

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT  
ENGENHARIA MECÂNICA**

**MURILLO FELIX SACHSIDA**

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304: INFLUÊNCIA DA  
ATMOSFERA DE TRATAMENTO NA MICROESTRUTURA FINAL DO MATERIAL  
NITRETADO A PLASMA**

**JOINVILLE – SC**

**2013**

**MURILLO FELIX SACHSIDA**

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304: INFLUÊNCIA DA  
ATMOSFERA DE TRATAMENTO NA MICROESTRUTURA FINAL DO MATERIAL  
NITRETADO A PLASMA**

Trabalho de Conclusão apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica do Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Julio César Giubilei Milan.

**JOINVILLE – SC**

**2013**

**MURILLO FELIX SACHSIDA**

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304: ESTUDO DA  
INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA DE TRATAMENTO NA MICROESTRUTURA FINAL  
DO MATERIAL**

Trabalho de conclusão de curso submetido à Universidade do Estado de Santa Catarina para  
obtenção do grau de  
**ENGENHEIRO MECÂNICO.**

**Banca examinadora**

Orientador:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr.  
(Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC)

Membro:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr.  
(Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC)

Membro:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr.  
(Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC)

À minha família que sempre esteve presente durante a minha graduação me apoiando e suportando nos momentos difíceis.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, que com sua grandeza sempre esteve ao meu lado e me proporcionou tudo que tenho hoje. Sou grato também a minha família, que sempre me apoiou e esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis, me amparando e dando todo o suporte necessário para que seguisse em frente.

Agradeço também ao professor orientador Julio César Giubilei Milan, que me auxiliou durante todo o período de preparo deste trabalho de conclusão de curso, desde a formulação da ideia até a revisão do trabalho antes da publicação. Agradeço também ao professor Abel André Candido Recco, que disponibilizou o laboratório para realização de experimentos e forneceu todo o suporte necessário para análise dos resultados obtidos.

Sou grato também aos meus amigos que conquistei durante o período de graduação, que com certeza foram fundamentais para que eu conseguisse superar os obstáculos e seguir em frente.

Por fim, agradeço a todos os professores que tive durante minha graduação, que me passaram o conhecimento e proporcionaram meu desenvolvimento pessoal e profissional, e a Udesc, que ofereceu todo o suporte necessário para que eu pudesse adquirir conhecimento, tanto na teoria quanto na prática.

“Never give up” – Autor desconhecido

## RESUMO

SACHSIDA, Murillo F. **Nitretação a plasma de aço ABNT 304**: Estudo da influência da atmosfera de tratamento na microestrutura final do material. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica – Área: Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2013.

O aço com adição de elementos de liga vem sendo amplamente utilizado na indústria mecânica. Dependendo da composição, o material adquire propriedades que o tornam aplicáveis em condições extremas as quais foi projetado. Com adição de grandes quantidades de cromo, o aço adquire a característica de ser altamente resistente a corrosão e oxidação sendo, portanto, chamado de aço inoxidável. Entretanto, em geral os aços inoxidáveis não possuem boa resistência mecânica, sendo necessários tratamentos de superfície que confirmam ao material o aumento de sua dureza superficial, com conseqüente melhoria da durabilidade do ferramental no qual é utilizado. Um importante tratamento de superfície utilizado é a nitretação a plasma, que visa modificar a superfície do material através da formação das fases expandidas, conferindo assim o aumento de dureza requerido na superfície do material. O presente trabalho teve como objetivo buscar uma condição de nitretação a plasma que proporcione a formação da austenita expandida no aço inoxidável ABNT 304, através da variação da atmosfera de tratamento. A concentração do nitrogênio no gás de alimentação do tratamento foi sendo gradualmente diminuída em quatro tratamentos, e resultados mostraram que para todas as condições houve precipitação de nitretos de cromo, porém na condição com menor quantidade de nitrogênio (10% de nitrogênio para 90% de hidrogênio) houve a formação da austenita expandida sem a presença do ferro- $\alpha$ . Além disso, para tal condição a camada nitretada foi maior e mais homogênea, garantindo uma melhor resistência mecânica do material nitretado. A caracterização da camada nitretada foi feita através de microscopia óptica, perfil de microdureza Vickers e difração de Raios-X.

**Palavras-chave:** Nitretação a plasma, aço inoxidável, austenita expandida.

## ABSTRACT

The steel with the addition of alloying elements has been widely used in the mechanical industry. Depending on the composition, the material acquires properties that make it applicable in extreme conditions it was designed. With the addition of large amounts of chromium, the steel acquires the characteristic of being highly resistant to corrosion and oxidation and are therefore called stainless steel. However, in general stainless steels have no strength, and required surface treatments that give the material increasing its surface hardness, with consequent improvement of the durability of the tooling in which it is used. An important surface treatment used is plasma nitriding, which aims to form extended stage surface, thereby giving the required increase in the surface hardness of the material. The present study aimed to seek a condition that plasma nitriding provides the formation of expanded austenite in stainless steel AISI 304, by varying the chemical composition of the atmosphere treatment. The concentration of nitrogen in the feed gas treatment was gradually reduced to four treatments and the results showed that for all conditions there was precipitation of chromium nitrides, but in the condition with low nitrogen content (10% of nitrogen and 90% of hydrogen) showed the formation of expanded austenite without the presence of  $\alpha$ -iron. Moreover, for such a condition nitrided layer was greater and more uniform, ensuring a better strength of the material nitrided.

**Keywords:** Plasma nitriding steel, stainless steel, expanded austenite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Diagrama de fases Ferro Carbono.....	144
Figura 2 Efeito do teor crescente de cromo na resistência à corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr .....	16
Figura 3 Comportamento ativo de um metal em soluções ácidas oxidantes. ....	177
Figura 4 Comportamento passivo de um metal em soluções ácidas oxidantes. ....	177
Figura 5 Aço inoxidável martensítico ABNT 420. Microestrutura típica.....	19
Figura 6 Aço inoxidável ferrítico ABNT 409. Microestrutura típica.....	200
Figura 7 Aço inoxidável austenítico ABNT 304. Microestrutura típica. ....	222
Figura 8 Diagrama de fases no nitrogênio – ferro.....	256
Figura 9 Fenômenos envolvidos na nitretação a plasma. ....	278
Figura 10 Seção transversal típica de um aço inoxidável com estrutura martensítica nitretado contendo a fase austenita expandida (FERNANDES, 2012). ....	290
Figura 11 Geometria das amostras usadas na nitretação .....	312
Figura 12 Representação esquemática de um reator usado para o tratamento de nitretação a plasma.....	323
Figura 13 Imagem das amostras durante o tratamento de nitretação a plasma. Em (a) é mostrado à vista superior, e em (b) a vista lateral. ....	134
Figura 14 Micrografia das amostras de aço inoxidável ABNT 304 tratadas nas quatro condições de nitretação a plasma, com as seguintes atmosferas de tratamento: a) 80% N <sub>2</sub> +20% H <sub>2</sub> ; b) 50% N <sub>2</sub> +50% H <sub>2</sub> ; c) 25% N <sub>2</sub> +75% H <sub>2</sub> ; d) 10% N <sub>2</sub> +90% H <sub>2</sub> . Aumento de 400X e ataque químico com água .....	378
Figura 15 Difração de raios-x das amostras de aço inoxidável ABNT 304 tratado nas quatro condições de nitretação a plasma, com as seguintes atmosferas de tratamento: a) 80% N <sub>2</sub> +20% H <sub>2</sub> ; b) 50% N <sub>2</sub> +50% H <sub>2</sub> ; c) 25% N <sub>2</sub> +75% H <sub>2</sub> ; d) 10% N <sub>2</sub> +90% H <sub>2</sub> . As prováveis estruturas formadas são mostradas em cima de seus respectivos picos. ....	39
Figura 16 Perfis de microdureza Vickers obtidos das amostras de aço inoxidável ABNT 304 tratado nas quatro condições de nitretação a plasma, com as seguintes atmosferas de tratamento: a) 80% N <sub>2</sub> +20% H <sub>2</sub> ; b) 50% N <sub>2</sub> +50% H <sub>2</sub> ; c) 25% N <sub>2</sub> +75% H <sub>2</sub> ; d) 10% N <sub>2</sub> +90% H <sub>2</sub> . A linha pontilhada indica o valor referente à dureza do núcleo mais 10%. ....	390

Figura 17 Medidas de microdureza Vickers ao longo da direção radial para as quatro condições diferentes de tratamento: a) 80%N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>; b) 50%N<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>; c) 25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub>; d) 10%N<sub>2</sub>+90%H<sub>2</sub>. .....412

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 Efeitos da adição de outros elementos de liga, além do cromo, no aço inoxidável.	188
Tabela 2 Composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos, % máxima segundo norma ABNT. ....	222
Tabela 3 Propriedades mecânicas do aço inoxidável austenítico ABNT 304. ....	222
Tabela 4 <i>Resistência à oxidação de aços inoxidáveis austeníticos em diferentes meios oxidantes. “X” indica resistência elevada ao meio.</i> ....	233
Tabela 5 Parâmetros usados no tratamento de nitretação a plasma do aço ABNT 304. ....	345

**LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 <i>Equacionamento da segunda lei de Fick</i> .....	267
---	-----

## LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

Fe- $\alpha$  – Ferro alfa

N<sub>2</sub> – Nitrogênio

H<sub>2</sub> – Hidrogênio

HV – Microdureza Vickers

$\mu\text{m}$  – Micro metro

S<sub>1,2,3</sub> – Austenita expandida

°C – Graus Celsius

mL – Mililitros

mN -Milinewton

Å – Angstrom

kV – Quilovolt

mA - Miliampères

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>133</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>144</b>
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS .....	144
2.1.1	Aços carbono .....	144
2.1.2	Aço inoxidável e o fenômeno da passivação .....	155
2.1.3	Efeito dos outros elementos de liga no aço inoxidável.....	188
2.1.4	Classificação dos aços inoxidáveis.....	19
2.1.5	Aços inoxidáveis austeníticos ABNT 304.....	222
2.2	NITRETAÇÃO A PLASMA .....	24
2.2.1	Tratamentos termoquímicos.....	24
2.2.2	Camada nitretada .....	245
2.3	MECANISMOS DA NITRETAÇÃO A PLASMA .....	277
2.4	NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOX ABNT 304.....	29
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>312</b>
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A NITRETAÇÃO.....	312
3.2	TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO A PLASMA.....	312
3.3	PROCEDIMENTOS TOMADOS APÓS A NITRETAÇÃO .....	345
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>367</b>
4.1	MICROSCOPIA ÓPTICA .....	367
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	367
4.3	PERFIS DE MICRODUREZA VICKERS .....	390
4.4	MEDIDAS DE DUREZA NA SUPERFÍCIE .....	401
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>434</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>456</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>467</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aço vem sendo amplamente utilizado na indústria moderna, com aplicação nos mais diversos setores. Porém, muitas vezes o aço carbono sem elementos de liga não possui as propriedades necessárias para determinadas aplicações, tornando necessário desenvolver aços liga com composições químicas que forneçam ao material as características desejadas. Uma das principais limitações no uso do aço carbono é a baixa resistência à corrosão e oxidação.

Nesse contexto surge o aço inoxidável, que tem a característica de possuir elevada quantidade de cromo (além de outros elementos de liga) em sua estrutura, conferindo ao material resistência à corrosão e oxidação muito superior ao do aço carbono comum. Esse tipo de material, entretanto, possui certa limitação quando usado em dispositivos que necessitem ter uma boa resistência mecânica. Assim, a nitretação a plasma surge como um método eficaz de tratamento superficial, que objetiva aumentar a dureza superficial do material por meio da formação da austenita expandida sem prejudicar sua resistência à corrosão, através de parâmetros que não favoreçam a formação de nitretos.

O objetivo desse trabalho é o de variar a composição da atmosfera de tratamento superficial de nitretação a plasma do aço inoxidável ABNT 304, analisando assim a relação entre a composição do gás de tratamento com a formação de nitretos e da austenita expandida na microestrutura do aço inoxidável após o tratamento de nitretação. Parâmetros como tempo, temperatura e pressão de tratamento foram mantidos os mesmos para todas as condições.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

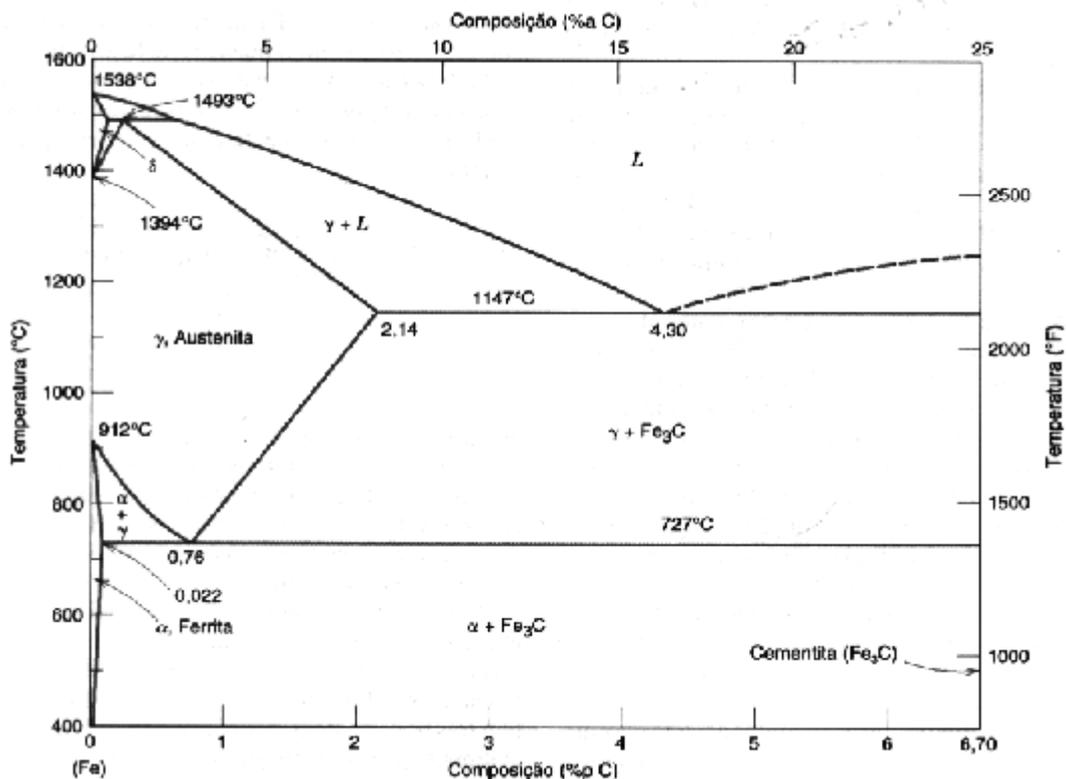
### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

#### 2.1.1 Aços carbono

“Aço é a liga ferro-carbono contendo geralmente 0,008 % até aproximadamente 2,11 % de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes do processo de fabricação” (CHIAVERINI, V. p.22, 2005).

O valor mínimo de solubilidade do carbono no ferro de 0,008 % é a solubilidade máxima que pode ocorrer na temperatura ambiente. Já o limite superior, de 2,11 % corresponde a máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro a uma temperatura de 1148 °C. O diagrama de fases Ferro-Carbono pode ser visto na figura 1, e os respectivos limites inferior e superior citados.

**Figura 1** Diagrama de fases Ferro Carbono



FONTE: Callister, 2008

Dessa forma, os aços podem ser classificados em aços carbono e aços liga. Os aços carbono são ligas ferro-carbono que contém, em geral, 0,008% a cerca de 2,11% de carbono,

com elementos residuais em pequenas quantidades provenientes do processo de fabricação. Esse grupo é dividido em aços com baixo teor de carbono (inferior a 0,2%), médio teor de carbono (entre 0,2% até 0,5%) e alto teor de carbono (acima de 0,5%).

Já os aços-liga diferem do aço-carbono por conter elementos de liga ou apresentar os elementos residuais em teores acima daqueles considerados normais. São subdivididos em aço baixo teor de ligas (com quantidades inferiores a 8%) e aços alto teor de ligas (com elementos de liga acima de 8%).

Entre os dois tipos, o aço carbono é o mais utilizado na indústria moderna devido às propriedades mecânicas que possuem, com destaque para a boa conformabilidade e soldabilidade. Além disso, possuem um custo inferior quando comparado com os aços-liga.

“Entretanto, apesar de serem bem versáteis, os aços-carbono possuem limitações de uso e aplicação, principalmente quando se exige propriedades como resistência à corrosão, ao calor e ao desgaste” (SILVA, Pedro Netto, Aços inoxidáveis, p.6, 2010).

Nesse contexto surgem os aços-liga, que de acordo com o tipo e quantidade de elementos de liga adquirem as propriedades desejadas para sua aplicação. Entre os aços-liga se destacam os aços inoxidáveis, que superam uma importante limitação do aço-carbono que é a baixa resistência à corrosão.

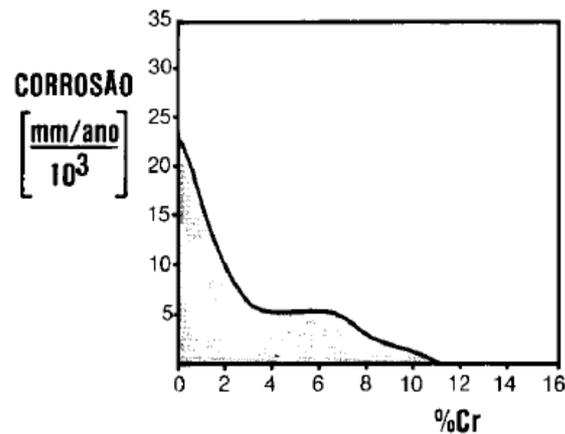
### **2.1.2 Aço inoxidável e o fenômeno da passivação**

“Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contêm aproximadamente uma quantidade mínima de 11% de cromo e sua característica inoxidável é alcançada por meio da formação de uma camada invisível e aderente a superfície de óxido de cromo. Esse óxido forma-se e restaura-se espontaneamente a presença de oxigênio. Os aços inoxidáveis são, sem dúvida, uma importante classe de ligas, devido ao grande número e áreas de aplicações. Sua principal característica é a resistência à corrosão, conferida pela camada de passivação superficial de óxido, formado naturalmente” (FERNANDES, 2012, p.19)

O fenômeno da passivação, responsável pela resistência à corrosão do aço inoxidável, está relacionado à formação de uma camada de óxidos (de ferro, cromo ou de outros elementos de liga) na superfície do material quando em contato com o meio corrosivo. Pela figura 2, fica claro que o cromo é o elemento de liga mais importante para conferir ao aço a

resistência à corrosão desejada, e que um mínimo de 11% é necessário para que a liga seja resistente à corrosão atmosférica.

**Figura 2** Efeito do teor crescente de cromo na resistência à corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr

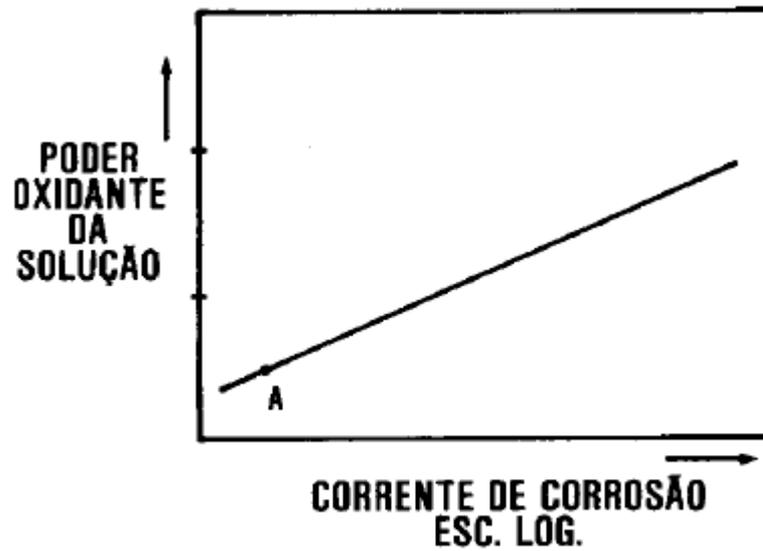


FONTE: TEBECHERANI, 2010, p.3.

Ao comparar o aço inoxidável com outros tipos de liga, nota-se uma diferença significativa na taxa de corrosão. Um metal típico quando exposto a uma atmosfera corrosiva tem um comportamento como o mostrado na figura 3. No ponto A da figura, o metal de prova está exposto a uma solução ácida que tem certo poder oxidante, de modo que o material passa a sofrer a corrosão. À medida que o poder oxidante da solução aumenta a taxa de corrosão é aumentada rapidamente e de forma quase linear. A corrente de corrosão do ensaio de corrosão, indicada no eixo horizontal é um fator fundamental na maior ou menor intensidade do processo corrosivo, e esta diretamente relacionada à taxa de corrosão do material.

Por outro lado, no caso do aço inoxidável, o comportamento do material quando exposto a mesma solução ácida gradual da figura 3 é bem diferente. Como mostrado na figura 4, no início o comportamento do aço inoxidável semelhante ao comportamento típico de outros metais (região 1 a 2 da figura 4), entretanto, quando a solução chega a certo poder oxidante, a taxa de corrosão é reduzida abruptamente, como se pode observar nos pontos 2 e 3 da figura 4.

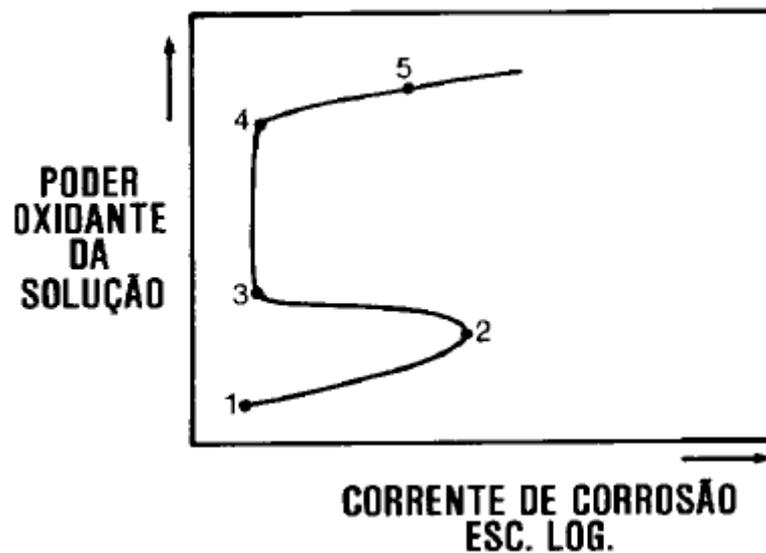
**Figura 3** Comportamento ativo de um metal em soluções ácidas oxidantes.



FONTE: TEBECHERANI, 2010, p.3.

A partir do ponto 3, o aumento no poder oxidante da solução não altera a taxa de corrosão, até que se atinja o ponto 4, a partir do qual o comportamento volta a ser semelhante ao típico de um metal.

**Figura 4** Comportamento passivo de um metal em soluções ácidas oxidantes.



FONTE: TEBECHERANI, 2010, p.4.

“A região 1-2 é conhecida como região de atividade, a 3-4 como região de passividade e, a partir da 4 passando pela 5 como região de transpassividade”(TEBECHERANI, Ciro de Toledo, 2010, p.4).

Pelas figuras 3 e 4 fica clara a diferença do comportamento do aço inoxidável quando exposto a uma atmosfera oxidante se comparado com um metal comum, como o aço carbono. O fenômeno da passivação, consequente da formação da camada de óxido de cromo na superfície em contato com o meio, garante a resistência à corrosão desejada no material, e torna sua aplicação em ambientes agressivos possível. Por isso o teor de cromo no aço inoxidável é bem superior ao de aços comuns ao carbono.

### 2.1.3 Efeito dos outros elementos de liga no aço inoxidável

Além do cromo, outros elementos de liga podem estar presentes no aço inoxidável, influenciando na estrutura, propriedades mecânicas e desempenho do material quando sujeito às condições de uso. A tabela 1 mostra em resumo o papel de cada elemento de liga.

**Tabela 1** Efeitos da adição de outros elementos de liga, além do cromo, no aço inoxidável.

Elemento de liga	Efeito da adição
Níquel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mudança na estrutura do material que passa a apresentar melhores características de ductilidade (estampagem), resistência mecânica a quente e soldabilidade;</li> <li>• Aumento da resistência à corrosão de uma maneira geral;</li> <li>• Juntamente com o cromo constituem os elementos primordiais do aço inoxidável.</li> </ul>
Molibdênio e o Cobre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumentam a resistência à corrosão por via úmida.</li> </ul>
Silício e o Alumínio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Melhoram a resistência à oxidação em alta temperatura.</li> </ul>
Titânio e o Nióbio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• São elementos estabilizadores dos aços austeníticos, impedindo a precipitação de carbonetos de cromo durante o aquecimento ou resfriamento lento em torno de 700°C, o que causaria uma redução da resistência à corrosão nessa faixa de temperatura.</li> </ul>

FONTE: TEBECHERANI, 2010, p.4.

### 2.1.4 Classificação dos aços inoxidáveis

“Os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco famílias: ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex (austenita mais ferrita) e os endurecíveis por precipitação, dependendo de suas microestruturas, que são decorrentes de suas composições químicas” (FERNANDES, 2010, p.20).

Os aços inoxidáveis martensíticos possuem teor de cromo entre 11,5% e 18,0% com teor de carbono acima de 0,1%. Estes aços, após passarem pelo tratamento térmico de tempera, que consiste no resfriamento rápido de alta temperatura, mostram uma estrutura caracterizada por sua alta dureza e fragilidade, denominada martensítica. As características mais importantes desse material são:

- Possuem comportamento ferromagnético;
- Apresentam trabalhabilidade inferior às demais famílias e soldabilidade pior, especialmente com o teor de carbono mais elevado;
- São dificilmente atacados pela corrosão atmosférica no estado temperado e se destacam pela dureza. À medida que o teor de carbono aumenta, fica mais suscetível à corrosão, o que pode ser compensado com adição extrema de cromo;
- Sua resistência à corrosão é melhorada com a adição de níquel.
- Ao passar pelo tratamento térmico de tempera, sua resistência a corrosão é melhorada, pois evita a precipitação de carbonetos.

A microestrutura típica de um aço inoxidável martensítico é mostrada na figura 5.

**Figura 5** Aço inoxidável martensítico ABNT 420. Microestrutura típica

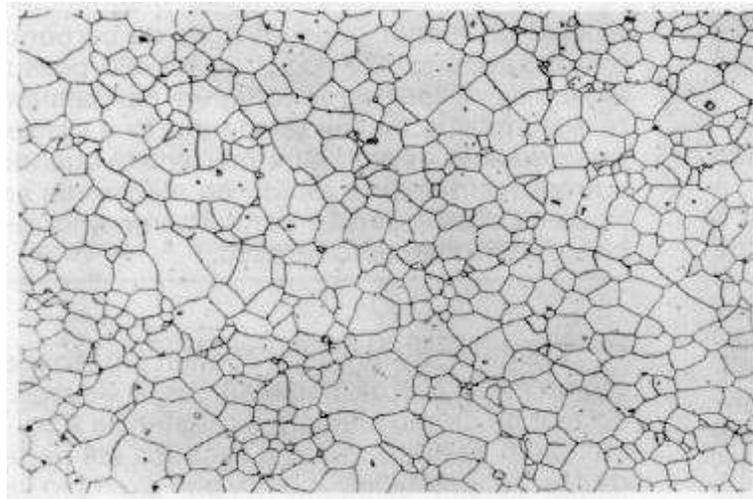


FONTE: SILVA, 2010, p.12.

Outra família é o aço inoxidável ferrítico, os quais também possuem como principal elemento de liga o cromo, que se apresenta em teores muito altos, chegando a 25 % para determinadas aplicações. O teor de carbono nesse tipo de aço inoxidável é baixo, menor do que os aços inoxidáveis martensíticos, com um valor máximo de 0,20%. A concentração de carbono é baixa o suficiente para eliminar a faixa austenítica, o que torna o material não endurecível por têmpera.

“Após o resfriamento rápido a partir de alta temperatura, os aços inoxidáveis ferríticos mostram uma estrutura macia e tenaz, altamente homogênea conhecida como ferrítica” (TEBECHERANI, 2010, p. 7). Como vantagem, possuem maior trabalhabilidade e resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis martensíticos, devido ao maior teor de cromo. Além disso, possuem propriedades físicas e mecânicas boas e são efetivamente resistentes à corrosão atmosférica e soluções fortemente oxidantes. As aplicações principais desse material são as que exigem boa resistência à corrosão, ótima aparência superficial e requisitos mecânicos moderados. Entretanto, como desvantagem, essa família de aço inoxidável apresenta tendência ao crescimento de grão após a soldagem, experimentando certas formas de fragilidade após a união. A figura 6 mostra a micrografia de um aço inoxidável ferrítico.

**Figura 6** Aço inoxidável ferrítico ABNT 409. Microestrutura típica.



FONTE: SILVA, 2010, p.12.

Outra família envolve os aços inoxidáveis austeníticos, que são ligas a base de ferro com elementos de liga principais cromo e níquel, e possuem microestrutura austenítica após tratamento térmico. O elevado teor de níquel proporciona uma melhor resistência à corrosão e oxidação em temperaturas altas, pois ocorre a formação espontânea de uma camada de óxido protetora na superfície do metal. Caso a película de óxido formada na superfície seja

removida, sua reconstituição ocorre de forma muito mais rápida em um aço inoxidável austenítico com altos teores de cromo do que com os outros tipos de aço inoxidável.

Alguns aços inoxidáveis austeníticos têm adicionados outros elementos de liga em substituição de parte do níquel necessário para conferir as propriedades finais requeridas, como manganês e nitrogênio, com o objetivo de diminuir o custo de fabricação.

As principais características dos aços inoxidáveis austeníticos são:

- Não apresentam comportamento magnético;
- Não são endurecíveis por têmpera;
- “Quando encruados, sua dureza aumenta bem mais do que aumentaria em outros aços submetidos à mesma deformação. À medida que o teor de níquel aumenta, o efeito do encruamento se torna mais acentuado” (SILVA, 2010, p.14).

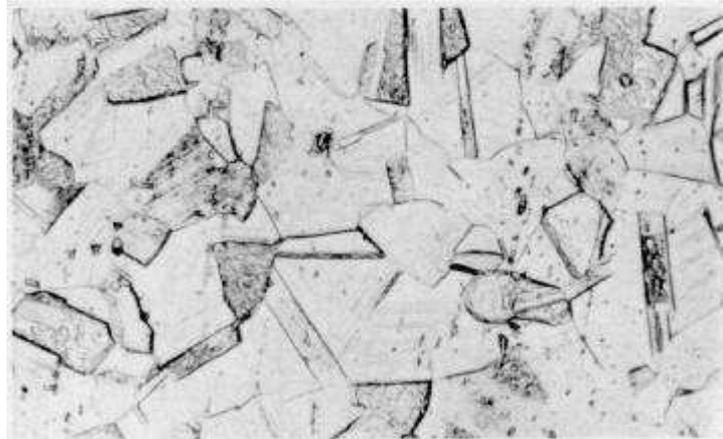
O aço inoxidável austenítico pode ter a precipitação de carboneto de cromo, que causa a chamada corrosão intergranular e constitui um problema grave para o material. Para evitar esse tipo de problema, podem ser adicionados elementos de liga como nióbio e titânio, que têm a função de se ligar ao carbono residual e impedir a corrosão intergranular.

“As propriedades mecânicas desses aços dependem essencialmente da condição do material (recozido ou encruado), da forma do produto acabado ou semiacabado (barras, fios, tiras, chapas etc.) e da composição química”(SILVA, 2010, p.15). A única forma de aumentar a dureza desse tipo de aço como um todo é o encruamento, já que o tratamento térmico de tempera não é possível devido a pequena quantidade de carbono.

Entre as três famílias de aço inoxidável citadas anteriormente, os aços inoxidáveis austeníticos são os que apresentam melhor resistência à corrosão em muitos meios agressivos. Além disso, possuem um baixo limite de escoamento, alta resistência à tração e bom alongamento, sendo assim indicados para trabalho a frio.

A figura 7 mostra a micrografia de um aço inoxidável austenítico.

**Figura 7** Aço inoxidável austenítico ABNT 304. Microestrutura típica.



FONTE: SILVA, 2010, p.17.

### 2.1.5 Aços inoxidáveis austeníticos ABNT 304

O aço inoxidável ABNT 304 possui baixo teor de carbono, sendo assim menos suscetível a precipitação de carbono e consequente corrosão intergranular.

Sua microestrutura é mostrada na figura 7, sua composição química na tabela 2 e suas propriedades mecânicas na tabela 3.

**Tabela 2** Composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos, % máxima segundo norma ABNT.

Tipo de aço ABNT	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Outros
201	0,15	5,50 7,50	1,00	0,060	0,030	16,00 18,00	3,50 5,50	N 0,25
<b>304</b>	<b>0,08</b>	<b>2,00</b>	<b>1,00</b>	<b>0,045</b>	<b>0,030</b>	<b>18,00</b> <b>20,00</b>	<b>8,00</b> <b>10,50</b>	-
316	0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	16,00	10,00	-

FONTE: adaptação de TEBECHERANI, 2010, p. 9.

**Tabela 3** Propriedades mecânicas do aço inoxidável austenítico ABNT 304.

Tipo de aço ABNT	Estado	Resistência à tração (N/mm <sup>2</sup> )	Limite de escoamento à 0,2% (N/mm <sup>2</sup> )	Alongamento em 50,8mm percentual (e<= 0,38mm)	Dureza Rockwell	Limite de resistência à fadiga (N/mm <sup>2</sup> )
304	Recozido	588,0	294,0	55	B 80	245,0

FONTE: adaptação de TEBECHERANI, 2010, p. 13.

“Outras aplicações desse material podem ser citadas, como: utensílios domésticos; fins estruturais; equipamentos para indústria química e naval; indústria farmacêutica; indústria têxtil; indústria de papel e celulose; refinaria de petróleo; permutadores de calor; válvulas e peças de tubulações; indústria frigorífica; instalações criogênicas; depósitos de cerveja; tanques de fermentação e estocagem de cerveja; equipamentos para refino de produtos de milho; equipamentos para laticínios; cúpula para casa de reator de usina atômica; tubos de vapor; equipamentos e recipientes para usinas nucleares; carros ferroviários; calhas; entre muitos outros” (TEBECHERANI, 2010, p. 24).

A tabela 4 mostra em que meios oxidantes a resistência do aço inoxidável ABNT 304 se destaca.

**Tabela 4** Resistência à oxidação de aços inoxidáveis austeníticos em diferentes meios oxidantes. “X” indica resistência elevada ao meio.

Tipo de Aço ABNT	Atmosfera branda e água fresca	Atmosfera Industrial	Atmosfera marinha	Água Salina	Química branda	Química oxidante	Química redutora
430	X	X			X	X	
<b>304</b>	X	X	X		X	X	
316	X	X	X	X	X	X	X

FONTE: adaptação de TEBECHERANI, 2010, p. 23.

Apesar de serem frequentemente selecionados para diversas aplicações, devido a sua resistência à corrosão, os aços inoxidáveis em geral apresentam uma baixa resistência ao desgaste. Uma maneira de melhorar as características tribológicas é por meio de tratamentos de superfície, como a nitretação a plasma. Entretanto, um cuidado especial deve ser tomado para evitar a precipitação de carbonetos ou nitretos de cromo, pois isso diminuiria o teor de cromo do material e acabaria prejudicando o fenômeno da passivação, com consequente redução da resistência a corrosão do aço inoxidável, tornando assim o tratamento térmico inviável.

## 2.2 NITRETAÇÃO A PLASMA

### 2.2.1 Tratamentos termoquímicos

Com o avanço da tecnologia e competitividade entre empresas, os materiais estão sendo cada vez mais aplicados em condições extremas, nas quais durabilidade e desempenho são requisitos fundamentais do ferramental quando em uso, acarretando em um elevado custo-benefício. Nesse contexto, a engenharia de superfícies vem ganhando espaço como um importante meio de conferir ao material aplicado em um ferramental as características necessárias para que se tenha o desempenho desejado.

“A engenharia de superfícies envolve a aplicação de tecnologias tradicionais ou inovadoras a componentes de engenharia e materiais, de maneira a se obter um material composto, com propriedades inatingíveis pelo material base ou o material superficial isoladamente” (KRAUSS, 1980 apud FERNANDES, 2012, p.21).

“Os tratamentos termoquímicos combinam a ação do calor com a ação química, empregando-se meios contendo elementos metálicos e não metálicos. O resultado é a formação de uma camada, na superfície de uma peça, com a finalidade de melhorar as propriedades da superfície, tais como dureza e resistência ao desgaste e/ou à corrosão” (GRAFER; EDENHOFER, 2005 apud FERNANDES, 2012, p.21).

A nitretação a plasma surge como um dos principais tratamentos termoquímicos, pois diferentemente dos outros processos convencionais de nitretação (líquida e gasosa), emprega temperaturas baixas (abaixo de 500 °C) e não utiliza meios tóxicos, eliminando a necessidade de cuidados especiais pós-tratamento.

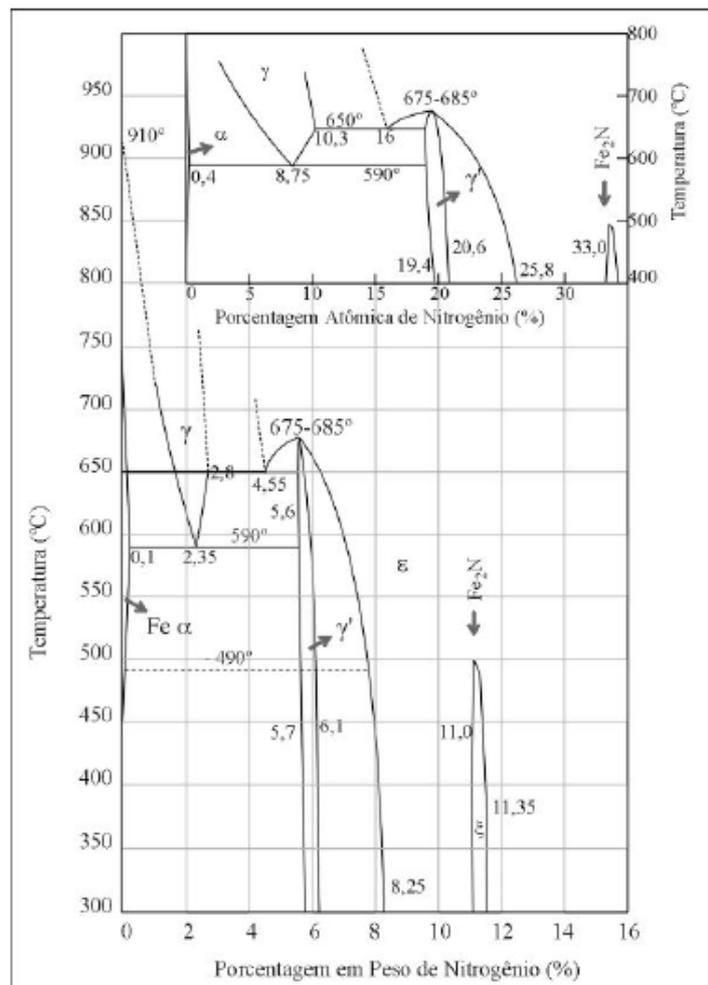
“Os novos processos a plasma tem ganhado grande incentivo por serem ambientalmente corretos e livres de emissões de gases tóxicos. Além disso, apresentam curto tempo de tratamento e reduzido consumo de energia” (BELL; SUN; SUHADI, 2000 apud FERNANDES, 2010, p.22).

### 2.2.2 Camada nitretada

A nitretação é um processo físico-químico que consiste na difusão de nitrogênio para dentro de um material metálico com o objetivo de aumentar sua dureza superficial. Tal aumento de dureza ocorre devido ao fato de que a presença de nitrogênio intersticial causa uma distorção no reticulado cristalino, dificultando a propagação das discordâncias no material. Além disso, há a formação de precipitados na matriz que são muito duros, porém frágeis em geral.

A camada nitretada aparece na forma de uma camada de compostos e uma camada de difusão. Com relação à camada de compostos, ela se encontra na superfície do material nitretado e é formada quando a concentração de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro e se caracteriza por ser muito dura e possuir uma baixa tenacidade (C. JAQUES, 2005). Por ser mais clara quando observada no microscópio ótico, essa camada é denominada Camada Branca. Tal camada é formada por diferentes nitretos, sendo os nitretos de ferro os mais comuns. A figura 8 mostra o diagrama de fase ferro-nitrogênio.

**Figura 8** Diagrama de fases no nitrogênio – ferro.



FONTE: C. JAQUES, 2005

Analisando os principais nitretos presentes na camada branca, o primeiro deles,  $\gamma'$ , se apresenta da forma de uma célula unitária cúbica de face centrada, de composição estequiométrica  $\text{Fe}_4\text{N}$ , e surge quando a solubilidade do nitrogênio no Ferro é ultrapassada. Quando a concentração de nitrogênio ultrapassa 6 %, os nitretos  $\gamma'$  começam a se decompor, ocorrendo à formação de nitretos do tipo  $\epsilon$ , de estrutura hexagonal e composição  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ . Concentrações de nitrogênio maiores do que 11% em peso proporcionam a formação de nitretos  $\xi$ , de célula unitária ortorrômbica e composição estequiométrica  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Outros nitretos também podem formar, dependendo dos elementos de liga do substrato, com destaque para o Nitreto de Cromo (CrN).

Com relação à camada de difusão, nela ocorre a presença de nitrogênio em solução sólida com alguns precipitados, sendo que a concentração de nitrogênio parte de quase zero perto do núcleo do substrato até valores de cerca de 6 %, mais próximos da superfície, onde se inicia a camada branca.

A formação da camada nitretada envolve a difusão de nitrogênio, e depende principalmente da composição do material e de fatores como concentração de nitrogênio na superfície, temperatura e tempo, seguindo as relações expressas nas equações (1) e (2) do quadro 1, obtidas a partir da segunda lei de Fick.

**Quadro 1** Equacionamento da segunda lei de Fick.

$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$		$D = D_0 \times \text{EXP}\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) \quad (2)$	
Onde:			
<b>C<sub>x</sub></b> = Concentração de nitrogênio em uma distância x;	<b>erf</b> = Função erro (tabelada);		
<b>C<sub>s</sub></b> = Concentração de nitrogênio na superfície;	<b>t</b> = Tempo;		
<b>C<sub>0</sub></b> = Concentração de nitrogênio inicial;	<b>x</b> = Profundidade em coordenada;		
<b>D</b> = Coeficiente de difusão;	<b>Q<sub>d</sub></b> = Energia de ativação para a difusão;		
<b>D<sub>0</sub></b> = Pré-exponencial independente da temperatura;	<b>R</b> = Constante dos gases ;		
<b>T</b> = Temperatura			

FONTE: CALLISTER, 2007, p.85.

Como a difusão depende exponencialmente da temperatura, diferenças na temperatura de tratamento podem resultar em grandes variações na formação da camada nitretada.

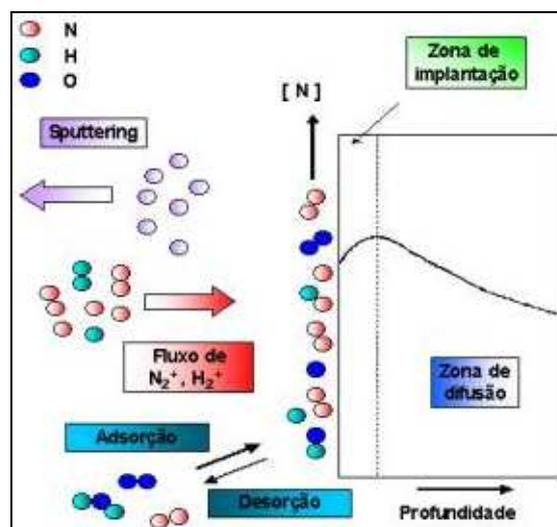
### 2.3 MECANISMOS DA NITRETAÇÃO A PLASMA

“Na nitretação é usado o plasma, classe especial de gás ionizado. O plasma utilizado para o tratamento de materiais é gerado por campos elétricos via corrente alternada ou contínua. Nesse tipo de plasma a transferência de energia de elétrons a partículas pesadas (íon, átomo, molécula) via colisões elásticas é muito lenta devido à grande diferença de massa. Com isso, a uma baixa pressão (baixa frequência de colisões) os elétrons podem acumular energia tal, que na colisão dos mesmos com partículas pesadas são produzidas ionização e excitação” (FRANCO, 2003, p. 40).

Dessa forma, são formados átomos muito reativos, os quais interagem com a superfície do material tratado.

Os fenômenos envolvidos na nitretação a plasma são mostrados na figura 9. Como é aplicado um potencial negativo na peça a ser tratada, os íons presentes no plasma são acelerados contra a peça, provocando seu aquecimento. O aumento da temperatura aliado à grande concentração de nitrogênio na superfície acelera a penetração por difusão do nitrogênio na peça, onde o íon se neutraliza.

**Figura 9** Fenômenos envolvidos na nitretação a plasma.



FONTE: disponível em < [http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/introducao\\_a\\_nitretacao.htm](http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/introducao_a_nitretacao.htm)>, acessado em 30/07/2013.

Portanto, a formação da camada nitretada depende dos parâmetros usados no tratamento, bem como da composição química do material. Determinar as condições adequadas para cada peça é fundamental para garantir que serão alcançadas as propriedades requisitadas para o material quando em uso no ferramental. No caso do aço inoxidável, é de fundamental importância encontrar as condições ideais de tratamento que confirmam ao material aumento de sua dureza e resistência mecânica sem que ocorra a precipitação de nitretos, que empobreceria o teor de cromo da superfície do material e comprometeria sua resistência à corrosão.

## 2.4 NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOX ABNT 304

Conforme descrito anteriormente, o aço inoxidável possui uma ótima resistência à corrosão devido ao fato de conter elevada quantidade de cromo, além de outros elementos de liga. Porém, quando se deseja resistência mecânica o material deixa a desejar, tornando necessário um tratamento superficial, como a nitretação a plasma.

“No início dos anos 80 foi demonstrada a possibilidade de se melhorar a dureza e a resistência ao desgaste de aços inoxidáveis, sem comprometer suas resistências à corrosão, por meios de tratamentos por plasma em temperaturas relativamente baixas” (LEYAND, 1993 apud FERNANDES, 2012, p.22). O motivo de se usar temperaturas de tratamento baixas (em torno de 400°C) é justamente o de se evitar a precipitação de nitretos de cromo do tipo CrN e Cr<sub>2</sub>N.

O aumento de dureza provocado pela precipitação de nitretos em tratamentos realizados em temperaturas altas (acima de 500 °C) pode ser seguido de uma diminuição da resistência à corrosão, pois o cromo é retirado de solução sólida no material e o fenômeno da passivação é comprometido.

Em tratamentos termoquímicos por plasma, se busca no aço inoxidável apenas formação de fases expandidas, sendo que no caso da nitretação a plasma do aço inoxidável ABNT 304, tal fase é denominada austenita expandida ( $\gamma_N$ ) ou fase “S”.

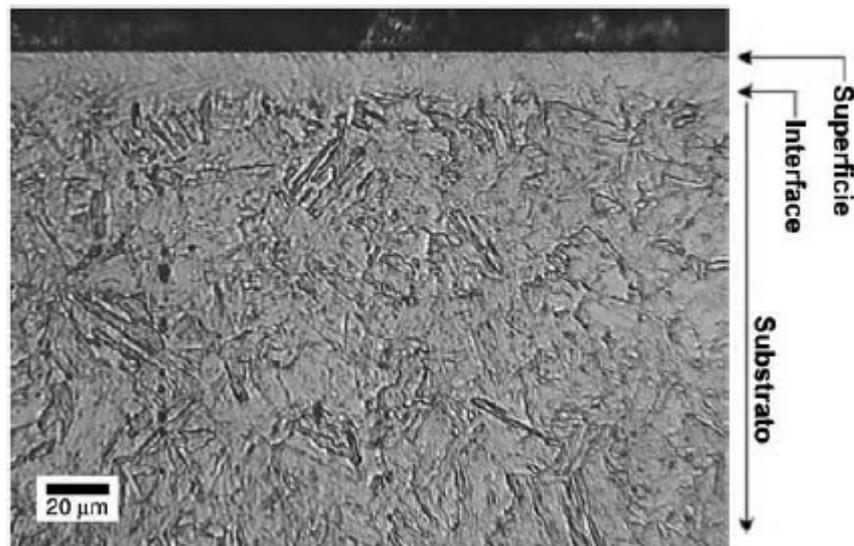
“A presença do elemento intersticial em quantidade muito superior ao limite de solubilidade resulta numa estrutura distorcida elasticamente e metaestável termodinamicamente” (CASTELETTI; FERNANDES; OLIVEIRA; GALEGO, 2010 apud FERNANDES, 2012, p.23). Dessa forma, a distorção promovida pela expansão da austenita preenche os espaços intersticiais, e dificulta a propagação das discordâncias quando o material

é solicitado mecanicamente. O resultado é um aumento da dureza superficial e consequente melhoria da resistência mecânica do aço inoxidável.

A formação da austenita expandida está diretamente relacionada à afinidade existente entre o cromo e o nitrogênio. Como na nitretação a plasma a diferença de potencial entre a peça e a atmosfera de tratamento proporciona um aumento da quantidade de nitrogênio na superfície da peça, os sítios intersticiais que contêm cromo perto da superfície logo absorvem o nitrogênio. Dessa forma, o nitrogênio vai se difundindo para o interior do material tratado, formando a camada nitretada composta por austenita expandida.

A forma de se caracterizar o aço inoxidável nitretado é principalmente a análise de difratometria de raios-X (DRX), a partir da qual é possível detectar a formação da austenita expandida e do nitreto de cromo, e consequentemente se determinar qual parâmetro de nitretação é o mais indicado para tratar determinado aço inoxidável austenítico objetivando a obtenção da austenita expandida e redução da formação de nitretos. Outro método de se identificar a formação da fase “S” é por meio da microscopia eletrônica ou até mesmo peça microscopia óptica, pois uma característica dessa fase é sua resistência ao ataque químico, como mostrado na figura 10.

**Figura 10** Seção transversal típica de um aço inoxidável com estrutura martensítica nitretado contendo a fase austenita expandida (FERNANDES, 2012).



FONTE: FERNANDES, 2012, p. 31.

Determinar quais parâmetros devem ser usados na nitretação a plasma é de fundamental importância para garantir que ocorra a formação da fase expandida no tratamento

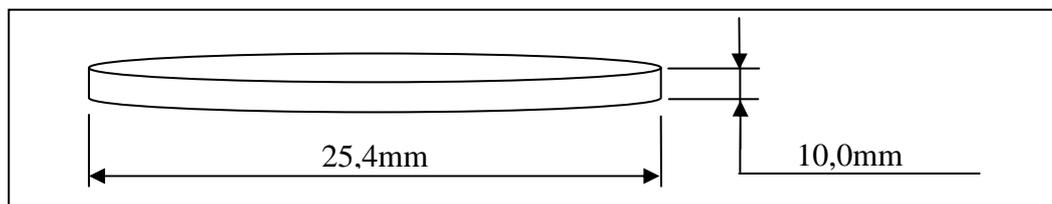
do aço inoxidável. Parâmetros do tratamento como concentração de nitrogênio na atmosfera, temperatura superficial da amostra e pressão estão diretamente relacionados ao resultado final da nitretação a plasma, tornando a aplicação viável ou não do ponto de vista de desempenho do material quando em uso no ferramental.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A NITRETAÇÃO

O material usado nesse trabalho foi o aço inoxidável ABNT 304, cuja composição e propriedades mecânicas foram mostradas nas tabelas 2 e 3. Uma barra redonda de uma polegada de diâmetro (25,4 mm) foi adquirida e cortada transversalmente até a obtenção de 20 amostras com a forma mostrada na figura 11. Posteriormente, todas as amostras foram lixadas e polidas em uma solução de alumina com granulometria média de  $1\mu\text{m}$  em ambas as faces até se obter uma superfície espelhada e sem riscos aparentes. Antes do início de cada nitretação, as amostras foram limpas em um aparelho de ultra-som mergulhadas em percloroetileno ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ). A preparação e limpeza foram fundamentais para garantir que todas as amostras tivessem condições superficiais semelhantes, reduzindo-se assim influências externas.

**Figura 11** Geometria das amostras usadas na nitretação



FONTE: produção do próprio autor.

#### 3.2 TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO A PLASMA

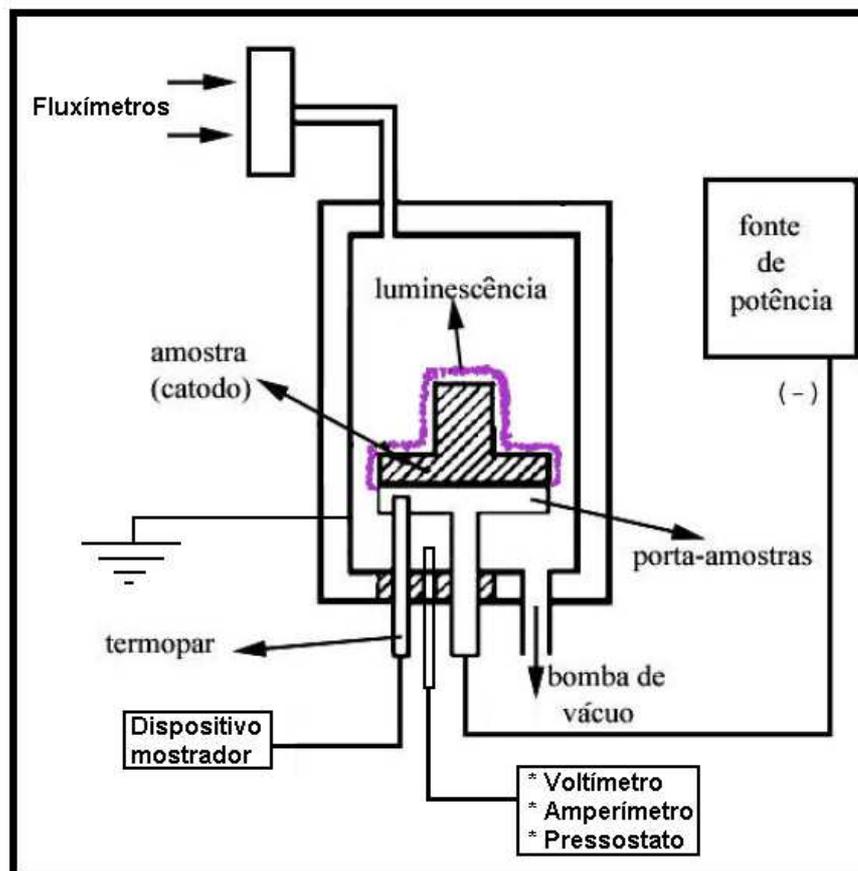
Para o tratamento de nitretação a plasma foi utilizado o reator de nitretação iônica do laboratório de plasma (LABPLASMA) situado no departamento de física da UDESC Joinville, cujo esquema de montagem e composição é mostrado na figura 12. Tal reator consiste basicamente de uma câmara selada com *O'Rings* (anéis de vedação de borracha), um sistema de vácuo, fluxímetros para controle dos gases na proporção desejada e uma fonte DC de alta tensão. Com o objetivo de obter uma maior precisão na proporção de entrada dos gases no reator, os fluxímetros foram calibrados e neles feitas as devidas correções.

A fixação das amostras foi feita em um porta-amostra de aço inoxidável, no qual foram fixadas cinco amostras para cada condição de tratamento, juntamente com um corpo de prova com um furo central usinado com o objetivo de ser usado como sonda para acomodação

de um termopar tipo K próximo da superfície. A extremidade do termopar ficou em torno de 0,2mm da superfície do corpo de prova.

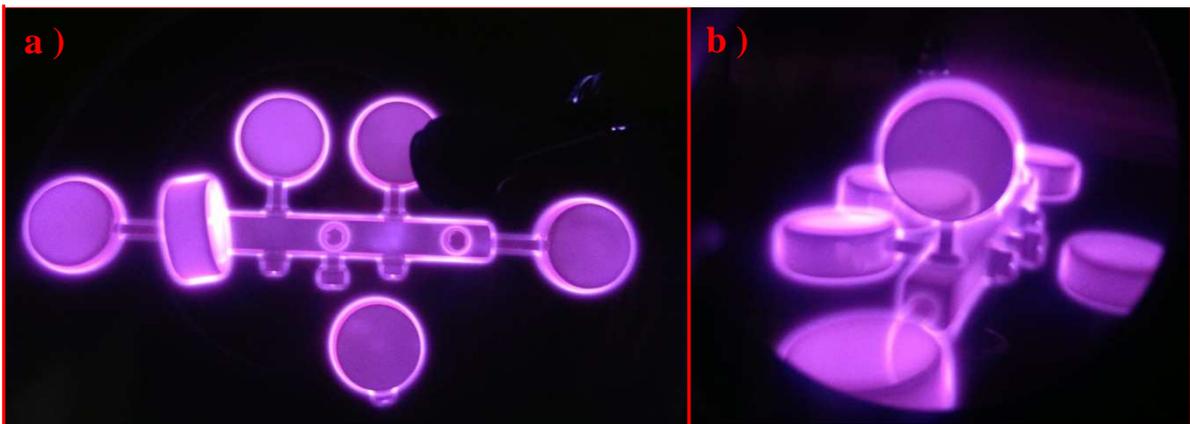
Dessa forma, foi possível determinar com precisão como a temperatura da superfície variava em função do tempo e, através de ajustes na tensão e corrente que estavam incidindo sobre a peça tratada, a temperatura pode ser controlada e mantida constante durante cada etapa da nitretação. A figura 13 mostra a vista superior e a lateral do interior da câmara do reator durante o tratamento de nitretação a plasma.

**Figura 12** Representação esquemática de um reator usado para o tratamento de nitretação a plasma.



FONTE: FRANCO, 2003, p.14

**Figura 13** Imagem das amostras durante o tratamento de nitretação a plasma. Em (a) é mostrado à vista superior, e em (b) a vista lateral.



FONTE: produção do próprio autor.

Após a fixação das amostras no porta amostra, o procedimento inicial de cada tratamento foi o de evacuar a câmara até uma pressão de  $10^{-2}$  Torr. Em seguida, uma mistura gasosa de hidrogênio e argônio (12 sscm de  $H_2$  para 56 sccm de Ar) foi introduzida e a pressão ajustada manualmente por válvulas até que se atingisse uma pressão absoluta de 5,0 Torr, que foi mantida constante durante todo o tratamento. O plasma então foi aberto através da liberação da tensão pela fonte e após as amostras atingirem  $300\text{ }^\circ\text{C}$  aguardava-se um período de 30 minutos, necessário para que os óxidos superficiais do aço inoxidável fossem removidos por um processo denominado *sputtering*.

O próximo passo foi o de evacuar a câmara novamente e então liberar a mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio na proporção de cada tratamento. As nitretações foram todas realizadas todas a uma mesma pressão de 5,0 Torr por um período de 4 horas e as amostras mantidas a uma temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante todo o tratamento, temperatura baixa o suficiente para diminuir a mobilidade do cromo e dificultar sua ligação com o nitrogênio e diminuir a formação de nitretos de cromo.

Após cada nitretação, os corpos de prova foram resfriados lentamente sob vácuo até a temperatura ambiente. A tabela 5 apresenta os parâmetros de nitretação utilizados nos tratamentos.

**Tabela 5** Parâmetros usados no tratamento de nitretação a plasma do aço ABNT 304.

Atmosfera de tratamento	Temperatura	Pressão absoluta	Tempo de tratamento
80% N <sub>2</sub> + 20% H <sub>2</sub>	400°C	5,0 Torr	4 horas
50% N <sub>2</sub> + 50% H <sub>2</sub>			
25% N <sub>2</sub> + 75% H <sub>2</sub>			
10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub>			

FONTE: produção do próprio autor.

### 3.3 PROCEDIMENTOS TOMADOS APÓS A NITRETAÇÃO

Após as nitretações nas quatro condições mostradas na tabela 5, o próximo passo foi a caracterização das amostras quanto à presença da austenita expandida e da precipitação de nitretos, a fim de determinar quais os melhores parâmetros a serem usados do ponto de vista da resistência mecânica sem prejudicar a resistência à corrosão e oxidação do material.

As amostras nitretadas foram devidamente identificadas de acordo com a respectiva condição de tratamento. Em seguida uma peça de cada tratamento passou por uma preparação metalográfica que envolveu os seguintes procedimentos: corte perpendicular à superfície tratada e embutimento da seção transversal; lixamento até lixas #600 e polimento em solução de alumina de granulação média de 1 µm.

Preparadas as amostras, foi possível medir a espessura da camada nitretada para cada condição de tratamento de superfície utilizada com auxílio de um microdurômetro, modelo HMV-2 SHIMADZU, do laboratório de caracterização de materiais da UDESC Joinville. O método utilizado seguiu a norma DIN 50.190, e consiste em realizar medidas de microdureza na seção transversal da amostra tratada partindo da superfície e indo em direção ao centro. A espessura da camada é a distância entre a primeira medida de dureza mais próxima da superfície e a medida que corresponda a 10% da dureza do núcleo.

Após o perfil de microdureza, a superfície polida das peças embutidas foram atacadas quimicamente com uma solução de *água régia* (500 mL de álcool etílico, 1 mL de ácido nítrico e 3 mL de ácido clorídrico) e a microestrutura pode ser observada via microscopia óptica. O microscópio óptico usado foi o modelo Olympus CX31 acoplado com uma câmera INFINITY 1, localizado no laboratório de caracterização de materiais da UDESC Joinville.

Paralelamente as atividades citadas anteriormente, outras amostras de cada condição de tratamento foram submetidas à difração de raios-x e foram feitas medições de microdureza ao longo da superfície, com uma carga de 0,025 mN. A difração de raios X foi realizada no equipamento pertencente ao departamento de Engenharia Mecânica da UDESC Joinville. Utilizando radiação cobre  $K_{\alpha}$  com comprimento de onda de 1,5402 Å, tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. O intervalo de varredura de  $2\theta$  variou entre 5 ° e 90 °.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

A figura 14 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica da camada nitretada para os quatro diferentes parâmetros de tratamento.

Pelas imagens, ficou claro que a condição com menor concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento foi a que gerou uma camada nitretada maior e mais homogênea. No caso da condição com 50% de nitrogênio (figura 14-b), houve a formação de uma camada nitretada pouco espessa e não homogênea, fato que pode ser atribuído a uma deficiência no processo de remoção superficial dos óxidos durante a primeira etapa da nitretação.

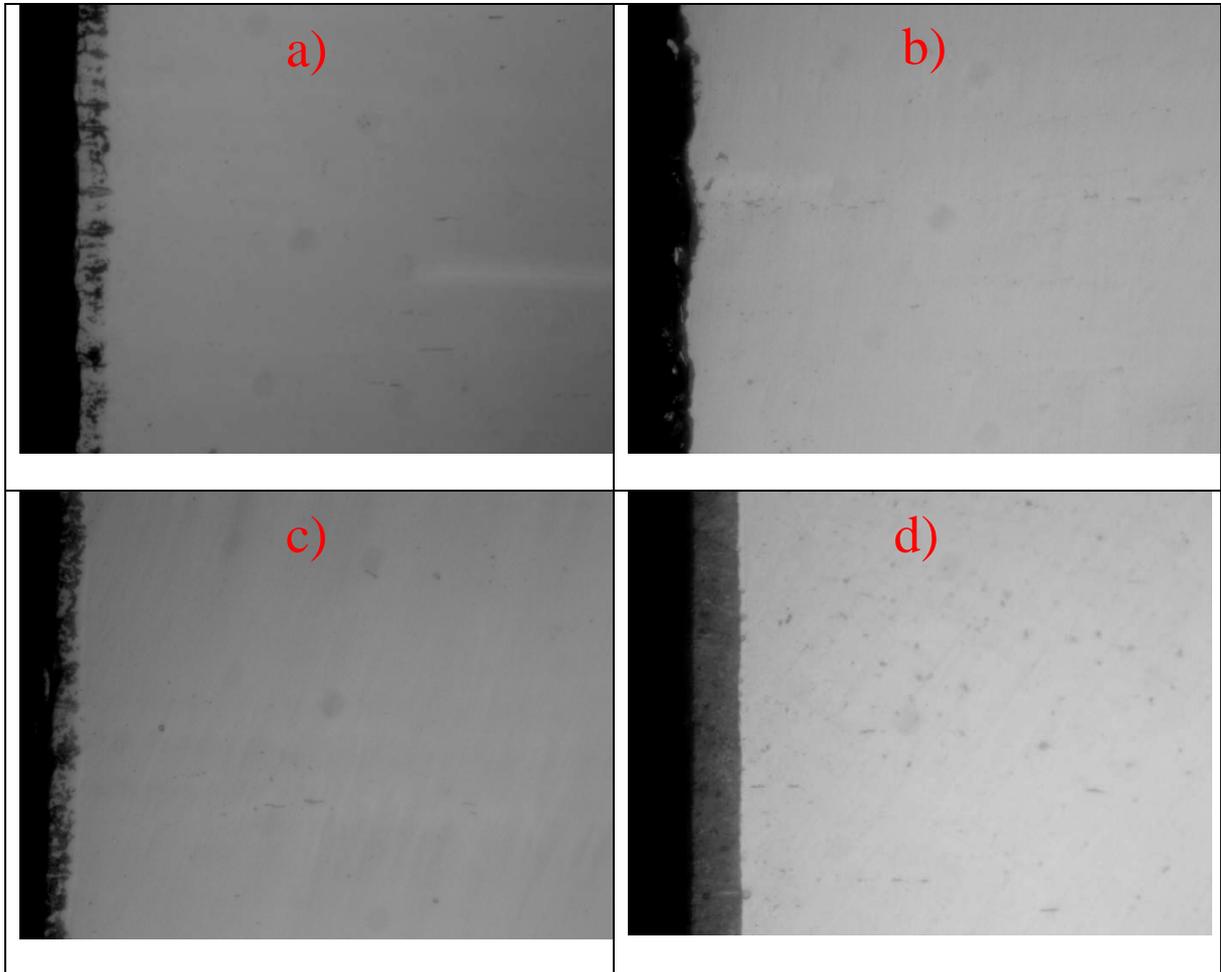
Como todas as imagens obtidas por microscopia óptica revelaram que a camada nitretada sofreu um ataque químico bem superior ao do núcleo do material, é possível concluir que houve a precipitação de nitretos e o conseqüente empobrecimento da estrutura do material para todas as condições de nitretação a plasma. Isso se deve ao fato de que, se somente estivesse formado austenita expandida, o ataque químico da camada seria bem mais difícil do que o do núcleo, algo que não aconteceu. Logo, acredita-se que houve a precipitação de nitretos para todas as condições, cujas fases podem ser identificadas pelas difrações de Raios-X.

Outro ponto importante observado nas imagens foi que para a condição com 25% de nitrogênio para 75% de hidrogênio (figura 14-c) não houve uniformidade na camada nitretada como nas condições com maior e menor quantidade de nitrogênio na atmosfera de tratamento (figuras 14-a e 14-d). Dessa forma, conclui-se que o processo de remoção superficial dos óxidos na primeira etapa do tratamento de superfície não foi eficiente para garantir total limpeza, e isso serviu como uma barreira para a introdução do nitrogênio por difusão pela superfície.

### 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os resultados de difração de raios-x para as amostras nas diferentes condições de nitretação são mostrados na figura 15.

**Figura 14** Micrografia das amostras de aço inoxidável ABNT 304 tratadas nas quatro condições de nitretação a plasma, com as seguintes atmosferas de tratamento: a) 80%N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>; b) 50%N<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>; c) 25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub>; d) 10%N<sub>2</sub>+90%H<sub>2</sub>. Aumento de 400X e ataque químico com água



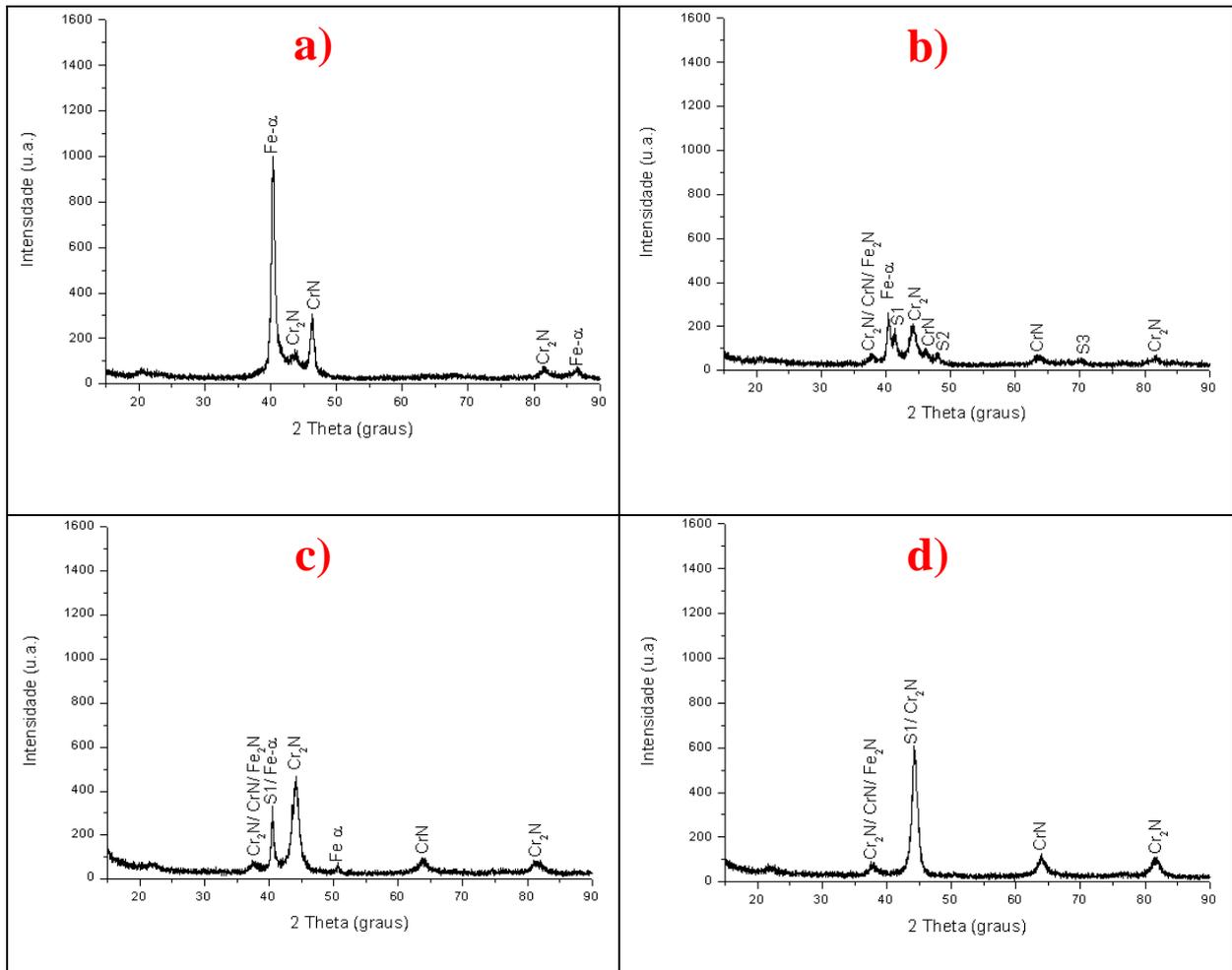
FONTE: Produção do próprio autor.

Pelos difratogramas obtidos, pode-se observar que para a condição com maior quantidade de nitrogênio na atmosfera de tratamento (80 % de N<sub>2</sub> para 25 % de H<sub>2</sub>), representado pela figura 15-a, a maior quantidade de nitrogênio na superfície durante o tratamento favoreceu a precipitação de nitretos na camada nitretada, ao ponto de empobrecer a austenita expandida e transformá-la em ferro- $\alpha$ . O pico referente à austenita expandida não pode ser observado nessa condição de tratamento.

Na segunda condição de tratamento, representada pela figura 15-b, a concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento diminuiu em comparação com a condição da figura 15-a em 30 %, e isso dificultou o empobrecimento da austenita expandida através da precipitação de nitretos. Dessa forma, o pico referente ao ferro- $\alpha$  diminuiu e o referente à austenita expandida (representada no gráfico por S1, S2, S3) passou a ser detectado. Entretanto, ainda

foi possível detectar a formação de nitretos de cromo o suficiente para continuar decompondo a austenita em ferro- $\alpha$ .

**Figura 15** Difração de raios-x das amostras de aço inoxidável ABNT 304 tratado nas quatro condições de nitretação a plasma, com as seguintes atmosferas de tratamento: a) 80%N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>; b) 50%N<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>; c) 25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub>; d) 10%N<sub>2</sub>+90%H<sub>2</sub>. As prováveis estruturas formadas são mostradas em cima de seus respectivos picos.



FONTE: produção do próprio autor.

Diminuindo ainda mais a concentração de nitrogênio na superfície para 25 %, condição representada pela figura 15-c, é possível observar que o pico referente ao ferro- $\alpha$  diminuiu consideravelmente ao ponto de tornar difícil sua distinção em relação ao pico referente a austenita expandida (S1). A presença de nitretos de cromo ainda pode ser observada para essa condição de tratamento o suficiente para empobrecer a matriz austenítica, e a presença do ferro- $\alpha$  foi confirmada pela presença do pico em torno de 50°.

Por fim, o difratograma da condição com a menor quantidade de nitrogênio na atmosfera de tratamento, representado pela figura 15-d, mostrou que não houve a formação da

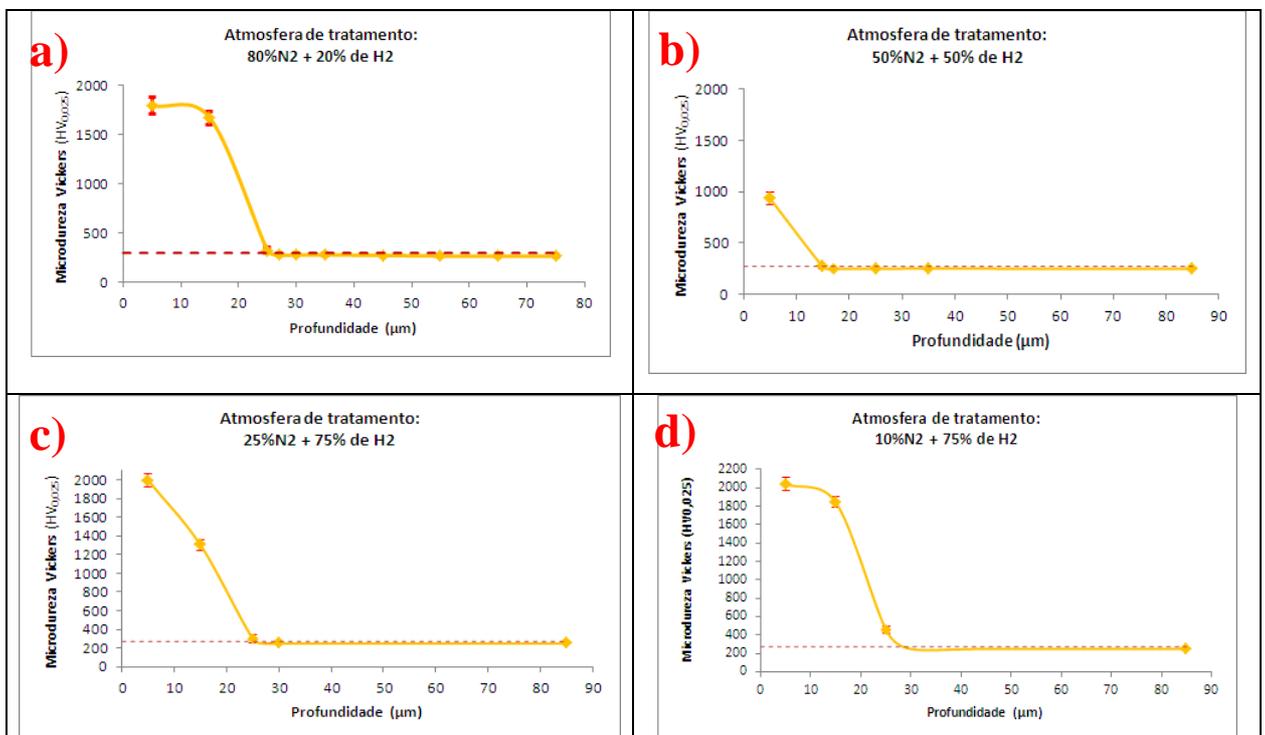
fase ferro- $\alpha$ , pois todos os picos referentes a essa estrutura não puderam ser detectados. Além disso, o pico referente à austenita expandida aumentou a ponto de se confundir com o do nitreto de cromo.

Portanto, a condição com 10% de nitrogênio diminuiu a precipitação de nitretos a ponto de evitar o empobrecimento da austenita expandida e favorecer o surgimento da fase ferro- $\alpha$ , mas nenhuma das condições foi suficiente para garantir a extinção da formação de nitretos, assim como revelaram as imagens obtidas por microscopia óptica.

#### 4.3 PERFIS DE MICRODUREZA VICKERS

A figura 16 mostra os perfis de microdureza Vickers obtidos para os quatro parâmetros de nitretação usados para estudo.

**Figura 16** Perfis de microdureza Vickers obtidos das amostras de aço inoxidável ABNT 304 tratado nas quatro condições de nitretação a plasma, com as seguintes atmosferas de tratamento: a) 80%N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>; b) 50%N<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>; c) 25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub>; d) 10%N<sub>2</sub>+90%H<sub>2</sub>. A linha pontilhada indica o valor referente à dureza do núcleo mais 10%.



FONTE: produção do próprio autor.

Pela análise da figura 16-a, com maior concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento, ficou claro um decréscimo na dureza a medida que foi se afastando da superfície

em direção ao núcleo. De acordo com a norma DIN 50.190, a espessura da camada nitretada pode ser estimada como sendo de 24,0  $\mu\text{m}$ .

Com relação à figura 16-b, complementando o que pode ser visualizado na microscopia óptica, a camada nitretada ficou muito pequena devido a uma possível falha no processo de remoção dos óxidos da superfície anterior ao tratamento de nitretação. Dessa forma, o perfil de dureza ficou fora do esperado, pois a primeira medida (realizada numa posição distante cerca de 5  $\mu\text{m}$  da superfície) já apresentou um valor baixo comparado com as demais condições de tratamento, e a medida seguinte já atingiu a dureza do núcleo. Devido a esse fato, estimar o tamanho da camada nitretada pelo perfil de dureza não é confiável pelo método previsto pela norma.

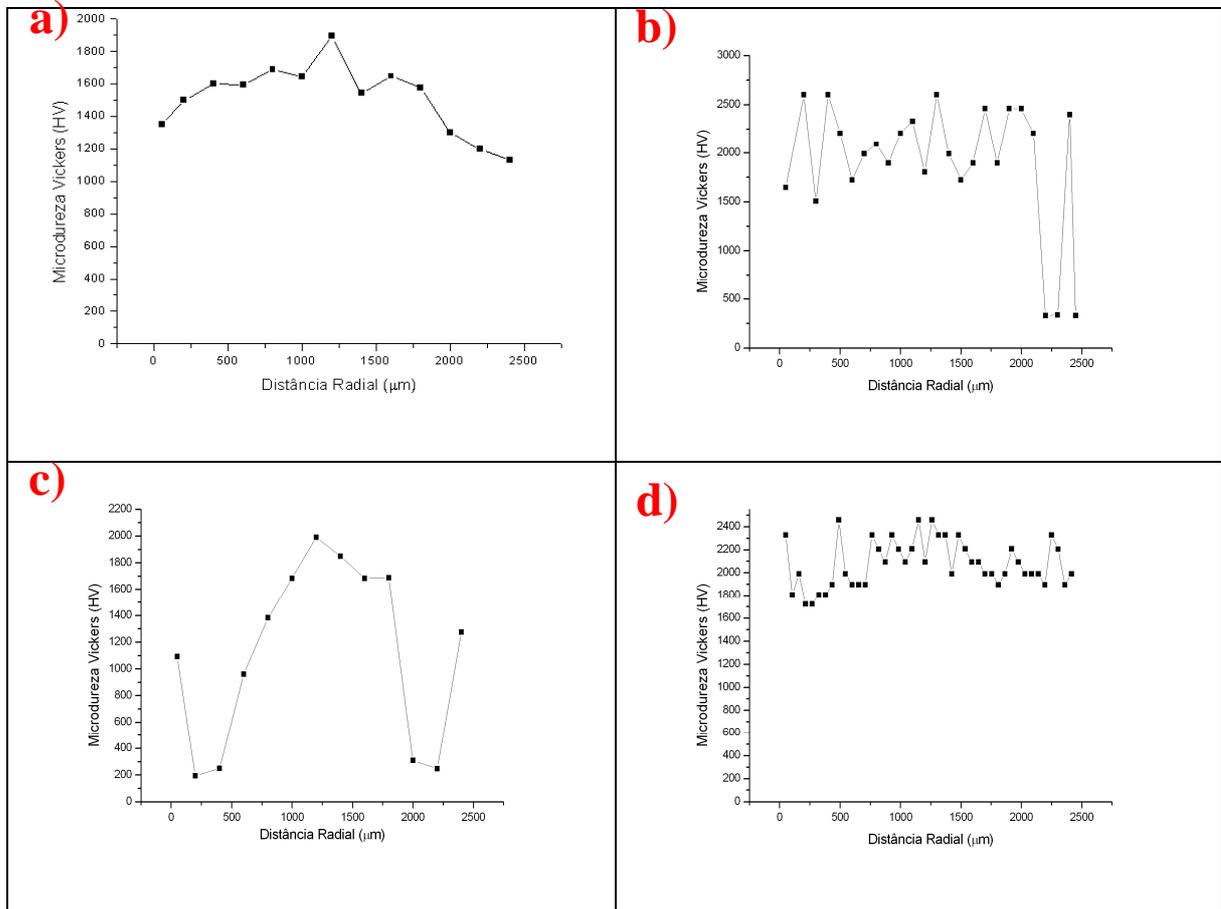
Na figura 16-c, condição com atmosfera de tratamento composta por 25 % de  $\text{N}_2$  e 75 % de  $\text{H}_2$ , a segunda medida foi confiável, pois ficou consideravelmente maior do que a dureza do núcleo. A espessura estimada da camada nitretada para essa condição de nitretação foi de 25,5  $\mu\text{m}$ .

Por fim, a figura 16-d, que foi a condição com menor concentração de nitrogênio na composição química do gás de alimentação na nitretação, mostrou que esta foi a condição que possibilitou o perfil de microdureza com o comportamento mais homogêneo. Isso porque a segunda medida de microdureza teve um valor muito perto da primeira mais próxima da superfície, e proporcionou uma variação menos abrupta de microdureza entre a superfície nitretada e o núcleo, aumentando assim a resistência ao impacto do material. A espessura da camada estimada foi de 28,5  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4 MEDIDAS DE DUREZA NA SUPERFÍCIE

Com o objetivo de verificar se a camada nitretada formou de forma homogênea por toda a superfície da amostra, medições de microdureza nas superfícies foram realizadas nas quatro diferentes condições de nitretação. A figura 17 mostra a variação da microdureza da superfície das amostras analisadas.

**Figura 17** Medidas de microdureza Vickers ao longo da direção radial para as quatro condições diferentes de tratamento: a) 80%N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>; b) 50%N<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>; c) 25%N<sub>2</sub>+75%H<sub>2</sub>; d) 10%N<sub>2</sub>+90%H<sub>2</sub>.



FONTE: produção do próprio autor.

Pela figura 17-a, é possível observar que, para a condição com maior concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento, a camada nitretada variou ao longo da superfície da amostra. Nas partes extremas houve uma queda na dureza quando comparada com a superfície mais próxima do centro da amostra. Entretanto, a queda de dureza próxima das bordas não foi brusca o suficiente para provocar grandes variações na camada nitretada.

Para a condição da figura 17-b e 17-c, conforme detectado na microscopia óptica, as variações na espessura da camada nitretada ocasionaram diferenças na dureza superficial ao longo das amostras tratadas. Em alguns pontos a camada nitretada ficou tão fina que a dureza chegou muito próxima do núcleo, já que a penetração da indentação do microdurômetro foi o suficiente para passar pela camada nitretada e atingir o núcleo do material tratado.

Para a condição com menor quantidade de nitrogênio na atmosfera de tratamento, do aspecto quantitativo a dureza atingiu valores bem superiores do que a das demais condições

de nitretação, mas do aspecto qualitativo ainda houve variação na dureza da camada nitretada, apesar da dureza ter se mantido maior do que 1600 HV em toda a superfície da amostra.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a realização desse estudo, verificou-se que a nitretação a plasma é um importante método para garantir ao aço inoxidável boa resistência mecânica sem deixar de lado sua resistência à corrosão e oxidação. Ficou clara a importância de se determinar quais parâmetros de nitretação a plasma devem ser usados de maneira a garantir que ocorra a formação da austenita expandida sem que haja a precipitação de nitretos de cromo e o consequente empobrecimento da matriz.

Nesse ponto, a nitretação a plasma mostrou eficácia em alterar a microestrutura do material de diferentes maneiras variando-se as condições do processo.

Para a primeira condição de nitretação, com 80 % de  $N_2$  para 20 % de  $H_2$ , como mostrou a microscopia óptica e o difratograma de Raios-X, houve a precipitação de nitretos de cromo e nitrogênio, ocasionando a formação da fase ferro- $\alpha$ . O perfil de dureza mostrou que houve a formação de uma camada com redução gradual da dureza da superfície até o núcleo, e as medidas de dureza na superfície mostraram que próximo das bordas houve uma variação na espessura da camada nitretada, com consequente redução da dureza nesses pontos. A não uniformidade da camada pode ser explicada pelo processo de limpeza, que não garantiu a total remoção dos óxidos presentes na superfície ao longo de todo o material antes da nitretação começar, e dificultou a difusão do nitrogênio para o interior da amostra.

Problema semelhante apresentaram as amostras tratadas na segunda condição de tratamento, com a atmosfera de nitretação composta por 50 % de  $N_2$  para 50 % de  $H_2$ . Como a microscopia óptica e as medidas de dureza mostraram, a camada nitretada ficou bem menor do que para as demais condições, consequência da falha do processo de remoção de óxidos por sputtering antes da nitretação. Para tal condição, como mostrou a análise difração de raios-x, a presença do ferro- $\alpha$  diminuiu e o pico referente a austenita expandida apareceu, além do fato de que a presença de nitreto de cromo ainda pode ser detectada.

Com relação às amostras nitretadas na condição de 25 % de  $N_2$  para 75 % de  $H_2$ , as imagens obtidas por difração de raios-x mostraram que o pico referente ao ferro- $\alpha$  praticamente desapareceu, e o pico referente à austenita expandida tomou forma. Porém, para essa condição ainda houve a precipitação de nitretos de cromo. A camada nitretada em geral ficou maior do que as condições anteriores, mais não houve homogeneidade de sua espessura por toda a amostra.

Por fim, para as amostras tratadas com a menor concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento ficou claro que se obtiveram as melhores características do ponto de

vista de desempenho do processo de nitretação. A camada nitretada obtida foi a maior e mais homogênea de todas as outras condições de tratamento. A dureza superficial foi a que teve a maior média ao longo de toda a peça, além de que o perfil de microdureza mostrou que a variação da dureza entre a superfície e o núcleo ocorreu de forma mais suave para esse parâmetro de nitretação. Logo, a resistência mecânica do material foi de fato melhorada, e a difração de raios-x mostrou que para essa condição ainda houve a precipitação de nitretos de cromo, mais em uma taxa menor do que nas outras condições, já que não foi detectado o pico referente ao ferro- $\alpha$ .

Para trabalhos futuros, fica a sugestão de aperfeiçoar o processo de remoção superficial dos óxidos presentes no material antes da nitretação, com o objetivo de obter camadas nitretadas mais homogêneas. Uma sugestão seria aumentar o tempo e a temperatura desse processo.

Como para todas as condições de tratamento foi possível detectar a presença de nitretos de cromo, seria interessante em trabalhos futuros alterar outros parâmetros como tempo e temperatura de tratamento com o objetivo de verificar como eles influenciam na precipitação de nitretos de cromo e formação da austenita expandida na nitretação do aço inoxidável. Dessa forma, seria possível combinar os resultados obtidos para se chegar a uma condição ideal de tratamento que possa ser usada em tratamentos que garantam o desempenho do ferramental de aço inoxidável quando em uso, garantindo as propriedades finais requeridas, que são resistência a corrosão e oxidação alinhadas com uma boa resistência mecânica.

## 6 CONCLUSÕES

Baseado nos dados obtidos pode-se concluir que:

- A nitretação a plasma mostrou-se como um tratamento eficiente para aumentar a dureza superficial e a resistência mecânica do aço inoxidável ABNT 304;
- A alteração da composição da atmosfera de tratamento alterou significativamente a microestrutura do aço inoxidável após a nitretação a plasma;
- Para todas as condições de nitretação usadas houve a precipitação de nitretos de cromo, mas para a condição com menor concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento não foi possível detectar a presença de Fe- $\alpha$ , mostrando que a precipitação de nitretos foi menor para essa condição;
- A austenita expandida não foi detectada para a condição com maior concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento, mas para as demais condições foi possível detectá-la;
- O processo de remoção de óxidos na superfície por sputtering não se mostrou eficiente para todos os tratamentos, especialmente para a segunda condição de tratamento (50 % de nitrogênio para 50 % de hidrogênio);
- Para as amostras tratadas com a menor concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento ficou claro que se obtiveram as melhores características do ponto de vista de desempenho do processo de nitretação;
- Para trabalhos futuros, fica a sugestão de alterar outros parâmetros de nitretação, bem como de aumentar o tempo de limpeza de remoção de óxidos por sputtering.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] FERNANDES, F. A. P.; PEREIRA, R. G.; CASTELETTI, L. C.; GALLEGU, **J. Análise cristalográfica da austenita expandida em aços inoxidáveis**. In: Congresso ABM, 66. , São Paulo. São Paulo: Escola de engenharia de São Carlos.
- [2] SILVA, Pedro Netto da. **Aços Inoxidáveis**. 2010. 45 f. Artigo Científico (Mestre) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos Dos Goytacazes, 2010.
- [3] TEBECHERANI, Ciro de Toledo de. **Aços Inoxidáveis**. 2010.
- [4] FERNANDES, Frederico Augusto Pires. **Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31606, S31254 e S41425**. 2012. 135 f. Tese De Doutorado (Doutor) - Curso de Química, Universidade De São Paulo, São Carlos, 2012.
- [5] **NITRETAÇÃO a plasma: introdução**. Disponível em: <[http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/introducao\\_a\\_nitretacao.htm](http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/introducao_a_nitretacao.htm)>. Acesso em: 30 jun. 2013.
- [6] REIS, R. F. Dos; BORGES, P. C.. Nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5823-1: influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, Curitiba, v. 13, n. 2, p.304-315, 19 mar. 2008.
- [7] SOUZA, R. S. de et al. NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316: UNIFORMIDADE DA CAMADA NITRETADA. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo.**, Mossoró, RN, Brasil, v. 16, n. 1, p.31-35, 16 maio 2007.
- [8] PINEDO, Carlos Eduardo. **TRATAMENTO TÉRMICO E DE NITRETAÇÃO SOB PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420**. 2011. 5 f. Artigo Científico (Doutor) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2011.
- [9] GERALDO FRANCISCO GOMES, 14, 2000, São Pedro. **ESTUDO DA FORMAÇÃO DE AUSTENITA EXPANDIDA EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE ÍONS DE NITROGÊNIO IMPLANTADOS NAS SUPERFÍCIES DE AÇO**

**INOX 304.**Lorena: Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais, 2000. 9 p.

[10] CAETANO, R. R.; FRANCO JUNIOR, A. R.; PINEDO, C. E.. **CARACTERÍSTICAS DE FORMAÇÃO DA AUSTENITA EXPANDIDA NA NITRETAÇÃO POR PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316 GRAU ASTM F138.** 2002. 6 f. Artigo Científico (Doutores) - Departamento de Núcleo de Pesquisas Tecnológicas, Universidade De Mogi Das Cruzes, São Paulo, 2002.

[12] Franco, Jr., A. R. **Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI H13 e AISI D2.** Tese de doutorado, 178p, Escola Politécnica, São Paulo, SP, 2003.

[13] CALLISTER, William D.; *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.* Rio de janeiro: LTC, 2008; 7<sup>a</sup> edição; 705 p.

[14] Franco, Jr., A.R. **Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI H13 e AISI D2.** Tese de doutorado, 178p. Escola politécnica, São Paulo, SP, 2003.