

**Ministério da Educação
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGEM**

**NITRETAÇÃO A PLASMA
DO AÇO ABNT 316L
EM BAIXAS TEMPERATURAS**

Mario Wolfart Júnior

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE DOUTOR EM ENGENHARIA**

**Ministério da Educação
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGEM**

**NITRETAÇÃO A PLASMA
DO AÇO ABNT 316L
EM BAIXAS TEMPERATURAS**

Trabalho realizado no departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre 2002.

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de doutor em Engenharia, Área de Concentração: Ciências dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Co-orientador: Prof. Dr. Augusto Oscar Kunrath Neto

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Carlos Pereira, COPPE/UFRJ

Prof. Dr. Marco Tier, URI

Prof^a. Dr^a. Cristiane Javorsky UFSM

Prof. Dr. Vilson Batista, DEMEC/UFRGS

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador PPGEM/UFRGS

Porto Alegre 2002

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à CAPES pelo suporte financeiro recebido durante os 4 anos de doutorado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker.

Pelos conselhos e apoio durante a elaboração desta tese de doutorado.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Augusto Oscar Kunrath Neto, pela dedicação, compreensão e ajuda.

Ao apoio recebido de todo pessoal do LAMEF, especialmente aos colegas do GES.

Gostaria de agradecer também aos meus pais pelo suporte financeiro e apoio durante toda minha vida.

Agradeço ao amor da minha vida meu filho Caio Henrique o qual muito me inspirou.

Mario Wolfart Júnior

RESUMO	1
ABSTRACTRAC	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	5
2.1.1 <i>Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis</i>	7
2.1.2 <i>Classificação dos Aços Inoxidáveis</i>	10
2.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	13
2.3 MECANISMOS DE CORROSÃO	17
2.4 EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	18
2.5 NITRETAÇÃO A PLASMA	19
2.6 NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL	23
2.6.1 <i>Nitretação a Plasma a Baixa Temperatura em Aços Inoxidáveis Austeníticos</i>	25
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.1 MATERIAL ESTUDADO	27
3.2 AMOSTRAS UTILIZADAS	27
3.3 EQUIPAMENTO DE NITRETAÇÃO IÔNICA	28
3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA NITRETAÇÃO	29
3.5 PARÂMETROS DO PROCESSO	30
3.6 TÉCNICAS DE ANÁLISE	31
3.6.1 <i>Caracterização Microestrutural</i>	31
3.6.2 <i>Perfil de Composição Química da Camada Nitretada</i>	31
3.6.3 <i>Determinação das Fases</i>	32
3.6.4 <i>Análise em Microscópio Eletrônico de Transmissão</i>	32
3.6.5 <i>Nitretação em Navalhas e Facas de Corte</i>	32
3.6.6 <i>Microdureza</i>	34
3.6.7 <i>Nanoindentação</i>	35
3.6.8 <i>Ensaio de Corrosão</i>	35
3.6.9 <i>Rugosidade</i>	36
4 RESULTADOS	37
4.1 MICROESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA	37
4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	52
4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO	62
5 DISCUSSÕES	69
6 CONCLUSÕES	86
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Famílias dos aços inoxidáveis com as respectivas nomenclaturas segundo AISI ⁽¹⁾	06
Figura 2.2.- Diagrama de equilíbrio ferro – cromo ⁽¹⁾	08
Figura 2.3.- Diagrama de equilíbrio ferro – níquel ⁽¹⁾	09
Figura 2.4 - Diagrama de Schaeffler ⁽¹⁾	10
Figura 2.5 - Figura representativa do equipamento utilizado na nitretação iônica	21
Figura 3.1 - Nitretador a plasma (18 litros) utilizado para o tratamento das amostras	28
Figura 3.2 - Nitretador a plasma (200 litros) utilizado para nitretar as ferramentas	29
Figura 3.3 – Navalha de corte da extrusora	33
Figura 3.4 – Navalha de corte da extrusora sendo nitretada	33
Figura 3.5 - Facas móveis nitretadas a plasma	34
Figura 4.1 - Gráfico de espessura das camadas nitretadas X tempo para diferentes temperaturas com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	38
Figura 4.2 - Gráfico de espessura das camadas nitretadas X temperatura para diferentes tempos com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	38
Figura 4.3- Gráfico de espessura das camadas nitretadas para diferentes temperaturas com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	39
Figura 4.4- Gráfico de espessura das camadas nitretadas para diferentes tempos com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	39
Figura 4.5 - Micrografias das camadas nitretadas para a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95% H ₂ (a) e com a mistura gasosa 76%N ₂ e 24% H ₂ , (b), nitretadas durante 3 horas	40
Figura 4.6 - Micrografias das camadas nitretadas para a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95% H ₂ (a) e com a mistura gasosa 76%N ₂ e 24% H ₂ , (b), nitretadas durante 4 horas	41
Figura 4.7 - Micrografias das camadas nitretadas para a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95% H ₂ (a) e com a mistura gasosa 76%N ₂ e 24% H ₂ , (b), nitretadas durante 5 horas	42
Figura 4.9 – Difractogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 350 °C com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	44
Figura 4.10 – Difractogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 375°C com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂ .	44
Figura 4.11 – Difractogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 400°C com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	45
Figura 4.12 – Difractogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas a 350, 375 e 400°C durante 5 horas com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	45
Figura 4.13 – Difractogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 350°C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	46
Figura 4.14 – Difractogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 375°C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	46
Figura 4.15 – Difractogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 400°C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	47

Figura 4.16 – Difractogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas a 350, 375 e 400°C durante 5 horas com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	47
Figura 4.17 – Curvas da concentração de nitrogênio versus profundidade para as amostras nitretadas nas temperaturas de 350, 375 e 400°C por 5 horas, com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	48
Figura 4.18 – Curvas da concentração de nitrogênio versus profundidade para as amostras nitretadas a 350, 375 e 400°C por 5 horas com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	49
Figura 4.19 - Curvas de concentração de nitrogênio e carbono versus profundidade para a amostra nitretada durante 5 horas, a 400°C, com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	50
Figura 4.20 – Curva de concentração de carbono e nitrogênio para a amostra nitretada durante 5 horas, a 400°C, com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	50
Figura 4.21 –Matriz austenítica da amostra não nitretada. (x50K)	51
Figura 4.22 - Aspecto micrográfico das maclas de deformação e das discordâncias. Imagem obtida em campo claro da amostra nitretada com aumento de x50K	51
Figura 4.23 - Gráfico de microdureza superficial versus tempo de processo para diversas temperaturas de nitretação para mistura gasosa 5%N ₂ e 95%H ₂	53
Figura 4.24 - Gráfico de microdureza superficial versus tempo de processo para diversas temperaturas de nitretação para mistura gasosa 76%N ₂ e 24%H ₂	53
Figura 4.25 - Gráfico de microdureza superficial versus temperatura de processo para diversas temperaturas de nitretação para mistura gasosa 5%N ₂ e 95%H ₂	54
Figura 4.26 - Gráfico de microdureza superficial versus temperatura de processo para diversas temperaturas de nitretação para mistura gasosa 76%N ₂ e 24%H ₂	54
Figura 4.27 - Carga versus deslocamento para amostras nitretadas durante 3 horas, a 350°C com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂ .	55
Figura 4.28 - Dureza versus profundidade para amostras nitretadas durante 3 horas a 350°C com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	55
Figura 4.29 - Carga versus deslocamento para amostras nitretadas durante 3 horas, a 350°C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	56
Figura 4.30 - Dureza versus profundidade para amostras nitretadas durante 3 horas, a 350°C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	56
Figura 4.31 – Amostra nitretada durante 10 horas, a 400°C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	59
Figura 4.32 – Difractograma de raio-x para amostra não nitretada e para a amostra nitretada por 10 horas, a 400°C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24% H ₂	59
Figura 4.33 – Faca móvel nitretada durante 10 horas, a 400°C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	60
Figura 4.33 – Gume de corte da faca móvel não nitretada. Aumento: 2000X	60
Figura 4.34 – Corrosão por pites no gume de corte da faca móvel nitretada após 24 meses. Aumento: 3000X	61
Figura 4.35 - Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 para a amostra não nitretada e amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 350°C com a mistura gasosa de a) 5%N ₂ e 95%H ₂ b) 76%N ₂ - 24%H ₂	62
Figura 4.36 – Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 para a amostra não nitretada e amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 375°C com a mistura gasosa de a) 5%N ₂ e 95%H ₂ b) 76%N ₂ - 24%H ₂	63
Figura 4.37 – Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 para a amostra não nitretada e amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 400°C com a mistura gasosa de a) 5%N ₂ e 95%H ₂ b) 76%N ₂ - 24%H ₂	63

Figura 4.38 – Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 mostrando o potencial de pite da amostra não nitretada e das amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 350 ⁰ C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	64
Figura 4.39 – Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 mostrando o potencial de pite da amostra não nitretada e das amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 375 ⁰ C com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	64
Figura 4.40- Rugosidade superficial Ra (μm) das amostras nitretadas para diferentes tempos com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	66
Figura 4.41- Rugosidade superficial Ra (μm) das amostras nitretadas para diferentes temperaturas com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	66
Figura 4.42- Gráfico da rugosidade superficial Ra (μm) versus tempo de nitretação para diferentes temperaturas para a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	67
Figura 4.43- Gráfico da rugosidade superficial Ra (μm) versus temperatura de nitretação para diferentes tempos para a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	67
Figura 5.1 – Representação esquemática do percentual de nitrogênio versus profundidade	72
Figura 5.2 - Variação da espessura de camada nitretada medidos via GDOS para a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂ e 76%N ₂ e 24%H ₂ das as amostras nitretadas durante 5 horas e a variação da espessura calculada para os valores de E e D ₀ da literatura ^(43, 65) em função da temperatura e profundidade da camada	75
Figura 5.3 - Variação da espessura de camada nitretada medida via GDOS em função da temperatura para a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂ e de 76%N ₂ e 24%H ₂ e a variação da espessura calculada para os valores de E e D ₀ compilados dos dados experimentais para um tempo de nitretação de 5 horas	76
Figura 5.4 – Recuperação elástica da amostra não nitretada e da amostra nitretada a 400 ⁰ C durante 3 horas com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Comparação da análise química (% peso) especificada pela norma ABNT	27
Tabela 3.2 – Nitretações realizadas com a mistura gasosa 5%N ₂ e 95%H ₂	30
Tabela 3.3 – Nitretações realizadas com a mistura gasosa 76%N ₂ e 24%H ₂	30
Tabela 4.1 – Microdureza superficial das amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95% H ₂ e com 76%N ₂ e 24% H ₂	37
Tabela 4.2 - Espessura das camadas nitretadas com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂ e 76%N ₂ e 24%H ₂	52
Tabela 4.3 - Média dos valores de nanodureza após as nitretações com a mistura gasosa de 5% N ₂ e 95% H ₂ e 76% N ₂ e 24% H ₂	57
Tabela 4.4 - Valores dos módulos de elasticidade das amostra nitretadas com a mistura gasosa de 5% N ₂ e 95% H ₂ e 76% N ₂ e 24% H ₂	57
Tabela 4.5 – Relação do módulo de elasticidade pela dureza (E/H)	58
Tabela 4.6 – Desempenho das navalhas	61
Tabela 4.7 – Rugosidade superficial Ra (µm) das amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂	65
Tabela 4.8 – Rugosidade superficial Ra (µm) das amostras nitretadas com a mistura gasosa de 24%N ₂ e 76%H ₂	65
Tabela 5.1. – Profundidade de camada para as amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5%N ₂ e 95%H ₂ durante 5 horas	73
Tabela 5.2 - Profundidade de camada para as amostras nitretadas com a mistura gasosa de 76%N ₂ e 24%H ₂ durante 5 horas	73
Tabela 5.3 – Coeficientes de difusão calculados	74
Tabela 5.4 – Valores de microdureza superficial em função da espessura da camada nitretada (medidas ao microscópio eletrônico de varredura) e da profundidade da indentação ⁽⁷⁸⁾ em função da temperatura e tempo de nitretação para mistura gasosa de 5% N ₂ e 95% H ₂ (d = diagonal maior)	78
Tabela 5.5 – Valores de microdureza superficial em função da espessura da camada nitretada (medidas ao microscópio eletrônico de varredura) e da profundidade da indentação ⁽⁷⁸⁾ em função da temperatura e tempo de nitretação para mistura gasosa de 76% N ₂ e 24% H ₂ (d = diagonal maior)	78

RESUMO

A nitretação dos aços inoxidáveis austeníticos apresenta grande interesse tecnológico, pois tanto em processos convencionais tais como as nitretações a gás e em banho de sais como em processos a plasma, obtêm-se um aumento significativo de sua dureza superficial e resistência ao desgaste. No entanto, devido as altas temperaturas utilizadas nos processos convencionais, observa-se uma extensa formação de precipitados de nitretos de cromo, com conseqüente redução de resistência à corrosão do material.

A proposta deste trabalho é utilizar a tecnologia de plasma para nitretar um aço inoxidável austenítico neste caso o ABNT 316 L a temperaturas relativamente baixas a fim de evitar precipitação de nitretos). As temperaturas utilizadas foram de 350, 375 e 400 °C, variando-se o tempo de nitretação de 3, 4 e 5 horas com duas misturas gasosas (76%N₂ e 24%H₂ e 5%H₂ e 95%N₂). As amostras foram analisadas através da microdureza superficial (método convencional e nanodureza), caracterização microestrutural por microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão, medida da profundidade de camadas formadas (MEV), rugosidade, determinação das fases presentes (Raios - X), nanodureza, perfil da composição química (GDOS) e resistência à corrosão (névoa salina e curvas de polarização).

As amostras nitretadas nestas temperaturas e tempos produziram camadas de 1,9 a 5,5 µm medidas via GDOS e durezas que vão de 330HK a 987HK não observando-se a precipitação de nitretos de cromo, mas sim a formação de uma estrutura supersaturada de nitrogênio intersticial, chamada de “fase S” identificada por difração de Raios - X. As camadas nitretadas apresentaram um gradiente de nitrogênio que diminui, indicando um gradiente junto as características microestruturais, níveis de tensões residuais favoráveis para uma boa adesão, com a formação de uma camada com menor fragilidade. Esta fase “S”, além de produzir altas durezas superficiais, aumentou a resistência à corrosão do aço. Testes em campo com navalhas de corte e facas móveis tiveram um aumento de vida útil de 100% e 217%.

ABSTRACT

Nitriding of austenitic stainless steels is technologically interesting because, independently of the method used (gas, salt bath or plasma nitriding), there is a significant increase in the material surface hardness. However, due to the high temperatures employed in gas and salt bath processes, extensive formation of chromium nitride precipitates is observed, which leads to a deterioration of the corrosion resistance of the material.

In this work, plasma nitriding was used to heat treat ABNT 316L stainless steel at relatively low temperatures, aiming to avoid nitride precipitation. Temperatures of 350, 375 e 400°C were employed to nitride samples for 3, 4 and 5 hours using two different gas mixtures: 76%N₂-24%H₂ and 5%N₂-95%H₂. The characterization techniques used included: microhardness, nanohardness, optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy, X ray diffraction (XRD), glow discharge optical spectroscopy, surface roughness measurements and corrosion resistance tests.

The samples produced in the experiments presented nitrided layers between 1.9 and 5.5 µm with surface hardness varying from 330 to 987HK. XRD patterns of the samples showed the formation of the “S” phase, but no precipitates of chromium nitride were detected. However, the presence of nanoprecipitates was not discarded. Results from the corrosion tests indicate that plasma nitriding may be used without prejudice to the corrosion resistance of the material and some conditions can even improve it.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são de extrema importância nos dias atuais, pois são amplamente utilizados em equipamentos para processos químicos, na indústria farmacêutica, indústria de alimentos, têxtil, petróleo, celulose, em componentes expostos a condições ambientais adversas e em baixas temperaturas. Por sua biocompatibilidade, também são empregados em próteses ortopédicas.^(1,2)

Dentre os aços inoxidáveis, o de classificação ABNT 316 L é um dos que se destaca por possuir um teor reduzido de carbono, e essa diminuição no teor tem por objetivo minimizar o efeito da sensitização (precipitação de carbonetos de cromo nos contornos dos grãos) quando exposto a temperaturas entre 425 e 870⁰C. Este aço possui, ainda, uma adição de molibdênio de 2 a 3% em peso, percentual suficiente para aumentar a resistência à corrosão por “pites” em soluções a base de cloro, fósforo, ácido acético e sulfúrico⁽¹⁾.

Entretanto, os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma baixa dureza e um pobre comportamento tribológico⁽³⁾, características estas que têm reduzido a sua utilização em aplicações de engenharia que exigem resistência ao desgaste. Por este motivo tem-se estudado várias alternativas com o intuito de modificar as propriedades superficiais destes aços melhorando, desta forma, as propriedades tribológicas, sem comprometer no entanto, a resistência à corrosão.

Um dos processos mais estudados é a nitretação. A nitretação em aços inoxidáveis austeníticos por processos a gás, em banho de sais e a plasma, têm promovido um aumento significativo de dureza superficial e resistência ao desgaste. No entanto, as nitretações convencionais normalmente promovem a precipitação de nitretos de cromo, que ocorrem em elevadas temperaturas, os quais reduzem drasticamente a resistência à corrosão dos mesmos. Este fenômeno está associado a alta temperatura do processo, que leva a um empobrecimento do cromo nas regiões adjacentes aos precipitados, acarretando a perda da característica de inoxidabilidade.

Alternativamente, o processo de nitretação a plasma em temperaturas relativamente baixas (menor que 400⁰C) estudado inicialmente por Zhang e Bell⁽⁴⁾ em meados de 1980, produz camadas duras de dezenas de micrômetros de espessura em aços inoxidáveis austeníticos mantendo a boa resistência à corrosão. A fase resultante destas nitretações foi denominada de fase “S” ou austenita expandida, que é uma fase homogênea e detectada por difração de raios-X.

A fase “S” produzida a baixas temperaturas ainda não foi totalmente caracterizada. A sua natureza em aços inoxidáveis austeníticos é um tópico aberto a debates e pesquisas devido a complexidade e, por este motivo, existem dificuldades que envolvem a caracterização da superfície modificada.

O objetivo deste trabalho é investigar o processo de nitretação a plasma de maneira a estabelecer as condições limites de processo que permitam aumentar a dureza e resistência ao desgaste do aço ABNT 316L sem comprometer a resistência à corrosão. Uma análise do crescimento da camada (fase) “S” com a determinação dos coeficientes de difusão é apresentada.

A grande versatilidade do reator a plasma permitem a realização de nitretações em baixas temperaturas, evitando teoricamente a precipitação de nitretos de cromo e formando uma camada branca única, de espessura micrométrica e de elevada dureza.

O proposto para esta tese de doutorado, através dos equipamentos de nitretação a plasma, foi de produzir e caracterizar a microestrutura e a natureza da fase “S” no aço ABNT 316 L, empregando técnicas de análises como: microdureza, análise metalográfica, medição de camada nitretada via microscopia eletrônica de varredura, ensaios de rugosidade superficial, determinação de fases por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de transmissão, nanodureza, determinação do perfil da composição química e caracterização quanto a resistência à corrosão (névoa salina e curvas de polarização).

Em paralelo, com a caracterização e qualificação destas camadas, objetiva-se também selecionar parâmetros de nitretação a plasma adequados para formar camadas com boas características tribológicas e resistentes à corrosão para serem aplicadas diretamente na indústria petroquímica, alimentícia, farmacêutica entre outras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contém um teor mínimo de 11% em peso de cromo. O cromo e o ferro, em contato com o oxigênio, formam na superfície do aço uma camada passiva de óxido muito fina e aderente, que evita a degradação do aço por processos corrosivos ou oxidação ativa. O teor de carbono presente nestes aços varia de 0,015% a 1,2% em peso, de acordo com a aplicação do material. Elementos de liga como o níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio podem ser adicionados para induzir a formação de certas microestruturas e/ou garantir propriedades adequadas às solicitações mecânicas, temperaturas e meios agressivos específicos⁽¹⁾.

Os aços inoxidáveis oferecem, em geral, uma boa resistência à corrosão, biocompatibilidade, resistência a temperaturas (altas ou baixas), boa ductilidade e ótima aparência. Estas características propiciam a utilização dos aços inoxidáveis em diversas aplicações como: equipamentos de indústrias químicas, farmacêuticas, de alimentos, têxtil, de petróleo, celulose, criogênicas, decorativas e muitas outras^(1,2).

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco famílias, quatro delas são baseadas no tipo de microestrutura (ferrítica, martensítica, austenítica e dúplex (ferrítico + austenítico)) e a quinta família é baseada no tipo de tratamento térmico utilizado, o endurecimento por precipitação ou envelhecimento.

Para um melhor entendimento da classificação é apresentado um esquema na figura 2.1, que mostra as famílias dos aços inoxidáveis quanto a composição química e suas propriedades⁽¹⁾.

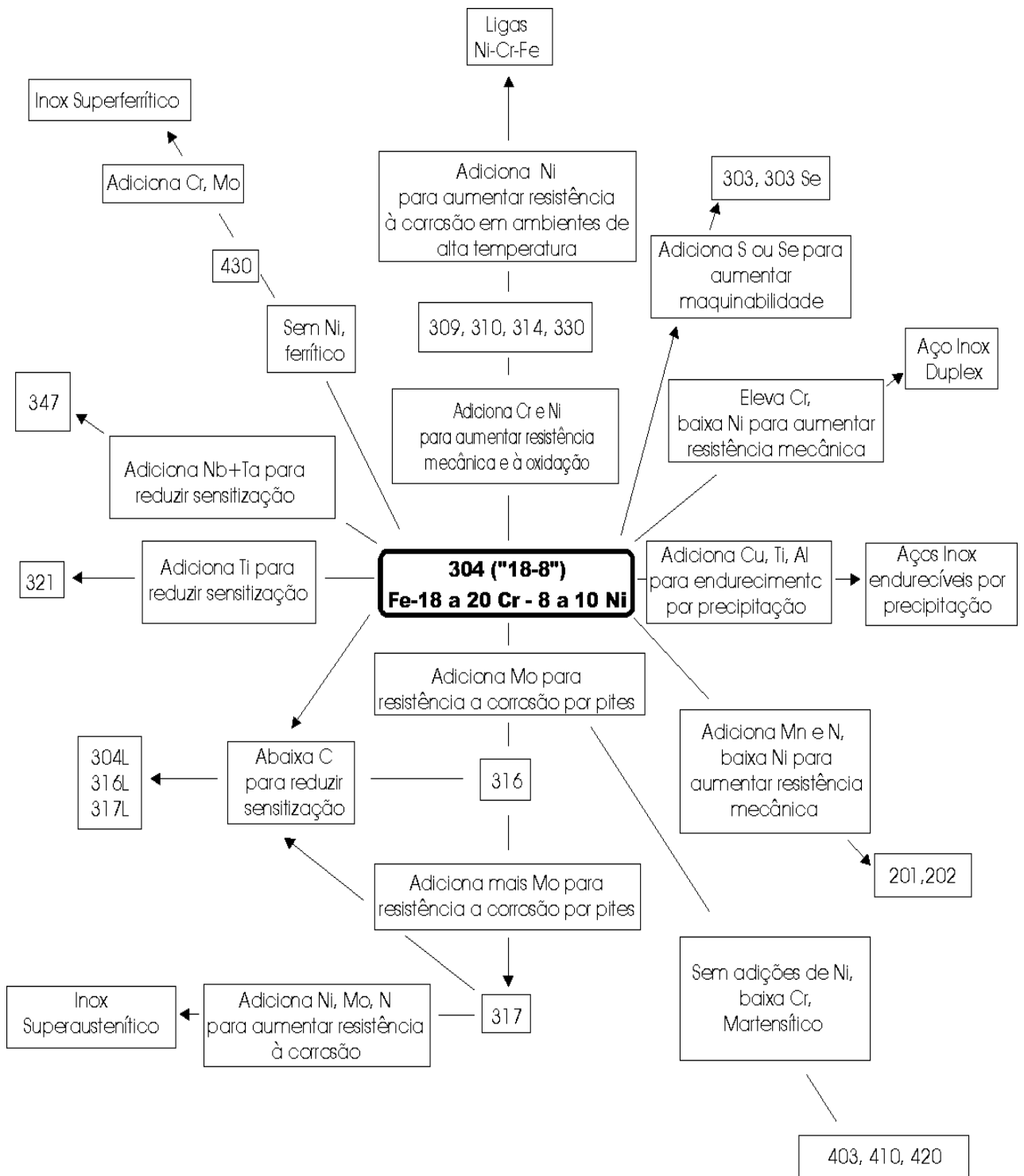


Figura 2.1 – Famílias dos aços inoxidáveis com as respectivas nomenclaturas segundo AISI⁽¹⁾.

2.1.1 Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis

Fundamentalmente, os aços inoxidáveis são baseados em três sistemas: ferro-cromo, ferro-níquel e ferro-cromo-níquel, podendo conter ainda elementos de liga que alteram suas microestruturas e/ou propriedades.⁽²⁾

De um modo geral, o caráter inoxidável desses aços se deve a adição de cromo em teores acima de 11% em peso, como já foi mencionado. Isto ocorre devido a formação de uma camada protetora e aderente de óxido rico em cromo sobre a superfície. Este filme, embora fino, é muito aderente e protege ou passiva os aços inoxidáveis frente a muitos ambientes corrosivos. Todos os aços inoxidáveis possuem um grande percentual de cromo, o que nos leva a utilizar o diagrama de equilíbrio Fe-Cr (ferro-cromo) para melhor entender e relacionar as fases formadas com o percentual de cromo adicionado ao ferro. A figura 2.2 apresenta o diagrama de equilíbrio ferro-cromo, onde podemos ver que com o aumento do percentual de cromo o campo ferrítico é aumentado e o campo austenítico é reduzido. O diagrama ferro-cromo pode ser utilizado tanto para os aços inoxidáveis martensíticos como para os ferríticos. No caso dos aços inoxidáveis ferríticos, a aplicação do diagrama é direta. Para os aços inoxidáveis martensíticos, a transformação de fase depende da possibilidade de se levar o material ao campo austenítico seguido de resfriamento relativamente rápido. Como o cromo estabiliza a ferrita mesmo em altas temperaturas, adiciona-se carbono e nitrogênio.

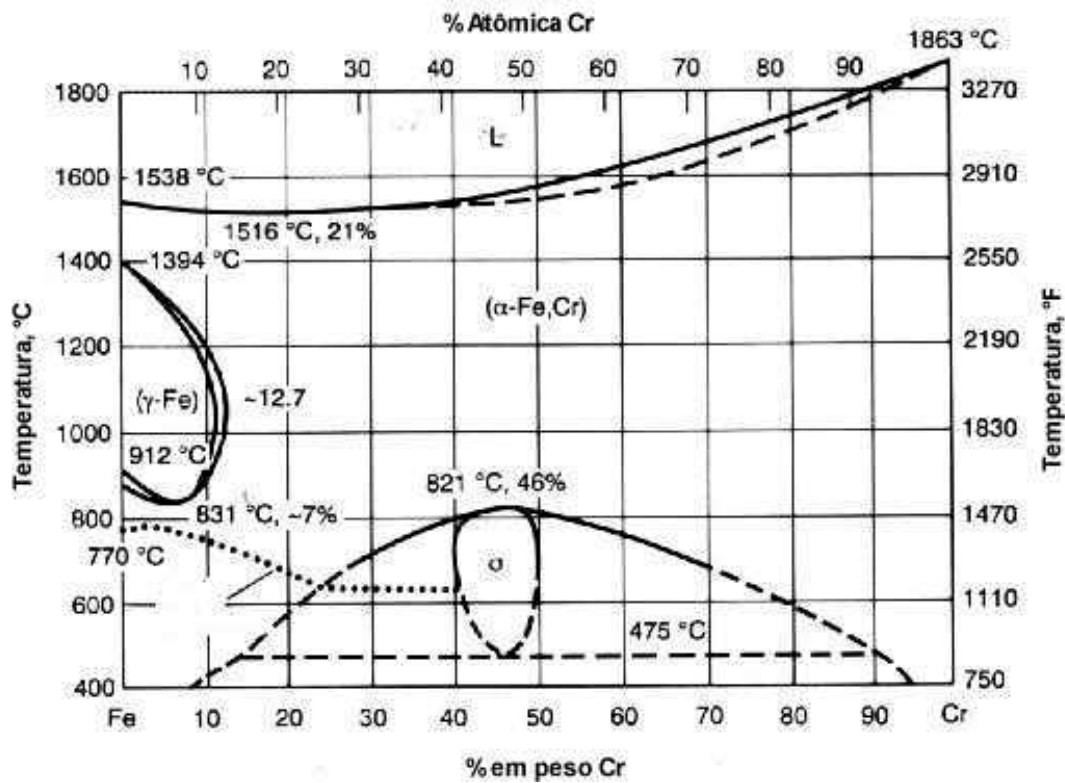


Figura 2.2.- Diagrama de equilíbrio ferro – cromo⁽¹⁾.

O níquel é outro elemento de liga que exerce uma forte influência nos aços inoxidáveis. Basicamente, o níquel estabiliza a estrutura cúbica de face centrada no ferro e por isso ele expande o campo austenítico quando ligado ao ferro. O diagrama de fase ferro-níquel, que pode ser visto na figura 2.3, nos mostra que com suficiente percentual de níquel, maior que 30%, a austenita é estável em todas as temperaturas acima da temperatura ambiente. Um balanço entre níquel e cromo pode ser utilizado, possibilitando desta forma diminuir a quantidade de níquel com um aumento do percentual de cromo, mantendo desta forma a fase austenítica.

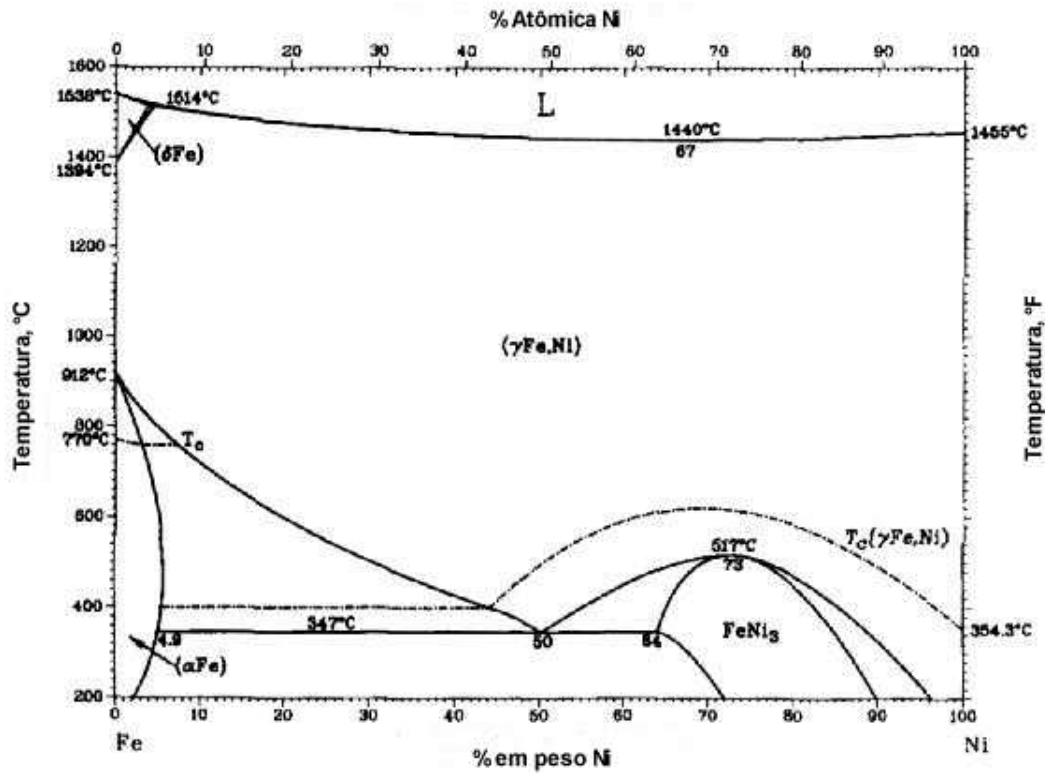


Figura 2.3.- Diagrama de equilíbrio ferro – níquel⁽¹⁾.

As adições de elementos de liga no controle da microestrutura e das propriedades são efetuadas na ordem dos seguintes sistemas: ferro-cromo, ferro-cromo-carbono e ferro-cromo-níquel, onde os elementos de liga adicionados incluem: manganês, silício, molibdênio, nióbio, titânio e nitrogênio. Plotando o cromo e o níquel equivalente sobre eixos opostos, obtemos um gráfico que relaciona a composição química e a microestrutura. Este gráfico é conhecido como diagrama de Schaeffler ou mapa dos aços inoxidáveis (figura 2.4). Apesar deste diagrama ser desenvolvido, em condições fora do equilíbrio, primeiramente para aços inoxidáveis soldados, ele é muito usado para ilustrar o potencial ferritizante e austenitizante dos elementos e determinar a estrutura de certas composições químicas.

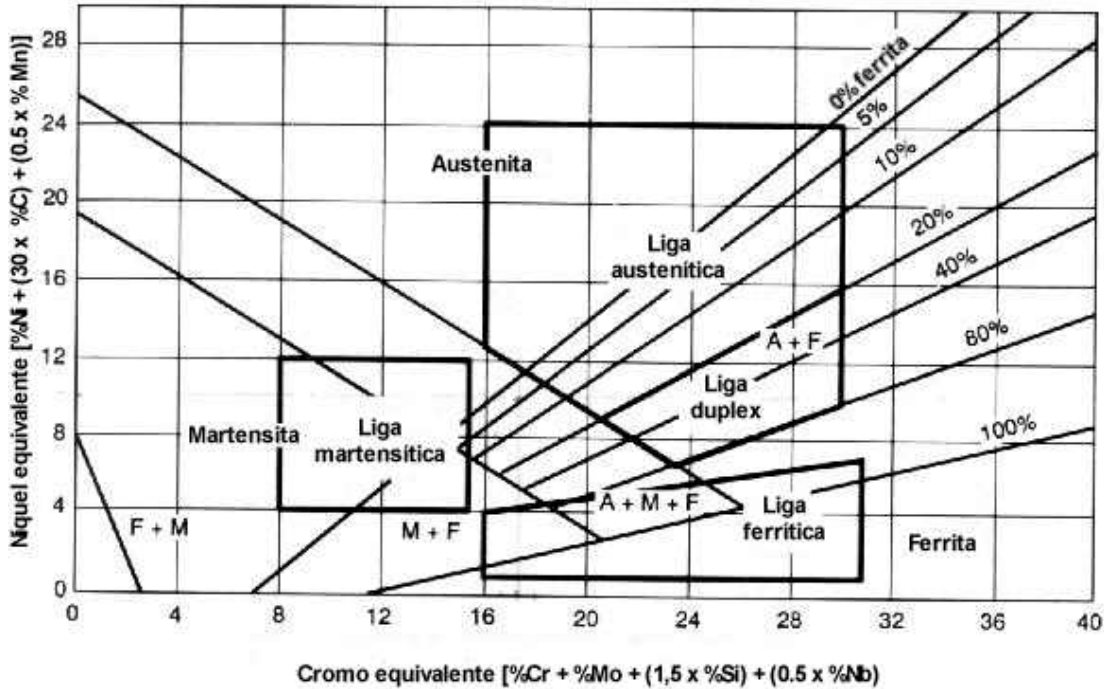


Figura 2.4.- Diagrama de Schaeffler⁽¹⁾.

2.1.2 Classificação dos Aços Inoxidáveis^(1,2,5)

Aços Inoxidáveis Ferríticos

Eles apresentam microestrutura ferrítica cuja estrutura é cúbica de corpo centrado (CCC), igual a estrutura do ferro na temperatura ambiente. Estas ligas são ferromagnéticas e não são endurecidas por tratamento térmico⁽¹⁾.

Os aços inoxidáveis ferríticos contém de 11 a 30% em peso de cromo, com uma pequena quantidade de outros elementos de liga. O teor de cromo encontrado pode ser superior ao percentual encontrado nos aços inoxidáveis martensíticos e o teor de carbono não supera 0,35% em peso.

Os aços inoxidáveis ferríticos podem ser utilizados em situações em que se necessite resistência à corrosão sob tensão, corrosão atmosférica e resistência à oxidação com um custo relativamente baixo. Em geral, o seu uso depende da quantidade de cromo presente, onde os aços que contém baixo cromo, aproximadamente 11%, podem ser usados em meios corrosivos e oxidantes e são facilmente trabalháveis a baixos custos. Aços que contém um percentual de cromo intermediário (16 a 18%) são utilizados na indústria de decoração e utensílios de culinária. Os aços inoxidáveis ferríticos com alto cromo (19 a 30%), designados como os superferríticos,

são utilizados em aplicações em que se necessita alta resistência à corrosão e resistência à oxidação.

Diferente dos aços inoxidáveis martensíticos, os aços inoxidáveis ferríticos não sofrem aumento de resistência através de tratamento térmico e mesmo o trabalho a frio não propicia um grande aumento da resistência mecânica, pois as taxas de encruamento da ferrita são relativamente baixas.

Os aços superferríticos possuem uma excepcional resistência à corrosão, principalmente nos casos onde a corrosão é induzida por soluções aquosas a base de cloretos. Eles são também utilizados em trocadores de calor, sistemas de tubulações clorídricas e em água do mar.

Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são aços basicamente ligados ao cromo. A sua estrutura, quando temperada, é tetragonal de corpo centrado. O percentual de cromo varia de 10,5 a 18% em peso e o percentual de carbono é de, no máximo, 1,2% ⁽⁶⁾.

As principais características dos aços inoxidáveis martensíticos são: ferromagnéticos, apresentam alta dureza e resistência mecânica quando temperados e apresentam boa resistência a corrosão ^(7, 8).

Todos os aços inoxidáveis martensíticos devem ser temperados e, devido à alta temperabilidade (associada ao alto teor de cromo) geralmente podem ser resfriados ao ar. Podem ainda ser temperados em óleo dependendo do teor de carbono e das dimensões da peça.

A têmpera se faz necessário para dissolver uma grande parte dos carbonetos formados nos processos anteriores, onde com esta dissolução tem-se um teor máximo de cromo dissolvido na matriz proporcionando, desta forma, uma maior capacidade de passivação e, portanto, maior resistência à corrosão.

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser divididos em quatro grupos em função do percentual de carbono e cromo em peso ⁽⁷⁾.

O grupo I tem carbono menor que 0,15 % e 12 a 14 % de cromo.

O grupo II tem de 0,20 a 0,40 % de carbono e 13 a 15 % de cromo.

O grupo III tem de 0,6 a 1,20 % de carbono e 14 a 16 % de cromo.

O grupo IV tem 0,10 % de carbono, 16 a 18 % de cromo e 2 a 4 % de níquel.

Em geral, os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados quando são necessárias boa resistência mecânica em condições de moderada resistência à corrosão e resistência à quente, como pás e outras peças de turbinas a vapor, peças de válvulas, eixos e peças roscadas das indústrias químicas, petroquímica e do petróleo, eixo de bombas, material ferroviário, indústrias de papel e celulose.

Aços Inoxidáveis Dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex possuem uma microestrutura composta de ferrita (cúbica de corpo centrado) e austenita (cúbica de face centrada). A quantidade de cada fase depende da composição química da liga, sendo que a grande maioria destas ligas apresentam igual quantidade destas fases no estado recozido. Os principais elementos de liga que encontramos nestes aços são o cromo e o níquel. O nitrogênio, molibdênio, cobre, silício e tungstênio podem estar presentes para controlar o balanço estrutural e propiciar à liga certas características de resistência à corrosão.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex é similar a dos aços inoxidáveis austeníticos⁽⁵⁾. De qualquer modo, os aços inoxidáveis ferríticos possuem alto limite de resistência a tração e de escoamento. Os valores de tenacidade encontram-se entre os valores dos aços inoxidáveis austeníticos e os ferríticos. Estes aços possuem como vantagem em relação aos aços inoxidáveis austeníticos a resistência à corrosão sob tensão em meios com cloretos e resistência à corrosão por pites em temperaturas de utilização que vão de -60°C a 300°C.

Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação

Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são ligas a base de cromo, níquel e elementos que propiciam endurecimento por precipitação como o cobre, alumínio ou titânio, ou seja, estas ligas necessitam ser tratadas termicamente. Podem ser agrupados como austeníticos, semi-austeníticos ou martensíticos, os quais são determinados pelo seu estado de recozimento. Estes aços exibem alta resistência mecânica com boa resistência à corrosão. A ótima combinação entre resistência mecânica e resistência à corrosão alcançada é similar aos aços inoxidáveis martensíticos. Devido à sua alta resistência mecânica, os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação podem ser usados em componentes de aeronaves e indústrias de alta tecnologia⁽¹⁾.

Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma estrutura cúbica de face centrada. Esta estrutura é obtida através da adição de elementos de liga gamogênicos como o níquel, manganês e nitrogênio. Estes aços são, basicamente, não magnéticos no estado recozido e podem ser endurecidos por deformação a frio. Possuem, geralmente, excelentes propriedades criogênicas e boa resistência a altas temperaturas^(1, 2 e 5).

O percentual em peso de cromo geralmente varia de 16 a 26%, o níquel até 35% e o manganês até 15%. A série 200 possui nitrogênio, 4 a 15,5% de manganês e até 7% de níquel. A série 300 contém um alto percentual de níquel (normalmente numa faixa de 8% podendo chegar a até 35%), até 7% de manganês e adições de molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e nióbio para garantir a resistência a pites e/ou resistência à corrosão generalizada. Em muitos casos o enxofre e o selênio podem ser adicionados para melhorar a usinabilidade.

A composição química dos aços inoxidáveis austeníticos é baseada no balanço entre elementos que promovam a formação da austenita. O cromo é o elemento ferritizante, porém o molibdênio, titânio, alumínio, tungstênio, e vanádio também promovem a formação da ferrita. O principal elemento austenitizante é o níquel, porém o carbono, nitrogênio e o cobre promovem a transformação da ferrita para austenita a altas temperaturas. O manganês estabiliza a austenita evitando a transformação martensítica a baixas temperaturas. Além do mais, o manganês promove a solubilidade do nitrogênio, tornando possível a obtenção de uma família de aços inoxidáveis austeníticos com baixo níquel e com alto manganês e nitrogênio.

2.2 Propriedades e Aplicações dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Algumas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300 que podem ser citadas são: o módulo de elasticidade de 205 a 275 GPa, o alongamento de 40 a 60% e o limite de resistência à tração de 520 a 760 MPa⁽¹⁾.

Os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidos por tratamento térmico mas podem exibir grande aumento da resistência mecânica por conformação a frio.

Mesmo os aços inoxidáveis austeníticos de menor quantidade de elementos de liga exibem excelente resistência à corrosão de forma geral.

A adição de nitrogênio aumenta a resistência mecânica à temperatura ambiente e especialmente em temperaturas criogênicas. O nitrogênio é adicionado para evitar a precipitação

de carbonetos, portanto, minimiza os problemas de sensitização. Ele também é adicionado nas ligas com molibdênio para aumentar a resistência por pites e à corrosão galvânica induzida por cloretos. Os altos percentuais de cromo e de níquel são usados para aumentar a resistência à oxidação em altas temperaturas.

A série 200 designa os aços inoxidáveis austeníticos ligados com manganês e nitrogênio, onde ambos elementos estabilizam a fase austenítica, possibilitando a redução do percentual de níquel. Esta série tem propriedades e características similares aos aços ABNT 301 e 302.

Aços inoxidáveis austeníticos altamente ligados foram desenvolvidos para resistência a tipos de corrosão específicas. Por exemplo, aços a base de Fe-Cr-Ni-Mo foram desenvolvidos para meios onde o ácido sulfúrico está presente. Em adição a estes, também foram desenvolvidos os super-austeníticos que contêm 6% de molibdênio e nitrogênio para aumentar a resistência à corrosão em meios clorídricos.

A adição de molibdênio no caso do aço inoxidável austenítico, ABNT 316 L, aumenta a resistência à corrosão por pites em ácido fosfórico, ácido acético e em soluções diluídas de cloretos, bem como ácidos sulfurosos.

As formas de fragilidade que mais afetam os aços inoxidáveis austeníticos incluem a sensitização, precipitação de intermetálicos e a transformação martensítica. Os mecanismos de fragilização serão a seguir abordados, tendo em vista a grande influência sobre as propriedades mecânicas e desempenho frente a corrosão.⁽²⁾

Sensitização

A sensitização (ou precipitação de carbonetos em contorno de grão nos aços inoxidáveis) pode ocorrer quando os aços são aquecidos entre 425⁰C a 870⁰C. Os carbonetos formados convencionalmente nos aços inoxidáveis austeníticos são (Cr,Fe)₂₃C₆ ou M₂₃C₆. O tempo de exposição em temperatura é que determina o quanto de carbonetos irá precipitar. Quando ocorre a precipitação de carbonetos de cromo em contorno de grão, a área adjacente aos contornos fica empobrecida em cromo. Quando a precipitação é contínua, o empobrecimento de cromo torna o aço susceptível à corrosão intergranular nas regiões adjacentes aos contornos dos grãos. A sensitização também diminui a resistência à corrosão em relação a outras formas de corrosão como pites, corrosão por fresta e corrosão sob tensão.⁽⁹⁾

O mecanismo de sensitização inicialmente proposto é devido ao empobrecimento de cromo nos contornos adjacentes dos grãos, onde o percentual do cromo nestas regiões fica abaixo

do limite crítico necessário para tornar o aço resistente à corrosão⁽¹⁰⁾. Esta teoria, para o mecanismo de sensitização, foi amplamente aceita e é ainda considerada para novos desenvolvimentos. De qualquer modo, em 1950, quando o microscópio eletrônico de varredura foi desenvolvido, foi possível somente detectar o empobrecimento de cromo em algumas pequenas regiões, chegando a conclusão que estas regiões são menores que 1 micrometro, existindo um gradiente de concentração de cromo nesta região. Muitas tentativas foram realizadas para minimizar e/ou evitar a sensitização. Se a sensitização for decorrente do aquecimento durante a soldagem e o componente for pequeno, com uma simples solubilização é possível dissolver os precipitados e restaurar sua estrutura original. Entretanto, em muitos casos isto não pode ser efetuado devido a problemas de distorção ou dimensões do componente. Neste caso, os aços inoxidáveis com baixo teor de carbono ou com elementos estabilizadores, podem ser usados. Um método para evitar a sensitização é a utilização de estabilizantes como, por exemplo, o titânio e nióbio. Estes elementos possuem uma afinidade pelo carbono maior que a do cromo, formando carbonetos de titânio e de nióbio possibilitando, desta forma, que o cromo fique em solução sólida. Conseqüentemente estes aços podem ficar expostos em faixas de temperaturas onde ocorreria a sensitização.⁽¹¹⁾ Outro caminho seria baixar o teor de carbono para evitar o empobrecimento de cromo. Para se obter uma completa imunidade à precipitação de carbonetos nos contornos dos grãos, são requeridos percentuais de carbono de 0,015 a 0,02% em peso.⁽¹⁰⁾

Os efeitos da sensitização sobre as propriedades mecânicas quase não foram estudados mas, em geral, a sensitização pode até aumentar a resistência à tração⁽¹⁾.

Fase Sigma (σ)

A fase sigma (FeCr ; FeMo); $(\text{Fe}(\text{Cr},\text{Mo})_x(\text{Fe},\text{Ni})_y)$ é um intermetálico duro e frágil que apresenta uma estrutura tetragonal complexa com 30 átomos por célula unitária. A dureza desta fase está em torno de 68 Rockwell-C, e a fragilidade que este precipitado confere aos aços inoxidáveis austeníticos é avaliada, principalmente, pelo ensaio de impacto Charpy-V⁽¹³⁾.

Observações preliminares da fase sigma (σ) nas ligas ferro-cromo foram reportadas em 1927, onde esta fase foi referida como um constituinte fragilizante, detectada somente por difração de raio-X⁽²⁾.

Com a existência da fase sigma, numerosos estudos foram conduzidos para definir a composição e a temperatura a qual esta fase pode ser formada, o que produziu uma série de refinamentos nos diagramas de equilíbrio Fe-Cr.

Nas ligas comerciais, alguns elementos químicos podem incentivar a formação desta fase, sendo o silício em pequenos percentuais o acelerador da formação de fase σ . O molibdênio tem um efeito similar ao silício e o alumínio tem menor efeito. Percentuais de níquel retardam a formação da fase sigma. A adição de carbono diminui a formação mas, por outro lado, favorece a precipitação de carbonetos prejudicando a resistência à corrosão.

Precipitação de Outras Fases Intermetálicas

Existe uma complexa seqüência de precipitação das várias fases presentes quando os aços inoxidáveis do tipo ABNT 316 e 316L são expostos a temperaturas de 400 a 900⁰C por longos tempos.⁽¹³⁾ Várias fases precipitadas foram identificadas como carbonetos $M_{23}C_6$ e fases intermetálicas tais como a sigma. Os carbonetos precipitam inicialmente abaixo de 900⁰C, como resultado da supersaturação na matriz austenítica em carbono. Estas precipitações são rápidas devido à segregação de elementos formadores de carbonetos nos contornos dos grãos e, também, pela rápida difusão intersticial dos átomos de carbono. A formação destas fases intermetálicas depois da formação dos carbonetos é devido, provavelmente, a mais lenta difusão dos elementos substitucionais requeridos para nucleação e crescimento das fases intermetálicas, enquanto que a precipitação dos carbonetos dependem somente da difusão do carbono intersticial.

Transformação Martensítica

Nos aços inoxidáveis austeníticos, a fase martensítica pode ser formada durante o resfriamento abaixo da temperatura ambiente e por trabalho a frio⁽³⁾.

Dois tipos de martensita são formadas espontaneamente durante o resfriamento abaixo da temperatura ambiente, a hexagonal compacta e a cúbica de corpo centrado. A martensita é formada por placas ou agulhas delimitadas pelos planos da austenita e é morfológicamente parecida com as maclas de deformação ou falhas de empilhamento. Estas duas fases formadas são metaestáveis e podem ser revertidas para a austenita com aquecimento em altas temperaturas .

A martensita formada pela deformação está diretamente ligada à temperatura de deformação, à taxa de deformação e a composição química do aço.

O aço ABNT 304L possui uma maior tendência a formar a fase martensítica do que o ABNT 304, pois o carbono, assim como o níquel, é estabilizador da austenita.

A formação da fase martensítica aumenta ainda mais a resistência mecânica do aço após a deformação a frio, porém ocorre uma queda apreciável na resistência à corrosão.

2.3 Mecanismos de Corrosão

Os mecanismos de proteção à corrosão para os aços inoxidáveis diferem dos aços ao carbono, aços ligados e de outros metais, pois na presença do oxigênio ocorre a formação de uma fina camada protetora, a qual é formada de óxidos basicamente de cromo, tornando a superfície do material passiva.

O grau de proteção adquirido depende da espessura da camada de óxido, da continuidade da camada, adesão no metal, difusividade do oxigênio⁽²⁾. Os óxidos formados dependem da composição química do metal base e da difusão dos componentes.

A resistência à corrosão é máxima quando o aço é exposto, e a superfície é mantida livre de depósitos. Se uma porção da superfície coberta, produz um empobrecimento de oxigênio em regiões abaixo do recobrimento, as regiões de empobrecimento do oxigênio são relativamente anódicas e altos níveis de elementos de liga são exigidos para evitar a corrosão⁽³⁾.

O termo passivação tem causado muita confusão, pois não é necessário um tratamento químico para obter um filme passivo, já que este filme é formado espontaneamente em presença do oxigênio. Normalmente a função do tratamento químico é de remover os ferros livres, óxidos e outras contaminações na superfície.

Levando-se em conta a natureza do filme passivo formado sobre os metais, existem dois pontos de vista que devem ser analisados⁽¹¹⁾: O filme passivo é uma camada de produtos de reação, tais como óxidos, que separam os reagentes, sendo esta teoria chamada de teoria da película de óxidos. Metais passivos são cobertos por uma película quimiosorvida de oxigênio ou íons passivantes. Estes íons desalojam moléculas de água adsorvidas e necessárias para dissolução anódica e, portanto, retardam a reação. Desta forma, qualquer camada sobre a superfície pode ter um efeito passivante. Esta teoria é chamada de teoria de adsorção.

Existem, entretanto, muitas outras teorias que têm sido sugeridas, tais como modificações alotrópicas da superfície metálica, modificação eletrônica do filme passivo e a adsorção iônica de moléculas sobre a superfície. Porém, o mecanismo que tem sido sugerido para os aços inoxidáveis é a formação de um filme de óxido contínuo, insolúvel, não poroso, que se auto forma caso houver rompimento por algum motivo⁽¹⁰⁾.

Em passivação anódica, a carga requerida para produzir uma camada superficial passiva varia com o tipo de metal. Nos aços inoxidáveis as camadas de óxidos possuem baixa condutividade iônica, apreciável condutividade eletrônica, solubilidade muito baixa, uma larga faixa de potencial no qual se mantém termodinamicamente estável e uma boa adesão ao metal.

Segundo Shibagaki ⁽¹⁴⁾, o filme de óxidos formado na superfície dos aços inoxidáveis depende da composição química e da difusão destes elementos. O filme de óxido consiste de cinco sub-camadas que vão de 2 a 4 nm cada, sendo que a primeira, entre a superfície e o limite desta, é composta de corundum do tipo Fe_2O_3 . A segunda é composta de soluções sólidas de Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , NiCrO_4 e NiFe_2O_4 . A terceira camada é composta das soluções sólidas de Fe_3O_4 e FeCr_2O_3 . A quarta é composta de FeCr_2O_4 e soluções sólidas de cromo e níquel e a quinta é formada de Cr_2O_3 . Abaixo desta existe somente o metal base.

O bom desempenho dos aços inoxidáveis está diretamente ligado ao acabamento superficial do mesmo. Para garantir o bom desempenho a superfície deve estar isenta de carepas formadas durante o tratamento térmico, depósitos, óleos e graxas, e partículas provenientes do processo de usinagem. Caso contrário a passivação não será efetiva e os aços inoxidáveis poderão ser corroídos em meios pouco agressivos. As superfícies polidas são as mais adequadas, pois permitem a formação de uma camada de óxidos mais uniforme. Ou seja quanto mais rugosa a superfície menor será o desempenho frente a corrosão. Este fato nos chama a atenção, pois o processo de nitretação a plasma modifica a superfície tornando-a mais rugosa. Sendo assim os parâmetros de nitretação devem ser cuidadosamente selecionados afim de minimizar o efeito da rugosidade.

Tendo em vista que a composição química dos aços inoxidáveis é de extrema importância para proteção à corrosão, faremos em poucas palavras um resumo do efeito da composição química.

2.4 Efeito da Composição Química nos Aços Inoxidáveis

Cromo: é o elemento essencial para formar o filme passivo. Outros elementos podem influenciar a eficiência do cromo na formação ou para manter o filme, mas sem os outros elementos o cromo pode criar propriedades de inoxidabilidade. O primeiro filme formado é observado ao redor de 10,5% de cromo, mas sua resistência limita-se à proteção atmosférica. Aumentando-se o percentual de cromo de 17 a 20% (com adição de Ni), temos a composição característica dos austeníticos. Com 26 a 29% de cromo e aproximadamente 18% de níquel, obtemos a composição característica dos aços inoxidáveis ferríticos. Com estes aumentos de %Cr, aumenta-se a resistência do filme passivo, ou seja, este filme torna-se mais estável. No

entanto, altos percentuais de cromo podem afetar as propriedades mecânicas do material, sua fabricação e até mesmo a aplicação a exposição térmica. Portanto, para aumentar a resistência à corrosão, é necessária adição de outros elementos de liga, aumentando ou diminuindo desta forma os percentuais de cromo.⁽¹³⁾

Níquel: tem a capacidade de estabilizar a estrutura da austenita. O níquel aumenta as propriedades mecânicas e a sua trabalhabilidade. Ele é efetivo para promover a repassivação, especialmente em meios redutores, e é particularmente útil em resistir à corrosão a ácidos minerais. Em níveis de 8 a 10%, ocorre a diminuição da resistência à corrosão sob tensão, mas acima deste percentual novamente esta resistência à corrosão sob tensão é restabelecida.

Manganês: em pequenas quantidades e associado ao níquel, terá a mesma função do níquel. O manganês com o enxofre forma o sulfeto de manganês, o qual tem uma boa resistência à corrosão, especialmente resistência à corrosão por pites.

Carbono: é usado para alcançar dureza por tratamento térmico, o qual é a base dos aços inoxidáveis martensíticos e aumenta a resistência mecânica a altas temperaturas. O carbono é prejudicial a resistência à corrosão, pois o cromo reage com o carbono formando carbonetos de cromo empobrecendo a matriz de cromo. Nos ferríticos, o carbono prejudica a tenacidade.

Molibdênio: Em combinações com o cromo é muito efetivo em termos de estabilidade do filme passivo em presença de cloretos. O molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pites e corrosão galvânica.

Nitrogênio: é benéfico aos aços inoxidáveis austeníticos, pois aumenta a resistência à corrosão por pites e retarda a formação da fase cromo-molibdênio.

2.5 Nitretação a Plasma

A nitretação a plasma é um processo de endurecimento superficial relativamente novo para aplicações industriais. Em meados de 1930 foi lançada a primeira patente^(15, 16, 17) e o seu uso comercial iniciou somente por volta de 1960. Este processo vem sendo usado em larga escala na Alemanha, mas nos últimos anos o processo tem ganho grande atenção em outros países europeus, no Japão, nos EUA e no Brasil.

Inicialmente conhecido como nitretação por descargas elétricas (glow discharge) e agora por nitretação iônica ou a plasma, este processo promove o endurecimento superficial de substratos ferrosos e alguns não ferrosos através da introdução de nitrogênio na superfície. Em

materiais ferrosos o nitrogênio adsorvido reage com o ferro e elementos de liga da peça formando nitretos de alta dureza e alta resistência ao desgaste. A faixa de temperatura empregada varia entre 350 a 650⁰C.

Na nitretação a plasma o processo é acionado não somente pelo efeito da temperatura, mas também pela ação cinética de íons acelerados contra o substrato. Este é realizado em um forno (reator) composto de uma câmara onde o ar é retirado através de uma bomba de vácuo e substituído por uma atmosfera nitretante a baixa pressão. Uma mistura de N₂-H₂ é ionizada por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico (400-1000V) entre eletrodos imersos no reator. O componente a ser nitretado fica ligado ao cátodo e a câmara do reator é usada como ânodo. A câmara utilizada é geralmente de aço inoxidável, pois esta sofre sucessivos aquecimentos e resfriamentos que poderiam torná-la susceptível à corrosão e formação de óxidos.

A limpeza tanto das peças como da câmara é um fator de extrema importância para facilitar a etapa de vácuo.

Os parâmetros utilizados para controlar o processo são:

- temperatura das peças;
- tempo de processo;
- composição da mistura dos gases;
- pressão dos gases no reator;
- densidade de corrente (mA/cm²) ou densidade de potência (W/cm²).

Através da descarga elétrica é gerado e mantido um meio com plasma, através do qual íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam a peça (cátodo) com considerável energia cinética. Os íons produzidos ao atingirem o cátodo participam dos seguintes eventos: pulverização da superfície, adsorção gasosa e difusão do nitrogênio no substrato. A difusão ocorre devido à temperatura do cátodo (peça) ser elevada o suficiente para que haja difusão do nitrogênio. Este fato ocorre nas condições acima mencionadas com uma densidade de corrente da ordem de 0,1 a 10 mA/cm².

Na interface plasma-metal ocorrem fenômenos que permitem a auto sustentação da descarga elétrica e o transporte do nitrogênio para o interior do substrato.

A figura 2.5 mostra um esquema representativo de um equipamento utilizado na nitretação a plasma.

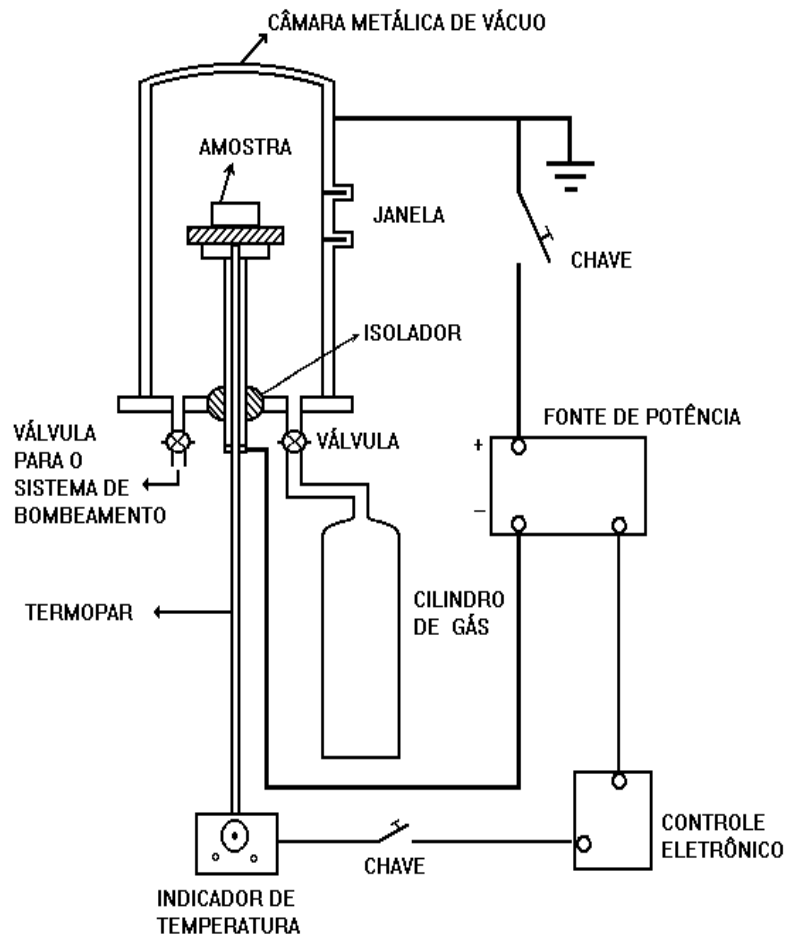


Figura 2.5 - Figura representativa do equipamento utilizado na nitretação iônica.

A fonte de energia para um sistema de nitretação a plasma deve preencher quatro condições:

- prevenir e suprimir a formação de arco;
- garantir uniformidade de temperatura da carga;
- gerar calor e controlar a temperatura da carga para o período de aquecimento e durante o tratamento;
- atender as condições físicas para a geração de uma descarga incandescente anômala na qual ocorre o aumento da voltagem e a corrente ao mesmo tempo.

A fonte que preenche todos estes requisitos é a fonte pulsada.

Uma fonte DC convencional é limitada para as últimas três condições. Para o aquecimento e manutenção da temperatura de tratamento apenas um pequeno intervalo de tempo

(incandescência anômala) é adequado. Em altas pressões este intervalo é estreito, com grande possibilidade de formação de arco. O controle de temperatura em cargas mistas com diferentes geometrias e ou volume/massa se torna difícil. Especialmente quando a relação área/volume é alta pode ocorrer sobreaquecimento e provocar uma diminuição da dureza e até mudanças de fases no material.

A formação de arco deve ser detectada e interrompida tão rápido quanto possível. A passagem de descarga incandescente a arco necessita de um certo tempo, da ordem de milisegundos. É possível efetuar este corte de corrente nesta ordem de intervalo com uma fonte pulsada.

A nitretação a plasma possui várias vantagens em relação as nitretações convencionais (nitretação a gás e nitretação em banho de sal), que a torna mais eficiente e produtiva⁽¹⁷⁾. Dentre as mais importantes, destacamos as que estão abaixo citadas.

- menor distorção das peças devido à possibilidade de utilização de temperaturas mais baixas que as nitretações convencionais;
- menor tempo de tratamento para obtenção de características de superfície iguais as nitretações convencionais. Estes tempos podem variar de 33% a 50% a menos que os outros processos;
- diminuição ou mesmo completa eliminação de retífica após o tratamento;
- possibilidade de uso de máscaras mecânicas para evitar a formação do plasma nas áreas onde não se deseja nitretar;
- formação de camadas nitretadas uniformes mesmo em peças com formatos complexos;
- a não utilização de gases ou líquidos tóxicos tornam o processo sem problemas ambientais;
- eficiência na utilização de gás e energia elétrica;
- utilização de temperaturas mais baixas (até 375⁰C) possibilita efetuar nitretações em peças com baixa resistência ao revenido;
- possibilidade de nitretar qualquer tipo de aço;
- possibilidade de selecionar nitretos ϵ ou γ para uma camada monofásica ou até evitar a formação da camada de compostos (camada branca);
- redução da taxa de rejeição de peças devido ao rígido controle do processo com uma boa repetibilidade;
- baixa variação dimensional;
- alta flexibilidade e fácil automação.

Estas vantagens tornam o processo de nitretação a plasma potencialmente superior às nitretações convencionais e algumas outras técnicas de endurecimento superficial.

O processo também possui algumas desvantagens como:

- dificuldade de aplicação em componentes com pequenos furos devido à concentração de plasma nesta região, podendo ocorrer sobre-aquecimentos;
- necessidade de operadores qualificados. Esta necessidade existe se o equipamento não for automatizado. Atualmente com a possibilidade do uso da microeletrônica e eletrônica de potência, a automação do equipamento passou a ser uma pequena fração do seu custo total, além de possibilitar a produção de camadas com melhor controle de qualidade;
- alto investimento inicial. Considerando a versatilidade do equipamento, baixo custo operacional e de manutenção, assim como a qualidade do serviço, esse investimento é perfeitamente justificável frente ao fator custo/benefício^(18, 19).

As aplicações industriais da nitretação e nitrocarbonetação a plasma têm ganho nos últimos anos reconhecimento e grande aceitação. Frequentemente estas têm substituído técnicas convencionais de nitretação a gás e a banho de sal. A nitretação e a nitrocarbonetação a banho de sal estão se tornando obsoletas devido ao alto grau de poluição que produzem. Devido à versatilidade e ao fácil controle, os processos a plasma estão ganhando cada vez mais aplicações no cenário industrial.

O tratamento térmico a plasma pode ser efetuado em uma variedade de materiais, tanto ferrosos como não ferrosos, para componentes que estão sujeitos ao desgaste e fadiga. Virabrequins, engrenagens, camisas de cilindros, pistões, matrizes para trabalho a frio; como matrizes de corte, estampagem, forjamento, rebarbação a frio e a quente, moldes para materiais cerâmicos, escareadores, mandris, fieiras para trefilação, punções, moldes de injeção e extrusão são exemplos típicos de aplicações.

2.6 Nitretação a Plasma de Aço Inoxidável

Na atualidade um dos mais atrativos usos da nitretação a plasma é a nitretação dos aços inoxidáveis austeníticos, onde o bombardeio iônico atua nas partículas superficiais removendo, efetivamente os óxidos superficiais e produzindo uma camada superficial dura e uniforme⁽²¹⁾.

Significantes avanços têm sido realizados recentemente na nitretação de aços inoxidáveis, obtendo-se camadas com altas durezas superficiais, mantendo-se a resistência à corrosão através da formação de uma fase chamada “S” ou austenita expandida⁽¹⁹⁾, que será discutida mais adiante. Com o intuito de aumentar a dureza superficial, a nitretação a gás e a nitretação a plasma foram inicialmente utilizados para tal fim, entretanto temperaturas excessivamente altas nestas primeiras tentativas promoveram a formação de nitretos de cromo, reduzindo de forma drástica a resistência à corrosão^(21,22). As temperaturas utilizadas nestes casos variam numa faixa de 450 a 650°C.

É sabido que a nitretação a plasma nos aços inoxidáveis é dependente do sistema ferro-nitrogênio e as fases formadas durante as nitretações podem ser $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$, $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ e nitretos de cromo. Porém o nitreto de cromo é mais estável que os nitretos de ferro e a formação dos nitretos $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ e $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$, exigem altos potenciais de nitrogênio (se comparado com o nitreto de cromo).

A nitretação a plasma em temperaturas mais elevadas, como aquelas utilizadas em outros aços, nos aços inoxidáveis austeníticos formara multicamadas de nitretos de ferro e de cromo. Normalmente elas são subdivididas em três camadas: a primeira é uma camada de compostos com uma pequena quantidade de nitreto de cromo; a segunda é composta de uma camada de difusão na matriz com CrN e Cr_2N e a terceira é a interface entre a matriz e a camada nitretada. Dependendo das condições de nitretação algumas destes nitretos não são detectados⁽³⁾.

Segundo Rolinski⁽³⁾ as propriedades tribológicas dos aços inoxidáveis podem ser melhoradas com a nitretação por plasma em temperaturas acima de 400°C, através de mudanças na estrutura da superfície, com o aparecimento de ferrita, nitretos de ferro e cromo, porém ocasionando uma queda na resistência à corrosão.

Desta forma a temperatura de nitretação tem uma significativa influência sobre o comportamento frente a corrosão dos aços e de suas características tribológicas. Tem sido demonstrado que a resistência à corrosão dos aços diminui com o aumento de temperatura numa faixa acima de 425°C, pois foram detectados nitretos do tipo $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$, $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$, Cr_2N , Cr_3N , martensita e a fase “S” que pode estar presente também em outras temperaturas próxima a 550°C.

A nitretação a plasma pode, então, proporcionar ao aço um aumento de até 600% da dureza da matriz, especialmente para aços inoxidáveis austeníticos tipo o AISI 304, 304L, 316 e 316L.

Para longos tempos de nitretação a plasma na temperatura de 510°C , a formação da camada nitretada caracteriza-se pela fina precipitação de nitretos de cromo na matriz e γ' . Estas precipitações afetam a resistência à corrosão, empobrecendo a matriz austenítica de cromo.

A dependência da profundidade e o tipo de nitretos formados na camada em função da temperatura é bastante complexa, pois nitretações em altas temperaturas promovem a deterioração das propriedades dos substratos com relação a resistência à corrosão.

A deterioração da resistência à corrosão através da precipitação de nitretos de cromo, provoca um empobrecimento de cromo nestas regiões. O fenômeno que ocorre neste caso é parecido com o fenômeno da sensitização.

2.6.1 Nitretação a Plasma a Baixa Temperatura em Aços Inoxidáveis Austeníticos

Até por volta dos anos 80, um aumento das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos nitretados em temperaturas que normalmente eram utilizadas para os outros aços com o intuito de promover aumento da dureza e da resistência ao desgaste era, acompanhada de uma queda de resistência à corrosão. Este problema não havia sido resolvido até 1980, quando Bell e Zhang⁽²²⁾ passaram a utilizar baixas temperaturas de nitretação (abaixo de 400°C) as quais produziam camadas finas com alta dureza superficial com uma excelente resistência à corrosão. Desde então muitos investigadores têm estudado a nitretação a plasma a baixas temperaturas dos aços inoxidáveis austeníticos.

Basicamente a nitretação em baixas temperaturas é similar a nitretação convencional, modificando somente a temperatura do processo porém com o ajuste do tempo.

Nitretações realizadas entre 400 e 450°C , produziram a chamada fase “S”, a qual foi analisada por difração de raio X em baixos ângulos e revelaram dois picos largos, bem definidos chamados de “S1 e S2”. Um fato que chamou a atenção é que, nesta faixa de temperatura, não foram detectados picos dos nitretos de cromo, o que justificaria a manutenção da resistência à corrosão⁽²²⁾.

A aparência desta camada em microscópio ótico e eletrônico de varredura é de uma camada única, branca e de fácil identificação pois ela não é facilmente atacada, se comparada com a matriz austenítica. Estudos realizados em diversos aços nitretados mostraram que a formação da fase “S” está diretamente relacionada com a existência do ferro, níquel e do

cromo⁽²³⁾. Recentes investigações tem mostrado que a fase “S” detectada nos aços inoxidáveis austeníticos possui resistência à corrosão e resistência ao desgaste superiores ao aço inoxidável austenítico não nitretado ⁽¹⁾. Alguns autores^(23;24) acreditam que a fase “S” não contém precipitados, porém existe uma grande controvérsia desde a sua descoberta.

Existem fortes indícios de que esta fase está baseada na microestrutura original da austenita, incorporada por nitrogênio. Desta forma, é chamada, então, de austenita expandida ou austenita supersaturada. Ou seja, a fase “S” tem uma estrutura parecida com a estrutura cúbica de face centrada, estrutura original da austenita, mas distorcida devido a presença de nitrogênio.

A introdução de altas tensões residuais compressivas nas camadas nitretadas a baixas temperaturas, através da introdução de nitrogênio, pode ser responsável pelos desvios dos picos de uma posição ideal da estrutura cúbica de face centrada (CFC). A natureza larga dos picos revela uma condição altamente tensionada da camada nitretada, o que pode explicar o surgimento de microtrincas em algumas destas camadas. Fica evidente, também, que conforme a temperatura de nitretação é aumentada, os picos da fase “S” movem-se para ângulos mais baixos, sugerindo a ocorrência do aumento do parâmetro de rede com maior introdução de nitrogênio⁽²³⁾. Bell⁽⁸¹⁾ afirma que a distorção dos parâmetros de rede pode chegar a até 8% maior que o original.

A estrutura e a natureza da fase “S” não são ainda totalmente conhecidas. Marchev^(24, 25, 26) considera esta fase como sendo uma fase martensítica, designada como “m” ou “ε” com estrutura tetragonal de corpo centrado (tcc). Ou seja, a fase austenítica com uma estrutura cúbica de face centrada incorporada com nitrogênio a qual se transforma em tetragonal de corpo centrado devido a distorção provocada pela incorporação do nitrogênio ⁽²⁵⁾. No aço inoxidável austenítico ABNT 316L, segundo Marchev^(24, 25 e 26), foi observada a formação da fase “m” metaestável para baixas temperaturas de nitretação.

O termo fase “S” é agora freqüentemente usado como referência a nitretação em baixas temperaturas, recentemente carbonetação (cementação) em baixas temperaturas⁽⁸¹⁾.

De uma forma geral as características estruturais da fase “S” determinam que a nitretação em baixas temperaturas possui propriedades tribológicas superiores ao aço inoxidável não nitretado e aos nitretados em temperaturas convencionais, segundo a literatura^(43, 48, 51, 54, 81).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

3.1 *Material Estudado.*

O aço inoxidável ABNT 316L possui teor de carbono reduzido, menor que 0,03 %, para minimizar o efeito da sensitização quando exposto a temperaturas entre 425 e 870°C. Esta liga contém de 2 a 2,5 % de molibdênio, quantidade suficiente para melhorar a resistência à corrosão por pites em soluções contendo ácido acético ou fosfórico, cloretos e ácidos sulfurosos (H₂SO₃). Como o molibdênio é um elemento estabilizador da ferrita, o aço ABNT 316L deve ter sua quantidade de níquel acrescida em 4 % para manter a estrutura completamente austenítica.⁽¹⁾

A tabela 1 apresenta a comparação entre a análise da composição química fornecida pelo fabricante com os valores estabelecidos pela norma para o aço inoxidável austenítico ABNT 316 L.

Tabela 3.1 - Comparação da análise química (% peso) especificada pela norma ABNT.

Elemento	C máx	Mn máx.	P máx.	S máx.	Si máx.	Cr	Ni	Mo
Analisado (%)	0,03	1,87	0,04	0,026	0,87	16,76	12,65	2,13
Norma (%)	0,03	2,00	0,045	0,030	1,00	16,0-18,5	11,5-14,5	2,0-2,5

Adicionalmente, foram nitretadas ferramentas de corte para observação do comportamento em serviço quanto a resistência à corrosão e desgaste, o qual será melhor detalhado na seção 3.6.9.

3.2 *Amostras Utilizadas.*

As amostras para caracterização microestrutural tinham dimensões de 19 milímetros de diâmetro por 8 milímetros de espessura.

As amostras utilizadas nas nitreções foram solubilizadas na temperatura de 1050 °C e resfriadas em água com o objetivo de obter uma microestrutura homogênea.

3.3 Equipamento de Nitretação Plasma.

Para a realização das nitretações foram utilizadas duas câmaras de nitretação a plasma de tamanhos diferentes. A câmara menor com, um volume de 17 litros, efetuou-se a nitretações das amostras e na maior com um volume de 200 litros, por necessitar maior volume e maior potência, foram realizadas as nitretações das ferramentas.

As figuras 3.1 e 3.2 mostram as duas câmaras utilizadas. As partes básicas das câmaras de nitretação plasma são abaixo citadas.

- câmara;
- cilindro de gases;
- bomba de vácuo;
- fonte de potência e instrumentos de medição e controle.

As medições de temperatura foram efetuadas utilizando-se um termopar tipo K Cromel-Alumel, introduzido em um furo de uma amostra “falsa” com as mesmas dimensões das amostras nitretadas. No caso da nitretação de ferramentas utilizou-se como peça “falsa” uma outra ferramenta idêntica a amostra a ser nitretada. No caso da navalha de corte da extrusora, descrita no item 3.6.9, foram efetuados furos em locais específicos na própria ferramenta onde foram introduzidos termopares.



Figura 3.1 - Nitretador a plasma (17 litros) utilizado para o tratamento das amostras.



Figura 3.2 - Nitretador a plasma (200 litros) utilizado para nitretar as ferramentas.

3.4 Preparação das Amostras para Nitretação

Para fins de análise das camadas nitretadas efetuou-se a preparação das superfícies das amostras a serem nitretadas com lixamento e polimento. As amostras foram lixadas com as lixas de granulometrias 120, 220, 320, 400, 600 e 1000. O polimento foi efetuado com pastas de diamante de 4 e 1 μm . Após esta etapa as amostras passaram por um processo de desengraxe por imersão em acetona e vibração durante 20 minutos.

3.5 Parâmetros de Processo.

As nitreções foram realizadas em dois estágios, sendo que no primeiro foi efetuado um bombardeamento com a mistura de gás hidrogênio e argônio a uma pressão constante de 1,33 mbar (1 Torr - 0,7H₂ e 0,3Ar) com o objetivo de efetuar uma limpeza superficial e pré-aquecer o material a ser nitretado. No segundo estágio foi efetuada a nitreção com uma pressão de 5 mbar. Foram empregadas duas misturas gasosas, sendo uma com 76%N₂ e 24%H₂ e outra com 5%N₂ e 95%H₂ num total de 30 amostras. Para determinar as melhores condições de nitreção foram utilizadas diversas temperaturas e tempos de exposição.

As tabelas 3.2 e 3.3 apresentam os parâmetros utilizados nas nitreções. São destacadas a mistura gasosa utilizada, temperatura e tempo de exposição das amostras.

Tabela 3.2 – Nitreções realizadas com a mistura gasosa 5%N₂ e 95%H₂.

MISTURA GASOSA DE 5%N₂ E 95%H₂					
Condições	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Dens. Corrente (mA/cm ²)
1	3	350	371	510	2,88
2	4	350	387	508	2,82
3	5	350	373	491	2,72
4	3	375	398	465	2,58
5	4	375	392	465	2,58
6	5	375	395	560	3,11
7	3	400	406	600	3,33
8	4	400	419	596	3,31
9	5	400	415	597	3,31

Tabela 3.3 – Nitreções realizadas com a mistura gasosa 76%N₂ e 24%H₂.

MISTURA GASOSA DE 76%N₂ E 24%H₂					
Condições	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Dens. Corrente (mA/cm ²)
10	3	350	295	207	1,15
11	4	350	294	213	1,18
12	5	350	288	211	1,17
13	3	375	296	246	1,37
14	4	375	300	227	1,26
15	5	375	301	237	1,32
16	3	400	311	262	1,45
17	4	400	310	275	1,53
18	5	400	310	265	1,47

3.6 Técnicas de Análise.

Para caracterização das amostras nitretadas utilizou-se as seguintes técnicas de análises: microdureza convencional e nanodureza, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, análise de rugosidade, difração de raios-X, análise química, perfil da composição química da camada nitretada e resistência à corrosão.

3.6.1 Caracterização Microestrutural.

Para caracterização microestrutural e medição da espessura das camadas nitretadas, os corpos de prova nitretados foram seccionados transversalmente e preparados para análise metalográfica. Uma vez que as camadas eram muito finas, na ordem de micrometros, efetuou-se uma eletrodeposição de níquel sobre estas, para evitar arrancamentos e abaulamentos durante o lixamento e o polimento. As amostras foram embutidas e preparadas para análise metalográfica conforme procedimentos metalográficos padrões de lixamento, polimento e ataque químico. Para revelar as camadas de compostos utilizou-se um ataque eletrolítico com ácido oxálico. Após o ataque metalográfico, efetuou-se uma deposição por evaporação de uma fina camada de carbono, através de um evaporador (9Balzer SCD 040), para reduzir o efeito de borda que normalmente ocorre durante as análises de materiais metálicos no microscópio eletrônico de varredura.

Um microscópio eletrônico de Varredura (Philips XL20) foi utilizado para caracterização microestrutural e medição da espessura das camadas.

3.6.2 Perfil de Composição Química da Camada Nitretada.

A utilização do equipamento de GDOS (Glow Discharge Optical Spectrometry), permite determinar a composição e a profundidade da camada nitretada. Com uma variação sistemática de descarga incandescente é possível atingir uma resolução da profundidade na ordem de décimos de microns, obtendo-se a composição química até esta profundidade. Esta técnica utiliza um gás de moléculas pesadas que colidem, com alta energia cinética sobre a amostra através de descarga incandescente. A energia transmitida pelo bombardeio, tanto quanto por colisões com íons da descarga incandescente quanto por interações posteriores, atinge um determinado nível levando partículas do metal a um estado excitado. O estado normal dessas partículas é recuperado por emissão de uma onda eletromagnética com o comprimento de onda específica do elemento. A dispersão desta onda é conduzida para um espectrômetro de emissão

óptica. O bombardeio causa uma erosão na superfície da amostra cuja profundidade depende do tipo de bombardeio a que a amostra fica exposta e do tempo de exposição. Assim o perfil de composição da profundidade pode ser obtido por uma análise de concentração dos elementos relacionados com este tempo de bombardeio.

Foram realizadas análises via GDOS no Instituto de Pesquisa da Universidade de Bremen, na Alemanha (IWT – Stiftung Institut Fur Werkstofftechnik), em seis corpos de prova os quais foram tratados durante 5 horas, nas 3 temperaturas e composições gasosas já citadas, onde foi possível verificar a profundidade da camada nitretada, a quantidade de nitrogênio superficial e o perfil de composição química. Estas amostras foram escolhidas por apresentarem maiores espessuras de camada nitretada.

3.6.3 Determinação das Fases.

A determinação das fases presentes na camada foi realizada através da técnica de difração de raios-X. Para análise de difração de raios-X utilizou-se um difratômetro (Philips X-PERT MPT) com radiação Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram registrados com 2θ no intervalo de $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$, passo de $0,05^\circ$ e tempos de medição de 5 segundos por passo.

3.6.4 Análise em Microscópio Eletrônico de Transmissão

Para as análises em microscópio eletrônico de transmissão foram preparadas amostras a partir de discos de 3mm de diâmetro com aproximadamente 100 μm de espessura. (lâmina fina) removida de uma amostra não nitretada e uma amostra nitretada em 400°C durante 5 horas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ a qual possui maior tendência de apresentar precipitados de nitretos de cromo e uma amostra não nitretada. O método de afinamento foi o *Tripod polisher* onde um suporte com ajuste micrométrico reduz de forma plana o disco a espessuras menores do que 10 μm . Essa amostra é, então, fixada em um suporte (tela) de Cu de 3mm de diâmetro. Posteriormente foi realizado o bombardeamento iônico (Ion Milling) para dar o acabamento final. Foi utilizado um microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo 2010 operando a 200 kV e as amostras foram analisadas na superfície.

3.6.5 Nitretação em Navalhas de Corte e Avaliação da Resistência à Corrosão e Desgaste

Para uma avaliação da resistência ao desgaste e da corrosão em uma situação real de serviço foram nitretadas navalhas fabricadas de aço inoxidável austenítico ABNT 316L, a qual é

montada em uma extrusora que corta borracha sintética (EPDM). As condições de corte são efetuadas em um meio com lubrificante a base de vapor d'água e cloretos que variam de 14 a 200ppm. As figuras 3.3 e 3.4 mostram a navalha que é montada na extrusora e a mesma posicionada na câmara de nitretação.



Figura 3.3 – Navalha de corte da extrusora.

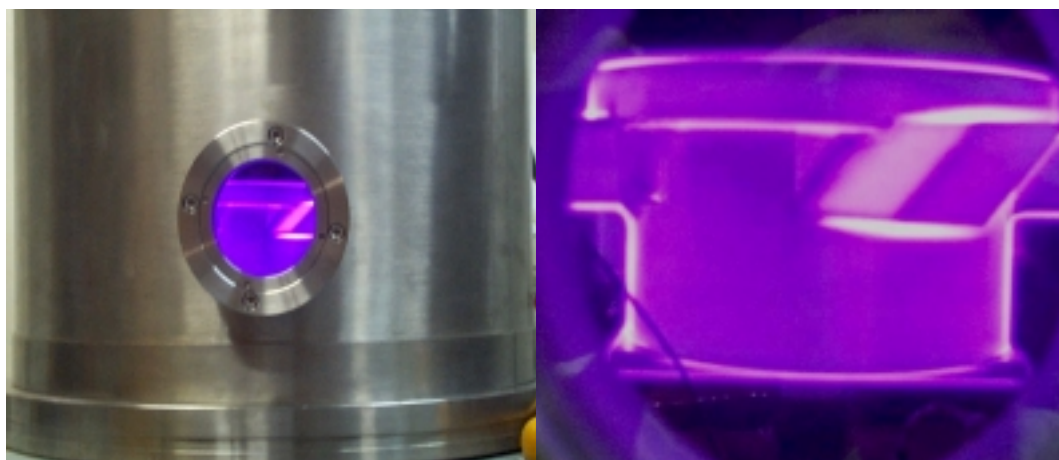


Figura 3.4 – Navalha de corte da extrusora sendo nitretada.

Adicionalmente também foram nitretadas facas móveis fabricadas de aço inoxidável austenítico ABNT 316L. Este processamento tem o objetivo de reciclar a borracha que é descartada após o processamento de extrusão e corte. Esta operação também trabalha em um meio com lubrificante a base de vapor d'água e cloretos que variam de 14 a 200 ppm.

A avaliação do desempenho tanto das navalhas como das facas móveis foi realizada comparando-se o tempo de operação de uma navalha não nitretada com um navalha nitretada, onde o critério para avaliação é a eficiência de corte do fio, análise visual do fio de corte e avaliação da superfície quanto a incidência de pites de corrosão. Duas facas móveis nitretadas

foram caracterizadas quanto a espessura de camada e microdureza superficial. Devido a complexidade do formato destas navalhas não foram efetuadas outras análises. Uma amostra foi nitretada em paralelo, nas mesmas condições em que as navalhas e as facas móveis foram nitretadas, para permitir uma caracterização mais detalhada e comparação com as peças nitretadas.

Foram utilizados uma mistura gasosa com 76%N₂ e 24%H₂ e 10 horas de processo na temperatura de 400⁰C. Estes parâmetros foram selecionados face a alta dureza superficial e espessura da camada e principalmente porque a análise do gume de corte da faca móvel mostrou que este não apresentou pites de corrosão e sim somente desgaste.



3.5 - Facas móveis nitretadas a plasma.

3.6.6 Microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados antes e após a nitretação. As microdurezas antes da nitretação foram avaliadas através da média das medidas realizadas em 10 amostras. As medições após a nitretação foram feitas selecionando uma amostra de cada condição e a média foi feita a partir de 5 medidas em cada amostra. Foi utilizado indentador Knoop com carga de 100gf.

Para a avaliação da microdureza superficial utilizou-se um indentador Knoop com carga de 10gf. A carga utilizada foi baixa para tentar minimizar a influência do substrato, visto que as camadas eram bastante finas. Tendo em vista que as diagonais da impressões de dureza

obtidas eram muito pequenas, não foi possível efetuar as medições no próprio microdurômetro. Desta forma as medidas das diagonais foram efetuadas em um microscópio eletrônico de varredura. Foram realizadas 5 indentações para cada amostra.

3.6.7 Nanoindentação

O ensaio de nanodureza é uma poderosa técnica para análise de camada nitretada onde o indentador penetra lentamente no material sob a influência de uma carga crescente. A aquisição dos dados de deslocamento pela carga instantânea permite a obtenção da dureza e do módulo de elasticidade. A razão entre o módulo de elasticidade (E) e os valores de dureza (H) permite estimar a resistência ao desgaste do material. Para os metais esta relação é normalmente alta e ocorrerá por deformação plástica. Para os materiais cerâmicos, que apresentam uma relação E/H baixa devido a alta dureza, isso não ocorre e neste caso o mecanismo de desgaste ocorrerá preferencialmente por fratura frágil. Também através das curvas de carregamento versus deslocamento do indentador é possível extrair a recuperação elástica da camada que é a razão entre a deformação elástica e a deformação total. A recuperação elástica pode nos fornecer uma idéia das características tribológicas do material tratado^(13, 73).

O equipamento utilizado para medir dureza foi o Sistema de Medida de Microdureza Fischerscope HV 100. A carga utilizada foi de 25 mN utilizando um indentador tipo Vickers. O nanodurômetro é controlado por um programa que fornece continuamente penetração pela carga aplicada. Este, por sua vez, utiliza a correção de ponta ISE para corrigir esses valores fornecendo uma dureza média corrigida da amostra.

A utilização desta técnica se fez necessária pois através da microdureza não foi possível determinar a dureza real da camada uma vez que as espessuras de camada eram muito pequenas.

3.6.8 Ensaio de Corrosão

Com o objetivo de caracterizar as amostras nitretadas quanto a resistência à corrosão, foram levantadas curvas de polarização (potenciodinâmica) utilizando como uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6. Os ensaios foram realizados em uma célula de acrílico com 3 eletrodos, onde o corpo de prova (Aço ABNT 316L) O eletrodo de referência usado foi o calomelano saturado e o contra eletrodo foi um fio de platina. A velocidade de varredura foi de 10 mV/s em uma faixa de potenciais de -800 mV a +1200 mV. O equipamento

usado foi o PAP 273A EG&G acoplado a um microcomputador. Também foram efetuados ensaios de corrosão em névoa salina o qual seguiu a norma NBR 8094.

3.6,8 Rugosidade

O acompanhamento das modificações superficiais geradas pelo bombardeio iônico foi efetuado através da técnica de avaliação da rugosidade superficial da amostra polida com medições antes e depois das nitretações.

As medidas de rugosidade foram realizadas em todas as amostras nitretadas e em 10 amostras antes da nitretação, as quais foram escolhidas aleatoriamente. Estes ensaios foram realizados segundo a norma DIN 4768 e o parâmetro utilizado para avaliar a superfície foi a rugosidade média Ra. Este parâmetro pode ser definido como a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média em um determinado comprimento de amostragem. Esta grandeza pode ser representada como a altura de um retângulo, cuja área é a soma absoluta das áreas delimitadas entre o perfil de rugosidade e a linha média, tendo como comprimento o percurso de medição.⁽¹⁴⁾

4 –RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios realizados.

4.1 Microestrutura da Camada Nitretada

Medição da Camada Nitretada

As medidas das espessuras das camadas nitretadas, realizadas via MEV, são apresentadas na tabela 4.1 para a mistura gasosa com 5%N₂ e 95%H₂ e com 76%N₂ e 24% H₂, respectivamente.

Tabela 41 - Espessura das camadas nitretadas com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂ e 76%N₂ e 24%H₂.

Condições	Tempo(h)	Temperatura (°C)	Espessura Média (µm)	
			5%N ₂ e 95%H ₂	76%N ₂ e 24%H ₂
1	3	350	0,30	0,49
2	4	350	0,87	0,86
3	5	350	0,90	1,04
4	3	375	0,97	1,46
5	4	375	1,34	1,69
6	5	375	1,56	1,83
7	3	400	1,66	2,16
8	4	400	2,16	3,09
9	5	400	2,93	3,25

A figura 4.1 apresenta as medidas de espessura versus tempo para diferentes temperaturas de nitreção para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

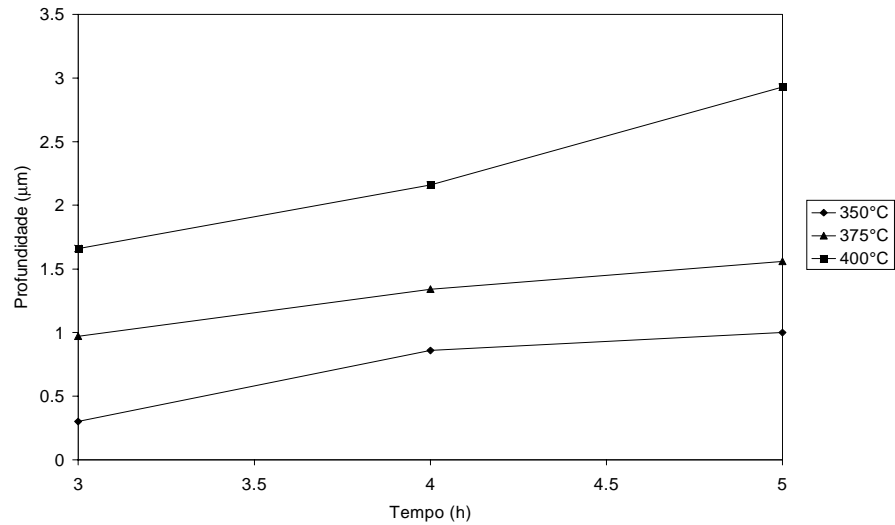


Figura 4.1 - Gráfico de espessura das camadas nitretadas X tempo para diferentes temperaturas com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂

A figura 4.2 apresenta a medidas de espessura versus temperatura para diferentes tempos de nitretação para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

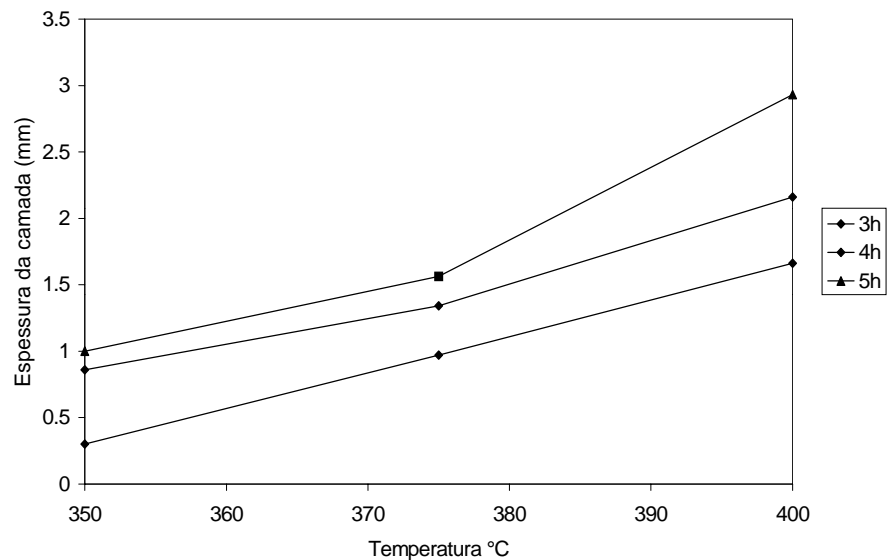


Figura 4.2 - Gráfico de espessura das camadas nitretadas X temperatura para diferentes tempos com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

A figura 4.3 apresenta as medidas de espessura versus temperatura para diferentes temperaturas de nitretação para a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

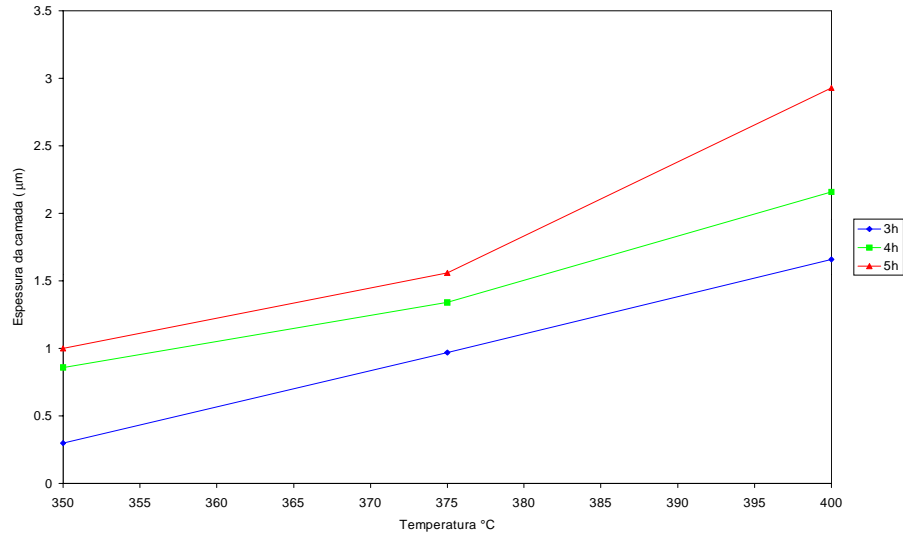


Figura 4.3 - Gráfico de espessura das camadas nitretadas para diferentes temperaturas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

A figura 4.4 apresenta as medidas de espessura versus tempos para diferentes tempos de nitretação para a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

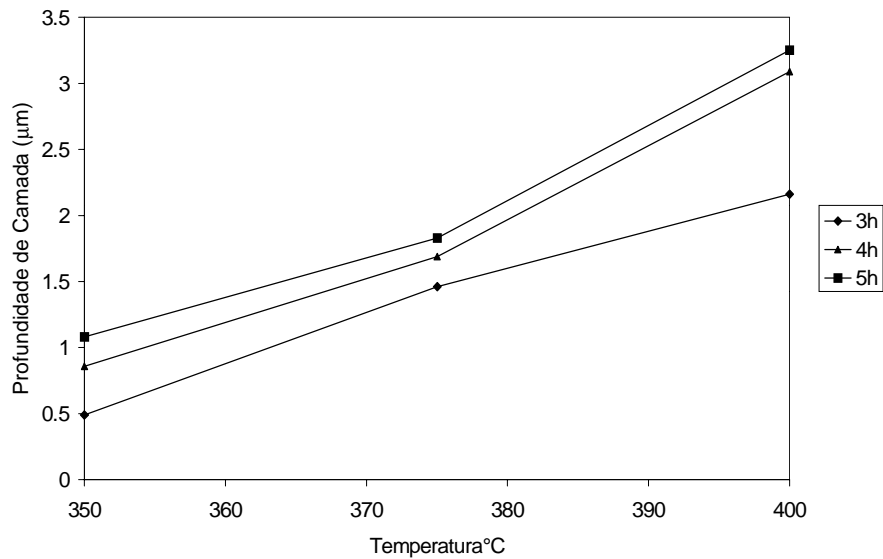
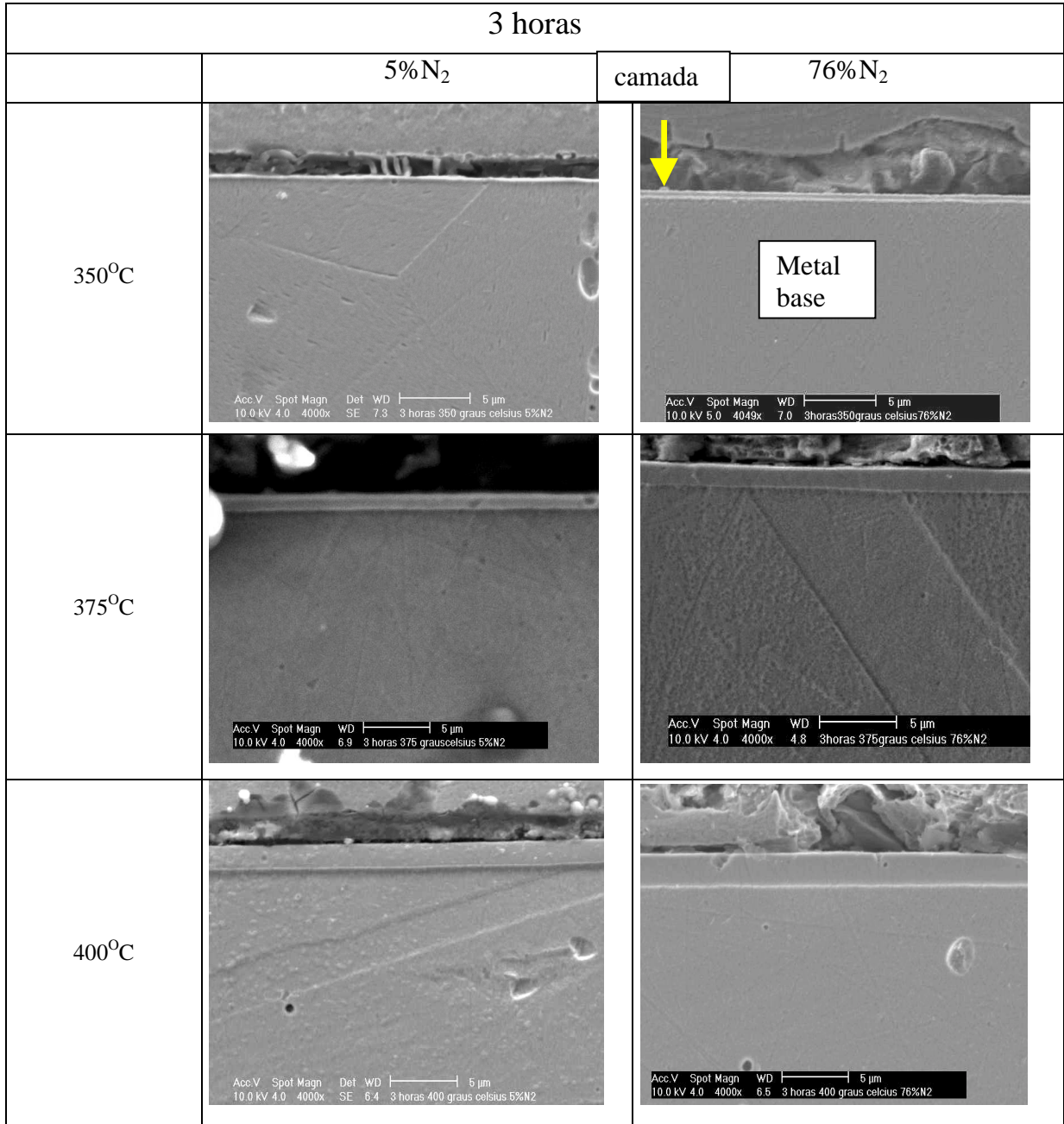


Figura 4.4 - Gráfico de espessura das camadas nitretadas para diferentes tempos com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂

Análise Metalográfica

A análise metalográfica da matriz, observada no MEV, revelou uma microestrutura austenítica,. Foi possível observar a camada nitretada para todas as condições de nitretação. As figuras 4.5 a 4.7 mostram as micrografias das camadas nitretadas para a mistura gasosa de 5%N₂ e

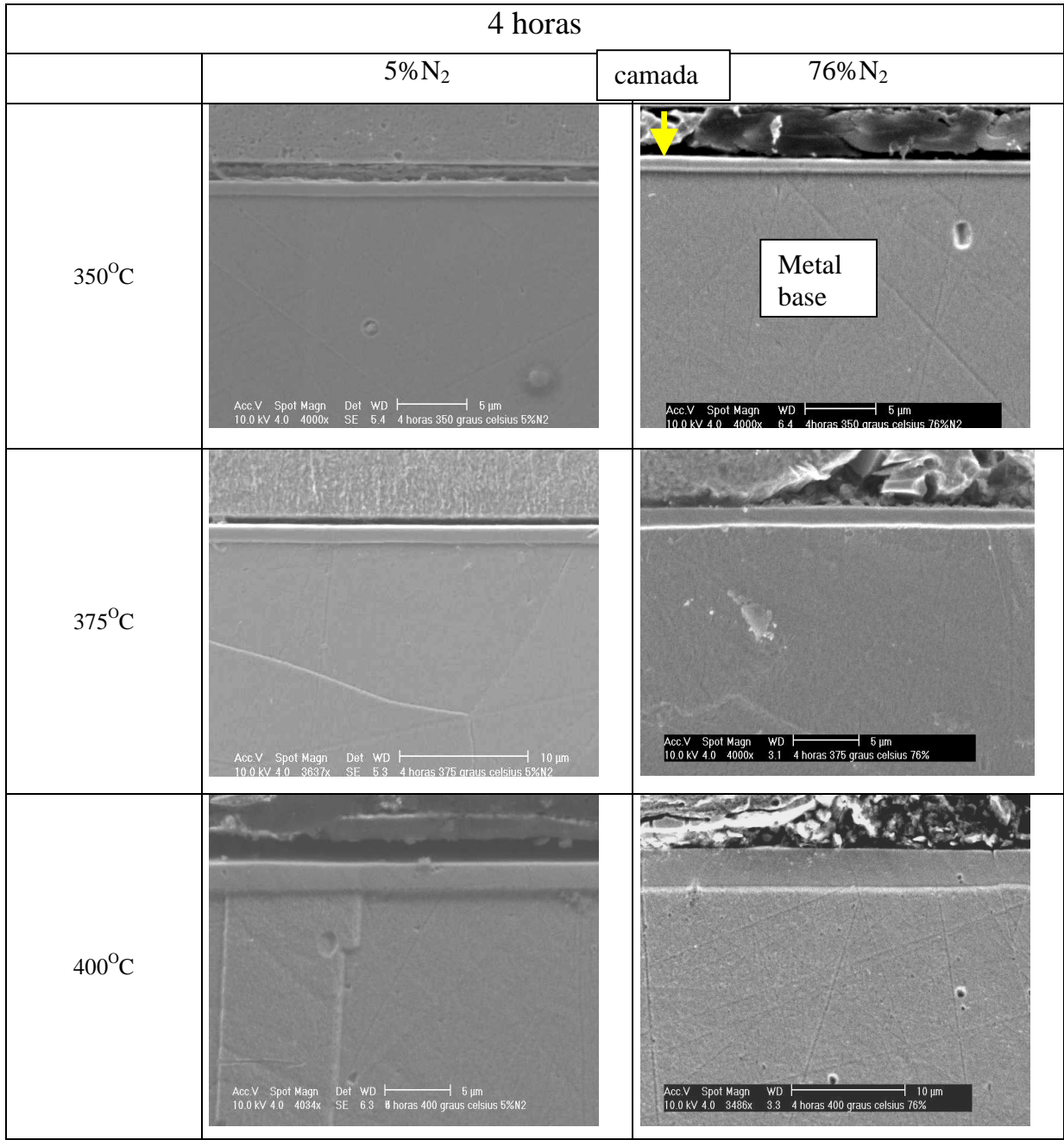
95% H₂ (a) e com mistura gasosa 76%N₂ e 24% H₂, (b) as quais mostram a variação das camadas em função da temperatura e do tempo.



a)

b)

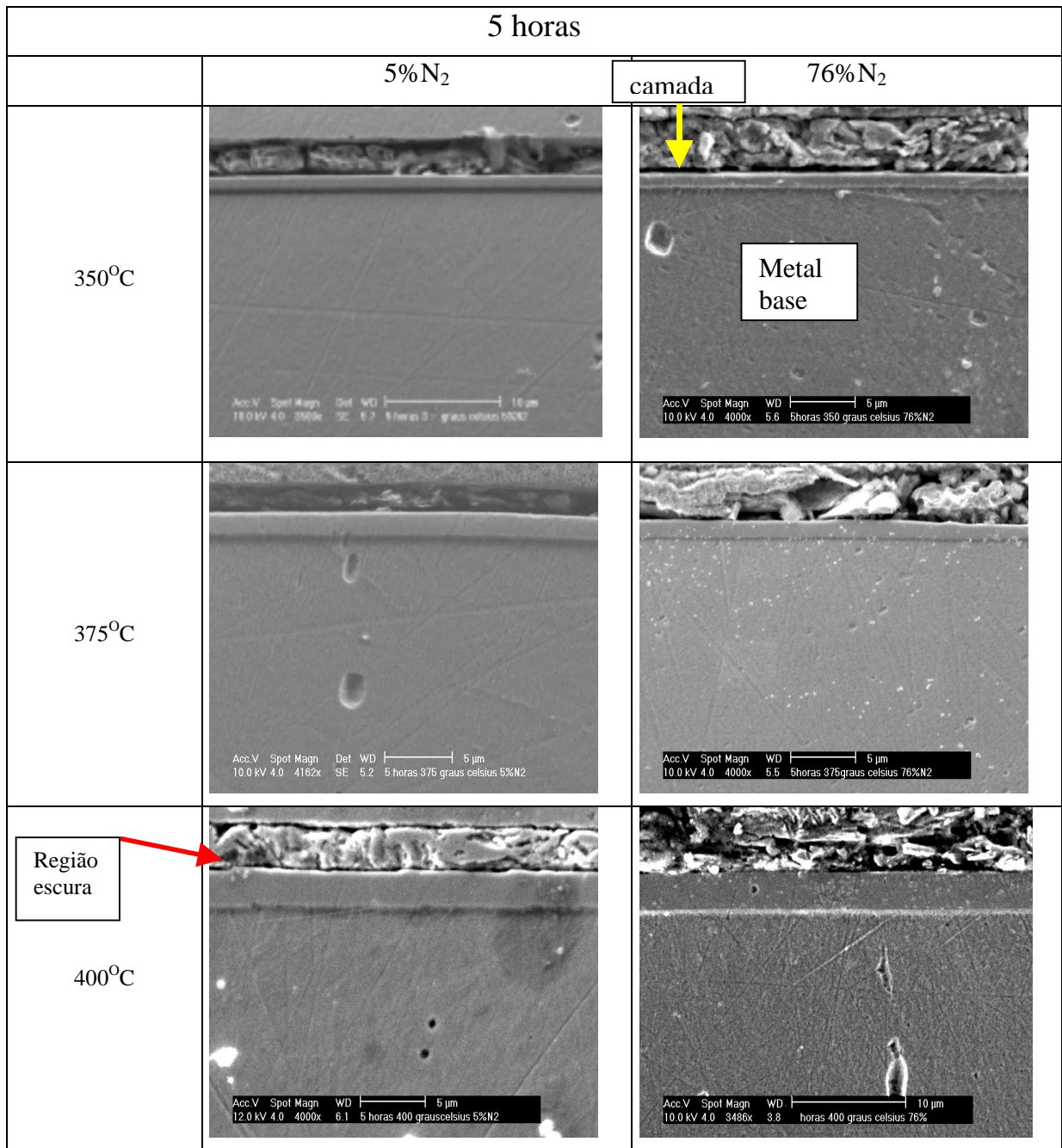
Figura 4.5 - Micrografias das camadas nitretadas para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95% H₂ (a) e com a mistura gasosa 76%N₂ e 24% H₂, (b), nitretadas durante 3 horas. Ataque: ácido oxálico.



a)

b)

Figura 4.6 - Micrografias das camadas nitretadas para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95% H₂ (a) e com a mistura gasosa 76%N₂ e 24% H₂, (b), nitretadas durante 4 horas. Ataque: ácido oxálico.



a)

b)

Figura 4.7 - Micrografias das camadas nitretadas para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95% H₂ (a) e com a mistura gasosa 76%N₂ e 24% H₂, (b), nitretadas durante 5 horas. Ataque: ácido oxálico.

Determinação das Fases

As figuras 4.8 a 4.10 mostram os difratogramas de raios-X da amostra não nitretada em comparação com as amostras nitretadas a 350, 375 e 400⁰C para os tempos de 3, 4 e 5 horas para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂. Na figura 4.11 é possível comparar os padrões de difração de raios-x da amostra não nitretada com as amostras nitretadas para o tempo de 5 horas para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂, em função da temperatura de nitretação.

As figuras 4.12 a 4.14 mostram os padrões de raios-X da amostra não nitretada em comparação com as amostras nitretadas a 350, 375 e 400⁰C para os tempos de 3, 4 e 5 horas para as misturas gasosas de 76%N₂ e 24%H₂. Na figura 4.15 é possível comparar os padrões de difração de raio-X da amostra não nitretada com as amostras nitretadas para o tempo de 5 horas para a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ em função da temperatura de nitretação.

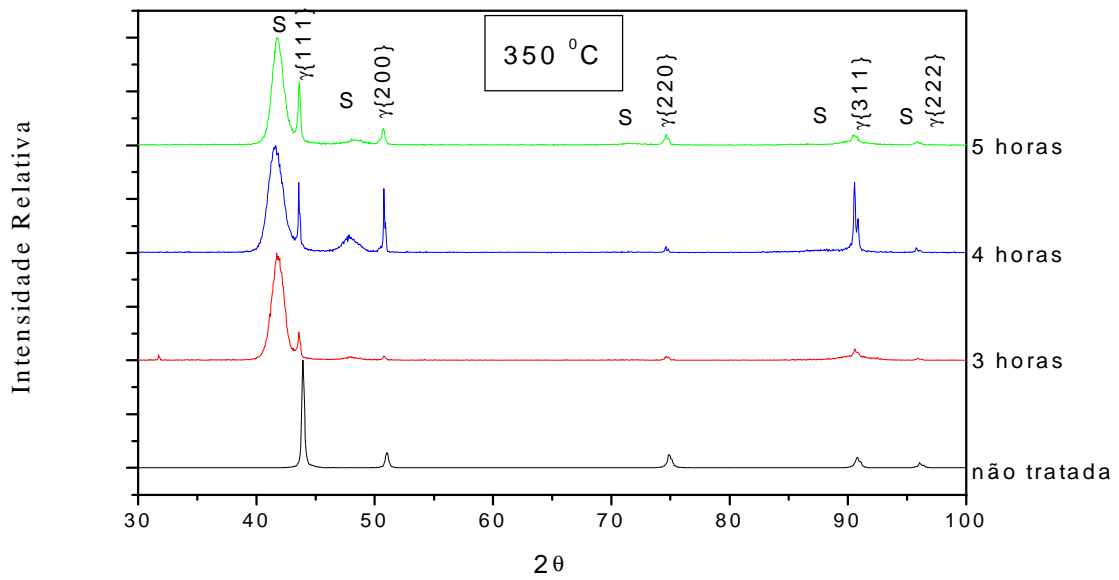


Figura 4.8 – Difratomogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 350 °C com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

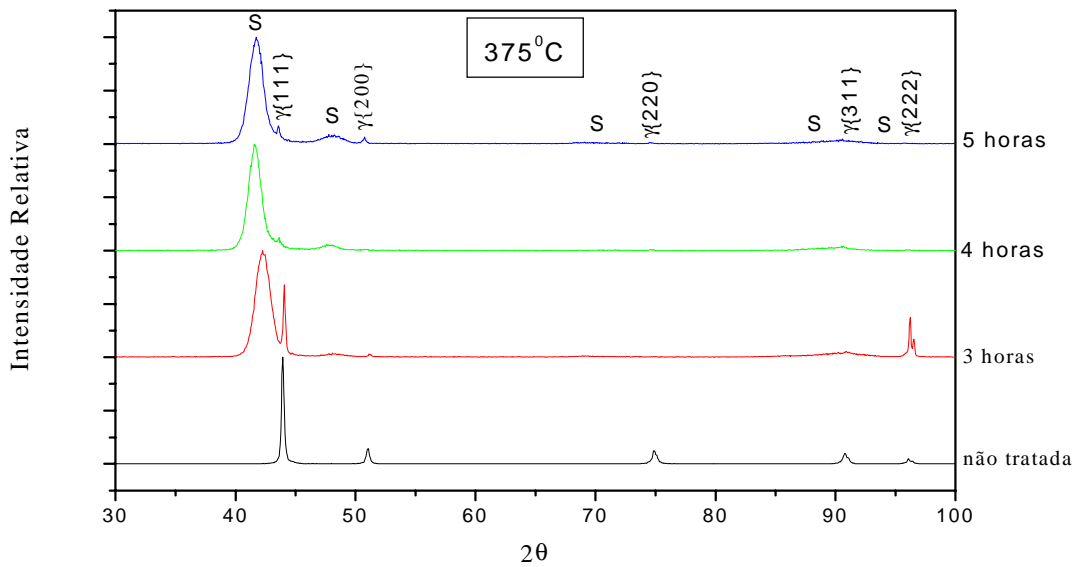


Figura 4.9 – Difratomogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 375°C com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

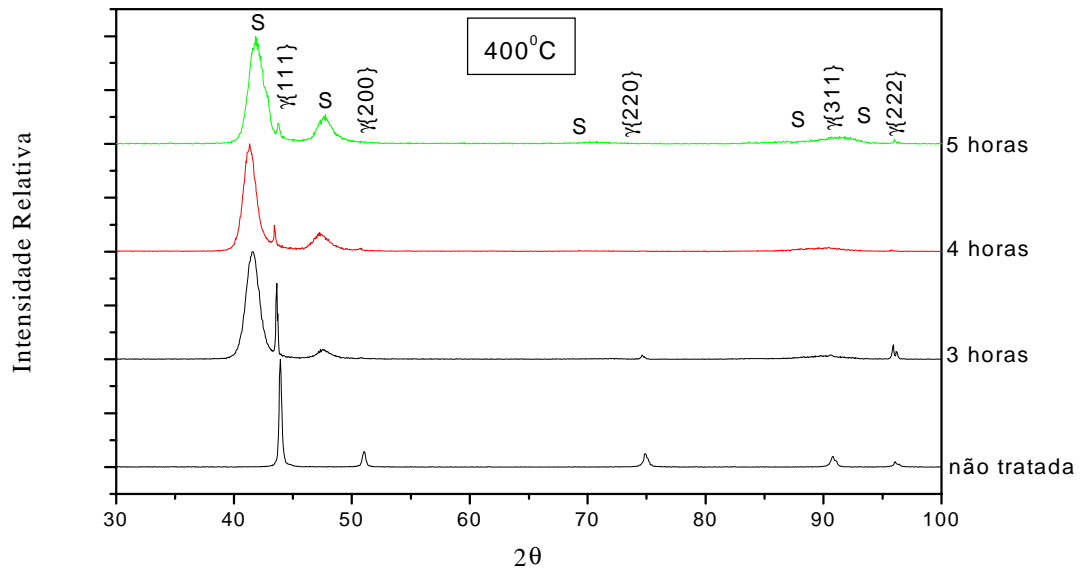


Figura 4.10 – Difratoogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 400°C com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

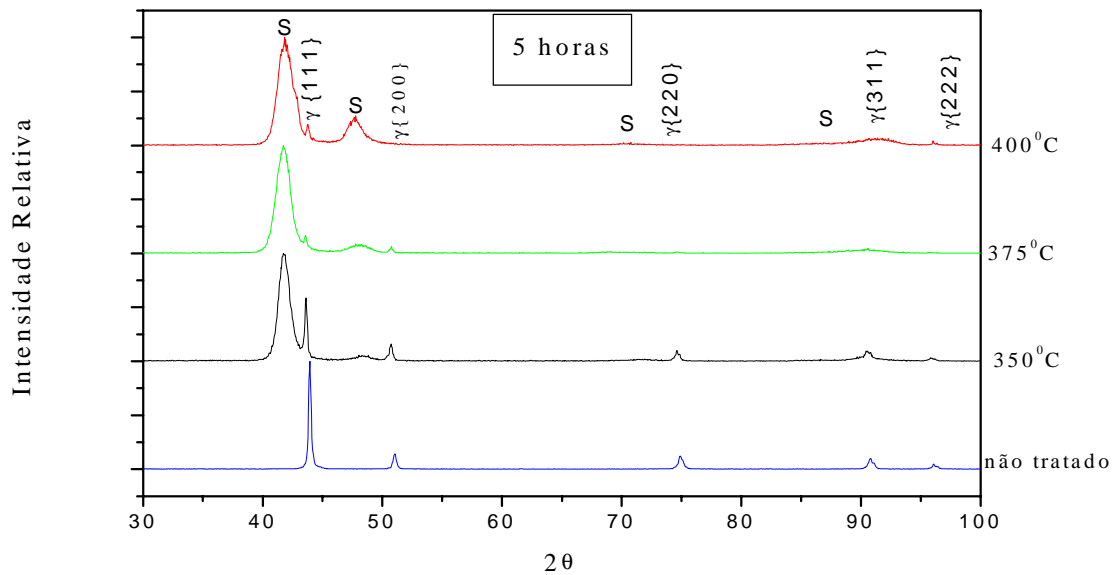


Figura 4.11 – Difratoogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas a 350, 375 e 400°C durante 5 horas com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

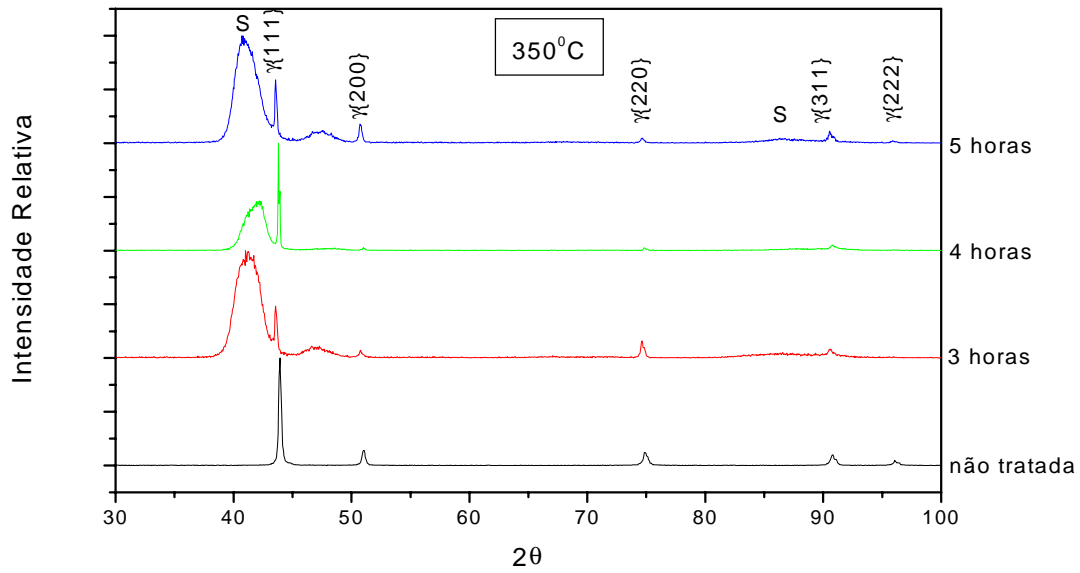


Figura 4.12 – Difratomogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 350°C com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂

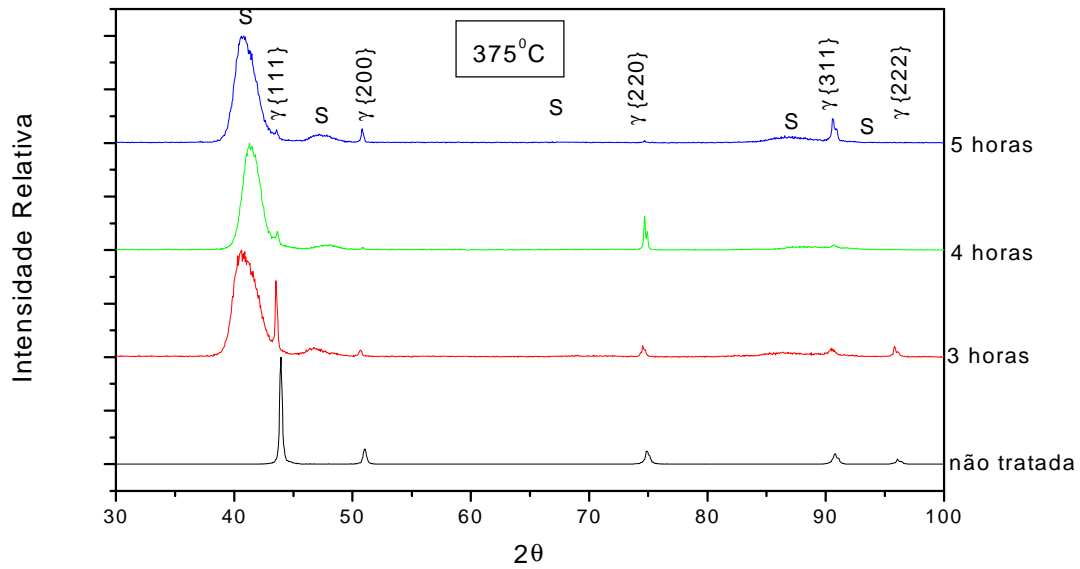


Figura 4.13 – Difratomogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 375°C com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

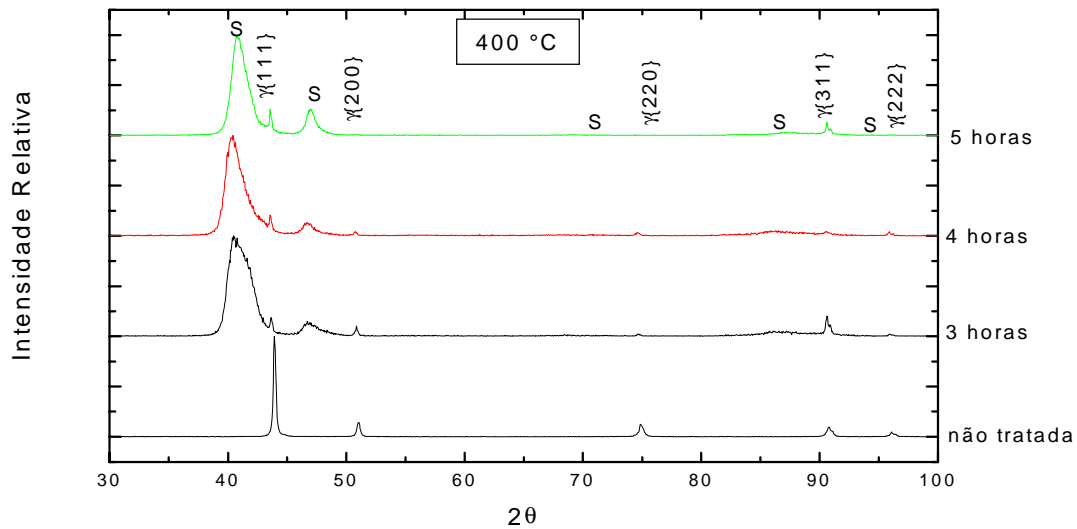


Figura 4.14 – Difratoogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas por 3, 4 e 5 horas a 400°C com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

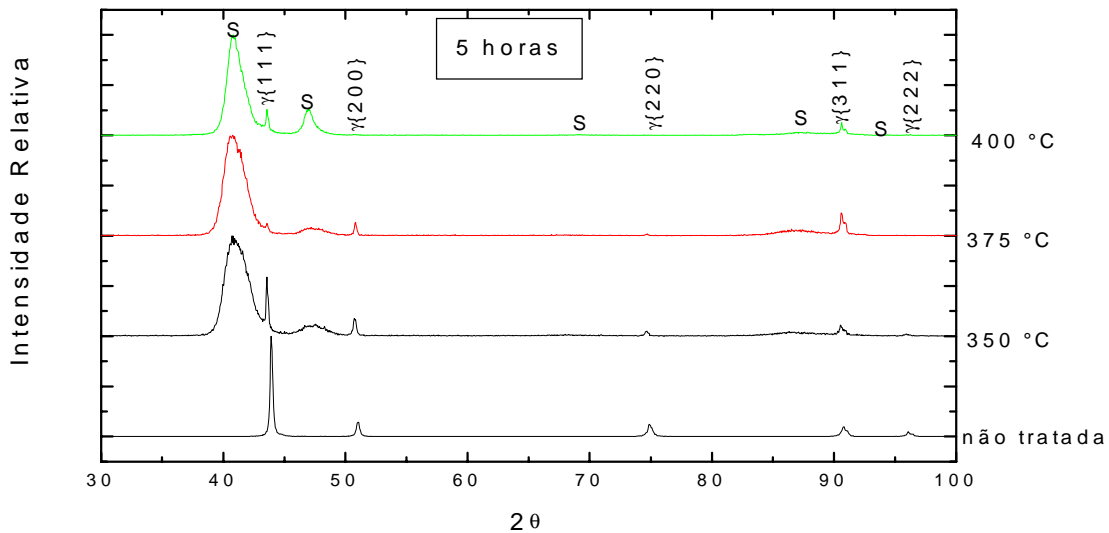


Figura 4.15 – Difratoogramas de raios-X para a amostra não nitretada e para as amostras nitretadas a 350, 375 e 400°C durante 5 horas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

Perfis da composição química das camadas nitretadas

A figura 4.16 apresenta o perfil de concentração de nitrogênio, via GDOS, para as amostras nitretadas durante 5 horas, nas temperaturas de 350, 375 e 400°C com a mistura

gasosa de 5%N₂ e 95%H₂. Verifica-se que o teor de nitrogênio na superfície (em peso) é de 6,8% para amostra nitretada a 400⁰C, 6,4% para amostra nitretada a 375⁰C e de 5,2% para a amostra nitretada a 350⁰C. Para todas as curvas observamos um decréscimo aproximadamente linear do nitrogênio da superfície para o núcleo, mudando de inclinação na região com um percentual de nitrogênio em 2,9% de nitrogênio para amostra de 400⁰C, 3,0% para amostra de 375⁰C e 3,1 para amostra de 350⁰C. Após esta mudança de inclinação o percentual de nitrogênio continua decrescendo, porém com uma inclinação mais acentuada até um valor próximo a zero (0,1% de nitrogênio) totalizando profundidades de 4,0 μm, 3,0 μm e 1,9 μm, respectivamente.

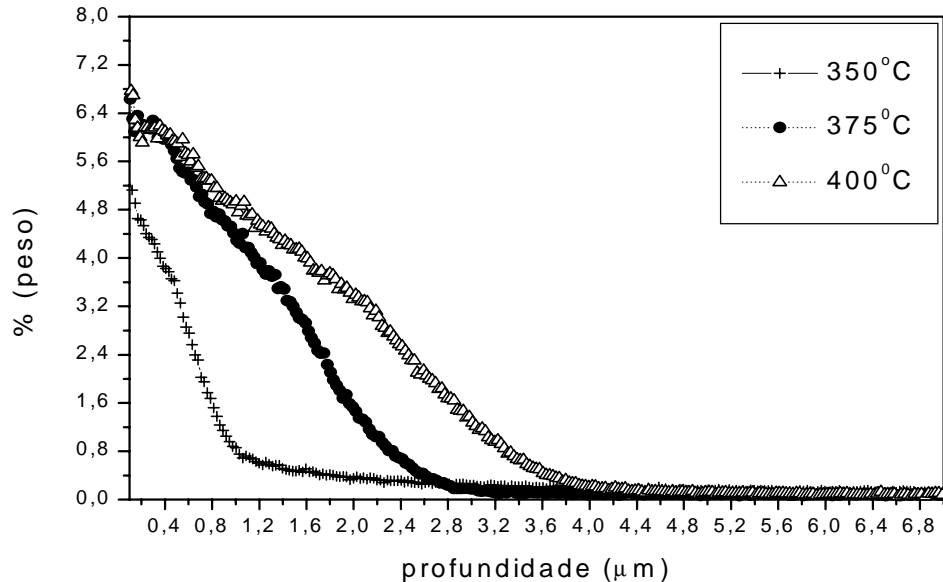


Figura 4.16 – Curvas da concentração de nitrogênio versus profundidade para as amostras nitretadas nas temperaturas de 350, 375 e 400⁰C por 5 horas, com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

A figura 4.17 apresenta o perfil de concentração de nitrogênio, via GDOS, para as amostras nitretadas durante 5 horas, nas temperaturas de 350, 375 e 400⁰C com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂. Verifica-se que o teor de nitrogênio na superfície (em peso) é de aproximadamente 7,4% para as 3 amostras. Para todas as curvas observamos, também, um decréscimo aproximadamente linear do nitrogênio da superfície para o núcleo,

mudando de inclinação na região com um percentual de nitrogênio em 3,0% de nitrogênio para amostra de 400⁰C, 3,2% para amostra de 375⁰C e 3,3% para amostra de 350⁰C. Após esta mudança de inclinação o percentual de nitrogênio continua decrescendo, porém com uma inclinação mais acentuada até um valor próximo a zero (0,1% de nitrogênio) totalizando profundidades de 5,5 μm , 3,3 μm e 2,0 μm , respectivamente.

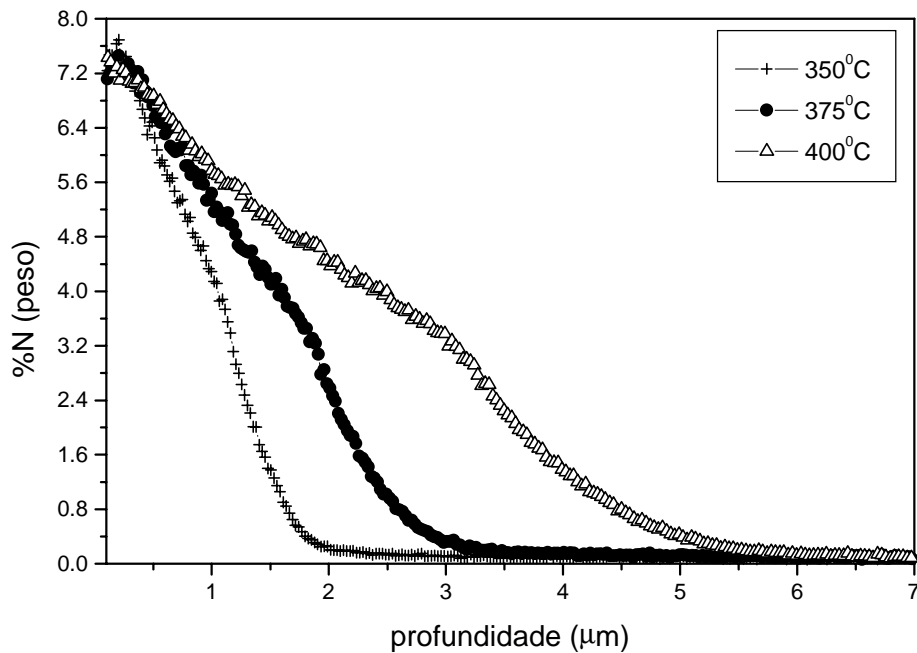


Figura 4.17 – Curvas da concentração de nitrogênio versus profundidade para as amostras nitretadas a 350, 375 e 400⁰C por 5 horas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

As figuras 4.18 e 4.19 apresentam os perfis de carbono e nitrogênio, via GDOS, onde não observamos um o percentual de carbono significativo, coerente com percentual original do aço. O mesmo ocorreu para as outras amostras analisadas por esta técnica. O perfil de nitrogênio já foi comentado anteriormente.

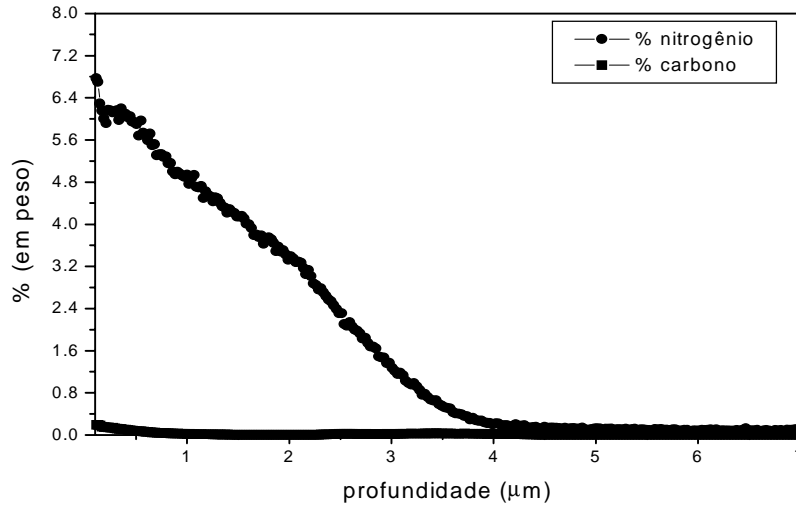


Figura 4.18 - Curvas de concentração de nitrogênio e carbono versus profundidade para a amostra nitretada durante 5 horas, a 400°C, com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

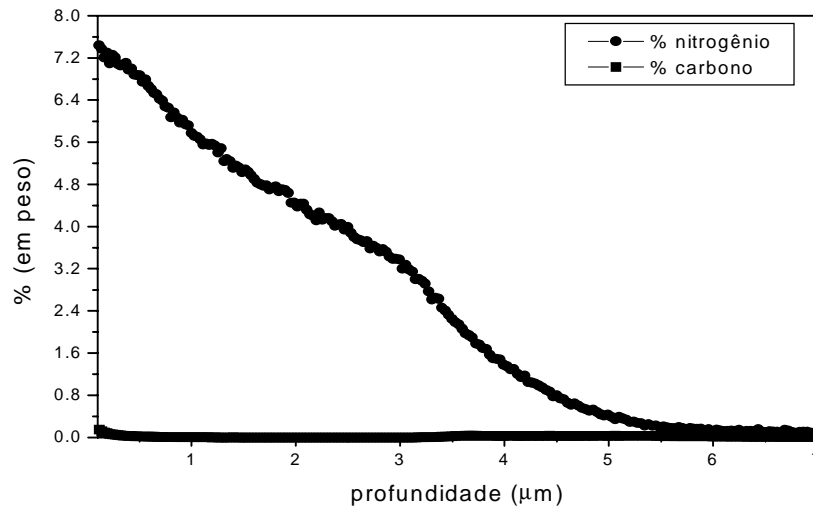


Figura 4.19 – Curva de concentração de carbono e nitrogênio para a amostra nitretada durante 5 horas, a 400°C, com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

As imagens apresentadas abaixo foram obtidas via contraste de difração em condição de campo claro em MET. No decorrer da análise foram encontradas microestruturas características de aços inoxidáveis austeníticos conforme a figura abaixo. A figura 4.20 mostra uma pequena presença de maclas de deformação para a amostra não nitretada. A figura 4.21 para a amostra nitretada observa-se a presença de maclas de

deformação e uma maior densidade de discordâncias. Mostrando desta forma que a nitretação induz a formação de discordâncias.

Outro fato importante não observado através desta técnica de análise foi a presença de precipitados, como se acreditava, pois a queda da resistência à corrosão para este parâmetro de nitretação indicava a presença de precipitados de nitreto de cromo.

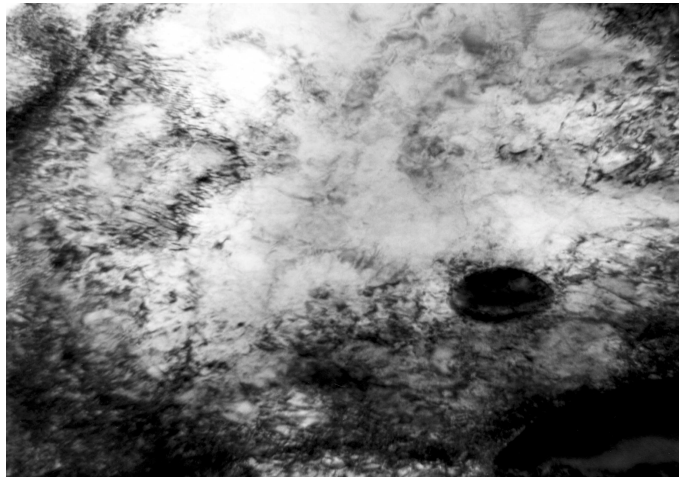


Figura 4.20 –Matriz austenítica da amostra não nitretada. (x50K).

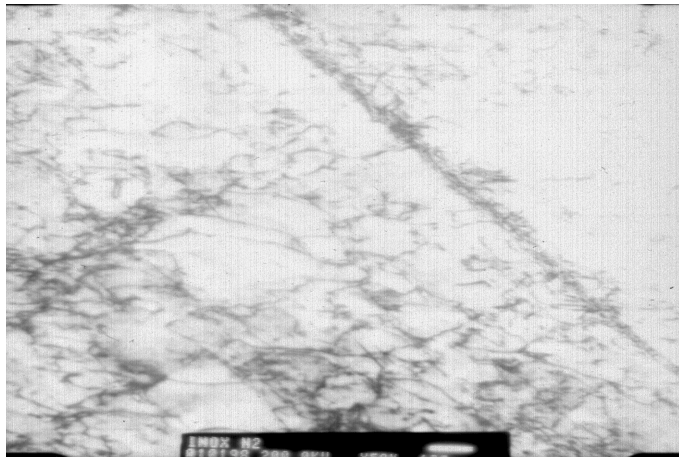


Figura 4.21 - Aspecto micrográfico das maclas de deformação e das discordâncias. Imagem obtida em campo claro da amostra nitretada com aumento de x50K.

4.2 Propriedades Mecânicas

Análise de Microdureza

A microdureza de núcleo de 10 amostras não nitretadas apresentou uma média de 185 HK_{0,1}.

As microdurezas superficiais das amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ e 76% N₂ e 24% H₂ em função das temperaturas de nitreções utilizadas, são apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Microdureza superficial das amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ e com 76% N₂ e 24% H₂

Amostras	Tempo(h)	Temperatura (°C)	5% N ₂ e 95% H ₂ Microdureza HK _{0,1}	76% N ₂ e 24% H ₂ Microdureza HK _{0,1}
1	3	350	330,7	467,1
2	4	350	460	619,0
3	5	350	461	625,8
4	3	375	464,9	552,3
5	4	375	682,7	610,8
6	5	375	663,1	752,1
7	3	400	705,1	705,2
8	4	400	779,3	987,0
9	5	400	808,7	939,1

As figuras 4.22 e 4.23 mostram a influência da variação do tempo nas microdurezas para as diferentes temperaturas de nitreção.

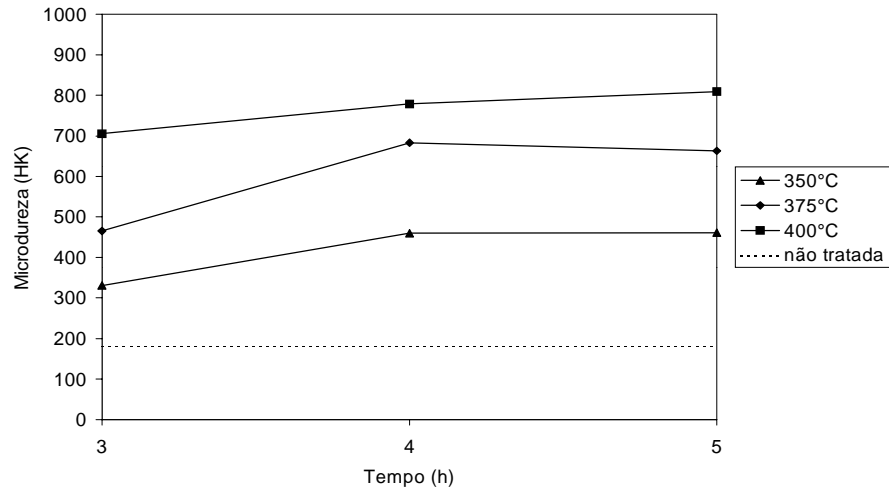


Figura 4.22 - Gráfico de microdureza superficial versus tempo de processo para diversas temperaturas de nitretação para mistura gasosa de 5%N₂ e 95% H₂.

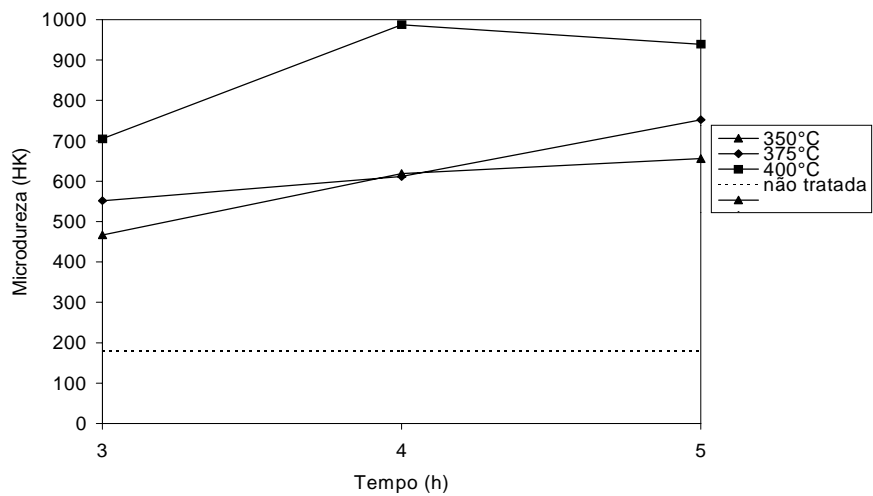


Figura 4.23 - Gráfico de microdureza superficial versus tempo de processo para diversas temperaturas de nitretação para a mistura gasosa de 76%N₂ e 24% H₂.

As figuras 4.24 e 4.25 mostram a influência da temperatura sobre as microdurezas em função dos diferentes tempos de nitretação.

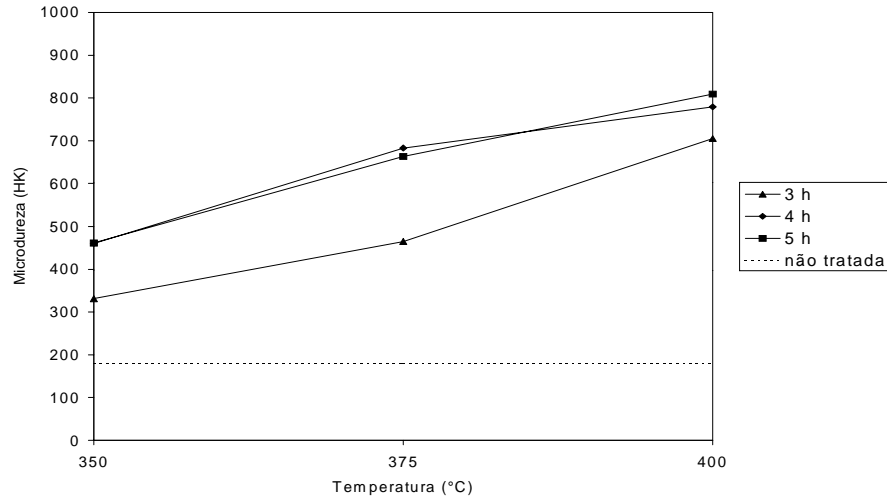


Figura 4.24- Gráfico de microdureza superficial versus temperatura de processo para diferentes tempos de nitretação para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95% H₂.

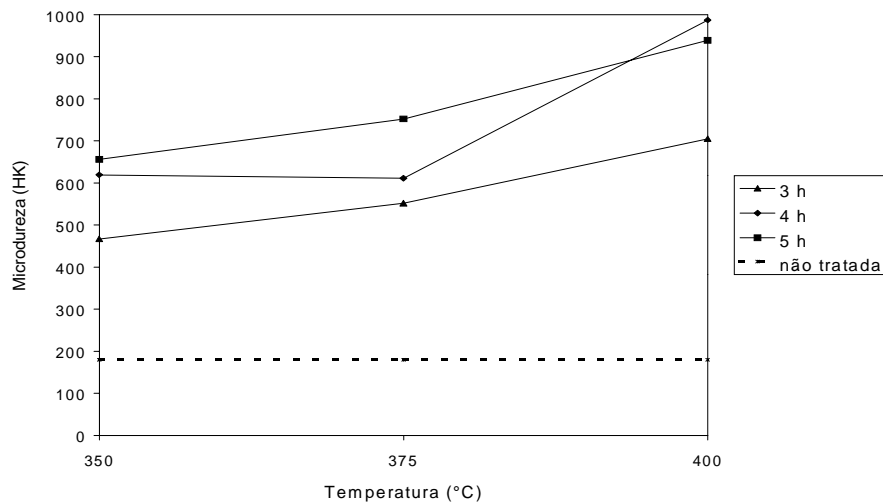


Figura 4.25- Gráfico de microdureza superficial versus temperatura de processo para diferentes tempos de nitretação com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24% H₂.

Ensaio de Nanodureza

As figuras 4.26 e 4.28 mostram as curvas de carregamento e descarregamento (carga por deslocamento) durante a nanoindentação e nas figuras 4.27 e 4.29 as durezas corrigidas versus profundidade das amostras nitretadas durante 3 horas, em 350°C, para as duas misturas gasosas utilizadas nas nitretações. As demais curvas, para os outros tempos e temperaturas, tiveram o mesmo comportamento, sendo assim não serão aqui apresentadas.

Os resultados de durezas e módulo de elasticidade são apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

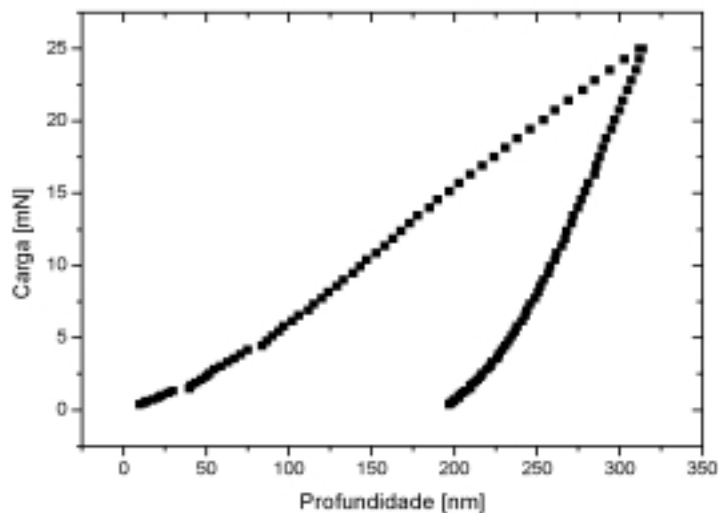


Figura 4.26 - Carga versus deslocamento para amostras nitretadas durante 3 horas, a 350°C com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

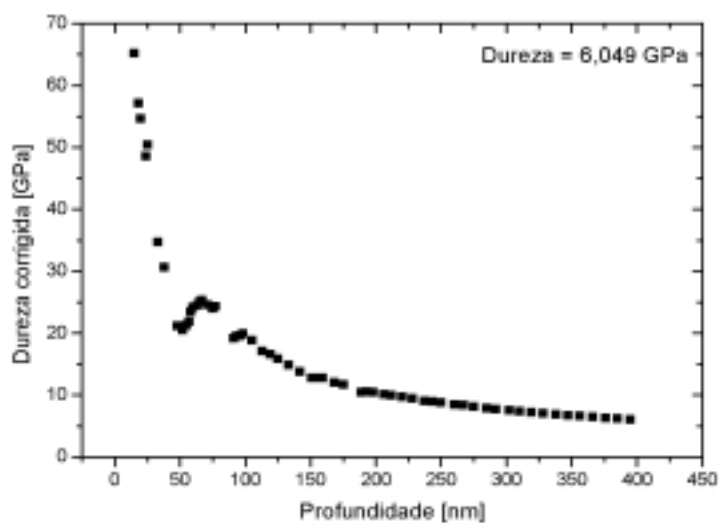


Figura 4.27 - Dureza versus profundidade para amostras nitretadas durante 3 horas a 350°C com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

O pico entre 50 e 100nm é devido a algum ruído durante o ensaio.

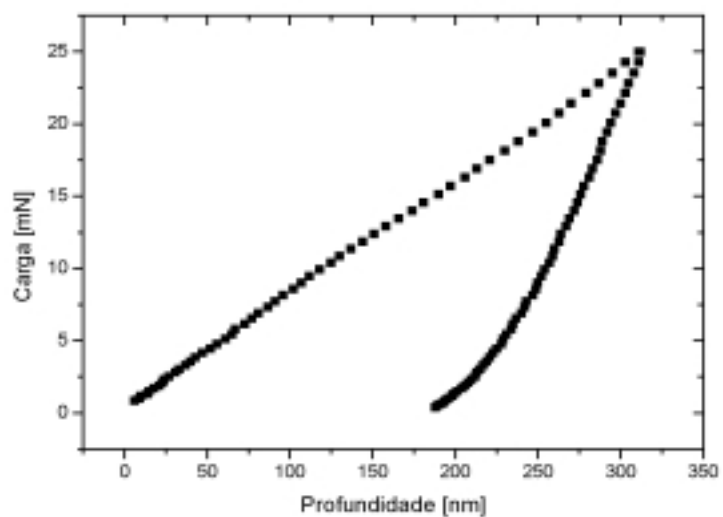


Figura 4.28 Carga versus deslocamento para amostras nitretadas durante 3 horas, a 350°C com a mistura gasosa de 76% N_2 e 24% H_2 .

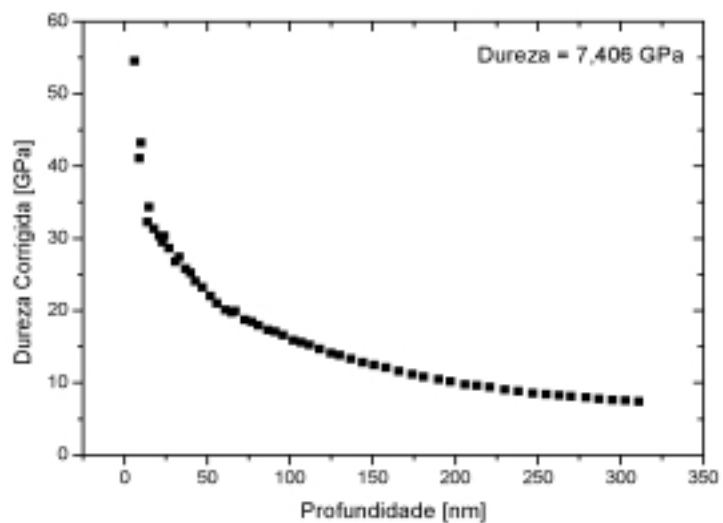


Figura 4.29 Dureza versus profundidade para amostras nitretadas durante 3 horas, a 350°C com a mistura gasosa de 76% N_2 e 24% H_2 .

Tabela 4.3- Média dos valores de nanodureza após as nitreções com a mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ e, 76% N₂ e 24% H₂.

Amostras	Tempo(h)	Temperatura (°C)	5% N ₂ e 95% H ₂ Nanodureza (GPa)	76% N ₂ e 24% H ₂ Nanodureza (GPa)
1	3	350	6,049	7,406
2	4	350	5,0914	6,2879
3	5	350	7,3497	7,334
4	3	375	5,881	6,049
5	4	375	8,953	7,993
6	5	375	8,968	8,390
7	3	400	8,532	9,739
8	4	400	8,4659	9,046
9	5	400	8,690	10,350

Observação: 1Gpa = 100 Kg/mm² = 100HV. (assumimos que HV=HK)

Tabela 4.4- Valores dos módulos de elasticidade das amostra nitretadas com a mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ e 76% N₂ e 24% H₂.

Amostras	Tempo(h)	Temperatura (°C)	5% N ₂ e 95% H ₂ Módulo de Elasticidade (GPa)	76% N ₂ e 24% H ₂ Módulo de Elasticidade (GPa)
1	3	350	186,85	213,41
2	4	350	175,95	185,30
3	5	350	190,74	217,51
4	3	375	193,64	241,88
5	4	375	223,03	250,01
6	5	375	244,25	256,30
7	3	400	255,7	355,55
8	4	400	254,30	343,41
9	5	400	263,55	346

A tabela 4.5 mostra a relação de E/H para as duas misturas gasosas.

Tabela 4.5 – Relação do módulo de elasticidade pela dureza (E/H).

Amostras	Tempo(h)	Temperatura (°C)	5% N ₂ e 95% H ₂	76% N ₂ e 24% H ₂
1	3	350	30,9	28,8
2	4	350	34,0	29,5
3	5	350	25,9	29,6
4	3	375	32,9	39,9
5	4	375	24,9	31,6
6	5	375	27,3	30,6
7	3	400	29,9	36,5
8	4	400	30,0	36,3
9	5	400	30,3	33,4

A amostra não nitretada apresentou uma dureza de 2,904 GPa e um módulo de elasticidade de 236.06 GPa apresentando um E/H de 81,28

Nitretação em Facas Móveis e Navalhas de Corte e Avaliação da Resistência ao Desgaste.

Abaixo é apresentada a avaliação da amostra nitretada nas mesmas condições das navalhas de corte e das facas móveis.

a) Amostra nitretada

A análise metalográfica da amostra nitretada na temperatura de 400⁰C durante 10 horas, mostrou uma camada nitretada com uma matriz austenítica. A espessura da camada medida no microscópio eletrônico de varredura foi de 6 µm. A figura 4.30 mostra a camada nitretada nestas condições. A figura 4.31 mostra o padrão de difração de raios-X desta amostra .

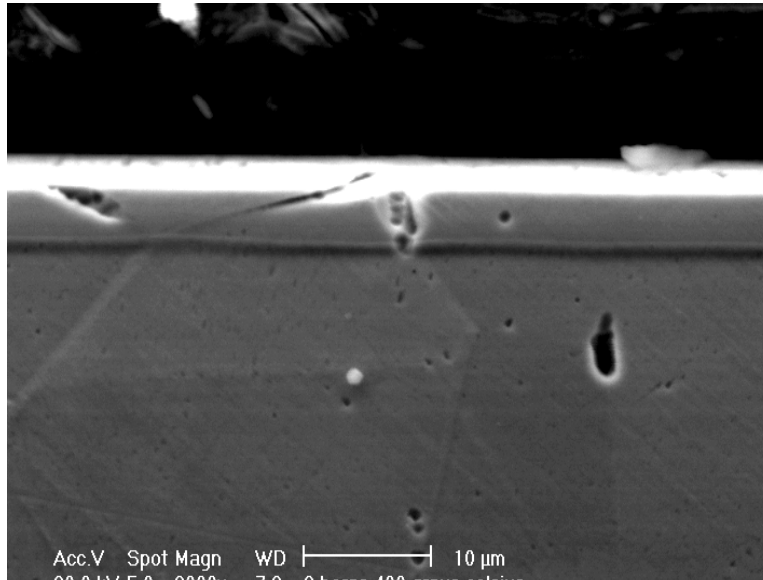


Figura 4.30 – Amostra nitretada durante 10 horas, a 400°C com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

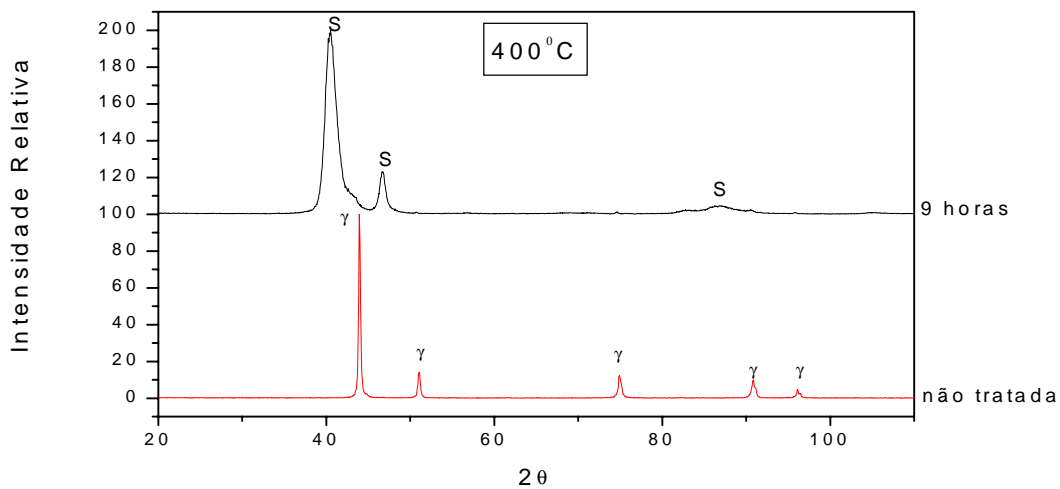


Figura 4.31 – Difractograma de raio-x para amostra não nitretada e para a amostra nitretada por 10 horas, a 400°C com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24% H₂.

b) Faca móvel

A análise metalográfica de uma faca móvel, após ter perdido o poder de corte, apresentou uma camada nitretada única de 6,5 μm com uma microdureza de 990 HK. A figura 4.32 mostra a camada nitretada.

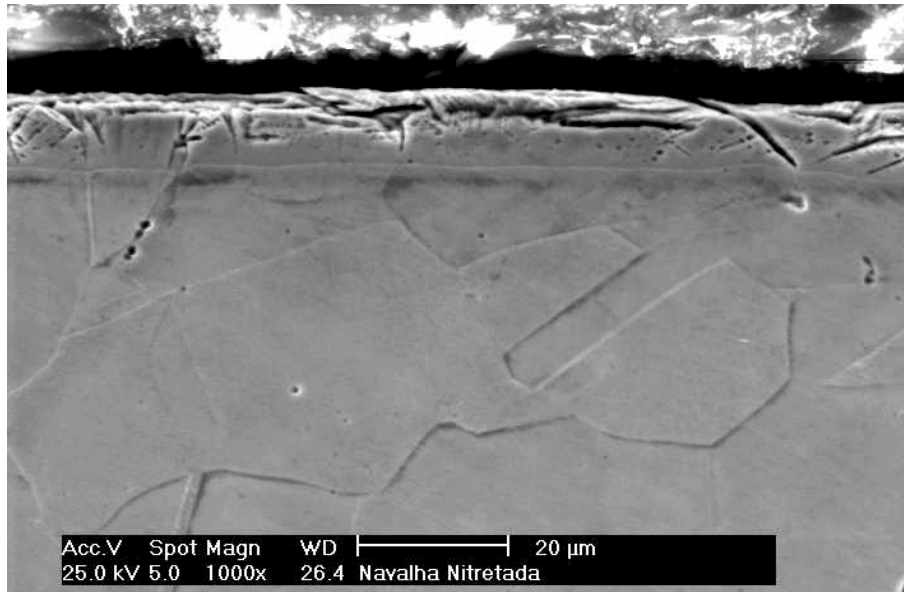


Figura 4.32 – Faca móvel nitretada durante 10 horas, a 400°C com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ .

A figura 4.33 mostra o gume de corte da faca não nitretada a qual não apresenta pites de corrosão.

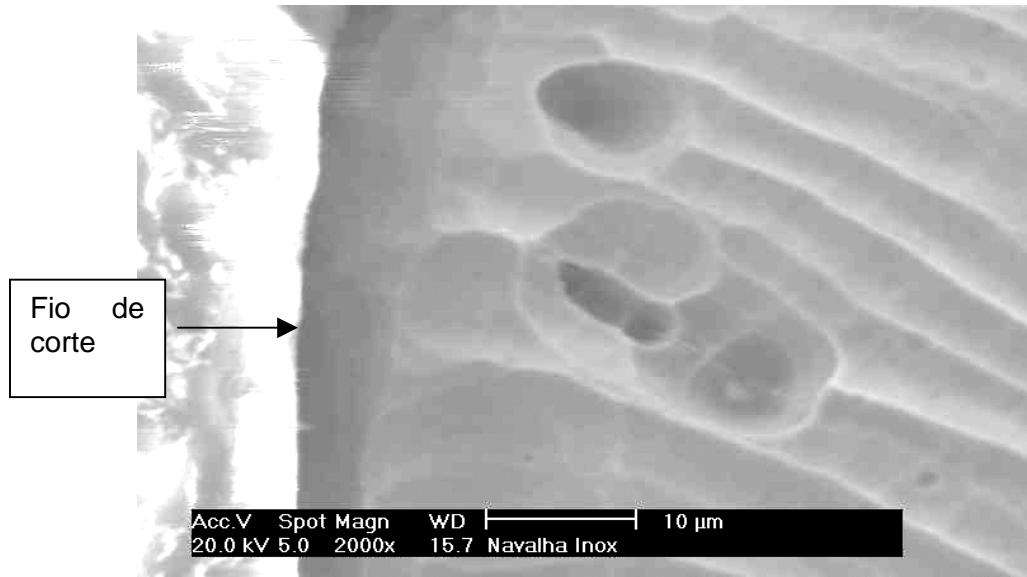


Figura 4.33 – Gume de corte da faca móvel não nitretada. Aumento: 2000X.

A figura 4.34 mostra um pite de corrosão para a faca móvel após 24 meses.

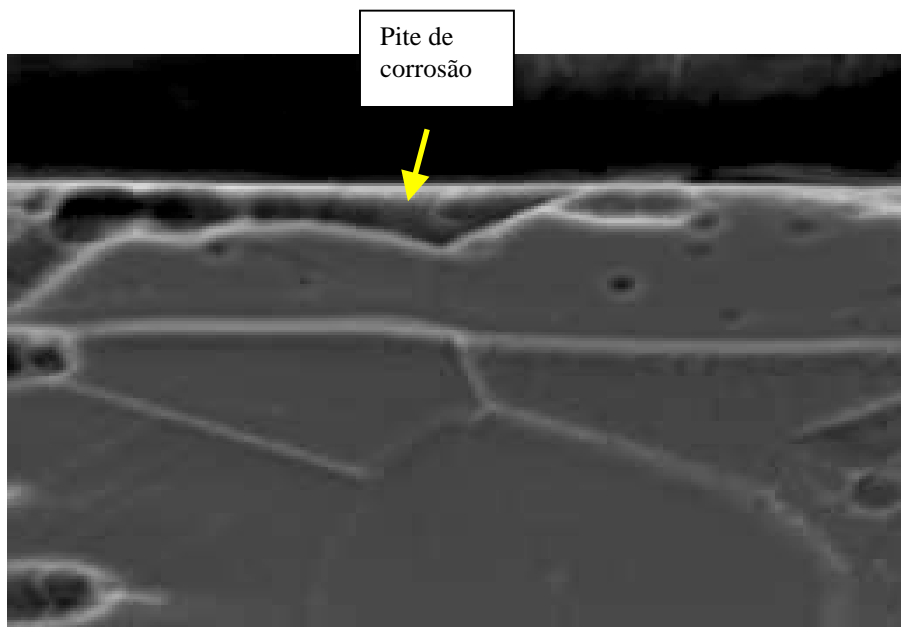


Figura 4.34 – Corrosão por pites no gume de corte da faca móvel nitretada após 24 meses. Aumento: 3000X.

Os desempenhos das navalhas de corte e das facas móveis são apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Desempenho das navalhas.

	Tempo de operação
Navalha não nitretada	6 meses
Navalha nitretada	12 meses
Facas móveis não nitretadas	6 meses
Facas móveis nitretadas	24 meses

4.3 Ensaio de Corrosão

Curvas de polarização anódica

As figuras 4.35 a 4.37 mostram as curvas típicas de polarização anódica em um meio com cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6, com uma faixa entre -800mV a 1200mV e uma taxa de varredura de 10mV/s para a amostra não nitretada e amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 350 , 375 e 400°C com a mistura gasosa de a) $5\%\text{N}_2$ e $95\%\text{H}_2$ b) $76\%\text{N}_2 - 24\%\text{H}_2$.

Nas figuras 4.38 e 4.39 observamos que as amostras nitretadas em 350 e 375°C não atingiram o potencial de formação pites, para a faixa de potencial analisada. Ou seja o potencial para ocorrer a corrosão por pites não foi alcançada.

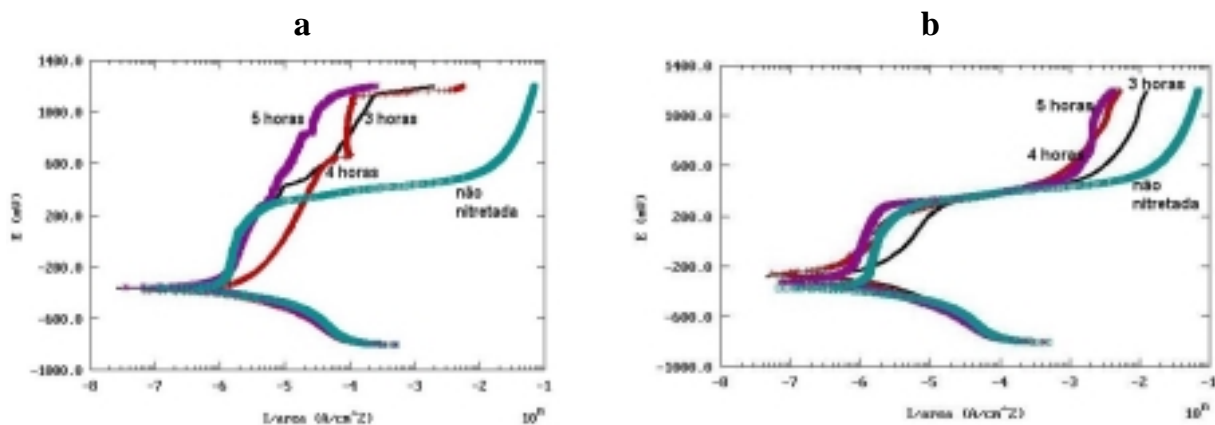


Figura 4.35 – Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 para a amostra não nitretada e amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 350°C com a mistura gasosa de a) $5\%\text{N}_2$ e $95\%\text{H}_2$ b) $76\%\text{N}_2 - 24\%\text{H}_2$.

As curvas de polarização da figura 4.35(a) mostram um pequeno aumento da resistência a corrosão para a amostra nitretada a 350°C quando comparadas com a amostra não nitretada, em especial para amostra nitretada durante 5 horas. Na figura 4.35(b), podemos observar um comportamento similar das amostras nitretadas e não nitretadas, mostrando que ocorreu um significativo aumento na resistência a corrosão.

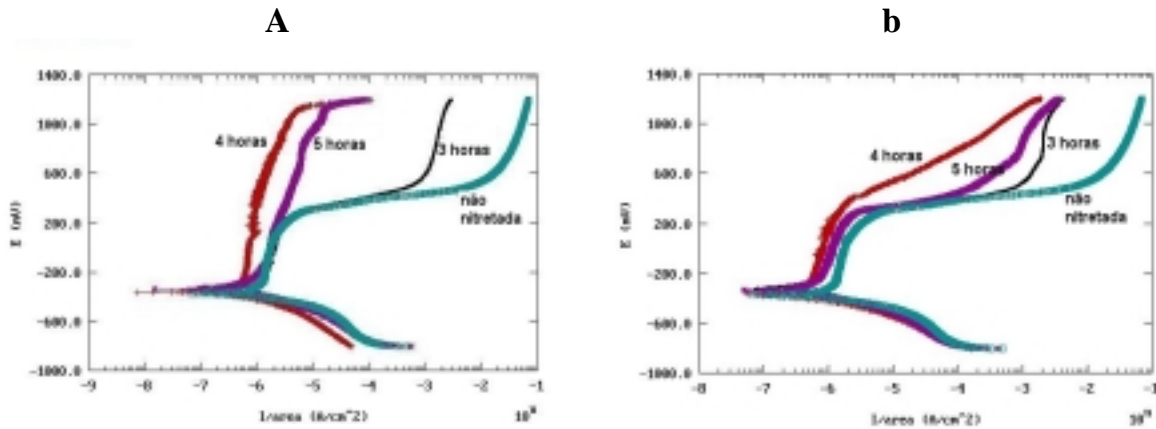


Figura 4.36 – Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 para a amostra não nitretada e amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 375^oC com a mistura gasosa de a) 5%N₂ e 95%H₂ b) 76%N₂ - 24%H₂.

Para as nitreções realizadas em 375^oC com a mistura gasosa 5%N₂ e 95%H₂, as amostras nitretadas em 4 e 5 horas mostram uma aparente passividade para uma larga faixa de potencial anódico, tornando evidente o aumento da resistência à corrosão (figura 4.36(a)). A figura 4.36(b) mostra as curvas de polarização anódica para as amostras nitretadas com a mistura gasosa com 76%N₂ - 24%H₂ onde a amostra tratada com 3 e 5 horas mostram uma densidade de corrente similar a amostra não nitretada. Já a amostra tratada durante 4 horas apresentou uma melhor resistência a corrosão.

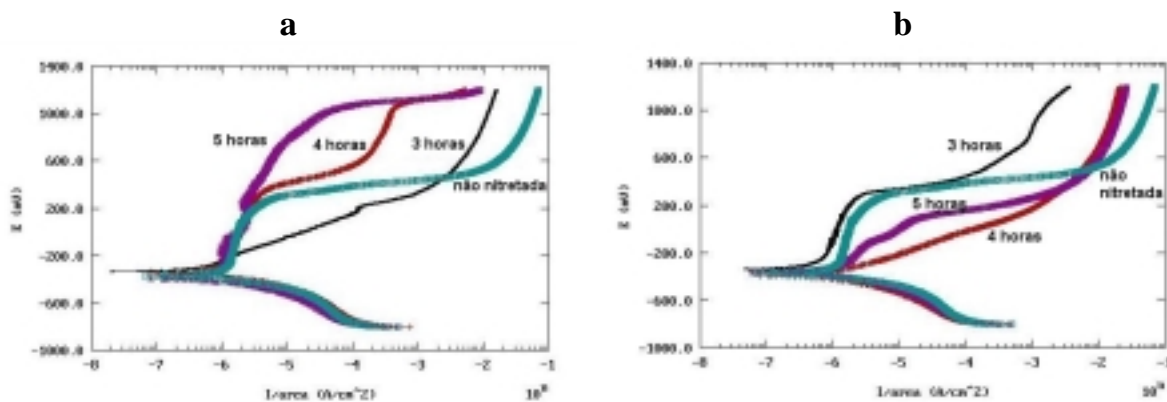


Figura 4.37 – Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 para a amostra não nitretada e amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 400^oC com a mistura gasosa de a) 5%N₂ e 95%H₂ b) 76%N₂ - 24%H₂.

As curvas de polarização anódica para as amostras nitretadas em 400^oC da figura 4.37(a) mostram um aumento da resistência a corrosão para as amostras nitretadas com 4 e 5 horas. A figura 4.37(b) mostra uma queda da resistência à corrosão para as amostras nitretadas em 4 e 5 horas.

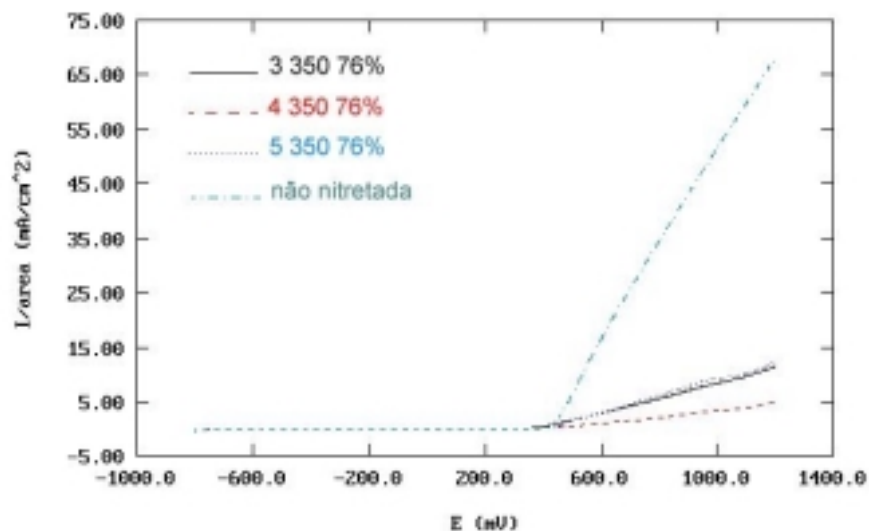


Figura 4.38 – Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 mostrando o potencial de pite da amostra não nitretada e das amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 350^oC com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂

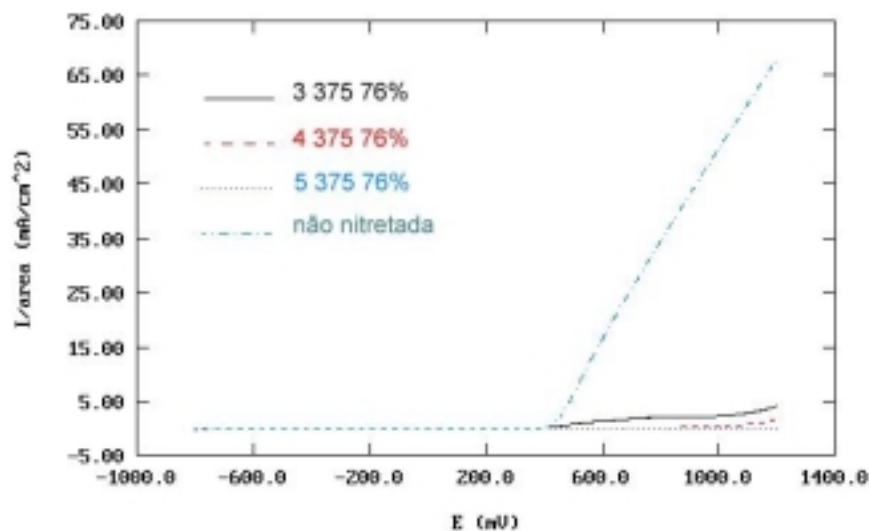


Figura 4.39 – Curvas de polarização em um meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com um pH 5,6 mostrando o potencial de pite da amostra não nitretada e das amostras nitretadas durante 3, 4 e 5 horas, a 375^oC com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂

Névoa Salina

Após 480 horas não foi observada a formação de pites de corrosão na amostra não nitretada ou nas amostras nitretadas. A Norma NBR8094 prevê um tempo de ensaio de 90 horas, como já havíamos ultrapassado este tempo, decidiu-se interromper o ensaio, pois este mostrou-se muito lento e pouco agressivo. De qualquer forma a resistência à corrosão frente a névoa salina das amostras nitretadas foi excelente, pois não foram detectados pites de corrosão em nenhuma amostra.

Rugosidade

Uma vez que a nitretação a plasma acarreta modificações na superfície, foi dada ênfase a rugosidade.

As amostras antes da nitretação apresentaram uma rugosidade superficial de 0,003 μ m.

As tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os valores de rugosidade superficial Ra (mm) para todas as amostras nitretadas.

Tabela 4.7 – Rugosidade superficial Ra (μ m) das amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

	3horas	4horas	5horas
350°C	0,004	0,005	0,005
375°C	0,006	0,008	0,01
400°C	0,011	0,011	0,013

Tabela 4.8 – Rugosidade superficial Ra (μ m) das amostras nitretadas com a mistura gasosa de 24%N₂ e 76%H₂.

	3horas	4horas	5horas
350°C	0,007	0,007	0,008
375°C	0,010	0,010	0,011
400°C	0,027	0,038	0,040

As figuras 4.40 e 4.41 apresentam as rugosidades superficiais Ra (μm) das amostras nitretadas para diferentes tempos e temperaturas para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

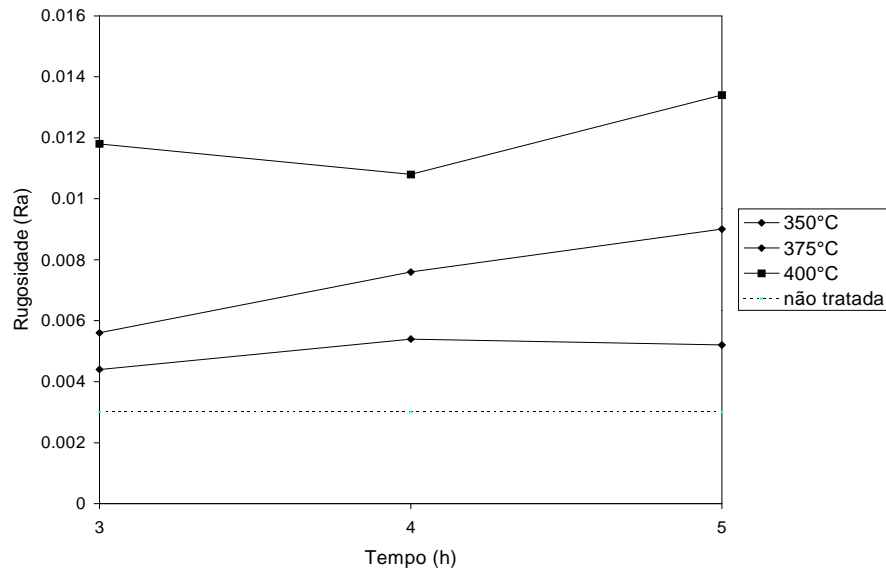


Figura 4.40 - Rugosidade superficial Ra (μm) das amostras nitretadas para diferentes tempos com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

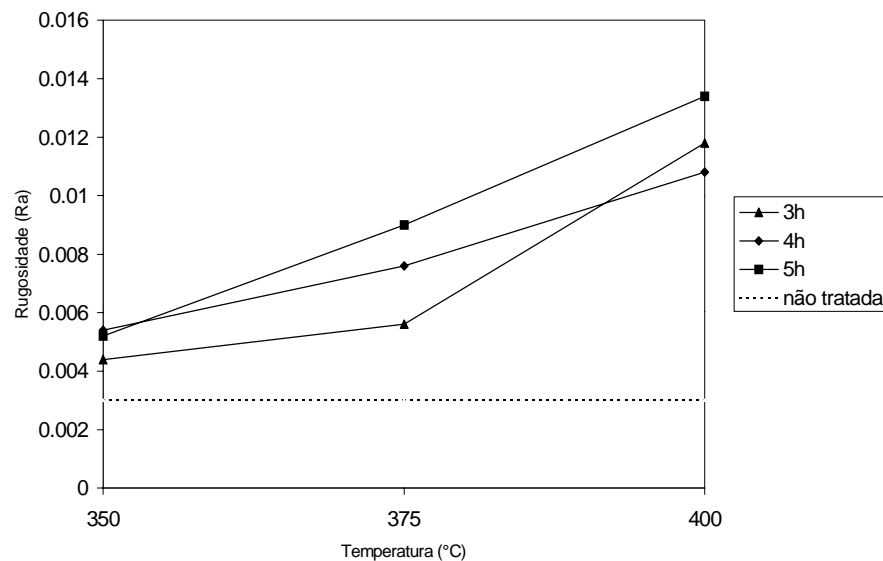


Figura 4.41 - Rugosidade superficial Ra (μm) das amostras nitretadas para diferentes temperaturas com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

A variação da rugosidade superficial para as amostras nitretadas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ para os diferentes tempos e temperaturas, respectivamente, são apresentadas nas figuras 4.42 e 4.43.

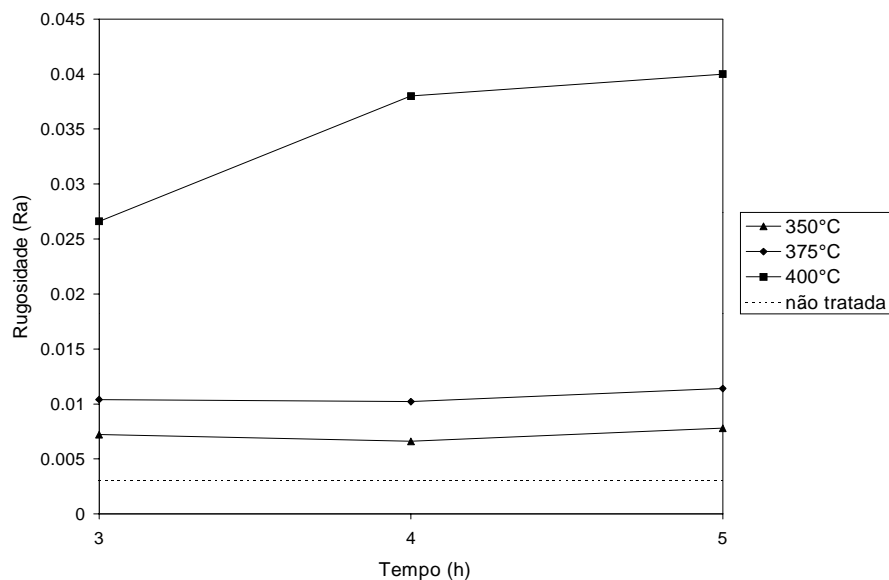


Figura 4.42 - Gráfico da rugosidade superficial Ra (µm) versus tempo de nitretação para diferentes temperaturas para a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

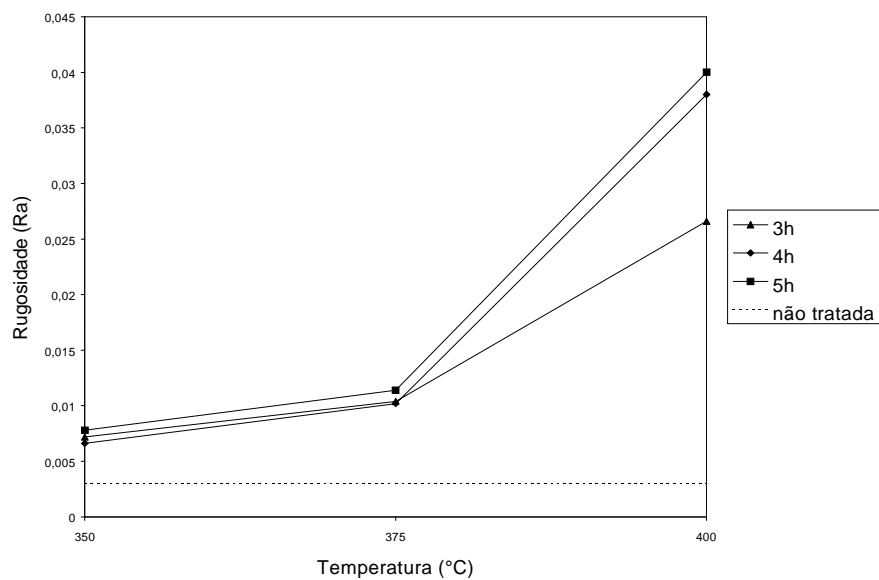


Figura 4.43 - Gráfico da rugosidade superficial Ra (µm) versus temperatura de nitretação para diferentes tempos para a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂.

5 DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos em função da microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão da camada nitretada.

Microestrutura – Formação da Camada Nitretada

A análise metalográfica em microscopia ótica mostraram que em todas as condições de nitretação, há a formação de uma fina camada aderente nas superfícies das amostras nitretadas, apresentando uma interface de separação bem definida entre esta camada e a matriz austenítica. Não foi evidenciada, na análise em microscópio ótico, uma camada de difusão característica dos outros aços nitretados como o ABNT D6, ABNT D2 e ABNT M2^(18, 19, 20). O fato da camada ser única está associado ao fato de não haver formação de outras fases como nitretos de cromo, nitretos de ferro do tipo ϵ (Fe_{2-3}N) ou γ' (Fe_4N), e sim a incorporação de átomos nitrogênio na fase austenítica. Os resultados obtidos nos ensaios de raios-X nos reforça a hipótese de que não ocorreu a formação de outras fases.

A análise metalográfica também mostrou que as camadas apresentam-se homogêneas, com pequenas diferenças de espessura de uma região para outra. Segundo Bell⁽⁴⁵⁾, as camadas por ele obtidas apresentaram diferenças de espessura marcantes, o que não ocorreu com as camadas encontradas neste trabalho. Acredita-se que o processo de nitretação que foi utilizado no presente trabalho favoreça uma nitretação mais homogênea e mais lenta, pois o equipamento não possui outros meios (através de resistências elétricas ou rádio frequência) para acelerar o aquecimento e a difusão do nitrogênio a não ser a voltagem e amperagem.

Não foram observadas trincas nas camadas nitretadas indicando que não resultaram na formação de camadas frágeis para os parâmetros de nitretação utilizados. Bell⁽²¹⁾ já sugeria que com temperaturas de nitretação baixas, em torno de 400°C, a formação de trincas era menos aparente, mas haveria a presença de “fases pretas” que provavelmente são vazios decorrentes do arrancamento de carbonetos complexos de cromo, regiões nas quais as trincas têm preferência de nucleação. Em nosso estudo, além de não se observar a formação de trincas e fases pretas nas camadas, estas apresentam-se bem

aderentes à matriz, não apresentando arrancamentos, para os aumentos da microscopia ótica.

Entretanto, diferentemente das análises ao microscópio ótico, as amostras analisadas no microscópio eletrônico de varredura mostraram a formação de uma região escura entre a camada e a matriz. A presença da região escura observada no microscópio eletrônico de varredura entre a camada e o substrato, indica a presença de uma camada com um gradiente de concentração de nitrogênio, a qual não é discernível no microscópio ótico (figura 4.7).

A utilização de GDOS mostra um perfil de composição sem um fim abrupto na região definida por microscopia como fim da camada nitretada. Assim, a região com contraste diferenciado observada no microscópio eletrônico de varredura corresponde a uma região de difusão de nitrogênio com concentração diferenciada da camada mais externa.

As medidas de espessura da camada diferem de acordo com o método empregado na sua determinação. As profundidades das camadas observadas via GDOS confirmam dados importantes, pois pela metalografia verificou-se uma camada única e um contorno entre esta camada e a matriz que, em muitos casos, não é bem definida. Inicialmente não foi considerada a existência uma camada mais profunda de nitrogênio. Portanto, através desta técnica foi possível detectar uma camada de difusão com um gradiente de nitrogênio. A bibliografia não apresenta este fato, somente comenta a presença da camada única e bem definida. Em tempos curtos de nitretação o contorno entre a camada e a matriz é bem definida e fina. Para tempos longos nitretação a separação não é tão definida apresentando-se de forma mais difusa e espessa.

Através dos perfis de nitrogênio observamos que após a camada única obtidas po MEV, este percentual não cai para zero, mas sim diminui gradativamente. Os valores apresentados nas tabelas mostram que as profundidades das camadas são maiores quando analisadas através de GDOS, evidenciando a presença de uma camada mais difusa. Esta difusão de nitrogênio, após a camada única, é desejável, pois pode indicar também um gradiente de características microestruturais e nível de tensões residuais favorável para uma boa adesão, e com uma camada menos frágil quando comparada com uma camada depositada de nitreto de titânio a quando não possui estes gradientes, por exemplo.

Desta forma fica evidente que a caracterização metalográfica da camada nitretada não deve ser efetuada somente em microscópio ótico, mas também com o microscópio eletrônico de varredura e principalmente por GDOS.

A análise de difração de raios X mostrou que houve a formação da camada chamada fase “S”, ou austenita expandida, para as temperaturas de nitretação de 350, 375 e 400°C, com três tempos de processo (3, 4 e 5 horas).

Segundo a literatura ⁽⁴⁸⁾, a formação da fase CrN e ou Cr₂N (nitretos de cromo), ocorre somente em temperaturas iguais ou superiores a 425°C, pois nestas temperaturas a difusão do nitrogênio começa a se tornar mais intensa com energia de ativação suficiente para vencer a barreira de energia de atração, provocando uma supersaturação de nitrogênio na austenita. Esta saturação permite que uma quantidade suficiente de nitrogênio combine com o cromo. Através das análises dos padrões de raios X, para todos os parâmetros de nitretação, a formação de nitretos de cromo não foi observada, comprovando desta forma o que a literatura apresenta.

Os difratogramas das amostras nitretadas para as duas misturas gasosas, mostram que, conforme a temperatura de nitretação é aumentada, ocorre uma diminuição dos picos da austenita. Ocorre, também, um leve deslocamento para esquerda dos picos da austenita. A diminuição dos picos da austenita pode estar associado ao aumento da espessura da camada da fase “S”, que é diretamente proporcional ao aumento da temperatura.

A alteração da posição e a diminuição os picos da austenita com a formação da nova fase pode ser verificada para todos os parâmetros de nitretação utilizados no presente trabalho. O aumento da temperatura de nitretação, para as duas misturas gasosas, provoca também um deslocamento dos picos da austenita expandida mais para esquerda. O deslocamento para ângulos mais baixos sugere uma expansão do reticulado em função da maior quantidade de nitrogênio em solução sólida intersticial (cuja difusão é acelerada em altas temperaturas) e/ou das tensões residuais de primeira ordem.

Da mesma forma com o aumento da temperatura, observa-se um alargamento dos picos da fase “S”, indicando que a expansão do parâmetro de rede da austenita não ocorre de forma homogênea e sim sugerindo um gradiente de composição dentro da

camada. Esta hipótese é confirmada pelos resultados do GDOS que mostrou que a fase “S” não tem composição fixa, isto é, o percentual de nitrogênio varia ao longo da profundidade da camada.

Para facilitar a análise dos perfis de nitrogênio traçamos uma curva representativa daquelas obtida pelo ensaio via GDOS, visto na figura 5.1, onde aproximamos a distribuição do nitrogênio por três segmentos de retas.

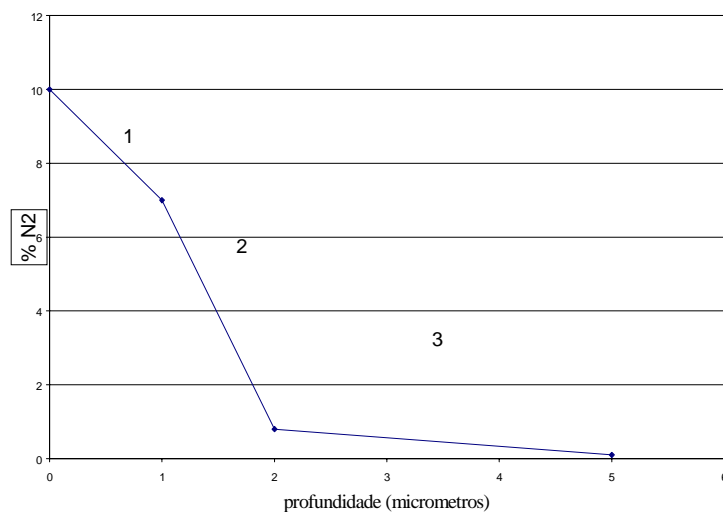


Figura 5.1 – Representação esquemática do percentual de nitrogênio versus profundidade.

A região onde a curva da figura 5.1 (final do segmento 2) muda de inclinação de forma mais acentuada corresponde ao final da camada única observada no microscópio eletrônico de varredura, conforme pode ser visto na tabela 5.1 para as amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂ e na tabela 5.2 para as amostras nitretadas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂. Nesta também observamos a profundidade total das camadas, onde se adotou como referência o valor de profundidade correspondente a 0,1% de nitrogênio em peso (final do segmento 3).

Tabela 5.1 – Profundidade de camada para as amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂ durante 5 horas.

Método de medição	Profundidade (µm)		
	350°C	375°C	400°C
Valores medidos no MEV (camada única)	0,90	1,56	2,93
Valores extraídos das curvas (mudança de inclinação 1 e 2)	0,8	1,6	2,5
Camada total em 0,1% de Nitrogênio	1,9	3,0	4,0

Tabela 5.2 - Profundidade de camada para as amostras nitretadas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ durante 5 horas.

Método de medição	Profundidade (µm)		
	350°C	375°C	400°C
Valores medidos no MEV (camada única)	1,04	1,83	3,25
Valores extraídos das curvas (mudança de inclinação 1 e 2)	1,10	1,9	3,2
Camada total em 0,1% de Nitrogênio	2,0	3,3	5,5

Através do microscópio eletrônico de transmissão não foi possível detectar a presença de precipitados de nitreto de cromo, o que não significa que os precipitados não estejam presentes. A análise na amostra não nitretada mostrou que esta apresenta maclas de deformação e discordâncias ramificadas com proporção menores que a amostra nitretada chegando a no máximo 3% de deformação. O aumento da proporção de maclas de deformação e discordâncias ramificadas na amostra nitretada mostra que a nitretação a plasma induz a formação destas com a distorção da rede cristalina com a incorporação do nitrogênio. Observamos, através da difração de raios X, o deslocamento dos picos de austenita para ângulos mais baixos sugerindo uma expansão do reticulado com a introdução do nitrogênio, o que pode ser visto através da comparação das imagens do microscópio eletrônico de transmissão das amostras não nitretada e nitretada. Desta forma podemos, então, relacionar uma parte do aumento de dureza com a formação de maclas de deformação e um aumento da densidade de discordâncias durante a nitretação chegando até

10% para a amostra nitretada com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ durante 5 horas em 400C⁰.

Segundo a literatura ^(21, 43) a ausência da formação de nitretos de cromo se deve à difusão do cromo nos aços inoxidáveis ser muito menor que a difusão do nitrogênio. O nitrogênio difunde para os interstícios com uma menor energia de ativação. Já o cromo, necessita de vacâncias (vazios) para as trocas substitucionais, exigindo desta forma maior energia de ativação. Segundo Williamson ⁽⁴³⁾ para ocorrer a precipitação de nitreto de cromo no aço inoxidável austenítico ABNT 316, pelo processo de nitretação a plasma, na temperatura de 350C⁰, é necessário 2,5 dias. Na temperatura de 450C⁰, apenas 5 horas.

A tabela 5.3 mostra os coeficientes de difusão calculados com a equação $D = D_0 \exp(-E/KT)$ onde D_0 é uma constante que inclui vários fatores independentes da temperatura, E é a energia de ativação, K é a constante de Boltzman e T é a temperatura de processamento em ⁰K. A energia de ativação é dada como $E = 2,38$ eV/átomo e $D_0 = 0,03$ cm²/s para o cromo e $E = 1,45$ eV/átomo e $D_0 = 1$ cm²/s para o nitrogênio em um aço inoxidável austenítico ABNT 316 ^(21, 43). Na tabela observamos que os coeficientes de difusão do cromo são bem menores do que os coeficientes de difusão do nitrogênio. Isto explica a cinética de metaestabilidade da fase austenítica que limita a mobilidade do cromo prevenindo a precipitação de nitretos de cromo, os quais são esperados para altos percentuais de nitrogênio ou com uma grande energia de ativação que está diretamente ligada à temperatura e tempo.

Tabela 5.3 – Coeficientes de difusão calculados.

Temperatura ⁰ C	Coeficiente de difusão (cm ² /s)	
	Cromo	Nitrogênio
350	1,74 x 10 ⁻²¹	1,88 x 10 ⁻¹²
375	9,66 x 10 ⁻²¹	5,40 x 10 ⁻¹²
400	4,68 x 10 ⁻²⁰	1,39 x 10 ⁻¹¹

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, para a difusão do nitrogênio intersticial dos aços inoxidáveis, assumimos que o crescimento da camada é controlado pela difusão. Desta forma a espessura da camada é

definida como $\langle x \rangle = \beta(Dt)^{1/2}$ ⁽⁴³⁾, onde D é o coeficiente de difusão, t é o tempo de nitretação, T é a temperatura de processamento e β é uma constante próxima a unidade, aqui é $2^{1/2}$ (que corresponde a uma queda de aproximadamente de 70% na concentração relativa da superfície para solução padrão da Segunda lei de Fick).

Para plotar junto com nossos resultados, selecionamos dados compilados por Williamson et al ⁽⁴³⁾, que utilizou $E = 1,45$ eV/átomo e $D_0 = 1$ cm²/s, e os dados compilados por Hirvonen ⁽⁶⁶⁾ que utilizou $E = 1,87$ eV/átomo e $D_0 = 0,06$ cm²/s para um aço inoxidável austenítico ABNT 316.

Na figura 5.2 observam-se as curvas plotadas a partir dos dados compilados e as curvas obtidas através da medição da espessura de camada obtidas via GDOS para as misturas gasosas de 5%N₂ e 95%H₂ e 76%N₂ e 24%H₂ nitretadas com um tempo de 5 horas. Observamos uma boa concordância das espessuras calculadas através dos dados compilados por Williamson et al ⁽⁴³⁾ com os resultados obtidos em nosso trabalho, para as duas misturas gasosas. Já a curva obtida através dos dados compilados por Hirvonen apresenta-se próximos a zero, mostrando uma enorme discrepância com os dados obtidos em nosso trabalho.

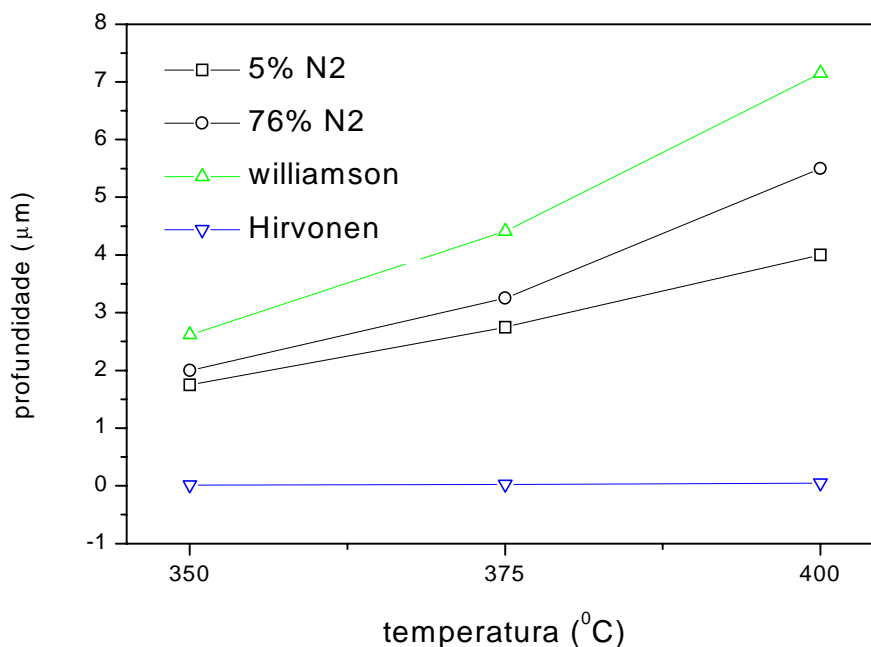


Figura 5.2 - Variação da espessura de camada nitretada medidos via GDOS para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂ e 76%N₂ e 24%H₂ das as amostras nitretadas durante 5 horas e a variação da espessura calculada para os valores de E e D₀ da literatura ^(43, 65) em função da temperatura e profundidade da camada.

Se compilarmos dados das curvas experimentais obtidas neste trabalho das camadas de difusão total(via GDOS), teremos um valor de $D_0 = 0,022 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $E = 1,29 \text{ eV/átomo}$ para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂ e $D_0 = 0,71\text{cm}^2/\text{s}$ e $E = 1,45 \text{ eV/átomo}$ para a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ . Desta forma podemos, então, calcular os valores da camada total para as demais condições, conforme pode ser visto na figura 5.3. Ou então podemos prever qual será a profundidade da camada nitretada para um aço ABNT 316L para estas misturas gasosas para diversas relações de tempo e temperatura.

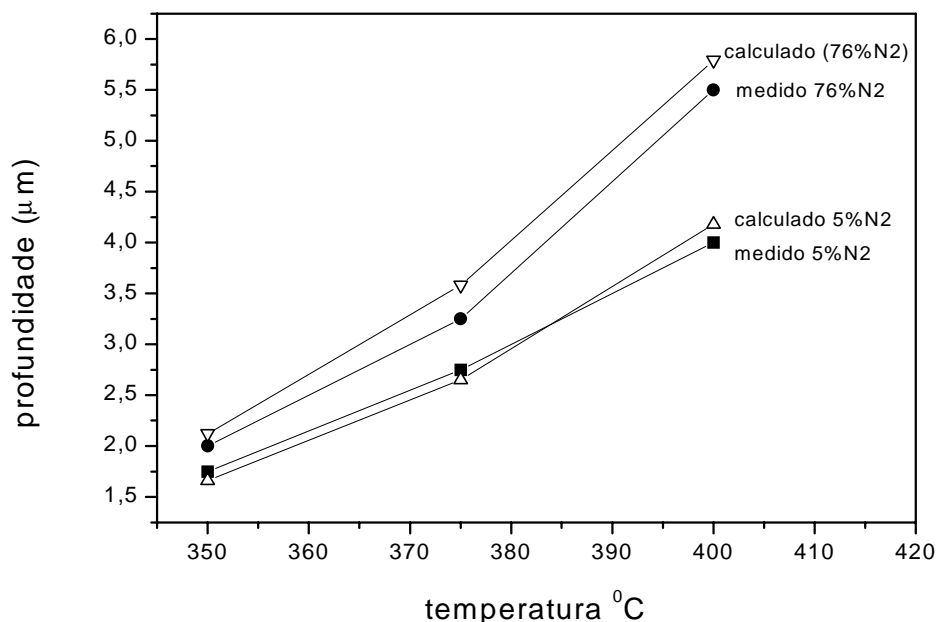


Figura 5.3 - Variação da espessura de camada nitretada medida via GDOS em função da temperatura para a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂ e de 76%N₂ e 24%H₂ e a variação da espessura calculada para os valores de E e D₀ compilados dos dados experimentais para um tempo de nitretação de 5 horas.

Levando em conta os resultados obtidos neste trabalho, foi possível prever a camada de difusão total de nitretação que seria obtida durante 10 horas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ na temperatura de 400⁰C, parâmetros que foram utilizados na nitretação das facas e navalhas. O valor calculado foi de 7,2 µm.

Propriedades Mecânicas

Os resultados apresentados no capítulo 4 tornaram evidentes as alterações nas propriedades mecânicas superficiais das amostras nitretadas. A seguir estas alterações serão discutidas.

O fato das camadas nitretadas resultantes possuírem uma espessura pequena, impediu a realização de perfis de microdureza, mesmo com a utilização de cargas baixas, (mínimo de 0,098N-10 gf). Para a medição de dureza superficial fez-se necessária à utilização de um indentador Knoop com carga de 10 gf, para minimizar a influência do substrato, uma vez que as camadas são finas e podem mascarar os valores reais de microdureza.

O aumento da dureza superficial é proporcional ao aumento da temperatura e do tempo de nitretação. Entretanto, a influência da temperatura é mais expressiva que a influência do tempo de nitretação no aumento da dureza superficial da camada.

Comparando os valores de dureza superficial antes e após a nitretação, constatamos que ocorreu um aumento de 180 $HK_{(0,01)}$ até um valor máximo de 987 $HK_{(0,01)}$, o que representa um aumento de até 548 %. Estes valores estão de acordo com medidas reportadas por outros pesquisadores^(24, 27, 43, 43).

A incorporação de nitrogênio na superfície foi satisfatória mostrando a eficiência da limpeza superficial através do bombardeio iônico com 2/3 de hidrogênio e 1/3 de argônio, pois as espessuras das camadas chegaram aos mesmos patamares das camadas apontada na literatura^(24,30,43,45).

As tabelas 5.4 e 5.5 mostram os valores de microdureza superficial em função da espessura da camada nitretada (medidas ao microscópio eletrônico de varredura) e da profundidade da indentação⁽⁷⁸⁾. As amostras nitretadas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ apresentaram camadas nitretadas mais espessas e, conseqüentemente, valores de dureza superiores às amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5%N₂ e 95%H₂.

Tabela 5.4 – Valores de microdureza superficial em função da espessura da camada nitretada (medidas ao microscópio eletrônico de varredura) e da profundidade da indentação⁽⁷⁸⁾ em função da temperatura e tempo de nitretação para mistura gasosa de 5% N₂ e 95% H₂ (d = diagonal maior).

Tempo (horas)	Temperatura	Microdureza HK (0,01)	Profundidade da camada (µm)	Profundidade da indentação d/30 (µm)
3	350 ^o C	330,7	0,30	0,679
4	350 ^o C	460	0,87	0,576
5	350 ^o C	461	0,90	0,5752
3	375 ^o C	464,9	0,97	0,573
4	375 ^o C	682,7	1,34	0,476
5	375 ^o C	663,1	1,56	0,479
3	400 ^o C	705,1	1,66	0,465
4	400 ^o C	779,3	2,16	0,443
5	400 ^o C	808,7	2,93	0,499

Tabela 5.5 – Valores de microdureza superficial em função da espessura da camada nitretada (medidas ao microscópio eletrônico de varredura) e da profundidade da indentação⁽⁷⁸⁾ em função da temperatura e tempo de nitretação para mistura gasosa de 76% N₂ e 24% H₂ (d = diagonal maior).

Tempo (horas)	Temperatura	Microdureza HK (0,01)	Profundidade da camada (µm)	Profundidade da indentação d/30 (µm)
3	350 ^o C	467,1	0,49	0,571
4	350 ^o C	619,0	0,86	0,496
5	350 ^o C	625,8	1,04	0,494
3	375 ^o C	552,3	1,46	0,526
4	375 ^o C	610,8	1,69	0,499
5	375 ^o C	752,1	1,83	0,450
3	400 ^o C	705,2	2,16	0,465
4	400 ^o C	987,0	3,09	0,393
5	400 ^o C	939,1	3,25	0,403

Desta maneira, a medida da dureza superficial através da microdureza Knoop com carga de 10 gramas (0,098N), são influenciados pelo substrato, pois as camadas são pouco espessas, tendo influência do substrato. Alguns pesquisadores⁽⁷⁷⁾ utilizam como limite máximo de profundidade de indentação 10% da espessura da camada, a fim de garantir que não haja influência do substrato. Desta forma todas durezas superficiais obtidas através da indentação Knoop (10 gramas) sofreram influência do substrato mascarando os reais valores de dureza da camada. Assim, para avaliar a dureza da camada o método indicado passa a ser nanodureza.

Observou-se nos ensaios de nanodureza que os valores são diretamente proporcionais ao aumento de temperatura, tempo e percentual de nitrogênio utilizado na mistura gasosa, seguindo a mesma tendência que os valores medidos por microdureza, porém com valores superiores, visto que o efeito do substrato foi minimizado.

A figura 5.4 mostra as curvas de penetração pela carga aplicada da amostra nitretada a 400 °C durante 3 horas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ e para a amostra não nitretada. Observa-se que a amostra nitretada apresenta uma recuperação elástica superior à amostra não nitretada. Isso indica que o comportamento frente ao desgaste das amostras nitretadas poderá ser superior à amostra não nitretada uma vez que, segundo Hutchings⁽⁷⁴⁾ quanto maior o escoamento plástico maior é o desgaste. Ou seja, quanto mais elástica a camada nitretada menor será o desgaste, pois o ciclo de deformação e reversão elástica absorve a energia evitando danos irreversíveis à superfície, como arrancamentos.

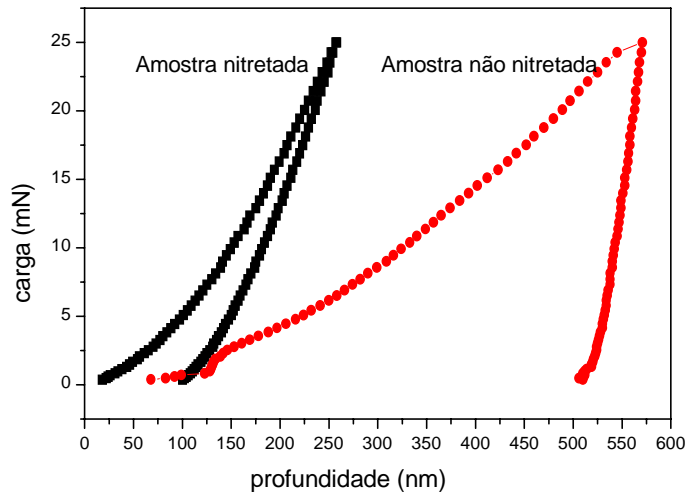


Figura 5.4 – Recuperação elástica da amostra não nitretada e da amostra nitretada a 400 °C durante 3 horas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂

Outra indicação de aumento de resistência ao desgaste é o parâmetro de finido para razão E/H (módulo de elasticidade/dureza)^(74, 79). Este parâmetro registrado para todas as condições de nitretação, é inferior a razão E/H do aço inoxidável austenítico não nitretado. Desta forma os resultados obtidos de E/H indicam, segundo Hutchings⁽⁷⁴⁾, que as amostras nitretadas apresentam um potencial de desgaste menor que a amostra não nitretada.

A razão (E/H) do módulo de elasticidade e da dureza pode, então, ajudar a prever que a resistência ao desgaste será superior, o que foi comprovado com testes práticos em facas e navalhas.

Com o intuito de explicar o grande aumento de dureza e a queda de resistência à corrosão para a amostra nitretada em a 400 °C durante 5 horas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ devemos levar em conta os mecanismos de endurecimento que são: refino de grão, transformação de fase, solução sólida, encruamento e endurecimento por precipitação. As análises metalográficas mostraram que não ocorreram alterações microestruturais como refino de grão e a ocorrência de precipitados complexos. As análises por difração de Raios X, microscópio eletrônico de varredura e transmissão não detectaram a presença de precipitados, mesmo assim este mecanismo não deve ser descartado. Através de equações empíricas da literatura podemos fazer uma estimativa de quanto cada mecanismo pode contribuir para aumentar a dureza.

a) solução sólida intersticial: para termos uma idéia de quanto aumenta a dureza com este mecanismo, foi calculado o limite de escoamento através da equação:

$0,2\%PS \text{ (MN/m}^2\text{)} = 710 + 770(C + 2N)^{(75)}$ onde C e N são os percentuais em peso do carbono e do nitrogênio. O percentual de carbono obtido da análise química é 0,03% e o percentual de nitrogênio é obtido do ensaio de GDOS relativo a mistura com 76% de nitrogênio foi de 7,4% de nitrogênio na superfície da amostra. O valor encontrado para o limite de escoamento foi de 824 MN/m^2 . Transformando este valor em dureza Vickers obtêm-se $255 \text{ HV}^{(76)}$.

b) Encruamento: a figura 5.4 mostra uma deformação de até 10% da estrutura cristalina. Foi compilado da curva de deformação a frio versus resistência à tração⁽⁷⁷⁾, temos uma resistência à tração de 772 MN/m^2 . Transformando novamente este valor temos uma dureza de $240\text{HV}^{(76)}$.

Somando (a) e (b) temos:

$$772 \text{ Mn/m}^2 + 824 \text{ MN/m}^2 = 1592 \text{ MN/m}^2$$

$$255 \text{ HV} + 240 \text{ HV} = 499\text{HV}.$$

Comparando o valor calculado com o valor medido nanodureza que foi de $10,350 \text{ GPa}$ (1035 HV) para a amostra nitretada com a mistura gasosa de 76% N_2 e 24% H_2 , nitretadas durante 5 horas na temperatura de 400°C , observamos uma grande diferença, sendo que o valor medido é bem superior.

A nova fase formada (fase “S”) e a formação de precipitados finos (nitretos), apesar de não detectados, podem ser responsáveis pela grande diferença de dureza encontrada. Uma análise mais extensa utilizando microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons é sugerida como trabalho futuro.

A comprovação do comportamento em desgaste formalizada quantitativamente, após seis meses de utilização, a análise visual da navalha não nitretada, mostrou que esta não apresentou qualquer indício de corrosão (pites). Porém, o gume de corte estava danificado, com deformações plásticas no fio de corte e sem poder de corte. Já a navalha nitretada após seis meses, também não apresentava sinais de corrosão, e o gume de corte

manteve-se intacto sem a presença de deformações plásticas e com o poder de corte inalterado. Após 12 meses, ocorreu um problema na extrusora, onde uma peça metálica misturou-se à borracha sintética, e esta danificou a navalha de corte. Através da análise de algumas regiões da navalha que não foram danificadas, observou-se que o gume de corte ainda mantinha-se íntegro sem a presença de pites de corrosão. Uma segunda navalha foi testada e após 12 meses também não apresentou problemas. Isto indica um ganho não inferior a 100% no tempo de vida útil.

O gume de corte para as facas não nitretadas após 6 meses apresentou-se sem poder de corte e com deformações plásticas. Nas facas nitretadas este fato foi observado somente após 24 meses. A análise metalográfica da amostra nitretada na região do gume da faca (corte transversal) mostrou que ocorreu uma corrosão superficial por pites. Já para a região do gume na faca móvel não nitretada, não foi observada a presença de pites, porém desgaste. Desta forma podemos afirmar que a perda do poder de corte das facas não nitretadas se dá somente por desgaste abrasivo e não por corrosão. Já para a amostra nitretada a perda do poder de corte pode estar associada com a corrosão superficial, pois foram encontrados pites de corrosão na região do fio.

A resistência ao desgaste da faca nitretada em 400⁰C foi superior a faca não nitretada, com um aumento de até 400%. Se agora nitretarmos facas e navalhas em 375⁰C com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ com um tempo que permita a formação de uma camada com uma espessura similar ou maior a alcançada na temperatura de 400⁰C, seja possível aumentar ainda mais a vida útil das facas e da navalha.

Corrosão

Neste tópico será discutido o aumento comportamento da resistência à corrosão, correlacionando-a com a rugosidade.

Um característica observada nas amostras nitretadas, é que, após o ataque com ácido oxálico, a matriz com microestrutura austenítica é facilmente revelada, o que não ocorre com a camada nitretada, que dificilmente é atacada. Esse fato é um indicativo qualitativo, onde a resistência ao ataque eletrolítico da camada nitretada com ácido oxálico em comparação com a matriz austenítica foi superior. Segundo a literatura^(28,29,30), com

diferentes reagentes apresentaram a mesma dificuldade em atacar a camada nitretada. A inexistência de pites de corrosão na camada nitretada indica que o tratamento de nitretação por plasma não degrada a resistência à corrosão do material.

As curvas de polarização anódica para as amostras nitretadas com as duas misturas gasosas em 350⁰C mostraram que ocorreu um aumento, porém pequeno, na resistência à corrosão. Ou seja, não ocorreu modificação significativa da resistência à corrosão. As amostras nitretadas em 375⁰C com as duas misturas gasosas tiveram um aumento expressivo na resistência à corrosão.

As amostras nitretadas com a mistura gasosa de 5% de nitrogênio foi a que apresentou melhor resistência à corrosão. Já as amostras tratadas com a mistura gasosa com 76% de nitrogênio em 400⁰C apresentaram uma queda de resistência à corrosão.

O efeito benéfico da nitretação a plasma em baixas temperaturas é visto com a mudança do comportamento frente à corrosão. A qual a amostra não nitretada se manteve passivada até - 0,4 V, acima do qual ocorre a incidência de pites de corrosão com um aumento brusco da densidade de corrente. Já para as amostras nitretadas não ocorreu a incidência de pites neste potencial indicando um aumento no potencial de corrosão. Adicionalmente, as amostras nitretadas mostraram um maior potencial de corrosão de passivação e uma menor densidade de corrente. Na região passiva o potencial de corrosão e a densidade de corrosão aumentam gradativamente, indicando um aumento de resistência à corrosão. Nas amostras nitretadas na temperatura de 400⁰C a resistência à corrosão se apresenta um pouco inferior a amostra não nitretada, o que pode ser justificado pelo grande aumento da rugosidade e ou a possível presença de finos precipitados de nitretos de cromo.

Os valores de rugosidade mostram que a rugosidade das amostras nitretadas aumenta em função do tempo e da temperatura de nitretação. Este ensaio nos mostra, também, que o processo de nitretação por plasma afeta consideravelmente o acabamento superficial deixando a superfície mais rugosa. O aumento da tensão e da corrente aplicados, juntamente com a proporção de argônio e nitrogênio utilizados na limpeza e na nitretação, respectivamente, são fatores preponderantes no aumento da rugosidade. Já o tempo de nitretação não ocasiona um aumento tão significativo.

O maior aumento de rugosidade se dá em 400⁰C com a mistura gasosa de 76% de nitrogênio. Este fato comprova o que a bibliografia comenta em que quanto mais intenso

o bombardeio iônico e maior o tamanho dos átomos, maior será a rugosidade. O aumento da rugosidade pode ajudar a justificar a queda da resistência à corrosão para as amostras nitretadas a 400⁰C. Desta forma, os valores de rugosidade mostram que o bombardeio iônico influencia diretamente no acabamento superficial. É sabido que o aumento da rugosidade superficial está intimamente ligado a queda da resistência à corrosão^(1,2).

De um modo geral pode-se verificar que entre as amostras nitretadas existe um tempo e uma temperatura ótimos de nitretação com relação a resistência à corrosão. Isso estaria relacionado com o aumento de rugosidade, que tem um aumento diretamente proporcional ao aumento de temperatura e tempo, e com a possível formação de nanoprecipitados de nitretos de cromo (não detectados por nenhuma técnica utilizada neste trabalho).

Analisando os valores de rugosidade, espessura da camada e os dados da resistência à corrosão observamos que a rugosidade e a espessura da camada tem uma ligação direta entre elas visto que a rugosidade para temperatura de 375⁰C foi maior que a rugosidade para a temperatura de 350⁰C. Já a resistência à corrosão para a temperatura de 375⁰C foi maior do que para temperatura 350⁰C. Para as amostras nitretadas a 400⁰C a qual a resistência à corrosão foi inferior a amostra não nitretada, com uma rugosidade elevada. Desta forma, é possível observar que a rugosidade teve influência direta na resistência à corrosão. O aumento na resistência à corrosão para as amostras nitretadas em 375⁰C com as duas misturas gasosas provavelmente estão ligadas a espessura da camada (fase “S”). Na temperatura de 400⁰C acredita-se que dois fatores influenciaram na queda da resistência à corrosão: o aumento da rugosidade e a formação de nitretos de cromo os quais reduz a resistência à corrosão (mesmo não sendo detectados pelas técnicas aqui utilizadas).

De uma forma geral devemos levar em conta três fatores que influenciam na resistência à corrosão: rugosidade, formação da fase “S” (espessura) e a formação de precipitados de nitreto de cromo. Tendo em vista que com o aumento da rugosidade, ocorre uma queda na resistência à corrosão^(1,2), entretanto acreditasse que somente acima de um determinado nível de rugosidade ocorre a influência. Em paralelo ao aumento da rugosidade, tem-se um aumento na espessura da camada nitretada que também somente acima de uma determinada espessura é que teremos um acréscimo na resistência à corrosão. O fato de não termos encontrado precipitados de nitretos de cromo através da metalografia,

raios x, microscópio eletrônico de varredura e transmissão não comprova a inexistência de nitretos de cromo.

6 CONCLUSÕES

- A limpeza superficial através do bombardeio iônico com 2/3 de argônio e 2/3 de hidrogênio foi eficiente, possibilitando a obtenção de espessuras de camadas similares às encontradas por outros autores.
- As camadas de nitretação apresentaram-se de forma homogênea com pouca variação de espessura ao longo da amostra, a qual é composta de duas camadas: uma fina camada bem definida e uma camada de difusão a qual não é detectada por microscópio ótico e MEV. A camada de difusão é somente detectada por GDOS.
- As camadas analisadas por GDOS apresentam-se maiores que as analisadas por microscópio eletrônico de varredura.
- As camadas obtidas com a mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ foram maiores que as camadas nitretadas com 5%N₂ e 95%H₂.
- Através da difração de Raios X não foi possível detectar a presença de nitretos de cromo. Esta técnica mostrou que ocorreu a formação da fase “S” ou austenita expandida..
- Através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão não foi possível detectar nitretos de cromo, ou qualquer outro tipo de precipitados.
- A nitretação a plasma possibilitou a obtenção de durezas de camada com um aumento de até 475%.
- O ensaio de nanodureza minimizou o efeito do substrato na obtenção dos resultados de dureza superficial das amostras nitretadas.
- A rugosidade aumentou em função do aumento de temperatura e tempo de nitretação
- O aumento de temperatura tem maior influência no aumento da rugosidade do que o tempo de nitretação.
- As amostras nitretadas na temperatura de 375⁰C tiveram um aumento na resistência à corrosão enquanto que as amostras nitretadas nas temperaturas de 350⁰C e 400⁰C mantiveram a resistência à corrosão.
- O perfil de cromo analisado via GDOS não apresentou picos, indicando a não formação de nitretos de cromo.

- O perfil de oxigênio das amostras nitretadas mostrou que não ocorreu a incorporação de oxigênio durante a nitretação.
- As amostras nitretadas apresentam uma recuperação elástica superior as amostra não nitretadas, indicando desta forma um aumento na resistência ao desgaste. A relação E/H para as amostras nitretadas foram bem inferiores a amostra não nitretada, indicando também um aumento na resistência ao desgaste.
- Não foram detectadas trincas ou arrancamentos das camadas nitretadas, mostrando que estas não se apresentam de forma frágil.
- Foram detectadas maclas e discordâncias nas amostras nitretadas e não nitretadas, porém nas amostras nitretadas a proporção de maclas e discordâncias é maior. Isso possibilita afirmar que a nitretação a plasma induz a formação destas.
- As navalhas de corte tiveram um aumento de vida útil de 100% e as facas móveis tiveram um aumento de vida útil de 217%.
- A nitretação a plasma evita amassamentos e danos do gume de corte, aumentando o poder de corte destas.
- O desgaste do gume de corte das navalhas e das facas está relacionada com corrosão desgaste, apresentando pites de corrosão em algumas regiões.
- Através da segunda lei de Fick é possível prever a espessura total da camada de difusão das camadas nitretadas.
- As parâmetros que apresentaram melhores resultados quanto a resistência a corrosão e tribológicas foram na temperatura de 375°C com as duas misturas gasosas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) "STAINLESS STEELS", ASM, Specialty Handbook (1999).
- (2) METALS HANDBOOK, Vol. 13 Ninth Edition (1994), "Corrosion".
- (3) E. ROLINSKI, "Effect of Plasma Nitriding Temperature on Surface Properties of Austenitic Stainless Steel", Surface Engineering 1987, vol.3 N° 1.
- (4) Y. SUN; T. BELL; KOLOSVARY, Z. ; FLIS, J., "The Response of Austenitic Stainless Steels to Low Temperature Plasma Nitriding", Heat Treatment of Metals (1999).1 p.9-16.
- (5) METALS HANDBOOK, Vol. 1, 10ª ed. (1990), "Properties and Selection: Iron, Steels and High Performance Alloys", ASM International.
- (6) METALS HANDBOOK, Vol. 9, 9ª ed. (1985), "Metallography and Microstructures".
- (7) METALURGIA, Vol. 28 – nº 180-novembro 1972, "Corrosão Atmosférica de Peças de Aço Inoxidável Martensítico", pp. 805 – 809.
- (8) PRESS P. CORROSION SCIENCE, Vol. 17, pp. 105 – 124 , (1977).
- (9) CHIAVERINI V., "Aços e Ferros Fundidos", 5ª edição, ABM (1984).
- (10) GENTIL V. Corrosão", 2ª edição, editora Guanabara Dois S.A. (1982).
- (11) PANOSSIAN Z. "Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas", IPT (1993).
- (12) RAMANATHAN L. V., "Corrosão e Seu Controle", editora Hemos.
- (13) KWIETNIEWSKI C.E.F., "Avaliação de Alterações Microestruturais em um Aço AISI 316 que Operou em Elevada Temperatura": Porto Alegre (1996) Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM-UFRGS.
- (14) SHIBAGAKI S.; KOGA A.; SHIRAKAWA Y ;ONISHI, H.; YOKOKAWA H.; TANAKA J., Chemical Reaction path for Thin Film Oxidation of Stainless Steel. Thin Solid Films, ELSEVIER, 303 (1997) , p.101-106.
- (15) JINDAL, P.C., "Ion Nitriding of Steels". J. Vac. Sci. Technol. 15(2), 131-317, 91978).
- (16) CHAPMAN. G., "Glow Discharge Process". J. Wiley & Sons, (1980)
- (17) EDENHOFER, B., "Physikalische und Metallkundische Vorgänge Beim Nitrierem im Plasma Einerglimmentladung". Herterei-Technische Mitteilungem, 29, 105, (1974).
- (18) WOLFART JR. M., "Nitretação Iônica de Aço Ferramenta para Trabalho a Frio – ABNT D6", Porto Alegre (1996) Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFRGS.

- (19) ROCHA A S., “Estudo da Nitretação a Plasma Aplicada a Aços Rápidos”: Porto Alegre (1996) Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM-UFRGS.
- (20) TIER M. A D., “Avaliação da Resistência ao Desgaste do Aço AISI M2 Nitretado a Plasma”, Porto Alegre (1998) Tese de Doutorado, Escola de Engenharia PPGEM-UFRGS.
- (21) BORGES C. F. M.; HENNECKE S.; PFENDER E., “Decreasing Chromium Precipitation IN AISI 304 Stainless Steel During the Plasma-nitriding Process”, Surface and Coating Technology 1123 (2000), p.112-121.
- (22) K.-T. RIE, “Recent Advances in Plasma Diffusion Process”, Surface and Coating Technology 111 (1999) , p.56-62.
- (23) K. L. DAHM ; DEARNLEY, “S Phase Coating Produced by Unbalance Magnetron Sputtering”, Surface Engineering (1996) Vol. 12 n° 1, p.61-67.
- (24) MARCHEV K.; COOPER C. V.; BLUCHER J. T.; GIESSEN B. C., “Condition for the Formation of a Martensitic Single-phase Compound Layer in Ion-nitrided 316L Austenitic Stainless Steel, Surface and Coating Technology 99 (1998) , p.225-228.
- (25) MARCHEV K; HIDALGO R.; LANDIS M.; VALLERIO R.; COOPER C. V.; GIESSEN B. C., “The Metastable m Phase Layer on Ion-Nitrided Austenitic Stainless Steels Part 2: Cristal Structure and Observation of its Two-directional Orientational Anisotropy”, Surface and Coating Technology 112 (1999) , p.67-70.
- (26) MARCHEV K; HIDALGO R.; LANDIS M.; VALLERIO R.; COOPER C. V.; GIESSEN B. C., “The m phase layer on Ion Nitrided Austenitic Stainless Steel (III): an Epitaxial relationship Between the m phase and γ parent phase and Review of Structural Identifications of This Phase”, Surface and Coating Technology 116-119 (1999) 184-188.
- (27) MENTHE ,E. ; RIE, K.-T.; SCHULTZE ,J.W. ; SIMSON ,S. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel . Surface and Coatings Technology 74-75(1995) 412-416
- (28) MATTHEWS, A.; JAMES, K.S. ; LEYLAND, A. Ionization in plasma-assisted physical vapor deposition systems . Surface and Coatings Technology 61(1999) , p.121-126
- (29) FENCEY, K.S. ; MATTHEWS, A. Coating thickness fall-off whith source to substrate distance in PVD processes . Surface and Coatings Technology 59(1993) , p.113-116
- (30) FLIS, J.; MANKOWSKI, J.; ROLINSKI, E. Corrosion behavior of stainless steels after plasma and ammonia nitriding . Surface Engineering 1989 ,Vol.5, No.2, p.151-157

- (31) SMITH, G. ALDRICH ; TEER, D.G. ; DEARNLEY, P. A. Corrosion-wear response of sputtered CrN and S-Phase coated austenitic stainless steel , Surface and Coatings Technology 116-119(1999) ,p.1161-1165
- (32) DINGREMONT, N. ; BERGMANN, E. ; HANS, M. ; COLLIGNON, P. Comparison of the corrosion resistance of different steel grades nitrided coated and duplex treated . Surface and Coatings Technology 76-77(1995) , p. 218-224
- (33) KUMAR, S.; BALDWIN, M. J.; FEWELL, M.P.; HAYDON, S.C. ; SHORT, K.T. ; COLLINS, G. A.; TENDYS, J. The effect of hydrogen on the growth of nitrided layer in r.f.-plasma-nitrided austenitic stainless steel AISI 316 . Surface and Coatings Technology 123(2000), p.29-35
- (34) BALDWIN, M.J.; KUMAR, S.; PRIEST, J.M.; FEWELL, M.P. ; PRINCE, K.E. ; SHORT, K.T. Plasma-nitrided AISI-316 stainless steel examined by scanning electron microscopy and secondary ion mass spectrometry. Thin Solid Films , 345(1999) p.108-112
- (35) SAMANDI, M. ; SHEDDEN, B. A.; BELL, T.; COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; , TENDYS, J. Significate of nitrogen mass transfer mechanism on the nitriding behavior of austenitic stainless steel . J. Vac. Sci. Technol. B. , 12(2), Mar/Apr 1994 , p.935-939
- (36) EDENHOFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding . Heat Treatment of Metal 1974.1 , p23-28
- (37) ÖZTÜRK, ORHAN ; WILLIAMSON, D. L. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel . J. Appl. Phys. 77 (8), 15 April 1995 , p.3839-3850
- (38) BLAWERT, C.; MORDIKE, B. L.; JIRÁSKOVÁ, Y.; SCHNEEWEISS, O. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi810 and X2CrNiMoN2253 . Surface and Coatings Technology 116-119(1999) , p.189-198
- (39) RIE, K. T. Recent advances in plasma diffusion processes . Surface and Coatings Technology 112(1999) , p.56-62
- (40) LEIGH, S.; SAMANDI, M.; COLLINS, G. A.; SHORT, K.T.; MARTIN, P.; WIELUNSKI, L. The influence of ion energy on the nitriding behavior of austenitic stainless steel . Surface and Coatings Technology 85(1996) , p.37-43

- (41) LIGHTFOOT, B. J. ; JACK, D. H. Kinetics of nitriding with and without white-layers formation . Heat Treatment 73, The Metals Society, December 1973, p.248-254
- (42) KOSKI, K.; HÖLSÄ, J.; ERNOULT, JACQUES; RAUZAUD, ANDRÉ The connection between sputter cleaning and and adhesion of thin solid films . Surface and Coatings Technology 80(1996) , p.195-19
- (43) WILLIAMSON, D. L. ; OZTURK, O.; WEI, R. ; WILBUR, P. J. 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 65(1994) p.15-23
- (44) RENEVIER, N.; COLLIGNON, P.; MICHEL, H.; CZERWIEC, T. Low temperature nitriding of AISI 316L stainless steel and titanium in low pressure arc discharge . Surface and Coatings Technology 111(1999) ,p.128-133
- (45) BELL, T. ; SUN, Y. ** Nitriding of austenitic stainless steel for combined improvement in wear and corrosion resistance. Beijing, China : Intern. Conf. Surf. Sci. Eng. Beijing, May .1995, p.15-19,
- (46) Larish B., Brusky U., Spies H.-J; Plasma Nitriding of stainless steels at low temperatures. Surface and Coatings Technology 116-11965(1999) p.205-211.
- (47) MELETIS, E.I. ; YAN, S. Low-pressure ion nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with an intensified glow discharge , J. Vac. Sci. Technol. A , Vol.11, No. 1, Jan/Feb 1993, p.25-33.
- (48) MENTHE, E. ; RIE, K-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding , Surface and Coatings Technology 116-119(1999) p. 199-204.
- (49) SAKER, A. ; LEROY, Ch. ; MICHEL, H. ; FRANTZ, C. Properties of sputtered stainless steel-nitrogen coatings and structural analogy with low temperature plasma nitreted layers of austenitic steels., Materials Science and Engineering A140(1991) p.702-708.
- (50) LEIGH, S. ; SAMANDI, M. ; COLLINS, G.A. ; SHORT, K.T. ; MARTIN, P. ; WIELUNSKI, L. The influence of ion energy on the nitriding behavior of austenitic stainless steel., Surface and Coatings Technology 85(1996) p.37-43.
- (51) M. WOLFART JR. , MARINHO, R.R. ; STROHAECKER, T.R. ; KUNRATH, A.O. Nitretação a plasma de aço inoxidável austenítico ABNT 316L

- (52) SUN, Y. ; LI, X. ; BELL, T. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. *Surface Engineering* (1999) Vol.15, No 1 p.49-54.
- (53) RENEVIER, N. ; COLLIGTON, P. ; MICHEL, H. ; CZERWIEC, T. Low temperature nitriding of AISI 316L stainless steel and titanium in a low pressure arc discharge. *Surface and Coatings Technology* 111(1999) p.128-133.
- (54) MENTHE, E. ; RIE, K-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999) p.199-204.
- (55) WANG, L. ; XU, X. ; YU, Z. ; HEI, Z. Low pressure plasma arc source ion nitriding of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 124 (2000) p.93-96.
- (56) CHUDOBA, T. ; SCHWARZER, N. ; RICHTER, F. Determination of elastic properties of thin films by indentation measurements with a spherical indenter. *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000) p.9-17.
- (57) LIANG, W. ; BIN, X. ; ZHIWEI, Y. ; YAQIN, S. The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures. *Surface and Technology* 130 (2000) p.304-308.
- (58) XU, X.L. ; WANG, L. ; YU, Z.W. ; HEI, Z.K. Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 132 (2000) p.270-274.
- (59) CHENG, Y-T ; CHENG, C-M. What is indentation hardness? *Surface and Coatings Technology* 133-134 November(2000) p.417-424.
- (60) RICHTER, E. ; GÜNZEL, R. ; PARASACANDOLA, S. ; TELBIZOVA, T ; KRUSE, O. ;MOLLER. Nitriding of stainless steel and aluminium alloys by plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*. 128-129 June (2000) p.21-27.
- (61) MENTHE, E. ; BULAK, A. ; OLFE, J. ; ZIMMERMANN, A. ; RIE, K-T. Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*. 133-134 November(2000) p.259-263.
- (62) LARISCH, B. ; BRUSKY, U. ; SPIES, H-J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999) p.205-211.

- (63) MÖLLER, W. ; PARASCANDOLA, S. ; TELBIZOVA, T. ; GÜNZEL, R. ; RICHTER, E. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium. *Surface and Coatings Technology*, 136 February(2000) p.73-79.
- (64) CHABICA, M.E. ; WILLWAMSON, D.L. ; WEI, R. ; WILBUR, P.J. Microstructure and corrosion of nitrogen implanted AISI 304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 51(1992) p.24-29.
- (65) WILLIAMSON, D.L. ; DAVIS, J.A. ; WILBUR, P.J. ; VAJO, J.J. ; WEI, R. Relative roles of ion energy, ion flux, and sample temperature in low-energy nitrogen ion implantation of Fe-Cr-Ni stainless steel.
- (66) HIRVONEN, J. ; ANTTILA, A. Annealing behavior of implanted nitrogen in AISI 316 stainless steel. *Appl.Phys.Lett.* 46(9), 1May(1985), p.835-836.
- (67) PARASCANDOLA, S. ; MÖLLER, W. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures. *Applied Physics Letters*, 76, No 16, 17 April(2000) p.2194-2196.
- (68) MOTOJIMA, S. ; KOHNO, M. Corrosion and abrasion resistivities to sea water and whirled sea sand of TiN-coated stainless steel. *Metallurgical and Protective Coatings* (1985)p.59-63.
- (69) MALDZINSKI, L. ; LILIENTAL, W. ; TYMOWSKI, G. ; TACIKOWSKI, J. Control of the gas nitriding process by simulation of growth kinetics of nitride layers.
- (70) HUCHEL, U. ; BRAMERS, S. ; CRUMMENAUER J. ; DRESSLER, S. ; KINKEL, S. Single cycle, combination layers with plasma assistance. *Surface and Coatings Technology*, 76-77 (1995) p.211-217.
- (71) HOPPE, STEFFEN. Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburizing and oxidizing. *Surface and Coatings Technology*. 98 (1998) p.1199-1204.
- (72) THE HARDNESS TEST E.B. Bergsman, *ASTM Bull*, 176, pp. 37-43, September, 1951.
- (73) OLIVER, W. C., G.M. an improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, vol. 7, 3, 1992, p. 613 – 617.
- (74) Utchings, I.M. *Tribology – Friction and wear of engineering materials*. 1996.
- (75) PICKERING, F. B.; *Physical Metallurgy and the Desing of Steels*. Applied Science Publishers LTD; (1978) p 174 and 252.

- (76) HEAT TREATER'S GUIDE, Standart Practices and Procedures for Steel. ASM 91982) p. 472 – 473.
- (77) LESLIE, w. c.; The Physical Metallurgy of Stells. Teck Book. (1981) Pp 326 – 356.
- (78) BÜCKLE, H.; Science of Hardness Testing and it´s Research Aplication. 1973, p. 453.
- (79) Controle de qualidade Ensaio de Dureza. Panambra Industrial e Técnica S.A. (1974) p 34. Ver norma DIN
- (80) KWIETNIEWSKI C.E.F ., “A utilização do níquel para melhoria do comportamento tribológico de ligas de titânio (2000) Tese de Doutorado, Escola de Engenharia PPGEM-UFRGS.