

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

DIANDRA GROSSMANN PEREIRA

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO
SINTERIZADO COM FLUXO PULSADO DE NITROGÊNIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(Tcc2)

CURITIBA

2019

DIANDRA GROSSMANN PEREIRA

NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO SINTERIZADO COM FLUXO PULSADO DE NITROGÊNIO

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Mafra

Co-orientador: Prof. Dr. Euclides Alexandre
Bernardelli

CURITIBA

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO SINTERIZADO COM FLUXO PULSADO DE NITROGÊNIO", realizado pela aluna Diandra Grossmann Pereira, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Márcio Mafra

Damec - UTFPR

Orientador

Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli

Damec - UTFPR

Co-orientador

Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde

Damec – UTFPR

Avaliador

Prof. Dr. Ricardo Fernando dos Reis

Damec – UTFPR

Avaliador

Curitiba, 01 de julho de 2019.

RESUMO

PEREIRA, Diandra Grossmann. Nitretação a Plasma de Aço Inoxidável Austenítico Sinterizado com Fluxo Pulsado de Nitrogênio. 52 f. Trabalho de conclusão de curso – Tcc2, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Apesar de aços inoxidáveis serem amplamente utilizados na indústria, é comum a necessidade de tratamentos de superfície como a nitretação a plasma. Entretanto, estudos recentes mostram a formação de trincas quando este tratamento é realizado em peças de aço inoxidável austenítico sinterizado AISI 316L. Este é um fenômeno indesejado, visto que pode promover o acesso de meios corrosivos ao interior do material e acelerar o processo de corrosão, e uma possível explicação para esta ocorrência é o nível de tensões residuais resultantes da formação de austenita expandida. Com base nisto, este trabalho se propôs a estudar o efeito de pulsos de nitrogênio como forma de controlar o potencial do nitrogênio e evitar a formação de trincas em peças de aço inoxidável sinterizado AISI 316L. Foram realizadas nitretações de 4 horas e 8 horas com fluxos contínuos de nitrogênio, amostras estas que apresentaram trincas na camada, e também nitretações com fluxo pulsados de nitrogênio, e os resultados mostraram uma redução das trincas nas amostras de 8 horas com fluxo pulsado em relação às amostras de 8 horas com fluxo contínuo, e uma eliminação das trincas nas amostras de 4 horas, mostrando que essa pode ser uma ferramenta importante de controle de tensões e trincas em aços inoxidáveis sinterizados.

Palavras-chave: nitretação por plasma, aço inoxidável sinterizado, fluxo pulsado de nitrogênio.

ABSTRACT

PEREIRA, Diandra Grossmann. Plasma Nitriding of Sintered Austenitic Stainless Steel with Pulsed Nitrogen Flow. 52 p. Undergraduate Thesis, Mechanical Engineering, Academic Department of Mechanical, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Although stainless steels are widely used in industry, the need for surface treatments such as plasma nitriding is common. However, recent studies show the formation of cracks when this treatment is performed on AISI 316L sintered austenitic stainless steel. This is an undesired phenomenon, since it can promote the access of corrosive media to the interior of the material and accelerate the corrosion process, and a possible explanation for this occurrence is the level of residual stress resulting from the formation of expanded austenite. Based on this, this paper aims to study the effect of nitrogen pulses as a way to control the nitrogen potential and prevent the formation of cracks in AISI 316L sintered stainless steel. Nitrites of 4 hours and 8 hours with continuous nitrogen fluxes, samples that showed cracks in the layer, as well as nitriding with pulsed nitrogen flow were performed, and the results showed a reduction of the cracks in the samples of 8 hours with pulsed flow in relation to the samples of 8 hours with continuous flow, and an elimination of the cracks in the samples of 4 hours, showing that this can be an important tool of control of tensions and cracks in sintered stainless steels.

Keywords: plasma nitriding, sintered stainless steel, pulsed nitrogen flow.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Difractogramas de raios-x mostrando as linhas para a amostra de aço inoxidável AISI 316L nitretada durante 3 horas a 400 °C. (a) Difractograma completo ($\psi = 0^\circ$); (b) difractograma parcial ($\psi = 0^\circ$), (c) difratograma parcial ($\psi = 30^\circ$) e (d) difratograma parcial ($\psi = 0^\circ$). 17
- Figura 2.2 – Difractogramas de raios-x ($\lambda = 0.17889$ nm, ângulo de incidência 10°) de amostras de AISI 326L nitretada a 420°C por 5 minutos em descarga d.c. (a) solubilizado em óleo após nitretação. (b) resfriamento lento após a nitretação. 18
- Figura 2.3 – Difractograma de raios-x para superfícies em estado de fornecimento e nitretada a 350, 380, 410 e 440°C. Tratamentos realizados por 8 horas, usando uma composição da mistura gasosa de 60% N₂ + 20% H₂ + 20% Ar, com uma taxa de 5.00×10^{-6} Nm³s⁻¹, e pressão de 800 Pa. 19
- Figura 2.4 – Microdureza de aço AISI 316L sinterizado nitretado a 500°C por 3 e 4 horas.20
- Figura 2.5 – Imagens de MEV da superfície das amostras antes (sinterizadas, à esquerda) e após (nitretadas, à direita) o tratamento, para diferentes temperaturas de nitretação de 350, 380, 410 e 440 °C. Tratamentos foram realizados por 8 horas, com uma mistura gasosa de 60% N₂ + 20% H₂ + 20% Ar, com uma taxa de 5.00×10^{-6} Nm³s⁻¹, e pressão de 800 Pa21
- Figura 2.6 - Imagens de MEV da superfície das amostras antes (sinterizadas) e após (nitretadas) o tratamento, para tempos de nitretação de 4, 8, 16 horas. Tratamentos foram realizados a 380 °C, com uma mistura gasosa de 60% N₂ + 20% H₂ + 20% Ar, com uma taxa de 5.00×10^{-6} Nm³s⁻¹, e pressão de 800 Pa.22
- Figura 2.7 –MEV da superfície após 33 horas de nitretação: deslizamento de bandas são observados em cada grão (a), algumas trincas (b), início de delaminação (c).24
- Figura 2.8 - Microestruturas das amostras nitretadas obtidas por MEV, após ataque químico com Marble por 75s. As imagens à esquerda (a),(c) e (e) referem-se aos tratamentos com fluxo contínuo e à direita, (b), (d) e (f) aos tratamentos com fluxos pulsados 10/10.25

Figura 2.9 - Microestruturas das amostras 2P0218, 2P0317, 2P0515 e 2P1010, alinhadas de modo a se permitir a comparação visual das camadas nitretada.	26
Figura 2.10 - Imagens das camadas nitretadas feitas no MEV.	28
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental	29
Figura 3.2 – Corpos de prova sinterizados.....	30
Figura 3.3 –Gráfico de massa das amostras.....	30
Figura 3.4 – Corpo de prova utilizado na nitretação.....	31
Figura 3.5 – Gráfico ilustrativo do ciclo térmico nas nitretações a plasma	34
Figura 3.6 - Evolução da emissão óptica do nitrogênio molecular (357,60nm) e do íon molecular.....	35
Figura 4.1 – Amostra nitretada por 8 horas com fluxo contínuo de nitrogênio	37
Figura 4.2 – Amostra nitretada por 4 horas com fluxo contínuo de nitrogênio	38
Figura 4.3 - Amostra itretada por 8 horas com fluxo pulsado de nitrogênio	39
Figura 4.4 - Amostra nitretada por 4 horas com fluxo pulsado de nitrogênio	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Dureza superficial das amostras 2C, 2P0218, 8C e 8P0218.	28
Tabela 3.1 - Parâmetros para as nitreções	32
Tabela 4.1 – Microdureza vickers das amostras	47

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

LabPlasma - Laboratório de Plasma da UTFPR

ton - tempo de pulso ligado

toff - tempo de pulso desligado

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

PIM - Powder injection molding

MPIF - Metal Powder Industries Federation

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivos	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Nitretação a plasma a baixas temperaturas de aço inoxidável sinterizado	14
2.2	Nitretação a plasma de aço inoxidável com fluxo pulsado de nitrogênio	24
3	METODOLOGIA	29
3.1	Estado de fornecimento	30
3.2	Nitretações	31
3.3	Análises metalográficas	35
3.4	Difração de Raios-X	36
3.5	Microdureza	36
4	RESULTADOS	37
4.1	Análise metalográfica	37
4.2	Difração de raios-X	45
4.3	Microdureza	47
5	CONCLUSÕES	49
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1 INTRODUÇÃO

A utilização de componentes obtidos através de técnicas de metalurgia do pó vem crescendo consideravelmente nas últimas décadas. Segundo dados publicados pela *Metal Powder Industries Federation* (MPIF), no ano de 2016 no mercado norte-americano a indústria da metalurgia do pó ultrapassou a marca de 350 mil toneladas de ferro consumidos, tendo um aumento em relação ao ano anterior. Para os aços inoxidáveis, a estimativa de produção de pós no ano de 2016 foi de 7,625 toneladas, ainda segundo dados da MPIF. A alta demanda de aços inoxidáveis aliada as vantagens da metalurgia do pó, como a economia de matéria-prima, a produção de peças com geometria complexa e a obtenção de peças com propriedades estruturais controladas (CHIAVERINI, 1992), propicia que esta indústria esteja voltada também para a fabricação de peças desse material.

Apesar de aços inoxidáveis apresentarem uma grande aplicabilidade na indústria, é comumente necessária a utilização de tratamentos de superfície devido a sua baixa resistência mecânica. Com esses tratamentos, que podem incluir os termoquímicos como a cementação, a nitretação e a carbonitretação, procura-se elevar a dureza da superfície, a resistência à corrosão e ao desgaste, além de aumentar o limite de fadiga (CARBÓ, 2008).

A nitretação a plasma, dentre os tratamentos citados, apresenta algumas vantagens em relação aos outros processos, como menor susceptibilidade a distorções e empenamentos, a não necessidade de tratamento térmico posterior e o fato do tratamento ser realizado a temperaturas inferiores aos demais processos (MALISKA, 1995). Além disso, a nitretação a plasma, em específico, pode ser considerada uma das melhores técnicas para tratamento de superfície de aços sinterizados, considerando que tratamentos gasosos e líquidos podem causar, respectivamente, deformações na peça e corrosão no material (MALISKA, 1995).

A aplicação de nitretação a plasma para aços inoxidáveis é particularmente interessante, pois pode ser aplicada a baixas temperaturas. A capacidade do plasma de produção de espécies reativas mesmo a baixas temperaturas propicia que esse tratamento possa ser realizado evitando-se a precipitação de nitretos de cromo (CARDOSO *et al*, 2016). É interessante que seja evitada a formação de nitretos de cromo, pois neste processo há o consumo de cromo da estrutura base do material,

podendo diminuir de forma significativa a resistência a corrosão do material (CARDOSO *et al*, 2016).

Como comentado anteriormente, a nitretação a plasma é aplicada também para componentes de aço inoxidável sinterizados. Porém, estudos anteriores feitos por Mendes *et al* (2014) mostram a formação de trincas em ensaios realizados com aços inoxidáveis PIM 316L sinterizados e tratados com temperaturas de nitretação de 350°C a 440°C, com tempos de exposição de 4, 8 e 16 horas. O aparecimento de trincas na camada nitretada do material estudado influencia a resistência mecânica do componente. Além disso, a ocorrência de trincas aumenta a susceptibilidade à corrosão, ficando comprometida aplicação deste tratamento de superfície para peças obtidas através da metalurgia do pó.

Sphair (2017) estudou a aplicação de fluxos pulsados de nitrogênio na nitretação a plasma. Corpos de prova foram nitretados, sendo que em uma parte do tempo de nitretação o nitrogênio estava ligado, e em outra parte desligado. Foram analisadas diversas características dos aços tratados, como espessura de camada, dureza do material, além de difração de raios-X para análise de fases. Os resultados deste e outros estudos apontam que pulsar o gás pode ser interessante para controle das tensões residuais nos aços inoxidáveis austeníticos, buscando evitar o aparecimento de trincas na camada nitretada em peças tratadas com nitretação a plasma, mantendo suas propriedades mecânicas nos níveis desejados.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência dos pulsos de nitrogênio no processo de nitretação a plasma, como forma de controle da formação de trincas em peças de aço inoxidável AISI 316L sinterizado.

Para alcançar o objetivo geral, estabeleceu-se os objetivos específicos para este projeto, sendo estes os seguintes:

- a) Nitretar amostras sinterizadas sob fluxo contínuo e pulsado de nitrogênio;
- b) Avaliar a ocorrência de trincas nas amostras tratadas;
- c) Avaliar as características de camadas nitretadas em amostras de aço inoxidável sinterizado, quanto a formação de fases e dureza;

O trabalho foi dividido em cinco capítulos, sendo o primeiro deles a introdução, com informações a respeito do assunto que será tratado ao longo do trabalho, além dos objetivos gerais e específicos. O segundo capítulo apresenta a fundamentação teórica que embasou as pesquisas e análises feitas ao longo do trabalho. O capítulo 3 apresenta a metodologia que foi utilizada para a realização das pesquisas, seguida então dos resultados e discussões que são apresentados no capítulo 4. O último capítulo apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nitretação a plasma a baixas temperaturas de aço inoxidável sinterizado

Sendo o sistema ferro-cromo a base dos aços inoxidáveis, esses materiais têm a adição de cromo em sua composição em pelo menos cerca de 11% em peso, com o objetivo de conferir as características inoxidáveis ao material (LO, SHEK & LAI, 2009). Além do cromo, muitos aços inoxidáveis também contêm elementos de liga, como o molibdênio, que é adicionado para melhorar a resistência a corrosão por *pitting*, e o níquel, usado para estabilização da austenita (LO, SHEK & LAI, 2009). Esses aços podem ser divididos em cinco classes: austeníticos, martensíticos, ferríticos, duplex e endurecíveis por precipitação. A classe dos aços inoxidáveis austeníticos têm uma grande aplicabilidade na indústria, por sua excelente resistência a corrosão, ductilidade e soldabilidade (CARBÓ, 2008).

Dentre as diversas formas de obter um componente de aço inoxidável, pode-se citar a metalurgia do pó. Embora as peças obtidas por esse processo serem chamadas comumente de sinterizadas, para a obtenção da peça final, é preciso realizar outras etapas, como a produção dos pós-metálicos, mistura, compactação e a sinterização propriamente dita (CHIAVERINI, 1992).

Muitas vezes é necessário utilizar uma técnica de endurecimento nos aços inoxidáveis para aumentar a resistência ao desgaste/fadiga e prolongar a vida útil do componente (CARDOSO *et al*, 2016). Um dos tratamentos de superfície utilizados é a nitretação a plasma, que consiste em promover um processo difusivo de nitrogênio para a camada superficial do material, a partir da formação de espécies ativas na atmosfera de tratamento (LO, SHEK & LAI, 2009).

Os parâmetros que mais influenciam o resultado do processo de nitretação a plasma são: temperatura, tempo de tratamento, composição gasosa, além de parâmetros elétricos do processo e composição química do material de base (CARDOSO *et al*, 2016). Comparado a outros tratamentos de superfície, a nitretação a plasma se mostra competitiva devido a uma maior taxa de crescimento de camada, permitindo a diminuição da temperatura utilizada e do tempo de processo, tornando então este um processo de custo operacional mais baixo. As vantagens incluem também o acabamento das peças, possibilitando a extinção de acabamentos

posteriores, além do endurecimento exclusivo das áreas desejadas e repetitividade do procedimento (MALISKA, 1995).

Como citado anteriormente, a nitretação a plasma consiste em realizar uma difusão de átomos de nitrogênio na camada superficial do material, de forma a aumentar a resistência mecânica de contato desta região. Nos aços inoxidáveis, a alta resistência a corrosão ocorre devido a uma estável camada de óxido de cromo, que impede a propagação do processo corrosivo no material (CARDOSO *et al*, 2016). Para que o nitrogênio seja difundido no processo de nitretação, é necessário realizar um processo de redução/remoção de oxigênio desta camada. Nos aços, os átomos de nitrogênio podem formar soluções sólidas intersticiais, e átomos de cromo substitucionais. As principais características de átomos intersticiais são o alto coeficiente de difusão e baixa energia de ativação, quando comparados a difusão de átomos substitucionais (CARDOSO *et al*, 2016).

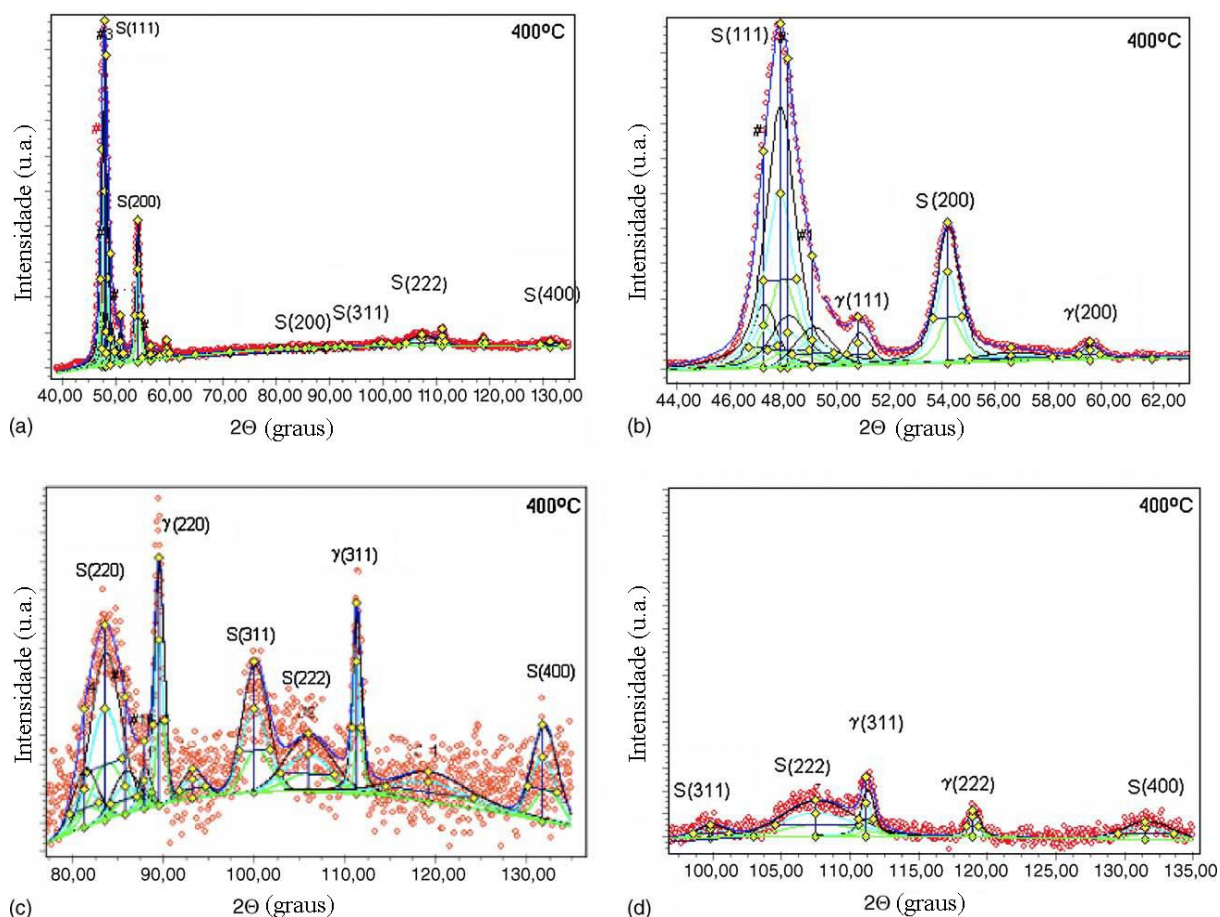
Quando o aço inoxidável é nitretado a temperaturas superiores a 450°C, acontece a formação de nitretos de cromo. A formação do nitreto de cromo utiliza o cromo original do material reduzindo assim a concentração de cromo na estrutura. Essa redução compromete consideravelmente a resistência a corrosão da peça, atingindo muitas vezes níveis extremos de redução. Em situações de elevado consumo de cromo no processo de nitretação, ocorre um fenômeno conhecido como sensitização, que acontece quando o nível de cromo cai para menos de 10,5% em peso, valor mínimo aceitável para um aço inoxidável (CARDOSO *et al*, 2016). Quando acontece essa redução, o aço fica exposto a corrosão, pois tem sua resistência diminuída consideravelmente. Isso deve ser evitado pois uma das maiores justificativas para aplicação de um aço inoxidável é sua resistência à corrosão, quando comparado a outros aços comerciais de custo mais baixo.

Porém, para que aconteça a formação de nitretos é necessária uma carga energética alta, e os principais fatores de influência são a temperatura e a concentração da espécie nitretante. Assim, uma das formas de evitar a formação de nitretos de cromo, é realizar o processo de nitretação a baixas temperaturas. Para os aços austeníticos, usualmente um valor de referência máximo de temperatura de nitretação é 450°C (SCHEUER, 2013). Outros autores como Czerviec (2000) indicam valores menores, da ordem de 420°C.

O processo de redução/remoção da camada de óxido é dificultado a baixas temperaturas quando utilizado meios formados por gases e líquidos. Dessa forma, é interessante utilizar o plasma, que consegue fazer o processo nestas condições de tratamento. Para que o tratamento a plasma seja bem-sucedido é preciso se atentar para algumas especificações do processo, sendo estas a pureza da atmosfera gasosa, resultado da pureza dos gases (normalmente 10ppm ou melhor) e a inexistência de vazamentos na câmara de processamento. Até mesmo baixas concentrações de oxigênio na atmosfera podem comprometer o tratamento, devido à sua alta afinidade com o cromo, muito maior do que a afinidade cromo-nitrogênio. A mistura dos gases no processo de nitretação a plasma inclui espécies ativas geradas nesse meio, as quais podem agir como redutoras, geralmente o hidrogênio atômico, e elementos para o *sputtering*, usualmente argônio. Dessa forma, desestabilizada química e fisicamente a camada de óxidos, é possível a difusão dos átomos de nitrogênio na camada superficial do material (CARDOSO *et al*, 2016).

Em processos de nitretação a baixa temperatura acontece a formação de uma solução sólida supersaturada metaestável, chamada de austenita expandida, ou fase S, ou ainda γ_N . A formação de austenita expandida tem sido assunto em inúmeros estudos e sua presença foi verificada em uma série de análises realizadas até o momento. Como um exemplo da formação da austenita expandida em aços inoxidáveis austeníticos 316L, é possível citar os estudos realizados por Gontijo *et al* (2006). Amostras de AISI 316L foram nitretadas a plasma com descarga pulsada por 3 horas a temperaturas de 350, 400, 450, e 500°C. Os resultados das análises de difração de raios-X das amostras nitretadas por 3 horas a 400°C apresentaram austenita e também a fase S, como é indicado no difratograma completo e nos difratogramas parciais da Figura 2.1. De acordo com os autores é possível perceber que as linhas da matriz austenita são estreitas e os ângulos de difração são bem definidos; já a austenita expandida se apresenta com linhas largas e ângulos de difração variando com o ângulo da faixa de varredura (ψ).

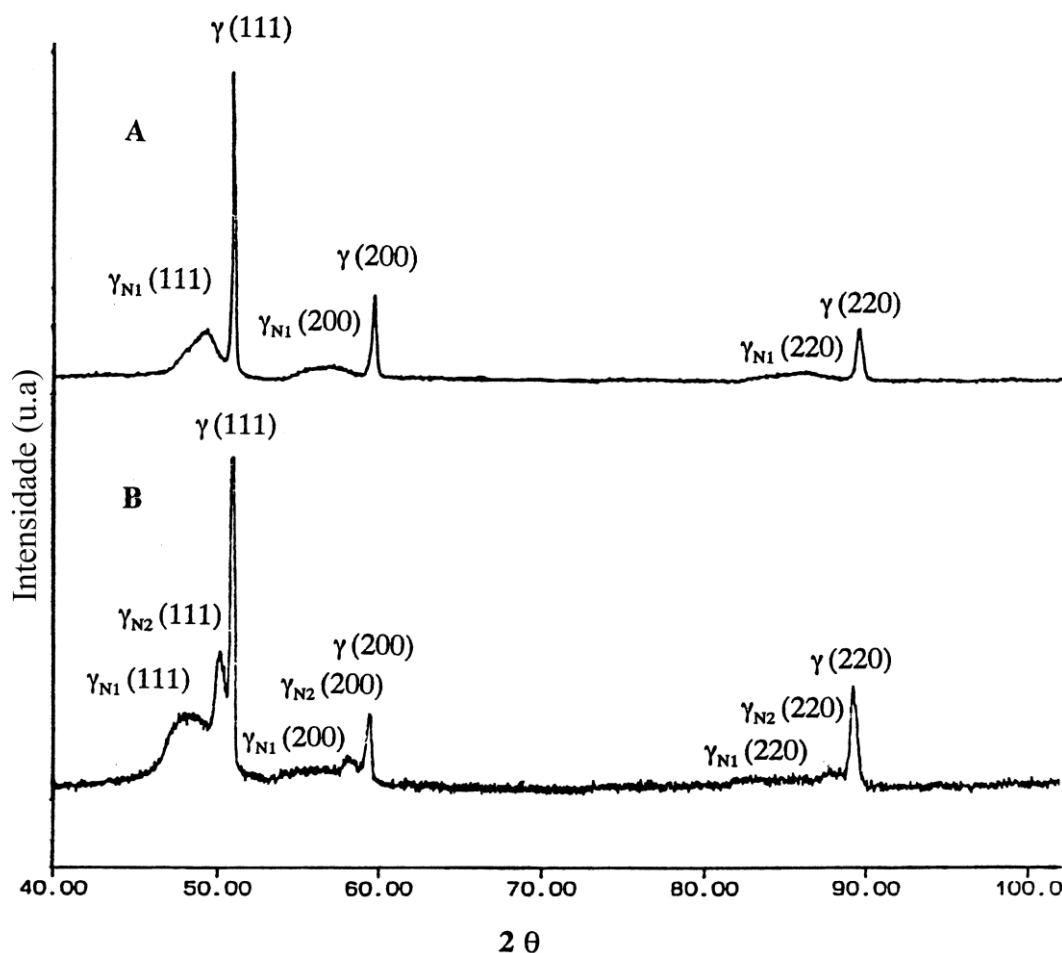
Figura 2.1 – Difractogramas de raios-x mostrando as linhas para a amostra de aço inoxidável AISI 316L nitretada durante 3 horas a 400 °C. (a) Difractograma completo ($\psi = 0^\circ$); (b) difratograma parcial ($\psi = 0^\circ$), (c) difratograma parcial ($\psi = 30^\circ$) e (d) difratograma parcial ($\psi = 0^\circ$).



Fonte: Gontijo *et al* (2006).

A fase de austenita expandida foi verificada também nos estudos de Czerwiec *et al* (2000). Neste estudo, as amostras foram resfriadas de duas maneiras. A primeira foi solubilizada em óleo após o final da nitretação e seu difratograma é mostrado na Figura 2.2(A). O segundo resfriamento foi realizado de forma lenta e o difratograma é apresentado na Figura 2.2(B). A diferença nas curvas indica que a forma de resfriamento é importante para a formação da austenita expandida, além de outras fases presentes no material.

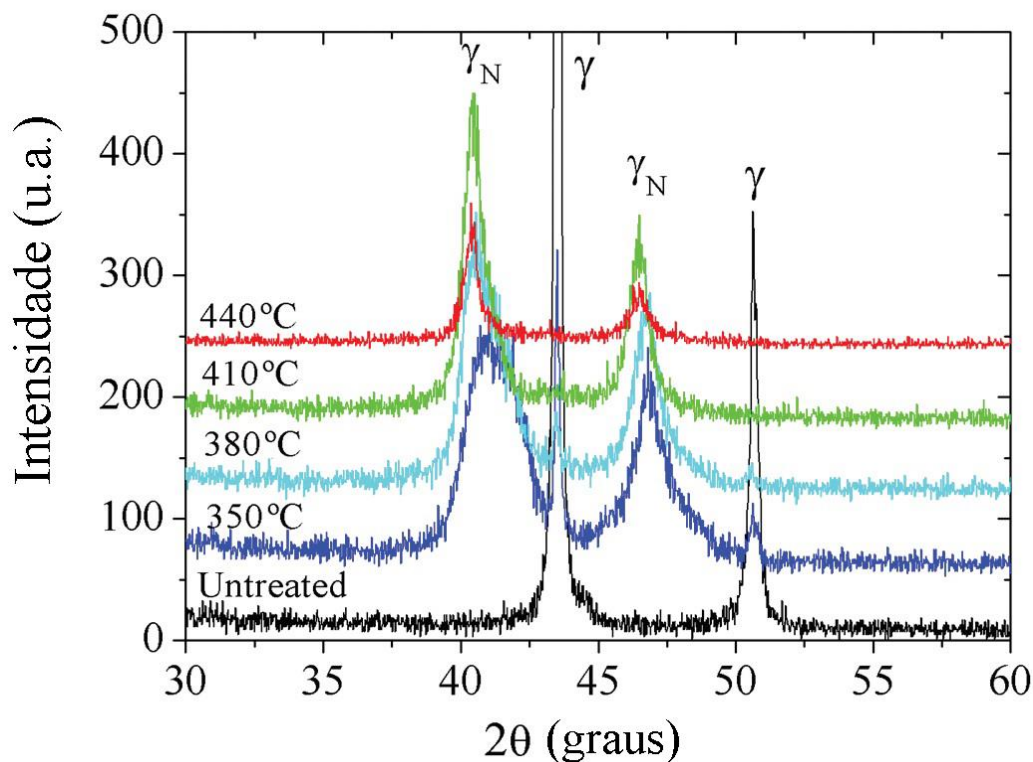
Figura 2.2 – Difratomogramas de raios-x ($\lambda = 0.17889$ nm, ângulo de incidência 10°) de amostras de AISI 326L nitretada a 420°C por 5 minutos em descarga d.c. (a) solubilizado em óleo após nitretação. (b) resfriamento lento após a nitretação.



Fonte: Czerwiec et al (2000).

Outro estudo realizado por Mendes *et al* (2014) foi realizado com amostras de aço inoxidável austeníticos 316L sinterizado nitretados a plasma a 350°C , 380°C , 410°C e 440°C . Neste estudo a espessura da camada nitretada aumentou com a elevação da temperatura e apresentou características de homogeneidade resultantes da formação de austenita expandida, proveniente da introdução de nitrogênio na estrutura (MENDES *et al*, 2014). Como estão indicados na Figura 2.3, os picos originais de austenita foram deslocados para a esquerda sugerindo uma expansão da estrutura da austenita pelo nitrogênio durante a nitretação, formando a fase γ_n (MENDES *et al*, 2014).

Figura 2.3 – Difratoograma de raios-x para superfícies em estado de fornecimento e nitretada a 350, 380, 410 e 440°C. Tratamentos realizados por 8 horas, usando uma composição da mistura gasosa de 60% N₂ + 20% H₂ + 20% Ar, com uma taxa de $5.00 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$, e pressão de 800 Pa.



Fonte: Mendes *et al* (2014)

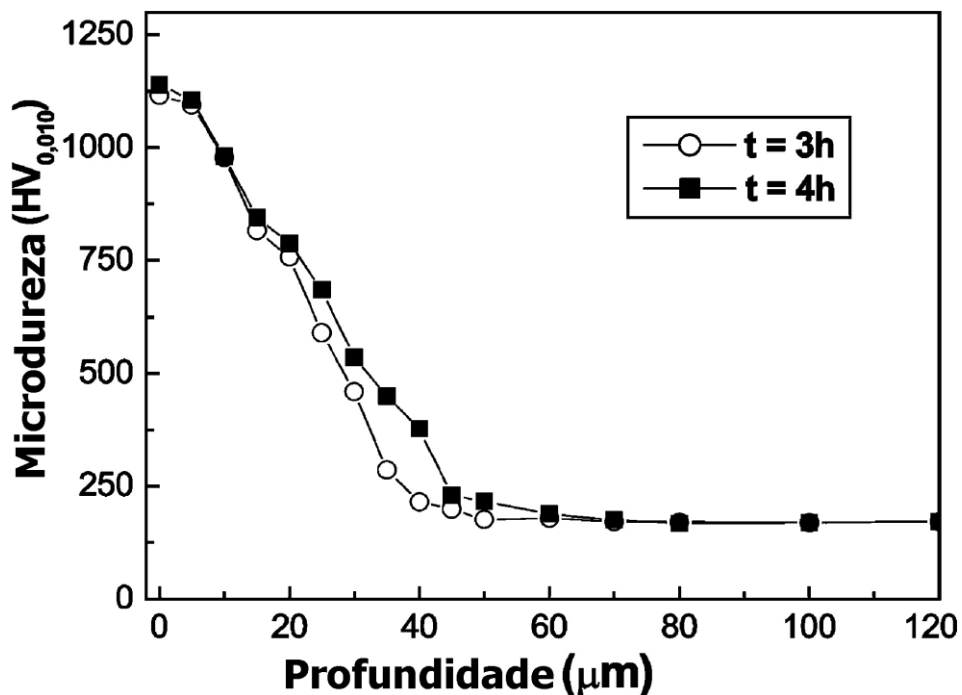
No estudo de Mendes *et al* (2014) não houve a formação de nitretos de cromo na estrutura (Mendes *et al.*, 2014). Porém outros trabalhos apresentam a formação de outras estruturas devido à nitretação a plasma a 400°C e 500°C, como o nitreto γ' -Fe₄N, dos nitretos ϵ -Fe₂₋₃N e CrN e do óxido Cr₂O₃ (SOUZA *et al*, 2002). Além disso, outros estudos observaram a presença de óxido Fe₃O₄ (BACCI *et al*, 2001) e de ferrita na microestrutura do aço sinterizado não nitretado (COSTA & MONTEIRO, 2016).

O estudo de Mendes *et al* (2014) também apontou para um crescimento diretamente proporcional da dureza do material ao aumento do tempo e da temperatura de nitretação. As amostras foram nitretada por 4, 8 e 16 horas e os valores de dureza resultantes foram 860, 948 e 991 HV_{0,025}, respectivamente. Verificou-se então que o aumento de quatro vezes no tempo de tratamento ocasionou um aumento na dureza de 131 HV_{0,025}. Comparativamente, a elevação da

temperatura de 380°C para 440°C ocasionou um aumento de 648 HV_{0,025}. Esse resultado mostra que, mantendo um limiar de temperatura adequado para evitar a formação de nitretos, o incremento da temperatura é muito mais eficaz que o aumento no tempo de tratamento, quando se busca aumentar a dureza do material.

Resultados do estudo de Souza *et al* (2004) também mostram que o tempo de tratamento não influenciou de forma significativa na dureza de superfícies nitretada a 500°C por 3 e 4 horas, apresentando um valor mínimo de 750 HV na camada nitretada, conforme mostra a Figura 2.4.

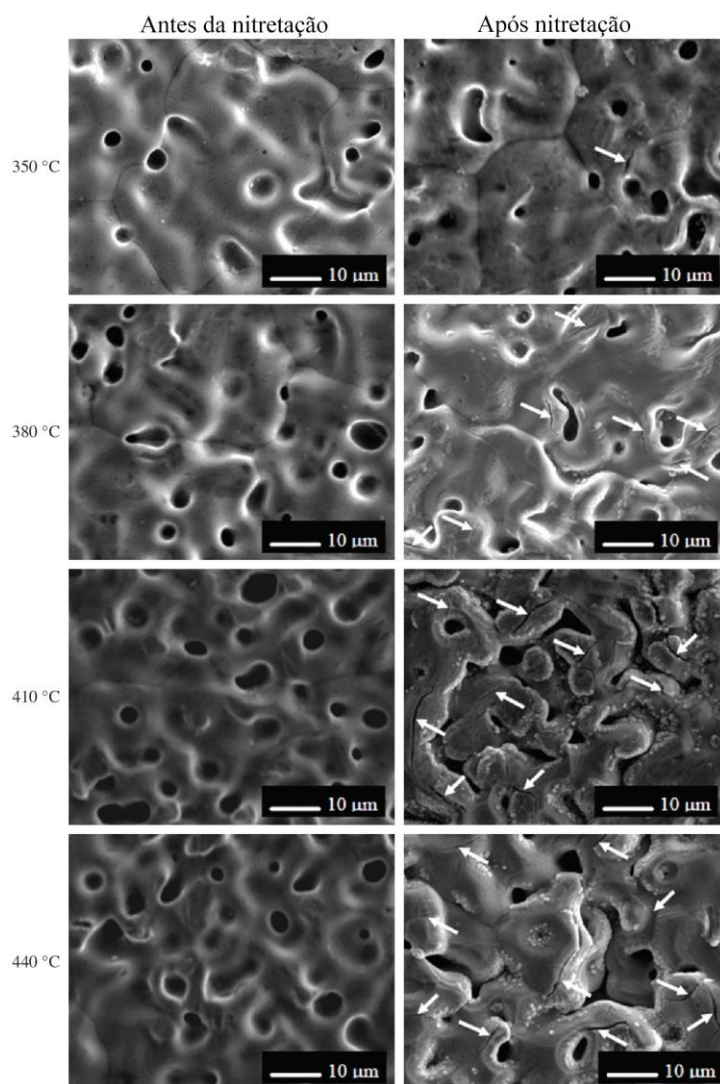
Figura 2.4 – Microdureza de aço AISI 316L sinterizado nitretado a 500°C por 3 e 4 horas.



Fonte: Souza *et al* (2004)

Nas camadas nitretadas apresentadas no estudo de Mendes *et al* (2014) foi observada a formação de trincas em regiões adjacentes aos poros em todas as temperaturas (350°C, 380°C, 410°C e 440°C) nos tratamentos de 8 horas, além disso, a incidência de trincas foi maior com o aumento da temperatura. Na Figura 2.5 são mostrados os resultados obtidos por Mendes *et al* (2014) com indicações para as regiões com trincas.

Figura 2.5 – Imagens de MEV da superfície das amostras antes (sinterizadas, à esquerda) e após (nitretadas, à direita) o tratamento, para diferentes temperaturas de nitretação de 350, 380, 410 e 440 °C. Tratamentos foram realizados por 8 horas, com uma mistura gasosa de 60% N₂ + 20% H₂ + 20% Ar, com uma taxa de 5.00×10^{-6} Nm³s⁻¹, e pressão de 800 Pa



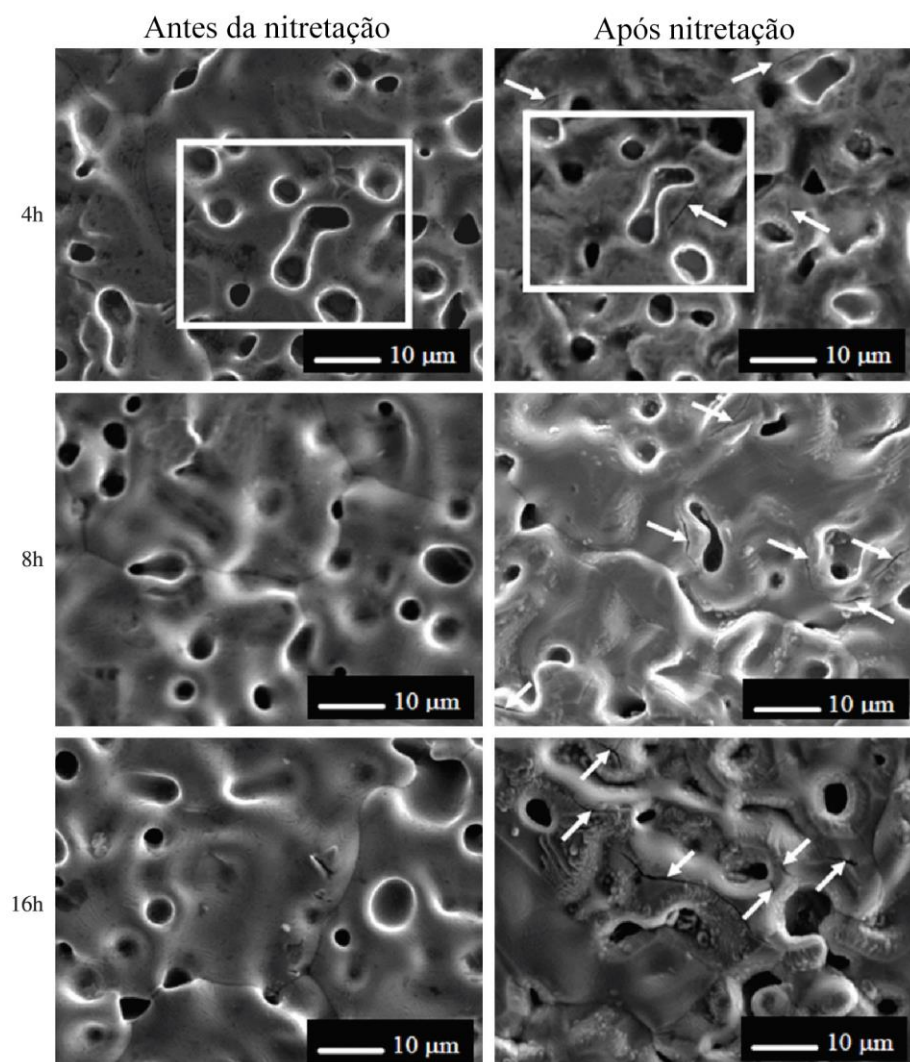
Fonte: Mendes *et al*, 2014

Variando o tempo de tratamento a uma temperatura constante, é possível analisar que o aumento do tempo de tratamento influencia diretamente na ocorrência de trincas. Nitretações a 380°C ocasionaram trincas com 4, 8 e 16 horas, sendo que com o aumento do tempo de tratamento, maior a quantidade de trincas na camada nitretada (MENDES *et al*, 2014), conforme apresentado na Figura 2.6. Segundo os

autores, uma possível explicação para a ocorrência das trincas é a tensão residual resultante da formação da fase de austenita expandida durante a nitretação.

Figura 2.6 - Imagens de MEV da superfície das amostras antes (sinterizadas) e após (nitretadas) o tratamento, para tempos de nitretação de 4, 8, 16 horas. Tratamentos foram realizados a 380 °C, com uma mistura gasosa de 60% N₂ + 20% H₂ + 20% Ar, com uma taxa de $5.00 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$, e pressão de 800 Pa.

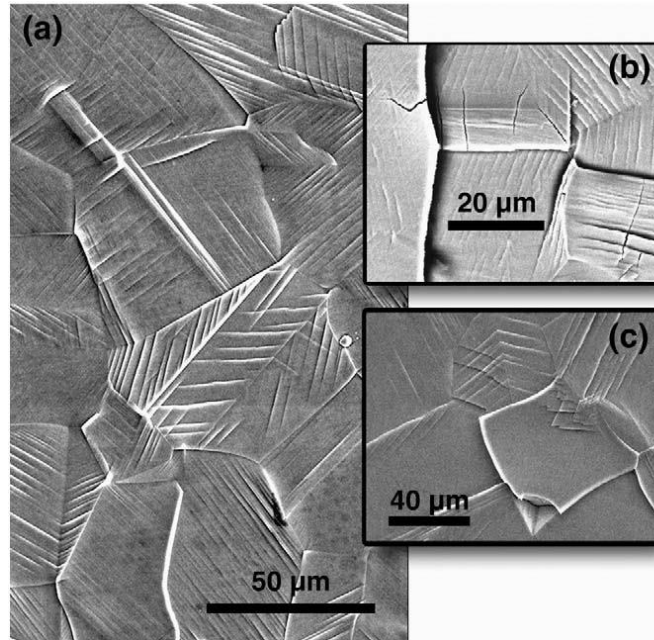
Fonte: Mendes *et al*, 2014



Um estudo realizado por Stinville *et al* (2009) investigou a influência de nitretações a baixa temperatura na cristalografia e vida em fadiga de aços 316L. Foram realizadas nitretações a 400°C em tempos de tratamento que variaram de 20 minutos a 160 horas, e análises feitas por difração de raios-X mostraram a formação da austenita expandida, evidenciada pelo alargamento e deslocamento para a esquerda dos picos de austenita, quando comparados ao do material em estado de fornecimento. Foi verificado também que esses resultados poderiam indicar um efeito complementar de ocupação dos interstícios octaédricos pelos átomos de nitrogênio, que modula a intensidade dos picos (STINVILLE *et al*, 2009). A localização dos picos de austenita expandida permite calcular os espaçamentos de rede para diferentes durações de nitretação. Os resultados de Stinville *et al* (2009) mostram que houve um aumento nos parâmetros de rede até cerca de 8 horas de nitretação, atingindo um valor de aproximadamente 0,39 nm, permanecendo constantes após esse período. O parâmetro de rede para o 316L é 0,359 nm e os resultados mostraram uma expansão de cerca de 9% na direção normal da superfície. Como não há possibilidade da camada nitretada se expandir paralelamente à superfície e como consequência da alta compressão, tensões são induzidas para dentro da camada nitretada (STINVILLE *et al*, 2009).

Segundo os autores, as tensões de compressão afetam também a topografia da superfície. Resultados mostraram que após 33 horas de nitretação, a topografia das amostras apresenta danos em relação aos limites de grãos e que os danos na superfície podem ser suficientes para favorecer a perda de grãos por delaminação (STINVILLE *et al*, 2009). Além disso, trincas são visíveis após 1 hora de nitretação. A topografia das amostras é apresentada na Figura 2.7.

Figura 2.7 –MEV da superfície após 33 horas de nitretação: deslizamento de bandas são observados em cada grão (a), algumas trincas (b), início de delaminação (c).



Fonte: Stinville *et al* (2009)

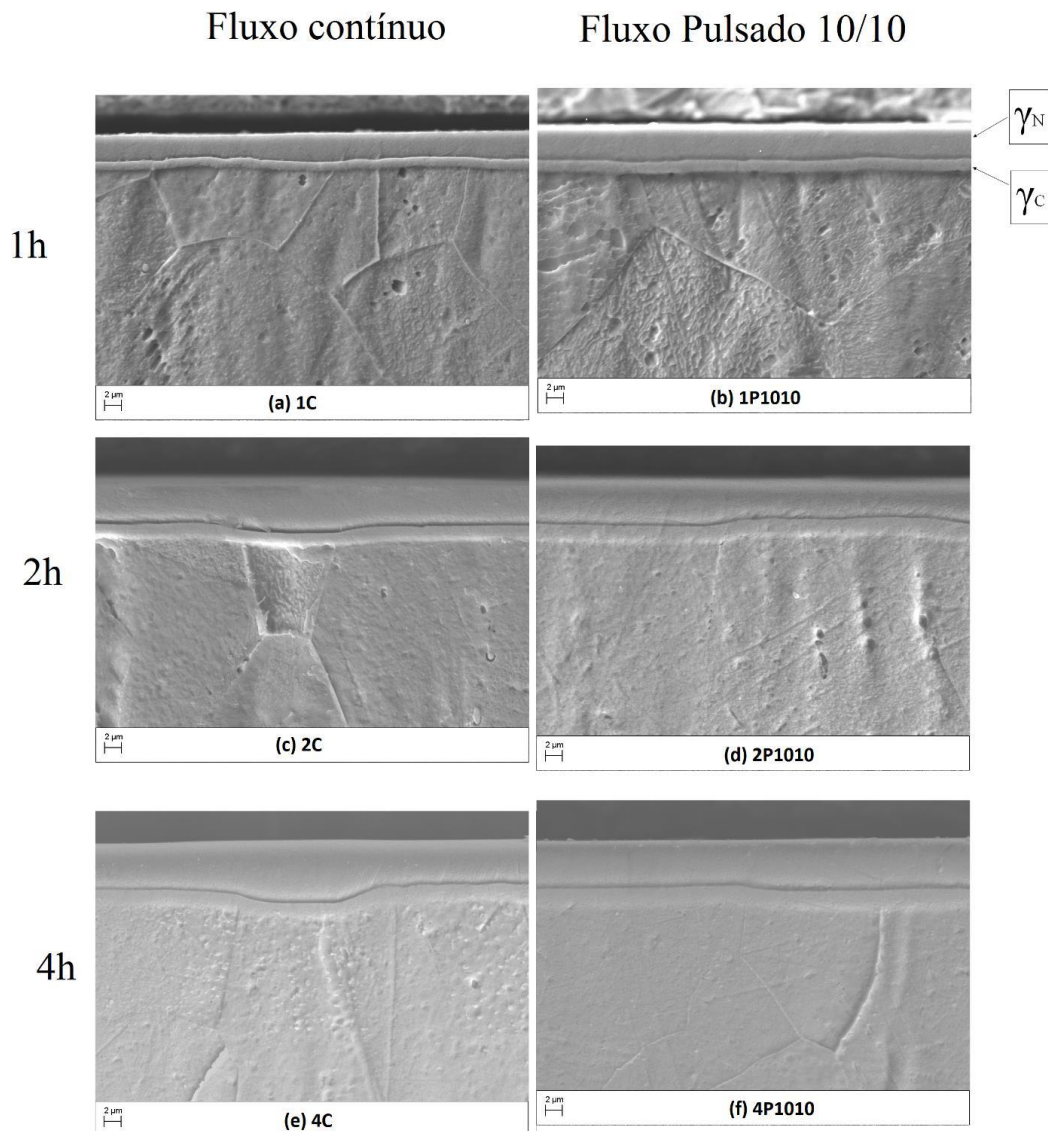
2.2 Nitretação a plasma de aço inoxidável com fluxo pulsado de nitrogênio

Em um estudo recente realizado por Sphair (2017) foram realizadas nitretações com fluxos pulsados de nitrogênio para avaliar a sua influência sobre a formação da camada nitretada. Nesse trabalho, corpos de prova de aço inoxidável austenítico 316L foram nitretados com uma temperatura de 400°C, por diferentes tempos de tratamento, sendo que nestas nitretações havia um período de tempo em que o fluxo de nitrogênio estava ligado e períodos em que estava desligado. Os ciclos somavam sempre 20 minutos, e os tempos totais de tratamento foram de 0,5 hora, 1 hora, 2 horas e 4 horas.

Neste estudo foram obtidas camadas nitretadas duplas, sendo formadas por uma região com maior concentração de nitrogênio e outra com maiores concentrações de carbono. Essas camadas foram encontradas em todas as condições do estudo. A condição de tratamento com 1 hora e fluxo pulsado 10/10 (10 minutos ligado/10 minutos desligado), apresentou uma espessura de camada maior em comparação

com a camada obtida no tratamento contínuo, com o mesmo tempo total de tratamento, conforme apresentado na Figura 2.8, apresentando uma diferença de 0,9 micrometros na espessura total de camada. As outras condições de tratamento se mostraram com espessuras de camada nitretada muito semelhante, quando comparadas ao processo de fluxo contínuo (SPHAIR, 2017).

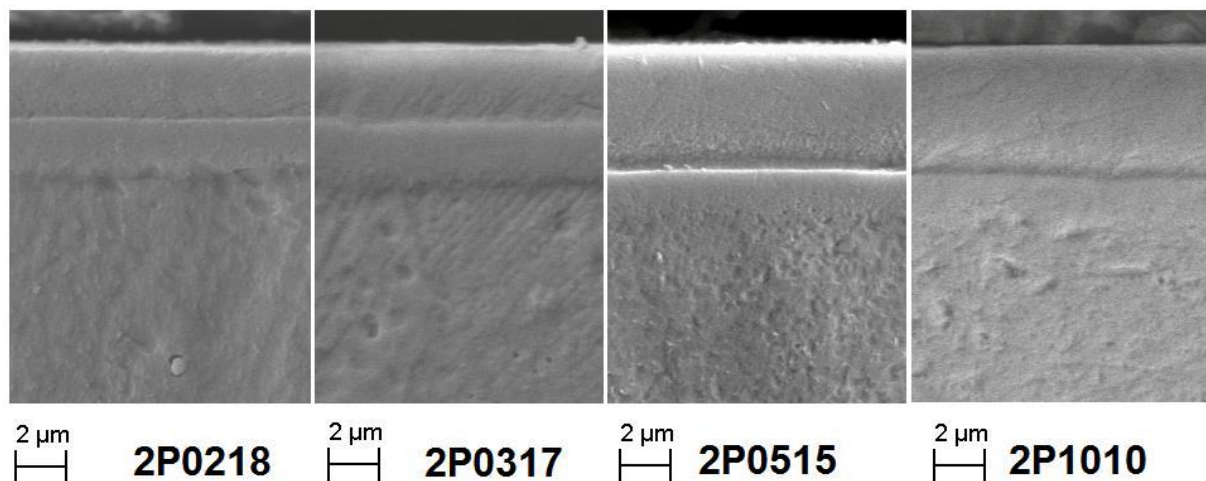
Figura 2.8 - Microestruturas das amostras nitretadas obtidas por MEV, após ataque químico com Marble por 75s. As imagens à esquerda (a),(c) e (e) referem-se aos tratamentos com fluxo contínuo e à direita, (b), (d) e (f) aos tratamentos com fluxos pulsados 10/10.



Fonte: Sphair, 2017

Além das comparações entre fluxo pulsado e fluxo contínuo de nitrogênio em diferentes tempos totais de tratamento, no estudo de Sphair (2017) foi fixado um tratamento de 2 horas, em que a composição dos ciclos de pulso de nitrogênio foi variada, tendo sido realizado com pulsos de 02/18 (2 minutos ligado/18 desligado), 03/17 (3 minutos ligado/17 desligado), 05/15 (5 minutos ligado/15 desligado) e 10/10 (10 minutos ligado/10 desligado). Observou-se que ciclos com tempo de 2 e 3 minutos de nitrogênio ligado ocasionaram camadas mais finas quando comparadas aos tratamentos de 5 e 10 minutos de exposição, conforme Figura 2.9.

Figura 2.9 - Microestruturas das amostras 2P0218, 2P0317, 2P0515 e 2P1010, alinhadas de modo a se permitir a comparação visual das camadas nitretada.



Fonte: Sphair, 2017

Uma análise realizada nos estudos de Sphair (2017) mostrou também que em todas as condições de tratamento houve a formação de fase de austenita expandida, e não houve a formação de nitretos, o que é favorável à manutenção da resistência à corrosão.

O trabalho de Sphair (2017) mostrou também que os valores de dureza nas amostras de fluxo pulsado tendem a valores mais baixos quando comparados ao fluxo contínuo, porém com valores ainda assim próximos, que segundo a autora, sugere que o nitrogênio deve enriquecer a superfície de forma rápida e atingir um limite na fase de austenita expandida. A autora sugere também que o fato de a dureza ser

menor nos tratamentos de fluxo pulsado, pode indicar uma menor concentração de nitrogênio na camada de austenita expandida, apesar de sua rápida absorção de nitrogênio, ocasionando assim níveis de concentração de tensões mais baixos que nas amostras que sofreram tratamento com fluxo contínuo de nitrogênio.

Segundo a autora, caso possa-se controlar a concentração de nitrogênio na camada nitretada, será possível controlar também níveis de expansão, dureza e de tensões residuais, propriedades muito importantes para casos de aços inoxidáveis austeníticos sinterizados, que apresentaram trincas na camada nitretada conforme já apresentado em estudos anteriores demonstrados no corpo deste trabalho.

A análise com fluxo pulsado de nitrogênio também foi realizado por Vianna *et al* (2019), em que foram realizadas nitretações com de 2 e 8 horas com fluxo contínuo e pulsado de nitrogênio em amostras de aço inoxidável 316L. Neste estudo também foram encontradas trincas após as nitretações de 8 horas e as trincas foram encontradas tanto nos fluxos contínuos quanto nos fluxos pulsados de nitrogênio que, para este caso, foram de 2 minutos de nitrogênio ligado e 18 minutos de nitrogênio desligado. Após uma análise qualitativa, os autores verificaram que a quantidade de trincas na camada formada pelo fluxo pulsado era menor que na camada formada com o fluxo contínuo. Segundo os autores, isso pode ser justificado pela menor expansão da austenita e conseqüente menor nível de tensão residual na camada (VIANNA *et al*, 2018), resultado que está de acordo com os de Stinville *et al* (2009). A Figura 2.10 mostra as trincas na camada nitretada das amostras nitretada por 8 horas em fluxo contínuo e fluxo pulsado de nitrogênio.

O estudo mostra também que a dureza das amostras nitretadas com fluxo pulsado tiveram uma redução pequena em relação às amostras de fluxo contínuo. A redução do tempo de exposição ao nitrogênio (para as amostras pulsadas foi apenas 10% do tempo total de tratamento) foi suficiente para reduzir o aparecimento de trincas nas camadas nitretadas (VIANNA *et al*, 2018). O resultado da medição de nanodureza está apresentado na Tabela 2.1.

Figura 2.10 - Imagens das camadas nitretadas feitas no MEV.

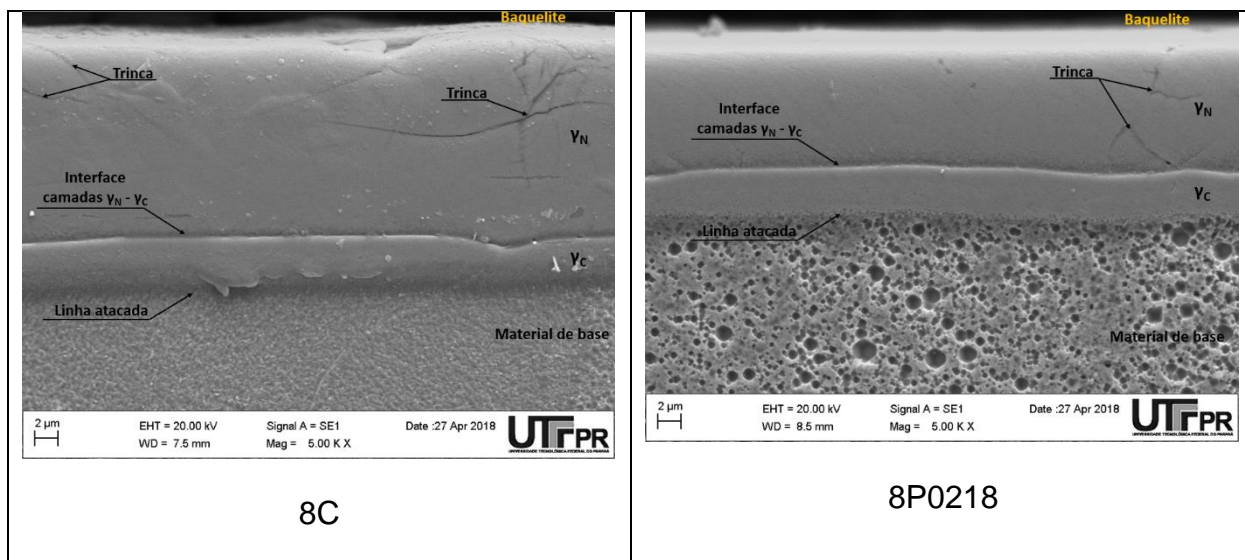
Fonte: Vianna *et al* (2018)

Tabela 2.1 - Dureza superficial das amostras 2C, 2P0218, 8C e 8P0218.

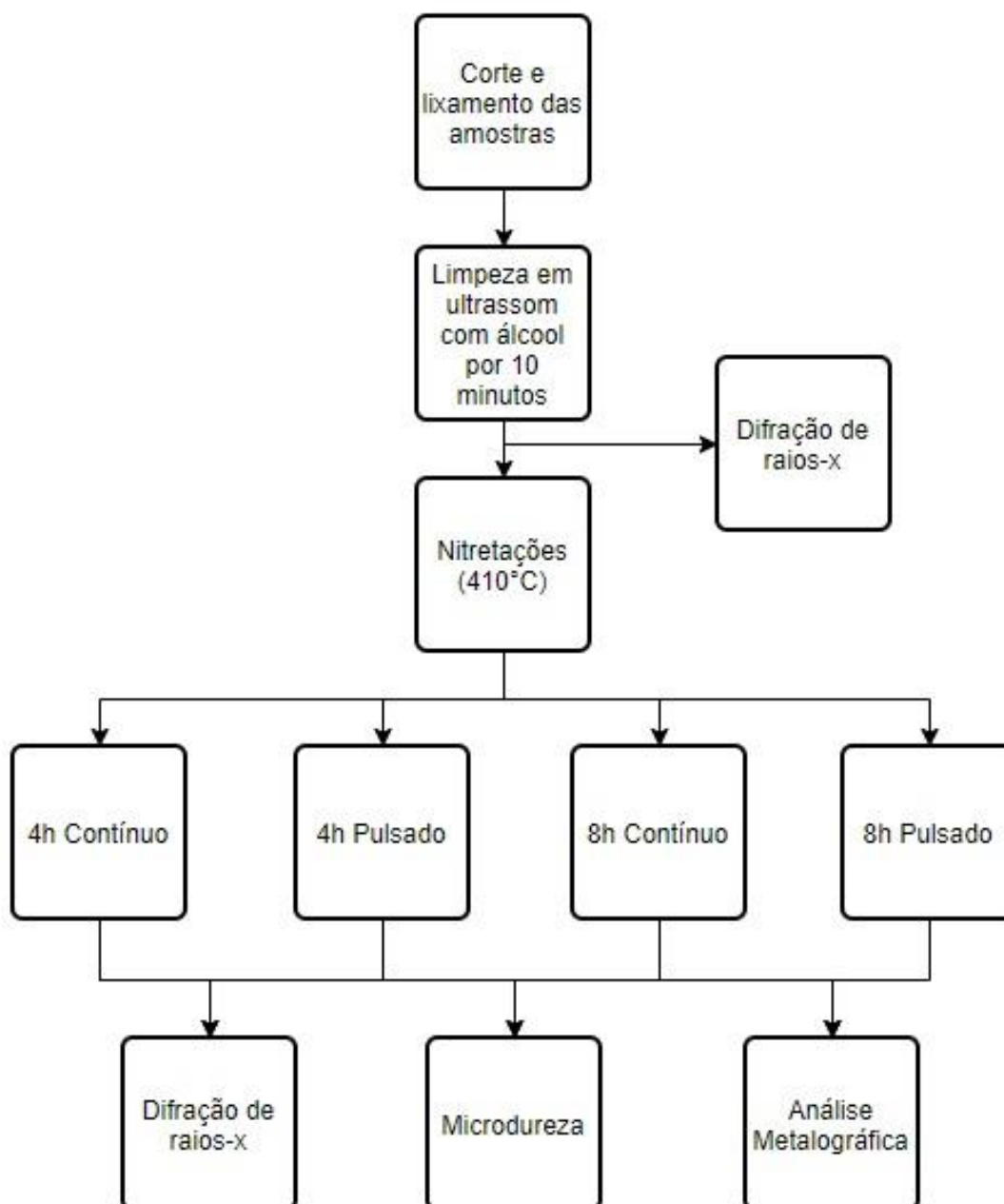
Amostra	Dureza (GPa)	Erro (GPa)
2C	13,35	±1,68
2P0218	12,03	±0,48
8C	13,54	±2,31
8P0218	12,79	±0,25

Fonte: Vianna *et al* (2018)

3 METODOLOGIA

Todas as etapas do procedimento experimental estão apresentadas no fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Autoria própria

3.1 Estado de fornecimento

O material de estudo neste projeto consistiu em corpos de prova de aço inoxidável austenítico sinterizado AISI 316L. Os corpos de prova foram sinterizados no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ficaram com o formato apresentado na Figura 3.2.

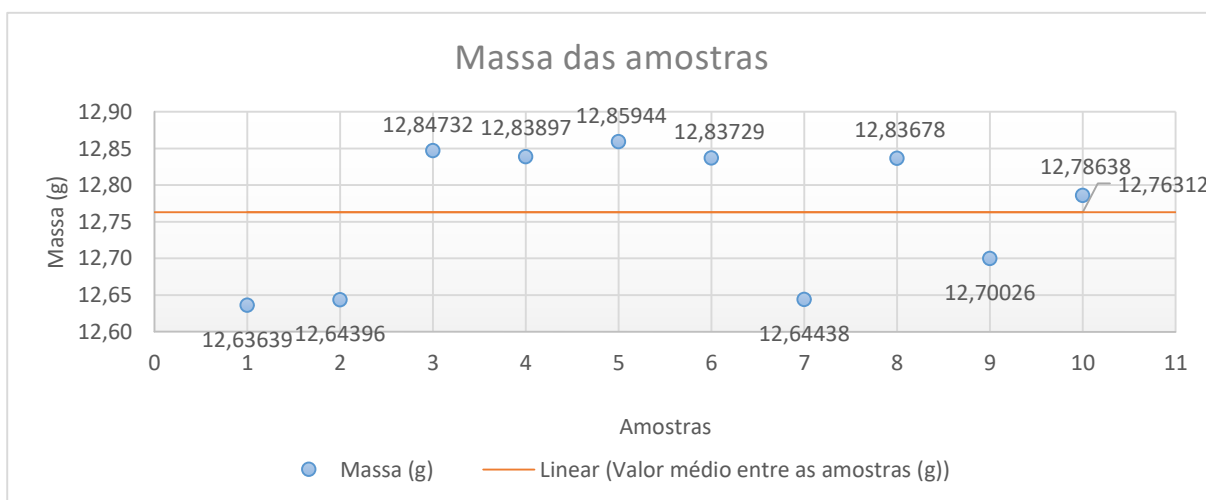
Figura 3.2 – Corpos de prova sinterizados



Fonte: Autoria própria

Os dez corpos de prova foram pesados para garantir que as amostras que fossem nitretadas tivessem a mínima variação possível de massa. Dessa forma, os resultados da pesagem estão apresentados na Figura 3.3 e foram escolhidas as amostras 03, 04, 05, 06 e 08 para serem utilizadas no presente estudo.

Figura 3.3 – Gráfico de massa das amostras



Fonte: Autoria própria

Em seguida, os corpos de prova foram cortados para que apenas as extremidades fossem utilizadas e as amostras ficassem com uma geometria semelhante entre si. As arestas foram lixadas para evitar cantos vivos e possíveis arcos durante a nitretação, dessa forma as amostras nitretadas possuíam a geometria apresentada na Figura 3.4, com dimensões 18,8mm x 16,35mm x 2,5mm:

Figura 3.4 – Corpo de prova utilizado na nitretação



Fonte: Autoria própria

Foi realizada uma estimativa da porosidade do material, medindo a densidade dos corpos de prova e comparando com a densidade padrão do ferro, dessa forma chegou-se a um valor de porosidade de 8,2%.

3.2 Nitretações

As amostras foram limpas por 10 minutos em ultrassom com álcool e na sequência foram nitretadas, tratamentos estes que foram realizados no laboratório de plasma da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (LabPlasma – UTFPR). Em todos os ensaios foram realizados testes de vácuo, limpeza com argônio e hidrogênio, aquecimento e limpeza com hidrogênio, patamar de redução de óxidos, patamar de nitretação e resfriamento sob fluxo de hidrogênio.

Foram estipuladas as condições de estudo das amostras, considerando temperatura, tempo de processo, tempo dos pulsos de nitrogênio e os parâmetros da fonte usada nas nitretações. O resumo dos parâmetros de estudo pode ser encontrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros para as nitretrações

PARÂMETROS PARA AS NITRETRAÇÕES

Temperatura	410°C
Pressão	6 Torr (800 Pa)
Fluxo	300 cm ³ /min
Composição da mistura gasosa	60% N ₂ + 20% Ar + 20% H ₂
Fonte	Corrente contínua
Tap	700 V
Ton	30 µs
Toff	100 µs
Tempo de nitretração	Fluxo de nitrogênio
4 horas	Contínuo 02/18
8 horas	Contínuo 02/18

Fonte: Autoria própria

A temperatura de nitretração foi de 410 °C, em nitretrações de 8 horas e 4 horas, com fluxo contínuo e fluxo pulsado de nitrogênio para cada um dos tempos. Nos tratamentos pulsados o fluxo de nitrogênio esteve ora ligado e ora desligado. Os pulsos tiveram um período total de vinte minutos cada, sendo dois minutos de nitrogênio ligado e dezoito minutos desligado (02/18).

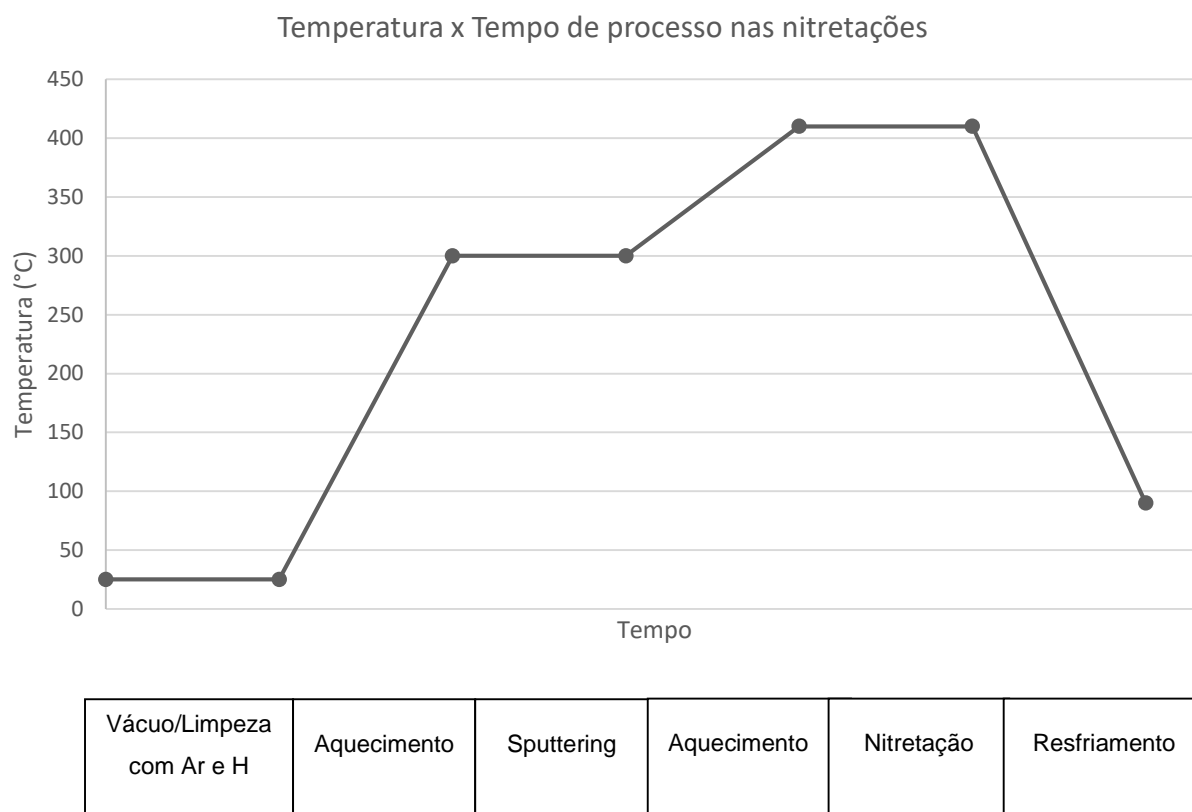
Para eliminar moléculas de água que podem ter sido absorvidas pelas paredes do reator foi realizada uma limpeza com gases de argônio e hidrogênio. Foi ligado um fluxo de 695 cm³/min de argônio por três ciclos de um minuto, e na sequência fluxo de 500 cm³/min de hidrogênio também por três ciclos de um minuto, a uma pressão de 3 Torr. Após essa etapa ser finalizada, foi ligada a fonte e colocados os parâmetros para

aquecimento do reator sendo 500 V, toff 100 μ s e ton 70 μ s, e ligado um fluxo de 150 cm³/min de H₂ + 38,9 cm³/min de Ar. Após a temperatura atingir 300°C o fluxo de hidrogênio e argônio foram mantidos ligados por trinta minutos, e o ton precisou ocasionalmente ser regulado para manter a temperatura. Esse processo, denominado *sputtering*, é realizado para promover uma limpeza por pulverização catódica da superfície.

Posteriormente a tensão foi modificada para 700 V para promover o aumento até 410°C, temperatura na qual foram realizadas as nitretações, e o ton foi alterado para 30 μ s, também para auxiliar na estabilização da temperatura. Aos 410°C iniciou-se a nitretação, que foi realizada com uma mistura gasosa formada por 60% N₂ + 20% H₂ + 20% Ar, nos momentos em que o fluxo de nitrogênio esteve ligado, e 33,33% H₂ + 66,67% Ar quando o fluxo esteve desligado, e com os tempos de processo já estabelecidos na Tabela 3.1. A pressão no tratamento foi de 6,0 Torr e fluxo 300 cm³/min. O resfriamento do reator foi realizado com 150 cm³/min de hidrogênio, com a fonte com tensão de 500 V, ton de 10 μ s e toff de 200 μ s, até atingir a temperatura de 90°C.

Na Figura 3.5 é apresentado o esquema do ciclo térmico do tratamento, em que são mostradas as etapas de vácuo, limpeza com argônio e hidrogênio, aquecimento para o *sputtering*, *sputtering*, aquecimento para a nitretação, a nitretação e o resfriamento, conforme os parâmetros já citados anteriormente. O tempo indicado no eixo das abscissas é referente a uma nitretação de 4 horas, tendo uma variação no tempo da etapa de nitretação quando o tratamento foi realizado por 8 horas.

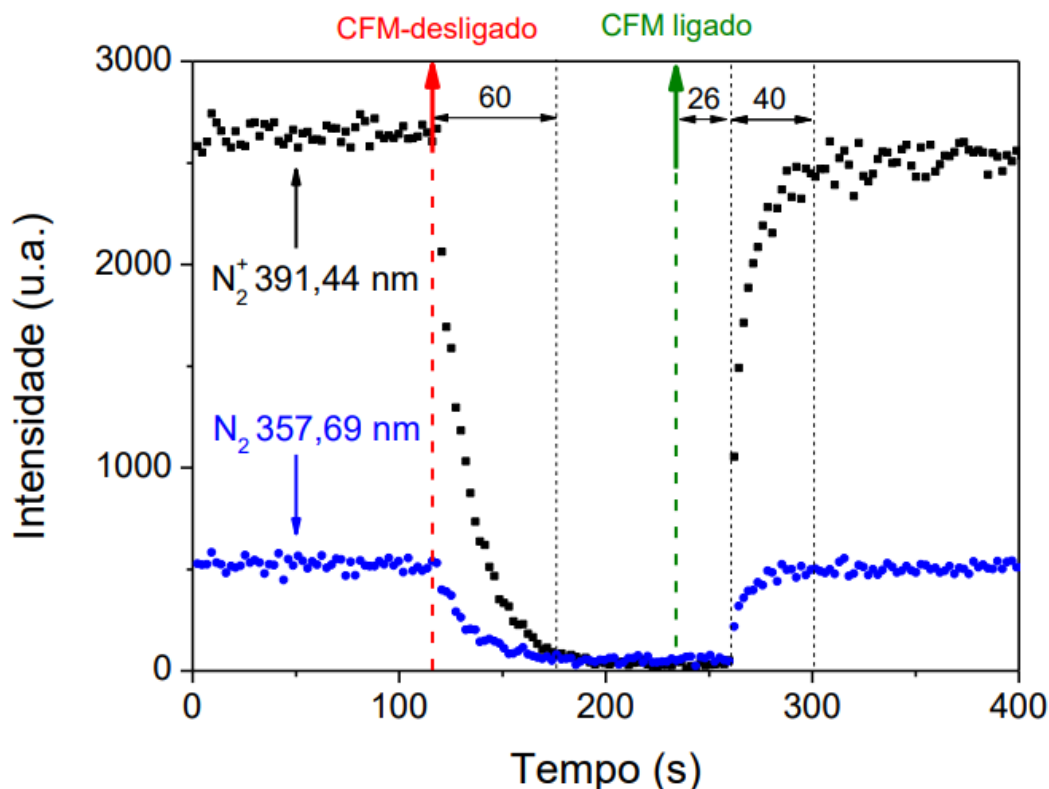
Figura 3.5 – Gráfico ilustrativo do ciclo térmico nas nitretações a plasma



Fonte: Autoria própria

Os controladores de fluxo de massa (CFM) que foram usados nas nitretações, assim como a própria linha de gás e câmara do reator, não permitem abertura ou fechamento imediato dos gases para realização dos pulsos. No trabalho de Sphair (2014), que usou o mesmo aparato experimental, foram realizadas medidas de espectroscopia de emissão óptica. Com essas medidas, apresentadas na Figura 3.6 é possível observar que, uma vez desligado o fluxo de nitrogênio as emissões perduram por 60 segundos, mas com pronunciada queda na sua intensidade. Por outro lado, ao ser acionada a reabertura do fluxo de nitrogênio as primeiras emissões ocorrem após 26 segundos, e só atingem o patamar de regime permanente após mais 40 segundos.

Figura 3.6 - Evolução da emissão óptica do nitrogênio molecular (357,60nm) e do íon molecular



Fonte: Sphair, 2017.

3.3 Análises metalográficas

Os corpos de prova nitretados foram preparados para análise metalográfica seguindo os procedimentos de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque. As amostras foram colocadas em pares no reator para as nitreções e após os tratamentos, uma das amostras de cada ensaio foi cortada transversalmente utilizando a cortadora de precisão IsoMet 4.000, da Buehler, com avanço automático de 1,5mm/min e velocidade de corte de 2.800 rpm. Na sequência foram envolvidas em uma fita de cobre e embutidas com baquelite de alta dureza. Posteriormente foram lixadas nas granulometrias 220, 320, 400 e 600 mesh, em Lixadeiras Metalográficas Struers, modelo Knuth Rotor, e polidas manualmente na politriz APL-4 da Arotec utilizando solução aquosa de alumina 1 μ m. Para o ataque foi utilizado o reagente Marble 20 g CuSO₄, + 100 ml HCl + 100 ml H₂O, por vinte segundos.

As peças foram analisadas no microscópio óptico Olympus BX51M com auxílio do software AnalySIS, para avaliar a presença de poros e formação de trincas. Além

disso, o topo da camada nitretada foi analisado também no microscópio óptico para verificar a formação de trincas, pois o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) não estava disponível no momento das análises deste presente trabalho.

3.4 Difração de Raios-X

Para detecção de fases foram realizados ensaios de difração de raios-X em todas as amostras nitretadas e também em uma amostra em estado de fornecimento. Foi utilizado o equipamento Shimadzu XRD-6100, disponível na PUC-PR Campus Curitiba com radiação de Cobre ($\lambda=0,154184$ nm), corrente de 20 mA e tensão de 40kV. A taxa de varredura foi 2θ de 30° a 60° , com configuração Bragg-Brentano, velocidade de $1^\circ/\text{min}$ e ângulo de incidência de 10° .

Para as análises dos dados foi utilizado o software OriginPro 8 e as seguintes cartas de difração do "ICDD PDF-2 Release 2003": 00-023-0298 para a identificação da austenita, 01-089-4186 para a identificação da ferrita, 00-011-0065 para a identificação de nitretos de cromo e 00-026-1136 para identificação de óxidos de ferro.

3.5 Microdureza

A análise de microdureza vickers das amostras foi realizada com o equipamento Shimadzu disponível na UTFPR. A carga aplicada foi 0,025 N por quinze segundos, e em cada amostra foram realizadas cinco medições em pontos dispersos ao longo da peça. Os resultados de cada peça foram analisados tirando a média e o desvio padrão das medidas.

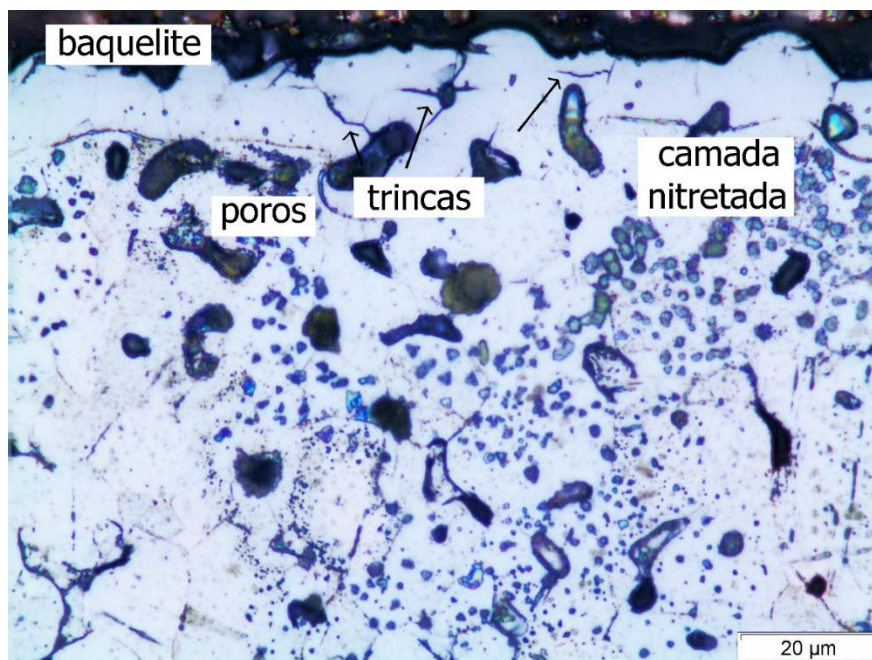
4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises metalográficas, difração de raios-X e microdureza realizadas após as nitreções apresentadas no capítulo 3.2.

4.1 Análise metalográfica

A análise do perfil das amostras nitretadas no microscópio óptico permitiu a visualização da camada formada e a presença de poros e trincas. As Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresenta a micrografia em corte transversal das amostras analisadas.

Figura 4.1 – Amostra nitretada por 8 horas com fluxo contínuo de nitrogênio

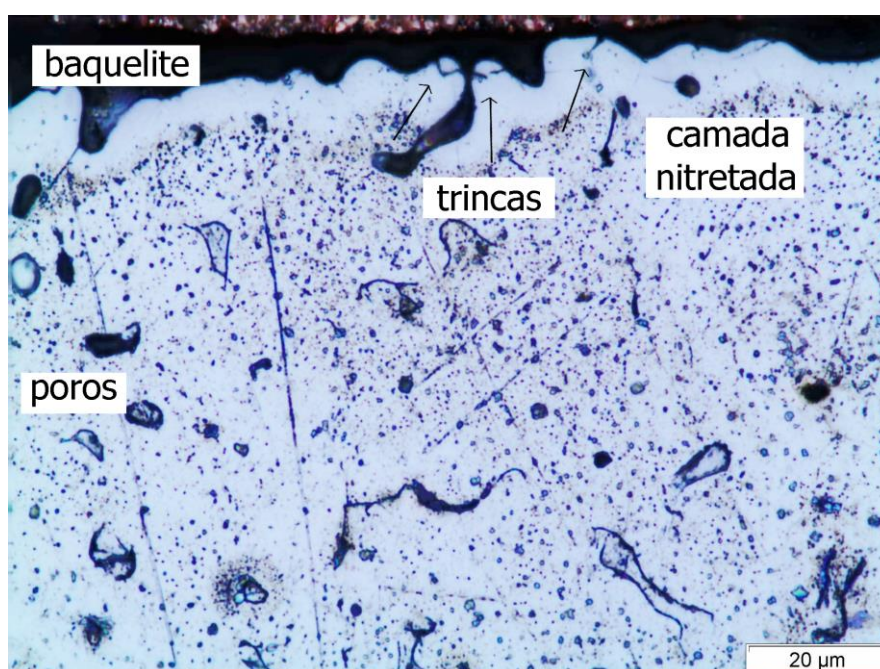


Fonte: Autoria própria

Na Figura 4.1 é apresentada a micrografia em corte longitudinal da amostra nitretada por 8 horas sob fluxo contínuo de nitrogênio. Após ataque com Marble verifica-se uma camada mais clara junto à superfície, constituída de austenita expandida. Sua coloração mais clara é um forte indicativo do aumento da resistência

à corrosão promovido pela nitretação à baixa temperatura (BACCI *et al*, 2001). No entanto, como destacado pelas setas, observa-se a formação de trincas na superfície, as quais são resultado do elevado nível de tensões residuais da camada nitretada (Mendes *et al*, 2014). Além do comprometimento da superfície, do ponto de vista mecânico, as trincas promovem acesso do meio corrosivo para o interior do material, acelerando o processo de corrosão devendo, portanto, ser evitadas.

Figura 4.2 – Amostra nitretada por 4 horas com fluxo contínuo de nitrogênio

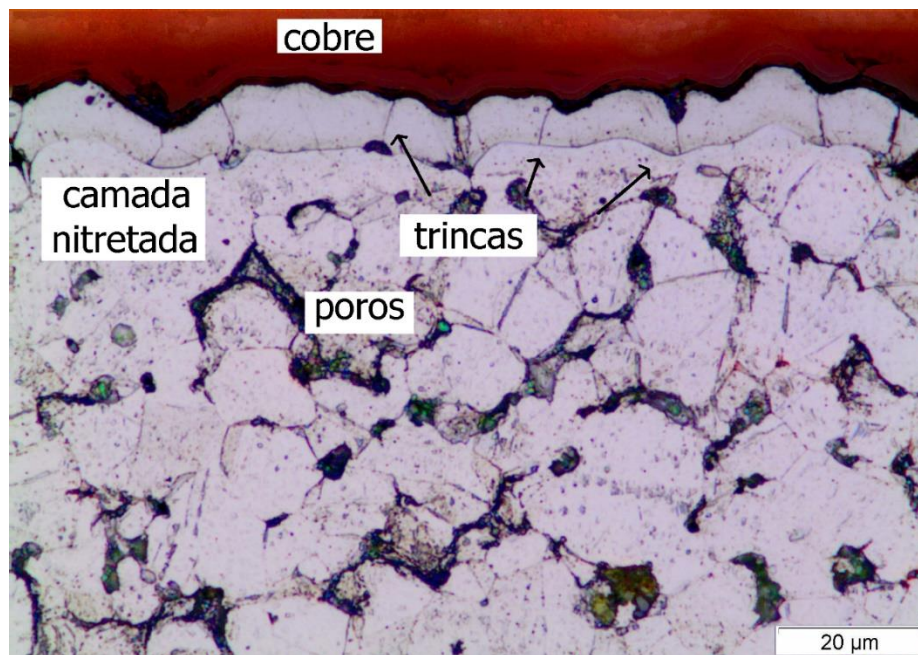


Fonte: Autoria própria

Na Figura 4.2 é apresentada a micrografia em corte longitudinal da amostra nitretada por 4 horas com fluxo contínuo de nitrogênio. Nesta amostra é possível perceber a formação da camada nitretada e também a formação de trincas, como na amostra anterior. Entretanto, após uma análise qualitativa é possível perceber que a ocorrência de trincas foi menor que na amostra de 8 horas. Isso pode estar relacionado ao nível de tensões residuais na camada, pois a exposição ao nitrogênio na nitretação de 4 horas é consideravelmente menor que na amostra de 8 horas. Estudos como o de Mendes et al (2014) mostram que para uma mesma temperatura tempos menores de nitretação tendem a formar camadas nitretada com um menor

nível de tensões residuais compressivas no material, o que está relacionado à propagação de trincas. Além disso, percebe-se que a propagação de trincas ocorre em locais próximos aos poros próprios do material sinterizado, isso faz sentido com o processo de difusão do nitrogênio no material e também com o mecanismo de formação de trincas (FALKOWSKA *et al.* 2018)

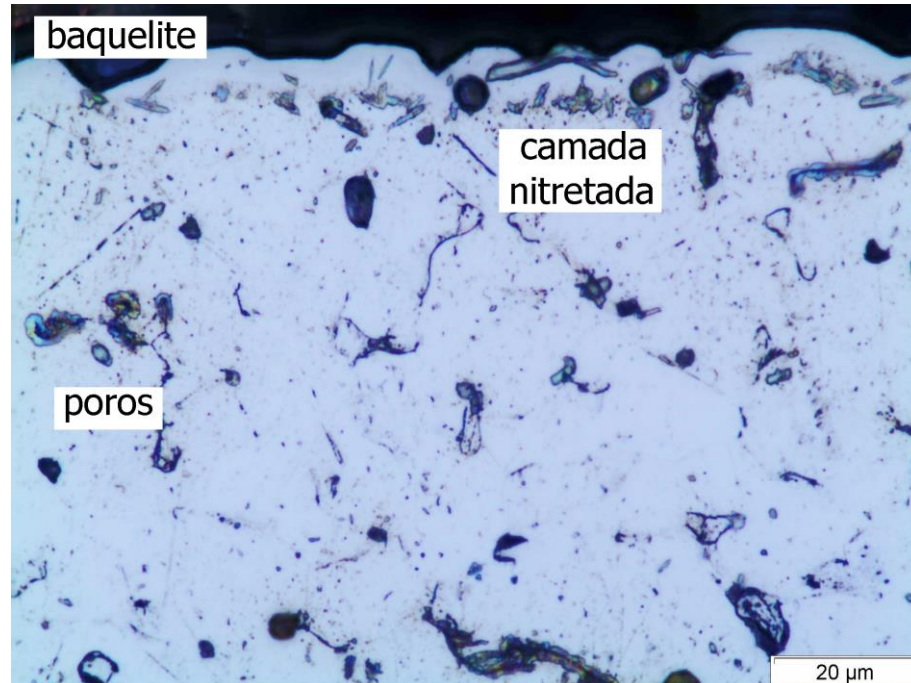
Figura 4.3 - Amostra nitretada por 8 horas com fluxo pulsado de nitrogênio



Fonte: Autoria própria

A Figura 4.3 apresenta a micrografia em corte longitudinal da amostra nitretada por 8 horas com fluxo pulsado de nitrogênio, sendo que nestes pulsos o nitrogênio ficou ligado por 2 minutos e desligado por 18 minutos. Observando a camada formada após a nitretação, é possível perceber que houve uma redução na ocorrência de trincas em comparação à amostra nitretada com fluxo contínuo, o que conforme citado anteriormente é resultado do menor tempo de exposição ao nitrogênio e, conseqüentemente, menor nível de tensões residuais na camada. Segundo Sphair (2017) na nitretação com fluxo pulsado de nitrogênio é possível controlar não apenas a espessura da camada, mas também a dureza, o nível de expansão e tensões residuais .

Figura 4.4 - Amostra nitretada por 4 horas com fluxo pulsado de nitrogênio



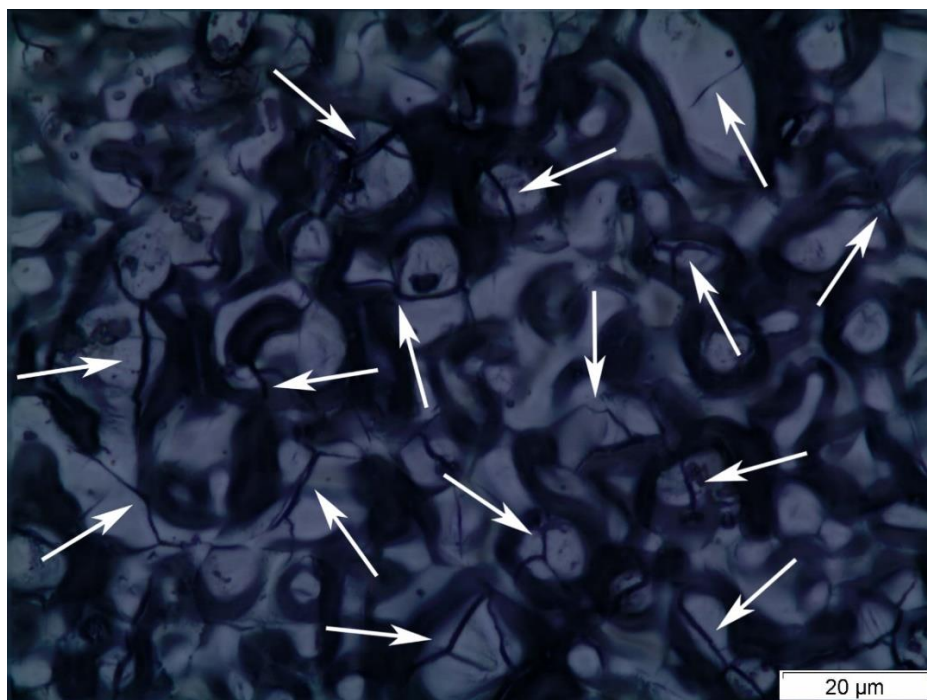
Fonte: Autoria própria

Na Figura 4.4 é apresentada a micrografia em corte longitudinal da amostra nitretada por 4 horas com fluxo pulsado de nitrogênio, pulso este também composto por 2 minutos de nitrogênio ligado e 18 minutos desligado. Como nas outras amostras, são visíveis os poros do material provenientes do processo de sinterização e também a camada nitretada, visível após ataque com o reagente Marble. Entretanto, diferentemente da amostra nitretada por 4 horas com fluxo contínuo, nesta amostra não foram visíveis trincas na camada nitretada. Este resultado é uma forte evidência da influência da exposição ao nitrogênio nos níveis de tensão residual do material nitretado e da influência dos pulsos de nitrogênio na formação da camada, demonstrando assim um possível controle do potencial de nitrogênio e consequente redução e/ou eliminação de trincas provenientes da nitretação.

Para uma melhor avaliação das camadas nitretadas foram realizadas também análises de topo nas amostras. Para essas amostras não houve a preparação metalográfica com os procedimentos de corte, embutimento, lixamento, polimento e

ataque, como nas análises em corte transversal, sendo assim a microscopia foi realizada diretamente no material após a nitretação. As Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 a seguir apresentam a microscopia de topo das amostras nitretadas com 8 e 4 horas com fluxo contínuo, e 8 e 4 horas com fluxo pulsado.

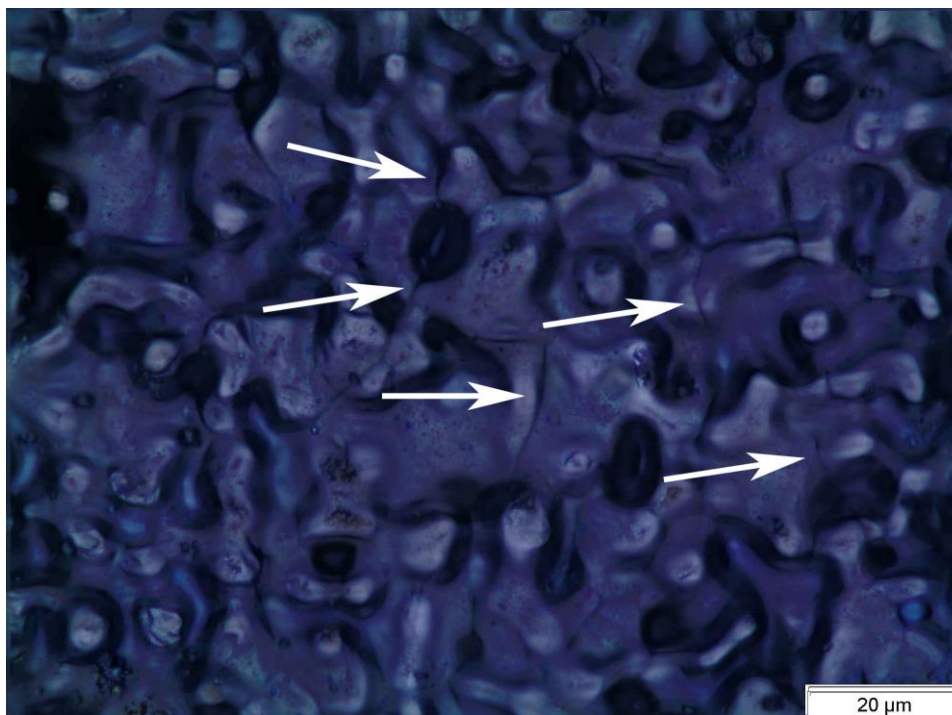
Figura 4.5 - Amostra nitretada por 8 horas com fluxo contínuo de nitrogênio – Vista de topo da camada nitretada – Flechas indicam trincas na superfície do material



Fonte: Autoria própria

A Figura 4.5 apresenta a microscopia de topo da amostra nitretada por 8 horas com fluxo contínuo de nitrogênio, e assim como na Figura 4.1 são visíveis os poros e trincas na superfície do material, indicadas com as setas na imagem. Apesar de não avaliar em profundidade a camada formada no material, esta vista auxilia uma visão geral da camada nitretada. Verifica-se que a formação de trincas se estende por grande parte da superfície, podendo promover acesso de meios corrosivos para o interior do material e acelerar o processo de corrosão, conforme citado anteriormente.

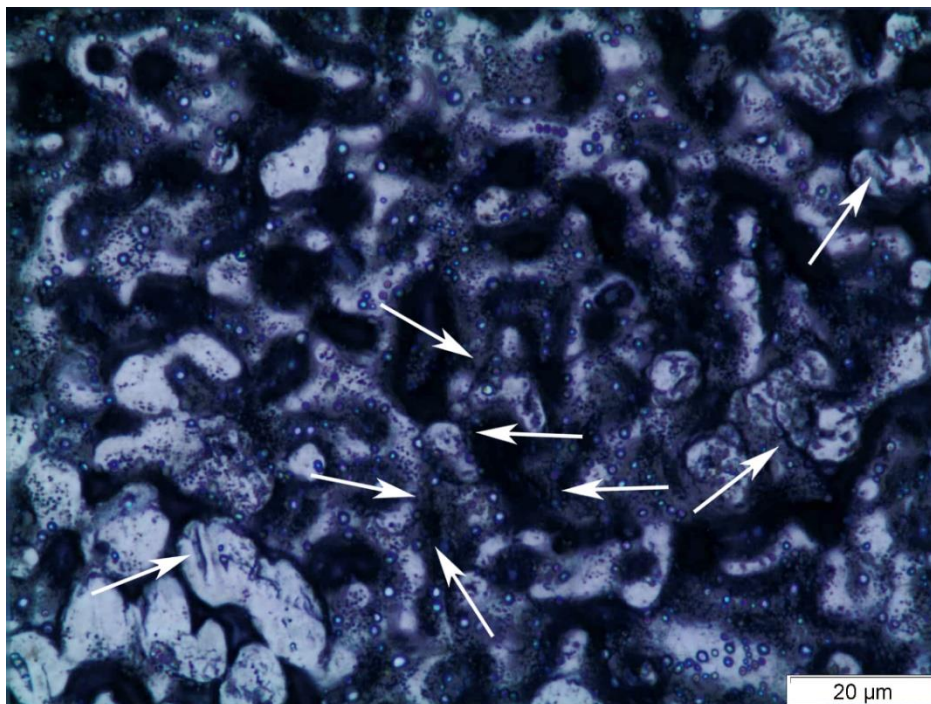
Figura 4.6 – Amostra nitretada por 4 horas com fluxo contínuo de nitrogênio – Vista de topo da camada nitretada – Flechas indicam trincas na superfície do material



Fonte: Autoria própria

A Figura 4.6 apresenta a microscopia de topo da amostra nitretada por 4 horas com fluxo contínuo de nitrogênio, e nesta imagem também são visíveis as trincas na superfície, indicadas pelas setas na imagem. Segundo mecanismos propostos de propagação de trincas (STINVILLE *et al*, 2009), poros são concentradores de tensão e propiciam a propagação em suas adjacências. Isso é visível na Figura 4.6, com propagação nos contornos dos poros, conforme indicado pelas setas. Mais uma vez é observável a redução da ocorrência de trincas em comparação com a amostra nitretada por 8 horas, o que é esperado conforme já citado anteriormente.

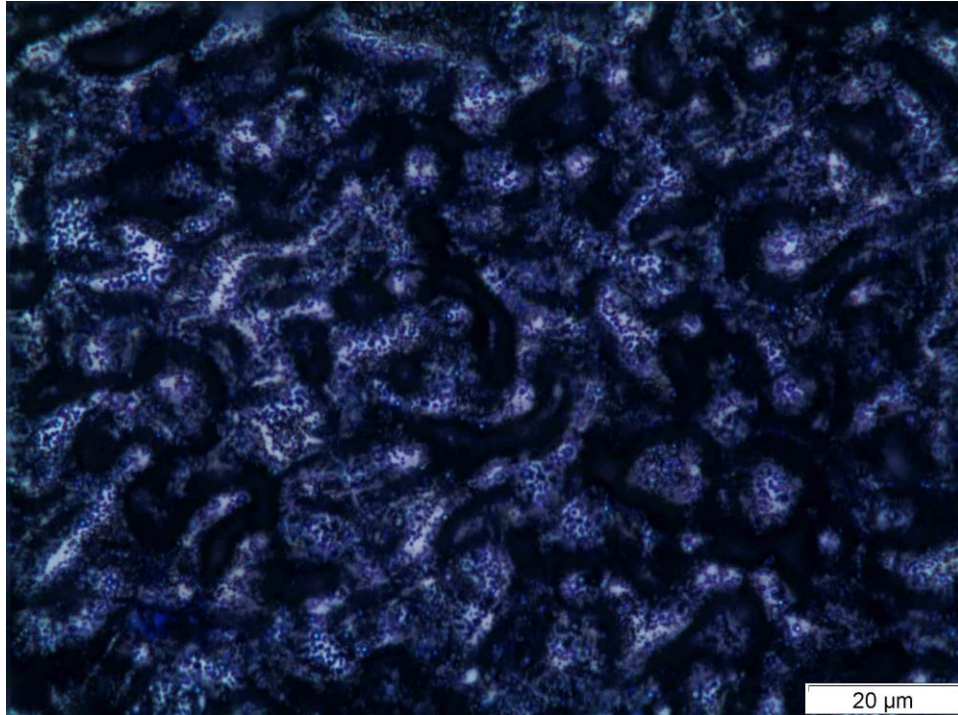
Figura 4.7 - Amostra nitretada por 8 horas com fluxo pulsado de nitrogênio – Vista de topo da camada nitretada – Flechas indicam trincas na superfície do material



Fonte: Autoria própria

A Figura 4.7 apresenta a microscopia de topo da amostra nitretada por 8 horas com fluxo pulsado de nitrogênio, com indicação para as trincas que ocorreram no material, nesta imagem é visível a redução das trincas em comparação com a amostra nitretada com fluxo contínuo, o que como comentado anteriormente, pode ser explicado pela redução de concentração de nitrogênio na camada nitretada e sua consequente redução de tensões residuais compressivas.

Figura 4.8 - Amostra nitretada por 4 horas com fluxo pulsado de nitrogênio – Vista de topo da camada nitretada



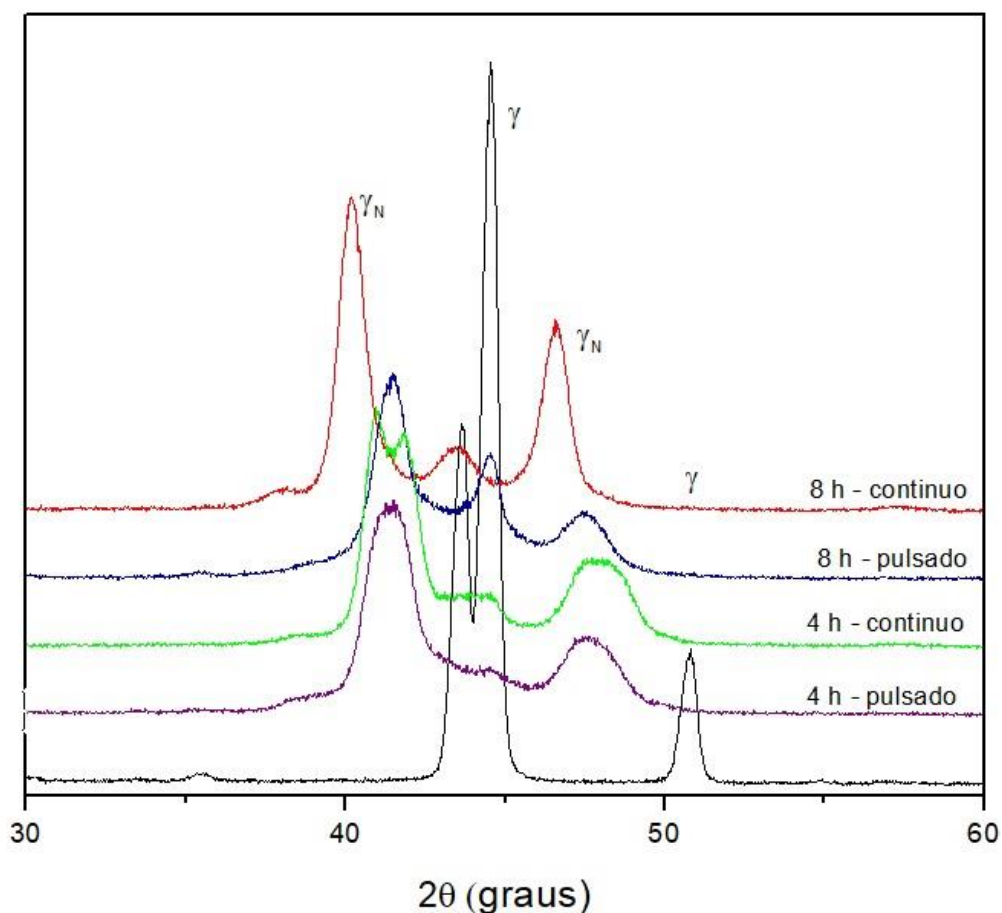
Fonte: Autoria própria

A Figura 4.8 apresenta a microscopia de topo da amostra nitretada por 4 horas com fluxo pulsado de nitrogênio, em que são visíveis poros próprios do material sinterizado e não são encontradas trincas, o que pode demonstrar a possibilidade de se utilizar o fluxo pulsado de nitrogênio para controle das tensões residuais e incidência de trincas na camada, conforme avaliado na Figura 4.4.

4.2 Difração de raios-X

Foram realizadas difrações de raios-X para identificação das fases presentes no material em estado de fornecimento e após as nitretações. Os difratogramas estão apresentados na Figura 4.9 e serão discutidos na sequência.

Figura 4.9 - Difração de raios-X das amostras nitretadas e em estado de fornecimento



Fonte: Autoria própria

A Figura 4.9 apresenta as difrações de raios-X para a faixa de 2θ de 30° a 60° com ângulo de incidência de 10° da amostra em estado de fornecimento e também das amostras nitretadas por 8 horas e 4 horas com fluxo contínuo e pulsado de nitrogênio. Analisando a posição dos picos presentes no difratograma da amostra em estado de fornecimento, é possível identificar a presença de austenita, característica

do aço inoxidável 316L, nos picos em $44,59^\circ$ e $50,82^\circ$, localizações estas que estão de acordo com resultados de Mendes *et al* (2014). Além disso, é observado um pico em $43,63^\circ$, que de acordo com cartas de difração e estudos de Costa e Monteiro (2016), podem indicar óxido de ferro, óxido de cromo ou ferrita resultante do processo de sinterização. Um estudo mais aprofundado da composição química desse material e do processo de sinterização se faz necessário para melhor esclarecer a presença desse pico no difratograma da amostra em estado de fornecimento.

A formação da fase de austenita expandida (γ_N) pode ser identificada em difratogramas observando-se um deslocamento dos picos de austenita para a esquerda e também um alargamento dos picos em relação ao material em estado de fornecimento, o que pode ser resultado da deformação do reticulado cristalino durante a difusão de nitrogênio na nitretação, além da presença de tensões residuais, defeitos cristalinos na camada e gradientes de concentração de nitrogênio (BORGIOLO, F. *et al*, 2006)

No difratograma de todas as amostras nitretadas percebe-se a formação da austenita expandida, visível pelo deslocamento dos picos para a esquerda, indicando a alteração de fase ocorrida durante a nitretação, conforme referências apresentadas anteriormente. Os picos em angulações entre os picos de austenita expandida podem indicar ainda a presença de austenita do material em estado de fornecimento, não tendo sido completamente alterada para a fase S.

Além disso, é perceptível que a amostra nitretada por 8 horas com fluxo contínuo de nitrogênio apresentou o pico de maior intensidade entre as demais, o que é razoável visto que esta foi a amostra que teve maior tempo de exposição ao nitrogênio. Nesta amostra também pode ter havido a formação de nitretos cromo, conforme cartas de difração. A formação de nitretos de cromo não é desejável em aços inoxidáveis pois diminui consideravelmente a resistência a corrosão da peça (CARDOSO *et al*, 2016), e portanto deve ser evitada. Apesar da baixa temperatura de nitretação (410°C), a presença de nitretos após a nitretação pode ser resultado da eventual decomposição de austenita expandida, devido a nitretação ter acontecido por um tempo elevado (MANOVA D. *et al*, 2013).

4.3 Microdureza

A dureza vickers das amostras foi analisada utilizando técnica de microdureza, e foram feitos cinco testes de dureza em cada uma das amostras, e então calculas as médias e desvios padrão. Os resultados das medições estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Microdureza vickers das amostras

Amostra	Dureza (HV0.025)	Média (HV0.025)	Desvio padrão
A1 - 8h Contínuo	1026	973	57
	870		
	1002		
	1016		
	955		
A2 - 8h Pulsado	782	698	78
	656		
	625		
	803		
	624		
A3 - 4h Contínuo	639	621	93
	527		
	538		
	788		
	614		
A4 - 4h Pulsado	706	593	72
	479		
	593		
	604		
	587		

Fonte: Autoria própria

Percebe-se que a dureza das amostras pulsadas apresentaram valores menores em comparação com as amostras contínuas. A amostra A1 apresentou um valor de dureza 1.39 vezes maior em relação à amostra A2, e a dureza da amostra A3 é 1,05 vezes maior que a amostra A4. Apesar da redução da dureza nas amostras pulsadas, essa variação se torna pequena quando comparada à redução do tempo de nitrogênio ligado durante a nitretação, que foi de 10%.

5 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados pode-se avaliar a influência dos pulsos de nitrogênio em nitreções de 4 horas e 8 horas de aço inoxidável austenítico sinterizado 316L. Pode-se concluir que:

- Todas as condições de processamento produziram camadas superficiais de austenita expandida e que nitreções com tempos maiores de tratamento ocasionam picos com intensidades maiores dessa fase nas difrações de raios-x, o que podem indicar maiores espessuras de austenita expandida.
- As amostras nitretadas com fluxo pulsado de nitrogênio apresentaram uma ocorrência menor de trincas quando comparadas com amostras nitretadas com fluxo contínuo, sendo evidenciada pela redução das trincas nas amostras de 8 horas nitretadas com fluxo pulsado 02/18, e pela eliminação das amostras de 4 horas com fluxo 02/18.
- A dureza das amostras nitretadas com fluxo contínuo apresentaram resultados condizentes com estudos anteriores, em que as amostras de 4 horas tiveram uma dureza menor em relação à amostra de 8 horas. As amostras de fluxo pulsado apresentaram durezas menores em relação ao fluxo contínuo, porém com reduções pequenas quando comparadas à redução do tempo de exposição ao nitrogênio durante a nitreção. Isso pode indicar a redução no potencial de nitrogênio na camada e consequente redução nas tensões residuais compressivas provenientes da formação da austenita expandida.

Sendo assim, a utilização dos fluxos pulsados de nitrogênio podem ser uma ferramenta interessante de controle de concentração de nitrogênio e de tensões residuais compressivas provenientes da expansão da austenita durante a nitreção, podem ser um mecanismo importante de eliminação de trincas.

Como sugestão para trabalhos futuros, cabe investigar a influência de outras composições de pulsos de nitrogênio ligado e desligado, assim como a variação de temperatura de nitreção. Além disso, poderiam ser realizadas análises de MEV e MEV com WDS para avaliação dos teores de nitrogênio para uma melhor compreensão dos mecanismos de propagação de trincas e de concentradores de tensão e sua relação com a dureza e trincas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BACCI T., BORGIOLI F., GALVANETTO E., PRADELLI G. Glow-discharge nitriding of sintered stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, n. 2-3, p. 251-256, 2001.

BORGIOLI F., FOSSATI A., GALVANETTO E., BACCI T., PRADELLI G. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18-19, p. 5505-5513, 2006.

BORGIOLI F., GALVANETTO E., BACCI T. AND PRADELLI G. Influence of the treatment atmosphere on the characteristics of glow discharge treated sintered stainless steels. **Surface and Coatings Technology**; p. 149:192-197, 2002.

CARBÓ, H. M.. **Aços inoxidáveis: aplicações e especificações. Arcelor Mittal.** [S.l.], p. 29. 200

CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. **Low Temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels - An Introduction.** cap. 5. ed., 2016.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó: Técnicas e Produtos.** 3ª. ed. São Paulo: ABM, 1992

DA COSTA S. A. N., MONTEIRO, W. A. **Caracterização microestrutural e mecânica do aço inoxidável 316l obtido pelo processo de pós metálicos por injeção.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, 2016.

CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 267-277, 2000.

DE SOUZA, S. D., OLZON-DIONYSIO, M., MIOLA, E. J., & PAIVA-SANTOS, C. O. Plasma nitriding of sintered AISI 316L at several temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 184, n. 2-3, p. 176-181, 2004.

FALKOWSKA, A.; SEWERYN, A.; TOMCZYK, A. Fatigue life and strength of 316L sintered steel of varying porosity. **International Journal of Fatigue**, v. 111, p. 161-176, 2018.

GONTIJO, L. C., MACHADO, R., MIOLA, E. J., CASTELETTI, L. C., ALCÂNTARA, N. G., & NASCENTE, P. A. P. Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 431, n. 1-2, p. 315-321, 2006.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, n. 4-6, p. 39-104, 2009

MALISKA, A. M. **Influência De Elementos De Liga E Do Oxigênio No Processo De Nitretação Por Plasma Em Aços Sinterizados**. Florianópolis: 1985. Tese de Doutorado.

MANOVA, D., GÜNTHER, C., BERGMANN, A., MÄNDL, S., NEUMANN, H., & RAUSCHENBACH, B. Influence of temperature on layer growth as measured by in situ XRD observation of nitriding of austenitic stainless steel. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 307, p. 310-314, 2013.

MENDES, A. F., SCHEUER, C. J., JOANIDIS, I. L., CARDOSO, R. P., MAFRA, M., KLEIN, A. N., & BRUNATTO, S. F. Low-Temperature Plasma Nitriding of Sintered PIM 316L Austenitic Stainless Steel. **Materials Research**, v. 17, p. 100-108, 2014.

METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION. **State of the PM Industry in North America—2017**, 2017. Disponível em: <https://www.mpif.org/MarketPM/state-of-pm-industry.asp>

SCHEUER C.J., CARDOSO R.P., MAFRA M. AND BRUNATTO S.F. AISI 420 martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics. **Surface and Coating Technology**; p. 214:30-37, 2013.

SPHAIR, A. C. **Nitreção Por Plasma De Aço Inoxidável Austenítico Com Fluxo Pulsado De Nitrogênio**. Curitiba: [s.n.], 2017. Dissertação de Mestrado.

STINVILLE, J. C., VILLECHAISE, P., TEMPLIER, C., RIVIERE, J. P., & DROUET, M. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 12-13, p. 1947-1951, 2010.

TOSIC MM., TERSIC I. AND GLIGORIJEVIC R. Plasma nitriding of powder metal steel. **Vacuum**; p. 40(1):131-134, 1990.

VIANNA, SPHAIR, BRUNETTI, REIS, MAFRA & BERNARDELLI. **Nitreção a plasma do aço inoxidável 316l com fluxo pulsado de nitrogênio**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – sob submissão, 2018

WILLIAMSON D.L., OZTURK O., WEI R. AND WILBUR PJ. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**; p. 65, 1994.