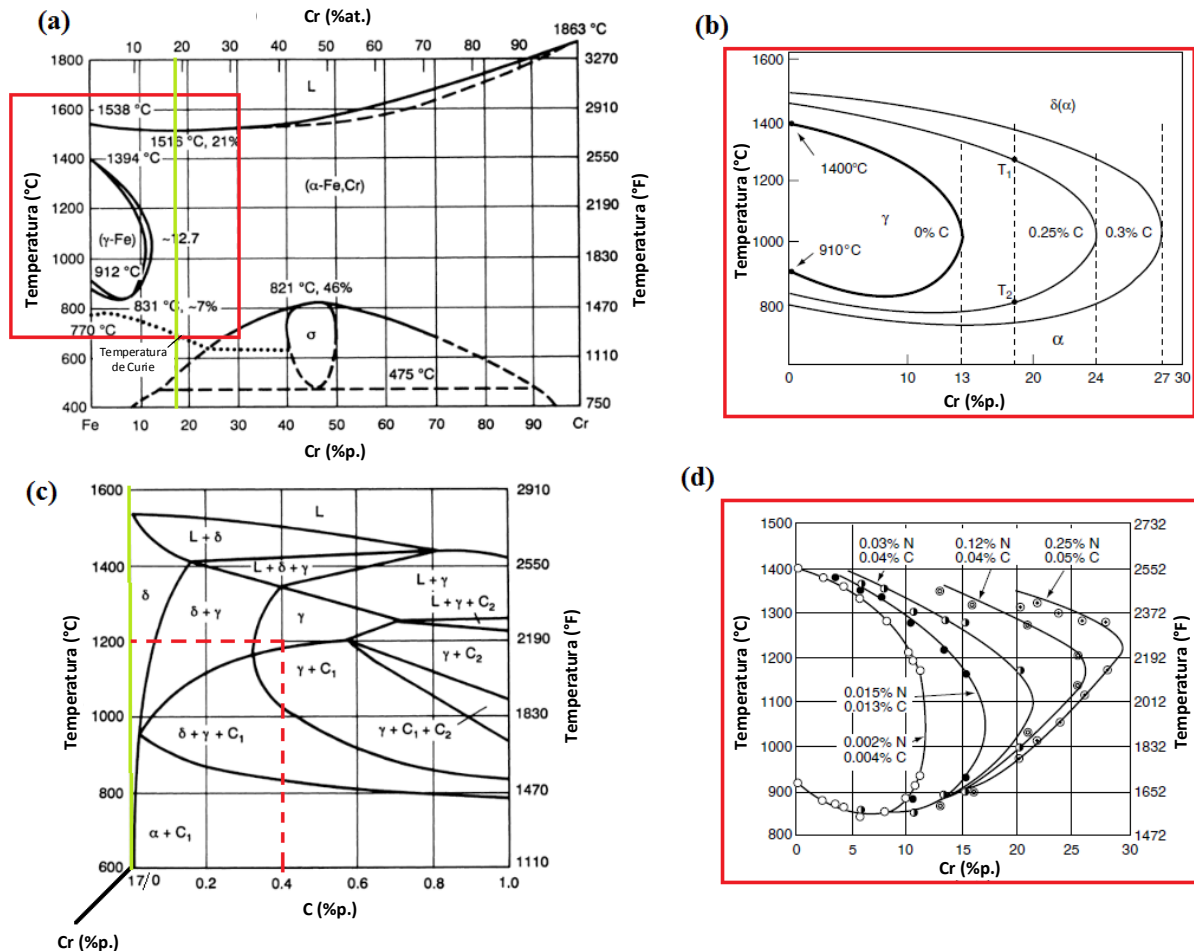


Figura 1 – Efeito da adição dos elementos Cr, N e C na estabilidade da austenítica em elevadas temperaturas. (a) Diagrama de equilíbrio binário Fe-Cr; (b) Expansão do campo γ devido à adição de carbono; (c) Projeção do diagrama Fe-Cr-C no plano formado pelos eixos %C p. e temperatura para 17 %Cr p.; (d) Expansão do campo γ devido à adição de nitrogênio e carbono; Fonte: DAVIS, 1994 e TOTTEN, 2007

A Figura 2 apresenta a dureza da martensita, como temperada, em função do teor de carbono, logo é evidente que a dureza dos aços inoxidáveis martensíticos como temperados irá depender basicamente do teor de carbono. Desta forma, pode-se estimar a máxima dureza para a liga de AISI 420 utilizada neste trabalho em 695HV, de acordo com as linhas vermelhas indicadas na Figura 2. Na norma ASTM

F899 o percentual de carbono varia entre 0,15 e 0,5 %C m. para ligas AISI 420, o que proporciona uma ampla faixa de dureza, conforme a Figura 2, implicando em uma ampla gama de aplicações sob o ponto de vista mecânico.

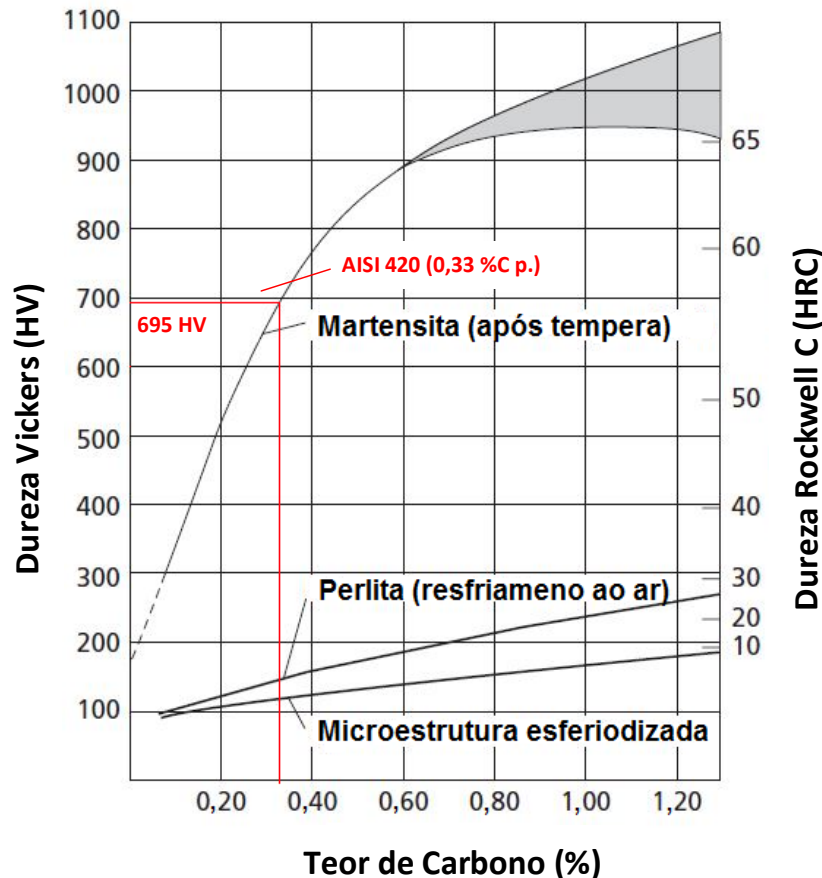


Figura 2 – Dureza da martensita em função do teor de carbono. A área hachurada representa o efeito da austenita retida.

Fonte: Adaptado de Krauss (1980)

O níquel é adicionado como elemento gamageno e, portanto, possibilitar a formação de austenita nas temperaturas usuais de tratamento térmico. Esse elemento contribui para o aumento da resistência à corrosão em meios ácidos inorgânicos e também sob o mecanismo de corrosão sob tensão para o qual até teores próximo de 10 %p. (para 18 %p. de cromo) sua contribuição é positiva porém após certo nível pode induzir um efeito reverso (ROBERGE, 1999). Em contrapartida, o níquel é um elemento caro, e pesquisas recentes indicam efeitos

alérgicos e até mesmo cancerígenos em seres humanos e animais, o que tem estimulado o desenvolvimento de ligas livres de níquel. Legislações nos EUA e na Europa restringe seu uso para aplicações biomédicas (LO, 2009, TALHA, 2013).

Os principais substitutos para o níquel são o Mn, C e N. Estudos têm sido realizados para determinar a influência desses elementos no comportamento tribológico, e corrosivo e em geral tem apresentado resultados satisfatórios com relação aos aços ao níquel. Em ligas Mn-Cr-N o manganês pode ser adicionado em até 19 %p., contudo o manganês apresenta o efeito de fragilização em baixas temperaturas, o que pode ser controlado pelas adições de molibdênio e cromo (LO, 2009).

O molibdênio possui um efeito benéfico para essas ligas, pois eleva a resistência à corrosão localizada (pites e fresta) devido a sua influência no desempenho da camada passiva promovida pelo cromo, principalmente em meios contendo cloretos (ROBERGE, 1999).

A composição química dos aços inoxidáveis martensíticos afeta diretamente nas curvas de transformações sob resfriamento contínuo (CCT – *continuous cooling transformations*) assim como para os aços baixa liga, porém, algumas predições podem não ser intuitivas. Sabe-se, por exemplo, que o aumento nominal de carbono em aços baixa liga as curvas CCT são deslocadas para maiores tempos (TOTTEN, 2007), porém para estes aços o mesmo efeito não foi observado nos resultados de Alvarez *et al.* (1994). Isso ocorre devido a fato de que estes aços são tratados a partir de condições recozidas com a presença de carbonetos esferiodizados, o que dificulta a homogeneização da composição química durante a austenitização, logo afetando a temperabilidade destas ligas (ALVAREZ *et al.*, 1994).

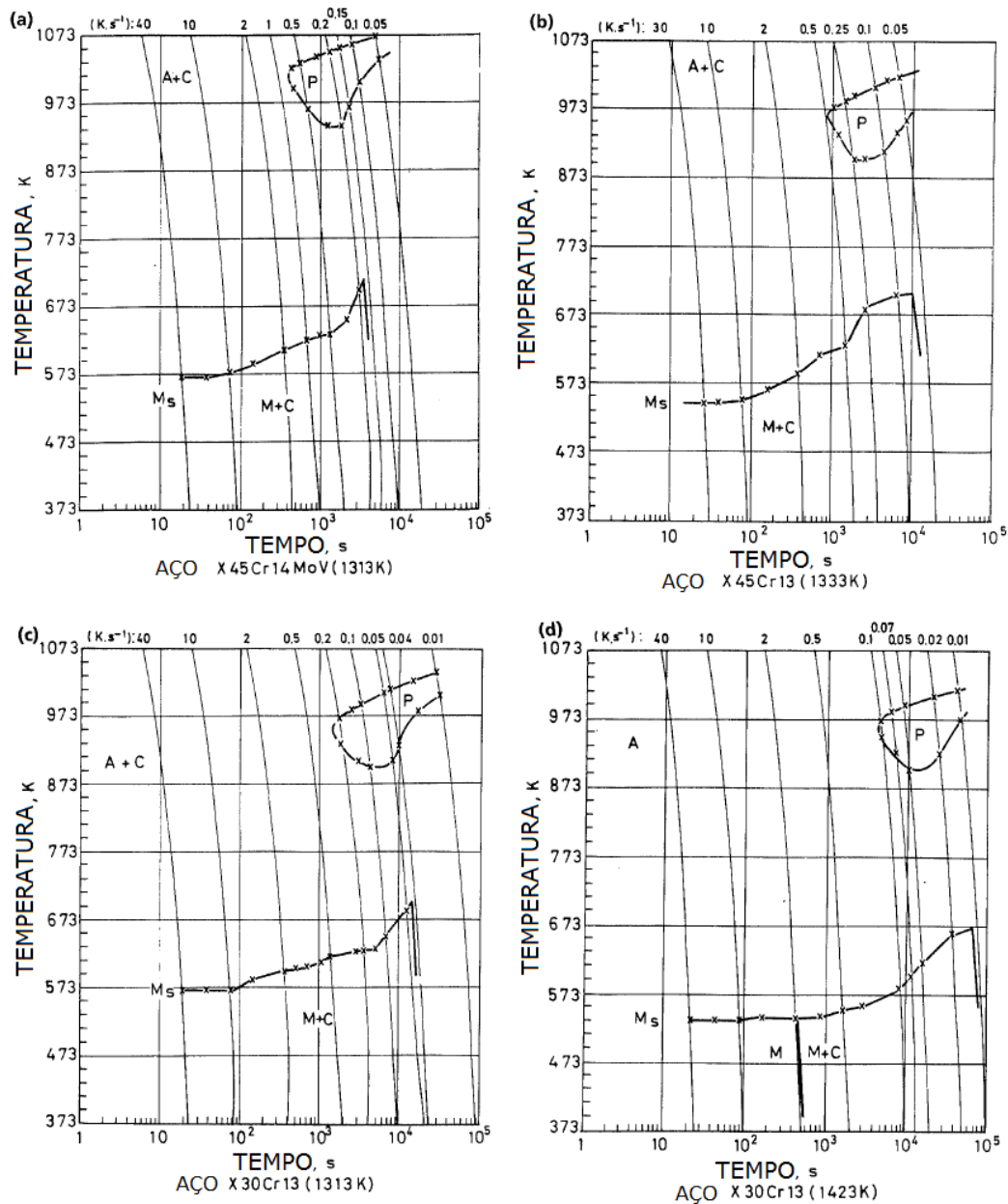
Para exemplificar compare as curvas dos materiais $X_{45}Cr_{14}MoV$, $X_{45}Cr_{14}$ e $X_{30}Cr_{13}$ (similar ao AISI 420) na Figura 3, a adição nominal de C e outros elementos tendem a reduzir o tempo de incubação para formação de perlita, ou seja, desloca a curva para a esquerda, acelerando as transformações difusionais. Quando o efeito esperado seria o contrário. Isso se deve ao fato de que o aumento de carbono e outros elementos de liga (molibdênio e vanádio) para este caso favorecem maior formação de carbonetos, dificultando a obtenção de austenita homogênea durante a

austenitização, afetando assim a temperabilidade do material (ALVAREZ *et al.*, 1994).

Alvarez *et al.* (1994) também avaliaram a temperatura para a solubilização de todos carbonetos primários¹ na matriz austenítica para quatro ligas inoxidáveis martensíticas. Para a liga $X_{30}Cr_{13}$ verificou-se que a temperatura para solubilização total foi de 1150°C (1423 K). Outro ponto que vale ressaltar deste trabalho é que a taxa de resfriamento afeta a temperatura de início da transformação martensítica, que é progressivamente mais alta com taxas de resfriamento mais brandas. Isso se deve à ocorrência da precipitação de carbonetos durante o resfriamento o que empobrece a austenita em elementos de liga e conseqüentemente eleva a temperatura de M_i (ALVAREZ *et al.*, 1994, TOTTEN, 2007). Note que é possível evitar a precipitação de carbonetos para taxas menores que 10 Ks^{-1} , ou de uma forma mais prática, meios que possibilitem o resfriamento de 1100°C para 500°C em tempos menores que 1 minuto.

Os efeitos proporcionados pelo C e N aqui expostos são os mais elementares e presentes na bibliografia de base, o efeito do nitrogênio nos aços inoxidáveis terá maior ênfase no próximo subitem.

¹ Carboneto primário: este termo refere-se neste trabalho aos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 formados durante o tratamento de recozimento comum aos aços inoxidáveis martensíticos no estado de fornecimento.



Composição química dos aços (% m.)									
AÇO	C	Cr	Mo	V	Ni	Mn	Si	P	S
X45CrMoV14	0,46	14,3	0,51	0,13	0,16	0,44	0,46	0,018	0,003
X45Cr13	0,45	13	-	-	0,38	0,44	0,32	0,03	0,016
X30Cr13	0,27	13,4	-	-	0,1	0,4	0,26	0,015	0,007

Figura 3 – Curvas de resfriamento contínuo (CCT) para aços inoxidáveis martensíticos, efeito da adição de elementos de liga e da temperatura de austenitização na formação das fases perlita, martensita e na precipitação de carbonetos. As temperaturas entre parênteses indicam a temperatura de austenitização

Fonte: ALVAREZ, 1994.

2.1.2O Efeito do Nitrogênio nos aços inoxidáveis

A influência do nitrogênio em ligas inoxidáveis não é um tema muito recente, há estudos sobre seu efeito desde a década de 60 como, por exemplo, HINES *et al.* em 1962, também na corrosão localizada e na resistência mecânica desde a década de 70 (BABA *et al.*, 2002). Entretanto ainda é um tema muito debatido nas pesquisas de aços inoxidáveis, ainda mais com os avanços nas formas de introdução desse elemento nas ligas. Realizando uma pesquisa na base de dados *Scopus* com as palavras-chave nitrogênio e aço inoxidável (*nitrogen and stainless steel*), selecionando os temas engenharia, química, engenharia química e materiais, restringindo a data de publicação entre 1980 e 2016 e limitando a pesquisa apenas para artigos foi possível levantar o resultado apresentado na Figura 4.

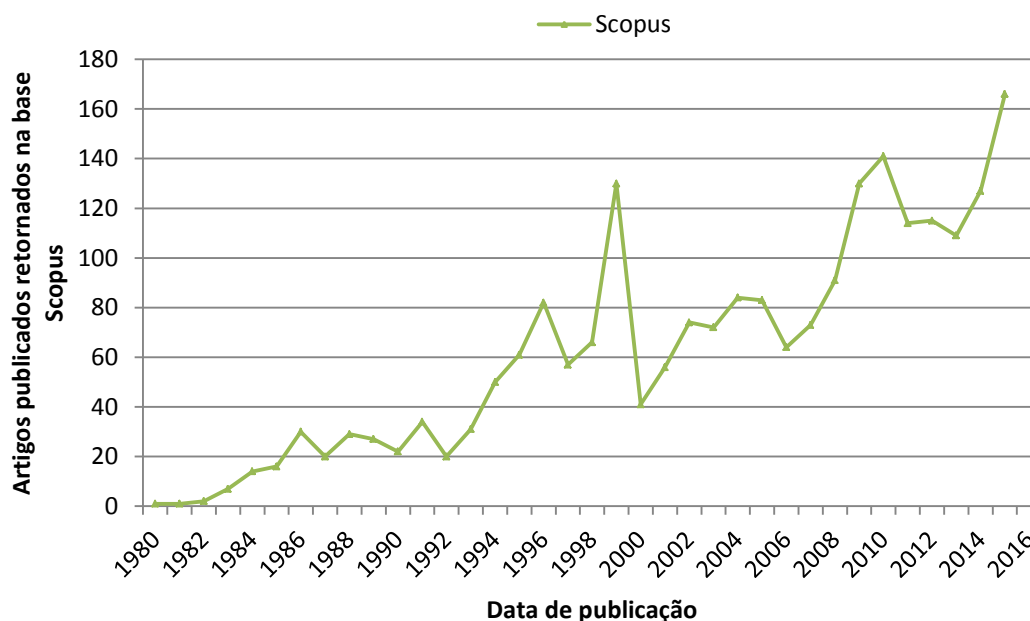


Figura 4 – Publicações científicas com as palavras-chave nitrogênio e aços inoxidáveis nas áreas de engenharia, química e de materiais na base de periódicos Scopus. Levantamento realizado no dia 06 de setembro de 2016.²

Analisando Figura 4, pode-se observar o crescimento do número de publicações relacionadas às palavras-chave nitrogênio e aços inoxidáveis nas áreas de engenharia, química e de materiais, o que demonstra a importância do tema.

² Todas as tabelas e figuras presentes neste trabalho e não referenciadas foram produzidas pelo próprio autor.

2.1.2.1 Efeito na resistência a corrosão

Na corrosão, o nitrogênio tem sido considerado um elemento benéfico pelo menos nas formas localizadas (BABA *et al.*, 2002, LEDA, 1995, GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005, LO *et al.*, 2009), porém na corrosão uniforme sua influência ainda não foi bem definida (LO *et al.*, 2009).

Para aços austeníticos e dúplex, respectivamente, Baba *et al.* (2002) e Garzón e Tschiptschin (2005) mostraram que a adição de nitrogênio em solução sólida elevou a resistência à corrosão por pite em diferentes meios, a maioria contendo cloretos.

Pela Figura 5 (a), é possível observar dos resultados de Garzón e Tschiptschin (2005) que foi possível elevar a resistência à corrosão do aço dúplex UNS S31803 com a adição de nitrogênio à superfície e com conseqüente formação de uma camada austenítica. A adição de nitrogênio favoreceu a formação de uma camada passiva mais resistente, dada a redução da densidade de corrente na região passiva e devido a redução da histerese da potenciodinâmica cíclica. Garzón e Tschiptschin (2005) ressaltam que camadas austeníticas de alto nitrogênio possuem potencial de pite muito superior aquelas sem nitrogênio, como observado na Figura 5 (a).

Os resultados de Baba *et al.* (2002), Figura 5 (b) indicam que o nitrogênio em solução sólida elevou o potencial de pite para aços austeníticos de baixo manganês e foi praticamente indiferente nas ligas de alto manganês. Baba *et al.* (2002) também investigaram a corrosão em frestas e verificaram o aumento do desempenho dos aços ligados ao nitrogênio.

Leda (1995) avaliou a influência do nitrogênio no tamanho de grão austenítico, na formação de carbetos e nitretos e no comportamento corrosivo de aços inoxidáveis martensíticos. Os resultados de corrosão em solução de NaCl 3 %m., indicam que a adição de nitrogênio bem como maiores temperaturas de austenitização favoreceram a redução no número de pites, tanto a baixas quanto em elevadas temperaturas do eletrólito. A Figura 6, ilustra os resultados obtidos por Leda (1995).

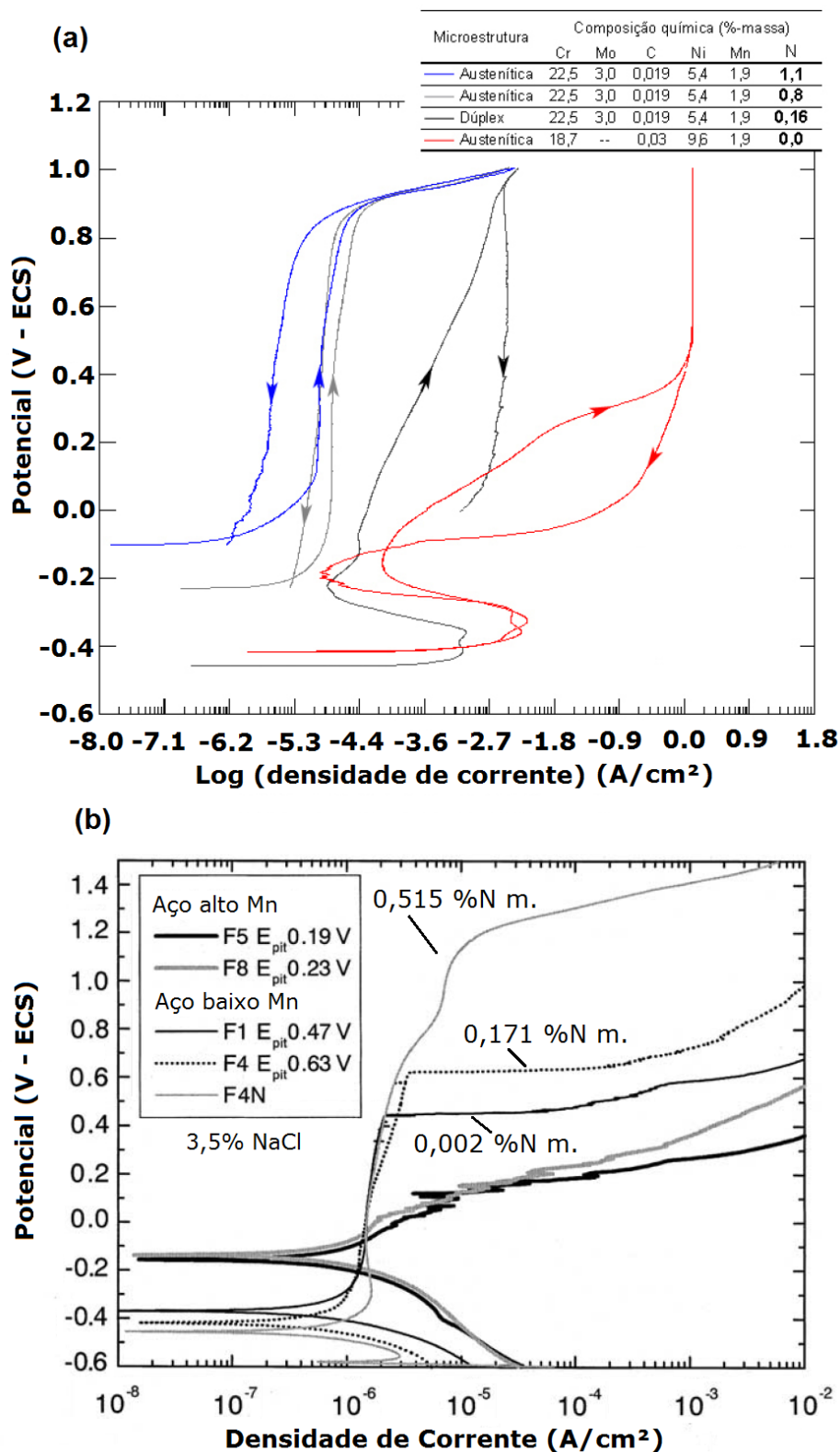


Figura 5 – Efeito da adição de nitrogênio em ligas austeníticas e dúplex meios contendo cloretos: (a) liga austenítica UNS S30403 e ligas UNS S31803 com e sem adição de N; (b) liga base austenítica ao nitrogênio 316L com diferentes teores de N e Mn.

Fonte: (a) GÁRZON e TSCHIPTSCHIN, 2005 e (b) BABA *et al.*, 2002.

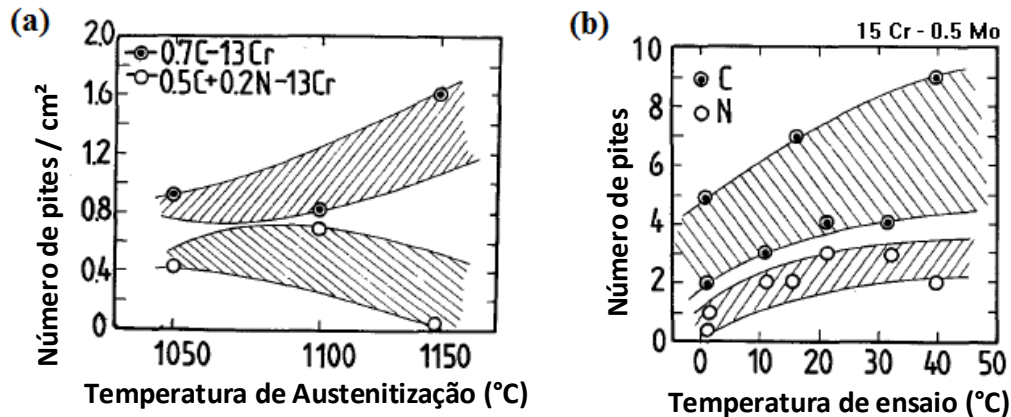


Figura 6 – Comparativo entre ligas inoxidáveis martensíticas ligadas ao carbono e ao nitrogênio em meio NaCl 3% quanto a corrosão localizada: (a) efeito da temperatura de austenitização e (b) efeito da temperatura do meio corrosivo.

Fonte: LEDA, 1995.

Baba *et al.* (2002) propuseram em seu trabalho que a corrosão do aço inoxidável contendo nitrogênio resulta na formação de amônia a qual tende a reagir com o hidrogênio formando o íon amônio provocando assim uma redução do pH, possibilitando então a repassivação do aço inoxidável. Ainda verificaram que a quantidade molar de amônia é equivalente aquela contida no aço, os resultados obtidos também estão de acordo com outros autores (OSOZAWA, 1975, PALIT, 1993, LU, 1993).

Recentemente Berton (2014) adicionou nitrogênio à superfície do AISI 409 (aço inoxidável ferrítico) por meio da nitretação por plasma, seguida de solubilização (SHTPN – *Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*) com o intuito de aperfeiçoar a resistência mecânica (avaliada através da dureza) e a resistência à corrosão. Foi observado que a nitretação à 510 °C piorou a resistência à corrosão do aço, segundo a autora devido à formação de nitretos de cromo na camada. O processo completo de SHTPN possibilitou a formação de camadas martensíticas de nitrogênio com espessura aproximada de até 650 µm. Verificou-se que após SHTPN houve aumento significativo da dureza com pequena redução da resistência a corrosão localizada em relação à condição inicial ferrítica. Contudo após tratamentos de têmpera (950°C e 1050°C por 30 min.) e revenido à 200°C obteve-se aumento do potencial de pite em relação à condição inicial. Berton (2014) sugere que esse efeito

está associado, além do aumento do teor de nitrogênio, a um maior refino da microestrutura martensítica e a redução das tensões residuais. O tratamento SHTPN será descrito com maior ênfase na secção 2.2.3.

Nos resultados de Berton (2014), apresentados na Figura 7 (a), é possível observar que o processo SHTPN completo (NS) não melhorou a resistência à corrosão quando comparado com a condição inicial (F). Entretanto o tratamento de têmpera e revenido (NSTR) em baixa temperatura (200 °C) (observar Figura 7 (b)) contribuíram no aumento do potencial de nucleação de pite.

O aço AISI 409 e o AISI 420 apresentam similaridades na composição química exceto pelo fato de que o ferrítico apresenta apenas 0,01 %C p. (máximo) enquanto o teor mínimo para o martensítico é de 0,15 %C p. e a faixa de cromo difere de 10,5% a 11,75 % p. para o AISI 409 e de 12 a 14 % p. para o AISI 420. Essa proximidade química possibilita uma similaridade entre as durezas do AISI 420 e AISI 409 tratado por SHTPN, entre 50 e 53 HRC como temperado, baseados nos resultados de Scheuer (2011) e Berton (2014) para têmpera a 1050°C. Uma vez que a dureza desses materiais irá depender, essencialmente, do teor do elemento intersticial endurecedor (N e C, respectivamente), e dado que a microestrutura é essencialmente martensítica.

Mesa *et al.* (2003) realizaram um estudo comparativo dos aços AISI 410 (0,15 %C p.), AISI 410S (0,02 %C p.) nitretados e AISI 420 com 0,35 %C p. em relação aos fenômenos de corrosão e erosão. É importante ressaltar que as três ligas possuem teores equivalentes de C+N nominal e que a liga AISI 410SN apresenta a maior relação N/C das ligas avaliadas.

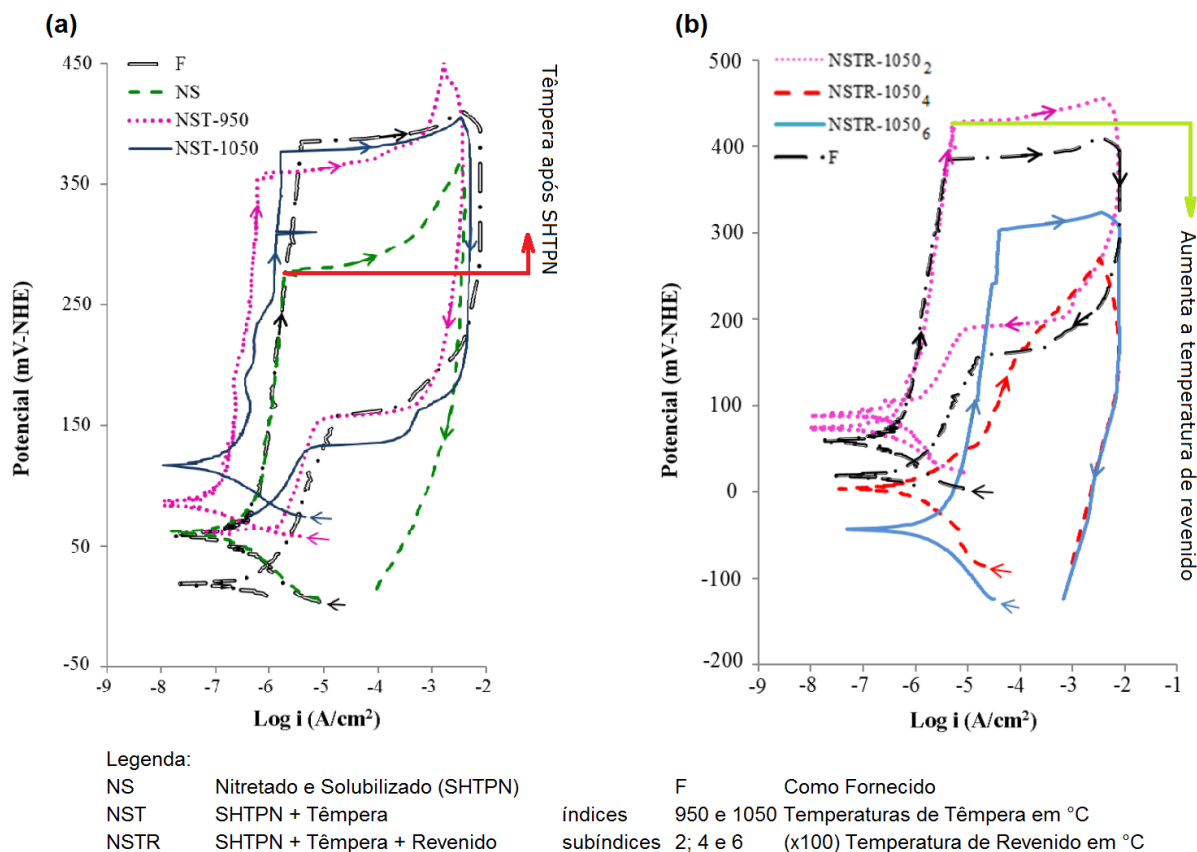


Figura 7 – Curvas potenciodinâmicas cíclicas do aço AISI 409 tratado por SHTPN realizado à 1100 °C seguida de têmpera à 950°C e revenido em diferentes temperaturas (o sub índice das condições multiplicado por 100 indica a temperatura de revenido);

Fonte: BERTON, 2014.

MESA *et al.* (2003) verificaram que as condições nitretadas apresentaram menores correntes de passivação e também maior resistência à polarização até a temperatura de 70°C, conforme indicado na Figura 8 (a e b), respectivamente. Ainda, MESA *et al.* (2003) concluíram que a condição nitretada da liga AISI 410S apresentou os melhores resultados entre todas as condições avaliadas para corrosão-erosão.

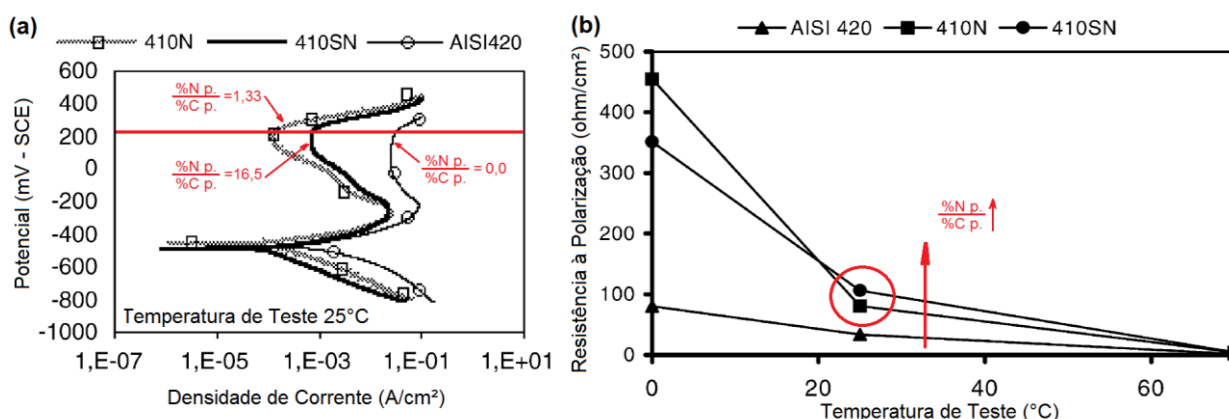


Figura 8 – Resultados corrosivos para as ligas 410 e 410S nitretadas e para a liga convencional AISI 420 em meio 3,5% NaCl + 0,5 M H₂SO₄. (a) curvas potenciodinâmicas; (b) Resistência à polarização em diferentes temperaturas.

Fonte de MESA, 2003

Da Figura 8 (b) é possível observar que as ligas que apresentam nitrogênio como intersticial (ou em maior teor) possuem maior resistência à polarização em temperaturas inferiores à 70 °C quando comparado com as liga AISI 420, porém, essa diferença torna-se virtualmente nula para a temperatura de 70°C (MESA, 2003).

Observa-se na Figura 8 (a) que à 25°C os potenciais de nucleação de pite são muito próximos para as três condições avaliadas, contradizendo o efeito sinérgico do nitrogênio e do carbono na resistência à corrosão localizada, ao menos para este eletrólito. Ainda nota-se que a liga com a menor relação N/C apresentou a corrente de passivação mais baixa, indicando uma camada passiva de maior proteção. Assim, estes resultados são inconclusivos quanto ao efeito sinérgico entre os dois intersticiais na resistência a corrosão, pois elevando o teor de nitrogênio e reduzindo o teor de carbono observa-se melhores resultados, o que já era esperado.

Contudo os resultados de Há *et al.* (2009) indicam o sinergismo para aços austeníticos enriquecidos com nitrogênio. Há *et al.* (2009) avaliaram o comportamento corrosivo de ligas FeCr₁₈Mn₁₀N_(0,39-0,69)C_(0,0-0,38) comparadas as ligas 304, 316 e 316L em meio de NaCl (1M ou 5,84 %m.). As ligas modificadas foram produzidas através de um forno de fundição à vácuo e passaram por tratamento posterior de solubilização.

Das curvas de polarização obtidas por Há *et al.* (2009), apresentadas na Figura 9, é possível observar que quando o teor de carbono é reduzido o potencial de pite aumenta (Figura 9 (a)). Já para o aumento do teor de nitrogênio verifica-se o aumento do potencial de pite (Figura 9 (c)), conforme os resultados obtidos por Baba *et al.* (2002). Entretanto ao comparar as curvas obtidas para a liga FeCr₁₈Mn₁₀ com carbono e nitrogênio (Figura 9 (b)) e somente com N (Figura 9 (c)), verifica-se maiores potenciais de pite para as ligas contendo carbono e nitrogênio. Há *et al.* (2009) atribuem os menores potenciais de corrosão das ligas enriquecidas com C e N com relação as ligas da série 300 à diferenças nos teores de níquel.

Desta forma, verifica-se a necessidade de investigar com maiores detalhes o efeito do nitrogênio e do carbono na resistência a corrosão localizada para a liga AISI 420.

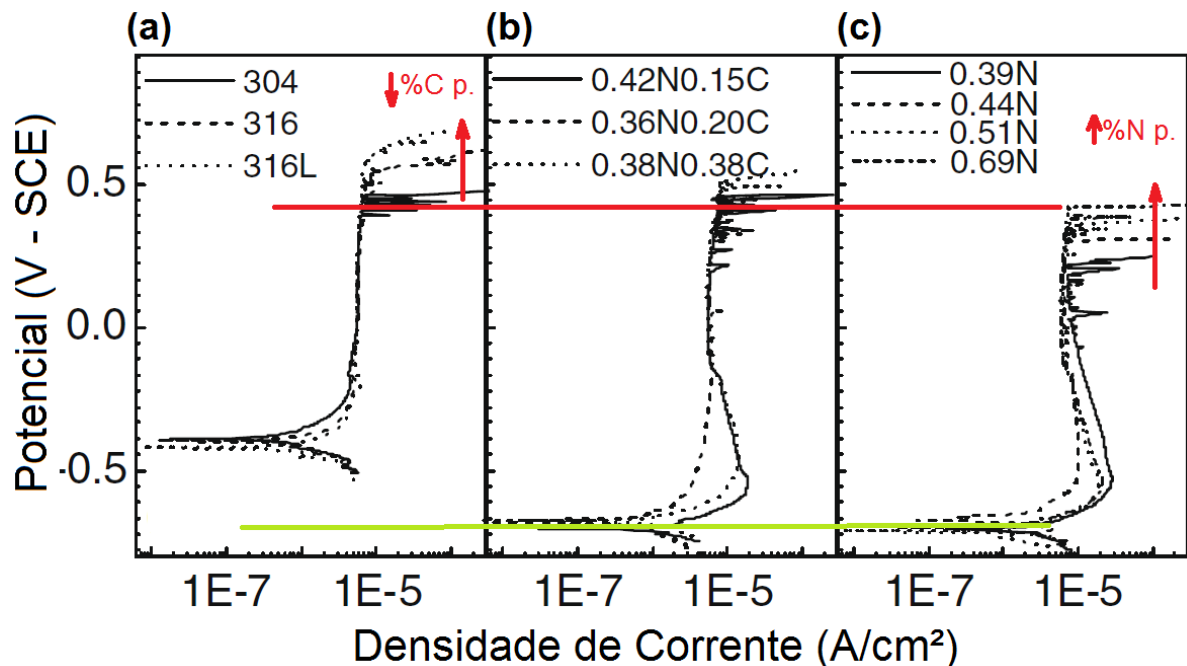


Figura 9 – Curvas de polarização de ligas ao nitrogênio e ao carbono de base Fe-18Cr-10Mn e também ligas da série 300 em meio aquoso 1M NaCl. Efeito sinérgico da adição nitrogênio mais carbono.

Fonte: HÁ *et al.*, 2009.

2.1.2.2 Efeito do nitrogênio na microestrutura e propriedades mecânicas.

O nitrogênio nos aços inoxidáveis martensíticos, contendo 13% de cromo, promove um retardo do crescimento de grão austenítico durante a austenitização

mais significativo que o carbono (LEDA, 1995). Este efeito é claramente ilustrado na Figura 10.

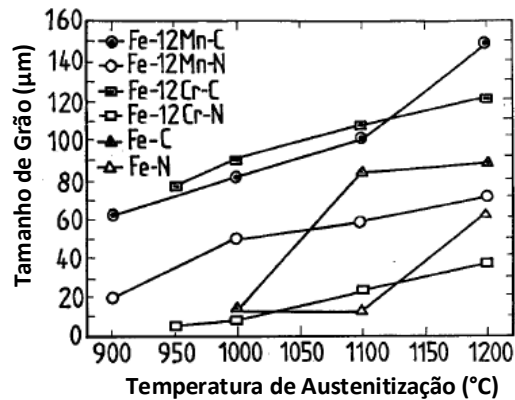


Figura 10 – Influência da temperatura de austenitização e do elemento intersticial (C e N) em ligas ao Fe-12Mn, Fe-12Cr e ferro Armco®.

Fonte: LEDA, 1995.

A partir da Figura 10 é possível verificar também que o efeito do nitrogênio sobre o crescimento do grão austenítico é indiferente ao elemento substitucional (Cr ou Mn) presente da liga, ou seja, aços com nitrogênio independentemente do elemento de liga substitucional apresentam menor crescimento de grão com a temperatura de austenitização do que aços com carbono. Assim, aços inoxidáveis martensíticos ligados ao nitrogênio possibilitam maior liberdade em tratamentos a elevadas temperaturas sem grandes perdas mecânicas devido ao crescimento de grão.

Leda (1995) sugere que os nitretos (como o CrN), carbonitretos e os próprios átomos de nitrogênio podem ser os responsáveis pelo ancoramento dos contornos de grão.

A Figura 11 apresenta a influência da relação entre o teor de C e N dissolvido na matriz com o teor cromo nos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 em ligas martensíticas com 13% de cromo. Leda (1995) verificou que quanto maior a dissolução de C e/ou N na austenita menor é o teor de cromo nos carbonetos. Este efeito é mais pronunciado no carboneto $M_{23}C_6$ (Figura 11 (a)) do que no carboneto M_7C_3

(Figura 11(b)). Verificou também que na presença de nitrogênio o % Cr presente nos carbonetos é maior.

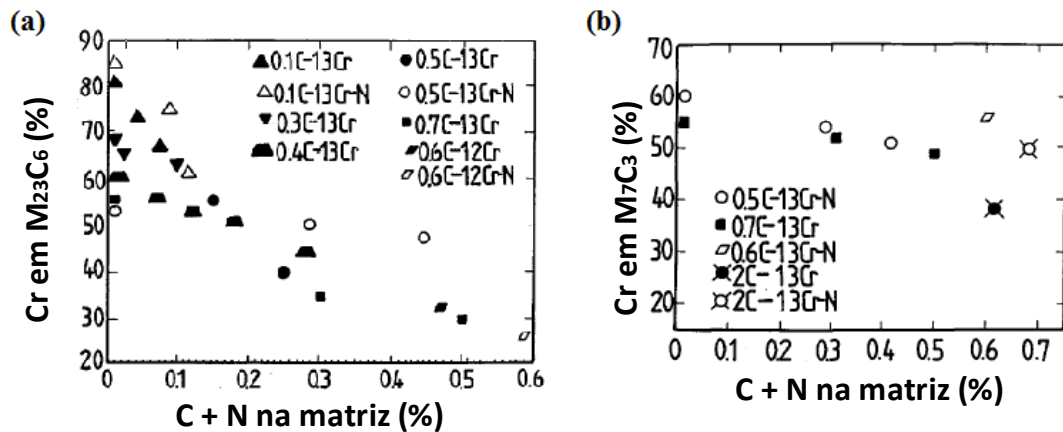


Figura 11 – Efeito da dissolução de C e N na matriz austenítica no teor de cromo dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3

Fonte: LEDA, 1995.

Embora apresentado que a presença de nitrogênio na liga martensítica pode aumentar o teor de cromo nos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , a formação de ligas Fe-Cr-N apresenta uma vantagem com relação às ligas Fe-Cr-C. O nitrogênio promove o ordenamento de curto alcance enquanto o carbono promove uma decomposição de curto alcance, ou seja, a presença de carbono favoreceria a nucleação de “clusters” de cromo. Esta melhor ordenação permitirá obter uma estrutura martensítica mais homogênea, mais resistente ao revenimento e possibilitará a formação de precipitados mais finos para uma mesma temperatura de revenido (GAVRILJUK & BERNIS, 1999), sendo que estes efeitos podem ser potencializados pelo sinergismo promovido pela presença dos dois elementos (GAVRILJUK, 2008; HÁ *et al.*, 2009).

Outra vantagem das ligas Fe-Cr-N é que durante o revenido a elevadas temperaturas há o surgimento do endurecimento secundário devido a formação da fase ζ $(Fe,Cr)_2N$, a qual consome muito menos Cr da matriz quando comparado com a formação dos carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$ na mesma faixa de temperatura (GAVRILJUK & BERNIS, 1999).

Garvrijluk *et al.* (2008) ressalta a existência de um efeito sinérgico do C e do N no aumento da dureza da martensita revenida e no aparecimento do endurecimento secundário (450°C), o qual é pode ser visualizado nas curvas de revenido de duas ligas $Cr_{15}Mo_1C_{0,6}$ e $Cr_{15}Mo_1C_{0,29}N_{0,35}$, apresentadas na Figura 12. Todavia, verifica-se dos resultados de Garzón e Tschiptschin (2005) (Figura 12 (b)) que a dureza nesta região é mais pronunciado para maiores teores relativos de N/C, evidenciando a importância desta relação.

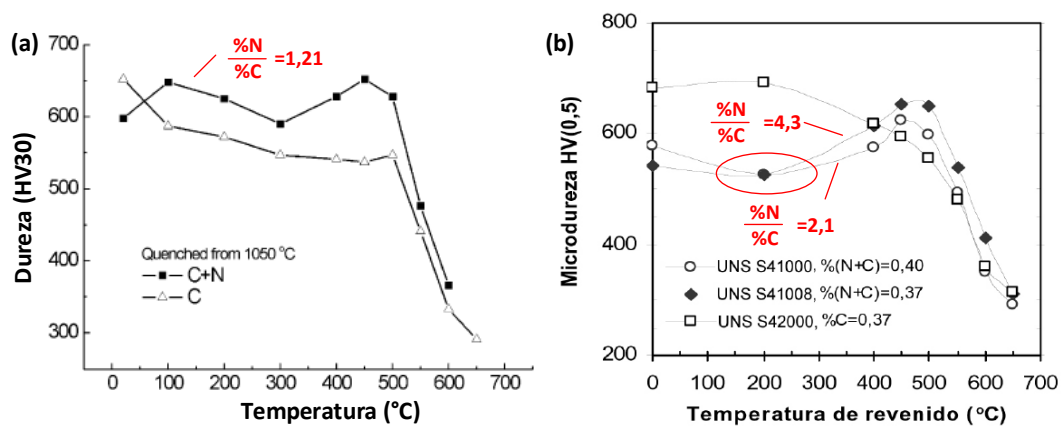


Figura 12 – Curvas de revenido: (a) para as ligas $Cr_{15}Mo_1C_{0,6}$ e $Cr_{15}Mo_1C_{0,29}N_{0,35}$ revenidas por 2h após solubilização seguido de têmpera em água e resfriamento em nitrogênio líquido; (b) para ligas similares ao AISI 420 com teores C+N idênticos.

Fonte: (a) GAVRILJUK, 2008 e (b) Garzón e Tschiptschin, 2005.

Analisando as curvas de revenido até 200°C, verifica-se que para a liga $Cr_{15}Mo_1C_{0,29}N_{0,35}$ (Figura 12 (a)) há um aumento da dureza com relação ao estado temperado, comportamento característico da martensita de nitrogênio e de nitrogênio/carbono (GRAVILJUK e BERNIS, 1999). Contudo o mesmo não se verifica para as ligas $FeCr_{12}(N+C)$ (Figura 12 (b)) para dois teores relativos N/C diferentes. Desta forma não fica claro se este endurecimento é mais evidente para menores teores relativos N/C ou se a adição de outros elementos de liga possuem maior influência neste fenômeno.

Segundo Simmons (1996) para ligas austeníticas o nitrogênio é o elemento intersticial que propicia maior poder de endurecimento por solução sólida. Esse

efeito pode ser exemplificado através dos resultados de resistência à tração e limite de escoamento para uma liga austenítica Fe₁₇Cr₁₀Mn₅NiN, apresentados na Figura 13. Pode-se observar desta figura o aumento da tensão de escoamento e da resistência máxima à tração com o aumento do teor de nitrogênio. Este aumento na resistência mecânica deve-se, basicamente, ao ordenamento de curto alcance e pelo efeito de “ancoramento” de discordâncias devido ao átomo de nitrogênio nos interstícios das células unitárias ou pela formação de nitretos (LO *et al.*, 2009).

Sob o ponto de vista da fadiga a adição de nitrogênio tem-se mostrado benéfica para ligas austeníticas e duplex devido à distribuição planar de discordâncias e também pelo retardo do encruamento dinâmico, porém, ainda é um tema muito debatido (LO, 2009). Simmons (1996), Gavriljuk e Berns (1999) apresentaram mais subsídios para justificar o aumento da vida em fadiga em aços austeníticos com nitrogênio em solução sólida. Para aços martensíticos o nitrogênio, tanto em condições normais quanto em altas temperaturas, eleva a vida em fadiga devido a elevada estabilidade e refino da martensita de nitrogênio (GAVRILJUK e BERNNS, 1999).

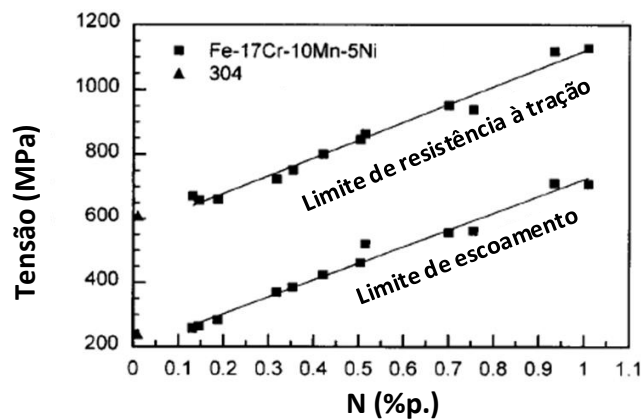


Figura 13 – Endurecimento por solução sólida promovida pela adição de nitrogênio em ligas austeníticas.

Fonte: SIMMONS, 1996.

Estudos também revelam o aumento da resistência ao desgaste (XI *et al.*, 2008a), corrosão-erosão (MESA, 2003; XI *et al.*, 2008b) e erosão-cavitação (MAFTOUM *et al.*, 2017) em aços inoxidáveis martensíticos pelo aumento do teor de

nitrogênio. GARVRILJUK e BERNIS (1999) referenciam a maior resistência ao desgaste tanto em ligas austeníticas quanto nas martensíticas.

Maftoum (2012) verificou a adição do nitrogênio em solução sólida através do processo SHTPN nos aços 15-5 PH e CA6NM reduziu a perda de massa na erosão-cavitação. Mesa *et al.* (2003) verificou que a partir da nitretação gasosa a elevadas temperaturas seguida de têmpera e envelhecimento aumentou na resistência à corrosão-erosão de aço inoxidável martensíticos similares a base AISI 420.

Xi *et al.* (2008ab) embora tenha realizado apenas nitretação a plasma, observou que a nitretação à 350°C para a liga AISI 420 permitiu a formação de martensita de nitrogênio (α'_N - solução sólida supersaturada) e da fase ϵ -Fe₄N e esta condição apresentou desempenho superior a condição tratada à 550 °C, na qual o pico de α'_N não é mais evidente e os picos das fases γ '-Fe₄N e CrN aparecem. A partir desses resultados é possível verificar que a formação da martensita de nitrogênio nestas ligas trouxe efeitos positivos para as propriedades tribológicas.

A Figura 14 apresenta os resultados de Maftoum (2012) e Mesa *et al.* (2003). Na Figura 14 (a) é possível observar que a substituição parcial de carbono por nitrogênio elevou a resistência à corrosão-erosão da liga AISI 420, já na Figura 14 (b) nota-se a um efeito benéfico do carbono e do nitrogênio em solução sólida (NS) e também após envelhecimento (NSE) na redução da perda de massa por erosão-cavitação.

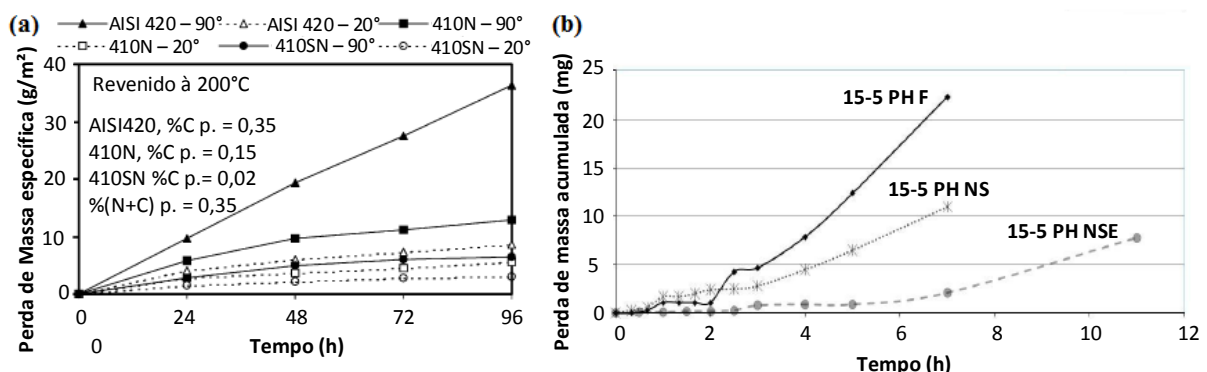


Figura 14 – Resultados para perda de massa sob os mecanismos (a) corrosão-erosão para ligas similares ao AISI 420 (13 %Cr p.); (b) erosão-cavitação para a liga 15-5PH após SHTPN e envelhecimento.

Fonte: (a) MESA, 2003 e (b) MAFTOUN, 2012.

2.2 Nitretação a plasma e Solubilização

Neste tópico serão revisados brevemente algumas generalidades dos processos de nitretação por plasma e solubilização, e também parâmetros de processo (para corrente contínua pulsada) voltado ao tratamento de aços inoxidáveis martensíticos.

2.2.1 Nitretação

A nitretação a plasma é um tratamento termoquímico que emprega uma descarga de plasma (também chamada de “descarga luminescente”) gerada a partir da ionização de um gás reativo (nitrogênio e hidrogênio) para fornecer nitrogênio nascente (atômico) e calor para a difusão no material tratado (BURAKOWSKI e WIRZCHON, 1999; DAVIS, 2001).

Este processo apresenta vantagens com relação aos métodos convencionais como a nitretação líquida e a nitretação gasosa. Dentre elas pode-se citar o maior controle na estrutura das camadas, maior homogeneidade no tratamento de geometrias complexas, menor consumo de energia e, o mais importante, redução do tempo de tratamento (BURAKOWSKI e WIRZCHON, 1999; ALVES JR., 2001), uma vez que o plasma permite maior eficiência na geração de nitrogênio nascente e não depende da decomposição de gases como ocorre com a amônia na nitretação gasosa (DAVIS, 2001).

Através dos parâmetros de processo da nitretação por plasma é possível produzir diferentes composições de camada (BURAKOWSKI e WIRZCHON, 1999; ALVES JR., 2001), entre os parâmetros possíveis e ajustáveis do processo têm-se a composição química do gás, pressão no reator, tempo de processo, temperatura e tensão aplicada.

As fases formadas durante a nitretação por plasma bem como sua distribuição ao longo da camada nitretada podem ser compreendidas através do diagrama Fe-N, uma vez que se correlaciona a fase com os teores de nitrogênio.

Do diagrama Fe-N apresentado na Figura 15, considerando a temperatura de 510°C, observa-se que o primeiro nitreto estável formado é γ' -Fe₄N para percentuais

em massa próximos de 6 % cuja estrutura cristalina é CFC. Aumentando o teor de nitrogênio, forma-se o nitreto de estrutura HC chamado de ϵ cuja estequiometria é Fe_{2-3}N , essa estrutura é estável até composições próximas à Fe_2N (~11% m.). Nesta composição ocorre a transformação de ϵ para $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$, a qual possui estrutura ortorrômbica. Caso elementos de liga formadores de nitreto, como o Cr, V e Ti, forem adicionados à composição química esperar-se-á composições de camadas diferentes, uma vez que estes elementos atuam como barreiras à difusão do nitrogênio no material (ALVES JR., 2001).

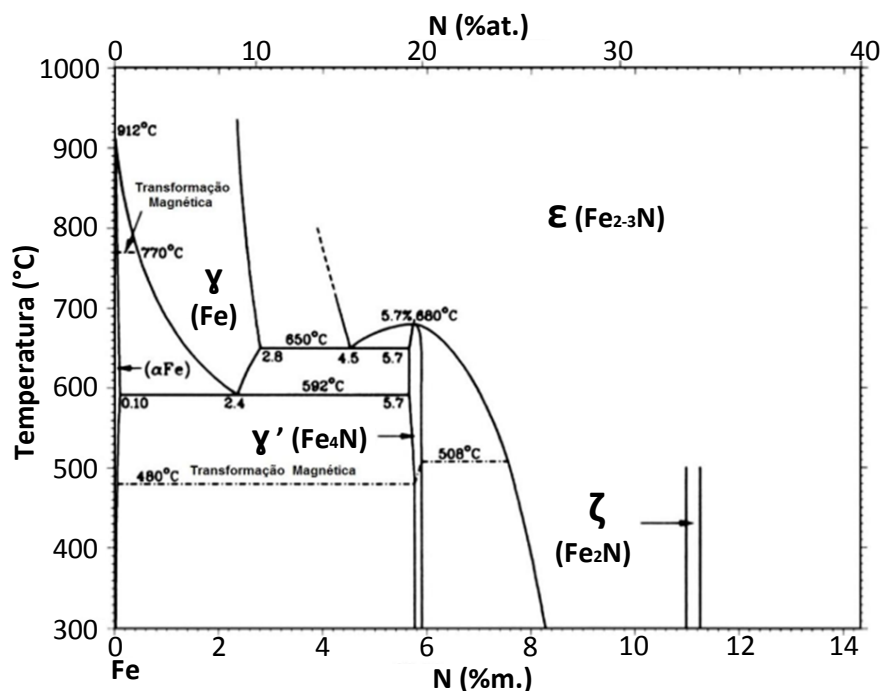


Figura 15 - Diagrama de fases Fe-N.

Fonte: adaptado de ASM,1992.

2.2.2 Nitretação de Aços Inoxidáveis Martensíticos

Nos últimos quinze anos estudos sobre a variação dos parâmetros de nitretação dos aços inoxidáveis martensíticos têm sido realizados (XI *et al.*, 2008ab; TUCKART *et al.*, 2007; LI e BELL, 2006; CORENGIA *et al.*, 2004; PINEDO e MONTEIRO, 2004; ALPHONSA *et al.* 2002). Destes trabalhos pode-se compreender melhor a estrutura e propriedades das camadas formadas e também a influência dos parâmetros de processo sobre elas.

O aumento da profundidade de camada corresponde a um aumento na temperatura de tratamento desde 350°C até 560 °C, conforme observado nos trabalhos de Pinedo e Monteiro (2004), Li e Bell (2006) e Xi *et al.* (2008ab), sendo possível obter espessuras próximas de 130 µm para temperaturas acima de 450 °C.

A estrutura da camada nitretada também é afetada pela temperatura, de forma que para temperaturas até 420 °C apenas as fases ϵ , γ' e a chamada martensita expandida (α_N) são encontradas (KIM *et al.*, 2003 *apud* CORENGIA *et al.*, 2004) para temperaturas superiores há a precipitação de nitretos de cromo (CrN) e a decomposição da fase ϵ , o que está associado à queda da dureza, da resistência à corrosão e ao desgaste (CORENGIA *et al.* 2004; XI *et al.*, 2008a).

Os perfis de dureza acompanham as alterações da camada nitretada. Para menores temperaturas de tratamento a dureza decresce continuamente enquanto para maiores temperaturas observa-se um patamar de dureza evidenciando mudança do mecanismo de difusão (PINEDO e MONTEIRO, 2004). A justificativa está relacionada à ativação da mobilidade do cromo e maior cinética para a formação de nitretos retardando a difusão do nitrogênio, desta forma, a camada de difusão tende a ser mais estreita (ALVES JR., 2001 e LARISCH *et al.*, 1999 *apud* BERNARDELLI, 2007).

A Figura 16 apresenta perfis de dureza e também de concentração de nitrogênio para aços inoxidáveis martensíticos nitretados em diferentes temperaturas, onde se pode correlacionar espessura e perfil da camada com a temperatura de tratamento conforme exposto anteriormente.

Com relação à composição das atmosferas, pode-se reduzir drasticamente o tempo de tratamento elevando proporção $N_2:H_2$ para obter. Pinedo e Monteiro (2004) utilizaram uma atmosfera $N_2:H_2 = 3:1$ na nitretação do aço AISI 420, o que possibilitou a duração de quatro horas de tratamento, já nos demais trabalhos citados nesta secção os tempos variaram entre 15 e 28 horas para relações de 1:3.

Tuckart *et al.* (2007) ao investigarem a nitretação do aço AISI 420 à 400 °C, observaram que após o tratamento o material pode apresentar trincas sub superficiais após um período de incubação, de até 24 meses. Os autores verificaram que a condição prévia ao tratamento de nitretação interfere nos resultados, de forma

que para as amostras temperadas e revenidas à 400 °C o período de incubação foi menor que seis meses e maior para às revenidas à 670 °C. Bernardelli (2007) também relata a ocorrência de trincas na camada nitretada para o aço 15-5PH, porém formadas durante a preparação das amostras.

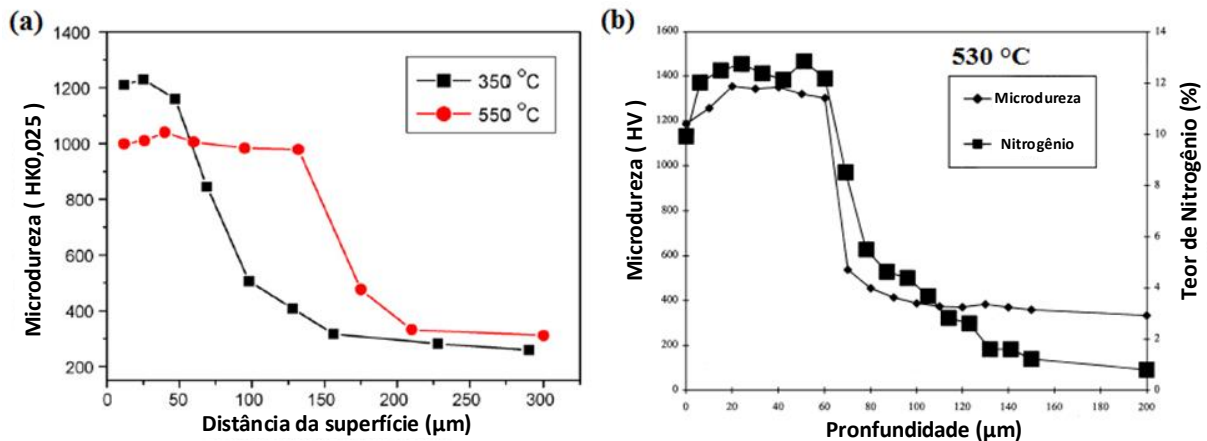


Figura 16 - Perfis de dureza e concentração de nitrogênio do aço AISI 420 nitretado em diferentes temperaturas.

Fonte: (a) LI *et al.* 2008 e (b) ALPHONSA *et al.*, 2002.

Corengia *et al.* (2004) também investigaram a microestrutura prévia à nitretação em diferentes temperaturas do aço AISI 410 e concluíram que não há alterações significativas na microestrutura da camada e na resistência a corrosão.

2.2.3 Tratamento Térmico de Solubilização após Nitretação (SHTPN)

O tratamento SHTPN tem por objetivo eliminar os efeitos indesejáveis da precipitação de nitretos, principalmente relacionados à corrosão, por meio da solubilização do cromo e do nitrogênio (REIS, 2007 e BORGES, 2011). Esse processo vem sendo desenvolvido na Universidade Tecnológica Federal do Paraná e tem sido aplicado em aços inoxidáveis austeníticos (REIS, 2007, 2011), martensíticos (ITAL, 2008; BORGES e ROCHA, 2011 e MAFTOUM, 2012) e em aços inoxidáveis ferríticos permitindo obter martensita de nitrogênio (ASSUMPCAO, 2013 e BERTON, 2014).

A solubilização após o tratamento de nitretação é similar ao tratamento de supersaturação realizado em aços PH (*Precipitation Hardening*), no qual é obtida maior homogeneidade microestrutural, devido à obtenção de solução sólida e menor segregação de cromo, favorecendo a precipitação mais fina e dispersa no revenido subsequente (ASM, 1994 e HSIAO *et al.*, 2002 *apud* BERNARDELLI, 2007).

Temperatura e tempo do processo de solubilização são os principais parâmetros do processo. Ital (2008), Borges e Rocha (2011) por investigarem aços com maior teor de liga utilizaram temperaturas mais elevadas, entre 1100 e 1225 °C, e tempos de 60 minutos, possibilitando a formação de camadas de até 430 µm, porém houve a formação de uma camada mais fina com poros e trincas provenientes a dissociação do nitrogênio dos precipitados e devido a sua baixa solubilidade na matriz. Já na aplicação em aço AISI 409 (BERTON, 2014), as mesmas temperaturas foram utilizadas foi possível obter camadas martensíticas de até 680 µm, camadas estas nove vezes maior daquelas obtidas apenas por nitretação.

Com a dissolução de nitretos e aumento da camada de difusão do nitrogênio no processo SHTPN é esperado a redução da dureza superficial. Nos trabalhos com o aço 15-5 PH isso ocorreu devido à estabilização da fase austenítica (BORGES e ROCHA, 2011) promovido pelo enriquecimento com N. Já nos aços ferríticos o motivo foi à dissolução dos nitretos da camada de compostos (de dureza máxima de 1300 HV) e formação da camada martensítica com dureza próxima a 600 HV, visto que o teor de N, elemento gamageno, foi suficiente para estabilizar o campo gama na temperatura de solubilização e insuficiente para estabilizar a fase γ na temperatura ambiente, permitindo assim obter martensita no resfriamento (BERTON, 2014).

Com relação à corrosão, o SHTPN é capaz de elevar a resistência do material. Borges e Rocha (2011) estudaram o efeito da temperatura de solubilização (1100, 1200 e 1275 °C, NS1, NS2 e NS3 respectivamente) na microestrutura da camada, no perfil de dureza e na resistência à corrosão das diferentes regiões da camada (“P” superficial com precipitados não solubilizados e poros; “A” região enriquecida com N predominantemente austenítica e “C” região martensítica enriquecida com N)

Os resultados de Borges e Rocha (2011) indicam elevação dos potenciais de pite com relação a condição inicial, exceto para a região com nitretos não dissolvidos e poros (região P) e para a condição ANS1 onde também se evidenciava alguns precipitados na camada austenítica como é apresentado na Figura 17. Berton (2014) verificou que foi possível melhorar a resistência à corrosão e a dureza do aço AISI 409 através de tempera a 1050 °C e revenido a 200°C subsequente ao processo SHTPN, uma vez que foi possível refinar a microestrutura e evitar os efeitos indesejáveis da depleção de cromo na matriz.

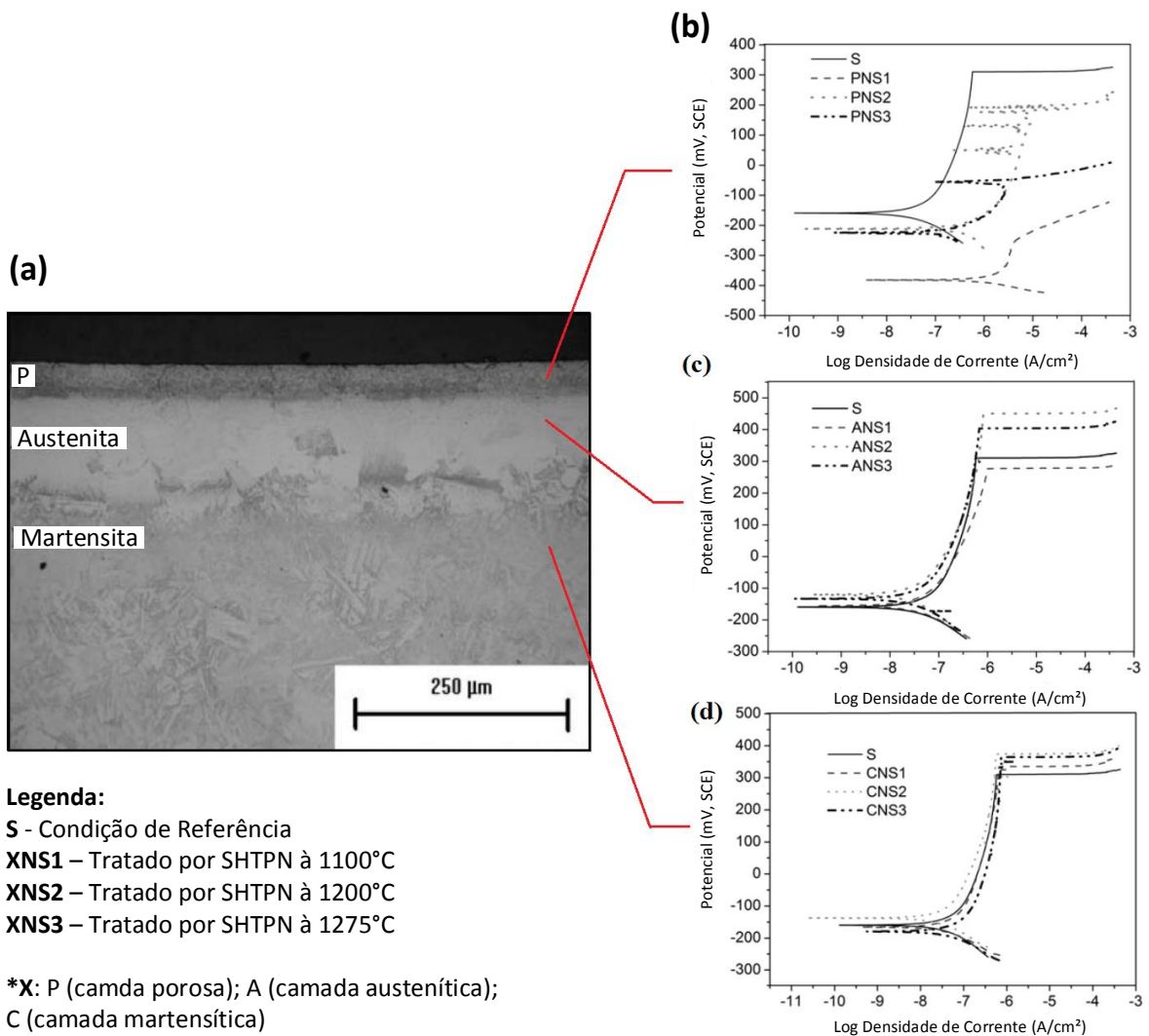


Figura 17 – (a) Micrografia do aço 15-5PH tratado por SHTPN e (b, c, d) curvas de polarização em NaCl 3,5% em diferentes camadas (conforme indicado na legenda).

Fonte: BORGES e ROCHA, 2011.

3 METODOLOGIA

Nesta secção será apresentada a caracterização do material base (como fornecido), o procedimento experimental e as técnicas de análise, empregados para avaliar o efeito do teor de nitrogênio e do carbono na microestrutura e dureza do aço AISI 420. Subsecções darão ênfase em procedimentos de tratamentos, condicionamento das superfícies e parâmetros de processos.

3.1 Material de estudo

O aço AISI 420 que foi utilizado neste estudo foi fornecido como chapa laminada de 2,95 mm de espessura de onde amostras de 33x33 mm foram cortadas. A dureza foi avaliada através do ensaio Vickers resultando em uma dureza média de $194,4 \pm 1,8$ HV1. A dureza encontrada está de acordo com os resultados de Barlow e Toit (2011) para AISI 420 em estado recozido.

A composição química média foi determinada através da análise por espectrometria de emissão ótica com o espectrômetro *Schimidzu* OES - 5500 ii. A média de cinco medições foi comparada às composições nominais previstas na norma ASTM F899, apresentando alta compatibilidade com a designação AISI 420B. A composição química avaliada e a nominal são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química (% p.) do aço AISI 420 utilizado e a especificação para a composição AISI 420B segundo a norma ASTM F899.

Liga	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Mo
Avaliada*	0,336	12,110	0,243	0,358	0,256	0,031	0,000	0,037
AISI 420B	0,26-0,35	12,0-14,0	1,00 máx.	1,00 máx.	1,00 máx.	0,04 máx.	0,03 máx.	

*percentuais de Co, Nb, W, V e Ti são menores que 0,025 %p.

A microestrutura do material base consiste numa matriz ferrítica com carbonetos globulares devido ao tratamento de recozimento durante o processo de fabricação da chapa. Segundo Barlow e Toit (2011), para uma liga similar, os carbonetos analisados são da forma $M_{23}C_6$. Scheuer (2009) identificou estes

carbonetos através da análise de picos de baixa intensidade no espectro de DRX para um AISI 420 com 0,17%C p.

A Figura 18 apresenta a microestrutura do estado de partida do material utilizado.

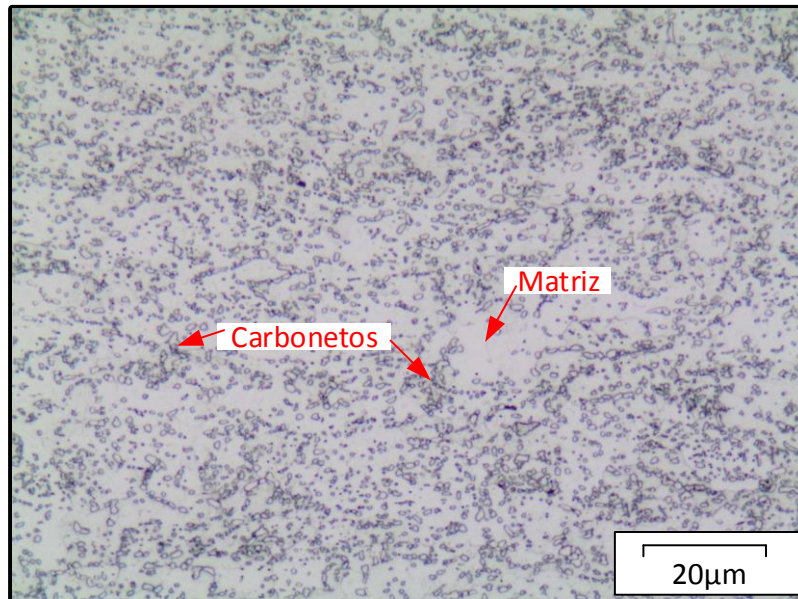


Figura 18 – Microestrutura AISI 420 na condição de fornecimento. Ataque: Villela.

3.2 Procedimento experimental

Uma visão geral dos processos e procedimentos adotados para o desenvolvimento desse trabalho pode ser observada através do fluxograma apresentado na Figura 19. As codificações utilizadas para a identificação das condições adotadas neste trabalho são apresentadas no fluxograma. O fluxo em azul representa a sequência de operações e tratamentos e o fluxo vermelho indica as caracterizações realizadas

O código de identificação é baseado na sequência dos tratamentos empregados e parâmetros de processo. A forma geral do código é XXYYYYY. Os dois primeiros dígitos correspondem ao tempo de descarbonetação em horas e as cinco próximas letras identificam os tratamentos empregados (“D” – descarbonetação; “N” – nitretação; “S” solubilização; “T” - têmpera e “R” - revenido).

Em condições intermediárias caracteres podem ser omitidos, ou seja, para uma condição descarbonetada por 12 horas o código será identificada apenas por 12D.

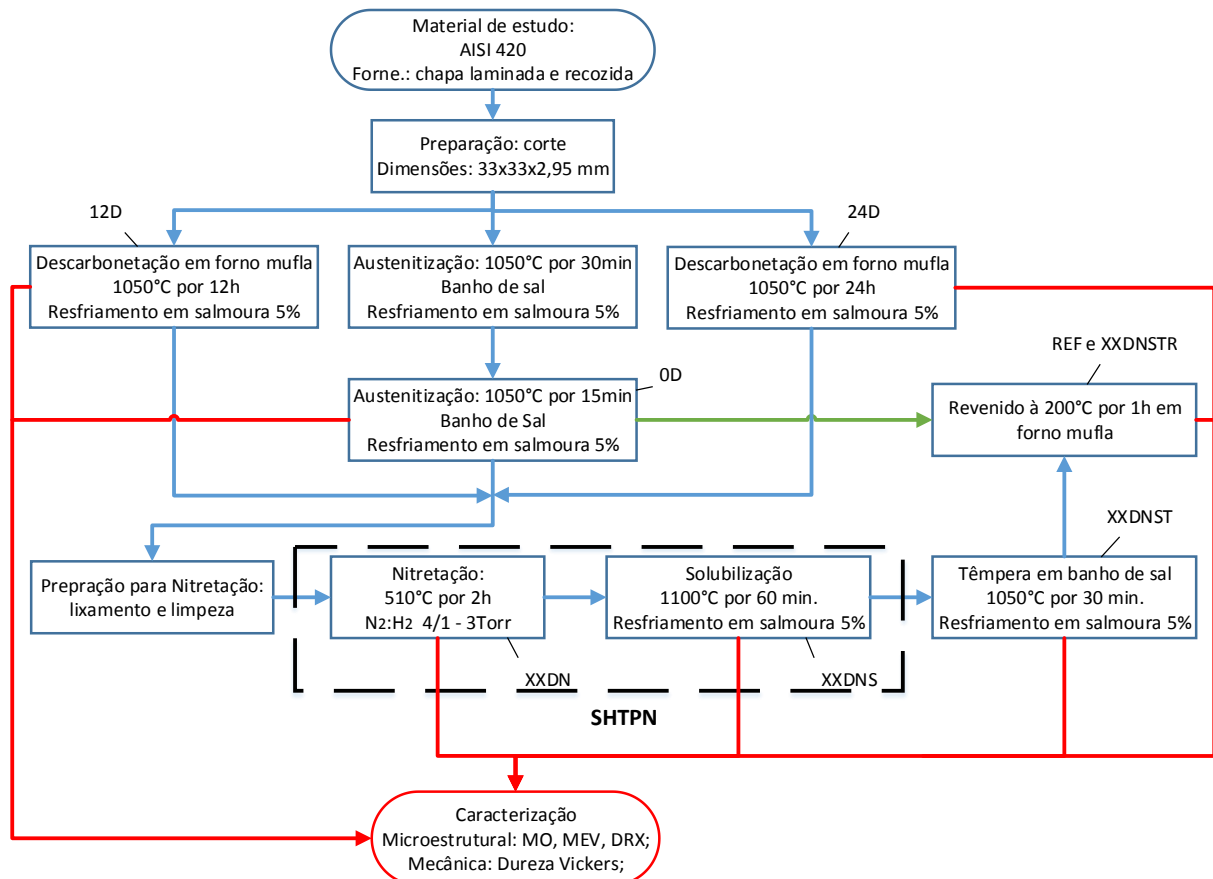


Figura 19 - Fluxograma do procedimento experimental adotado no estudo
O fluxo verde identifica a sequência de processos da amostra de referência.

A condição de referência é identificada como REF e não sofrerá alterações nos teores de carbono e nem de nitrogênio, parte do seu fluxo de processo está representada em verde na Figura 19. Esta condição foi temperada duas vezes com os tempos de austenitização de 30 e 15 minutos a 1050 °C, com intuito de maior solubilização de carbonetos sem o crescimento excessivo de grão, posteriormente foi revenida à 200 °C para aliar boas propriedades mecânicas (ISAFHANY *et al.*,2011) e baixa precipitação de carbonetos. A temperatura de austenitização foi selecionada com base na literatura (ASTM F899, TOTTEN, 2007, BARLOW & TOIT,

2011, MESA *et al.*, 2003) e o resfriamento foi realizado em salmoura (5 % m.) para minimizar a formação de precipitados, principalmente de cromo.

Para a produção de amostras com diferentes teores de carbono foram realizados tratamentos de descarbonetação (em forno mufla) e de têmpera (em banho de sal) previamente a nitretação. Os tempos de descarbonetação foram de 12 e 24 horas, selecionados com base nos resultados dos ciclos de descarbonetação apresentados na seção 4.1. A temperatura foi fixada em 1050 °C e o resfriamento foi realizado em salmoura.

A adição de nitrogênio em solução sólida foi realizada através do tratamento de SHTPN à 1100°C por 1 hora para todas as condições anteriores, para avaliar a resposta dos substratos com diferentes teores de carbono, inclusive para estabelecer um paralelo com os resultados de Berton (2014) para um aço inoxidável ferrítico (com teor de carbono praticamente nulo). Em sequência foi realizado um tratamento de têmpera em banho de sal com o intuito de refinar a microestrutura do material após SHTPN e aumentar a resistência à corrosão devido a maior homogeneidade da microestrutura, conforme já observado por Berton (2014) para o AISI 409 tratado por SHTPN.

Por fim as amostras foram revenidas à 200°C em forno mufla para alívio de tensões sem precipitação intensa de nitretos, carbonetos ou carbonitretos que reduziriam a resistência à corrosão. Nesta temperatura, conforme apresentado na revisão bibliográfica, é onde há maiores divergências no efeito do carbono e do nitrogênio na dureza.

3.2.1 Condicionamento das superfícies descarbonetadas

Os tratamentos de descarbonetação em forno mufla promoveram a formação de óxidos na superfície das amostras e empenamento. Desta forma, ambas as superfícies das amostras foram lixadas manualmente desde a lixa de 220 até 600 *mesh*, para então serem nitretadas.

A remoção de material foi controlada mensurando as regiões próximas dos quatro vértices da amostra com micrômetro digital Mitutoyo com escala de 0-25 mm e resolução de 0,001 mm. A maior diferença entre as quatro regiões medidas, de

todas as amostras produzidas, foi inferior a 10 μm . Ao total foram lixados 190 ± 10 μm de cada lado das amostras descarboxetadas, medida essa determinada com base nos perfis de dureza (apresentados na secção 4.1).

As amostras da condição 0D foram lixadas até obter uma superfície plana, sem controle da quantidade de remoção, uma vez que não houve variações de dureza significativas com a profundidade.

3.2.2 Tratamento de nitretação a plasma

O reator utilizado para a nitretação das amostras é de parede fria e este opera com fonte de corrente contínua pulsada, portanto, o controle de temperatura é realizado através dos períodos de pulso. O esquema apresentado na Figura 20 mostra as características básicas do reator. Maiores detalhes da construção deste se pode encontrar nos trabalhos de Bernardelli (2007), Reis (2007), Ital (2008) e Berton (2014).

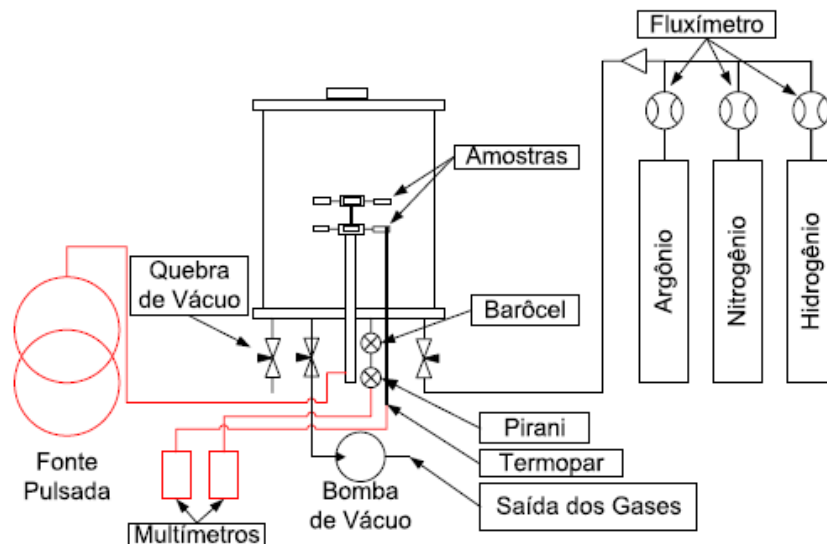


Figura 20 - Esquema operacional do reator a plasma utilizado neste trabalho

Fonte: BERNARDELLI, 2007

Blindagens feitas de chapas de aço inoxidável foram utilizadas para envolver a região próxima ao porta-amostra reduzindo a transferência de calor por radiação às paredes do reator.

Os dados relativos à instrumentação utilizada para o controle dos parâmetros de processo são apresentados na Tabela 3.

As amostras lixadas até a lixa de 600 *mesh* e então limpas em ultrassom com álcool por 15 minutos e secas ao ar quente. Então, foram posicionadas lado a lado sobre o cátodo retangular com dimensões 120 x 63 mm. Após a montagem do reator a câmara foi evacuada até pressões entre 4,0 e 6,2 mTorr para então ser adicionado H₂ à câmara. O aquecimento foi realizado com atmosfera 66,7% H₂ + 33,3% Ar até alcançar a temperatura de 160°C então os parâmetros de limpeza por *sputtering* foram setados na fonte e o Ar foi desligado e a pressão ajustada para 1,5 Torr.

Tabela 3 - Especificação dos instrumentos de controle dos parâmetros de nitretação à plasma.

Instrumento	Parâmetro controlado	Especificação
Vacuômetro pirani Edwards APGX-M-NW16/ALI	Pressão	Faixa de medição: 0,075x10 ⁻³ a 760 Torr
Fluxímetros Edwards 825 series B	Fluxo de N ₂ , H ₂ e Ar	500 SCCM
Termopar tipo K	Temperatura	14 AWG. Faixa de medição: 0 à 1260°C. Erro máximo: 0,75%
Fonte de corrente contínua pulsada SDS	Tensão, parâmetros de onda	Tensões 300 a 600 V / Ton e Toff 10 e 250 us

Devido à baixa energia da descarga de hidrogênio nesta pressão, pulsos de Ar de aproximadamente 1 min. foram usados para manter a temperatura em 160± 10°C o que elevava a pressão para 3 Torr. O tempo de limpeza foi de 1 hora, neste período 5 pulsos de Ar foram utilizados.

Finalizada a limpeza foi adicionado Ar à atmosfera, mantendo os parâmetros elétricos da limpeza até alcançar a temperatura de nitretação, quando foram ajustados os parâmetros de nitretação conforme a Tabela 4. Após a nitretação de duas horas, o fluxo de nitrogênio foi interrompido e as amostras foram resfriadas sob plasma de hidrogênio até a temperatura de 100 °C. A fonte foi então desligada e as peças resfriaram até 70°C, quando foi realizada a quebra do vácuo.

A descrição completa dos parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 4, os quais foram adaptados de ITAL, (2008).

Tabela 4 - Parâmetros para a nitretação à plasma.

Parâmetro	Limpeza	Nitretação	Resfriamento
Temperatura [°C]	160 ± 10	510 ± 10	510 - 100
Tensão [V]	500	600	500
Pressão [Torr]	1,5 / 3,0	3,0 ± 0,2	1,3
Tempo [h]	1	2	~2
Atmosfera	H ₂ / H ₂ + Ar	80% N ₂ + 20% H ₂	H ₂
T _{on} [µs]	250	95-125	10
T _{off} [µs]	10	135-160	250

3.2.3 Tratamento de solubilização e Têmpera

O tratamento de solubilização foi realizado em banho de sal neutro à 1100 °C por 60 minutos, para dissolver os nitretos formados na nitretação e difundir os intersticiais (C e N). A temperatura e tempo de solubilização foram selecionados com base no trabalho de Berton (2014). O resfriamento foi realizado em salmoura (5 %m.) para evitar a precipitação de nitretos e carbonetos.

O sal neutro utilizado (TEC 950) é produzido pela mistura de sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos e a faixa de trabalho recomendada é entre 1000 e 1300°C. A temperatura foi monitorada por um termopar tipo k encapsulado por um tubo de aço inoxidável. As amostras foram imersas no banho na temperatura de tratamento e o tempo de tratamento foi contabilizado quando a temperatura estabilizou em 1100°C. Os tempos para estabilização da temperatura e, portanto, para o aquecimento das amostras variaram entre 4 a 6 minutos.

Após a solubilização, as amostras foram temperadas a partir de 1050 °C (austenitização de 30 min.) com resfriamento em salmoura. Este tratamento foi empregado para refinar o tamanho de grão através do mecanismo de recristalização da austenita devido à transformação alotrópica α' - γ (TOTTEN, 2007), conforme observado também por Berton (2014).

3.3 Caracterização

Neste tópico serão descritas as técnicas empregas para caracterizar a microestrutura e dureza das condições analisadas.

3.3.1 Preparação Metalográfica

A preparação metalográfica das amostras foi realizada para a secção transversal das amostras, para investigação da camada tratada e para a execução dos perfis de dureza.

Os cortes das amostras, para todas as análises, foram executados na cortadora de precisão Buehler ISOMET 4000 com o disco abrasivo Buehler 11-4207.

As amostras foram cortadas, embutidas à quente, lixadas até a lixa de 1200 *mesh* e polidas com pasta de diamante até 0,25 μm e álcool como lubrificante. Baquelite de alta dureza foi utilizada no embutimento para reduzir o abaulamento das bordas da amostra. Logo após o polimento as amostras foram atacadas com reagente Villela (5 ml HCl + 100 ml álcool absoluto + 1g de ácido pícrico) para revelar a microestrutura. O reagente nital (4%) foi utilizado para revelar a camada nitretada por plasma sem corroê-la demasiadamente.

3.3.2 Microscopia

A microscopia ótica (MO) neste trabalho foi utilizada como método de controle de processo, caracterização da morfologia da camada, determinação de espessuras de camadas (quando possível) e também para a medição do tamanho de endentações de dureza, quando necessário. O microscópio ótico utilizado foi o modelo BX51M da marca *Olympus* equipado com sistema de aquisição e análise de imagens *Olympus Image Analysis*.

A espessura de camada nitretada por plasma foi determinada através de 15 indicações realizadas 5 a 5 em três micrografias de regiões diferentes das amostras. A média e o desvio padrão serão indicados nos resultados.

O MEV foi utilizado como técnica complementar a microscopia ótica na identificação de microporosidades próximas à superfície. O modelo utilizado foi o

EVO MA15 da marca Zeiss pertencente ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR.

3.3.3 Dureza Vickers

A dureza foi avaliada através do microdurômetro *Shimadzu Microhardness Tester – HMV-2T*, equipado com objetiva de 40x e escala micrométrica de resolução de 0,01 μm (para esta magnificação). O posicionamento para endentações foi realizado através da mesa de movimentação, equipada com micrômetros de profundidade com resolução de 0,01 mm. As medidas de perfil foram avaliadas com carga de 25 gf (0,25 N) por 15 segundos. As recomendações de razão entre as duas diagonais das endentações, as distâncias entre elas e delas com a borda foram seguidas conforme ASTM E384 (2011).

As medições foram repetidas três vezes para endentações com diagonais maiores que 8 μm (725 HV0.025 aprox.) e cinco vezes para diagonais menores, a média e o desvio padrão das indicações serão apresentados nos resultados. Endentações menores que 8 μm foram mensuradas no microscópio ótico (magnificação de 1000 x), descrito anteriormente, com o sistema de aquisição calibrado através de uma lâmina padrão micrométrica Olympus de 1 mm com 100 divisões (resolução de 0,01 mm).

3.3.4 Análise de fases por difração de raios-X

A determinação das fases presentes nas superfícies de análise foi realizada através da análise dos espectros obtidos pela técnica de difratometria de raios-X (DRX). O difratômetro utilizado foi o *Shimadzu XRD-700* equipado com tubo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A tensão utilizada foi de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de varredura $1^\circ/\text{min}$ e a faixa de 2θ varrida foi de 30 a 90° .

As amostras descarbonetadas foram analisadas após a remoção de $190 \pm 10\mu\text{m}$ conforme procedimento descrito no item 3.2.1 e a amostra de referência só foi lixada para limpar a superfície de análise. Já as amostras que passaram pelo processo de SHTPN (e tratamentos posteriores) foram seccionadas em amostras

menores de 5 x 15 mm retiradas a partir do centro das amostras maiores, excluindo-se as bordas (2-3 mm das arestas da amostra maior de 33 x 33 mm). Após cortadas as amostras foram lixadas manualmente com lixa de 1200 *mesh* para uma remoção de 50 μm controlada através medidas com o micrômetro já descrito no tópico 3.2.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta secção, os resultados alcançados serão apresentados e discutidos estabelecendo paralelos com trabalhos científicos relacionados ao tema desta monografia. A subdivisão desta secção foi realizada de acordo com a sequência dos tratamentos termoquímicos e térmicos.

4.1 Ciclos de descarbonetação

Com a finalidade de produzir superfícies com diferentes teores de carbono foram realizados ciclos de descarbonetação à temperatura constante (1050°C) para avaliar a resposta ao tempo de tratamento em atmosfera ambiente. Desta forma, além da descarbonetação, altas taxas de oxidação foram observadas.

A Figura 21 apresenta a espessura das amostras em função do tempo de descarbonetação, removida a camada óxida destacada manualmente sem o emprego de processos de corte e abrasão. No eixo secundário da Figura 21 são apresentadas as espessuras das camadas de óxido formadas (metade da redução da espessura da amostra). É possível observar um comportamento linear do crescimento da camada de óxido em função do tempo, com um coeficiente de determinação (R^2) 0,993. A maior oxidação ocorreu para o tempo de 24 horas que resultou numa redução da espessura para $2,23 \pm 0,05$ mm, ou seja, a formação de uma camada de óxido de 364 μ m de espessura.

Este comportamento está coerente ao proposto na literatura (TOTTEN, 2007), em que para a oxidação não dependente da difusão do oxigênio e das espécies metálicas pela camada de óxido, ou seja, uma camada considerada permeável pelo oxigênio. Carvalho *et al.* (2006) também apresentam resultados que indicam tal comportamento em aços inoxidáveis (AISI 430 e AISI 304) para temperaturas entre 1100 a 1200°C, porém neste último as constantes de corrosão por oxidação são determinadas em função da perda de massa e da área de exposição.

A constante de crescimento da camada de óxidos (Ksg) para a temperatura de 1050°C do material de estudo, segundo a lei linear da oxidação, pode ser obtida pelo coeficiente angular da reta ajustada para descrever as espessuras das camadas

óxidas em função do tempo. Assim o valor de K_{sg} encontrado para o aço AISI 420 e temperatura de 1050°C é de $15,41 \mu\text{m/h}$.

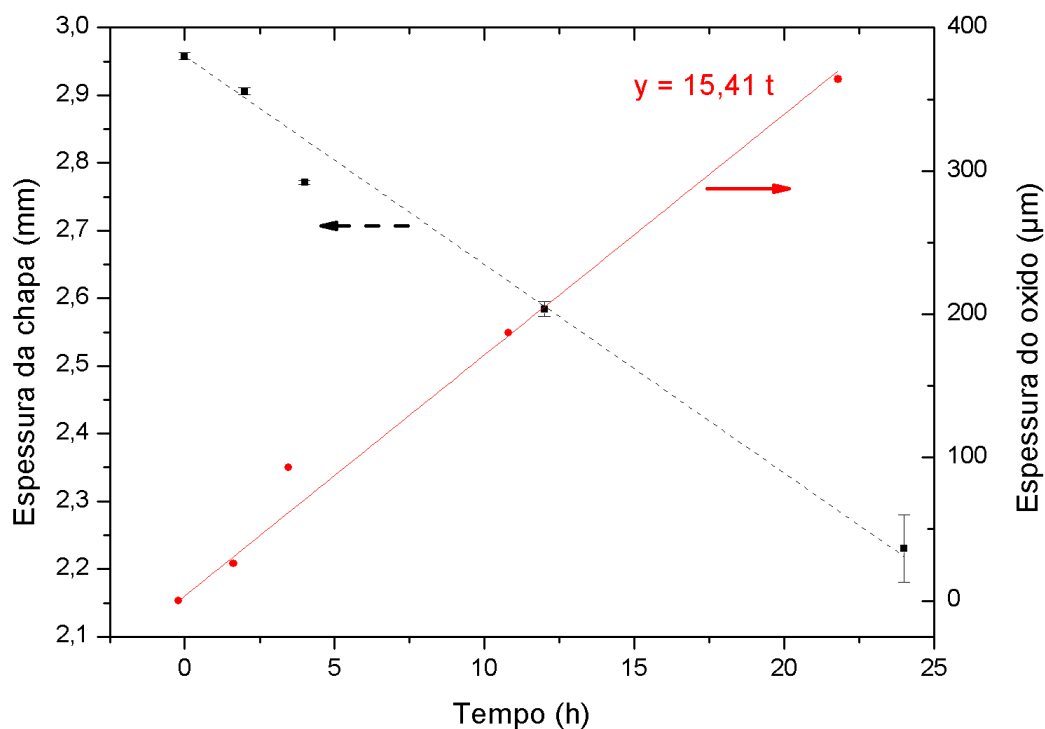


Figura 21 - Espessura das amostras e da camada óxida em função do tempo de descarbonetação ao ar a 1050°C .

A Figura 22 (a e b) apresenta macroscopicamente a estrutura óxida formada durante a descarbonetação de 24 horas, observar as três camadas identificadas. A camada mista, aderida ao substrato, pode ser visualizada também na micrografia da secção transversal, Figura 22 (c).

Os óxidos formados em todas as condições analisadas foram passíveis de serem destacados das amostras manualmente, devido sua morfologia basicamente composta por uma camada porosa, outra intermediária (mais densa), porém frágil, e por fim uma camada mista entre o material-base e os óxidos. Outra característica que facilita essa fratura é a diferença entre os coeficientes de dilatação do metal base e do óxido, que durante o resfriamento em salmoura favoreceu o trincamento da camada de óxido.

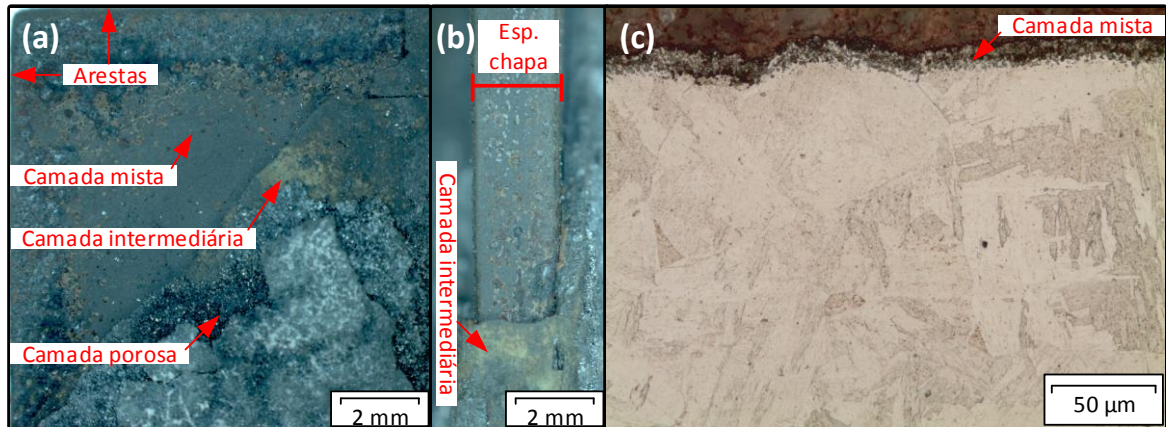


Figura 22 – Morfologia da camada de óxido formada na condição 24D. Macrografias da camada óxida fraturada, a esquerda vista superior (a) e a direita vista lateral (b); (c) Micrografia da secção transversal. Ataque: Villela.

As micrografias das secções transversais das amostras produzidas são apresentadas na Figura 23 na ordem crescente do tempo de tratamento. Observa-se o aumento do tamanho de grão conforme o aumento do tempo de tratamento, isto ocorre devido aos longos tempos em campo austenítico e pela temperatura de 1050°C proporcionar grande dissolução dos carbonetos presentes em região contorno favorecendo o crescimento do grão. Desta forma, eliminando o efeito conhecido como *pinning grain boundary* (ancoramento do contorno de grão).

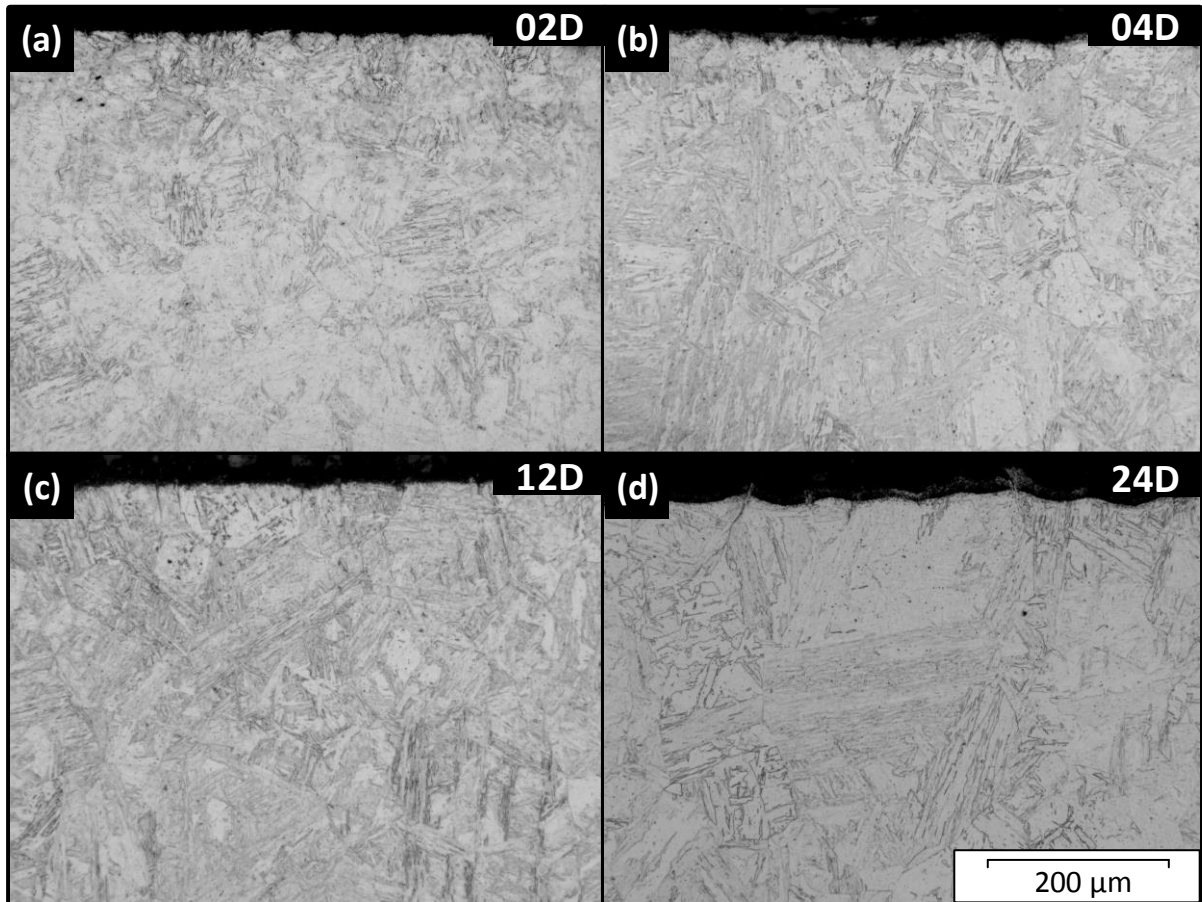


Figura 23 – Micrografias do aço AISI 420 nas condições descarbonetadas à 1050°C: (a) 2 horas; (b) 4 horas; (c) 12 horas e (d) 24 horas. Ataque: Villela.

Embora previsto no diagrama de equilíbrio ternário (Fe-Cr-C) que os carbonetos fossem totalmente dissolvidos na temperatura de 1050°C, é possível observar da Figura 24 a presença destas fases em meio a matriz martensítica. Inclusive para a condição na condição 24D.

Acredita-se que estas sejam fases não dissolvidas. Esta hipótese é baseada no fato que o aço AISI 420 possui elevada temperabilidade (retardamento da precipitação de fases no resfriamento, vide as curvas CCT na Figura 3) e que o modo de resfriamento adotado (em salmoura à temperatura ambiente) propicia alta taxa de resfriamento. Barlow e Toit (2011) indicam que a solubilização completa dos carbonetos para o AISI 420 (0,47%C p.) ocorre somente após austenitização à 1175°C durante 15 minutos. Portanto, o diagrama ternário Fe-Cr-C deve ser utilizado com ressalvas mesmo com baixos teores de outros elementos de liga, pois os tempos para atingir o equilíbrio podem ser maiores que 24 horas.

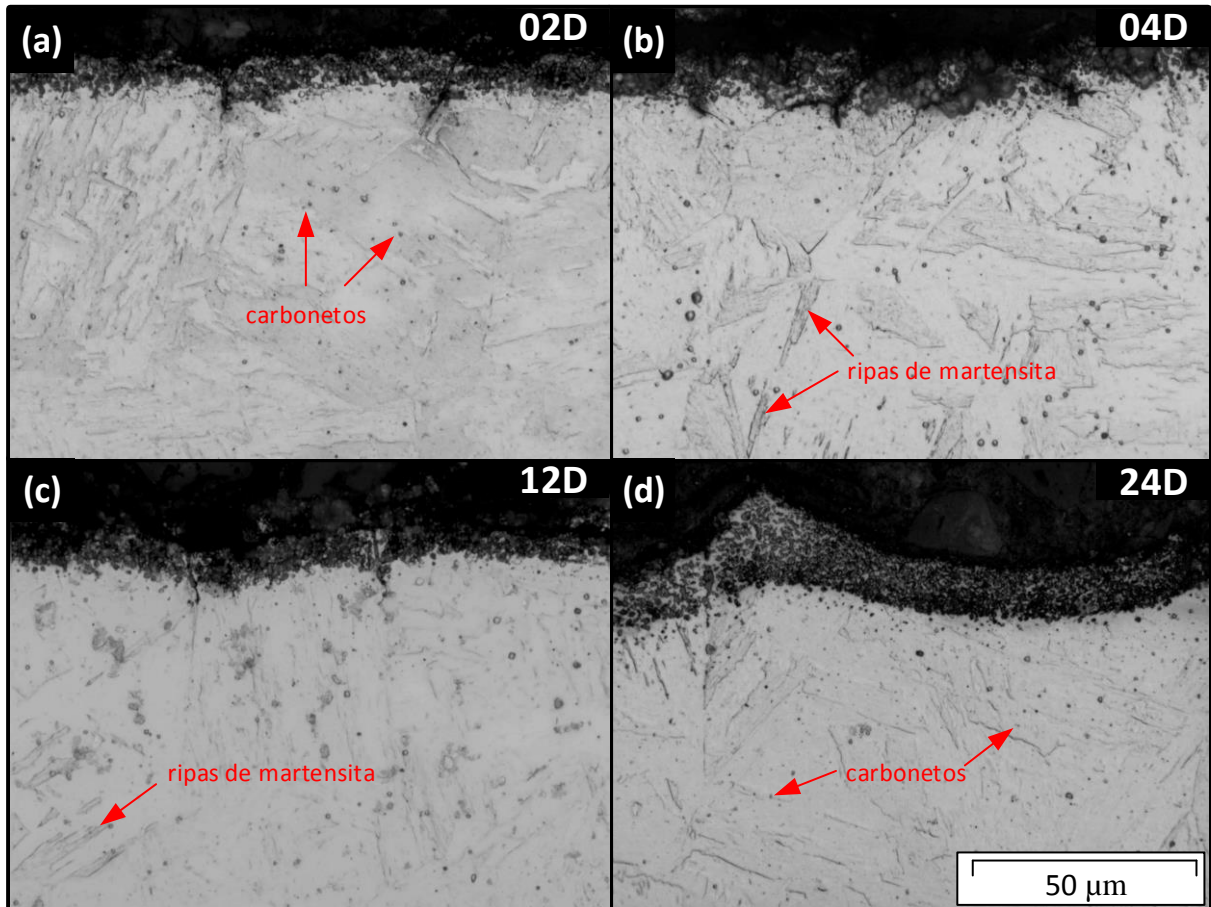


Figura 24 – Micrografias óticas da secção transversal das condições descarbonetadas a 1050°C de AISI 420: (a) 2 horas; (b) 4 horas; (c) 12 horas e (d) 24 horas. Reagente: Villela.

Da Figura 24 ainda é possível observar que não há diferença significativa de dissolução de carbonetos entre 2 a 12 horas de tratamento, porém com 24h de tratamento a quantidade de carboneto é menor. Essa maior dissolução para a condição de 24h pode estar associada ao maior gradiente de concentração entre o carboneto e a matriz (com menor teor de carbono com relação às condições anteriores) aumentando a difusão da espécie. Observa-se (Figura 24) que as ripas de martensita se tornam mais espaçadas com o aumento do tempo de descarbonetação, possivelmente mais influenciado pela diferença no tamanho de grão austenítico prévio a tempera.

Os resultados de DRX são apresentados na Figura 25 (a e b) para a condição 24D, 12D e para a condição apenas temperada (austenitização a 1050°C por

30min). É possível identificar os picos referentes à martensita, como também identificado por Scheuer (2011), porém, picos correspondentes aos carbonetos não puderam ser identificados.

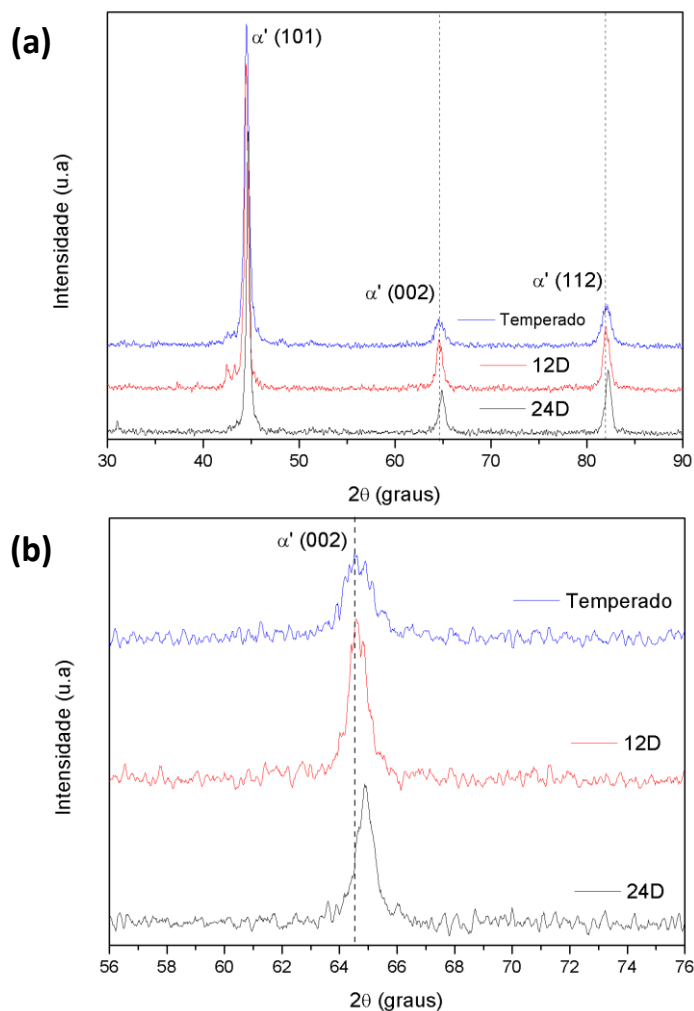


Figura 25 – Espectros de difração de raios-X para as condições: temperada à 1050°C por 30 min (T1050) e para a condição descarbonetada (24D). (a) Espectro de análise; (b) ampliação da região para 2θ entre 56 e 76°.

A redução da tetragonalidade da martensita devido a redução do teor de carbono em solução sólida pôde ser detectada pelo espectro de difração de raios-X ampliado na faixa de 56 a 76°. Na Figura 25 (b), é possível observar o deslocamento do pico de difração do plano (002) para maiores ângulos após a descarbonetação por 24 horas, indicando segundo a lei de Bragg uma redução da distância interplanar.

Os perfis de microdureza das superfícies obtidas são exibidos na Figura 26, a profundidade está referenciada (0 μ m) na superfície da camada de óxido remanescente (camada mista). A condição REF é duplamente temperada em banho de sal a 1050°C e revenida a 200°C. Nota-se que efetivamente houve a redução do teor de carbono próximo à superfície para todas as condições, dada a redução de dureza de ~650HV para ~350HV, e como esperado para maiores tempos de decarbonetação menores são os gradientes.

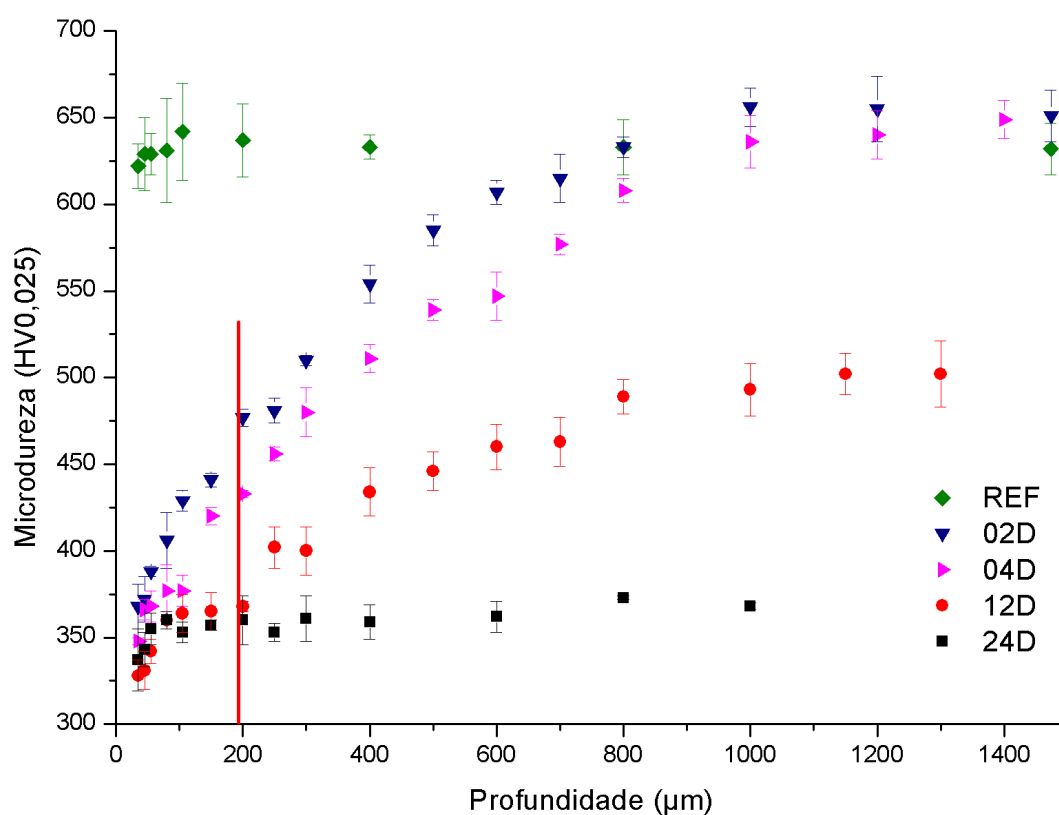


Figura 26 – Perfis de microdureza Vickers para as condições decarbonetadas do aço AISI 420 a 1050°C. Influência do tempo de tratamento. Linha vermelha indica a espessura lixada das amostras para aplicação dos tratamentos posteriores.

É possível observar da Figura 26 que próximo à superfície a dureza de todas as condições são estatisticamente iguais, indicando uma tendência para a condição de equilíbrio na concentração de carbono entre óxido e metal-base.

Para maiores profundidades verifica-se que as condições 02D e 04D apresentam durezas muito próximas e ao aproximar do centro da secção as durezas se igualam (~650HV), indicando que não houve alteração do teor de carbono nesta região suficiente para alterar significativamente dureza da matriz.

Nas condições 12D e 24D a alteração da composição foi bem mais significativa com relação as condições anteriores e também entre si. A condição 12D apresenta um perfil com maior variação de dureza, entre 325HV até 500HV, enquanto para a condição 24D essa diferença é de apenas 60HV (315HV até 375HV).

Assim, levando em consideração a atenuação (por difusão) destes gradientes de concentração de carbono (avaliados através da dureza) durante os tratamentos de solubilização e têmpera posteriores à nitretação, também considerando a necessidade da remoção duma camada de $190 \pm 10 \mu\text{m}$ (indicada na Figura 26) para deixar as amostras planas e isentas de óxidos para a nitretação, as condições 12D e 24D foram selecionadas para a aplicação dos tratamentos posteriores.

4.2 Tratamento de Nitretação

Após a descarbonetação as amostras foram nitretadas. As camadas nitretadas à 510 °C por 2 horas, obtidas para substratos com diferentes teores de carbono são apresentadas na Figura 27 (a-c). É possível observar a formação de camadas espessas de tamanhos similares e que após o ataque com o reagente nital (4%) a camada é revelada de forma diferente conforme o teor de carbono no substrato. Ainda nota-se uma densa camada de compostos e que a camada de difusão, se houver, não é revelada. Após o ataque, o substrato permaneceu polido, indicando uma piora considerável na resistência à corrosão da superfície nitretada.

Observa-se nas micrografias da Figura 27 regiões de contorno de grão onde o ataque se apresenta mais intenso, como no caso da amostra 12DN (Figura 27 (b)), possivelmente a uma maior formação de CrN nessas regiões devido aos contornos servirem como caminhos preferencias de difusão do nitrogênio. Na amostra 0DN (Figura 27 (a)) é possível verificar também a presença de precipitados possivelmente ricos em cromo e que se apresentam como regiões escuras nos contornos ou dentro

dos grãos. É evidente das micrografias a diferença no tamanho de grão das amostras, observada pelo número de regiões de contorno.

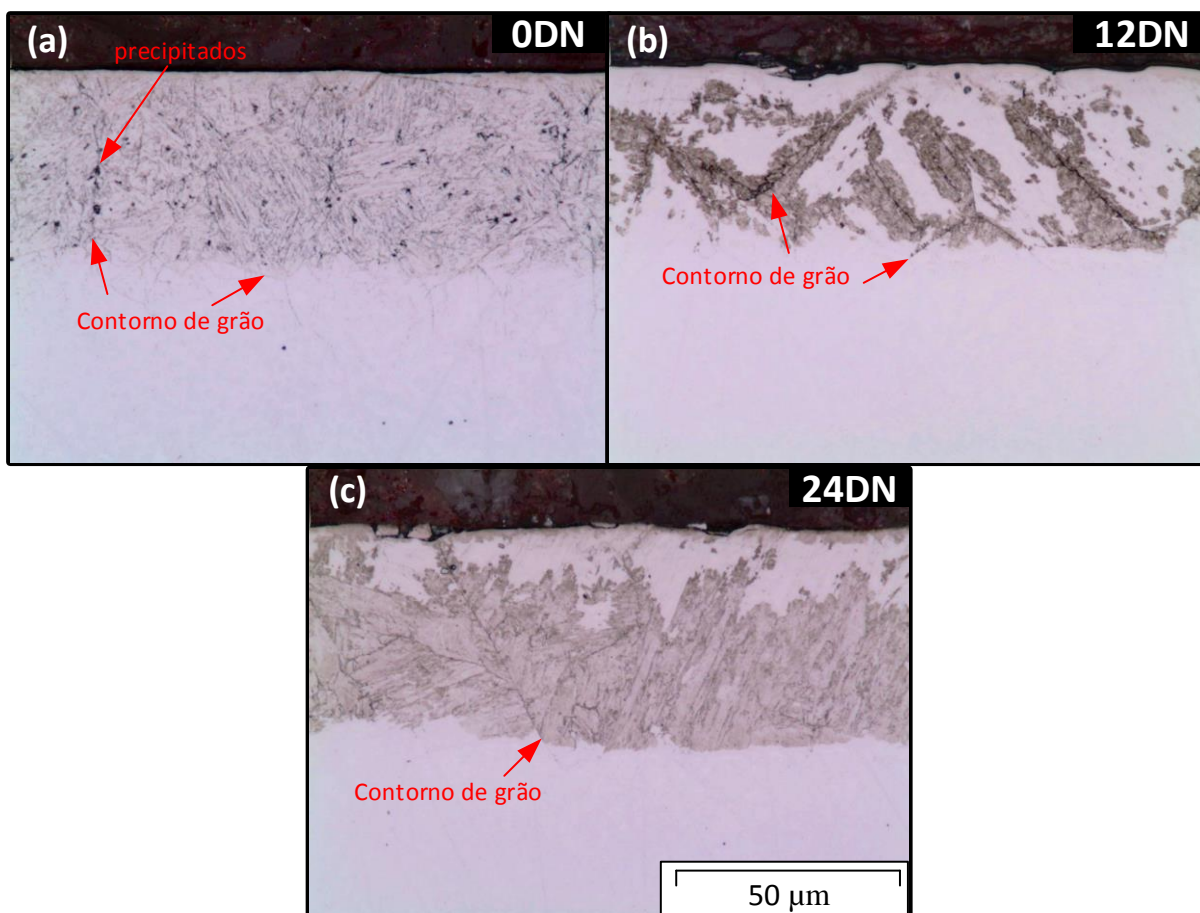


Figura 27 – Micrografias das camadas nitretadas das condições temperada e descarbonetadas. Ataque: nital 4%.

Análise de DRX foi utilizada para a identificação das fases formadas na nitretação. Do difratograma apresentado na Figura 28 é possível identificar os picos das fases ϵ , CrN e γ' com predominância da fase ϵ . Nota-se que o pico de α' é suprimido pela superposição com os picos das fases γ' e CrN/ ϵ . Estes resultados estão coerentes com aqueles obtidos por Pinedo e Monteiro (2004) para AISI 420 e por Li e Bell (2006) para AISI 410, embora estes tenham detectado maior predominância da fase γ' para nitretação à 560°C e 500°C, respectivamente.

Essa divergência pode estar associada ao tempo de nitretação empregados pelos autores citados anteriormente (4h e 20h) e/ou à temperatura mais alta utilizada por Pinedo e Monteiro (2004), o que favoreceria a decomposição do nitreto supersaturado ϵ em outras fases (γ' e CrN, por exemplo). Os resultados de Berton (2014) para o AISI 409 nitretado em condições muito similares também indicam a prevalência da fase ϵ .

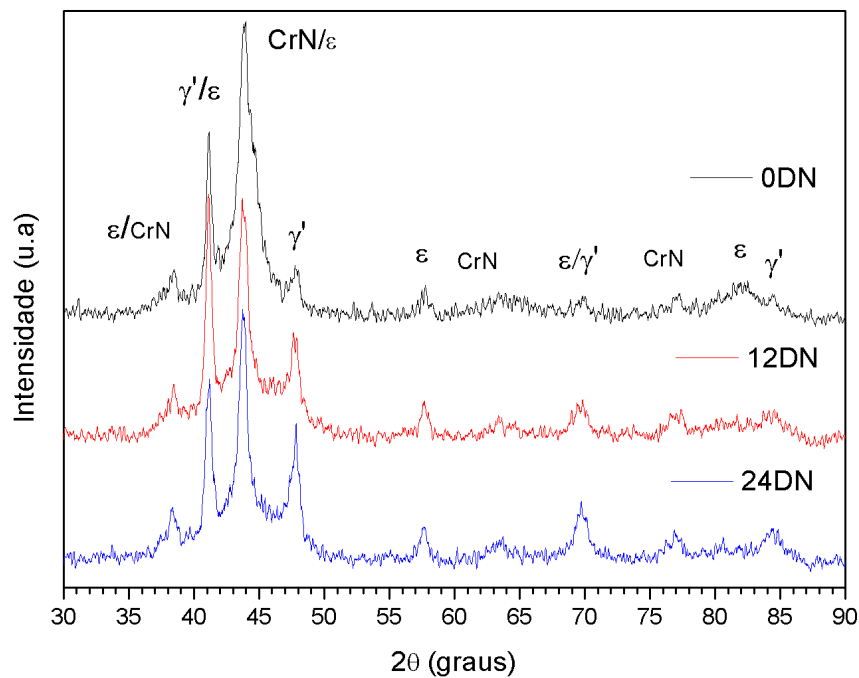


Figura 28 – Difratograma das condições nitretadas.

Os valores de espessura da camada de compostos das condições nitretadas são apresentados na Figura 29. Estes resultados estão de acordo com o calculado (44,46 μm) para o coeficiente de difusão do nitrogênio proposto por Pinedo e Monteiro (2004) em atmosfera rica ($\text{N}_2/\text{H}_2 = 3/1$).

Os perfis de dureza das amostras nitretadas são apresentados na Figura 30 e indicam durezas de até $\sim 1300 \text{ HV}_{0,025}$ à 15 μm da superfície. Como é possível observar as durezas não diferem significativamente entre as condições exceto para a condição 24DN, a qual apresenta durezas ligeiramente mais baixas provavelmente devido ao menor teor de carbono. Nota-se que a dureza decresce pouco ao longo da camada até os 45 μm , devido à grande quantidade de nitretos que a compõem,

conforme pode ser observado na Figura 28 pelos picos referentes aos nitretos. Prosseguindo para profundidades entre 45 e 60 μm há uma queda brusca na dureza indicando uma pequena camada de difusão que não foi revelada na metalografia.

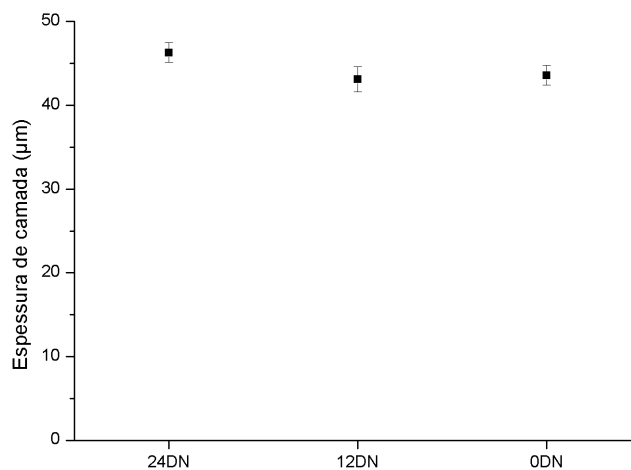


Figura 29 – Espessuras das camadas de compostos das condições nitretadas.

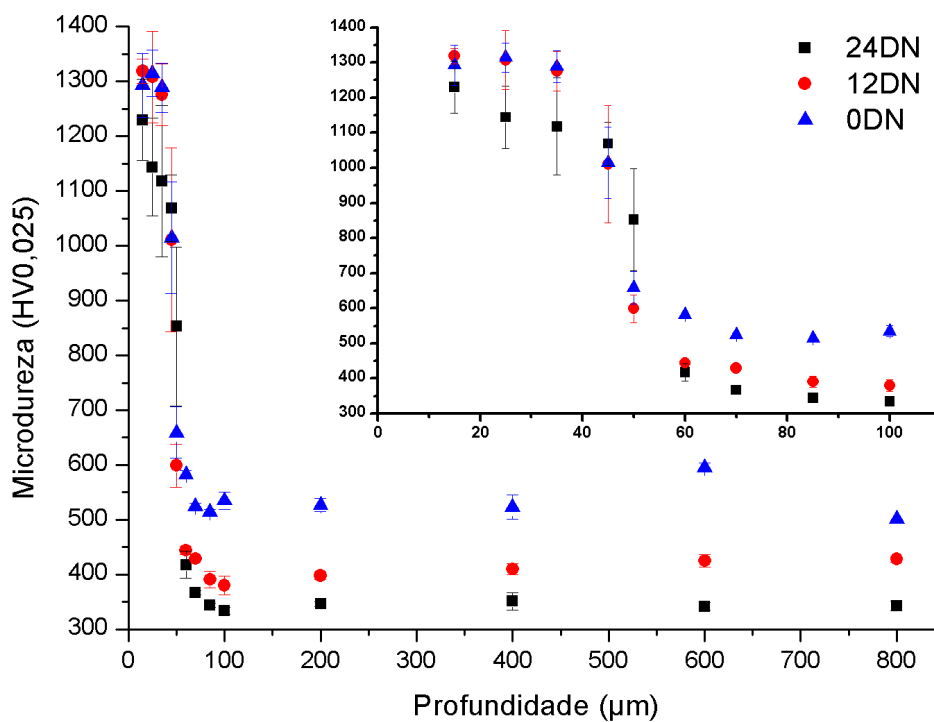


Figura 30 – Perfis de microdureza Vickers das amostras nitretadas. Detalhe com escala maior para a região da camada.

Os resultados de dureza estão de acordo com aqueles obtidos por Alphonso *et al.* (2001) e Berton (2014). Pinedo e Monteiro (2004) obtiveram durezas mais elevadas, no entanto a liga utilizada possuía vanádio e na temperatura de nitretação estudada (entre 500 a 560 °C) pode ter favorecido a precipitação de carbonitretos deste elemento elevando os valores de dureza. Os resultados obtidos estão condizentes também com as espessuras de camadas mensuradas via microscopia ótica.

4.3 Tratamento de Solubilização

As amostras nitretadas foram então encaminhadas para o tratamento de solubilização, dando sequência ao tratamento de SHTPN.

A Figura 31 apresenta a microestrutura das camadas nitretadas e solubilizadas. O tratamento de solubilização, como esperado, possibilitou a decomposição da camada de nitretos e a solubilização do nitrogênio na matriz. Desta forma, com o resfriamento em salmoura, foi possível obter uma solução sólida supersaturada com nitrogênio e carbono.

A microestrutura resultante de todas as condições é martensita, porém a morfologia desta fase é alterada conforme o teor de carbono do substrato. Até 50 µm, aproximadamente, nota-se uma camada porosa para todas as condições analisadas. Esta porosidade também foi identificada por Ital (2008) e por Borges e Rocha (2011) no emprego do tratamento de SHTPN no aço inoxidável 15-5PH e citada por Berton (2014) na aplicação do SHTPN no aço AISI 409. Verifica-se das metalografias que a forma da martensita é progressivamente mais grosseira conforme é reduzido o teor de carbono e que não se tem uma distinção clara entre camada e substrato, exceto para a condição 24DNS.

Observando o substrato da condição 24DNS (Figura 31 (c)) pode-se observar a presença de grãos menores devido à transformação alotrópica martensita-austenita e também pela presença de pequenos grãos ferríticos, característicos pela sua forma equiaxial. A Figura 32 (a) apresenta uma ampliação desta região com endentações de microdureza sobre uma região martensítica e outra sobre um grão ferrítico, evidenciando a menor dureza na região com maior presença desta fase.

Estes grãos ferríticos não foram identificados na condição descarbonetada (24D) (Figura 23 (d)) para a mesma profundidade utilizando a microscopia ótica. Portanto, a identificação desta fase foi possível após o refino de grão do substrato devido à transformação alotrópica. Segundo diagramas de equilíbrio gerados via CALPHADTM por Barlow e Toit (2011) (Figura 32 (b)) para uma liga AISI 420 similar (com adições de V, Mn e Mo) para a temperatura de 1100°C, no equilíbrio, as fases ferrita e austenita estariam presentes para teores de carbono menores que 0,1 %C m. Desta forma, acredita-se que os teores de carbono obtidos para na condição 24DNS sejam menores ou iguais a 0,1%C m.

O crescimento do tamanho de grão na camada solubilizada da condição 24DNS (Figura 31 (c)) pode estar relacionado a uma inibição do fenômeno do refino de grão austenítico devido ao enriquecimento concomitante de nitrogênio em um grão austenítico pobre em carbono. Uma vez que não se observa o mesmo para o substrato e dada a diferença entre as condições 12DNS e 24DNS (Figura 31 (a e b)).

Outra hipótese para tal comportamento é de que ao solubilizar o nitrogênio, as regiões próximas da superfície são transformadas em austenita preferencialmente ao núcleo pobre em carbono e devido a grande solubilização de carbonetos em regiões de contorno, os grãos próximos à superfície podem crescer mais facilmente. Já no substrato, deve ocorrer o retardamento da transformação austenítica devido à nucleação de grãos ferríticos, não identificados na condição apenas descarbonetada (24D), que podem ter atuado como barreiras do crescimento de grãos austeníticos vizinhos.

Esta hipótese é fundamentada na decomposição da martensita sob aquecimento (TOTTEN, 2007) durante o tratamento de nitretação e no aquecimento para a solubilização, promovendo heterogeneidades na concentração de carbono, favorecendo assim a nucleação dos grãos ferríticos. Quanto à austenitização preferencial da superfície, esta está baseada na expansão do campo austenítico em direção a temperaturas mais baixas devido à maior concentração de nitrogênio (como se pode observar no diagrama Fe-N na Figura 15).

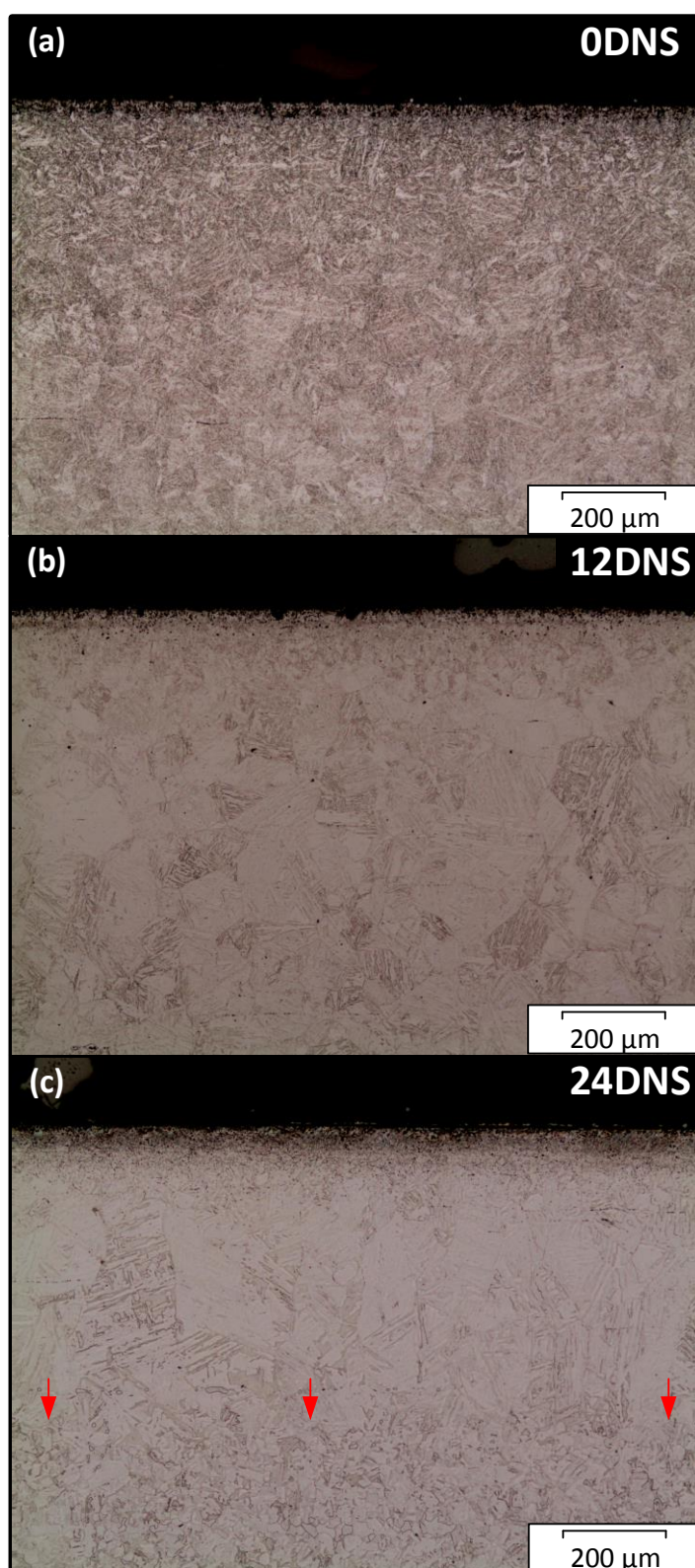


Figura 31 – Micrografias do aço AISI420 tratado por SHTPN. As setas indicam a região de transição da camada nitretada e substrato. Ataque Villela.

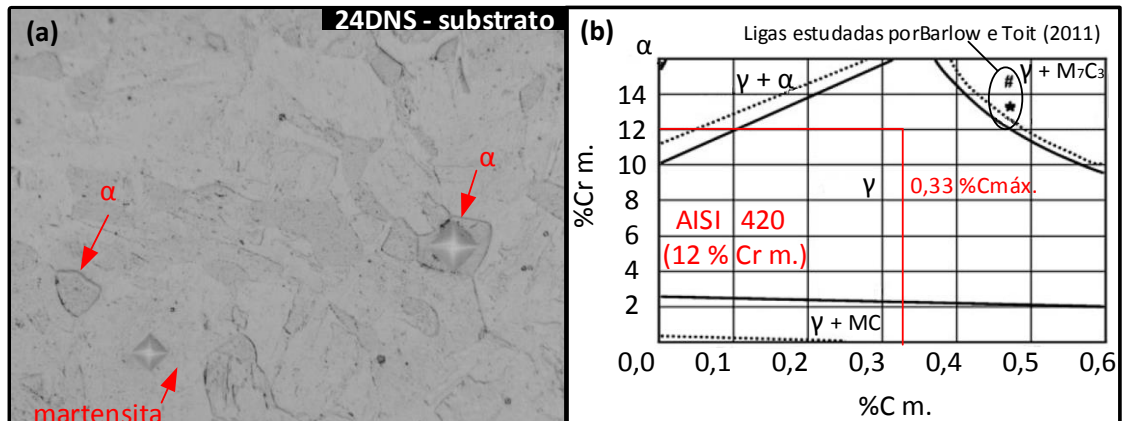


Figura 32 – Identificação da presença de ferrita no substrato da condição 24DNS. (a) Identificações Vickers (25 gf) sobre as fases martensita e ferrita. (Ataque: Villela); (b) Diagrama de equilíbrio para 1100°C gerado via CALPHAD™ para ligas AISI 420.

Fonte: (b) adaptado de Barlow e Toit 2011.

A microestrutura logo abaixo da camada porosa a qual sucedeu a camada de compostos, recorrente em aços tratados por SHTPN (Borges e Rocha, 2011, Ital, 2008) é apresentada na Figura 33 (a e b). Pode-se observar nela a presença de poros menores (menores que 1 μm) em maiores profundidades daquelas já reportadas. Estes poros são identificados ao microscópio óptico com ataque químico menos intenso (Figura 33 (a)) ou no MEV (Figura 33 (b)) com o detector de elétrons retroespalhados (BSED – *Backscattered Electrons Detector*). Ressalta-se que a micrografia obtida por MEV foi realizada em uma amostra apenas polida. Esta camada subsuperficial se apresenta menos intensa na condição 12DNS e ausente na condição 0DNS, o que leva a acreditar que sua formação esteja associada ao tamanho de grão durante a solubilização. Quanto maior o tamanho de grão, menores são as regiões de contorno e maior a concentração de nitrogênio nestas regiões, o que favorecia a evolução de N_2 . A formação dessas micro-porosidades pode dificultar a análises de corrosão nestas regiões, uma vez que Borges e Rocha (2011) e Marchiori *et al.* (2007) já avaliaram a resistência a corrosão de superfícies porosas e obtiveram como resultado corrosão preferencial nos poros.

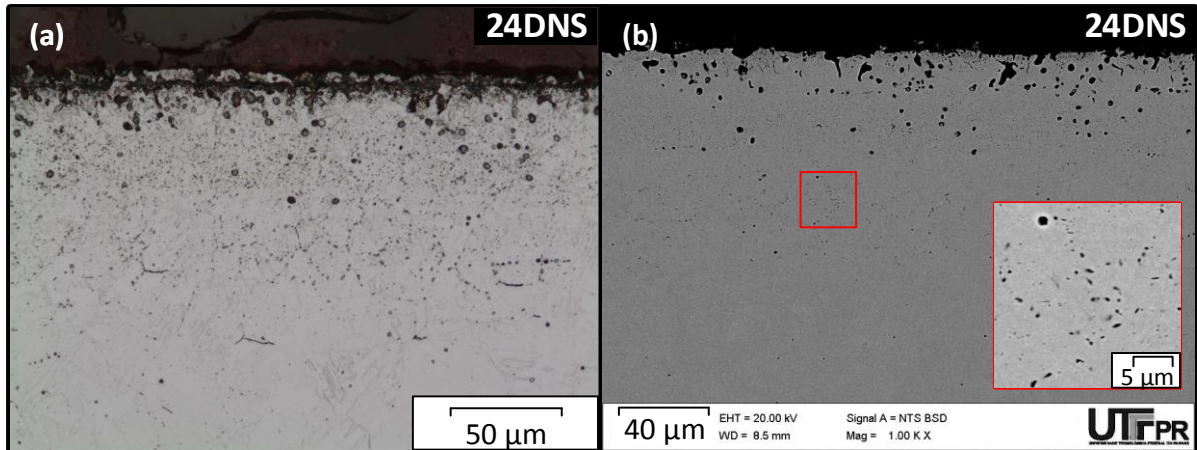


Figura 33 – Micrografias da condição 24DNS: (a) micrografia ótica. Ataque: Villela; (b) micrografia obtida por MEV em amostra polida. Detector: BSED.

Os perfis de dureza das condições solubilizadas são apresentados na Figura 34. Primeiramente, observa-se que os valores de dureza são proporcionais aos teores relativos de intersticiais esperados, ou seja, quanto maior o teor de carbono do substrato maior a dureza do substrato e da camada. Todas as amostras apresentaram durezas mais baixas e com elevada dispersão para a distância de 25µm comparadas aos próximos pontos, isso é devido à camada porosa formada nesta região que proporciona menor resistência à penetração devido à presença de poros.

Analisando o perfil da amostra 24DNS verifica-se que a 50 µm ela atingiu a dureza da condição REF, o que leva a acreditar que a soma dos teores de carbono e nitrogênio sejam próximos ao teor de carbono em solução da condição de REF. Porém, uma quantificação química é necessária para confirmar essa hipótese, já que segundo resultados de Gavriljuk (2008) há uma redução da dureza no estado apenas temperado da liga $Cr_{15}Mo_1C_{0,29}N_{0,35}$ comparada à liga $Cr_{15}Mo_1C_{0,6}$

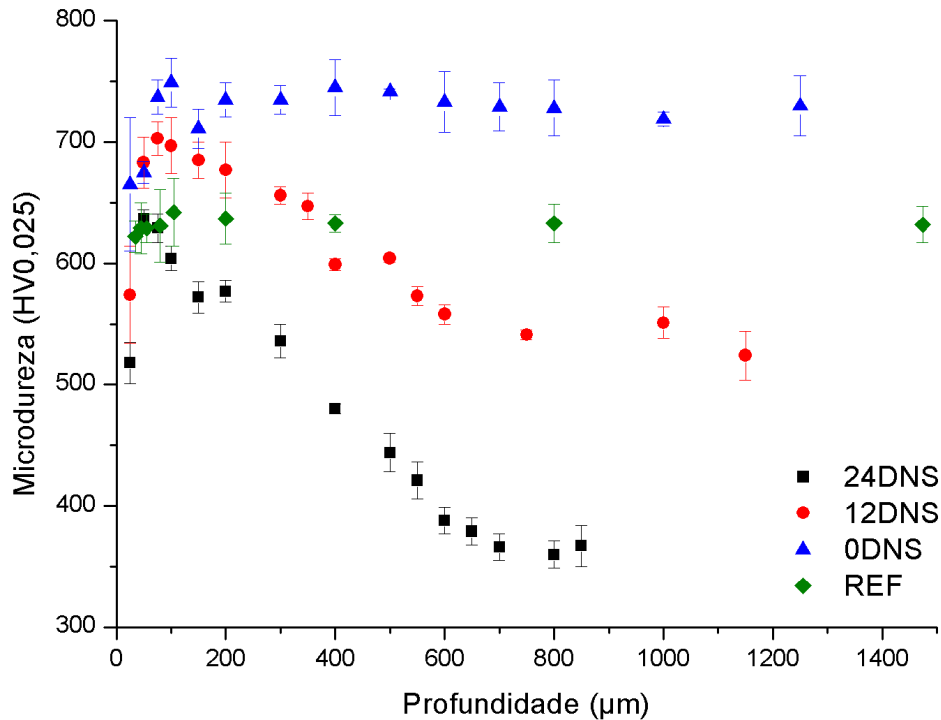


Figura 34 – Perfis de microdureza Vickers das amostras após o tratamento de SHTPN completo.

As durezas máximas ocorrem para a profundidade de 50 e 75 µm para as condições 24DNS (637 ± 7 HV0,025) e 12 DNS (683 ± 21 HV0,025), já para a condição 0DNS esta ocorre para profundidades de 75 e 100 µm (737 ± 14 e 749 ± 20 HV0,025). Quanto à profundidade de endurecimento promovido pela solubilização do nitrogênio, verifica-se nas condições 24DNS e 12DNS grandes camadas de endurecimento.

As profundidades de endurecimento por nitretação (PEN) das amostras 24DNS e 12DNS são apresentadas na Tabela 5. Denomina-se PEN, a distância a partir da superfície onde a dureza é 50HV maior que a dureza do substrato (DIN 50190-3).

Da Tabela 5 verifica-se que as profundidades de endurecimento das condições 24DNS e 12DNS são de 557 ± 24 µm e 526 ± 6 µm. Estas profundidades não são diferentes, considerando que são determinadas com base na dureza do substrato. De tal modo que pequenas adições de nitrogênio podem promover maior aumento de dureza em um substrato ferrítico-martensítico quando comparado ao observado para um substrato completamente martensítico.

Tabela 5 – Profundidades de endurecimento por nitretação (PEN) das amostras nitretadas e solubilizadas.

Condição	PEN (μm)	Desvio Padrão (μm)
24DNS	557	24
12DNS	526	6
0DNS*	-----	-----

*Diferença de dureza entre a superfície e o substrato menor que 50HV

Comparando o perfil da condição 24DNS com os resultados de dureza obtidos por Berton (2014) para o AISI 409, verifica-se que as PENs obtidas no AISI 420 foram menores (557 μm contra $\sim 700 \mu\text{m}$) e as durezas máximas maiores (637HV0,025 contra 580HV0,05). As PENs menores encontradas podem estar relacionadas à maior solubilidade do nitrogênio na matriz dado ao aumento do teor médio de cromo na matriz ($\sim 11\%$ p. para 12% p.) e a matriz ser predominantemente austenítica (maior solubilidade) para todas as condições de AISI 420 estudadas.

A condição 0DNS diferentemente das demais não apresentou um perfil de endurecimento superficial, o que impossibilitou a utilização da dureza como parâmetro para a determinação da espessura de camada. Ao analisar este perfil, é notável uma redução da dureza de 50 até 100 μm .

Essa redução pode ser justificada pela presença de austenita retida favorecida pelo aumento da quantidade de nitrogênio, elemento gamagenico. A Figura 35 apresenta uma ampliação da região próxima à superfície onde pequenas regiões mais claras em meio as ripas podem indicar a presença de austenita. Barlow e Toit (2011) quantificaram o percentual volumétrico de austenita retida após tempera a partir de 1100°C através de análises de DRX e obtiveram o valor de 23% para AISI 420 com $0,47\% \text{C p.}$, $0,62\% \text{Mn p.}$ e $14,33\% \text{Cr p.}$

Outro fator que pode contribuir para a redução da dureza superficial (a partir de 50 μm) e o pico de dureza subsuperficial é o efeito de arrasto do carbono para maiores profundidades devido à difusão do nitrogênio em direção ao substrato. Os resultados de dureza são bem condizentes com esta hipótese uma vez que se observa esta redução para as condições 0DNS e 12DNS e não se observa para a

condição com menor teor de carbono 24DNS. Contudo, análises complementares são necessárias para determinar os fatores dominantes para esta observação.

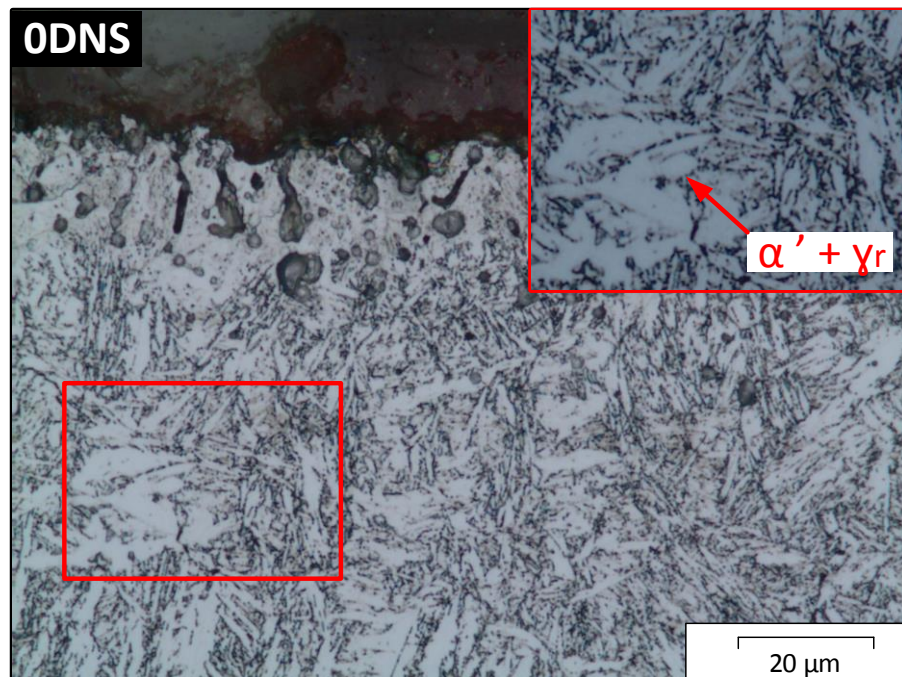


Figura 35 – Micrografia do AISI 420 na condição 0DNST. Detalhe para evidenciar possível presença de austenita retida em meio a matriz martensítica. Ataque: Villela.

Outro ponto a destacar é o aumento da dureza em aproximadamente 100 HV_{0,025} do substrato da condição 0DNS em relação a condição de referência, o que pode parecer um resultado inesperado, uma vez que a dureza máxima esperada para uma martensita com teor de carbono de 0,33%C p. é de 695 HV segundo o diagrama apresentado na Figura 2 (Krauss, 1980). Barlow e Toit (2011) reportaram durezas máximas de 684 HV para uma liga com mais carbono temperada à 1075°C, entretanto, a carga utilizada pelos autores é 400 vezes maior da utilizada neste trabalho (aumentando muito a região de interação) e os autores reportam a presença de austenita retida em 15 % o que contribui para a redução da dureza média. Lu *et al.* (2015) reporta dureza de 59 HRC (675 HV₁₀) para uma liga Cr_{13,6}Mn_{0,6}V_{0,3}C_{0,38} temperada a partir de 1030 °C (45 minutos de austenitização). Desta forma acredita-se que os valores elevados de dureza para o substrato dessa condição são devidos à maior solubilização de carbonetos primários (ainda

presentes na condição de referência) e também devido as menores cargas empregadas para medição da dureza, favorecendo a avaliação de regiões com mais martensita.

Utilizando carga de 2Kgf para avaliar a dureza do substrato da condição 0DNS obteve-se 686 ± 2 HV2 (5 indicações) respaldando a proposição da influência do volume de interação no resultado da dureza.

Os resultados de difração de raios-X são apresentados na Figura 36 para as condições solubilizadas. Observa-se para todas as condições os picos referentes à martensita evidenciando grande solubilização do nitrogênio na matriz, uma vez que outras fases, como os nitretos, não são identificadas no espectro. Ampliando a região entre os ângulos 40 e 50° (Figura 36 (b)) é possível verificar somente para a condição 0DNS a presença do pico γ (111) ao lado do pico α' (101) e dos pequenos picos em 50,58° (γ (200)) e 74,6° (γ (220)) corroborando para a presença de austenita retida nesta condição. Investigações mais aprofundadas são necessárias para quantificar o percentual relativo desta fase.

A presença de Cr_2N não pode ser descartada devido à presença dos picos em 38,74°, 40,48° e 42,78° somente na condição 0DNS e também por ser estável na temperatura de solubilização (SWALING, 1962 *apud* REIS, 2007), porém o pico em 56,25° não é observado. Nas demais condições somente o alargamento da base (42 e 43°) do maior pico é observado. Dessa forma, investigações por microscópio eletrônico de transmissão podem auxiliar na confirmação ou no descarte da presença Cr_2N .

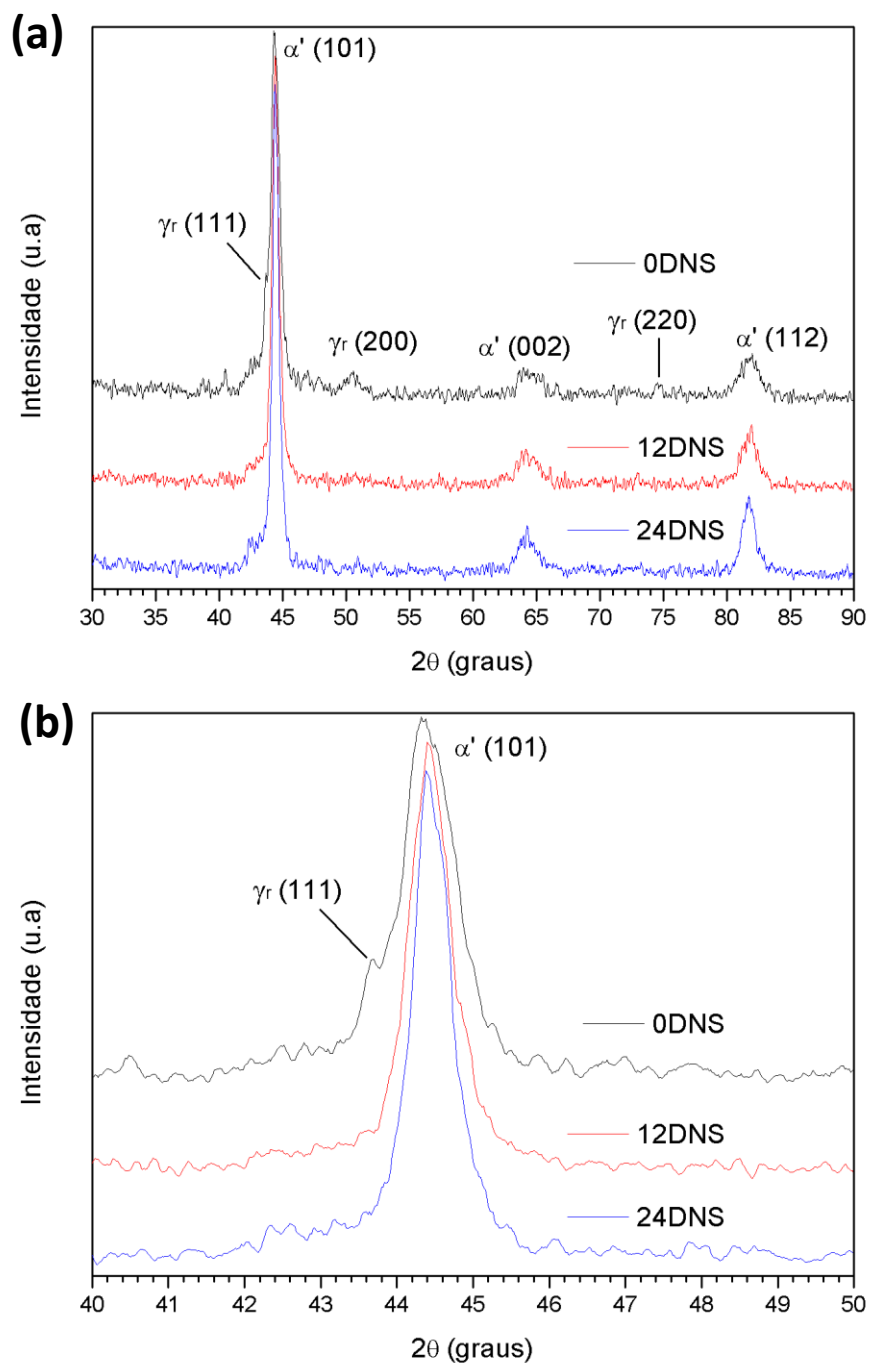


Figura 36 – Difratoograma das condições nitretadas e solubilizadas (a). Ampliação do espectro entre 40 e 50° (b) indicando a presença do pico de austenita retida (γ_r) para a condição 0DNS.

4.4 Tratamento de Têmpera e Revenido

Após a têmpera todas as condições apresentaram redução no tamanho de grão, porém, sendo mais evidente para a condição 24DNST devido ao tamanho de grão de partida (24DNS) ser muito maior. A Figura 37 apresenta um comparativo entre as condições 24DNS e 24DNTR. Todas as micrografias das condições temperadas e revenidas foram realizadas após a remoção da camada porosa mais próxima a superfície (50 μm).

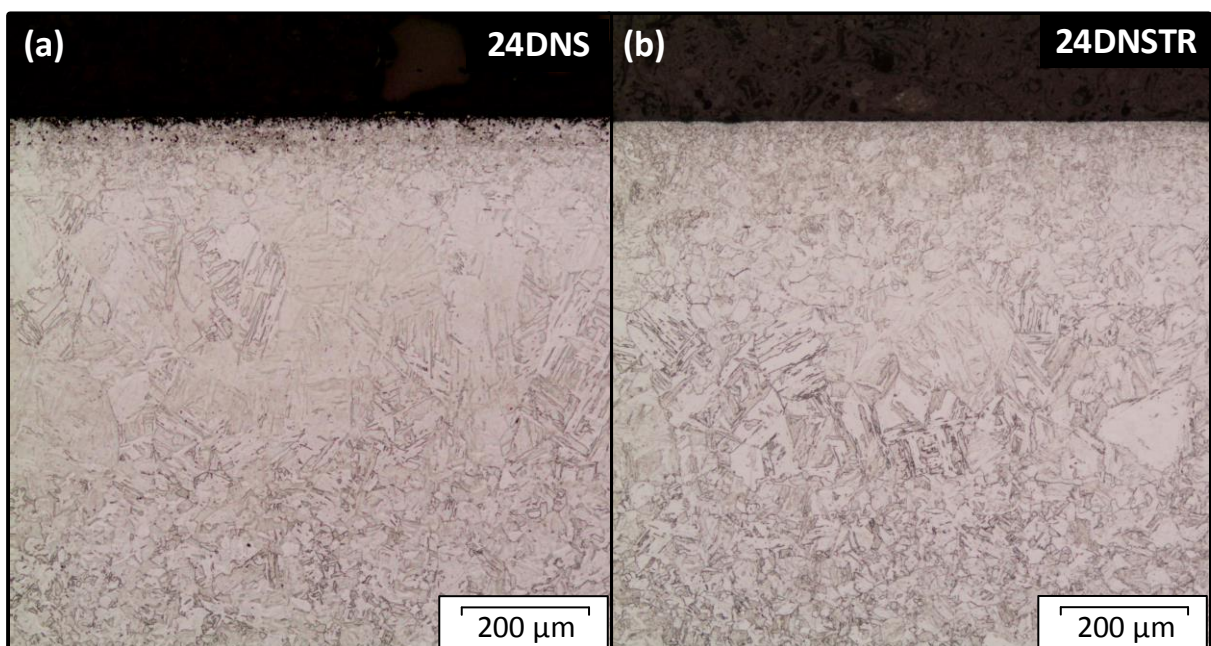


Figura 37 – Micrografias das condições 24DNS (a) e 24DNSTR (b), demonstrando o refinamento da microestrutura após a têmpera.

As micrografias das condições temperadas e revenidas são apresentadas na Figura 38. Todas as condições consistem em uma matriz martensítica revenida com a presença de carbonetos não dissolvidos e também a presença de microporosidades para as condições 24DNSTR e 12DNSTR. Na condição 24DNSTR é possível verificar que há regiões de contorno que sofreram maior ataque químico. Possivelmente associado à microtrincas ou regiões de altas tensões devido ao ciclo térmico empregado durante os tratamentos de solubilização e têmpera em uma

camada com grãos grosseiros que não foram suficientemente refinados durante a transformação alotrópica diminuindo a tenacidade da matriz.

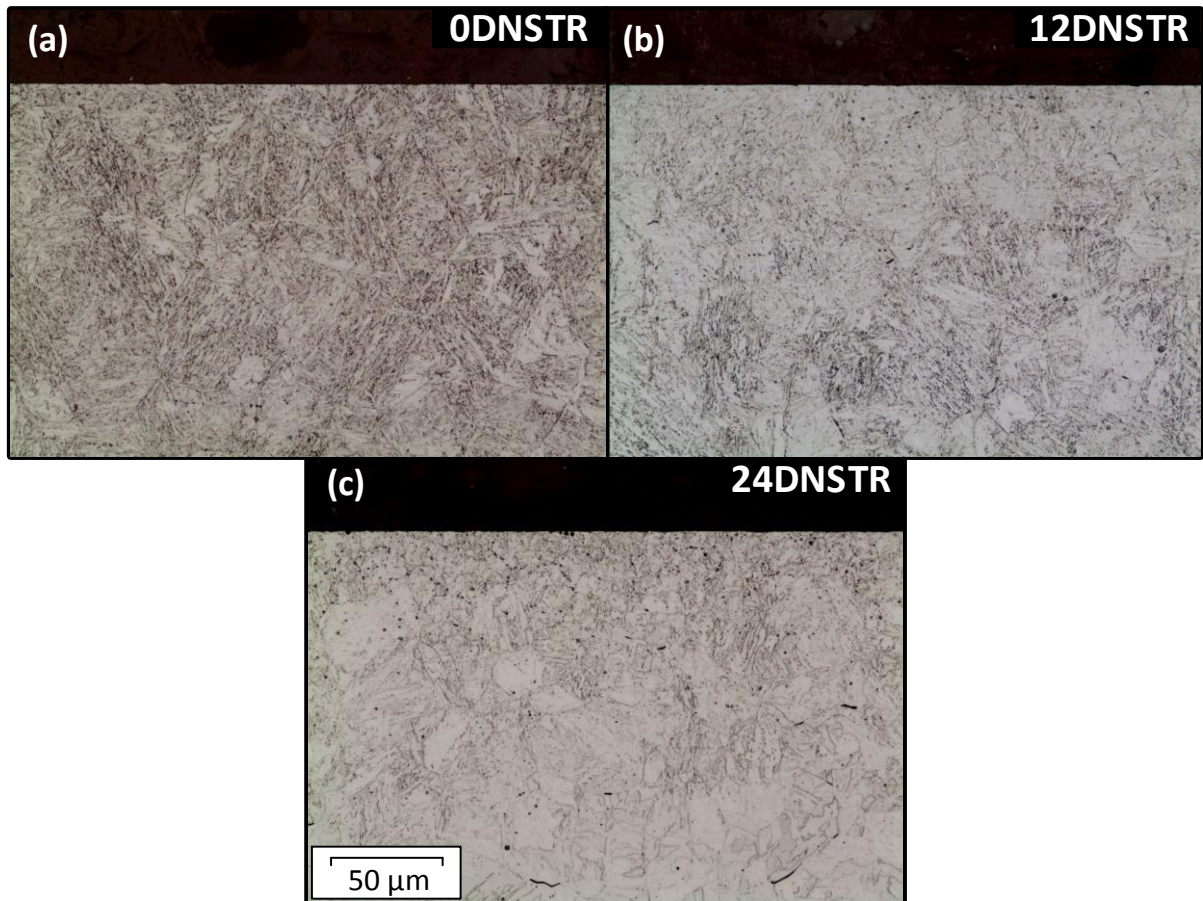


Figura 38 – Micrografias das camadas tratadas por SHTPN após têmpera a partir de 1050°C (30 min.) e revenimento a 200°C.

As regiões atacadas em contorno de grão são apontadas na Figura 39, a micrografia foi realizada à 80 μm abaixo da superfície. Nesta micrografia é possível observar também a presença de carbonetos primários não dissolvidos, evidenciando que a solubilização completa deve ocorrer acima de 1100 °C conforme proposto por Barlow e Toit (2011) e que o nitrogênio em solução não possui efeito sobre a dissolução completa desta fase até a temperatura empregada.

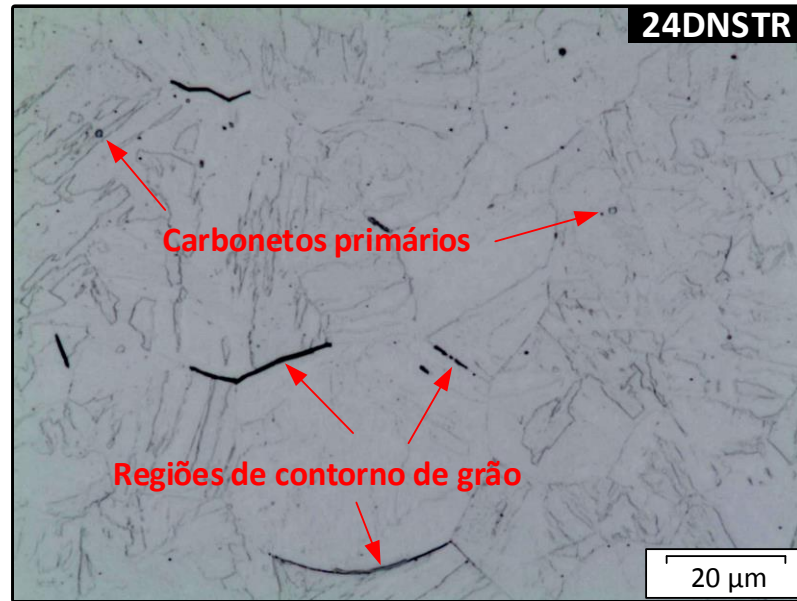


Figura 39 – Micrografia da amostra 24DNSTR 80 µm abaixo da superfície evidenciando regiões de contorno e carbonetos primários não dissolvidos.

Os perfis de dureza para as amostras temperadas e temperadas e revenidas são apresentados na Figura 40. Todas as amostras apresentaram redução da dureza próximo à superfície após a têmpera, devido à difusão dos intersticiais durante a austenitização de 30 minutos (comparar Figura 34 e Figura 40 (a)). Observa-se também que a queda de dureza após o revenido foi maior para a condição 0DNSTR, enquanto a condição 12DNSTR apresentou um pequeno decréscimo e a 24DNSTR praticamente manteve a dureza da condição temperada.

Berton (2014) reportou que não houve diferença na dureza após a têmpera da condição solubilizada e segundo seus resultados, as condições revenidas à 200°C apresentavam mesma dureza ou 50 HV_{0,05} maior que a condição temperada. Já os resultados de Garzón e Tschiptschin (2005) indicam redução de dureza após o revenimento à 200°C do aço UNS S41000 nitretado pelo processo HTGN (0,13 %C m.+ 0,27 %N m. e 11,5 %Cr m.). Logo o efeito de endurecimento após o revenido, nesta temperatura, não ocorre para aços inoxidáveis Fe-Cr com teor de cromo entre 11 e 12%Cr p. Somente pode-se verificar que quanto maior o teor de carbono na liga AISI420 modificada (~0,1 a 0,33%C p.) maior é a queda na dureza após o revenido independentemente do teor de nitrogênio adicionado via SHTPN capaz de elevar a dureza superficial até ~750HV_{0,025}.

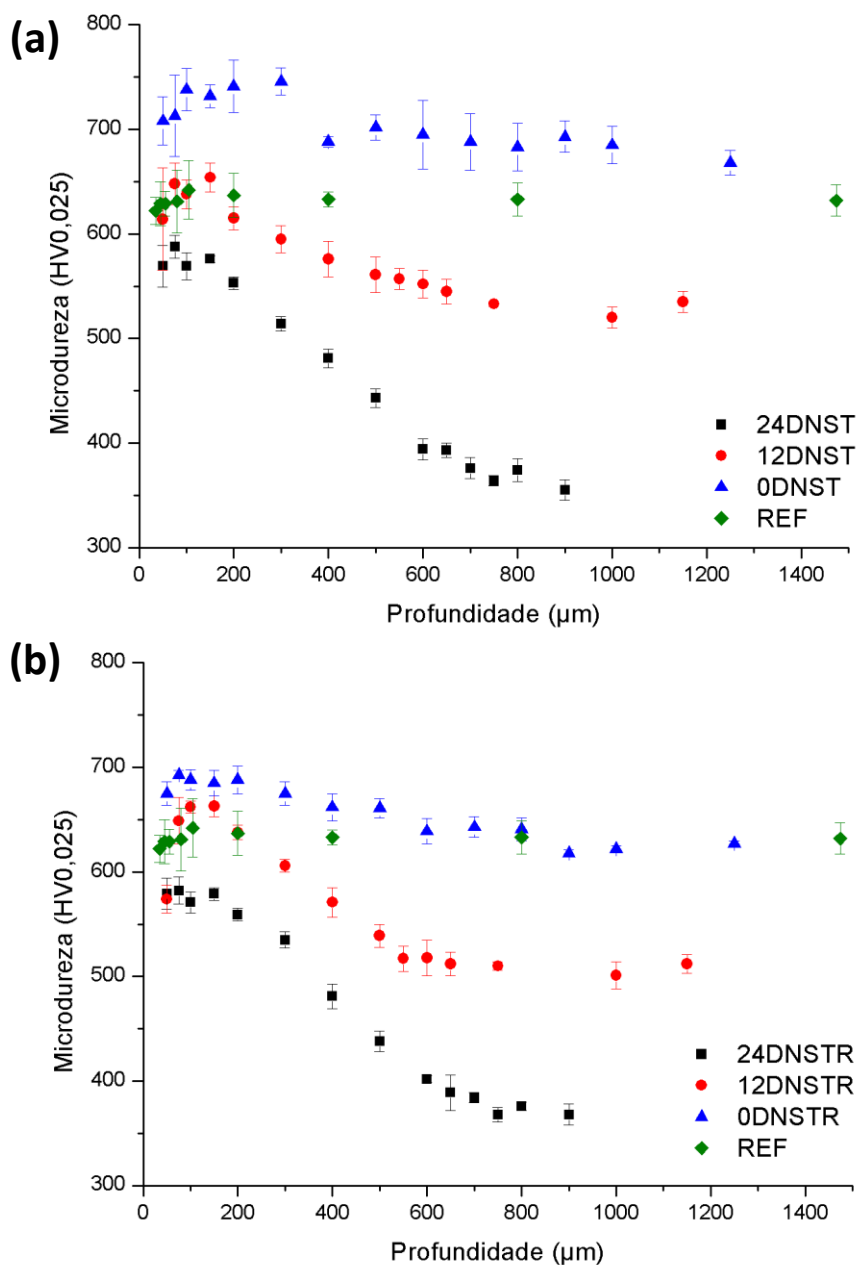


Figura 40 - Perfis de dureza das condições tratadas por SHTPN, temperadas (a) e temperadas e revenidas à 200°C (b).

Dos resultados de dureza da Figura 40 (a), foi possível determinar a PENs das amostras temperadas as quais são apresentadas na Tabela 6. Verifica-se que as PENs foram modificadas em relação à condição solubilizadas (Tabela 5), devido à redução da dureza superficial. Os resultados obtidos foram: 564 ± 7 µm para 24DNST, 417 ± 21 µm para 12DNST e 323 ± 29 µm para 0DNST evidenciando que para núcleos mais duros as PENs são menores enquanto para a condição 24DNST não houve alteração na PEN.

Tabela 6 – Profundidades de endurecimento por nitretação (PEN) das amostras solubilizadas e temperadas.

Condição	PEN (μm)	Desvio Padrão (μm)
24DNST	564	7
12DNST	417	21
0DNST	323	29

Analisando o perfil de dureza da condição 0DNST e 0DNSTR observa-se uma mudança significativa quando comparada a condição apenas solubilizada. Não há mais um pico pronunciado de dureza subsuperficial e o perfil passa a indicar o endurecimento superficial como as demais condições. Outro ponto de destaque é que após os tratamentos subsequentes à solubilização o substrato voltou a apresentar a dureza da condição de referência, reforçando a proposição anterior de que durante a solubilização à 1100°C houve uma maior supersaturação da martensita, resultando em durezas de ~ 720 HV0,025 mesmo no substrato. E após o revenido essa diferença foi minimizada possivelmente pela fina precipitação de nanocarbonetos meta estáveis ϵ (Fe_2C) e consequente pequena redução da supersaturação da martensita (GRAVILJUCK e BERNS, 1999).

Analisando o perfil de dureza da amostra 12DNSTR, verifica-se uma redução da dureza entre 50 e 100 μm após a tempera e revenido, provavelmente associada ao efeito de arrasto do carbono pelo nitrogênio durante as etapas de solubilização e têmpera, uma vez que microestruturalmente não há heterogeneidades na matriz, como aquelas observadas na amostra 0DNS (identificáveis por microscopia ótica) e nem detectáveis nos ensaios de DRX. Embora as demais amostras não apresentem o mesmo efeito após a mesma sequência de tratamentos, esse fenômeno também é observado nos resultados de Garzón e Tschiptschin (2005) na nitretação por HTGN, sendo mais pronunciado em tratamentos de ligas inoxidáveis martensíticas daqueles em ligas martensíticas-ferríticas.

Os resultados de DRX das amostras temperadas e revenidas são apresentados na Figura 41. Verifica-se apenas os picos de martensita. Os picos de austenita retida na condição 0DNSTR não são mais tão bem identificados quanto na condição 0DNS devido aos tratamentos de tempera e revenido executados, restando

apenas um alargamento do pico martensítico em $(44,45^\circ)$ conforme mostrado no detalhe da Figura 41 (b).

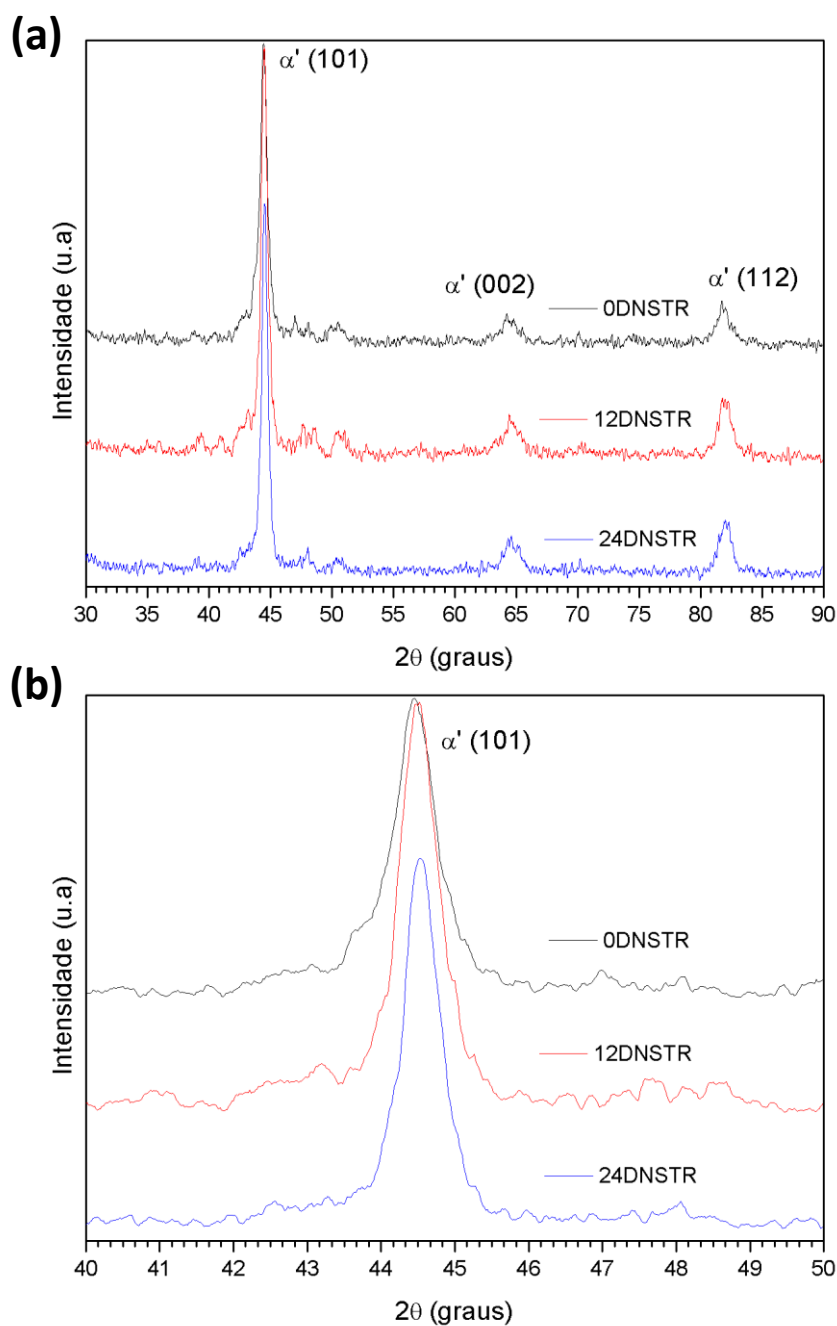


Figura 41 - Difratoograma das condições temperadas e revenidas após SHTPN: 0DNSTR, 12DNSTR e 24DNSTR (a). Ampliação do espectro entre 40 e 50° (b) detalhando o alargamento da base do pico apenas para a condição 0DNSTR.

5 CONCLUSÃO

A proposta deste estudo foi avaliar as modificações promovidas pela substituição parcial de carbono por nitrogênio, através da aplicação de ciclos de descarbonetação e do tratamento de SHTPN, na microestrutura e dureza do aço AISI 420. Dos resultados e discussões construídos neste trabalho têm-se as seguintes conclusões:

- Os resultados de microdureza das condições descarbonetadas em forno mufla indicaram que tempos de 12 e 24 horas à 1050°C são necessários para obter perfis de dureza significativamente diferentes e, portanto, reduções de carbono significativamente diferentes;
- Mesmo utilizando tempos de descarbonetação longos como 12 e 24 horas, após resfriamento em salmoura a matriz é martensítica;
- Da análise metalográfica da camada nitretada por plasma à 510°C verificou-se que a espessura da camada de compostos não depende do teor de carbono do substrato do aço AISI 420, porém a morfologia é alterada;
- Os espectros de difração de raios-X das amostras nitretadas por plasma à 510°C indicam a presença das fases CrN, ϵ e γ' com a predominância de da fase ϵ , mais significativa no AISI 420 com 0,33%C p.;
- Os resultados de microdureza das amostras nitretadas por plasma à 510°C indicam durezas similares dentro da camada de compostos, entre 1300 e 1000 HV0,025, sendo que as durezas ligeiramente menores são observadas para a condição de menor teor de carbono;
- Após o tratamento de solubilização foi possível obter camadas martensíticas de grande espessura. As profundidades de endurecimento por nitretação foram de $557 \pm 24 \mu\text{m}$ para a condição 24DNS e $526 \pm 6 \mu\text{m}$ para a condição 12DNS. Entretanto a condição 0DNS não apresentou um perfil de endurecimento característico devido a presença de austenita retida próximo da superfície, confirmada pelos resultados de DRX, e a elevada dureza do núcleo (o que impossibilitou a determinação da profundidade de endurecimento por nitretação);

- Os resultados de DRX das amostras tratadas por SHTPN indicaram a presença de martensita para todas as condições. Para a condição 0DNS a presença de austenita retida pode ser detectada. Nenhuma outra fase pôde ser confirmada nestes resultados, indicando a obtenção de solução sólida com baixa fração de precipitados.
- As durezas máximas obtidas após a solubilização foram de 750 HV_{0,025} para a condição 0DNS, 683HV_{0,025} para a condição 12DNS e 637 HV_{0,025} para a condição 24DNS. Demonstrando um maior ganho de dureza para a condição com menor teor de carbono já que o núcleo da condição 12DNS possui dureza 175 HV_{0,025} maior do que a condição 24DNS;
- Com o tratamento de solubilização o substrato da condição 24DNS sofreu recristalização por transformação alotrópica e grãos ferríticos foram nucleados, evidenciando a grande redução no teor de carbono desta condição;
- O refino de grão (por transformação alotrópica) na camada não ocorreu de maneira tão significativa para as condições descarbonetas 12DNS e 24DNS. Acredita-se que o enriquecimento concomitante à recristalização resulte em um menor refino;
- O revenimento à 200°C promoveu redução da dureza superficial de todas as condições analisadas e ao longo de todo o perfil de endurecimento, comparado a condição temperada. Indicando uma tendência de redução para todas as relações N/C avaliadas neste trabalho em uma matriz com 12 %Cr p.;
- A redução do teor de carbono e presença de nitrogênio em solução sólida entre as temperaturas de 1050°C e 1100°C não teve efeito sobre a completa solubilidade de carbonetos primários do aço AISI 420;

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Empregar técnica de análise química quantitativa por WDS para a determinação dos perfis de carbono e nitrogênio com a finalidade de esclarecer: as variações de microdureza abaixo da camada porosa, principalmente para o substrato com teor intermediário de carbono (entre 0,1%Cp. e 0,33 %C p.); determinar a camada de difusão do nitrogênio; determinar os percentuais relativos de carbono e nitrogênio para associar as modificações na dureza, microestrutura e também na resistência à corrosão;
- Realizar refino de grão nas condições descarbonetadas antes de empregar o processo SHTPN e verificar se há a formação de microporosidades após a solubilização;
- Empregar técnicas de análise para avaliar a resistência à corrosão das superfícies produzidas, assegurando a isenção de microporosidades nas superfícies de análise;
- Estudar o efeito do revenido entre as temperaturas de 200 e 500°C e observar o efeito dos teores relativos de carbono e nitrogênio na evolução da dureza das superfícies produzidas;
- Empregar a microscopia eletrônica de transmissão para caracterizar melhor os nitretos e carbonetos precipitados durante o revenido para diferentes teores relativos de carbono e nitrogênio e relaciona-los com os efeitos na dureza e resistência à corrosão;

REFERÊNCIAS

- ALPHONSA, I. et al. **A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding**. Surface and Coatings Technology, v. 150, n. 2, p. 263-268, 2002.
- ALVAREZ, L. F.; GARCIA, C.; LOPEZ, V. **Continuous Cooling Transformations in Martensitic Stainless Steels**. ISIJ international, v. 34, n. 6, 1994.
- ALVES JR., C. **Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações**, Ed. UFRN, Natal, 2001.
- AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). **Corrosion**. in: **Metals Handbook**, v. 13, 9th Edition, fourth printing, 1992.
- AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). **Corrosion**. in: **Metals Handbook**, v. 13A, 2003.
- AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). **Engineering Surface**. In: **Metals Handbook**, vol. 5, 1994.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials: ASTM E384**, 2011.
- ASSUMPÇÃO, R. L. **Resistência a Corrosão da Camada Martensítica Formada na Superfície do Aço Inoxidável Ferrítico 409 Tratado por SHTPN**, 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.
- BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. **Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels**. Corrosion Science, v. 44, n. 10, p. 2393-2407, 2002.
- BERNARDELLI, E. A. **Tratamento concomitante de Nitreção e Envelhecimento à Plasma do Aço 15-5PH**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.
- BERNARDELLI, EUCLIDES ALEXANDRE; SANTOS, L. M.; BORGES, P. C. **Tratamento Concomitante de Nitreção e Envelhecimento a Plasma do Aço Inoxidável 15-5 PH**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 26, n. 4, p. 217-223, 2008.
- BERTON, E. M. **Efeito das Temperaturas de Têmpera e de Revenido na Resistência à Corrosão da Camada Martensítica de Alto Nitrogênio Produzida por SHTPN sobre o aço AISI 409**, 2014, Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

BORGES P. C., ROCHA L. A. **Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5 PH stainless steel part I. Improvement of the corrosion resistance.** Kovove Mater, v. 49, p107-117, 2011.

BURAKOWSKI, Tadeusz; WIERZCHON, Tadeusz. **Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies.** CRC press, 1999.

CORENGIA, P. *et al.* **Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel.** Surface and Coatings Technology, v. 187, n. 1, p. 63-69, 2004.

DAVIS, Joseph R. *et al.* (Ed.). **Stainless steels.** ASM international, 1994.

DAVIS, Joseph R. (Ed.). **Surface engineering for corrosion and wear resistance.** ASM international, 2001.

DIN 50190-3. **Hardness depth of heat-treated parts; determination of the effective depth of hardening after nitriding.** Deutsches Institut Fur Normung E.V. (German National Standard), 1979.

GARZÓN, C.M, e A.P. TSCHIPTSCHIN. **Nitreção Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis.** Revista Matéria, 2005: 502 – 525.

GAVRILJUK, V. G. & BERNS, H. **High nitrogen steels.** Berlin: Springer – Verlag, 1999.

GAVRILJUK, V. G.; SHANINA, B. D.; BERNS, H. **A physical concept for alloying steels with carbon+ nitrogen.** Materials Science and Engineering: A, v. 481, p. 707-712, 2008.

HA, Heon-Young *et al.* **Effects of combined addition of carbon and nitrogen on pitting corrosion behavior of Fe–18Cr–10Mn alloys.** Scripta Materialia, v. 61, n. 2, p. 121-124, 2009.

HINES, J. G.; JONES, E. R. W. **The interaction in austenitic stainless steel between the stabilizing elements and carbon or nitrogen and its effect on corrosion behaviour.** Corrosion Science, v. 2, n. 2, p. 95-118, 1962.

HSIAO, C.N., CHIOU, C.S., YANG, J.R. **Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel.** Materials Chemistry and Physics, p. 134-142, 2002.

INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM (ISSF). **Stainless Steel in Figures 2017.** Disponível em: <http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2017_English_Public.pdf>. Acesso em: 12 de dez. 2017.

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

KRAUSS, G. **Principles of Heat Treatment of Steels**. American Society for Metals. Metals Park, Ohio. 1980

LI, C. X.; BELL, T. **Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions**. Corrosion Science, v. 48, n. 8, p. 2036-2049, 2006.

LO, Kin Ho; SHEK, Chan Hung; LAI, J. K. L. **Recent developments in stainless steels**. Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 65, n. 4, p. 39-104, 2009.

LU, Y. C.; IVES, M. B.; CLAYTON, C. R. **Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels**. Corrosion Science, v. 35, n. 1, p. 89-96, 1993.

LU, S.; YAO, K.; CHEN, Y.; WANG, M.; LIU, X. GE, X. **The effect of tempering temperature on the microstructure and electrochemical properties of a 13 wt.% Cr-type martensitic stainless steel**. Electrochimica Acta, v. 165, p. 45-55, 2015.

MARCHIORI, R.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. **Corrosion study of plasma sintered unalloyed iron: The influence of porosity sealing and Ni surface enrichment**. Materials Science and Engineering: A, v. 467, n. 1, p. 159-164, 2007.

MAFTOUM, Ricardo de Almeida. **Influência do nitrogênio adicionado por SHTPN na resistência à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

MAFTOUM, R. A.; BORGES, P. C.; CLEIDE, M. M. **Influência do nitrogênio na resistência à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico**. Revista Matéria, Suplemento, 2017.

MARQUES, Ruy Garcia. **Técnica operatória e cirurgia experimental**. 1ª edição - Editora Guanabara, 2005. Cap. Ato operatório II – Material Cirúrgico.

MESA, D. H., Toro, A., Sinatora, A., Tschiptschin, A. P. **The effect of testing temperature on corrosion-erosion resistance of martensitic stainless steels**. Wear, v. 255, n. 1, p. 139-145, 2003.

OSOZAWA, K.; Okato, N.; Fukase, Y.; Yokota, K. **Effects of Alloying Elements on the Pitting Corrosion of Stainless Steels**. Boshoku Gijutsu, v. 24, n. 1, p. 1-7, 1975.

PALIT, G. C.; KAIN, V.; GADIYAR, H. S. **Electrochemical investigations of pitting corrosion in nitrogen-bearing type 316LN stainless steel**. Corrosion, v. 49, n. 12, p. 977-991, 1993.

PINEDO, Carlos E.; MONTEIRO, Waldemar A. **On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420**. Surface and Coatings Technology, v. 179, n. 2, p. 119-123, 2004.

REIS, R.F. **Elevação do teor superficial de nitrogênio no aço inoxidável austenítico ISO 5832-1**. 2007. Tese (Doutorado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

REIS, R. F., A. M. MALISKA, E P. C. BORGES. **Nitretação a plasma do aço ISO 5832-1: Influência de temperaturas elevadas de processamento**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, p. 205-210, 2007.

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

REIS, R. F., MALISKA A. M., BORGES P. C. **Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1**. J Mater Sci, v. 46. p. 846-854, 2011.

RODRIGUES, César Augusto Duarte *et al.* **Qualidade do aço inoxidável martensítico do tipo AISI-420 utilizado na confecção de ferramentas cirúrgicas**. Rem: Revista Escola de Minas, v. 62, n. 4, p. 475-480, 2009.

SCHEUER, Cristiano José. **Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma**, 2013, Dissertação de mestrado em engenharia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

SIMMONS, J. W. **Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels**. Materials Science and Engineering: A, v. 207, n. 2, p. 159-169, 1996.

SHREIR, Lionel Louis; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion**, vol. 1, Metal/environment reactions. Butterworth Heinemann, 3 ed., p. 16-18,40,55, 1994.

SPRY, Cynthia C. **Care and handling of basic surgical instruments**. AORN Journal, v. 86, p. S77-S81, 2007.

SWALIN, R. A. **Thermodynamics of solids**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1962.

TALBOT, David EJ; TALBOT, James DR. **Corrosion science and technology**. CRC press, p. 124, 1997.

TALHA, Mohd; BEHERA, C. K.; SINHA, O. P. **A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications**. Materials Science and Engineering: C, v. 33, n. 7, p. 3563-3575, 2013.

TOTTEN, George E.; HOWES, Maurice AH (Ed.). **Steel heat treatment handbook**. CRC Press, 2 ed., p. 5, 2007.

TUCKART, W.; FORLERER, E.; IURMAN, L. **Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel.** Surface and Coatings Technology, v. 202, n. 1, p. 199-202, 2007.

XI, Yun-tao; LIU, Dao-xin; HAN, Dong. **Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature.** Surface and Coatings Technology, v. 202, n. 12, p. 2577-2583, 2008a.

XI, Yun-tao; LIU, Dao-xin; HAN, Dong. **Improvement of erosion and erosion-corrosion resistance of AISI420 stainless steel by low temperature plasma nitriding.** Applied Surface Science, v. 254, n. 18, p. 5953-5958, 2008b.