

SHARYS IVONN VARELA LARROTTA

Estudo do aço 17-4PH nitretado a plasma em baixa temperatura, usando a tecnologia de tela ativa.

**São Paulo
2015**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

SHARYS IVONN VARELA LARROTTA

Estudo do aço 17-4PH nitretado a plasma em baixa temperatura, usando a tecnologia de tela ativa.

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica Da Universidade de São Paulo.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr.
André Paulo Tschiptschin

**São Paulo
2015**

*Dedico este trabalho a minha Mãe
Blanca Larrotta, é minha vida toda.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por todas as bênçãos na minha vida.

Ao meu estimado professor André Paulo Tschiptschin pela orientação, dedicação, paciência, e principalmente pelos conselhos e apoios para minha pessoa.

Ao Dr. Carlos Pinedo e Amanda Vitoi pela preparação das amostras nitretadas e pelos valiosos apoios neste trabalho.

A meus pais Blanca Isabel Larrotta e Jaime Varela, e minhas irmãs Angie Varela e Laura Varela pelo apoio constante em minha vida e durante o tempo no Brasil.

A meu amor César Reina pelo apoio constante, conselhos e amor.

A meu amigo Guilherme Faria Silva por sua colaboração em cada teste realizado.

A meu amigo Arthur Seiji Nishikawa pelos apoios neste trabalho e especialmente por sua amizade.

A meus amigos: Adriano Almeida, Luís Varela, Mario González, Elmer Mamani, Dany Centeno, Marcelo Rojas, Fábio do Nascimento e Rafael de Moura por sua amizade e companhia durante este tempo.

Aos técnicos do PMT, especialmente ao Antônio Lívio da Silva Nunez, José Veríssimo Silva dos Santos e Rafael Maia.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Ciência dos Materiais da Universidade Industrial de Santander (UIS) por me formar academicamente.

Ao Departamento de Relações Internacionais da Universidade Industrial de Santander (UIS) pelo programa de mobilidade estudantil; especialmente às senhoras Johanna Inés Delgado Pinzón e Isabel Cristina Gomez Rangel.

Ao Departamento de Relações Internacionais da Universidade de São Paulo (USP) e Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica por me aceitar na universidade e seu departamento.

A minha família e a todas as pessoas que me ajudaram de alguma maneira neste trabalho. Muito Obrigada.

RESUMO

Esta pesquisa visa caracterizar amostras do aço 17-4PH nitretadas a plasma em baixa temperatura 400 °C usando o tratamento a plasma pulsado sem tela ativa (DCPN) e uma nova técnica de nitretação a plasma pulsado com tela ativa (ASPN). Assim, sendo estudadas a nitretação com tela ativa com a matriz em duas condições de partida diferente: somente solubilizada, e solubilizada e envelhecida. A proposta da nitretação a plasma em baixa temperatura é evitar a precipitação de nitretos que diminuem a resistência à corrosão do aço; em paralelo a proposta da técnica com tela ativa é evitar os efeitos de borda originados pela nitretação sem tela ativa.

Para sua avaliação foi realizada a caracterização microestrutural antes e depois da nitretação utilizando técnicas como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, medidas de microdureza, difração de raios-X, determinação do teor de nitrogênio em função da distância à superfície por espectrometria WDS de raios-X, determinação da carga crítica de falha e o coeficiente de atrito por meio do ensaio de esclerometria linear instrumentada.

Os resultados mostraram que o tratamento de nitretação com tela ativa formou uma camada nitretada homogênea com espessura $\sim 7.5 \mu\text{m}$ e constituída por martensita expandida α'_N para as duas condições de partida diferente. Porém, a amostra somente solubilizada apresentou menor dureza e porcentagem de nitrogênio na camada, em comparação com a amostra solubilizada e envelhecida. Essa diferença no teor de nitrogênio pode ser atribuída ao efeito do Cu na atividade do N dissolvido na matriz martensita do aço solubilizado. Já no caso da nitretação sem tela ativa formou-se uma camada nitretada não homogênea constituída por martensita expandida α'_N e de nitretos de ferro $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ e nitreto de cromo Cr_2N .

Palavras-chave: Nitretação sob Plasma sem tela ativa (DCPN) e Nitretação sob plasma com tela ativa (ASPN), solubilização, Envelhecimento, Martensita Expandida α'_N , nitretos de ferro $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ e nitreto de cromo Cr_2N .

ABSTRACT

This work aimed the characterization of samples of 17-4PH steel plasma nitrided at low temperature (400 °C) using a conventional DC pulsed plasma source (DCPN) and by a new nitriding route so called Active Screen Plasma Nitriding (ASPN). Two initial conditions for the bulk steel were assessed: a solution treated condition and the combination of solubilization + precipitation hardening (PH) treatments. The concept of plasma nitriding at low temperatures has been conceived in order to avoid the precipitation of nitrides, which in turn impairs the corrosion resistance of the nitrided case. Additionally, the purpose of the active screen route is to avoid border effects that lead to formation of an inhomogeneous layer along the sample's surface.

The characterization of the samples — before and after the nitriding treatments — were performed using optical and electronic microscopy, X-ray diffraction, Vickers microhardness and wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS), the later for determination of nitrogen content profiles. The micromechanical properties of the produced cases were also characterized by means of instrumented linear sclerometry, providing their critical failure loads and friction coefficients.

Results showed that the nitriding treatment with active screen produced homogeneous nitrided cases of about 7.5 μm consisting of expanded martensite α'_N for both start conditions. However, the nitrided case produced on the sample previously solution treated only provided lower values of hardness and nitrogen content in comparison to the PH sample. It was found that this difference could be explained due to the effect of copper on the chemical activity of nitrogen in the alloy. On other hand, in the DCPN nitrided samples it was observed the formation of an inhomogeneous case constituted of α'_N and iron and chromium nitrides, $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ and Cr_2N , respectively.

Keywords: DC pulsed plasma nitriding (DCPN); Active screen plasma nitriding (ASPN); Expanded martensite; Nitrides; Solution treatment; precipitation hardening.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1. Diagrama de equilíbrio Fe-Cr [9].....	9
Figura 3. 2. Processos de nitretação [13].....	11
Figura 3. 3. Esquema do Reator de Nitretação sob Plasma – Eltropuls [18].	13
Figura 3. 4. Ciclo de Nitretação sob Plasma.....	14
Figura 3. 5. Relação entre a tensão de descarga brilhante, "glow-discharge" e a densidade de corrente [19]	14
Figura 3. 6. Fotografia do interior de uma reator de Nitretação sob Plasma em funcionamento.....	15
Figura 3. 7. Esquema das reações que ocorrem na superfície na presença durante a nitretação por plasma, modelo proposto por Kölbel [20].	16
Figura 3. 8. Eventos que ocorre entre o plasma e a superfície no processo de nitretação sob plasma	17
Figura 3. 9. – Diagrama esquemático mostrando um sistema (a) DCPN e (b) ASPN [16].	19
Figura 3. 10. Diagrama esquemático do mecanismo de nitretação dos processos (a) DCPN e (b) ASPN [16].....	19
Figura 3. 11. Aço 17-4PH nitretado a diferentes temperaturas; (a) 390°C/20 h; (b) 420°C/20 h; (c) 500°C/20 h [19].	22
Figura 3. 12. Imagens (TEM) (a) austenita retenida e, (b) grãos da Fase-S do aço 17-4PH [19]	23
Figura 3. 13. Nitretação sob plasma (DCPN) para o aço 17-4PH por 4 horas a diferentes temperaturas. (a) Espessura das camadas nitretadas. (b) perfil de concentração de nitrogênio [20].	24
Figura 3. 14. Diagrama de fases Ferro – Nitrogênio [5].	26
Figura 3. 15. Diagrama de equilíbrio Cr-N[22].	27
Figura 3. 16. Esquema das reações do sistema Fe-Cr-N [23].	29
Figura 3. 17. Isoterma a 567°C do sistema Fe-Cr-N [23].	29
Figura 4. 1-Reator de Nitretação sob Plasma – Eltropuls.	31

Figura 4. 2-(a)Tela ativa construída no Brasil,(b) Tela Ativa com plasma observada pela “escotilha” do reator.	32
Figura 4. 3- Montagem das amostras dentro o Reator de Nitretação sob Plasma Eltropuls, (a) Mesa para tratamento em Tela Ativa,(b)montagem do termopar,(c)posicionamento das amostras,(d)posicionamento da tela ativa.	33
Figura 4. 4 Montagem das amostras para DCPN.	33
Figura 4. 5-Reator de Nitretação sob plasma com tela ativa da plasma Metal AS Luxemburgo.	35
Figura 4. 6 amostras posicionadas simetricamente em torno de eixo do reator.	35
Figura 4. 7 Levantamento do perfil de dureza no aço 17-4PH Envelhecido e ASPN.	37
Figura 4. 8 Representação esquemática da determinação da profundidade de nitretação NHT de acordo com a Norma DIN50190-3,1979 [26]	37
Figura 4. 9 Representação esquemática básica do ensaio de esclerometria linear instrumentada.	38
Figura 5. 1 Aço 17-4PH (a) Antes da Nitretação, (b) Partida Solubilizado + ASPN, sem ataque. Efeito de relevo causado pela formação de martensita expandida. ...	39
Figura 5. 2 Superfície nitretada da amostra desde a borda até o centro 50x. Solubilizado + ASPN.	40
Figura 5. 3 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado com tela ativa, previamente solubilizado 5.000X.	40
Figura 5. 4 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado com tela ativa, previamente solubilizado, vista com maior aumento 20.000X.	41
Figura 5. 5 Dureza do Substrato antes e depois da nitretação da amostra previamente solubilizada– HRC	42
Figura 5. 6 Dureza Superficial antes e depois da nitretação da amostra previamente solubilizada – HV0,05.	42
Figura 5. 7 Dureza Superficial ao Longo do Raio depois da nitretação, amostra previamente solubilizada – HV0,05	43

Figura 5. 8 Perfil de microdureza do aço 17-4PH Solubilizado+ ASPN em função da distância.....	43
Figura 5. 9 Perfil de nitrogênio do aço 17-4PH Solubilizado+ ASPN em função da profundidade.....	44
Figura 5. 10 Difrátograma do aço 17-4PH previamente solubilizado e nitretado a tela ativa ASPN.	45
Figura 5. 11 Variação do coeficiente de atrito e a emissão acústica com o aumento linear da carga em função da distância do risco da amostra previamente solubilizada +ASPN.	46
Figura 5. 12 (a)Aparição da primeira trinca;(b)Formação de trincas paralelas depois da primeira trinca.....	47
Figura 5. 13 Aço 17-4PH (a) Antes da Nitretação, (b) Partida Envelhecido + ASPN, sem ataque. Efeito de relevo causado pela formação de martensita expandida ...	48
Figura 5. 14 Superfície nitretada da amostra desde a borda até o centro 50x. Partida Envelhecido + ASPN.....	48
Figura 5. 15 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado com tela ativa, previamente Envelhecido 5.000X.	49
Figura 5. 16 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado com tela ativa, previamente Envelhecido, visto com maior aumento 20.000X.....	50
Figura 5. 17 Dureza do Substrato antes e depois da nitretação da amostra previamente Envelhecido– HRC.....	51
Figura 5. 18 Dureza Superficial antes e depois da nitretação da amostra previamente Envelhecida – HV0,05.	51
Figura 5. 19 Dureza Superficial ao Longo do Raio depois da nitretação, amostra previamente envelhecida - HV0,05	52
Figura 5. 20 Perfil de microdureza do aço 17-4PH Envelhecido+ ASPN em função da distancia	52
Figura 5. 21 Perfil de nitrogênio do aço 17-4PH Envelhecido+ ASPN em função da profundidade.....	53
Figura 5. 22 Difrátograma do aço 17-4PH previamente envelhecido e nitretado a tela ativa ASPN.	54

Figura 5. 23 Variação do coeficiente de atrito e a emissão acústica com o aumento linear da carga em função da distância do risco da amostra previamente envelhecida +ASPN.	55
Figura 5. 24 Aço 17-4PH previamente envelhecido+ASPN (a)Aparição da primeira trinca;(b)Formação de trincas paralelas depois da primeira trinca.	56
Figura 5. 25 Aço 17-4PH (a) Antes da Nitretação, (b) Partida Envelhecido + DCPN-borda,(C) Partida Envelhecido + DCPN-centro. Sem ataque; Efeito de relevo causado pela formação de martensita expandida.	57
Figura 5. 26 Superfície nitretada da amostra desde a borda até o centro 50x . Partida Envelhecido + DCPN.	58
Figura 5. 27 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado sem tela ativa, (a)meio raio (b)na Borda.....	58
Figura 5. 28 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado sem tela ativa (a)na Borda-5.000X, (b)centro-5.000X e (c)50.000X.	59
Figura 5. 29 Resultados de EDS das trincas intergranulares na camada nitretada.	60
Figura 5. 30 Dureza Superficial antes e depois da nitretação da amostra previamente Envelhecida+DCPN – HV0,05.....	61
Figura 5. 31 Dureza Superficial ao Longo do Raio depois da nitretação, amostra previamente envelhecida +DCPN – HV0,05.....	61
Figura 5. 32 Perfil de microdureza do aço 17-4PH Solubilizado+ ASPN em função da distancia	62
Figura 5. 33 Perfil de nitrogênio do aço 17-4PH nitretado sem tela ativa-DCPN em função da profundidade.	63
Figura 5. 34 Difrátograma do aço 17-4PH nitretado sem tela ativa DCPN.	64
Figura 5. 35 Variação do coeficiente de atrito e a emissão acústica com o aumento linear da carga em função da distância do risco do aço 17-4PH +DCPN.	66
Figura 5. 36 Final do risco, só apresenta deformação. Centro da amostra.....	66
Figura 5. 37 Formação de trincas paralelas depois da primeira trinca.	67
Figura 5. 38 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado 400°C / 20 horas / 75%N ₂ :25%H ₂	68

Figura 5. 39 Dureza do substrato antes e depois da nitretação.	70
Figura 5. 40 Dureza superficial ao longo do raio das amostras nitretadas.....	70
Figura 5. 41 Perfil de microdureza do aço 17-4PH em função da distância. Nitretação a plasma com tela ativa em função da distância.	71
Figura 5. 42 Perfil do Teor de Nitrogênio do aço 17-4PH.Nitretação sob plasma com tela ativa ASPN.	72
Figura 5. 43 Simulação Termodinâmica usando Thermo-Calc com o motivo de avaliar o efeito do Cu na atividade do N dissolvido na martensita.....	73
Figura 5. 44 Difratoograma do aço 17-4PH.Nitretação sob plasma.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1- Classificação dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação [5].	6
Tabela 3. 2- Tratamentos térmicos para aços endurecidos por precipitação [5].	7
Tabela 3. 3- Composição química Aço 17-4 PH (% em peso) [8]	8
Tabela 3. 4- Tratamento térmico detalhado para aço 17-4 [1].....	8
Tabela 3. 5 Propriedades mecânicas para a liga 17-4PH [8].	9
Tabela 3. 6. Propriedades obtidas de Nitretação sob plasma (DCPN) a 600 Pa/4 h para o aço 17-4PH [21].	24
Tabela 3. 7. Propriedades da Fase-S para alguns materiais, dureza da superfície e o módulo de Young [23].	25
Tabela 3. 8. Fases presentes no sistema Fe-N abaixo de 590°C [13, 21].	27
Tabela 4. 1. Composição química do aço 17-4PH.....	30
Tabela 4. 2 Resumo dos tratamentos térmicos e tratamentos de nitretação das amostras usadas nesta pesquisa.	31
Tabela 4. 3- Programa básico utilizado no tratamento de nitretação.	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	<i>American</i> Society for Testing and Materials
ASPN	Pulsed Plasma Active Screen; Nitretação Sob plasma com tela ativa
CCC	Estrutura Cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura Cúbica de face centrada
DCPN	Nitretação Sob plasma convencional sem tela ativa
DC	Corrente contínua
DRX	Difração de raios X
HV	Dureza vickers
Ms	Temperatura de início de transformação martensítica
MO	Microscópio óptico
MEV	Microscópio Eletrônico de varredura
NHT	Critério Nitriding hardness depth
WDSX	Espectroscopia dispersiva de comprimento de onda de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Martensita
γ_N	Fase-S ou Austenita expandida
α'_N	Martensita Expandida
γ'	Nitreto de Ferro Fe_4N
ϵ	Nitreto de Ferro $Fe_{2-3}N$
ξ	Nitreto de Ferro Fe_2N
T	Temperatura (°K ou °C)
t	Tempo (s)
Lc ₁	carga crítica de falha

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. GENERALIDADES AÇO INOXIDÁVEL	4
3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	4
3.3 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS	4
3.4 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	5
3.5 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	5
3.6 AÇOS INOXIDÁVEIS ENDURECÍVEIS POR PRECIPITAÇÃO	5
3.6.1 Aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4 PH	7
3.8 PROCESSOS DE NITRETAÇÃO	10
3.9 NITRETAÇÃO SOB PLASMA	11
3.9.1 Processo.....	12
3.9.2 Mecanismos de transferência de massa na nitretação sob plasma	15
3.9.3 Nitretação sob plasma com tela ativa	18
3.9.4 Vantagens da nitretação sob plasma	20
3.10 NITRETAÇÃO SOB PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL 17-4 PH	21
3.11 DIAGRAMA FERRO – NITROGÊNIO	26
3.12 DIAGRAMA CROMO-NITROGÊNIO	27
3.13 DIAGRAMA FERRO-CROMO-NITROGÊNIO	28
4.MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1. MATERIAL	30
4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS E TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO A PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA	30
4.3 Análise Metalográfica das Superfícies Nitretadas	36
4.4 Análise de difração de Raios-X.....	36
4.5 Ensaio de microdureza e profundidade de nitretação.....	36
4.6 Determinação do teor de nitrogênio na camada	37
4.7 ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA LINEAR INSTRUMENTADA	38
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

5.1 NITRETAÇÃO SOB PLASMA COM TELA ATIVA ASPN	39
5.1.1 Nitretação sob plasma do aço 17-4PH com tela ativa. Partida solubilizada	39
5.1.1.1 Caracterização microestrutural.....	39
5.1.1.2Caracterização do endurecimento superficial e profundidade da camada.	41
5.1.1.3Determinação do teor de nitrogênio	44
5.1.1.4 Difração de raios-X	45
5.1.1.5 Microesclerometria linear instrumentada	46
5.1.2 Nitretação sob plasma do aço 17-4PH com tela ativa. Condição de Partida: Solubilizada e Envelhecida	48
5.1.2.1 Caracterização microestrutural.....	48
5.1.2.2Caracterização do endurecimento superficial e profundidade da camada.	50
5.1.2.3Determinação do teor de nitrogênio	53
5.1.2.4 Difração de raios-X	54
5.1.2.5 Microesclerometria linear instrumentada	55
5.2 NITRETAÇÃO SOB PLASMA SEM TELA ATIVA DCPN	57
5.2.1 Caracterização microestrutural.....	57
5.2.2Caracterização do endurecimento superficial e profundidade da camada.	61
5.2.3Determinação do teor de nitrogênio	62
5.2.4 Difração de raios-X.....	64
5.2.5 Microesclerometria linear instrumentada	65
5.3 RESUMO DOS RESULTADOS DO AÇO 17-4PH NITRETADO A PLASMA-400°C / 20 horas / 75%N ₂ :25%H ₂	68
5.3.1 Comparação das microestruturas transversais	68
5.3.2 Endurecimento superficial e profundidade da camada	69
5.3.3 Determinação do teor de nitrogênio	71
5.3.4 Difração de raios-X.....	74
6.CONCLUSÕES	76
6.1 SOBRE A NITRETAÇÃO A PLASMA COM TELA ATIVA ASPN	76
6.2Sobre a nitretação a plasma sem tela ativa	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1. INTRODUÇÃO

Amostras do aço 17-4PH foram nitretadas a plasma em baixa temperatura (400 °C) usando o tratamento tradicional a plasma pulsado (DCPN) e uma técnica de plasma pulsado com tela ativa (ASPN). A nitretação foi realizada em atmosfera composta por 75% de nitrogênio e 25% de hidrogênio durante 20 horas e 200 Pa de pressão. Assim, foram estudadas a nitretação com tela ativa com a matriz em duas condições de partida diferente: solubilizada e solubilizada+envelhecida. As amostras do aço 17-4PH foram caracterizadas antes e depois da nitretação, utilizando técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, medidas de microdureza, difração de raios-X e determinação do teor de nitrogênio em função da distância à superfície por espectrometria WDS de raios-X. A determinação da profundidade de endurecimento depois da nitretação foi realizada utilizando o critério NHT, **"Nitriding hardness depth"**, previsto pela norma DIN50190-3,1979. O ensaio de esclerometria linear instrumentada foi realizado segundo a norma ASTM C1624, 2005.

O tratamento de nitretação com tela ativa formou uma camada nitretada homogênea com espessura $\sim 7,5 \mu\text{m}$ e constituída por martensita expandida α'_N , tanto para a amostra com matriz solubilizada como a solubilizada e envelhecida. Já no caso do tratamento de nitretação sem tela ativa (DCPN) a amostra apresentou uma camada com diferentes espessuras ao longo do raio, com uma espessura no centro $\sim 13,5 \mu\text{m}$ e na borda $\sim 29,5 \mu\text{m}$. Nesse caso, a camada é constituída por martensita expandida α'_N , nitretos de ferro $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ e nitreto de cromo Cr_2N .

A amostra solubilizada e envelhecida e nitretada com tela ativa apresentou uma dureza na superfície $1.126 \pm 100 \text{ HV0.01}$ e a amostra somente solubilizada e nitretada apresentou uma dureza de $950 \pm 100 \text{ HV0.01}$; de modo que a camada da amostra envelhecida e nitretada com tela ativa apresentou maior dureza na superfície depois da nitretação. A amostra envelhecida e nitretada sem tela ativa apresentou uma dureza no centro de $1100 \pm 100 \text{ HV0.01}$ e na borda $1250 \pm 100 \text{ HV0.01}$, evidentemente a dureza da borda é maior com relação ao centro da amostra, pelo efeito de borda que ocorre durante a nitretação sem tela ativa.

O teor de nitrogênio máximo das amostras nitretadas com tela ativa, corresponde a 3.686%N para a amostra previamente envelhecida e 1.88%N para a amostra previamente solubilizada. Possivelmente, essa diferença no teor de nitrogênio na superfície das amostras nitretadas com tela ativa, pode ser justificada pela termodinâmica no processo de nitretação, pois o material envelhecido possui menor teor de Cu dissolvido na matriz martensítica, pois o Cu precipita durante o tratamento de envelhecimento e forma precipitados, favorecendo a entrada de nitrogênio. Já no caso da amostra nitretada sem tela ativa, está apresentou valor máximo de 4.59 %N na borda e 3.76%N no centro, devido a presença de nitretos precipitados.

Finalmente, os resultados do ensaio de esclerometria linear instrumentada mostraram que a formação de uma camada homogênea constituída por martensita expandida α'_N possibilita ter um coeficiente de atrito menor e constante antes da carga crítica de falha, caso visto nas amostras nitretadas com tela ativa (ASPN). Os valores de carga crítica de falha das amostras nitretadas com tela ativa correspondem $L_{c1} \sim 16.5$ N para a amostra solubilizada e envelhecida e $L_{c1} \sim 11.42$ N para a amostra somente solubilizada. Já a amostra nitretada sem tela ativa (DCPN) apresentou carga crítica de falha $L_{c1} \sim 7.2$ N. De acordo com a norma ASTM C1624,2005, o mecanismo de falha observado no aço nitretado foi trincamento por tensão.

2.OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da adição de nitrogênio na microestrutura do aço inoxidável 17-4PH, usando tratamentos termoquímicos de nitretação a plasma sem tela ativa e com tela ativa em baixa temperatura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Comparar a microestrutura obtida na nitretação com tela ativa com a matriz para duas condições de partida: somente solubilizada, e solubilizada e envelhecida.
- ❖ Caracterizar química e microestruturalmente o aço 17-4PH, nitretado a plasma sem e com tela ativa.
- ❖ Avaliar a profundidade de nitretação, dureza e teor de nitrogênio ao longo da camada nitretada.
- ❖ Determinar a carga crítica de falha e coeficiente de atrito por meio do ensaio esclerometria linear instrumentada das amostras nitretadas a plasma com e sem tela ativa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. GENERALIDADES AÇO INOXIDÁVEL

Antigamente, um dos maiores problemas do aço era a oxidação em ambientes muito úmidos, de modo que a corrosão diminuía a vida dos componentes das ligas ferrosas. No início do século XX, em diferentes países, vários pesquisadores, descobriram que a adição de cromo, numa quantidade maior que 10%, inibia a formação do óxido de ferro no aço. Isso ocorre pois o cromo possibilita a formação de uma camada fina de óxido de cromo muito estável sobre a superfície, resistente à corrosão; este filme foi chamado de camada passiva [1, 2].

Em geral os aços inoxidáveis são ligas de ferro e cromo, com adições de C, Ni, Mo, V, Ti, N, e outros elementos, os quais em conjunto com o processo de fabricação conferem propriedades especiais. Como por exemplo, a adição de níquel não só melhora a resistência à corrosão, mas também permite melhorar a ductilidade, resistência mecânica a quente e a soldabilidade. O cobre e o molibdênio aumentam a resistência à corrosão produzida pela umidade e o silício ou alumínio melhoram a resistência à oxidação em alta temperatura [3].

Os aços inoxidáveis são classificados em cinco grupos, sendo os primeiros quatro classificados de acordo com a estrutura de cristal formado na liga: Austeníticos, Ferríticos, Martensíticos e duplex (austenita e ferrita) e o quinto grupo corresponde às ligas endurecíveis por precipitação (PH). As normas mais usadas são as do AISI (Instituto Americano de Ferro e Aço, American Iron and Steel Institute) e SAE (Society of Automotive Engineers) [1,2].

3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Em geral, os aços inoxidáveis austeníticos são ligas Fe-C-Cr contendo Ni, Mn e N. Para a formação de uma estrutura austenítica à temperatura ambiente, as composições típicas são de 18% Cr e 8%Ni. São materiais não magnéticos com estrutura cúbica de face centrada (CFC), são os mais resistentes à corrosão pelo seu alto teor de liga; mas não podem ser endurecidas por têmpera, e sim por deformação a frio. Adicionalmente, acréscimos de Mo promovem uma melhoria da resistência à corrosão desses materiais [1,4].

3.3 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas Fe-Cr, contendo de 14,5 a 27% de Cr, com teores de carbono abaixo de 0,2%. Possuem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), são magnéticos abaixo da temperatura de Curie, não podem ser endurecidos por têmpera mas podem ser trabalhados a frio e recozidos. Devido à

sua baixa ductilidade e maleabilidade seu uso é limitado, são utilizados em condições de recozimento em que as características são melhoradas. Para conferir maior resistência à corrosão, podem ser feitas adições de Al ou Mo [1,4]

3.4 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

São ligas de ferro, cromo e carbono, têm composições entre 11,5 e 18% de Cr e podem ser endurecidas por têmpera. São menos resistentes à corrosão, mas depois da têmpera sua resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas aumentam. Além disso, o revenimento em temperatura adequada produz uma larga faixa de dureza, propriedades mecânicas, tenacidade e ductilidade [1,4].

3.5 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Possuem uma microestrutura formada por duas fases (ferrita e austenita), sendo que as quantidades de cada fase são aproximadamente iguais, os principais elementos de liga são o Cr e Ni, com adições de N, Cu, Si e Mo, que aumentam a resistência à corrosão. Estes materiais possuem elevada resistência mecânica, boa ductilidade e boa tenacidade, maiores do que as observadas em aços inoxidáveis ferríticos [2].

3.6 AÇOS INOXIDÁVEIS ENDURECÍVEIS POR PRECIPITAÇÃO

Aços inoxidáveis martensíticos têm boas propriedades mecânicas, porém menor resistência à corrosão, e o inverso ocorre com os aços ferríticos e austeníticos, que só podem ser endurecidos por deformação a frio, devido a várias restrições. Assim, houve a necessidade de se criar aços, que aliassem propriedades inoxidáveis com alta resistência mecânica e capacidade de trabalhar em altas temperaturas. Hoje em dia são conhecidos como aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação e (PH) têm boa ductilidade e tenacidade dependendo do tratamento térmico, além disso podem ser soldados mais facilmente que os aços martensíticos comuns [1,2].

Os aços da série PH podem ser endurecidos por dois mecanismos: transformação martensítica e precipitação na martensita, relativamente suave devido ao baixo teor de carbono. Por outro lado, existem três famílias de aços PH, estes são: austeníticos, semiausteníticos e martensíticos os quais são apresentados na **Tabela 3. 1**. Existem diferentes recomendação de tratamentos térmicos para aços endurecidos por precipitação, os quais são apresentados na **Tabela 3. 2** para alguns materiais.

Tabela 3. 1-Classificação dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação [5].

Ligas	Composição								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Outros
Martensíticos									
PH13-8Mo	0.05	0.10	0.10	12.25-13.25	7.5-8.5	2.0-2.5	0.01	0.008	0.90-1.35Al; 0.01N
15-5PH	0.07	1.00	1.00	14.0-15.5	3.5-5.5	---	0.04	0.03	2.5-4.5 Cu; 0.15-0.45Nb
17-4PH	0.07	1.00	1.00	15.0-17.5	3.0-5.0	---	0.04	0.03	3.0-5.0 Cu; 0.15-0.45 Nb
Custom450	0.05	1.00	1.00	14.0-16.0	5.0-7.0	0.5-1.0	0.03	0.03	1.25-1.75Cu; 8xCmin.Nb
Custom455	0.05	0.50	0.50	11.0-12.5	7.5-9.5	0.50	0.04	0.03	1.5-2.5Cu; 0.8-1.4Ti; 0.1-0.5 Nb.
Semiausteníticos									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Outros
PH15-7Mo	0.09	1.00	1.00	14.0-16.0	6.50-7.75	2.0-3.0	0.04	0.04	0.75-1.50Al
17-7PH	0.09	1.00	1.00	16.0-18.0	6.50-7.75	---	0.04	0.04	0.75-1.50Al
AM-350	0.07-0.11	0.50-1.25	0.50	16.0-17.0	4.0-5.0	2.50-3.25	0.04	0.03	0.07-0.13N
AM-355	0.10-0.15	0.50-1.25	0.50	15.0-16.0	4.0-5.0	2.50-3.25	0.04	0.03	0.75-0.13N
Austeníticos									
A-286	0.08	2.00	1.00	13.5-16.00	24.0-27.0	1.0-1.5	0.025	0.25	1.9-2.35Ti; 0.35max Al; 0.1-0.5V; 0.003-0.01B.

Tabela 3. 2- Tratamentos térmicos para aços endurecidos por precipitação [5].

Ligas	Tratamento de solubilização	Condicionamento da austenita	Transformação martensítica	Envelhecimento
Martensíticos				
<i>PH13-8Mo</i>	925°C,30 min	----	----	510-620°C,4h
<i>15-5PH</i>	1035°C,30 min	----	----	480°C,1h;495-620°C,4h
<i>17-4PH</i>	1035°C,30 min	----	----	480°C,1h;495-620°C,1h
<i>Custom450</i>	1035°C,1h	----	----	480-620°C,4h
<i>Custom455</i>	830°C,1h	----	----	480-535°C,4h
Semiausteníticos				
<i>PH15-7Mo</i>	1065°C,30min	955°C,10min	Resfriamento a-75°C,8 h	510°C,1h
<i>17-7PH</i>	1065°C,30min	760°C,90min	Resfriamento a-15°C,30min	565°C,90 min
<i>AM-350</i>	1065°C,90min	930°C,90min	Resfriamento a-75°C,3h	455°C,3h
<i>AM-355</i>	1025°C,90min	930°C,90min	Resfriamento a-75°C,3h	535°C,3h
Austeníticos				
<i>A-286</i>	900°C,2h	----	----	730°C,16h

3.6.1 Aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4 PH

A composição química do aço inoxidável 17-4 PH mostrada na **Tabela 3. 3**, contém cerca de 3% em peso de Cu adicionado para a precipitação do cobre na matriz martensítica, o que é atraente para muitas indústrias devido à sua combinação de propriedades de elevada resistência, elevada dureza e boa resistência às corrosão [6].

Nestes aços, após tratamento de solubilização a transformação martensítica substancialmente se completa na temperatura ambiente, já que a temperatura de início de transformação martensítica M_s se encontra entre 130-250°C. Em seguida um tratamento de envelhecimento a cerca de 400-550°C produz endurecimento por precipitação. O tratamento térmico detalhado para um aço 17-4 recomendado pela ASM, é apresentado na **Tabela 3. 4** [1,3].

Tabela 3. 3- Composição química Aço 17-4 PH (% em peso) [8]

	C*	Mn*	Si*	Cr	Ni	P*	S*	Cu	Nb
17-4PH	0.07	1.00	1.00	15.0-17.5	3.0-5.0	0.04	0.03	3.0-5.0	0.15-0.45

*Valores Máximos

Tabela 3. 4- Tratamento térmico detalhado para aço 17-4 [1].

Aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4 PH	
Tratamento térmico	Especificação
1.Homogeneização	$T^{\circ}=1174\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h + 30 min por 25 mm
2.Solubilização	$T^{\circ}=1040\pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min + 30 min por 25 mm
3.Resfriamento	Abaixo 30°C
4.Endurecimento por precipitação	$480\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h. 1310 MPa $620\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h. 930 MPa

A precipitação no aço inoxidável 17-4 PH começa com a formação de precipitados finos, coerentes, ricos em cobre; após envelhecimento a 400°C os precipitados fcc-Cu sofrem engrossamento (coarsening) passando a apresentar interfaces incoerentes. Como a concentração de Cr no aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4 PH é de aproximadamente 15-17,5% em peso, ocorre uma reação espinoidal, mostrado na diagrama de equilíbrio Fe-Cr, Figura 3. 1; em que a solução sólida martensítica é decomposta em uma fase α rica em Fe e outra fase α' rica em Cr. Isso ocorre para temperaturas de envelhecimento abaixo de 450°C [6,9]. O sistema Fe-Cr é de grande importância para os materiais de engenharia, porque quando a fase (α') é precipitada por decomposição espinoidal, ocorre fragilização por envelhecimento em torno de 475°C . É importante saber que os aços PH são ligas mais complexas que Fe-Cr e o uso deste diagrama a rigor não é aplicável, para explicar melhor estas ligas é preciso analisar os diagramas binários Fe-Ni, Fe-Cr, Cr-Ni e o diagrama ternário Fe-Cr-Ni [6,7].

O aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4PH, tem diferentes propriedades mecânicas de acordo com o tratamento térmico realizado, isso é apresentado na Tabela 3. 5. Basicamente o tratamento térmico tem duas etapas, a primeira, um tratamento de solubilização realizado a uma temperatura de 1035°C por 30 min, para manter o cobre em solução sólida; a segunda etapa é um tratamento térmico de envelhecimento que precipita os compostos intermetálicos de cobre [8].

Existem outras designações para esta liga, apresentadas a seguir: UNS 17400; AISI S17400; AMS 5604, 5622, 5643; ASME AS 564 (630); ASTM A 564 (630), A 693

(630), A 705 (630); MIL SPEC MIL-C-24111, MIL-S-81591; SAE J467 (17-4PH); DIN X5 CrNiCuNb 17 4 [5].

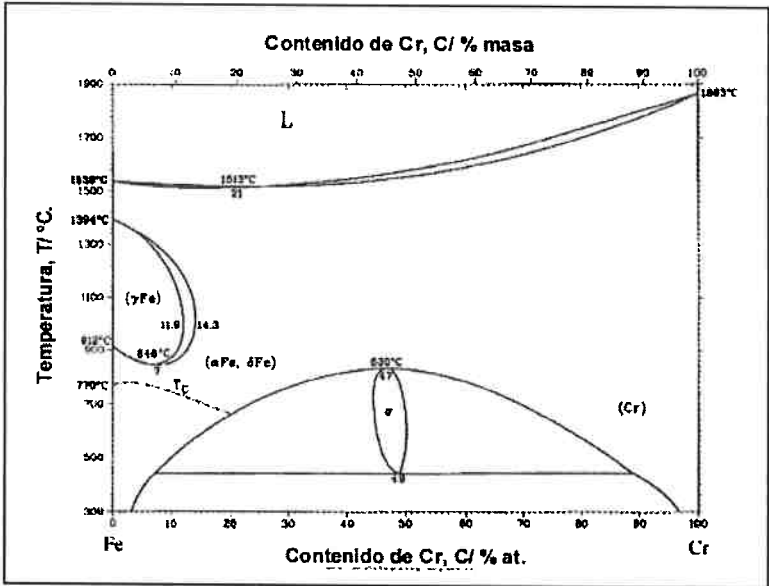


Figura 3. 1.Diagrama de equilíbrio Fe-Cr [9].

Tabela 3. 5 Propriedades mecânicas para a liga 17-4PH [8].

Condição de Tratamento	E480	E495	E550	E580	E600	E620	E760
Temperatura de envelhecimento(°C)	480	495	550	580	600	620	760;620
Tempo de permanência (h)	1	4	4	4	4	4	2; 4
Resfriamento	ar	ar	ar	ar	ar	ar	ar
Limite resistência tração (MPa)	1310	1170	1070	1000	965	930	795
Limite de escoamento (MPa)	1170	1070	1000	860	795	725	520
Alongamento (%)	10	10	12	13	14	16	18
Redução de área	40	44	45	45	45	50	55
Dureza (HRC)	40	38	35	32	31	28	24
Ensaio de Impacto Charpy V (J)	---	6.8	20	27	34	41	75

Nestas ligas, um elevado conteúdo de cromo proporciona uma boa resistência à corrosão, porém, o tratamento térmico e a microestrutura são importantes, e definem suas propriedades. Em contrapartida, as reações de precipitação e envelhecimento podem afetar negativamente a resistência a corrosão, portanto, é recomendável evitar a máxima precipitação [9].

A resistência à corrosão por pites na maioria das ligas inoxidáveis endurecíveis por precipitação na condição envelhecida é baixa; por outro lado a resistência por pites aumenta com adição de Cr acima de 20% e de Mo acima de 2 % [9].

Existem muitas teorias que explicam a fragilização pelo hidrogênio, mas a teoria das pressões internas foi a primeira, segundo essa teoria o hidrogênio atômico em excesso na rede cristalina se precipitaria, sob a forma molecular, como micro porosidades, desenvolvendo pressões internas elevadas que pode alongar os poros e gerar micro trincas [10]. Aços endurecíveis por precipitação podem apresentar fragilização pelo hidrogênio em atmosferas marinhas para tensões de escoamento maiores que 1035 MPa. Em mostras entalhadas ou pré-trincadas ocorre fragilização por hidrogênio para tensões de escoamentos mais baixas. Por outro lado, a resistência à fragilização pelo hidrogênio é aumentada pela adição de nióbio e também introduzindo ferrita δ dentro da estrutura.[11]

3.8 PROCESSOS DE NITRETAÇÃO

A primeira patente para nitretação de aços foi registrada em 1913, por Adolph Machlet, mas o processo tornou-se comercialmente viável somente após o trabalho do desenvolvimento de aços especiais contendo alumínio, os quais aumentavam consideravelmente a dureza da camada nitretada, foi publicado por Adolph Fry em 1929 [12].

Nesta época (1913-1929) os materiais eram expostos a uma atmosfera de amônia que formava uma camada muito dura, mas esta era somente superficial assim sendo uma aplicação muito limitada. Por volta dos anos 30 e 40, começaram a surgir inúmeras patentes relacionadas com os processos de nitretação de aços, a seguinte **Figura 3. 2**, mostra os principais processos de nitretação existentes[12].

Todos os processos de nitretação têm como objetivo a criação de nitrogênio atômico necessário para a formação da camada nitretada, por difusão; a diferença é essencialmente o meio saturante [12].

Em geral, o processo de nitretação consiste em três etapas[12]:

- I. Formação do nitrogênio atômico como resultado das diversas reações químicas.
- II. Adsorção dos átomos de nitrogênio na superfície da peça.
- III. Difusão dos átomos adsorvidos desde a superfície para o interior da peça.

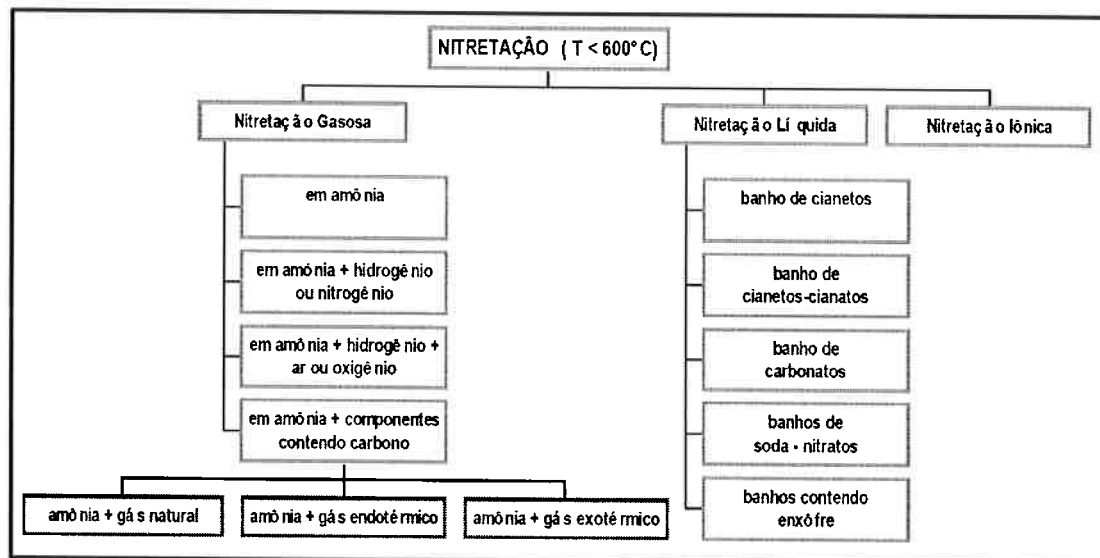


Figura 3. 2. Processos de nitretação [13].

3.9 NITRETAÇÃO SOB PLASMA

Nitretação Sob Plasma, é também conhecida como nitretação iônica e nitretação em descarga luminosa; este processo foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha. O início de seu uso comercial foi nos anos 1960, mas teve muitas limitações como o superaquecimento de partes da peça, a abertura de arcos e a baixa taxa de aquecimento. O primeiro e segundo efeitos ocorreram porque utilizavam fontes de tensão contínua para geração da potência do reator, além disso os custos iniciais de implantação eram elevados [12].

O processo de nitretação por plasma é um tratamento termoquímico, onde o nitrogênio é introduzido na superfície dos substratos metálicos com a finalidade de endurecimento superficial, em temperaturas de 500-590°C. A microestrutura da superfície nitretada geralmente é formada por duas regiões, (i) a camada de compostos ou chamada também da camada branca, por seu aspecto ao Microscópio óptico, e logo abaixo temos (ii) zona de difusão.

Os materiais após a nitretação por plasma adquirem as seguintes propriedades:

- Elevada dureza superficial;
- Elevada resistência ao desgaste;
- Estabilidade dimensional, devido à baixa temperatura;
- Alta resistência à fadiga e baixa sensibilidade ao entalhe;
- Melhoria da resistência à corrosão.

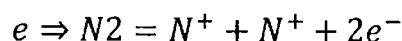
A dureza obtida na camada nitretada está relacionada com a dureza do substrato e a precipitação e distribuição dos nitretos ou carbonitretos, que dependem do teor

de nitrogênio dissolvido no reticulado cristalino; altos teores de nitrogênio elevam a dureza e melhoram as propriedades de resistência ao desgaste, mas diminuem a resistência à corrosão; a nitretação em baixa temperatura (~400°C) evita diminuir a resistência a corrosão e promover as distorções dimensionais [14].

Devido à incorporação de nitrogênio tensões residuais de compressão elevadas são introduzidos na superfície, causando um aumento no limite elástico que por conseguinte aumenta na resistência a fadiga do aço [14].

3.9.1 Processo

Nitretação sob plasma é um tratamento termoquímico, onde o nitrogênio é introduzido na superfície dos substratos metálicos com a finalidade de endurecimento superficial; consiste em gerar uma fonte do nitrogênio, por meio da aceleração de elétrons através de um campo elétrico, que confere energia suficiente para permitir a reação seguinte[15]:



Seu equipamento, fundamentalmente, é constituído de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator. Na **Figura 3. 3** vê-se o esquema do Reator de Nitretação sob Plasma – Eltropuls [15].

O sistema de vácuo tem níveis que variam entre 1 Pa e 1500 Pa, além disso possuem válvulas para controlar a vazão dos gases introduzidos para tratamento. A tensão de operação, da ordem de 0,2 kV a 1 kV é fornecida ao sistema por uma fonte de tensão pulsada, com forma de onda quadrada de duração entre 50 µs e 200 µs e repetição do ciclo entre 50 µs e 2.000 µs; em adição, para o melhor controle do processo, no reator precisa ter saídas para medida da pressão, temperaturas e outras variáveis desejadas [12,16].

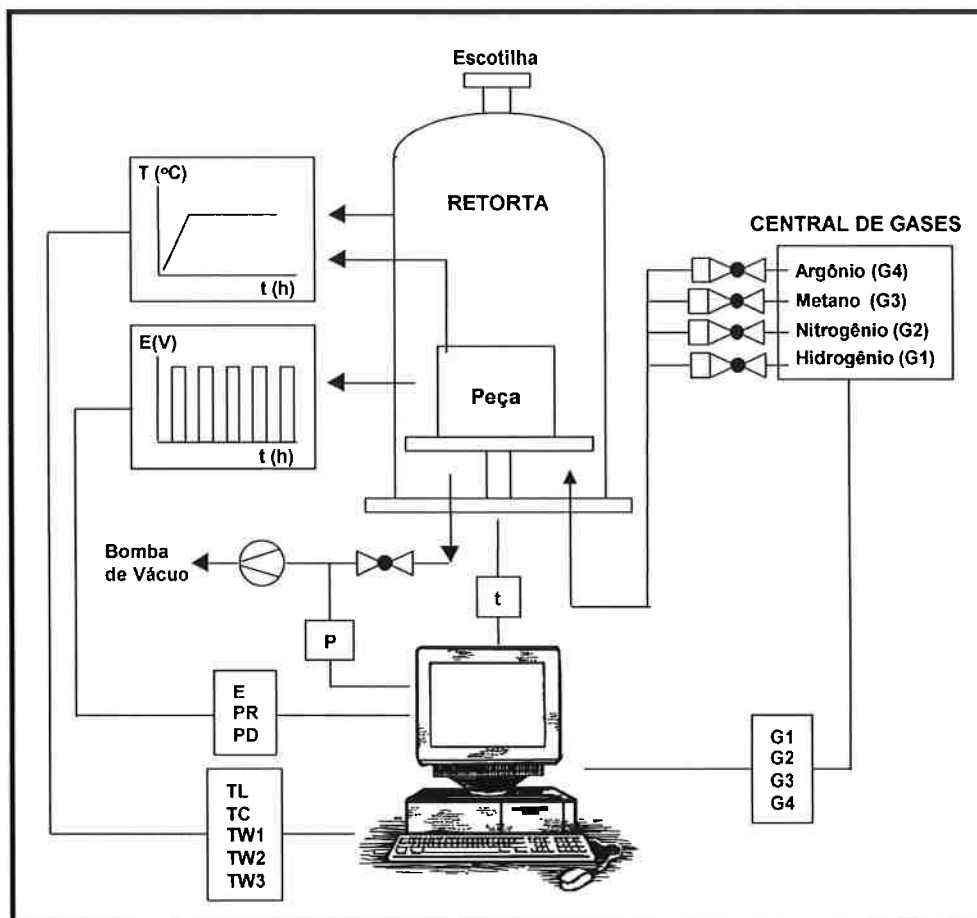


Figura 3. 3.Esquema do Reator de Nitretação sob Plasma – Eltropuls [15].

O processo de Nitretação sob Plasma é apresentado na **Figura 3. 4**, inicia com a produção de um vácuo no reator, em seguida é aplicada uma diferença de potencial entre o catodo (peça a ser nitretada) e o anodo (parede do reator); posteriormente é introduzido o gás nitretante, basicamente composto de uma mistura de N_2 e H_2 ; no entanto, dependendo da temperatura e pressão, ocorre a geração de uma descarga brilhante, que determina a ocorrência do plasma [12,16].

Quando temos pressões de trabalho no reator baixas, a descarga possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade e quando aumenta a pressão este brilho fica mais intenso e mais localizado em torno da peça (catodo), de modo que se atinge uma condição de descarga propícia para nitretação [12]. Na **Figura 3. 5** pode-se observar a relação existente entre tensão e corrente, na zona de descarga anormal onde ocorre a nitretação sob plasma. Esta descarga brilhante é denominada bainha de plasma. Na **Figura 3. 6** mostra a Fotografia do interior de uma reator de Nitretação sob Plasma em funcionamento.

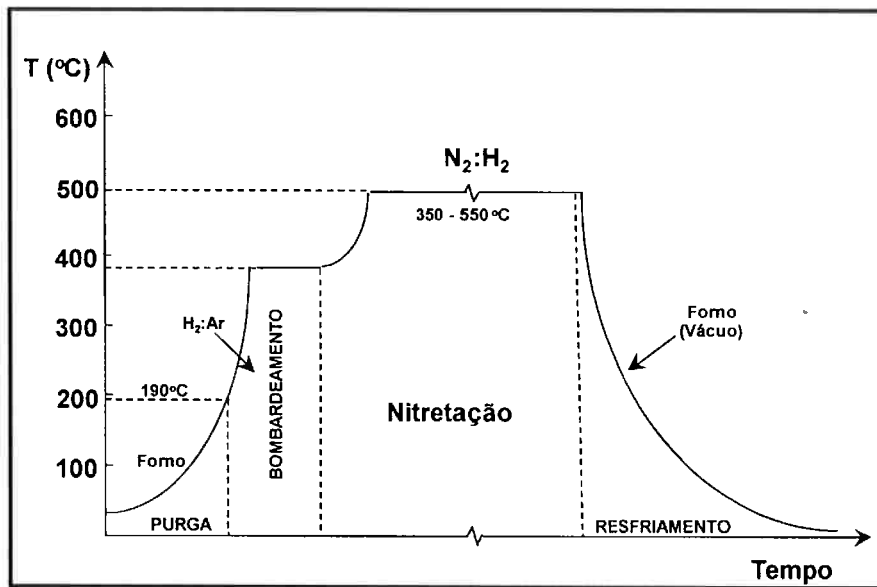


Figura 3. 4. Ciclo de Nitretação sob Plasma [15].

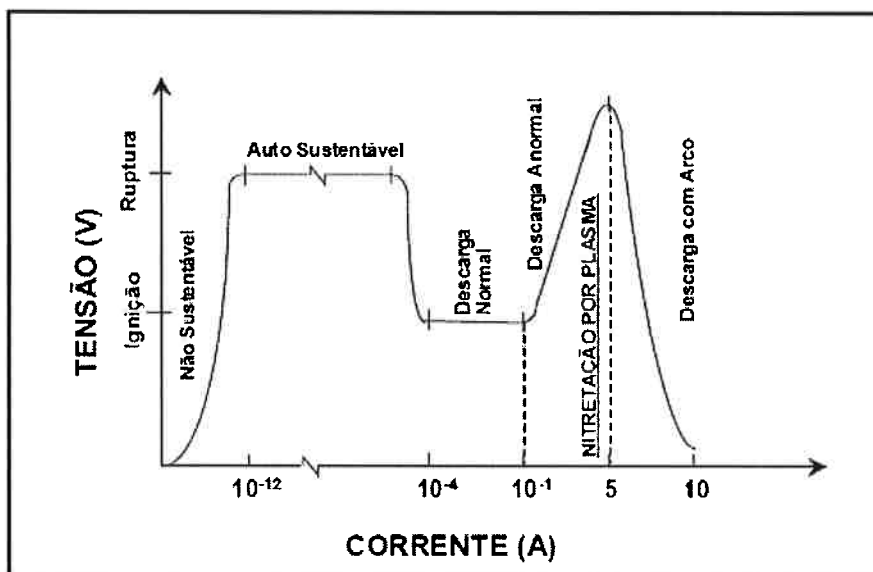


Figura 3. 5. Relação entre a tensão de descarga brilhante, "glow-discharge" e a densidade de corrente [15].



Figura 3. 6. Fotografia do interior de uma reator de Nitretação sob Plasma em funcionamento [15].

Nesse processo, ocorre um bombardeamento iônico, onde os íons positivos deste plasma são acelerados para a superfície do catodo (peça) e os elétrons são direcionados para o anodo (carcaça), causando o aquecimento das peças e intensificando o processo de difusão. Finalmente o tempo de duração do processo é contado até terminar do processo de nitretação, no entanto, a temperatura da peça é controlada pela corrente até o valor desejado [12,16].

3.9.2 Mecanismos de transferência de massa na nitretação sob plasma

Entender o que realmente acontece na superfície durante a nitretação por plasma não é fácil, devido à complexidade das espécies presentes no plasma nitretante, que envolve a transferência de massa a partir da atmosfera do plasma à superfície das peças e posteriormente, da superfície para o substrato. Até o presente, existem vários modelos para explicar os mecanismos de transferência de nitrogênio na nitretação sob plasma [12,16]. Os modelos mais importantes são:

1. Bombardeamento de íons $N_m H_n^+$:

O modelo de Bombardeamento de íons $N_m H_n^+$, considera a transferência de massa dos átomos e moléculas ionizadas, no qual os íons moleculares de nitrogênio e hidrogênio NH^+ e NH_2^+ se dissociam logo de impactar o catodo, fornecendo assim o nitrogênio ativo que seguidamente penetra no material [12,17].

2. Implantação iônica de nitrogênio:

O modelo de implantação iônica de nitrogênio sugere que o mecanismo físico de interação entre espécies ativas e o substrato é determinada principalmente, pela energia cinética dessas espécies e pela sua reatividade com o substrato; onde a nitretação ocorre pela penetração de átomos de nitrogênio ou por íons de nitrogênio (N^+) com alta energia [12,17].

3. Adsorção de nitrogênio.

Modelo de adsorção de nitrogênio propõe que as espécies ativas de nitrogênio presentes no plasma são adsorvidas pelo material.

A adsorção física e química de nitrogênio na superfície metálica durante o processo de nitretação é considerada mais eficiente para os metais de transição. [17]. Segundo Rômulo Magalhães de Souza, a adsorção física difere da química pelo nível de energia envolvido, ou seja a energia para adsorção física é mais baixa que a química [18].

4. Arrancamento de átomos (sputtering) e recondensação.

O modelo de arrancamento e recondensação é aceito pela maioria dos pesquisadores da área para explicar a transferência de nitrogênio do plasma para o material, porque apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos sem entretanto apontar que efeito é mais dominante [12]. O modelo foi proposto por Kölbel entre os anos 1965 e 1968 no Institut de Gesellschaft zur Forderung der Glimmentladungsforschung, Cologne [17].

Kölbel propôs um mecanismo mais genérico tanto do ponto de vista da interação física, como da interação química do plasma com a superfície. Na **Figura 3. 7** apresenta de forma esquemática, o modelo proposto por Kölbel, sobre os fenômenos que ocorrem no processo de nitretação sob plasma [12,16].

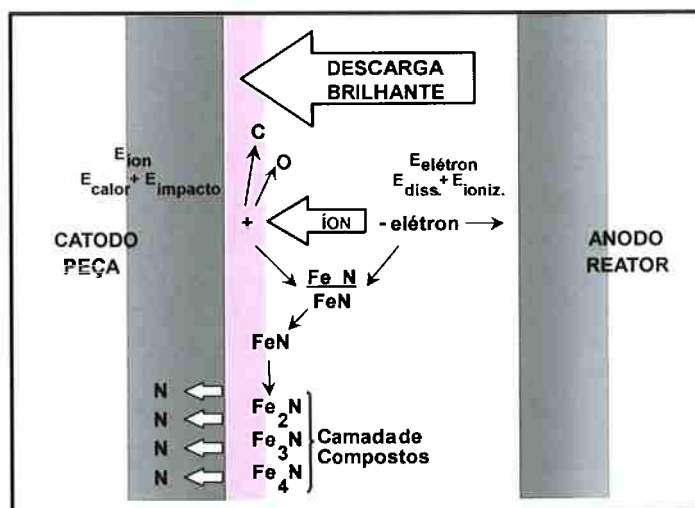


Figura 3. 7. Esquema das reações que ocorrem na superfície na presença durante a nitretação por plasma, modelo proposto por Kölbel [20].

O modelo propõe que o bombardeamento iônico que ocorre na superfície da peça produz um arrancamento de átomos de ferro da superfície(sputtering), seguidamente estes átomos são direcionados para a região catódica onde se associam com o nitrogênio, formando compostos instáveis do tipo FeN, os quais posteriormente são depositados na superfície da peça(catodo). De acordo com esse modelo a formação dos compostos instáveis ocorre através dos seguintes processos [12,17].

- i. Ionização de átomos de nitrogênio pela colisão com elétrons.
- ii. Pulverização catódica (sputtering), onde os átomos de ferro e contaminantes (carbono oxigênio e impurezas) são removidos da superfície da peça pelo impacto de íons de nitrogênio.
- iii. Ocorre a formação inicial de nitretos instáveis de ferro a partir dos átomos de ferro arrancados e os íons reativos de nitrogênio.
- iv. Adsorção dos compostos na superfície das peças, decompõem-se em nitretos mais estáveis do tipo γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N, liberando átomos de nitrogênio que difundem para o interior da peça.

Os eventos descritos anteriormente, não é a única coisa que acontece no processo de nitretação sob plasma, além destes ocorre o aquecimento da peça por radiação, por colisão e criação de defeitos [12,17]. A Figura 3. 8 resume os acontecimentos que ocorre entre o plasma e a superfície no processo de nitretação sob plasma.

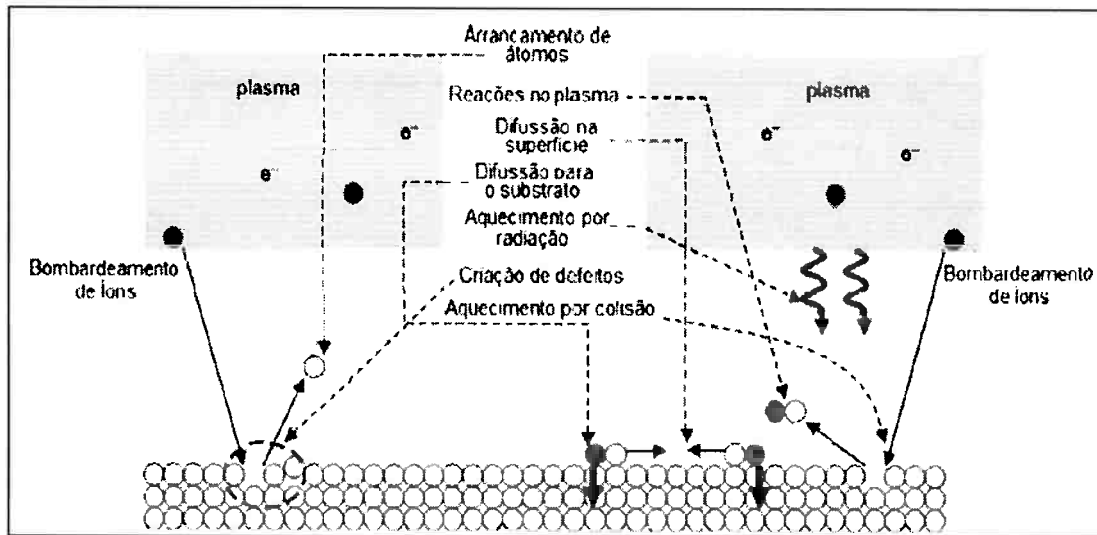


Figura 3. 8. Eventos que ocorre entre o plasma e a superfície no processo de nitretação sob plasma [29].

3.9.3 Nitretação sob plasma com tela ativa

Apesar do fato de nitretação sob plasma convencional DCPN apresenta várias vantagens em relação aos outros processos (em banho de sais e líquida), atualmente esta técnica está sendo menos utilizada, devido a certas limitações ou problemas apresentados durante o processo [17,18]. Alguns problemas são os seguintes [19]:

- **Temperatura não uniforme**, Esse processo é eficiente no tratamento de peças com formas simples ou pequenas quantidades de peças, mas quando temos grandes quantidades de amostras ou peças com geometria complexa, a temperatura torna-se não uniforme dentro da câmara, e algumas áreas das peças podem estar superaquecidas ou abaixo da temperatura requerida, podem ocorrer danos como abertura de arco, o efeito de bordas e o efeito cátodo oco.
- **Efeito do cátodo oco**, baseado no aumento da densidade do plasma em algumas regiões que possuem pequenos furos ou concavidades que leva a um aumento da concentração de elétrons secundários na região, levando a maior aquecimento desta parte da peça [12].
- **Descarga luminescente anormal** empregada no processo pode tornar-se em uma descarga elétrica, danificando a peça ou até fundindo localmente as peças.
- **Efeito de borda**, Onde a taxa de crescimento da camada nitretada nas bordas é diferente no centro ou nas regiões planas da superfície da peça, afetando as propriedades da camada na borda.
- **Aumento da rugosidade das peças**, devido ao bombardeamento dos íons no cátodo (sputtering), não obstante, este bombardeamento tem um efeito positivo de limpar a superfície, fornecer os átomos de ferro e ativar a superfície.

A fim de superar os problemas acima nomeados, nos últimos anos, desenvolveu-se uma nova técnica denominada nitretação sob plasma com tela ativa (ASPN). No processo de nitretação sob plasma convencional (DCPN) as peças a serem nitretadas atuam como cátodo e a parede da câmara serve como ânodo para formar a descarga luminescente anormal, e no caso da técnica de nitretação sob plasma com tela ativa (ASPN), as peças são envolvidas por uma gaiola ou tela de metal que se converte no cátodo do processo, desta forma o plasma atua na tela e não na superfície das amostras [16]. Os componentes a serem tratados estão em um potencial flutuante ou sujeitos a uma baixa tensão de polarização (por exemplo -100 a -200V) [17,18]. A **Figura 3. 9**, apresenta um Diagrama esquemático mostrando um sistema (a) DCPN e (b) ASPN.

A vantagem desta técnica é que a tela aquecida pelo plasma fornece calor por radiação que ajuda a manter a temperatura uniforme das peças com geometrias diferentes e complexas durante o tratamento, garantindo assim a formação de uma camada nitretada de características uniformes e superando os problemas associados ao tratamento de nitretação a plasma tradicional DC [16].

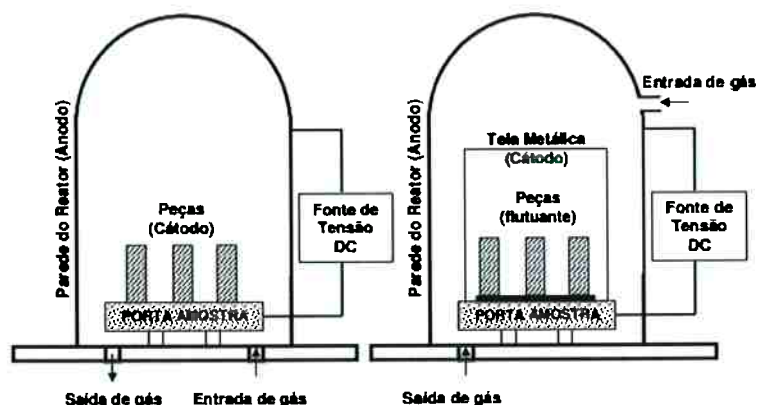


Figura 3. 9 Diagrama esquemático mostrando um sistema (a) DCPN e (b) ASPN [16].

Os mecanismos de transferência de nitrogênio proposto no modelo por Kölbel também é valido para o processo de nitretação sob plasma com tela ativa, a diferença é que o processo DCPN, o sputtering atua diretamente na superfície das amostras, enquanto no processo ASPN, o sputtering atua na tela, arrancando átomos que se combinam com o nitrogênio da atmosfera e se condensam na superfície da amostra [17][18]. A

Figura 3. 10. apresenta o Diagrama esquemático do mecanismo de nitretação dos processos (a) DCPN [20] e (b) ASPN. De acordo com este modelo os átomos e íons de nitrogênio liberados durante arrancamento e recondensação passam pelas aberturas da tela e atinge da peça, no interior da gaiola, com menor energia [17].

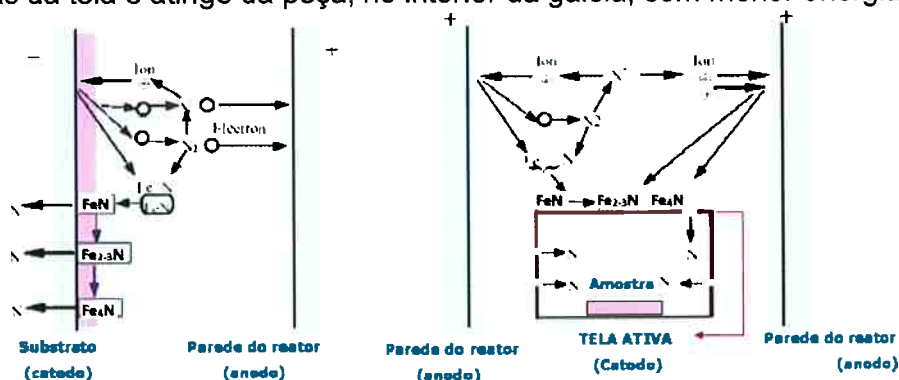


Figura 3. 10. Diagrama esquemático do mecanismo de nitretação dos processos (a) DCPN[20] e (b) ASPN adaptado de L.A. Spitia [17].

3.9.4 Vantagens da nitretação sob plasma

A nitretação sob plasma tem algumas vantagens em relação a outros processos de nitretação, podem ser sumarizados como se segue [12,16]:

I. Baixa temperatura de tratamento:

Na nitretação dos aços inoxidáveis, o objetivo é promover o endurecimento, sem prejuízo da resistência à corrosão; por isso a possibilidade de nitretação em torno de 320°C a 450°C, evita diminuir a resistência a corrosão e evitar as distorções dimensionais que normalmente ocorrem em tratamentos a maiores temperaturas. Além disso a nitretação a baixa temperatura evita diminuir também a dureza de peças com tratamento térmico prévio realizado para endurecimento do núcleo [12,16].

II. Controle da camada:

A metalurgia da camada nitretada pode ser completamente controlada através das variáveis do processo, tais como temperatura, tempo e composição do substrato. Além disso, o processo de nitretação conta com um sistema computadorizado que permite a introdução individual e precisa dos gases de processo (H_2 , N_2 , Ar, CH_4 e O_2) produzindo uma atmosfera gasosa específica, que pode criar uma fina e homogênea camada monofásica de γ' (~1-8 μm de espessura) ou então uma espessa camada monofásica de ϵ (~1-26 μm), isso depende da aplicação e tipo dos materiais [12,16].

III. Tempo de tratamento inferior:

A nitretação sob plasma apresenta um tempo efetivo de tratamento menor aos outros processos convencionais, isso é porque existe uma transferência mais efetiva de nitrogênio do plasma para a superfície do metal e também à presença de outras espécies ativas no plasma [12,16].

IV. Uniformidade na espessura da camada:

Como o processo de nitretação sob plasma ocorre em um ambiente de baixa pressão de oxigênio, não ocorre a repassivação e o bombardeamento iônico ativa a superfície para a etapa seguinte de nitretação, originando assim uma espessura da camada homogênea por toda a superfície com a mesma qualidade metalúrgica em qualquer parte da peça, independentemente de sua geometria [12,16].

Se a nitretação de aços inoxidáveis é realizada pelos processos convencionais, existe a necessidade de efetuar uma pré-operação de depassivação através dos métodos químicos ou mecânicos, o que pode comprometer o acabamento superficial da peça e não garante uma nitretação homogênea da superfície, já que a cinética de formação do filme passivo é elevada [12,16].

V. Nitretação de partes da peça:

As áreas que não precisam ser nitretadas podem ser protegidas com materiais isolantes ou com materiais metálicos [12,16].

VI. Mais Economia:

O custo da energia e do gás são menores que nos processos convencionais. Na nitretação se trabalha a uma baixa pressão (1-20 torr) e um fluxo (menor que 25 sccm) [12,16].

3.10 NITRETAÇÃO SOB PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL 17-4 PH

O aço inoxidável 17-4 PH apresenta uma excelente combinação de dureza com resistência à corrosão, mas suas propriedades tribológicas são pobres, razão pela qual suas aplicações estão em vários casos restritas [20].

A nitretação de aços inoxidáveis PH apresenta dois desafios: (i) a temperatura de nitretação deve ser inferior à temperatura de envelhecimento e (ii) a camada de óxido da superfície deve ser removida antes de nitretação; por causa dos problemas apresentados acima o processo de nitretação Gasosa para aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação deixou de ser usada [20].

Atualmente, engenharia de superfícies colocou o seu interesse no processo de nitretação sob plasma, porque os problemas acima relacionados podem ser superados[20]. Além disso, no processo de nitretação a baixa temperatura, podem ser obtidas melhores propriedades pela presença da martensita expandida e a Fase S, também nomeado como austenita expandida (γ_N) [14].

A microestrutura obtida por tratamento de nitretação varia com a temperatura e tempo de tratamento. O tratamento de nitretação realizado para o aço 17-4 PH pode ser dividido em dois grupos [20]: (i) os aços nitretados a baixas temperaturas (≤ 420 °C) e (ii) os aços nitretados a altas temperatura (≥ 460 °C).

Análises realizadas por MO e MEV[20], mostraram que a camada nitretada produzida abaixo 420°C não parece ser atacada, enquanto que o substrato foi atacado.

Na **Figura 3. 11**, vê-se a microestrutura do aço 17-4PH nitretado a diferentes temperaturas;(a) 390°C/20 h, mostra uma camada fina brilhante sobre a substrato; (b) 420°C/20 h, a parte superior da camada foi ligeiramente atacada, o que implica que a precipitação de nitretos pode ter ocorrido durante o tratamento; (c) 500°C / 20 h, mostra uma camada atacada o que implica que ocorreu precipitação de nitretos [20].

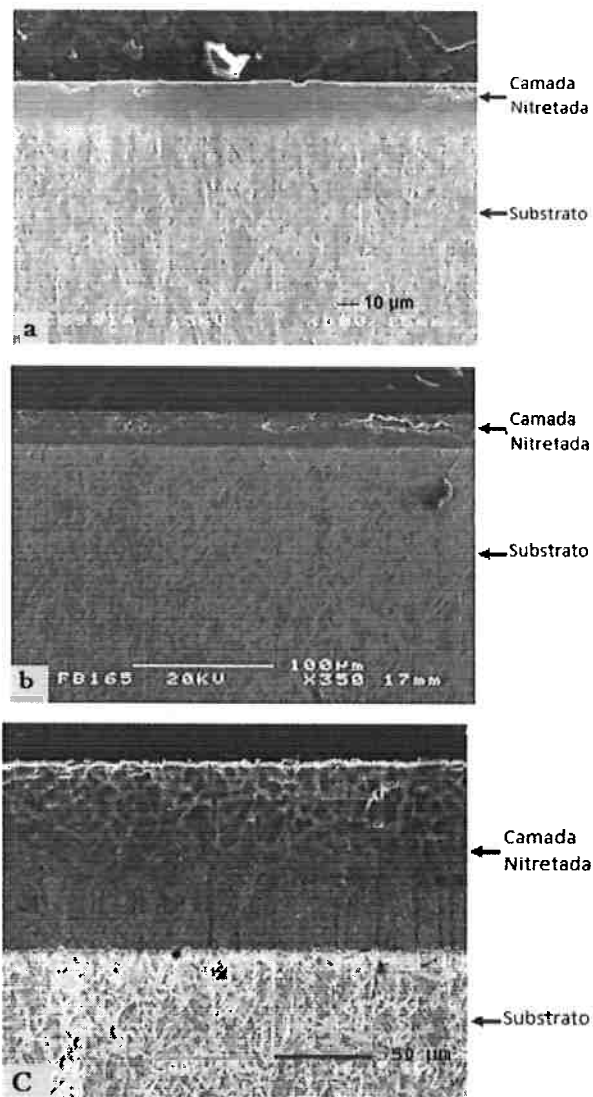


Figura 3. 11. Aço 17-4PH nitretado a diferentes temperaturas; (a) 390°C/20 h; (b) 420°C/20 h; (c) 500°C/20 h [20].

De acordo com (H. Dong, M. Esfandiari, and X. Y. Li) [20], os resultados obtidos de TEM e Raios-X mostraram que quando a temperatura de nitretação é menor de 420 °C o aço apresenta uma camada fina brilhante, livre de precipitados, sendo a microestrutura dominada por martensita expandida- α' N e grãos isolados de Fase-S (austenita expandida- γ_N), a formação da Fase-S está relacionada com a conversão da austenita retida (γ) inicialmente contida, na **Figura 3. 12**, mostra as imagens (TEM) (a) austenita retida e (b) grãos da Fase-S do aço 17-4PH [20].

Quando a temperatura de nitretação é maior ($\geq 460^\circ\text{C}$), a Fase-S começa a decompor-se em nitretos de cromo (CrN) e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, produzindo áreas escuras na camada nitretada [20] e prejudicando a resistência à corrosão.

De acordo com (Gui-jiang Li, Jun Wang, Cong Li, Qian Peng, Jian Gao, Bao-luo Shen), quando a temperatura de nitretação é maior ($\geq 420^\circ\text{C}$), a Fase-S desaparece devido à transformação ($\text{Fase-S} \rightarrow \alpha'_\text{N} + \text{CrN}$). [21].

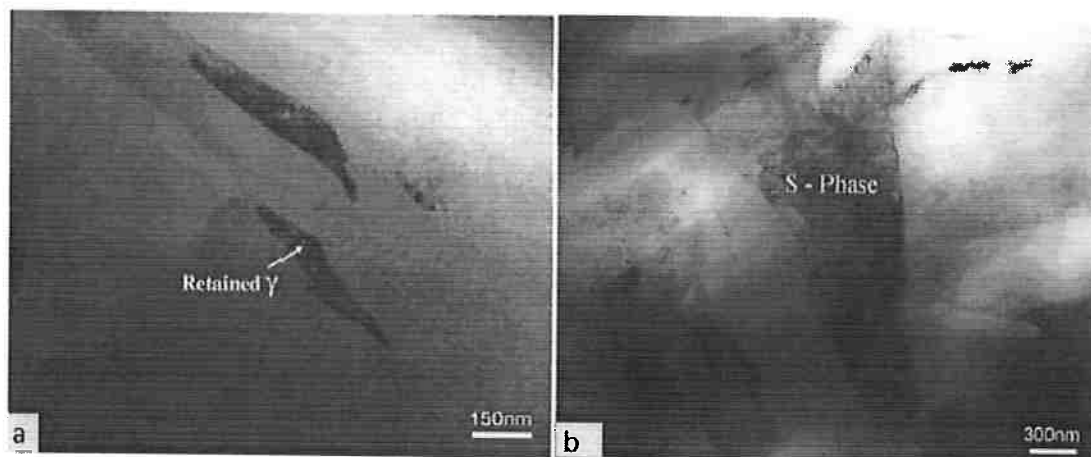


Figura 3. 12. Imagens (TEM) (a) austenita retenida e, (b) grãos da Fase-S do aço 17-4PH [20]

A espessura das camadas nitretadas obtidas para diferentes temperaturas por nitretação sob plasma (DCPN) para o aço 17-4PH é apresentado na **Figura 3. 13(a)**. Note-se que à medida que aumenta a temperatura de nitretação a espessura da camada aumenta. Por outro lado, é bem sabido que em temperaturas de nitretação mais elevadas o teor de nitrogênio aumenta e uma maior profundidade de difusão é obtida. A **Figura 3. 13(b)** mostra o perfil de concentração de nitrogênio para diferentes temperaturas de nitretação durante 4 horas; percebe-se que o teor de nitrogênio é maior para uma temperatura de 480°C [21].

Em resumo, a **Tabela 3. 6** mostra as propriedades obtidas das camadas nitretadas a diferentes temperaturas, ou seja, as fases de composição, a microdureza, a rugosidade e a taxa de desgaste. Note-se que as amostras nitretadas a 400°C apresentam melhor resistência ao desgaste, aparentemente devido à formação da Fase-S [21].

De acordo com as observações feitas por Lipson e Parker (1944), a martensita expandida α'_N é metaestável e intersticialmente supersaturada, onde o nitrogênio ocupa um dos doze interstícios octaédricos ($1/2, 1/2, 0$ e $0, 0, 1/2$) da estrutura Cubica de corpo de centrado e os átomos de ferro são deslocados aleatoriamente a partir dos pontos da direção $[001]$ da rede [22].

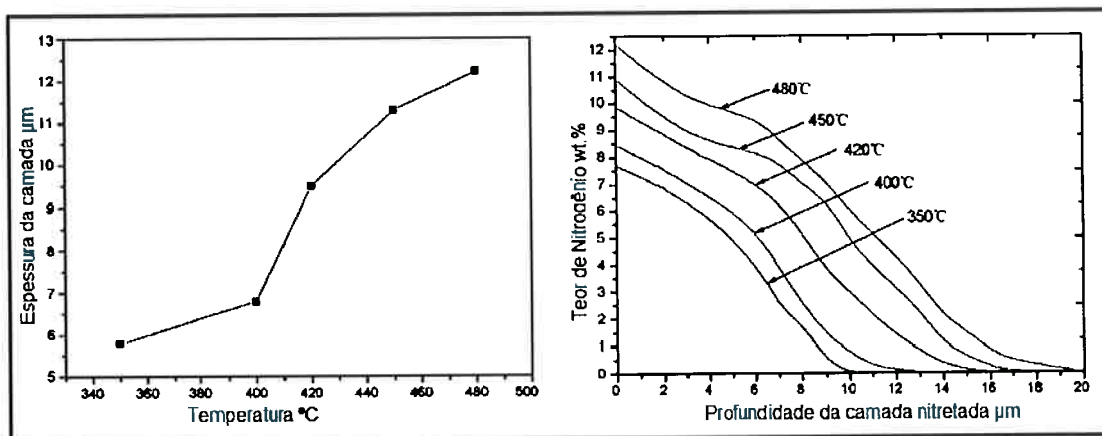


Figura 3. 13. Nitretação sob plasma (DCPN) para o aço 17-4PH por 4 horas a diferentes temperaturas. (a) Espessura das camadas nitretadas. (b) perfil de concentração de nitrogênio [21].

Tabela 3. 6. Propriedades obtidas de Nitretação sob plasma (DCPN) a 600 Pa/4 h para o aço 17-4PH [21].

Temperatura de Nitretação	No. Sem nitretação	N1. 480 °	N2. 450 °C	N3. 420°C	N4. 400°C	N5. 350°C
Fases de composição	Matriz(α)	CrN+ α	CrN+ α	CrN+ α' _N	Fase-S+ α' _N	Fase-S+ α' _N
Microdureza (HV _{0.1})	362	1278	1187	1140	1022	973
Rugosidade Ra(μm)	0.05	0.25	0.21	0.18	0.11	0.10
Rugosidade Rmax (μm)	0.1	2.4	2.3	2.1	1.32	1.12
Taxa de desgaste (mg km ⁻¹)	10.35	1.94	1.85	1.49	0.85	1.27

3.10.1 Fase-S

Durante o ano 1980 foi descoberta uma nova fase nomeada como austenita expandida (γ_N), e conhecida como Fase-S, está apresentava uma melhoria das propriedades ao desgaste e resistência à corrosão, devido à ausência de precipitação de nitretos ou carbonetos. A **Tabela 3. 7** mostra as propriedades da Fase-S para ligas (Fe–Cr–Ni), (Co–Cr–Mo) e (Ni–Cr–Fe) dureza da superfície e o módulo de Young. Uma pesquisa recente revelou que a fase S pode se formar não só nos aços inoxidáveis, mas também nas ligas Co-Cr e Ni-Cr [23].

A Fase-S é metaestável e intersticialmente supersaturada, pode ser formada a temperaturas baixas, introduzindo N por meio de nitretação e C por meio de cementação em um substrato de estrutura Cúbica de face centrada, com uma certa quantidade de formadores de nitreto / carboneto (como Cr) [23].

Em geral, termodinamicamente a Fase-S não é estável, mas é uma fase metaestável que se decompõe em fases estáveis quando é exposta a temperaturas elevadas. A microestrutura da secção transversal da Fase-S, produzido a baixa temperatura, é caracterizada por uma camada de branco brilhante na parte superior do substrato; Além disso, observações feitas por MEV com maiores aumentos mostram micromaclas paralelas e bandas de deslizamento contida na Fase-S [23].

Observações feitas por TEM revelaram que a Fase-S é monofásica sem precipitados quando é formada a uma temperatura baixa, também se observou a presença de muitas discordâncias e um sistema de maclação $\{111\} \langle 112 \rangle$, em uma estrutura de Cúbica de Face Centrada (CFC) [23].

O tamanho e forma dos grãos são iguais para a Fase-S e para o material não tratado; segundo Dong, o trabalho de Fewell evidencia de que tanto a Fase-S como o substrato tem a mesma orientação cristalina [23].

Tabela 3. 7. *Propriedades da Fase-S para alguns materiais, dureza da superfície e o módulo de Young [23].*

Material	Sc, HV	SN, HV	SN , E (GPa)
Fe–Cr–Ni	800-1000	1300-1500	262-300
Co–Cr–Mo	900-1200	-----	-----
Ni–Cr–Fe	800-1000	1200-1500	237–263

3.11 DIAGRAMA FERRO – NITROGÊNIO

O diagrama de fases Ferro – Nitrogênio, apresentado na **Figura 3. 14**, é de grande importância para a compreensão das transformações de fase que ocorrem na superfície das peças ao longo do processo de nitretação.

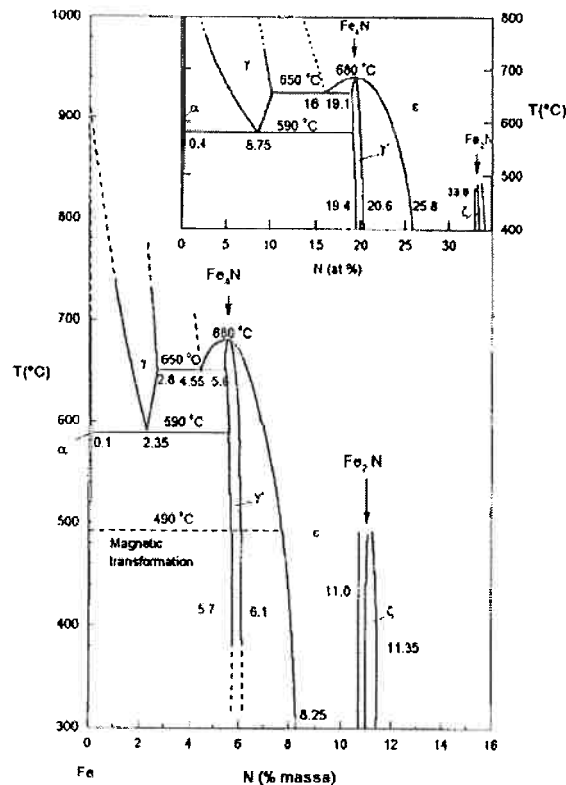


Figura 3. 14. Diagrama de fases Ferro – Nitrogênio [5].

Como podemos observar no diagrama, a solubilidade máxima de nitrogênio na ferrita, do ferro puro, é de ordem de 0,1% massa, para temperaturas usuais de nitretação; quando o teor de nitrogênio exceda este valor, ocorre a precipitação de nitretos intermetálicos chamados nitretos. O primeiro nitreto formado é denominado γ'-Fe₄N, possui uma estrutura Cubica de Face Centrada e abaixo de 680°C é estável. Quando o teor de nitrogênio está acima de 6,1% em massa, aparece o segundo nitreto ε-Fe₂₋₃N, com estrutura cristalina hexagonal compacta.

Para teor de nitrogênio aproximadamente acima de 8% o único nitreto formado será o tipo ε, mas quando o teor de nitrogênio encontra-se entre 11 e 11,35% massa, ocorre uma transição de fase de ε para fase ξ, cuja estrutura é ortorrômbica e abaixo de 500°C é estável. A **Tabela 3. 8** mostra as características principais das fases presentes no sistema Fe-N abaixo de 590°C [12].

Tabela 3. 8. Fases presentes no sistema Fe-N abaixo de 590°C [21].

Fase	Estequiometria	% massa de Nitrogênio	Rede de Bravais	Parâmetro do reticulado, Å
Ferrita(α)	Fe	0,1	CCC	2,8664
α''	Fe ₁₆ N ₂	3,0	TCC	a=5,72 c/a=1,10
γ'	Fe ₄ N	5,77-5,88	CFC	a=3,795
ε	Fe ₂₋₃ N	7,5-11	HCP	a=2,754
ξ	Fe ₂ N	11-11,35	Ortorrômica	c/a=1,599

3.12 DIAGRAMA CROMO-NITROGÊNIO

O diagrama de equilíbrio Cr-N é apresentado na **Figura 3. 15**. Este sistema é caracterizado por ter uma miscibilidade completa no estado líquido e a presença de duas fases intermédias, Cr₂N e CrN no estado sólido.

Note-se que a uma temperatura (1640°C) e composição (em 4% de teor de nitrogênio) ocorre a reação eutética ($L \leftrightarrow Cr + Cr_2N$) [24] [25].

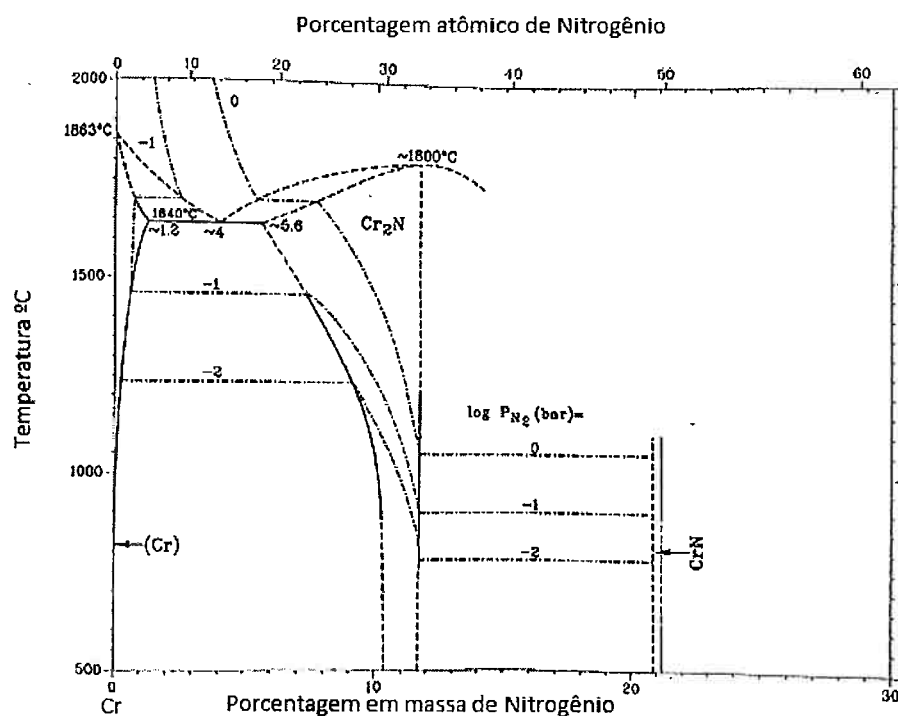


Figura 3. 15. Diagrama de equilíbrio Cr-N[24].

Observa-se a presença do nitreto Cr_2N com estrutura cristalina (HCp) e com um parâmetro de rede entre 0,4781 e 0,4806 nm para um intervalo de 5,6-11,8 w.t%. Para temperaturas entre 600°C e 500°C o teor de nitrogênio vai ficar entorno de 11%, e o intervalo torna-se maior quando a temperatura aumenta até 1640°C apresentado 5,6% de teor de nitrogênio, onde seu teor de nitrogênio aumenta até 1800°C. O nitreto CrN é observado entorno dos 21% N, até uma temperatura de 1710°C; este nitreto apresenta uma estrutura cubica de face centrada (CFC), similar à do NaCl, com parâmetro de rede 0,4143 nm [19, 20].

3.13 DIAGRAMA FERRO-CROMO-NITROGÊNIO

Para analisar o sistema Fe-Cr-N deve ser considerado os sistemas binários Fe-Cr, Fe-N e Cr-N acima estudados, na **Figura 3. 16** apresenta um esquema das reações do sistema Fe-Cr-N [25].

Partindo do sistema binário Cr-N, que para uma temperatura de 1640°C apresenta seu ponto eutético (e_1) onde ocorre a formação das fases $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$, seguidamente temos o sistema binário Fe-N formando a fase (γ) a partir de líquido + α .

Observa-se que para uma temperatura de 1328°C no diagrama ternário Fe-Cr-N ocorre a formação da fase $\gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ a partir de $L + \alpha$, logo se encontra que para temperaturas abaixo de 1200°C acontece a reação ($L \leftrightarrow \gamma + \epsilon + \text{CrN}$), em suma a formação destas fases ocorre pela entrada do compostos binários Cr-N e Fe-N.

No estado solido o campo de três fases ($\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$) descende para um plano de quatro fases a uma temperatura de 790°C, onde ocorre a reação seguinte: ($\gamma + \text{Cr}_2\text{N} \leftrightarrow \alpha + \text{CrN}$), em seguida a uma temperatura de 580°C ocorre a reação ($\gamma \leftrightarrow \alpha + \text{Cr} + \text{N} + \gamma'$), a formação da fase γ' foi dada pelo composto binário Fe-Cr.

Para temperaturas abaixo de 580°C as fases presentes são $\alpha + \text{Cr} + \text{N} + \gamma'$, mas quando a temperatura atinge os 440°C ocorre a formação de $\alpha' + \alpha''$ a partir do composto intermédio σ . Na **Figura 3. 17** apresenta a isoterma a 567°C, pode-se observar o aparecimento do composto intermédio σ e as fases $\alpha + \text{Cr} + \text{N} + \gamma'$ acima nomeadas, é importante dizer que as fases presentes abaixo de 400°C são metaestáveis. [25].

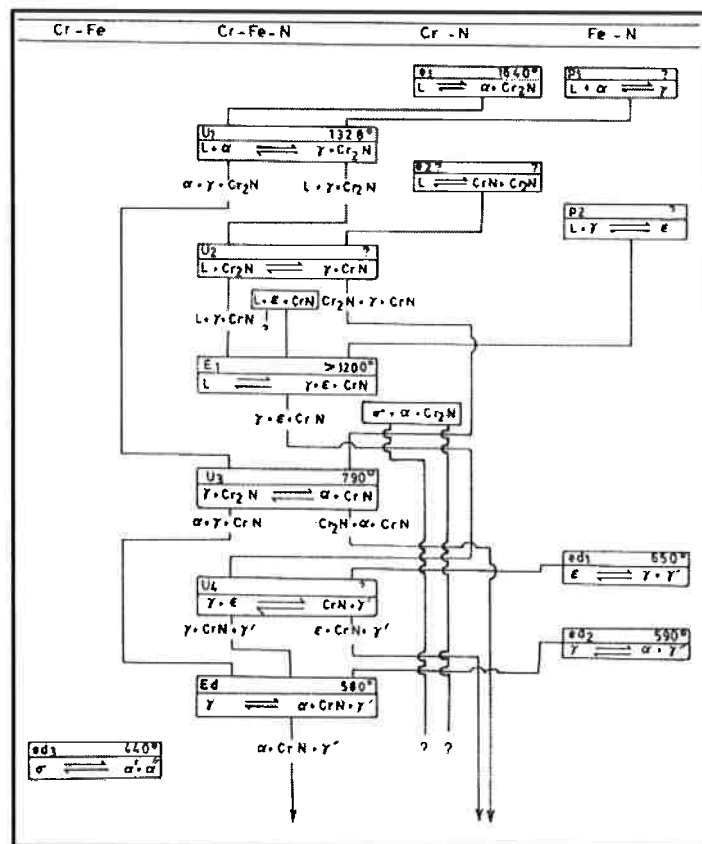


Figura 3. 16. Esquema das reações do sistema Fe-Cr-N [25].

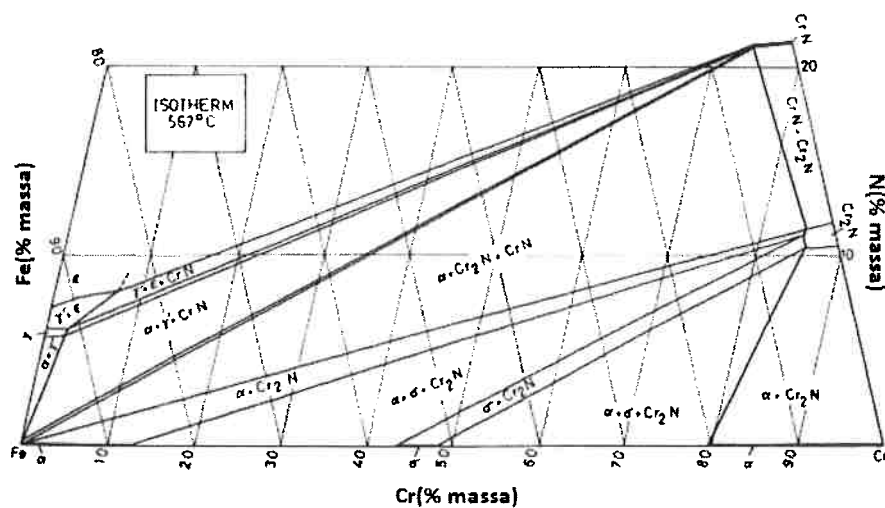


Figura 3. 17. Isoterma a 567°C do sistema Fe-Cr-N [25].

4.MATERIAL E MÉTODOS

O aço inoxidável endurecido por precipitação 17-4 PH foi nitretado a plasma a uma temperatura de 400°C, usando dois tratamentos diferentes: a nitretação sob plasma tradicional (DCPN) e a nitretação sob plasma com tela ativa (ASPN). Nas próximas sessões, são apresentados os materiais, as técnicas e equipamentos que foram usados neste trabalho.

4.1. MATERIAL

O material utilizado neste trabalho foi o aço inoxidável 17-4PH. O aço foi recebido na forma de barra redonda com diâmetro de 25,4 mm de onde foram cortadas fatias de 5 mm de espessura. O material foi preparado na empresa Heat Tech em Mogi das Cruzes, SP. Duas amostras são provenientes da UNIVERSITY OF BIRMINGHAM onde já haviam sido feitos os tratamentos de nitretação sob plasma com tela ativa (ASPN) a uma temperatura 400°C. A composição química do aço 17-4PH encontra-se na **Tabela 4. 1** e foi fornecida pela Empresa.

Tabela 4. 1. Composição química do aço 17-4PH.

%	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Ta	N
17-4PH	0.028	15.18	4.34	0.28	3.36	0.26	< 0,05	0,039

4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS E TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO A PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA

Antes do tratamento de nitretação a plasma sem tela ativa DCPN, o aço 17-4 PH foi solubilizado a 1030°C por 30 min e envelhecido a 552°C por 4 horas, seguido de resfriamento ao ar. O tratamento de envelhecimento foi feito em forno de banho do sal, condição H1025 de acordo com a ASM 5643Q. Já no caso do tratamento de nitretação com tela ativa (ASPN), foram usadas duas amostras, uma solubilizada, e outra solubilizada e envelhecida. Antes do processo de nitretação todas as amostras para nitretação com tela ativa ASPN foram lixadas usando papéis lixa números ASTM 120,240,360,400,600 e 1200, já no caso das amostras para nitretação sem tela ativa DCPN foram lixadas e polidas até 1 µm. A **Tabela 4. 2** apresenta o resumo dos tratamentos térmicos e tratamentos de nitretação das amostras usadas nesta pesquisa.

Tabela 4. 2 Resumo dos tratamentos térmicos e tratamentos de nitretação das amostras usadas nesta pesquisa.

1ª amostra	Solubilizada a 1030°C por 30 min e Nitretada a plasma com tela ativa (ASPN)- Universidade de Birmingham no Reino Unido
2ª amostra	Solubilizada a 1030°C por 30 min e envelhecida a 552°C por 4 horas e Nitretada a plasma com tela ativa (ASPN) - Universidade de Birmingham no Reino Unido
3ª amostra	Solubilizada a 1030°C por 30 min e envelhecida a 552°C por 4 horas e Nitretada a plasma sem tela ativa (DCPN) - Heat Tech em Mogi das Cruzes, SP

A nitretação sob plasma (DCPN), foi realizada em um reator industrial de parede quente ELTROPULS GmbH na empresa Heat Tech em Mogi das Cruzes mostrado na **Figura 4. 1**. O reator é composto de uma câmara com aquecimento próprio com dimensões úteis de 450 mm de diâmetro e 850 mm de altura. A câmara externa é dotada de um sistema de aquecimento e a fonte de tensão com sistema de pulso, que fornece uma tensão com forma de onda quadrada. Para a nitretação sob plasma com tela ativa (ASPN) é utilizada uma tela ativa construída pelo Grupo de Pesquisa do Brasil apresentada na **Figura 4. 2(a)**; A **Figura 4. 2(b)** mostra a geração de plasma na Tela Ativa, aquecida, pronta para a transferência de íons para seu interior e para a difusão do nitrogênio no aço.



Figura 4. 1-Reator de Nitretação sob Plasma – Eltropuls.

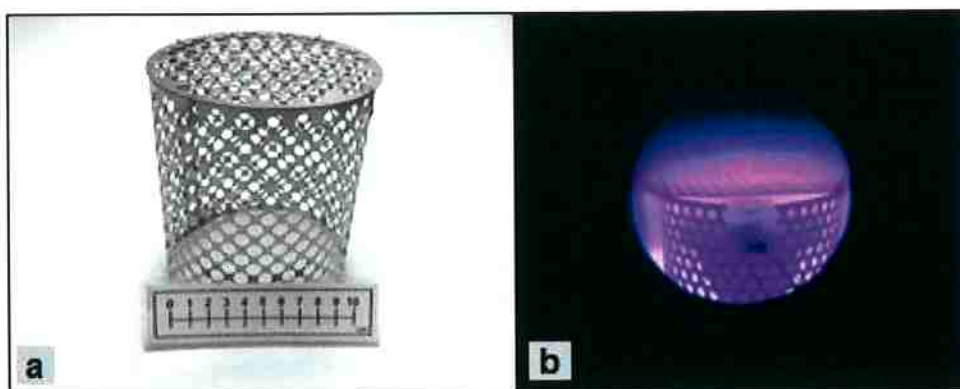


Figura 4. 2-(a) Tela ativa construída no Brasil, (b) Tela Ativa com plasma observada pela “escotilha” do reator.

A **Figura 4. 3**, mostra o montagem das amostras dentro do Reator de Nitretação sob Plasma Eltropuls. No sistema de tela ativa as amostras devem ficar isoladas do potencial elétrico; na Figura 4. 3(a) Observe-se o suporte inferior contendo a alumina para isolamento e o sistema montado com a mesa para o tratamento. Na Figura 4. 3(b), vê-se a mesa onde são colocadas as amostras, uma amostra é utilizada como elemento controlador de temperatura, na qual se encontra embutido um termopar, este também isolado eletricamente do sistema. Seguidamente as amostras são posicionadas na mesa para tratamento em tela ativa, Figura 4. 3 (c). Finalmente a tela ativa foi colocada sobre a montagem, Figura 4. 3 (d); Nesta configuração, a parede do forno atua como o ânodo e a Tela Ativa como catodo, ficando as amostras apenas em um potencial flutuante no interior da Tela. Já no caso do tratamento de nitretação sem tela ativa (DCPN), as amostras são colocadas no exterior da tela ativa (**Figura 4. 4**).

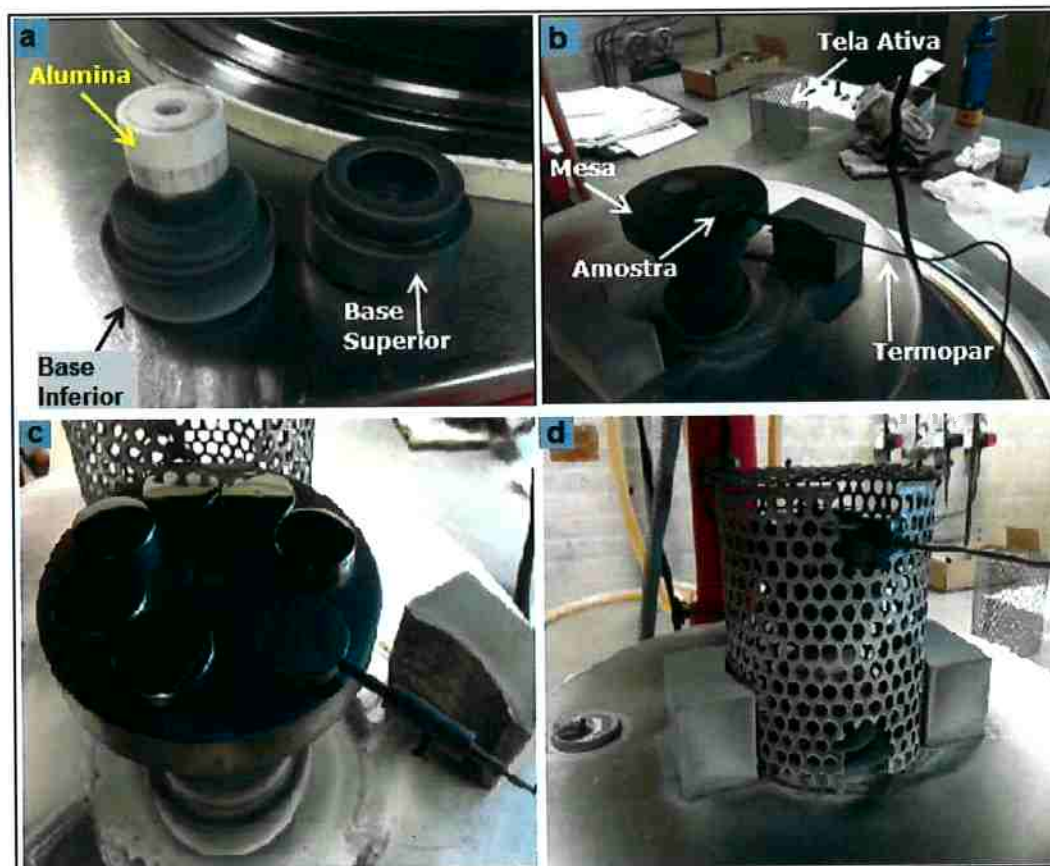


Figura 4. 3- Montagem das amostras dentro o Reator de Nitretação sob Plasma Eltropuls, (a) Mesa para tratamento em Tela Ativa,(b)montagem do termopar,(c)posicionamento das amostras,(d)posicionamento da tela ativa.



Figura 4. 4 Montagem das amostras para DCPN.

O programa de nitretação é composto por 8 passos divididos em:

- i. 3 passos de limpeza da atmosfera do forno,
- ii. 3 passos de bombardeamento sob plasma de hidrogênio, "*sputtering*", para eliminação do filme passivo e ativação da superfície,
- iii. 1 passo de nitretação e
- iv. 1 passo de resfriamento.

O esquema básico do programa utilizado é mostrado na **Tabela 4. 3**, as etapas 0 a 2 referem-se à purga da atmosfera do forno, em seguida as etapas 3 a 5 são as etapas de bombardeamento com hidrogênio, realizadas durante o aquecimento das amostras de 200 até 380°C, com manutenção por 1 hora na temperatura constante de 380°C, o "*sputtering*" ocorre na etapa 5. Após o bombardeamento inicia a etapa 6 com aquecimento para a nitretação com uma temperatura de nitretação de 400°C, que acontece na etapa 7. Terminada a nitretação as amostras foram resfriadas em vácuo, com pressão final de nitrogênio de 100 Pa. A nitretação foi realizada em atmosfera composta por 75% de nitrogênio e 25% de hidrogênio durante 20 horas.

Tabela 4. 3-Programa básico utilizado no tratamento de nitretação.

Etapa 	0	1	2	3	4	5	6	7	8	R
Parâmetro										
 Tempo(h)	0	0	0	0	0	1	0	20	0	V A C U O
Tempo(min)	2	2	2	2	2	30	2	2	2	
Pressão (Pa)	0	1000	0	50	100	100	200	250	100	
Temperatura do Forno (°C)	100	160	200	250	300	380	400	400	150	
Temperatura da parede (°C)	300	350	500	500	500	500	530	530	30	
Tensão	0	0	0	450	500	600	500	470	0	
G1-H2(l/h)	0	14	0	10	10	10	5	5	0	
G2-N2 (l/h)	0	0	0	0	0	0	15	15	20	

A nitretação sob plasma com tela ativa (ASPN), foi realizada em um reator de parede quente da Plasma Metal SA – Luxemburgo da Escola de Metalurgia e Materiais da Universidade de Birmingham no Reino Unido mostrado na **Figura 4. 5**. O reator usa

corrente direta de arco pulsado para gerar o plasma e dispõe de um sistema de tela ativa. Além disso, possui condições de aplicação de "bias" na amostra, a tensão de "bias" é uma voltagem aplicada na mesa de tratamento, proveniente de uma fonte de tensão independente, que permite a geração de um plasma direto de baixa intensidade. Na **Figura 4. 6**, veja-se as amostras posicionadas simetricamente em torno de eixo do reator. Nos dois blocos metálicos situados na parte dianteira e traseira do reator são inseridos termopares para medida de temperatura. A aplicação de "bias" é importante, especialmente para os aços inoxidáveis, pois permite que a etapa de sputtering sob atmosfera de hidrogênio seja eficiente para a remoção da camada passiva. Isso permite obter camadas mais homogêneas e mais profundas.



Figura 4. 5-Reator de Nitretação sob plasma com tela ativa da plasma Metal AS Luxemburgo.



Figura 4. 6 amostras posicionadas simetricamente em torno de eixo do reator.

4.3 ANÁLISE METALOGRÁFICA DAS SUPERFÍCIES NITRETADAS

Após a nitretação, a microestrutura da superfície do aço 17-4PH foi analisada desde o centro até a borda por meio do microscópio óptico Olympus BX60M. Em seguida, as amostras foram seccionadas para a observação da seção transversal da superfície nitretada. O corte foi feito com um disco diamantado visando preservar a superfície nitretada.

As amostras foram embutidas em baquelite especial de elevada dureza, lixadas usando papéis lixa número ASTM 120, 240, 360, 400, 600 e 1200 e em seguida polidas com panos impregnados de partículas de diamante de 6, 3 e 1 μm . A microestrutura das amostras foi revelada com o reagente Vilella e analisadas em microscópio óptico Olympus BX60M e em microscópio eletrônico de varredura Philips XL30TMP.

4.4 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A identificação das fases formadas nas camadas nitretadas foi realizada por difração de raios-X em um difratômetro X'PERT. A radiação utilizada Cu-K α de comprimento de onda de $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, com simetria convencional Bragg-Brentano θ - 2θ e passo de varredura de 0,02 graus. Por meio do software Search Match! foi realizada a identificação dos padrões obtidos.

4.5 ENSAIO DE MICRODUREZA E PROFUNDIDADE DE NITRETAÇÃO

Antes e após a nitretação foi medida a dureza superficial no centro, na borda e ao longo do raio da amostra em escala Vickers usando cargas de 50 gramas (HV 0.05). O endurecimento superficial na superfície nitretada foi determinado pelo levantamento do perfil de dureza em um microdurômetro Shimadzu HMV- 2TDW em escala Vickers usando cargas de 10 gramas (HV 0.01). Na seção transversal, para evitar a interferência entre medidas vizinhas, as Impressões foram realizadas em duas diagonais, veja-se a **Figura 4. 7**, avançando de 1 μm desde a borda até chegar à substrato.

A determinação da profundidade de endurecimento na nitretação foi realizada utilizando o critério NHT, *'Nitriding hardness depth'*, previsto pela norma DIN50190-3,1979. Utiliza-se o último ponto do perfil como a dureza do núcleo do substrato "DN". O valor de "DL" é calculado por: $DL = DN + 10\%DN$. A partir do valor de DL é determinada a profundidade NHT pelo intercepto com o perfil encontrado, veja-se a **Figura 4. 8**.

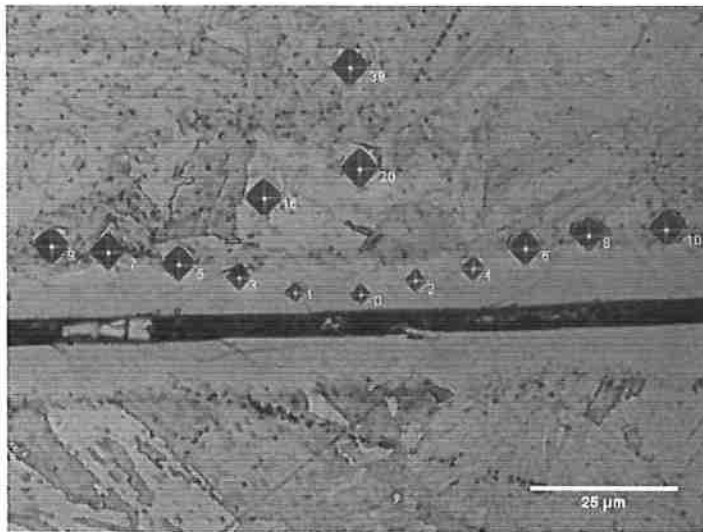


Figura 4. 7 Levantamento do perfil de dureza no aço 17-4PH Envelhecido e ASPN.

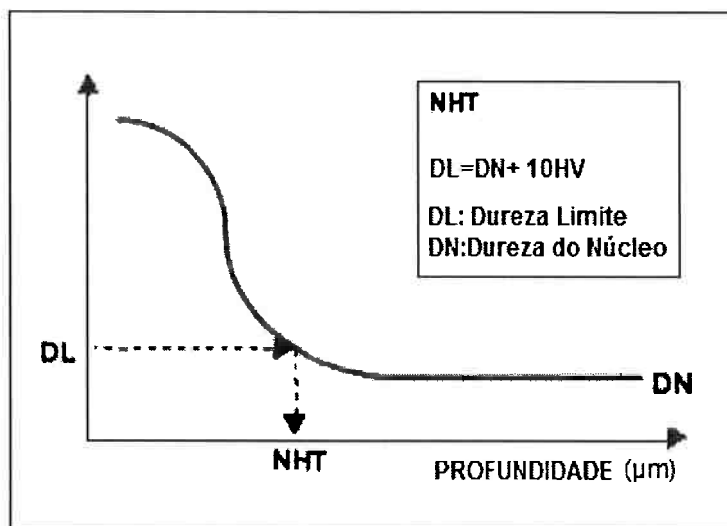


Figura 4. 8 Representação esquemática da determinação da profundidade de nitretação NHT de acordo com a Norma DIN50190-3,1979 [26]

4.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE NITROGÊNIO NA CAMADA

O teor de nitrogênio em função da distância à superfície foi medido por espectrometria WDS de raios X em um microscópio eletrônico de varredura LEO 440 do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da EPUSP.

As medições foram feitas seguindo o método proposto por Toro e Tschiptschin(2010) [30], onde por meio das indentações de microdureza realizadas nas amostras cortadas transversalmente se pode ter um padrão que permite avaliar o teor de nitrogênio em função da distância desde a superfície em direção ao centro da amostra.

4.7 ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA LINEAR INSTRUMENTADA

Os ensaios de esclerometria linear instrumentada foram realizados segundo a norma ASTM C1624 em equipamento marca CETR - UMT Multi-Specimen Test System. Esta norma foi definida para avaliar recobrimentos cerâmicos para durezas maiores do que 5GPa e espessuras de camada menores que 30 μm , porém muitos pesquisadores usaram esse ensaio para avaliar camadas obtidas por nitretação a plasma.

A **Figura 4. 9** representa esquematicamente a configuração básica do ensaio. Um indentador cônico de diamante tipo Rockwell C com ângulo 120° e raio de ponta 200 μm se desloca sobre a superfície da amostra com uma velocidade de 0,16 mm/s, para uma distância 3 mm e uma carga linearmente crescente com o tempo de ensaio, desde 1 até 20 N durante 3 min.

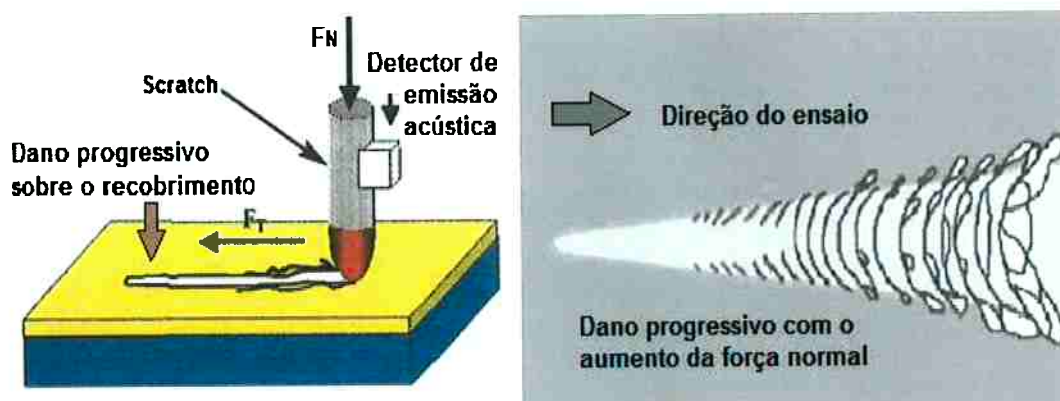


Figura 4. 9 Representação esquemática básica do ensaio de esclerometria linear instrumentada. ASTM C1624,2005

A carga crítica de falha Lc1 foi identificada pela detecção de ruído por sensores de emissão acústica e também visualmente medindo a distância do ponto de início do risco até o evento de falha, ou seja a aparição da primeira trinca. Em seguida foram identificados visualmente os mecanismos de falha a partir das definições da norma ASTM C1624,2005 por meio do microscópio óptico Olympus BX60M.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 NITRETAÇÃO SOB PLASMA COM TELA ATIVA ASPN

Os resultados desta seção correspondem ao aço 17-4PH nitretado a plasma com tela ativa ASPN a uma temperatura de 400°C / 20 horas / 75%N₂:25%H₂. A primeira parte desta seção corresponde à amostra previamente solubilizada, e em seguida são apresentados os resultados da amostra solubilizada e envelhecida.

5.1.1 Nitretação sob plasma do aço 17-4PH com tela ativa. Partida solubilizado

5.1.1.1 Caracterização microestrutural

A **Figura 5. 1(a)** mostra a superfície do aço antes da nitretação e a **Figura 5. 1(b)** mostra a superfície do aço depois da nitretação. É importante notar que a micrografia depois de nitretação foi obtida em uma amostra sem ataque metalográfico, sendo o relevo da martensita causado pela movimentação de grãos em decorrência de tensões de compressão induzidas pela entrada de nitrogênio.

A supersaturação de nitrogênio deforma a microestrutura levando à formação de martensita expandida; além disso, produz um deslocamento dos grãos devido as tensões residuais de compressão induzidas. A **Figura 5. 2** mostra a superfície da amostra nitretada desde a borda até o centro com um aumento de 50x, note-se que, aparentemente, a microestrutura causada pelo nitrogênio é igual tanto no centro como na borda, indicando que possivelmente a camada nitretada é homogênea ao longo da amostra.

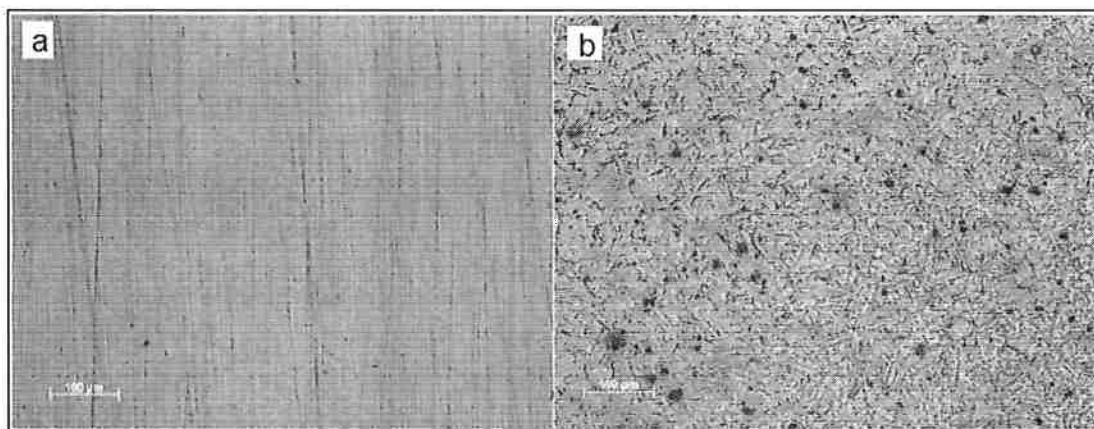


Figura 5. 1 Aço 17-4PH (a) Antes da Nitretação, (b) Partida Solubilizado + ASPN, sem ataque. Efeito de relevo causado pela formação de martensita expandida.



*Figura 5. 2 Superfície nitretada da amostra desde a borda até o centro 50x.
Solubilizado + ASPN.*

A **Figura 5. 3** mostra a sessão transversal do aço nitretado a plasma observada por microscopia eletrônica de varredura. Observe-se que a camada nitretada é branca, pois não reage com o ataque metalográfico Villela, indicando que a camada nitretada possui maior resistência à corrosão devido ao maior teor de nitrogênio em solução na rede cristalina; resultados similares foram reportados por Sun and Bell(2003) [27] mostrando a mesma camada branca do aço 17-4PH.

A **Figura 5. 4** mostra a camada nitretada com maiores aumentos. Não é possível identificar nessas micrografias a precipitação de nitretos, explicando, dessa forma, a melhora da resistência à corrosão observada.



Figura 5. 3 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado com tela ativa, previamente solubilizado 5.000X.

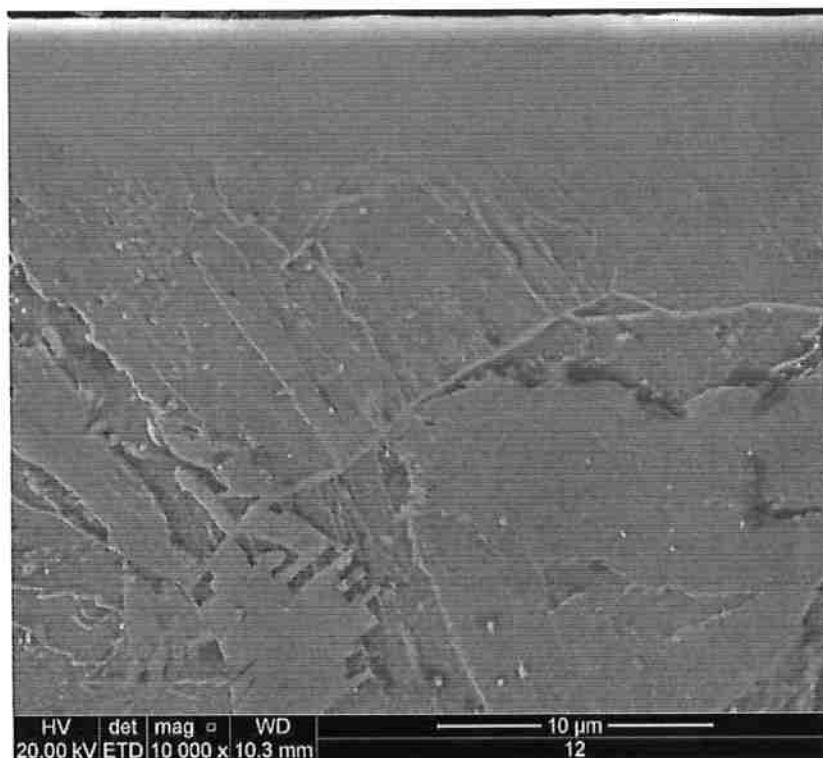


Figura 5. 4 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado com tela ativa, previamente solubilizado, vista com maior aumento 10.000X.

Além disso, nas figuras anteriores pode-se observar uma interface entre a camada nitretada e o substrato, o qual muitos autores indicam de forma errada essa posição da interface como uma medida de penetração do nitrogênio no substrato; de acordo com Christiansen e Somers (2008) [28], a interface entre a fase metaestável supersaturada em nitrogênio e o substrato é uma mudança atribuída à reposta do ataque químico pela abrupta mudança da concentração de nitrogênio da camada ao substrato.

5.1.1.2 Caracterização do endurecimento superficial e profundidade da camada.

A **Figura 5. 5** mostra a dureza do substrato antes da nitretação e depois da nitretação. Durante a nitretação ocorre envelhecimento da matriz martensítica com precipitação de intermetálicos, atingindo dureza de 44 HRC.

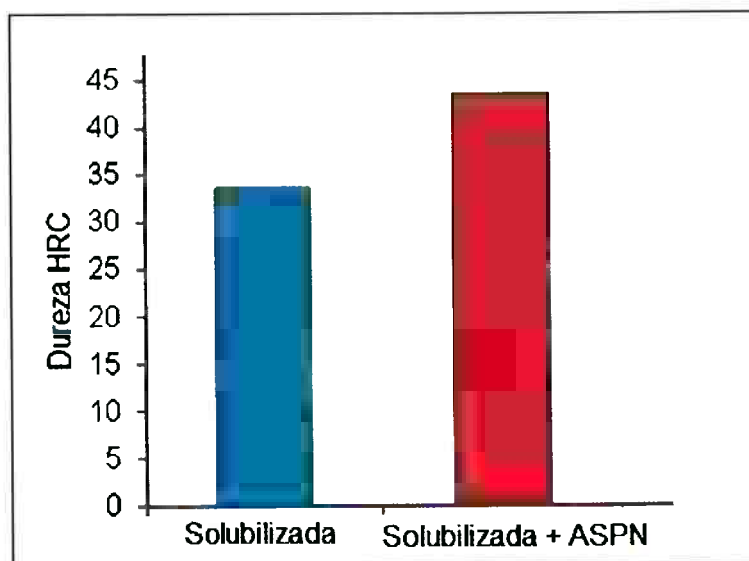


Figura 5. 5 Dureza do Substrato antes e depois da nitretação da amostra previamente solubilizada– HRC

A **Figura 5. 6** mostra a dureza superficial antes da nitretação e depois da nitretação em escala Vickers HV0.05. Veja-se que a dureza superficial depois da nitretação aumenta, atingindo dureza 1.000 ± 100 HV0.05. Observa-se também que a dureza da borda não varia muito com relação à dureza do centro.

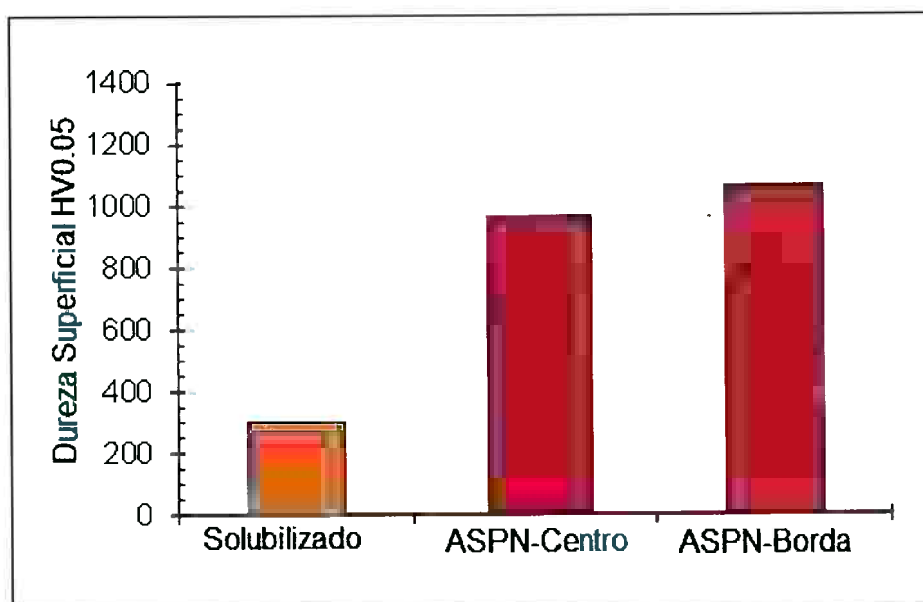


Figura 5. 6 Dureza Superficial antes e depois da nitretação da amostra previamente solubilizada – HV0,05.

A Figura 5. 7 mostra a dureza ao longo do diâmetro, note-se que não existe muita variação da dureza ao longo do toda a superfície nitretada, de modo que a camada apresenta uma homogeneidade.

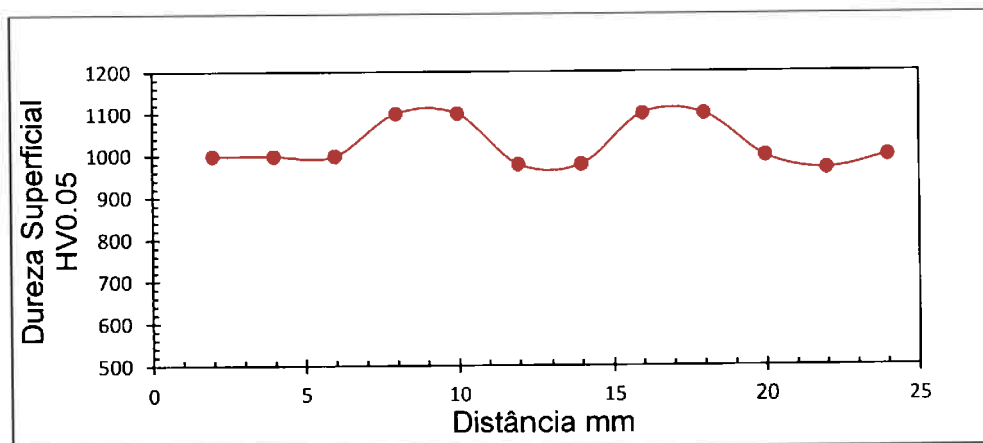


Figura 5. 7 Dureza Superficial ao Longo do diâmetro depois da nitretação, amostra previamente solubilizada – HV0,05

Para avaliar a profundidade da camada nitretada foi utilizado o método NHT previsto pela norma DIN50190-3,1979. A Figura 5. 8 mostra o perfil de microdureza do aço nitretado em função da profundidade.

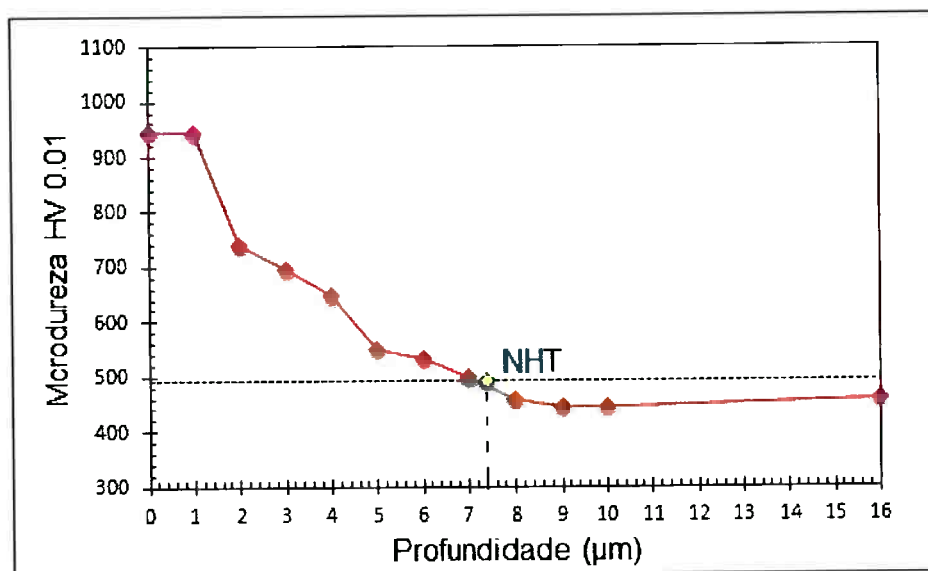


Figura 5. 8 Perfil de microdureza do aço 17-4PH Solubilizado+ ASPN em função da distância.

Observe-se que a maior dureza da camada ocorre nos primeiros 2 μm de espessura, atingindo um valor máximo de aproximadamente $950 \pm 100 \text{ HV0.01}$, este valor diminui progressivamente ao longo da camada devido à diminuição do teor de nitrogênio com a profundidade. O critério '**Nitriding hardness depth-NHT**' mostrou que a espessura da camada nitretada pode ser avaliada como $\sim 7,5 \mu\text{m}$, veja-se a **Figura 5. 8**.

5.1.1.3 Determinação do teor de nitrogênio

A Figura 5. 9 apresenta o perfil de teor de nitrogênio em função da distância da superfície até o substrato medido por WDSX.

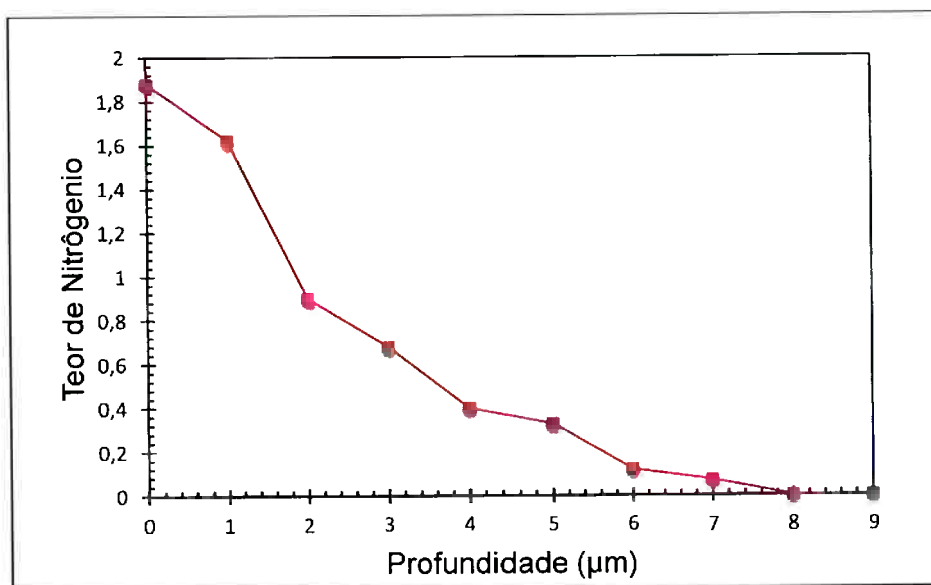


Figura 5. 9 Perfil de nitrogênio do aço 17-4PH Solubilizado+ ASPN em função da profundidade.

Observe-se que os valores máximos de nitrogênio na camada ocorrem no primeiro 1 μm de espessura, apresentando um valor máximo de aproximadamente 1,88% porcentagem em peso e diminui progressivamente até atingir um valor de 0,1% em uma profundidade próxima aos 7 μm . Ao longo da camada se encontra valores de nitrogênio maiores que o limite de solubilidade do nitrogênio na fase CCC (0,1% p), produzindo supersaturação de nitrogênio na rede cristalina e evidenciando a elevada dureza da camada nitretada. Note-se o comportamento semelhante do perfil de microdureza com o perfil de nitrogênio, certamente os dois apresentam praticamente o mesmo valor de espessura de camada $\sim 7 \mu\text{m}$.

5.1.1.4 Difração de Raios X

A **Figura 5. 10** apresenta os resultados de difração do raios X antes e depois da nitretação do o aço 17-4PH previamente solubilizado e em seguida nitretado em tela ativa ASPN.

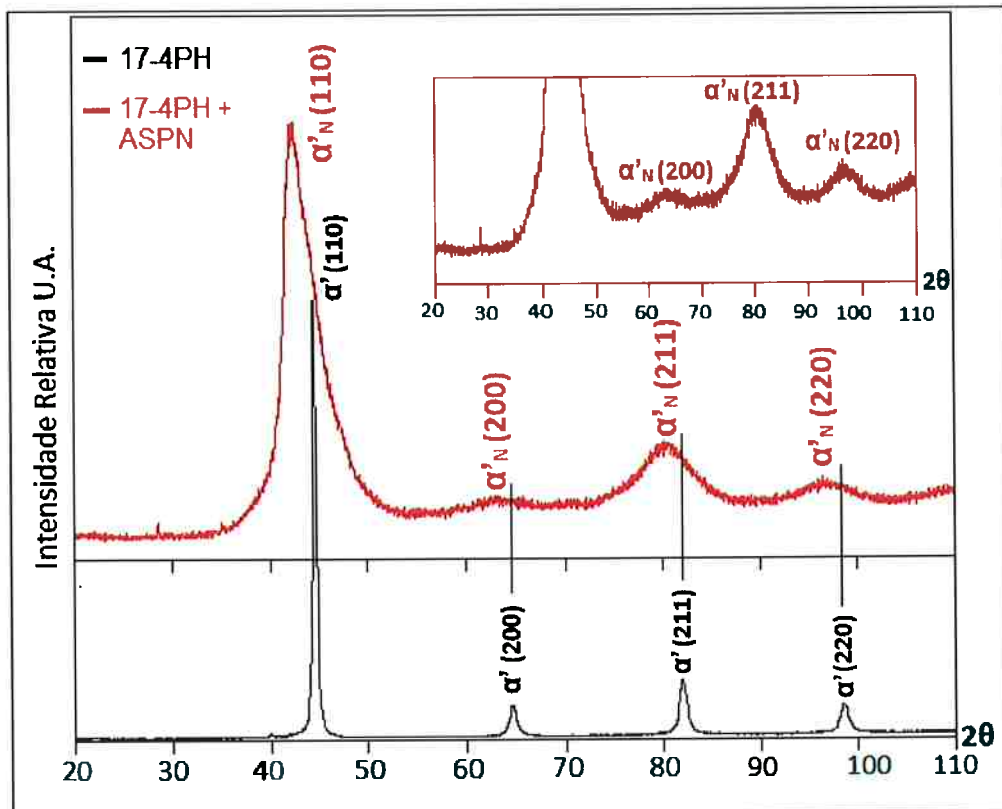


Figura 5. 10 Difratoograma do aço 17-4PH previamente solubilizado e nitretado a tela ativa ASPN.

O aço 17-4PH apresentou os picos típicos de difração da martensita cúbica de corpo centrado (ICDD#35-1375) localizados nos ângulos 2θ de 44.59°, 64.84°, 82.17° e 98, 66°. Já no caso do aço nitretado esses quatro picos foram alargados e deslocados para a esquerda para os ângulos 2θ de 42.70°, 63.59°, 80.50° e 98.66°; estes picos correspondem à fase supersaturada em nitrogênio martensita expandida α'_N . Os picos da martensita expandida basicamente são mais largos devido à presença das tensões residuais introduzidas e deslocados para esquerda pelo aumento dos parâmetros de rede da fase martensita expandida quando comparados com a martensita sem nitrogênio. Existem picos não identificados até o momento, mas o grupo de pesquisa segue trabalhando em isso.

5.1.1.5 Microesclerometria linear instrumentada

A **Figura 5. 11** mostra a variação do coeficiente de atrito e a emissão acústica com o aumento linear da carga em função da distância do risco. Observe-se que o coeficiente de atrito apresenta um valor inicial de ~ 0.065 permanecendo constante nos primeiros ~ 1.3 mm do ensaio; a partir desse ponto aumento continuamente até o final do ensaio com um valor de ~ 0.15 .

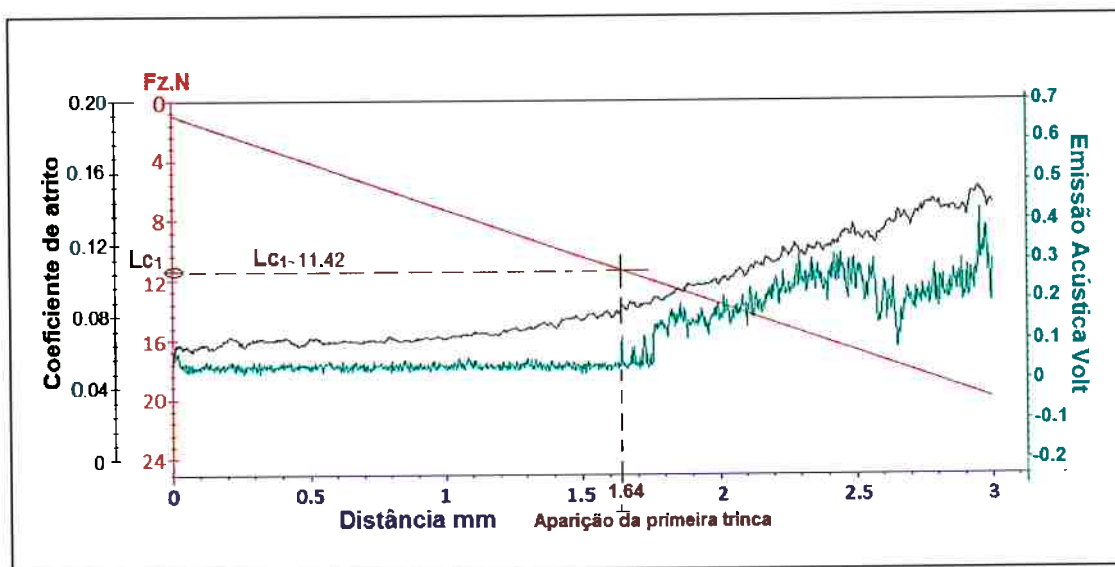


Figura 5. 11 Variação do coeficiente de atrito e a emissão acústica com o aumento linear da carga em função da distância do risco da amostra previamente solubilizada +ASP.N.

Depois da avaliação visual ao longo do risco, encontrou-se que a primeira trinca apareceu no fundo do risco a uma distância ~ 1.64 mm, o intercepto dessa distância com a carga foi de 11.42 N correspondente ao valor de carga crítica de falha L_{c1} , mostrado na **Figura 5. 11**. Adicionalmente note-se que o sinal acústico se manteve constante até 1.64 mm, que é a distância que aparece a primeira trinca, a partir dessa distância ocorreu um aumento notável do sinal acústico constatando a geração das trincas no fundo do risco; igualmente a emissão acústica mostrou uma boa correlação com o coeficiente de atrito, já que o coeficiente de atrito é constante até uma distância próxima de L_{c1} .

A Figura 5. 12(a) mostra a aparição da primeira trinca a uma distância $\sim 1.64\text{mm}$, veja-se que depois dessa distância aparecem trincas paralelas regularmente espaçadas ao longo do risco. Em seguida à medida em que aumenta a carga aplicada o espaçamento entre as trincas diminuiu, tornando-se o dano mais grave, Figura 5. 12(b). De acordo com o atlas de esclerometria da norma ASTM C1624,2005 [29] , o mecanismo de falha observado no aço nitretado foi trincamento por tensão (tensile cracking), este tipo de falha foi causado pelos esforços de tração gerado atrás do indentador em movimento.

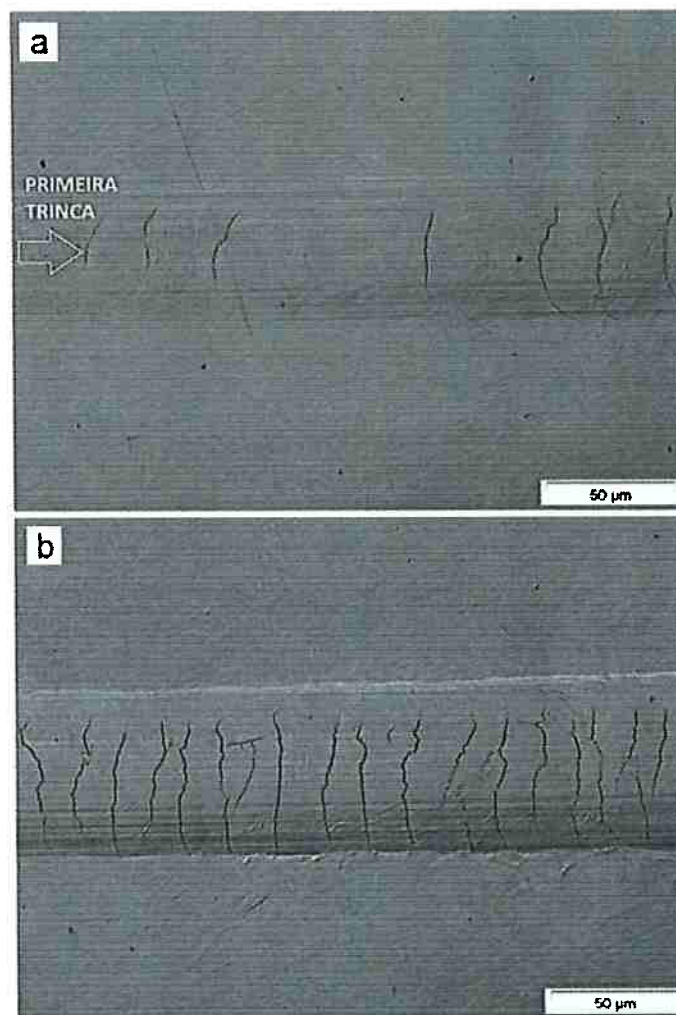


Figura 5. 12 (a)Aparição da primeira trinca;(b)Formação de trincas paralelas depois da primeira trinca.

5.1.2 Nitretação sob plasma do aço 17-4PH com tela ativa. Condição de Partida: Solubilizada e Envelhecida

5.1.2.1 Caracterização microestrutural

A **Figura 5. 13(a)** mostra a superfície do aço 17-4PH partida envelhecido antes da nitretação e a **Figura 5. 13(b)** mostra a superfície do aço 17-4PH previamente envelhecido e nitretado com tela ativa. A microestrutura obtida é martensita, o relevo foi causado pela movimentação de grãos sob efeito de campos de compressão induzidos pela entrada de nitrogênio em solução. Note-se que a microestrutura é praticamente similar à obtida na sessão anterior do aço 17-4PH partida de solubilizado apresentado na **Figura 5. 1(b)**.

A **Figura 5. 14** mostra a superfície da amostra nitretada desde a borda até o centro com um aumento de 50x, veja-se a homogeneidade que apresenta a amostra desde da borda até o centro, provavelmente a entrada de nitrogênio foi igual a longo da amostra causando o mesmo revelo na microestrutura.

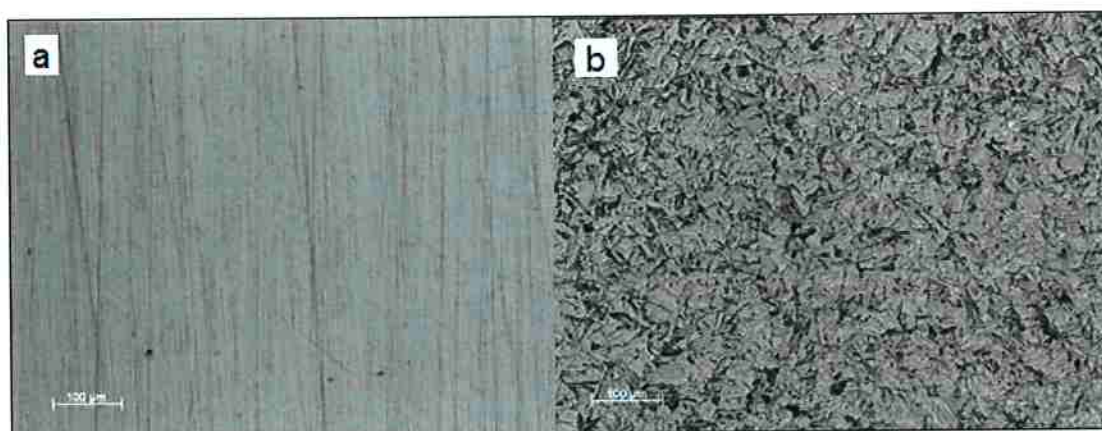


Figura 5. 13 Aço 17-4PH (a) Antes da Nitretação, (b) Partida Envelhecido + ASPN, sem ataque. Efeito de relevo causado pela formação de martensita expandida.



Figura 5. 14 Superfície nitretada da amostra desde a borda até o centro 50x. Partida Envelhecido + ASPN.

A **Figura 5. 15** mostra a sessão transversal do aço 17-4PH solubilizado e envelhecido + ASPN observado por microscopia eletrônica de varredura. Veja-se que a camada nitretada é branca, apresenta certa resistência ao ataque metalográfico Vilella. É importante observar a uniformidade da espessura da camada em toda amostra, por conseguinte apresentará homogeneidade quanto suas propriedades mecânicas. Autores como Sun e Bell(2003) [27] mostraram a mesma camada branca resistente à corrosão obtida depois do processo de nitretação com tela ativa a uma temperatura de 400°C / 20 horas.

A camada nitretada vista com maiores aumentos é apresentada na **Figura 5. 16**, observe-se que não apresenta nitretos e não revela sua microestrutura ao longo da amostra.

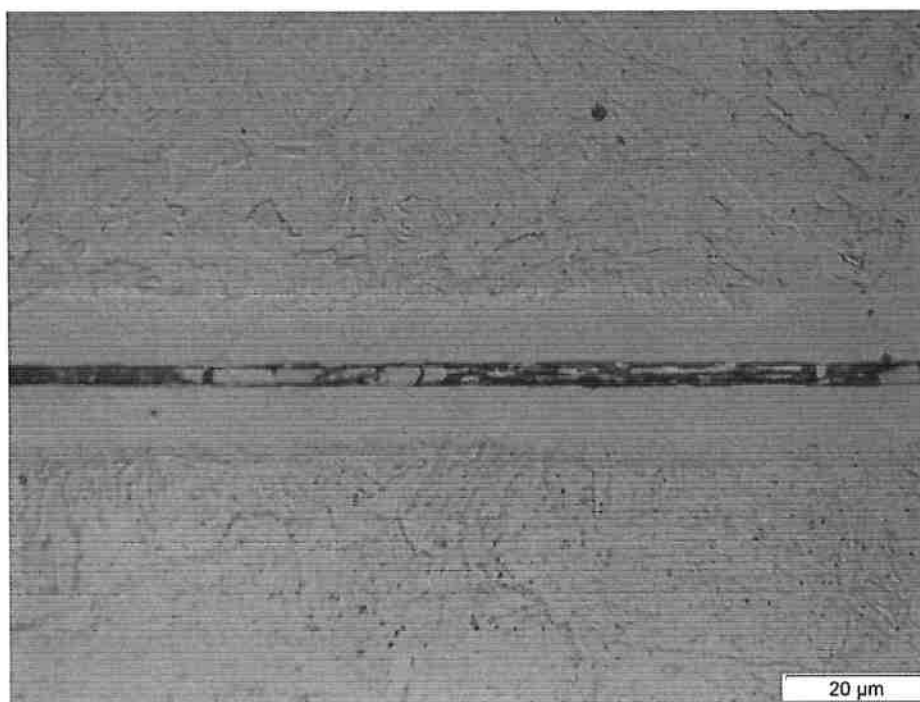


Figura 5. 15 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado com tela ativa, previamente Envelhecido 5.000X.

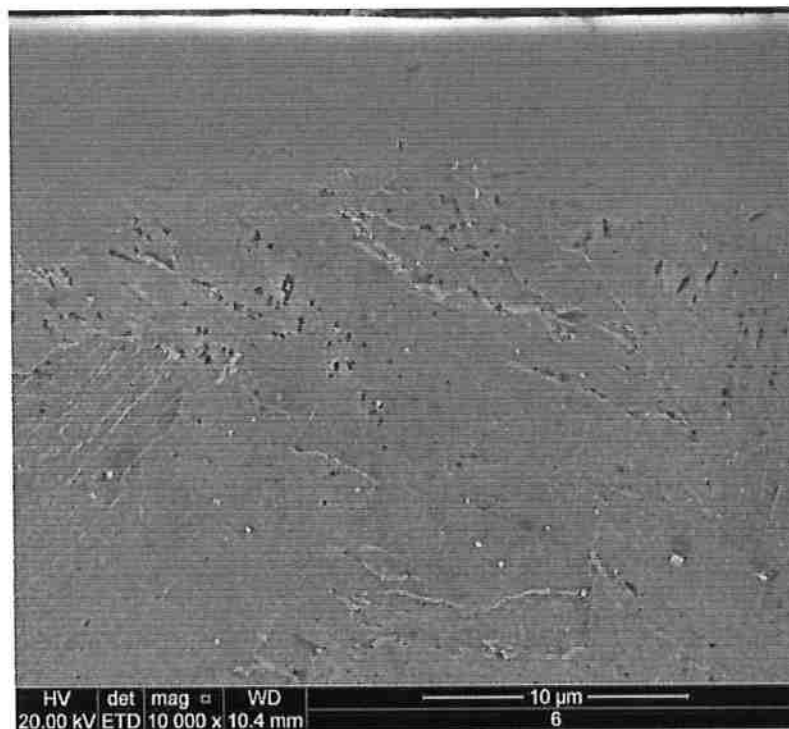


Figura 5. 16 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado com tela ativa, previamente Envelhecido, visto com maior aumento 20.000X.

5.1.2.2 Caracterização do endurecimento superficial e profundidade da camada.

A Figura 5. 17 mostra a dureza do substrato antes da nitretação e depois da nitretação. Tratamentos prolongados no reator como este poderiam causar alteração significativa da dureza do núcleo devido ao superenvelhecimento que pode ocorrer a longo do tempo de nitretação, o qual poderia comprometer seriamente as propriedades mecânica do material, mas neste caso é importante observar que o tratamento de nitretação só causou a perda 1HRC de dureza ao final do tratamento, de modo que o tratamento de nitretação não foi suficiente para causar superenvelhecimento significativo do núcleo deste aço.

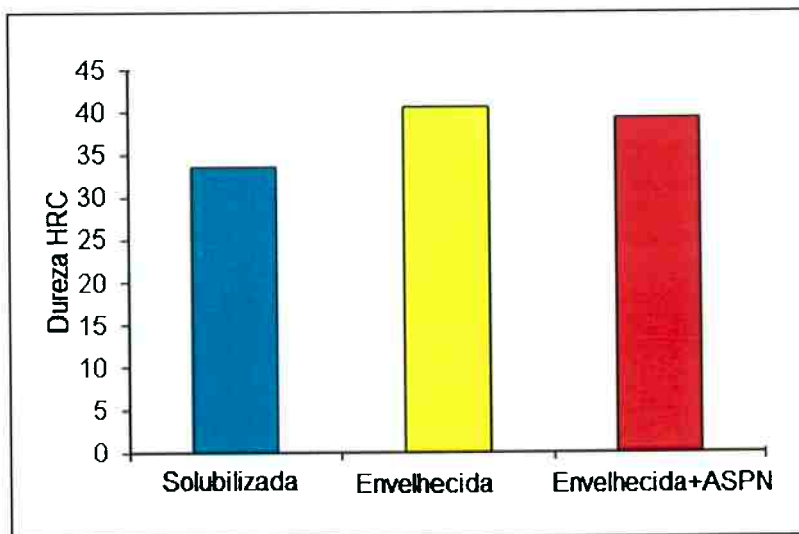


Figura 5. 17 Dureza do Substrato antes e depois da nitretação da amostra previamente Envelhecido– HRC

A Figura 5. 18 apresenta a dureza superficial antes e depois da nitretação do aço 17-4PH previamente envelhecido. Note-se o aumento elevado da dureza superficial depois de nitretação, atingindo dureza 1.100 ± 100 HV0.05, além disso a dureza na borda e no centro são similares, garantindo homogeneidade em toda a superfície nitretada.

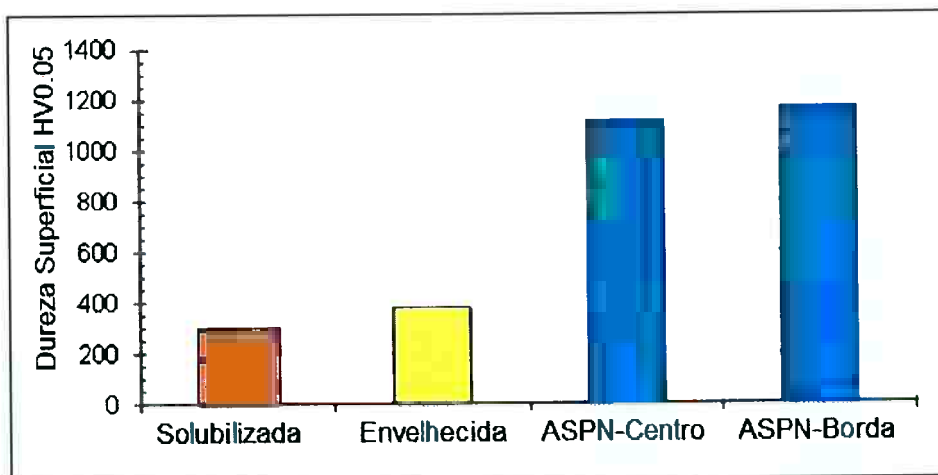


Figura 5. 18 Dureza Superficial antes e depois da nitretação da amostra previamente Envelhecida – HV0,05.

A **Figura 5. 19** mostra a dureza ao longo do diâmetro depois da nitretação da amostra previamente envelhecida, note-se que a dureza superficial é aproximadamente 1.200 ± 100 HV0.05 ao longo de toda a superfície da amostra, tanto o centro como a borda apresenta uma dureza similar, de modo que a camada apresenta uma homogeneidade.

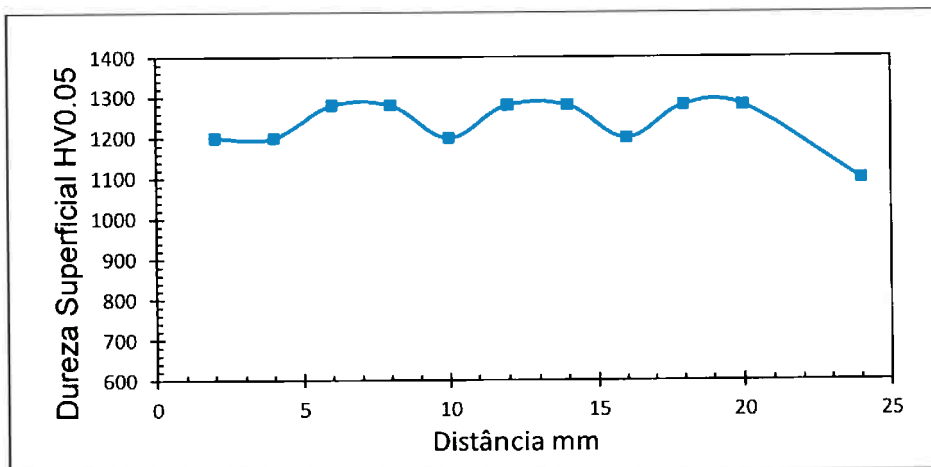


Figura 5. 19 Dureza Superficial ao Longo do diâmetro depois da nitretação, amostra previamente envelhecida - HV0,05

Para avaliar a profundidade da camada nitretada foi utilizado o método NHT previsto pela norma DIN50190-3, 1979. A mostra o perfil de microdureza do aço nitretado em função da distância à superfície.

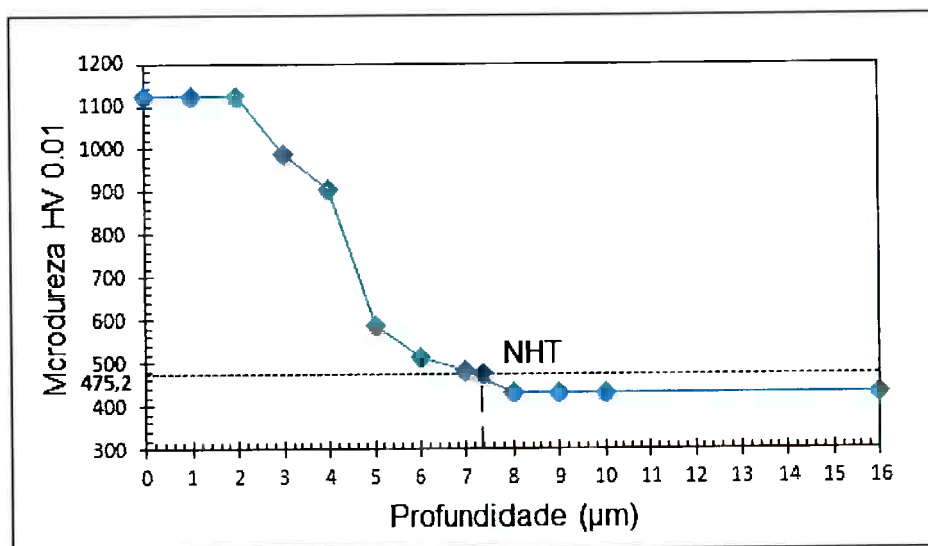


Figura 5. 20 Perfil de microdureza do aço 17-4PH Envelhecido+ ASPN em função da distancia

A maior dureza da camada corresponde nos primeiros 3 μm de espessura, atingindo um valor máximo de aproximadamente $1.100 \pm 50 \text{ HV0.01}$, diminuindo progressivamente até chegar ao substrato. Segundo o critério '**Nitriding hardness depth-NHT**' a espessura da camada nitretada pode ser avaliada como $\sim 7,5 \mu\text{m}$, veja-se a *Figura 5. 20*

5.1.2.3 Determinação do teor de nitrogênio

A **Figura 5. 21** apresenta o perfil de teor de nitrogênio em função da distância da superfície até o substrato medido por WDS para o aço 17-4PH previamente envelhecido e nitretado.

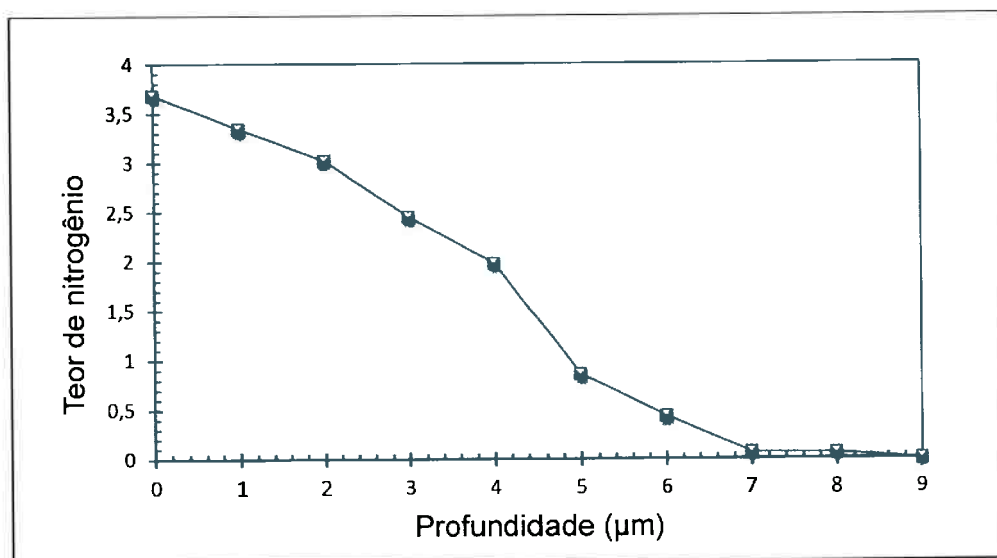


Figura 5. 21 Perfil de nitrogênio do aço 17-4PH Envelhecido+ ASPN em função da profundidade.

O valor máximo de 3,686 % de nitrogênio em porcentagem em peso diminui progressivamente até atingir um valor de 0,1% em uma profundidade próxima aos 7 μm . 0,1% corresponde ao valor limite de solubilidade do nitrogênio na fase CCC (0,1% p). Ao longo da camada encontra-se valores superiores a este, evidenciando a supersaturação de nitrogênio no reticulado cristalino e a elevada dureza obtida na camada. Veja-se que o perfil de microdureza e o perfil de nitrogênio apresentam comportamento semelhante, onde a profundidade de penetração do nitrogênio é de 7 μm , valor muito próximo ao calculado pelo critério NHT $\sim 7,5 \mu\text{m}$.

5.1.2.4 Difração de raios X

A **Figura 5. 22** apresenta os resultados de difração de raios X antes e depois da nitretação do o aço 17-4PH previamente envelhecido e seguidamente nitretado em tela ativa ASPN. O difratograma de raios-X mostra que os picos da martensita do material não tratados são deslocados para a esquerda indicando ter ocorrido aumento do parâmetro de rede, devido à entrada de nitrogênio em solução sólida na martensita durante o processo de nitretação. Os ângulos dos picos da martensita expandida identificados são os seguintes 43.02°, 63.90°, 81.02° e 97.21°;(utilizou-se a ficha ICDD#35-1375 para localização dos picos de fase CCC em ligas Fe-Cr-Ni). Existem picos não identificados até o momento, mas o grupo de pesquisa segue trabalhando em a identificação dos picos.

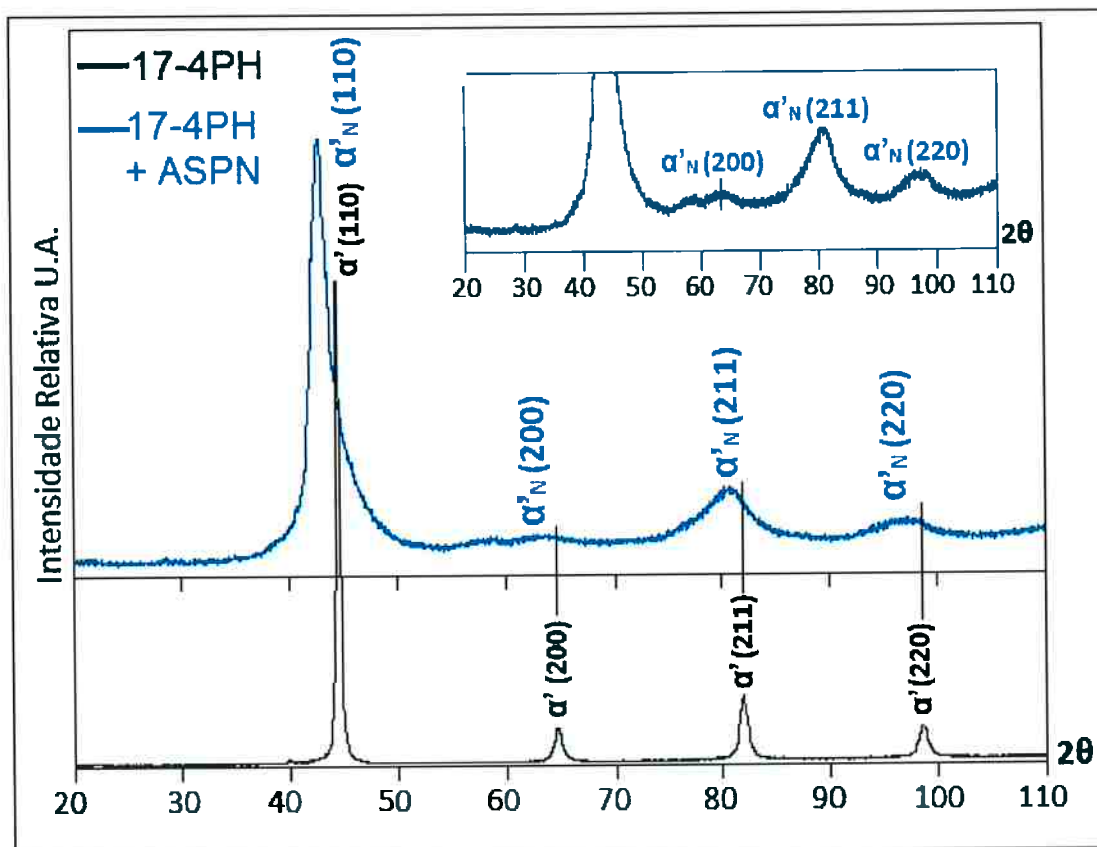


Figura 5. 22 Difratoograma do aço 17-4PH previamente envelhecido e nitretado a tela ativa ASPN.

5.1.2.5 Microesclerometria linear instrumentada

A Figura 5. 23 mostra a variação do coeficiente de atrito e a emissão acústica com o aumento linear da carga em função da distância do risco do aço 17-4PH previamente envelhecido+ASPN. O coeficiente de atrito apresenta um valor inicial de ~ 0.065 permanecendo constante nos primeiros ~ 2.3 mm do ensaio; a partir desse ponto aumento continuamente até o final do ensaio com um valor de ~ 0.12 .

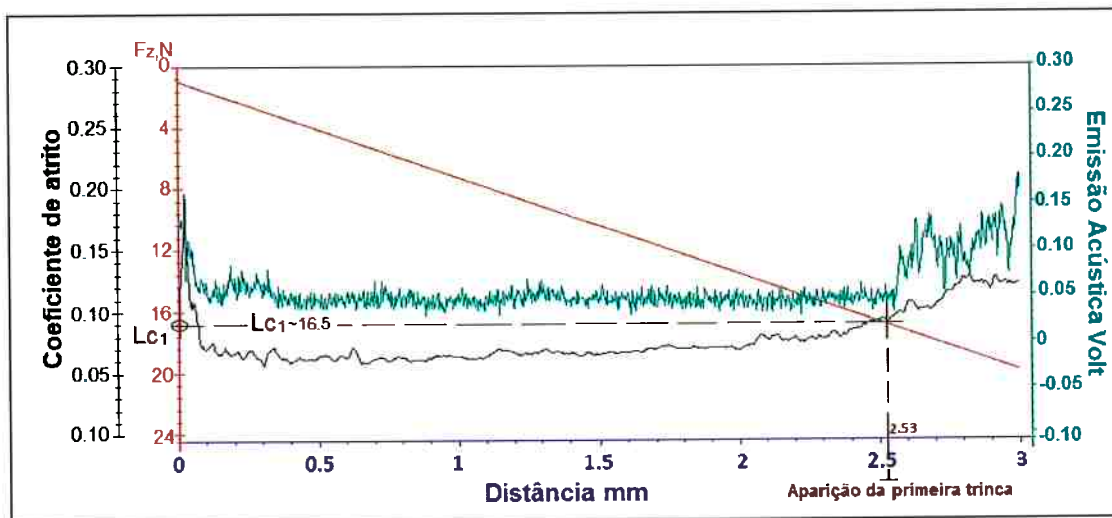


Figura 5. 23 Variação do coeficiente de atrito e a emissão acústica com o aumento linear da carga em função da distância do risco da amostra previamente envelhecida +ASPN.

A Figura 5. 24(a) mostra a aparição da primeira trinca a uma distância ~ 2.53 mm, o intercepto dessa distância corresponde ao valor de carga crítica de falha $Lc1 \sim 16,5$ N, veja-se Figura 5. 23. É importante notar que o sinal acústico manteve constante até a distância de aparição da primeira trinca, evidentemente o aumento notável do sinal acústico é devido a geração das trincas no fundo do risco; depois da aparição da primeira trinca aparecem trincas paralelas, o espaçamento entre elas diminui a medida que aumenta a carga. Segundo a norma ASTM C1624,2005 [29] o mecanismo de falha observado no aço nitretado foi trincamento por tensão (tensile cracking) mostrado na Figura 5. 24(b).

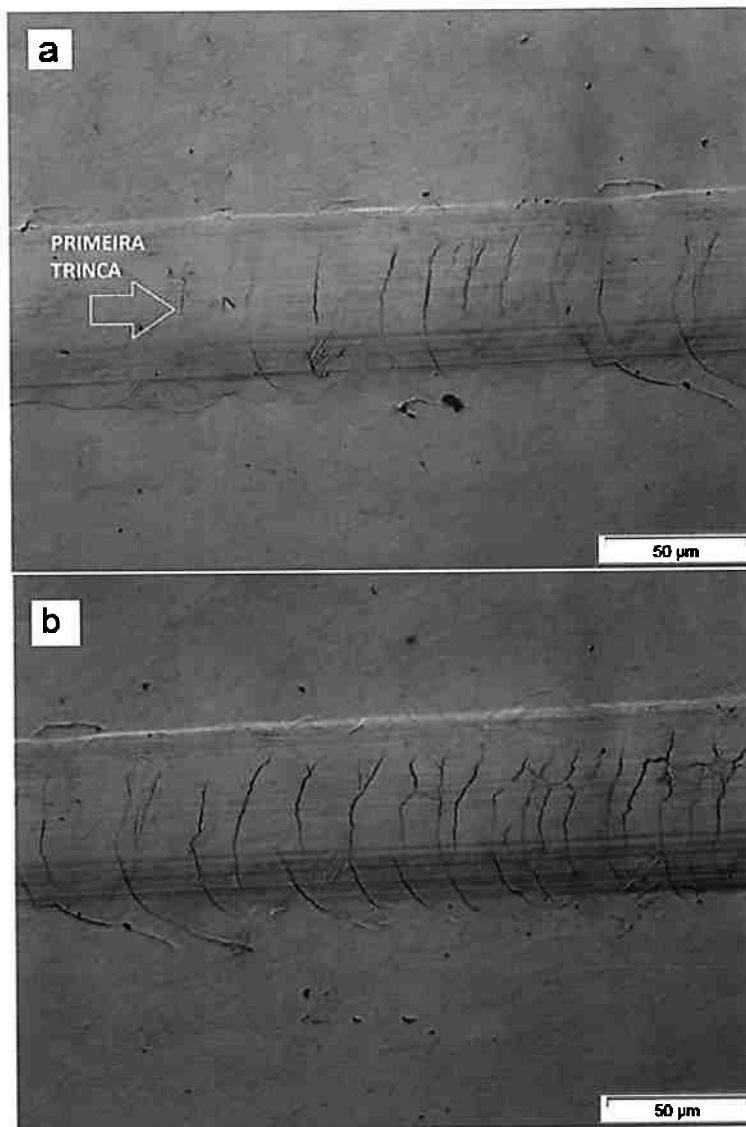


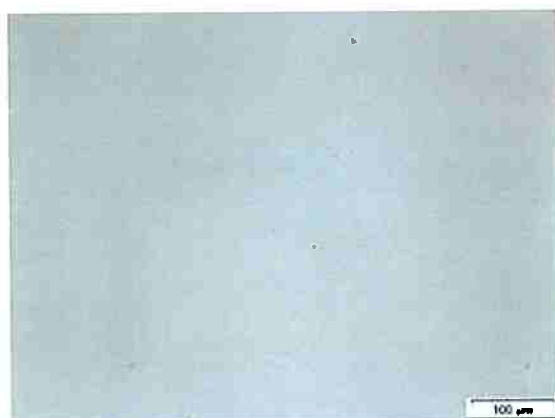
Figura 5. 24 Aço 17-4PH previamente envelhecido+ASPN (a)Aparição da primeira trinca;(b)Formação de trincas paralelas depois da primeira trinca.

5.2 NITRETAÇÃO SOB PLASMA SEM TELA ATIVA DCPN

Os resultados desta seção correspondem ao aço 17-4PH previamente envelhecido e nitretado a plasma sem tela ativa DCPN a uma temperatura de 400°C / 20 horas / 75%N₂:25%H₂.

5.2.1 Caracterização microestrutural

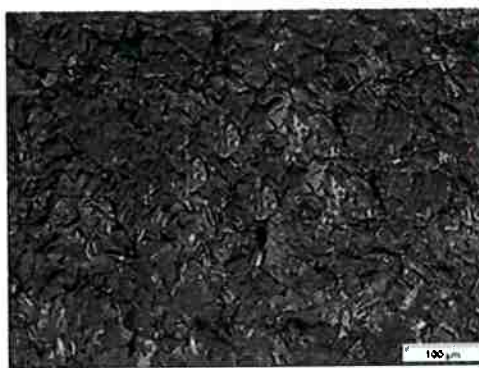
A **Figura 5. 25 (a)** mostra a superfície do aço antes da nitretação e a **Figura 5. 25 (b) e (c)** mostra a superfície do aço depois da nitretação. A microestrutura obtida foi causada pela entrada de nitrogênio que satura a rede cristalina levando à formação de martensita expandida e ao deslocamento dos grãos pelas tensões residuais de compressão induzidas. É importante notar que o relevo da microestrutura é diferente da borda ao centro sendo mais forte o relevo no centro.



(a) Antes da Nitretação



(b)Partida Envelhecida + DCPN- Borda



(c) Partida Envelhecida + DCPN- Centro

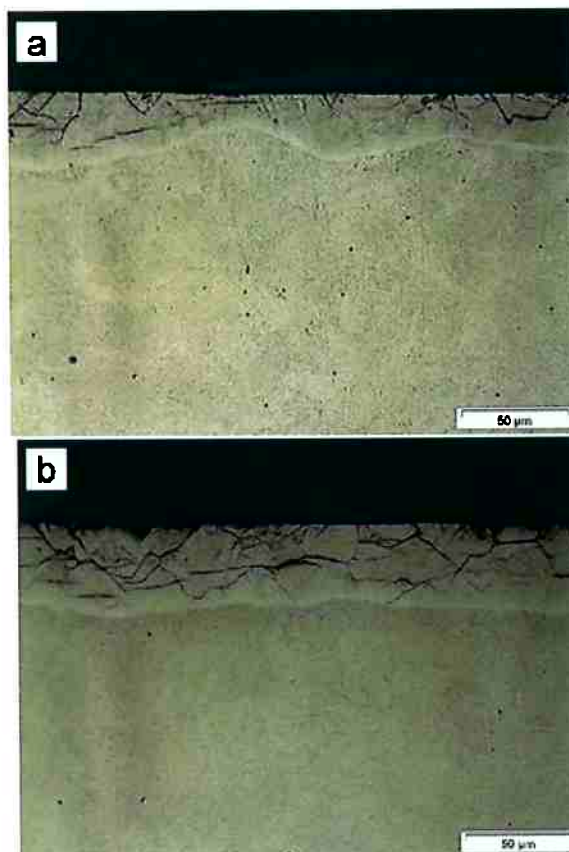
Figura 5. 25 Aço 17-4PH (a) Antes da Nitretação, (b) Partida Envelhecido + DCPN- borda, (C) Partida Envelhecido + DCPN-centro. Sem ataque; Efeito de relevo causado pela formação de martensita expandida.

A **Figura 5. 26** mostra a superfície da amostra nitretada desde a borda até o centro com um aumento de 50x, note-se que a microestrutura causada pelo nitrogênio não é uniforme e apresenta anéis ao longo da superfície da amostra, a não uniformidade pode ser devido ao efeito de borda, que é gerado pela irregularidade do plasma na superfície do material.



*Figura 5. 26 Superfície nitretada da amostra desde a borda até o centro 50x .
Partida Envelhecido + DCPN.*

A **Figura 5. 27** mostra a seção transversal do aço 17-4PH nitretado a plasma sem tela ativa, DCPN.



*Figura 5. 27 MO da Seção transversal do aço 17-4PH nitretado sem tela ativa,
(a)meio raio (b)na Borda.*

A **Figura 5. 27(a)** mostra a sessão transversal do aço nitretado a plasma sem tela ativa. Observe-se que a camada nitretada apresenta diferentes espessuras ao longa da camada, possivelmente produto da irregularidade do plasma na superfície do material, podendo estar algumas áreas da amostra superaquecidas ou abaixo da temperatura requerida. A **Figura 5. 27(b)** apresenta uma camada mais grossa e homogênea, porém note-se que a parte superior da camada foi ligeiramente atacada, o que implica que a precipitação de nitretos pode ter ocorrido durante o tratamento. Esta zona da camada a maiores aumentos é apresentada na **Figura 5. 28(a)**.

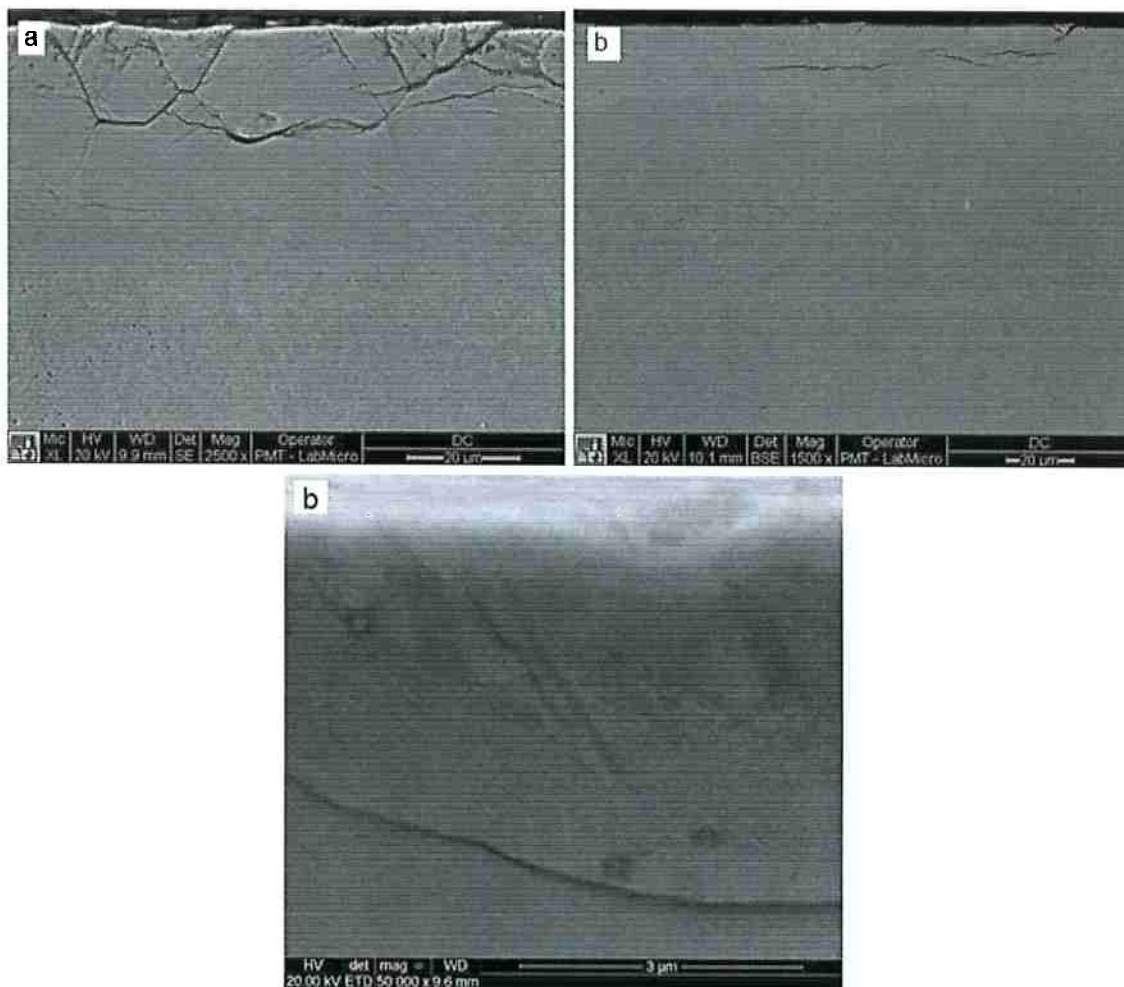


Figura 5. 28 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado sem tela ativa (a)na Borda-5.000X, (b)centro-5.000X e (c)50.000X.

A **Figura 5. 28** mostra a sessão transversal do aço nitretado sem tela ativa, a micrografia **(a)** corresponde à borda da amostra e **(b)** corresponde ao centro da amostra; veja-se que a espessura da camada na borda aparentemente é mais grande que o centro. Observa-se na **Figura 5. 28(c)** que nitretos aciculares precipitaram nos primeiros 4 µm de espessura, só foi possível encontrar os nitretos ao 50.000X de aumentos.

Resultados de EDS, mostra que os contornos de grão apresentam 26.58% de Cr em porcentagem em peso, sendo maior ao valor médio da liga 15.18%Cr, provavelmente nos contornos de grãos houve a precipitação de nitretos contribuindo à formação de trincas intergranulares como resultados das tensões induzidas. A **Figura 5. 29** mostra os resultados de EDS nos contornos de grãos na camada nitretada da sessão transversal na borda, **Figura 5. 28(a)**.

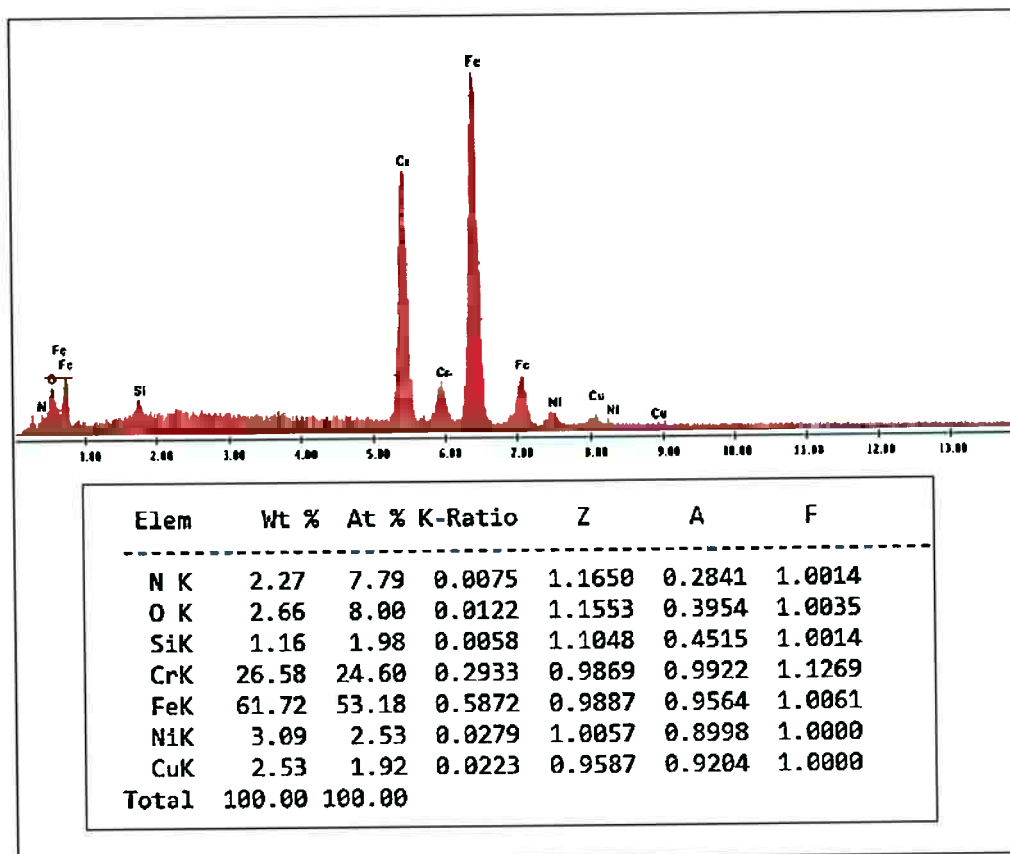


Figura 5. 29 Resultados de EDS das trincas intergranulares na camada nitretada.

5.2.2 Caracterização do endurecimento superficial e profundidade da camada.

A Figura 5. 30 mostra a dureza superficial antes da nitretação e depois da nitretação em escala Vickers HV0.05. A dureza do centro é 1100 ± 100 HV0.05 e a dureza da borda é 1250 ± 100 , evidentemente a dureza da borda é maior que a do centro da amostra.

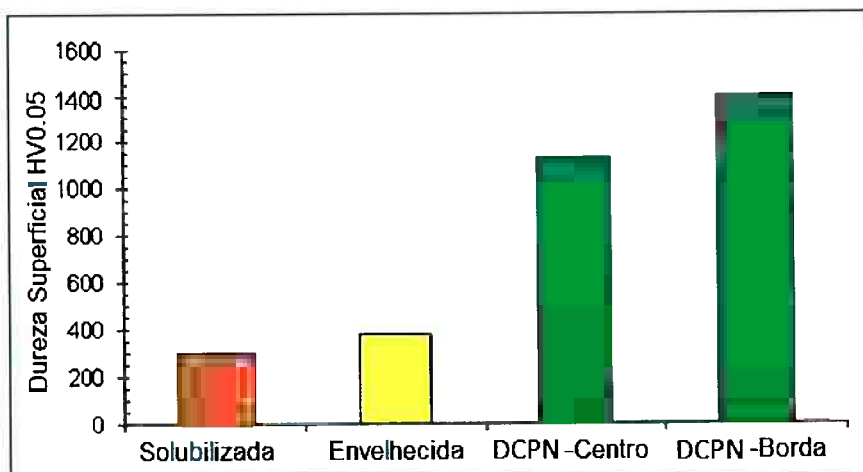


Figura 5. 30 Dureza Superficial antes e depois da nitretação da amostra previamente Envelhecida+DCPN – HV0,05

A Figura 5. 31 mostra a dureza ao longo do diâmetro depois da nitretação sem tela ativa, não foi possível determinar exatamente uma dureza superficial, já que a amostra apresenta diferentes durezas ao longo de toda a superfície, de modo que a camada não apresenta uma homogeneidade, porém a maior dureza foi obtida na borda.

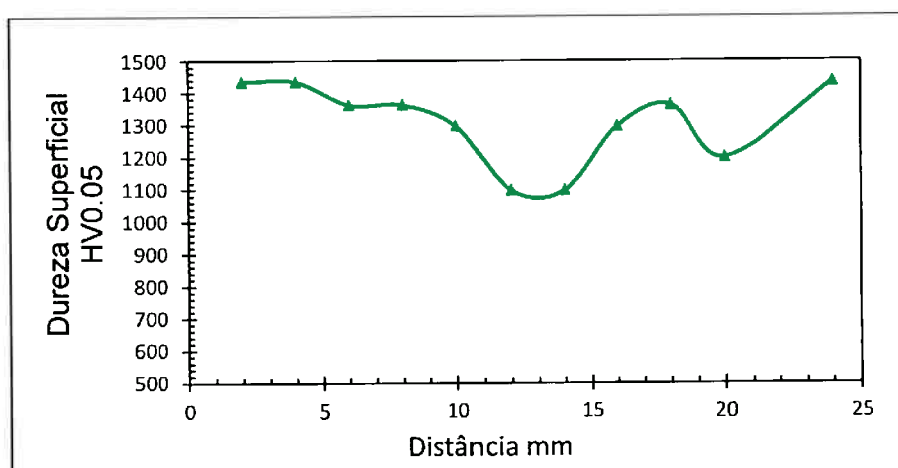


Figura 5. 31 Dureza Superficial ao Longo do diâmetro depois da nitretação, amostra previamente envelhecida +DCPN – HV0,05

A profundidade da camada nitretada foi avaliada por o método NHT previsto pela norma DIN50190-3,1979. A **Figura 5. 32** mostra o perfil de microdureza no centro e na borda do aço nitretado sem tela ativa em função da distância à superfície.

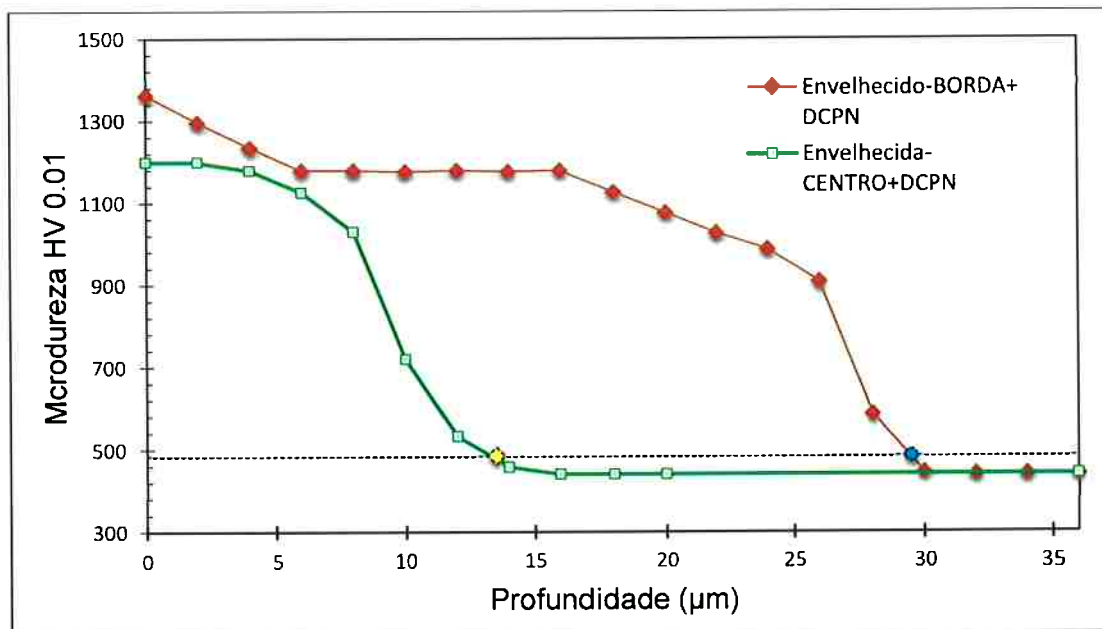


Figura 5. 32 Perfil de microdureza do aço 17-4PH Solubilizado+ ASPN em função da distancia

Observe-se que o perfil de microdureza obtido para o centro é diferente do perfil de microdureza na borda, de acordo com o critério '**Nitriding hardness depth-NHT**' a espessura da camada nitretada no centro pode ser avaliada como ~13.5 µm e a espessura na borda como ~29.5 µm, é evidente que a camada obtida por nitretação tradicional ou seja sem tela ativa não é homogênea, apresenta diferentes durezas e espessuras ao longo da amostra.

5.2.3 Determinação do teor de nitrogênio

A **Figura 5. 33** apresenta o perfil de teor de nitrogênio em função da distância da superfície até o substrato medido por WDSX.

A camada na borda apresenta um valor máximo de 4.59 % de nitrogênio em porcentagem em peso, nos primeiros 16 µm apresenta um valor constante de nitrogênio em torno de 4%, seguidamente diminui progressivamente até atingir um valor de 0.1% em uma profundidade próxima aos 28 µm. Já no caso da camada no centro, esta apresentou um valor máximo de 3.76% mantendo valores em torno de 3%

de nitrogênio só pelos primeiros 6 μm , depois diminui até 0.1% em uma profundidade próxima aos 14 μm .

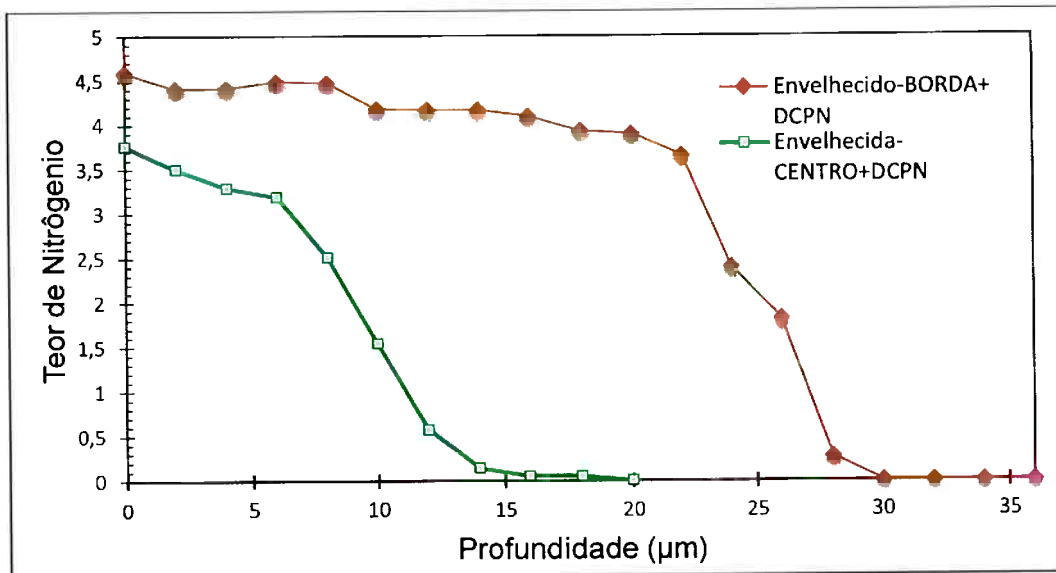


Figura 5. 33 Perfil de nitrogênio do aço 17-4PH nitretado sem tela ativa-DCPN em função da profundidade.

É importante notar que apesar de que os perfis de nitrogênio e dureza na borda comparado com o centro são diferentes, porém o formato do perfil de nitrogênio é similar com o perfil de dureza, mostrando o mesmo valor de espessura de camada seja o caso da borda o centro. Evidentemente os dois perfis mostram que a medida que o teor de nitrogênio diminui, a dureza também diminui e a supersaturação de nitrogênio no reticulado cristalino torna-se mais baixa, atingindo um valor de 0.1% que corresponde ao valor limite de solubilidade do nitrogênio na fase CCC.

As trincas apresentadas na sessão transversal da camada nitretada na borda da amostra **Figura 5. 28(a)**, também pode ser produto pela saturação elevada de nitrogênio na rede cristalina.

A diferença do teor de nitrogênio no centro da borda, é devido à irregularidade do plasma na superfície do material; é sabido que durante o processo de nitretação tradicional a amostra atua como catodo sendo o bombardeamento dos íons direto para a amostra, gerando uma taxa de crescimento da camada nitretada diferente na borda e no centro, afetando assim as propriedades da camada na borda, atualmente conhecido como efeito de borda.

5.2.4 Difração de raios-X

A Figura 5. 34 apresenta os resultados de difração do raios X antes e depois da nitretação tradicional do o aço 17-4PH. O difratograma de raios-X mostra que os picos da martensita do material não tratados são alargados e deslocados para a esquerda indicando ter ocorrido aumento do parâmetro de rede. Os picos correspondentes á martensita expandida encontra-se nos seguintes ângulos 44.48° , 64° , 82.07° e 97.62° ;(utilizou-se a ficha ICDD#35-1375 como padrão de fase CCC em liga Fe-Cr-Ni). Por outro lado o difratograma do aço nitretado mostrou nitretos de ferro γ' -Fe₄N (ICDD#86-231) e só um pico de nitreto de cromo Cr₂N (ICDD#35-803). Existem picos não identificados até o momento, más o grupo de pesquisa segue trabalhando em isso.

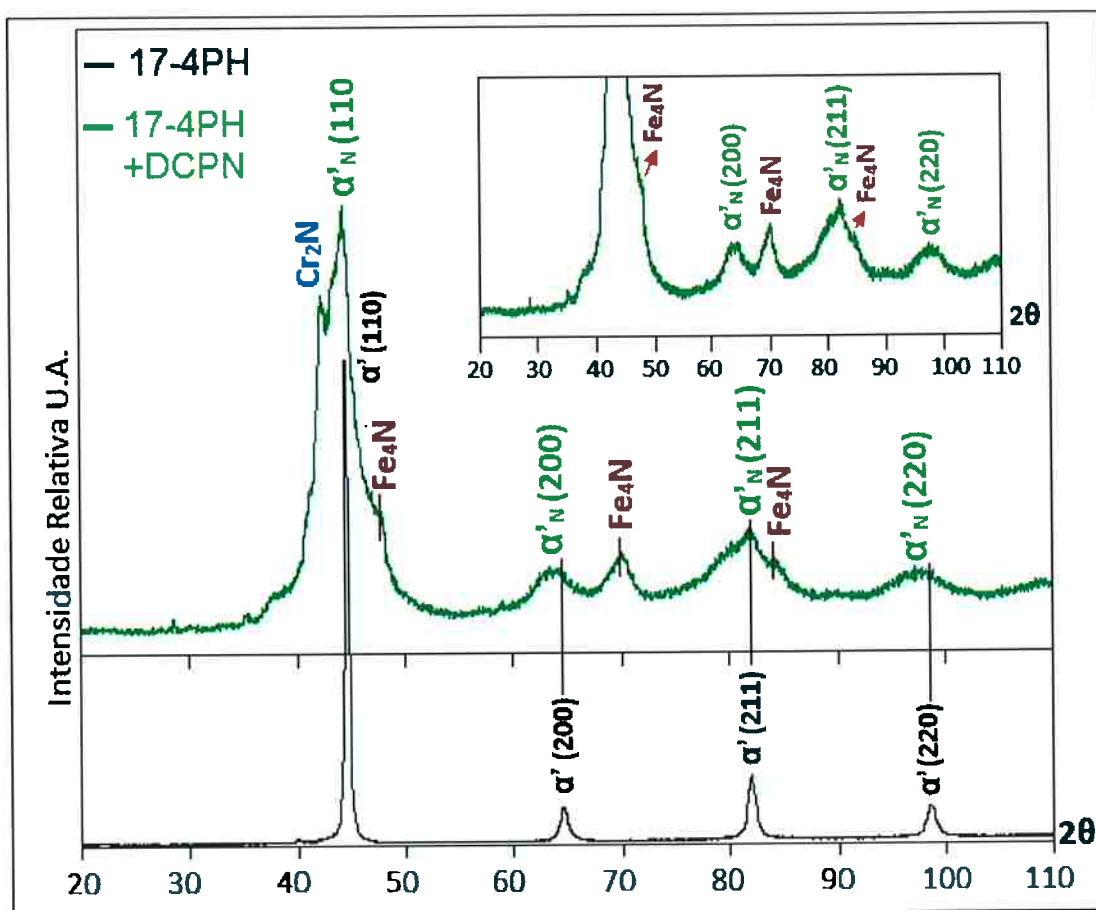
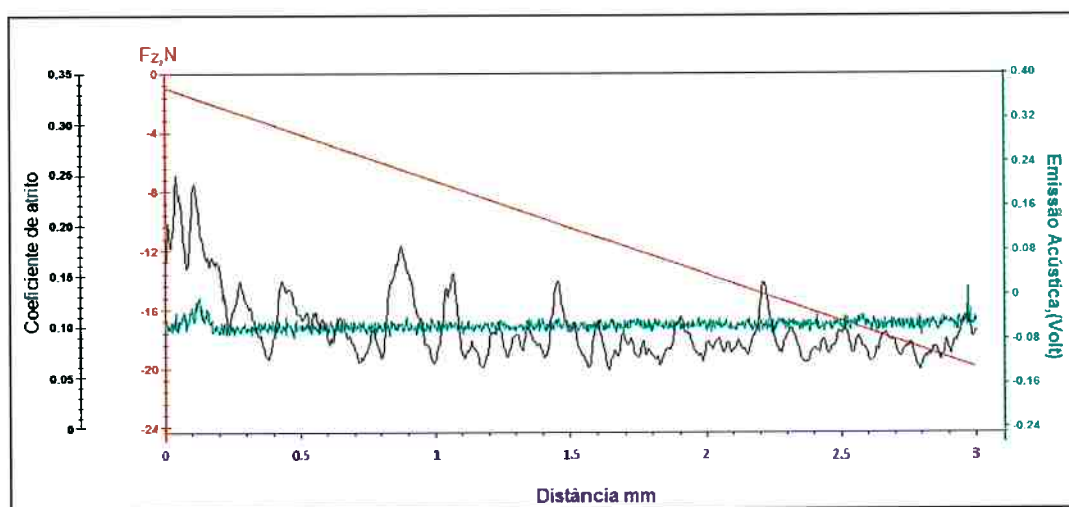


Figura 5. 34 Difratograma do aço 17-4PH nitretado sem tela ativa DCPN.

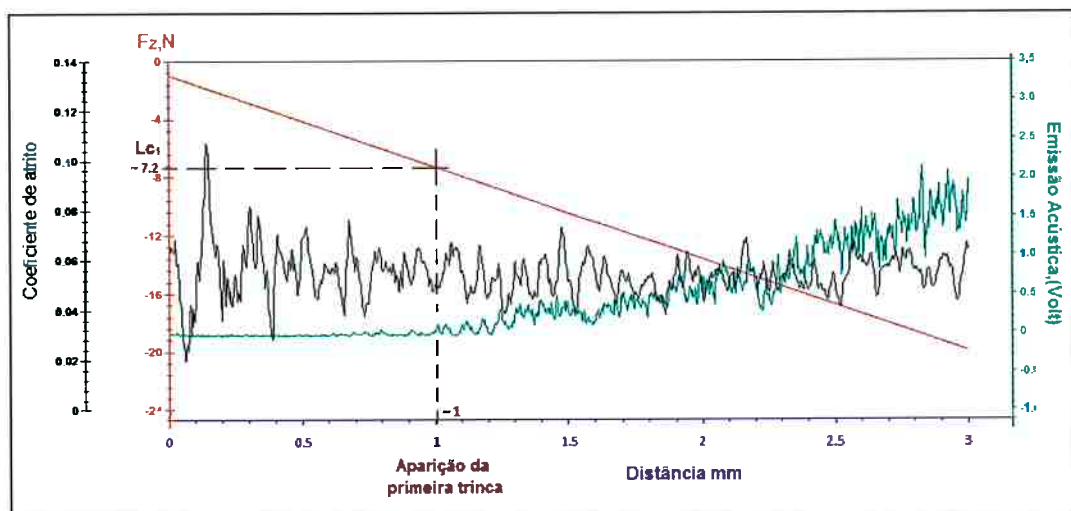
5.2.5 Microesclerometria linear instrumentada

(c) Borda

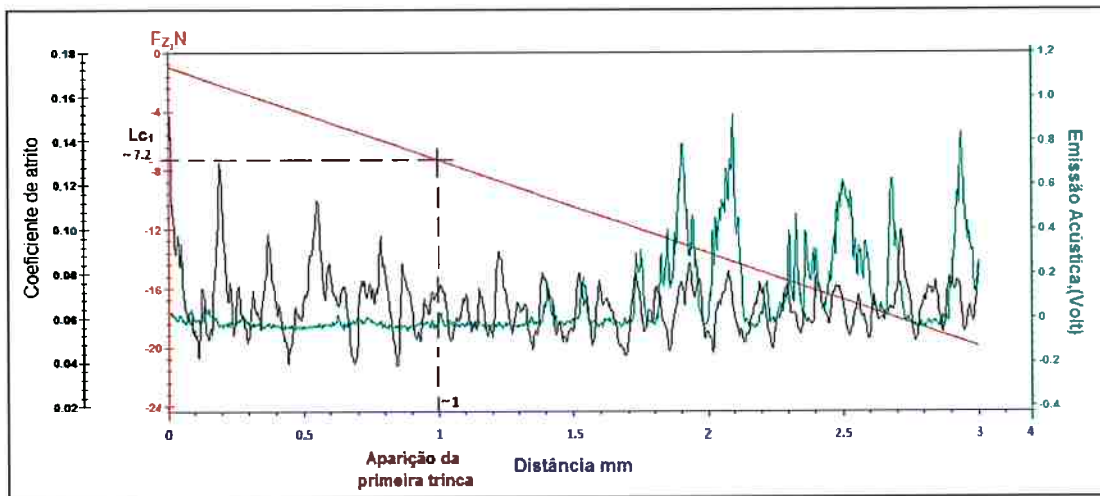
Figura 5. 35 mostra a variação do coeficiente de atrito e a emissão acústica com o aumento linear da carga em função da distância do risco do aço 17-4PH nitretado sem tela ativa. O gráfico (a) corresponde ao centro, (b) meio raio e (c) na borda da amostra nitretada. Observe-se que o coeficiente de atrito varia ao longo do risco para os 3 testes. Evidentemente as propriedades ao longo do risco não vão ser homogêneas.



(a) Centro



(b) Meio Raio



(c)Borda

Figura 5. 35 Variação do coeficiente de atrito e a emissão acústica com o aumento linear da carga em função da distância do risco do aço 17-4PH +DCPN.

É importante notar que no centro da amostra o sinal acústico manteve constante durante tudo o teste, mesmo assim que ao longo do risco não se observou a aparição de trincas, só apresentou deformação até o final do risco, **veja-se a Figura 5. 36.**

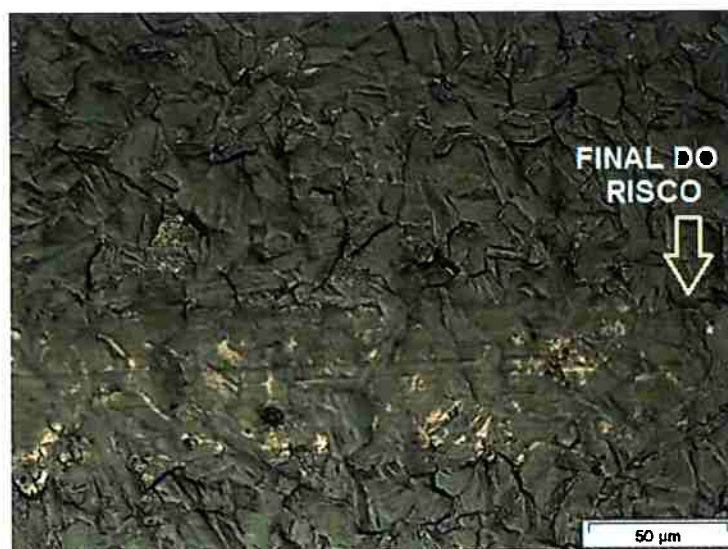


Figura 5. 36 Final do risco, só apresenta deformação. Centro da amostra.

Já no teste feito ao meio raio e na borda, se observo a aparição da primeira trinca para uma distância ~ 1 mm o intercepto dessa distancia corresponde ao valor de

carga crítica de falha $L_{c1} \sim 7.2\text{N}$, de mesmo modo o sinal acústico manteve constante até $\sim 1.2\text{ mm}$, depois acontece um aumento notável devido a geração das trincas no fundo do risco, **Figura 5. 37** . Depois da aparição da primeira trinca aparecem trincas paralelas, diminuindo espaçamento entre elas à medida que aumenta a carga. De acordo com a norma ASTM C1624,2005 [29] o mecanismo de falha observado no aço nitretado foi trincamento por tensão (tensile craking).

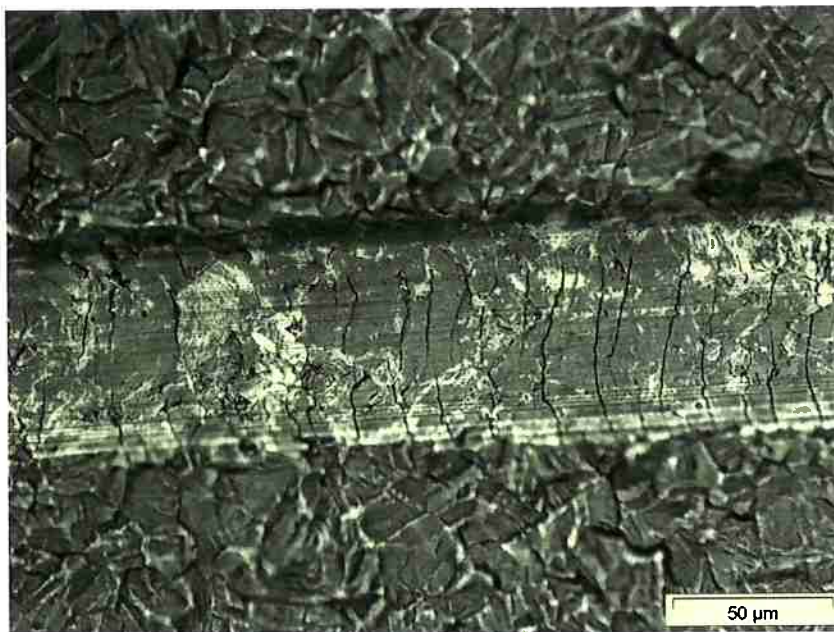


Figura 5. 37 Formação de trincas paralelas depois da primeira trinca.

5.3 RESUMO DOS RESULTADOS DO AÇO 17-4PH NITRETADO A PLASMA- 400°C / 20 HORAS / 75%N₂:25%H₂

5.3.1 Comparação das microestruturas transversais

Figura 5. 38 mostra a seção transversal do aço 17-4PH nitretado a plasma com e sem tela ativa.

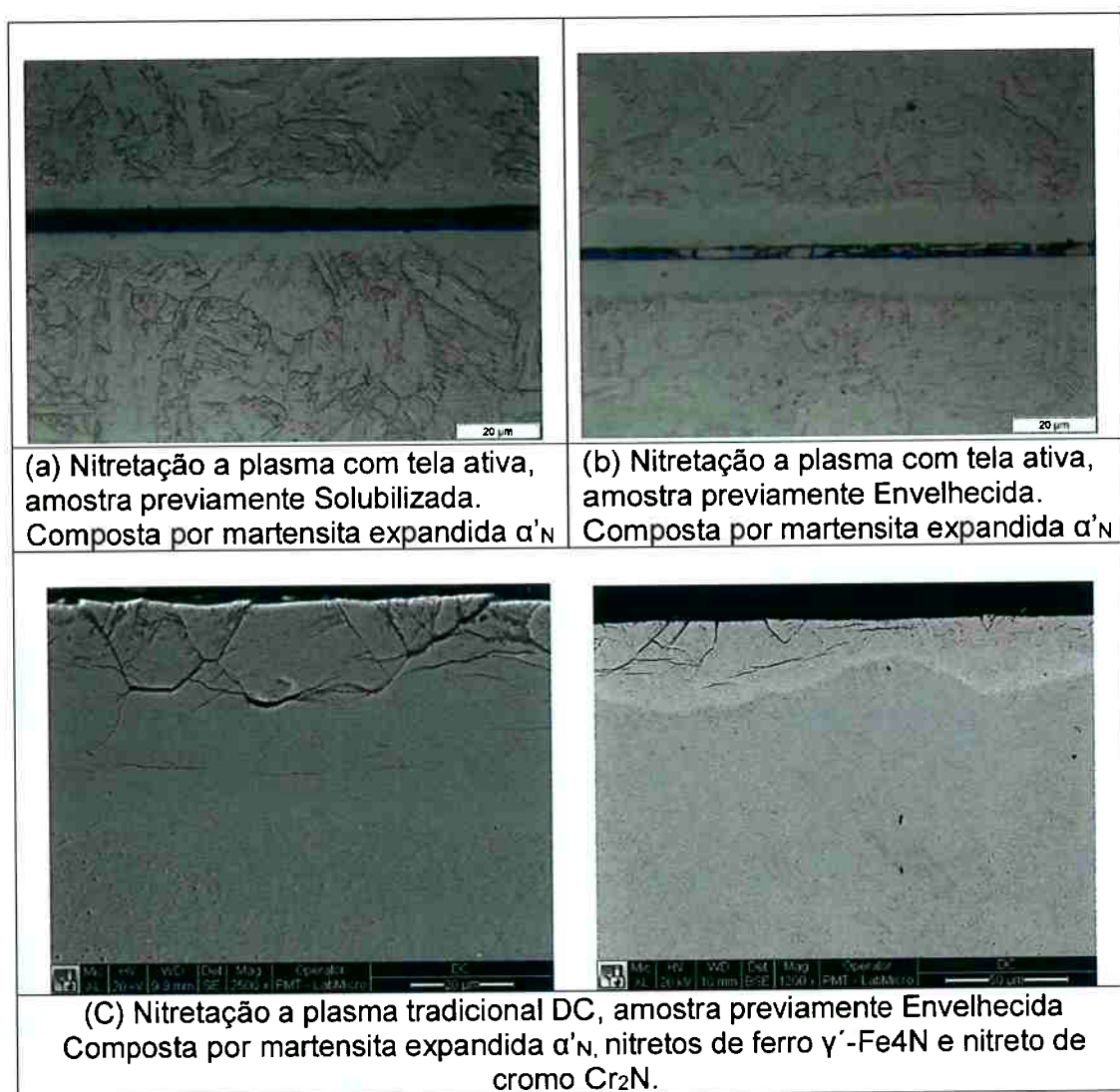


Figura 5. 38 Seção transversal do aço 17-4PH nitretado 400°C / 20 horas / 75%N₂:25%H₂

Note-se que a camada nitretada com tela ativa da amostra previamente solubilizada e previamente solubilizada e envelhecida apresentam uma camada branca que não reage com o ataque metalográfico Vilella, indicando que a camada nitretada tem maior resistência à corrosão ao Vilella pelo excesso de nitrogênio na rede levando ao formação da martensita expandida α'_N . Assumindo que a camada fosse mais nobre que o substrato atuando como um acoplamento galvânico, onde a camada é polarizada catodicamente pelo substrato, aumentando assim sua resistência ao ataque, de tal forma que o reagente de Vilella só ataca o substrato revelando sua microestrutura martensítica; resultados similares foram reportados por Sun and Bell(2003) [27] mostrando a mesma camada branca do aço 17-4PH.

O aço nitretado a plasma sem tela ativa apresenta uma camada não homogênea, devido à irregularidade do plasma na superfície do material, gerando o efeito de borda na amostra; note-se que a parte superior da camada foi ligeiramente atacada, o que implica que a precipitação de nitretos pode ter ocorrido durante o tratamento.

Além disso, pode-se observar uma interface entre a camada nitretada e o substrato, o qual muitos autores indicam de forma incorreta essa posição da interface como uma medida de penetração do nitrogênio no substrato; de acordo com Christiansen e Somers (2008) [28], a interface entre a fase metaestável supersaturada em nitrogênio e o substrato é uma mudança atribuída à reposta do ataque químico pela abrupta mudança da concentração de nitrogênio da camada ao substrato.

5.3.2 Endurecimento superficial e profundidade da camada

A **Figura 5. 39** mostra a dureza do substrato antes e depois da nitretação. Depois do processo de nitretação a dureza da amostra previamente solubilizada aumenta, devido que ocorre envelhecimento da matriz martensítica com precipitação de intermetálicos de cobre, durante o processo. Se esperava que a dureza da amostra previamente envelhecida diminuísse em consequência do tratamento prolongado no reator de nitretação por causa do superenvelhecimento, mas isso não ocorreu, a perda de dureza somente foi de 1 HRC, portanto o tratamento não compromete as propriedades mecânicas do núcleo.

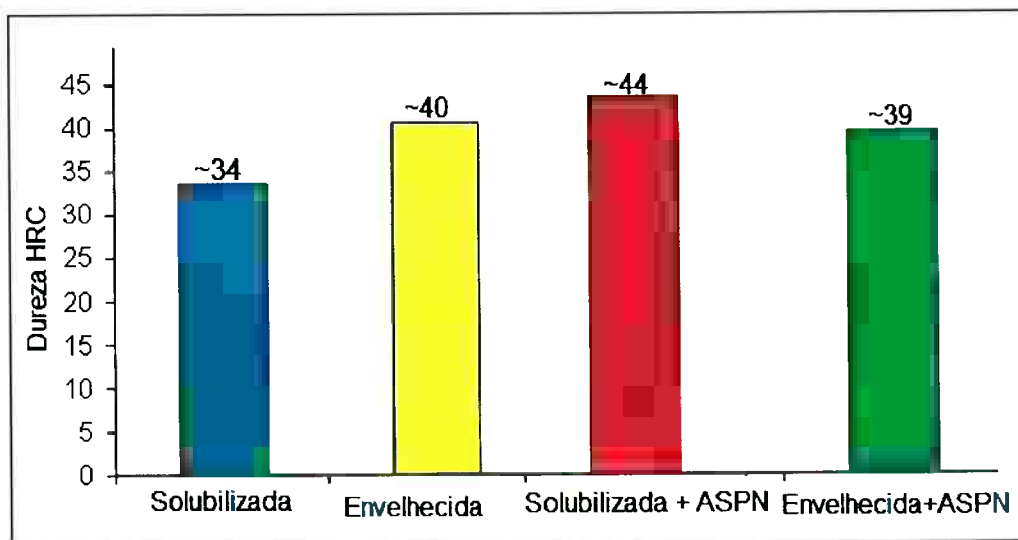


Figura 5. 39 Dureza do substrato antes e depois da nitretação.

A **Figura 5. 40** mostra a dureza superficial ao longo do diâmetro das amostras nitretadas. Observe-se que a amostra previamente solubilizada+ASPN apresenta menor dureza em comparação com amostra previamente envelhecida+ASPN, porém as duas amostras apresentam uma camada homogênea. Já no caso da amostra envelhecida+DCPN apresenta maior dureza na borda que o centro.

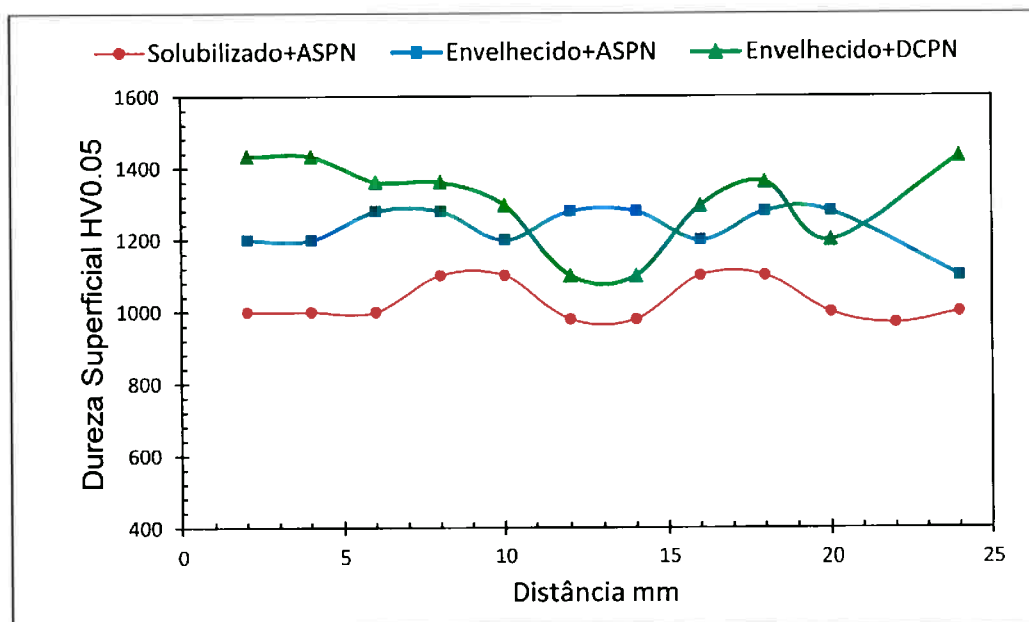


Figura 5. 40 Dureza superficial ao longo do Diâmetro das amostras nitretadas.

A Figura 5. 41 mostra o perfil de microdureza do aço 17-4PH em função da distância. Observe-se que a amostra previamente envelhecida apresenta nos primeiros 3 μm de espessura $1.126 \pm 50 \text{ HV0.01}$ e amostra previamente solubilizada apresenta $950 \pm 50 \text{ HV0.01}$ de dureza nos primeiros 2 μm ; de modo que a camada da amostra previamente solubilizada apresenta menor dureza na superfície. O critério '**Nitriding hardness depth-NHT**' mostrou que as duas amostras têm a mesma espessura da camada nitretada $\sim 7,5 \mu\text{m}$.

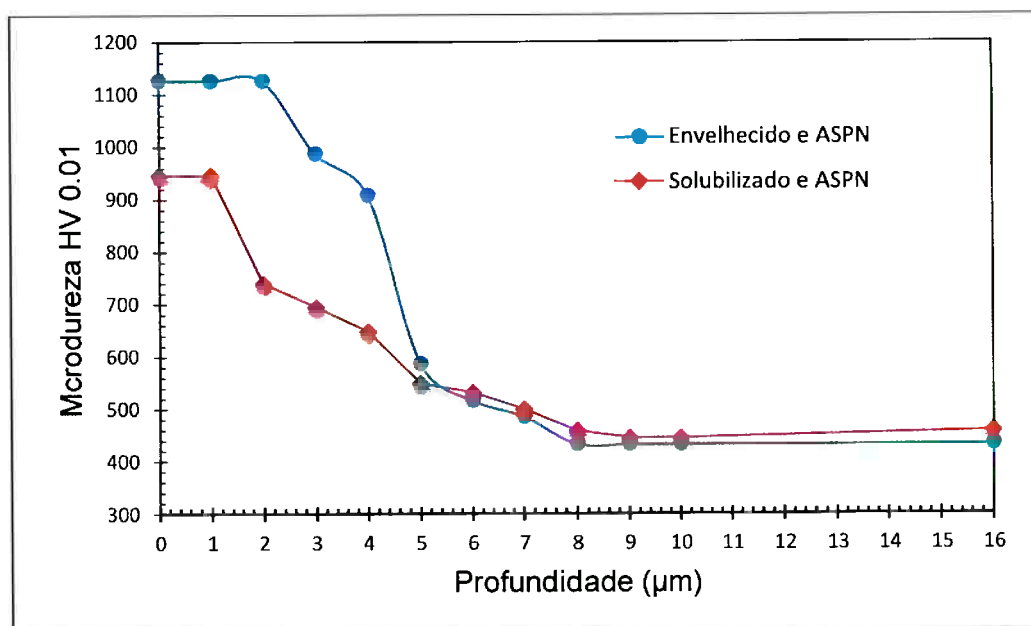


Figura 5. 41 Perfil de microdureza do aço 17-4PH em função da distância. Nitretação a plasma com tela ativa em função da distância.

5.3.3 Determinação do teor de nitrogênio

A Figura 5. 42 apresenta o perfil do teor de nitrogênio do aço 17-4PH em função da distância, desde a superfície até o substrato medido por WDS de raios-X. Observe-se que o teor de nitrogênio máximo da amostra previamente envelhecida corresponde 3.686% de nitrogênio em porcentagem em peso, e da amostra previamente solubilizada 1.88% nitrogênio. Estes valores diminuem progressivamente até atingir um valor de 0.1% para uma mesma profundidade próxima aos 7 μm , valor muito próximo ao calculado pelo critério NHT $\sim 7,5 \mu\text{m}$, veja-se que o perfil de dureza apresenta um comportamento semelhante ao perfil do teor de nitrogênio, mostrando que a maiores porcentagens de nitrogênio na camada a dureza é maior.

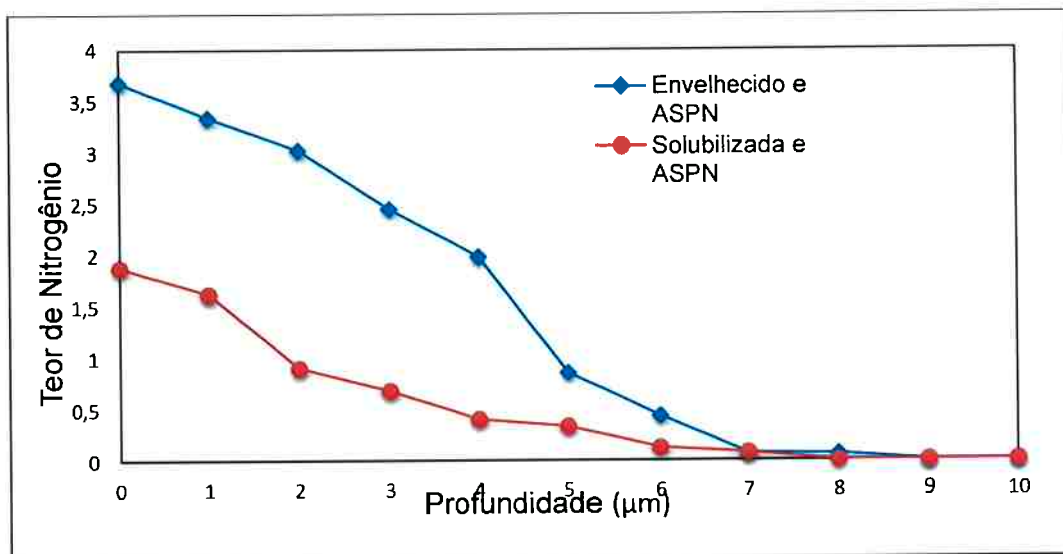


Figura 5. 42 Perfil do Teor de Nitrogênio do aço 17-4PH. Nitretação sob plasma com tela ativa ASPN.

Como as duas amostras apresentam a mesma espessura da camada, ou seja a penetração do nitrogênio nas duas amostras é aproximadamente a mesma e as condições de nitretação foram iguais no mesmo reator de nitretação, conclui-se que a velocidade de difusão do Nitrogênio nas duas amostras também deve ser aproximadamente a mesma, de modo que a diferença nos dois resultados não pode ser justificada pela cinética.

Possivelmente, essa diferença no teor de nitrogênio na superfície das duas amostras nitretadas, pode ser justificada pela termodinâmica, devido a que o material envelhecido possui menor teor de Cu dissolvido na matriz martensítica, pois o Cu após envelhecimento forma precipitados que apresentam interfaces incoerentes, veja-se a sessão 3.6.1. Assim, é possível que o Cu dissolvido na martensita tenha algum efeito na atividade do nitrogênio, supondo que existe esse efeito, o Cu dissolvida na matriz deve diminuir a atividade do nitrogênio durante o processo de nitretação, por isso na condição em que o material foi envelhecido o teor de nitrogênio na superfície foi maior. Evidentemente para conhecer certamente está hipóteses é necessário o uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que ainda neste estúdio não foi desenvolvida, mas o grupo de pesquisa segue trabalhando em isso.

Uma pequena simulação termodinâmica foi desenvolvida em conjunto com o estudante de Doctorado Arthur Seiji Nishikawa utilizando o software Thermo-Calc com o objetivo de avaliar o efeito do Cu na atividade do N dissolvido na martensita. A simulação consistiu em manter os seguintes valores fixos: temperatura de nitretação 400°C (673°K), porcentagens de elementos de liga 15.18%Cr e 4.34%Ni, e atividade do nitrogênio fixa. A atividade do nitrogênio foi obtida de um valor

experimental, supondo que o porcentagem de Cu depois da nitretação da amostra solubilizada é aproximadamente o mesmo valor antes da nitretação, ou seja 3.36% Cu e 1.88%N encontrado na superfície da amostra nitretada por WDS de raios-X. A **Figura 5. 43** apresenta a simulação por Thermo-Calc anteriormente referida, veja-se que a medida que aumenta o porcentagem de cobre dissolvido na matriz diminui o teor de nitrogênio, de maneira que como o material envelhecido apresenta menor porcentagem de cobre dissolvido na matriz (que ainda não se conhece) o teor de nitrogênio vai ser maior, porém este gráfico só dá para mostrar qualitativamente este efeito já que o teor de nitrogênio encontrado no aço envelhecido corresponde a 3.686%. Certamente como o conteúdo de cobre da amostra solubilizada depois de nitretação não é exatamente o mesmo que do material de partida devido a que durante o processo de nitretação pode haver acontecido precipitação desse cobre já que pode ocorrer um envelhecimento do substrato, talvez por isso a simulação não mostra quantitativamente os valores.

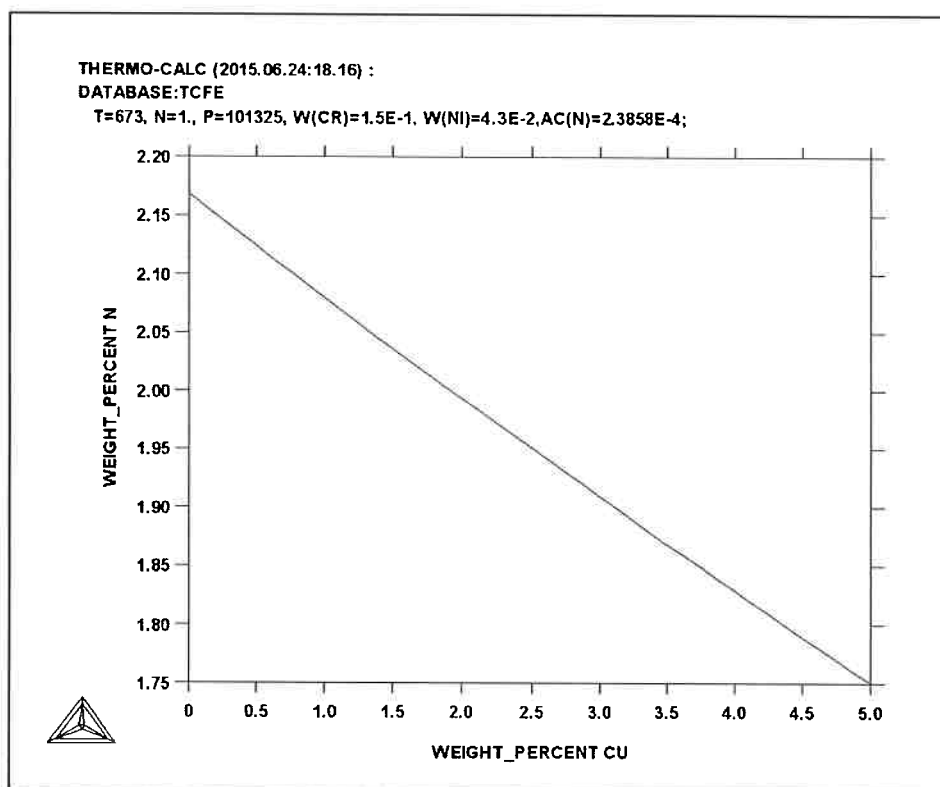


Figura 5. 43 Simulação Termodinâmica usando Thermo-Calc com o motivo de avaliar o efeito do Cu na atividade do N dissolvido na martensita.

5.3.4 Difração de raios-X

A **Figura 5. 44** mostra os resultados de raios-X do aço 17-4PH antes e depois de nitretação sob plasma tradicional e com tela ativa.

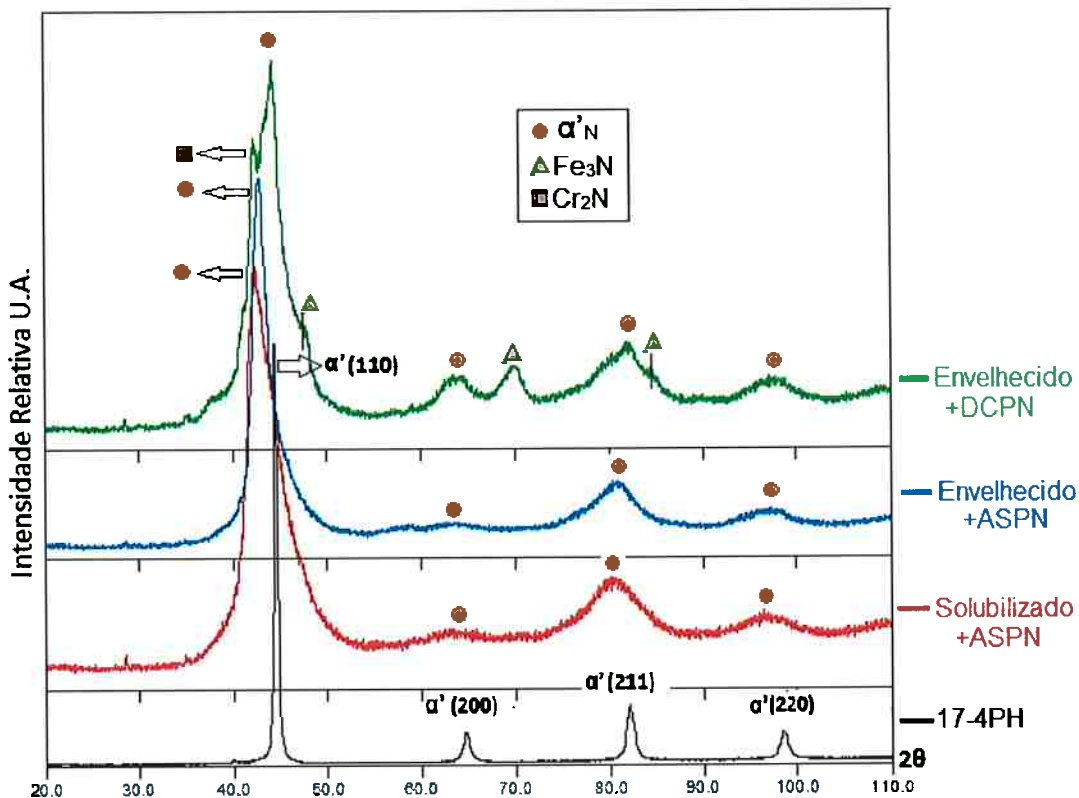


Figura 5. 44 Difratoograma do aço 17-4PH. Nitretação sob plasma.

O aço 17-4PH sem nitretação apresentou os picos típicos de difração da martensita cubica de corpo centrado (ICDD#35-1375) localizados nos ângulos 2θ de 44.59°, 64.84°, 82.17° e 98, 66°. Já no caso das amostras nitretadas com tela ativa o difratograma mostrou que esses quatro picos foram alargados e deslocados para a esquerda, correspondem à martensita expandida. O alargamento assimétrico é causado pela variação no teor de nitrogênio que introduz tensões residuais na rede cristalina, e o deslocamento para a esquerda basicamente é causado pela expansão do reticulado devido à supersaturação de nitrogênio em solução sólida, ou seja os parâmetros de rede da fase da martensita expandida são maiores em comparação com a martensita. É importante notar a semelhança que existe entre o difratograma da amostra previamente solubilizada e a amostra previamente envelhecida para a técnica com tela ativa, onde só mostra picos de martensita expandida.

Por outro lado o difratograma do aço nitretado pela técnica tradicional DC, mostrou picos de martensita, picos de nitretos de ferro γ' -Fe₄N (ICDD#86-231) e só um pico de nitreto de cromo Cr₂N (ICDD#35-803).

Comparando os resultados obtidos na nitretação sob plasma com tela ativa e os obtidos sem tela ativa, é claro que na técnica tradicional DC sem tela ativa ocorre uma maior ativação na superfície da amostra, devido à interação do plasma direto com a superfície. Na técnica sem tela ativa o processo de arrachamento (sputtering) ocorre sobre as peças a serem nitretadas, arrancando os átomos de ferro suficientes para a formação dos nitretos, e na técnica com tela ativa isso não acontece, já que o sputtering ocorre sobre a tela ativa, evitando a formação de nitretos.

6.CONCLUSÕES

6.1 SOBRE A NITRETAÇÃO A PLASMA COM TELA ATIVA ASPN

Pode-se afirmar que para o aço 17-4 PH em duas condições de partida diferentes: somente solubilizada e solubilizada e envelhecida, a nitretação com tela ativa ASPN:

- ❖ Formou uma camada nitretada homogênea com espessura $\sim 7.5 \mu\text{m}$, constituída só por martensita expandida α'_N , para as duas condições de partida diferente. Além disso, a técnica com tela ativa evitou a precipitação de nitretos de ferro $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ e nitreto de cromo Cr_2N .
- ❖ A camada nitretada da amostra previamente solubilizada e envelhecida apresentou um valor máximo de 3.686% de nitrogênio em porcentagem em peso, sendo maior em comparação com a amostra só solubilizada, que apresentou um valor máximo de 1.88% de nitrogênio em porcentagem em peso, medido por espectrometria WDS de raios X. Essa diferença no teor de nitrogênio pode ser atribuída ao efeito do Cu na atividade do N dissolvido na matriz martensita do aço solubilizado.
- ❖ O perfil de dureza da camada nitretada mostrou boa correlação com o perfil do teor de nitrogênio, apresentando maior dureza a amostra solubilizada e envelhecida aproximadamente $1.126 \pm 100 \text{ HV0.01}$ em comparação com a amostra só solubilizada $950 \pm 100 \text{ HV0.01}$.
- ❖ A nitretação a plasma em baixa temperatura revela a martensita na superfície nitretada, a revelação é produto da entrada de nitrogênio que deforma a microestrutura introduzindo tensões residuais de compressão suficientes para deslocar os grãos inteiros da estrutura, levando à formação de martensita expandida e relevo na superfície. Além disso, a revelação causada na nitretação com tela ativa foi homogênea ao longo da amostra.
- ❖ A amostra solubilizada e envelhecida apresentou um valor maior de carga crítica de falha $L_{c1} \sim 16.5 \text{ N}$ em comparação com a amostra só solubilizada $L_{c1} \sim 11.42 \text{ N}$. O coeficiente de atrito inicial do ensaio de esclerometria linear instrumentada foi o mesmo para as duas amostras ~ 0.065 , porém, o coeficiente de atrito se manteve constante por um comprimento maior quando se compara as duas amostras, pois a amostra solubilizada e envelhecida foi $\sim 2.3 \text{ mm}$ e para a amostra só solubilizada $\sim 1.3 \text{ mm}$ do ensaio.

6.2 SOBRE A NITRETAÇÃO A PLASMA SEM TELA ATIVA

Pode-se afirmar que o aço 17-4 PH solubilizado e envelhecido e nitretado sem tela ativa DCPN:

- ❖ Produziu uma camada nitretada não homogênea, apresentando uma espessura no centro da amostra de $\sim 13.5 \mu\text{m}$ e na borda de $\sim 29.5 \mu\text{m}$. Nos primeiros $4 \mu\text{m}$ de espessura encontrou-se precipitação de nitretos γ' -Fe₄N e Cr₂N. Além disso, nos contornos de grão encontrou-se maior quantidade de Cr que o valor médio da liga, mostrando que possivelmente houve precipitação de nitretos contribuindo para a formação de trincas intergranulares como resultados das tensões induzidas.
- ❖ A camada nitretada apresentou um valor máximo na borda de 4.59% de nitrogênio em porcentagem de peso e no centro 3.76% de nitrogênio em porcentagem de peso. Esse teor de nitrogênio pode ser devido a presença de nitretos precipitados na superfície da amostra nitretada. A diferença do teor de nitrogênio ao longo da amostra é devido à irregularidade do plasma na superfície do material durante a nitretação sem tela ativa. Além disso, a dureza superficial foi maior na borda que o centro, apresentando uma dureza na borda $1250 \pm 100 \text{ HV0.05}$ e no centro $1100 \pm 100 \text{ HV0.05}$.
- ❖ A amostra nitretada sem tela ativa apresentou um valor menor de carga crítica de falha $L_{c1} \sim 7.2 \text{ N}$ em comparação com os valores obtidos das amostras nitretadas com tela ativa. O coeficiente de atrito não foi homogêneo durante todo o ensaio de esclerometria linear instrumentada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. V. Giraldo, *TECNOLOGÍA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS METALES*, 2nd ed. 2009, pp. 541–587.
- [2] "Xvi- Tratamientos Termicos De." [Online]. Available: http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/16-_TT_aceros_inoxidables_v2.pdf.
- [3] R. Colombier and J. Hochmann, *Aceros Inoxidables Aceros Refractarios*, Urmo. Bilbao, 1968.
- [4] "CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS AÇOS INOXIDÁVEIS." [Online]. Available: http://www.nhozinho.com.br/tabelas/carateristicas_acos_inoxidaveis.pdf.
- [5] *Practical Handbook of Stainless Steels & Nickel Alloys*. 1999, p. 443.
- [6] M. Murayama, K. Hono, and Y. Katayama, "Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400 °C," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 30, pp. 345–353, 1999.
- [7] O. SORIANO VARGAS, "Descomposición de Fases en el Sistema de Aleación Fe-Cr," INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, 2009.
- [8] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard Specification for Age-Hardening Stainless Steel Forgings:ASM A705/A705M – 95," vol. 86, no. Reapproved, pp. 10–11, 2012.
- [9] D. Peckner and I. M. Bernstein, *Handbook of stainless steels*, New York M. 1977, p. 1100.
- [10] V. Gentil, *Corrosão*, Rio de Jan. 1982, p. 453.
- [11] *ASM SPECIALTY HANDBOOK-stainless steel*. 1994, p. 577.
- [12] C. Alves Jr, *NITRETAÇÃO A PLASMA Fundamentos e Aplicações*. 2001, p. 122.
- [13] KURNEY, A.S.W.; MOHAN, R.M.; MALLYA, R.M. Nitriding of steels – na overview. In: GUPTON, P.S., ed. **The heat-treating source book**, Metals Park, ASM, 1986. pp. 127-33.

- [14] R. B. Frandsen, T. Christiansen, and M. a J. Somers, "Simultaneous surface engineering and bulk hardening of precipitation hardening stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, pp. 5160–5169, 2006.
- [15] C. E. Pinedo, "Estudo morfológico e cinético da nitretação por plasma pulsado do aço inoxidável martensítico aisi 420 carlos eduardo pinedo," Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2000.
- [16] C. X. Li, T. Bell, and H. Dong, "A Study of Active Screen Plasma Nitriding," *Surf. Eng.*, vol. 18, no. 3, pp. 174–181, 2002.
- [17] L. A. Espitia, "Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão – corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa," Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.
- [18] Rômulo Magalhães de Souza, "Nitretação Iônica Sem Efeito De Borda : Desenvolvimento E Avaliação De Uma Nova Técnica .," UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, 2006.
- [19] A. Janosi, S; Kolozsvary, z; Kis, "Controlled hollow cathode effect: new possibilities for heating low-pressure furnaces, Metal Science and Heat Treatment," vol. 46, pp. 310–316.
- [20] H. Dong, M. Esfandiari, and X. Y. Li, "On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, pp. 2969–2975, 2008.
- [21] G. J. Li, J. Wang, C. Li, Q. Peng, J. Gao, and B. L. Shen, "Microstructure and dry-sliding wear properties of DC plasma nitrided 17-4 PH stainless steel," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, pp. 1964–1970, 2008.
- [22] K. H. Jack, "The Iron-Nitrogen System: The Preparation and the Crystal Structures of Nitrogen-Austenite and Nitrogen-Martensite," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 208, no. 1093, pp. 200–215, 1951.
- [23] H. Dong, "S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys," *Int. Mater. Rev.*, vol. 55, no. 2, pp. 65–98, 2010.
- [24] ASM(INTERNATIONAL), "Binary Alloys Phase Diagrams," in *Volume 2*, 1990.

- [25] ASM(INTERNATIONAL), "Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys," in *Part1.*, 1987.
- [26] . DIN 50190-3, "Hardness depth of heat-treated parts; determination of the effective depth of hardening after nitriding Standard by deutsches institut fur normung e.v. (german national standard)," 1979.
- [27] Y. Sun and T. Bell, "Low Temperature Plasma Nitriding Characteristics of Precipitation Hardening Stainless Steel," *Surface Engineering*, vol. 19. pp. 331–336, 2003.
- [28] T. Christiansen, K. V. Dahl, and M. A. J. Somers, "Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress," *Materials Science and Technology*, vol. 24. pp. 159–167, 2008.
- [29] S. T. Gonczy and N. Randall, "An ASTM standard for quantitative scratch adhesion testing of thin, hard ceramic coatings," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, pp. 422–428, 2005.
- [29] ALVES C.; ARAÚJO O. F.; RIBEIRO M.R. Comparison of plasma-assisted nitriding techniques in Encyclopedhia of Tribology springer pp. 402 – 409, 2013.
- [30] TORO, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P., Chemical characterization of a high nitrogen stainless steel by optimized electron probe microanalysis. *Scr. Mater*, v. 63, p. 803-806, 2010.