

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

NITRETAÇÃO A PLASMA EM AÇO INOXIDÁVEL 17-4 PH

Ricardo Reppold Marinho

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

NITRETAÇÃO A PLASMA EM AÇO INOXIDÁVEL 17-4 PH

RICARDO REPPOLD MARINHO
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2003

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker, UFRGS

Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco, UFU

Prof. Dr. Alexandre Meireles Pope, PETROBRAS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação	3
2.1.1 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação Semi – Austeníticos	6
2.1.2 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação Austeníticos	7
2.1.3 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação Martensíticos.....	8
2.1.4 Aço Inoxidável Endurecível por Precipitação 17 - 4 PH.....	9
2.1.5 Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação	12
2.2 Nitretação a Plasma	14
2.2.1 Introdução	14
2.2.2 Diagrama de Equilíbrio Fe - N	15
2.2.3 Estrutura e Formação da Camada Nitretada	16
2.2.4 Processo	18
2.2.5 Controle do Processo de Nitretação a Plasma	19
2.2.6 Mecanismos Iônicos da Nitretação	20
2.2.7 Efeito da Adição de Hidrogênio e Argônio na Nitretação.....	21
2.2.8 Vantagens e Desvantagens da Nitretação Iônica	22
2.2.9 Aplicações.....	23
2.3 Desgaste	24

2.3.1	Desgaste abrasivo	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Material	30
3.2	Nitreção a Plasma	30
3.3	Caracterização do Material	34
3.3.1	Análise Microestrutural	34
3.3.2	Ensaio de Dureza e microdureza	34
3.3.3	Profundidade de Nitreção	35
3.3.4	Análise de Difração de Raios-X	35
3.3.5	Análise de Espectroscopia Óptica em Descarga Incandescente (GDOS)	35
3.3.6	Ensaio de Polarização Anódica	35
3.3.7	Ensaio de Desgaste	36
4	RESULTADOS	40
4.1	Análise Microestrutural	40
4.2	Ensaio de Dureza e Microdureza	44
4.2.1	Dureza de Núcleo	44
4.2.2	Perfis de Microdureza	46
4.3	Profundidade de Nitreção	47
4.4	Análise de Difração de Raios-X	48
4.5	Análise de Espectroscopia óptica em descarga incandescente (GDOS)	49
4.6	Ensaio de Polarização Anódica	52
4.7	Ensaio de Desgaste	53
4.7.1	Teste de Resistência ao Desgaste Abrasivo	53
4.7.2	Ensaio de Microesclerômetria Retilínea	60
5	DISCUSSÃO	64

5.1	Análise Microestrutural	64
5.2	Ensaio de Dureza e Microdureza	64
5.2.1	Dureza de Núcleo	64
5.2.2	Perfis de Microdureza	65
5.3	Profundidade de Nitretação.....	66
5.4	Análise de Difração de Raios-X.....	66
5.5	Análise de Espectroscopia Óptica em Descarga Incandescente (GDOS)	67
5.6	Ensaio de Polarização Anódica	67
5.7	Ensaio de Desgaste	68
6	CONCLUSÕES.....	71
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de fases Ferro – Nitrogênio.	16
Figura 2.2	Curva tensão X corrente em uma descarga elétrica ^[2]	21
Figura 2.3	Desgaste abrasivo em função da razão entre a dureza do abrasivo e a dureza do material testado ^[30]	25
Figura 2.4	Desenho esquemático dos tipos de desgaste abrasivos ^[30]	26
Figura 2.5	Interações físicas entre as partículas abrasivas e a superfície dos materiais ^[30]	27
Figura 2.6	Razão entre microcorte e microsulcamento em função da razão entre o ângulo de ataque e o ângulo de ataque crítico ^[30]	28
Figura 3.1	Desenho esquemático do equipamento de nitretação a plasma.	31
Figura 3.2	Equipamento de nitretação utilizado para o tratamento das amostras.	32
Figura 3.3	Desenho esquemático do equipamento de desgaste abrasivo com movimento alternado ^[37]	36
Figura 3.4	Equipamento utilizado para avaliar a resistência ao desgaste abrasivo das amostras.	37
Figura 3.5	Desenho esquemático do equipamento de microesclerometria retilínea. ...	38
Figura 3.6	Equipamento de microesclerometria retilínea instalado no LTM na UFU.	39
Figura 4.1	Amostra 1-S. Microestrutura composta de martensita não revenida. Ataque químico: reagente Marble	40
Figura 4.2	Amostra 2-SE550. Microestrutura composta de martensita revenida. Ataque químico: reagente Marble	40
Figura 4.3	Camada nitretada referente à amostra 5 envelhecida a 550°C e nitretada a 400°C. Ataque químico: Marble.	41
Figura 4.4	Camada nitretada referente à amostra 5 envelhecida a 550°C e nitretada a 400°C. MEV, ataque químico: Marble.	41
Figura 4.5	Camada nitretada referente à amostra 6 envelhecida a 550°C e nitretada a 450°C. A seta indica a presença de fases escuras na superfície da camada nitretada. Ataque químico: Marble.	42

Figura 4.6	Camada nitretada referente à amostra 6 envelhecida a 550°C e nitretada a 450°C. MEV, ataque químico: Marble.	42
Figura 4.7	Camada nitretada referente à amostra 3 envelhecida e nitretada a 480°C. A seta indica a presença de fases escuras na superfície da camada nitretada. Ataque químico: Marble.....	43
Figura 4.8	Camada nitretada referente à amostra 3 envelhecida e nitretada a 480°C. MEV, ataque químico: Marble.	43
Figura 4.9	Camada nitretada referente à amostra 4 envelhecida e nitretada a 550°C. Ataque químico: Marble.	44
Figura 4.10	Camada nitretada referente à amostra 4 envelhecida e nitretada a 550°C. A seta indica a presença de camada branca. MEV, ataque químico: Marble.	44
Figura 4.11	Dureza de núcleo em função da temperatura de nitretação.	45
Figura 4.12	Fotomicrografia mostrando as indentações para levantamento do perfil de microdureza Vickers com carga de 50 gf em uma amostra nitretada.	46
Figura 4.13	Perfis de microdureza HV _{0,05} das amostras nitretadas.	47
Figura 4.14	Espessura da camada em função da temperatura de nitretação.	48
Figura 4.15	Difractogramas de raios-X para as amostras estudadas, onde $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$	49
Figura 4.16	Perfil de composição química da amostra não nitretada.	49
Figura 4.17	Perfil de composição química da amostra envelhecida e nitretada a 480°C.....	50
Figura 4.18	Perfil de composição química da amostra envelhecida e nitretada a 550°C.....	50
Figura 4.19	Perfil de composição química da amostra envelhecida a 550°C e nitretada a 400°C.....	51
Figura 4.20	Perfil de composição química da amostra envelhecida a 550°C e nitretada a 450°C.....	51
Figura 4.21	Curvas de polarização anódica em meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com pH 6.....	52
Figura 4.22	Curvas de polarização anódica em meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com pH 6.....	52
Figura 4.23	Perda de massa em função do número de ciclos.....	53
Figura 4.24	Resistência ao desgaste em função do número de ciclos para as amostras nitretadas a 400 e 450°C e não nitretada.	54

Figura 4.25	Resistência ao desgaste em função do número de ciclos para as amostras nitretadas a 480 e 550°C e não nitretada.	54
Figura 4.26	Relação entre a profundidade do desgaste e o número de ciclos.....	55
Figura 4.27	Resistência ao desgaste na camada nitretada em função do número de ciclos ensaiados.....	56
Figura 4.28	Relação entre Microdureza, variação de perda de massa e profundidade para a amostra 3 – SN480.....	56
Figura 4.29	Relação entre Microdureza, variação de perda de massa e profundidade para a amostra 4 – SN550.....	57
Figura 4.30	Relação entre Microdureza, variação de perda de massa e profundidade para a amostra 5 – SE550N400.	57
Figura 4.31	Relação entre Microdureza, variação de perda de massa e profundidade para a amostra 6 – SE550N450.	58
Figura 4.32	Superfície da amostra 3-SN480 após o ensaio de desgaste abrasivo. (a) alumina (b) Flint.....	58
Figura 4.33	Superfície da amostra 4-SN550 após o ensaio de desgaste abrasivo. (a) alumina (b) Flint.....	59
Figura 4.34	Superfície da amostra 5-SE550N400 após o ensaio de desgaste abrasivo. (a) alumina (b) Flint.....	59
Figura 4.35	Superfície da amostra 6-SE550N450 após o ensaio de desgaste abrasivo. (a) alumina (b) Flint.....	60
Figura 4.36	Superfície da amostra não nitretada após o ensaio de desgaste abrasivo. (a) alumina (b) Flint.....	60
Figura 4.37	Dureza ao risco em função das condições de tratamento e da carga aplicada.....	61
Figura 4.38	Amostra 3-SN480. Superfície após a nitretação (a) e após o ensaio de microesclerometria retilínea (b).....	61
Figura 4.39	Amostra 4-SN550. Superfície após a nitretação (a) e após o ensaio de microesclerometria retilínea (b).....	62
Figura 4.40	Amostra 5-SE550N400. Superfície após a nitretação (a) e após o ensaio de microesclerometria retilínea (b).....	62
Figura 4.41	Amostra 6-SE550N450. Superfície após a nitretação (a) e após o ensaio de microesclerometria retilínea (b).....	63

Figura 4.42 Superfície da amostra não nitretada (a) e após o ensaio de microesclerometria
retilínea (b)..... 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição química dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (% em peso) ^[4]	4
Tabela 2.2	Tratamentos térmicos típicos para os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação ^[4]	4
Tabela 2.3	Composição química da liga 17-4PH (% em peso) ^[5]	10
Tabela 2.4	Tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento para o aço 17-4PH ^[5]	10
Tabela 2.5	Propriedades mecânicas requeridas para a liga 17-4PH na temperatura ambiente ^[5]	11
Tabela 3.1	Composição química do aço 17-4PH realizada via espectroscopia de emissão óptica (% em peso).	30
Tabela 3.2	Condições utilizadas durante a nitretação a plasma.	32
Tabela 3.3	Controle dos parâmetros do processo de nitretação.	33
Tabela 4.1	Dureza de núcleo das amostras nitretadas e não nitretadas.	45
Tabela 4.2	Profundidade das camadas nitretadas em μm	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Mi	temperatura inicial de transformação martensítica
Mf	temperatura final de transformação martensítica
HRC	dureza Rockwell C
d	ferrita delta
g'	nitreto de ferro (Fe ₄ N)
e	nitreto de ferro (Fe ₂₋₃ N)
z	nitreto de ferro (Fe ₂ N)
CC	corrente contínua
t	fator de trabalho
T	período da onda quadrada
ac	ângulo crítico de ataque
K	termopar tipo chromel-alumel
MO	microscópio óptico
MEV	microscópio eletrônico de varredura
HV	dureza Vickers
WR	resistência ao desgaste
N	número de ciclos
m1	massa da amostras antes do ensaio
m2	massa da amostras depois do ensaio
Hs	dureza ao risco
Fn	força normal
L	largura do risco
K1	constante relativa à geometria do penetrador
Fe-g	austenita

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo otimizar os parâmetros de nitretação a plasma para a formação de camadas nitretadas com propriedades tribológicas adequadas para a utilização em ponteiros de conexão utilizadas em “risers” de completação de poços de petróleo.

Para atingir este objetivo, amostras de aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4 PH foram nitretadas a plasma em um reator com mistura gasosa de 76%N₂ e 24%H₂ durante 4 horas. As temperaturas utilizadas no processo foram 400, 450, 480 e 550°C.

As camadas nitretadas produzidas foram avaliadas quanto à morfologia, espessura, composição, dureza, resistência à corrosão e resistência ao desgaste.

Os resultados demonstraram que as condições de nitretação utilizadas foram eficientes no endurecimento superficial das amostras. A utilização de temperatura elevada (550°C) não é adequada para a nitretação de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação 17-4 PH. A amostra nitretada a 450°C apresentou a melhor combinação de propriedades para aplicação nas ponteiros de “risers” de completação.

ABSTRACT

The purpose of this work is to optimize plasma nitriding parameters to form nitrided layers with adequate tribological properties for using in riser stub connections in completion petroleum wells.

To reach this objective, 17-4PH stainless steel samples were plasma nitrided in a reactor with a mixture containing 76% of nitrogen and 24% of hydrogen during 4 hours. The temperatures utilized in the process were 400, 450, 480 and 550°C.

The nitrided layers produced were evaluated by morphology, thickness, composition, hardness, corrosion resistance and wear resistance.

The results have demonstrated that the nitriding conditions used were able to efficiently surface harden the samples tested. The use of a high nitriding temperature (550°C) has shown to be adequate for precipitation hardening stainless steel (17-4 PH type). The samples nitrided at 450°C presented an optimum combination of properties for a potential application on completion risers stubs.

1 INTRODUÇÃO

O desempenho insatisfatório de um componente está associado, normalmente, a falhas que ocorrem na superfície do material ou a partir desta. No caso das ponteiras de conexão de “risers” de complementação de poços de petróleo, a resistência ao desgaste e a resistência à corrosão são indispensáveis.

A deterioração destas ponteiras por desgaste, pela ação de riscamento por partículas abrasivas, tem sido um sério problema da indústria “offshore”. Associado ao riscamento, a corrosão é um outro mecanismo de degradação das ponteiras que pode contribuir para a falta de vedação entre a ponteira e seu respectivo alojamento, impactando enormemente nos custos de descida de “risers” de complementação.

Os “risers” de complementação são tubos rígidos onde escoam fluidos que servem para a limpeza e preparação dos poços para a produção de petróleo. A conexão dos “risers” de complementação é realizada através do mecanismo caixa/pino. Estes “risers” têm funções estruturais, sustentando dois “risers” internos que transportam os fluidos de complementação. A conexão dos “risers” internos é realizada por ponteiras fabricadas em aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4 PH ou pelo aço ABNT 4130 revestido com níquel químico. A falha no revestimento pode causar sérios danos ao substrato, visto que este é anódico em relação ao depósito de níquel químico.

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação, como o aço 17-4 PH, por combinarem propriedades como elevada resistência mecânica e alta resistência à corrosão tornam-se materiais bastante atrativos para estas aplicações. Apesar disto, a ação de partículas abrasivas e problemas de operação podem causar a degradação das ponteiras, justificando a utilização de técnicas de endurecimento superficial, como a nitretação.

Os processos convencionais de nitretação são realizados em banhos de sais ou atmosferas gasosas (amônia). Entretanto, as temperaturas empregadas nestes tratamentos são muito elevadas não sendo indicadas para aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação, pois excedem a temperatura de envelhecimento normalmente utilizada para

estes materiais e também comprometem a resistência à corrosão. A nitretação a plasma apresenta algumas vantagens como a qualidade, reprodutibilidade do processo, mas principalmente as baixas temperaturas de tratamento e a possibilidade de remoção durante o processo da camada estável de óxido de cromo facilitando a difusão do nitrogênio.

No presente estudo, amostras de aço inoxidável 17-4 PH foram nitretadas em atmosfera contendo 76 % de nitrogênio e 24% de hidrogênio durante 4 horas em diferentes temperaturas com o objetivo de formar camadas nitretadas com propriedades adequadas para utilização nas ponteiras. A possibilidade de realizar o tratamento de envelhecimento simultaneamente com a nitretação para diminuir custos e tempos de manufatura, também foi avaliada.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação, nitretação a plasma e desgaste abrasivo. Os procedimentos experimentais estão descritos no capítulo 3. Os capítulos 4, 5 e 6 apresentam os resultados, discussões e conclusões, respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (PH – Precipitation Hardenable) são caracterizados pela alta resistência obtida pelo endurecimento por precipitação de compostos intermetálicos em uma matriz austenítica ou martensítica de baixo carbono. Os elementos de liga utilizados para a formação destes compostos são o cobre, alumínio, titânio, nióbio e molibdênio ^[1].

Estes aços foram desenvolvidos devido à limitada resistência mecânica alcançada pelos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos através do endurecimento por solução sólida ou encruamento, e a limitada ductilidade e tenacidade dos aços inoxidáveis martensíticos ^[2].

A alta resistência é alcançada com um tratamento térmico relativamente simples, sem que ocorra a perda de ductilidade e resistência à corrosão quando comparado com aços de níveis de resistência semelhantes. Isto é possível pelo uso de um ou ambos os mecanismos de endurecimento: formação da martensita e endurecimento por precipitação. Três classes de aços inoxidáveis PH tem sido desenvolvidas: semi-austenítica, austenítica e martensítica ^[3]. A Tabela 2.1 mostra a composição química e a Tabela 2.2 apresenta os tratamentos térmicos típicos para os principais aços desta classe.

Tabela 2.1 Composição química dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (% em peso) ^[4].

Ligas	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	2,5-4,5Cu;0,15-0,45Nb
17-4PH	0,07	1,00	1,00	15,0-17,5	3,0-5,0	---	0,04	0,03	3,0-5,0Cu;0,15-0,45Nb
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;8x%Cmin.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;0,1-0,5Nb
Semi-austeníticos									
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	13,5-16,0	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 2.2 Tratamentos térmicos típicos para os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação ^[4].

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

Na metalurgia o mecanismo de endurecimento por precipitação é mais familiar para ligas de alumínio, envolvendo a formação de partículas de segunda fase a partir de uma solução sólida supersaturada induzindo deformação e, por consequência, distorcendo a rede cristalina do metal ^[3].

A máxima resistência ocorre antes que partículas distintas sejam formadas, estágio conhecido como pré-precipitação. Durante este período, os átomos das fases precipitadas tendem a acumular-se de forma contínua e coerente com a matriz. A máxima deformação e conseqüentemente máxima resistência ocorrem durante esta etapa. Conforme os precipitados crescem, eles alcançam um tamanho crítico e formam uma interface entre as duas fases. Esta perda de coerência reduz a deformação na rede, diminuindo a resistência e produzindo um fenômeno conhecido com superenvelhecimento ^[3].

Como a maioria dos processos metalúrgicos, o endurecimento por precipitação é dependente do tempo e da temperatura. Altas temperaturas produzem uma resistência máxima mais rapidamente do que baixas temperaturas, entretanto adquirem um nível de resistência final mais baixo ^[3].

Os aços inoxidáveis PH geralmente possuem boa ductilidade e tenacidade com moderada à boa resistência à corrosão. A melhor combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão são alcançadas com ligas martensíticas devido aos altos teores de cromo, níquel e molibdênio, bem como o reduzido teor de carbono. O baixo teor de carbono propicia boa tenacidade e ductilidade reduzindo, entretanto, a resistência ao desgaste nessas ligas ^[1].

O aço inoxidável endurecível por precipitação mais conhecido é o 17-4 PH. Como todo aço PH, contém cromo e níquel e o envelhecimento é obtido pela adição de cobre. O nióbio é utilizado para estabilizar o carbono. Em outras ligas, o envelhecimento é adquirido com a adição de outros elementos de liga como titânio, alumínio ou nióbio. O molibdênio também pode ser adicionado para melhorar as propriedades mecânicas ou a resistência à corrosão. O carbono é normalmente restrito, exceto nas ligas semi-austeníticas que requerem este elemento para promover a transformação de fase ^[1].

Para as ligas semi-austeníticas e martensíticas, a resistência máxima é obtida pelo envelhecimento na faixa de 455 a 510°C. Temperaturas muito elevadas aumentam a tenacidade e a ductilidade porém reduzem o nível máximo de resistência ^[1].

Os aços inoxidáveis PH possuem tensão de escoamento variando de 515 a 1415 MPa, limite de resistência à tração de 860 a 1520 MPa e alongamento de 1 a 25%. Devido a sua alta resistência e menor custo, a maioria das aplicações para os aços inoxidáveis PH encontram-se na indústria aeroespacial e em outras indústrias de alta tecnologia ^[1].

Geralmente os aços inoxidáveis PH resistem melhor do que os aços inoxidáveis martensíticos da série 400 ao ataque em meios corrosivos. Na maioria dos meios sua resistência à corrosão aproxima-se do aço inoxidável austenítico AISI 304 ^[4].

Algumas ligas novas com alto teor de níquel e baixo teor de carbono são extremamente resistentes à corrosão sob tensão, quase que imunes a este fenômeno. Mesmo nas ligas mais convencionais, a corrosão sob tensão não tem sido um problema significativo quando temperaturas de envelhecimento mais elevadas são utilizadas em aplicações mesmo envolvendo exposição a íons cloreto ^[4].

A combinação de propriedades é o aspecto chave em relação ao uso dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação. Existem aços mais resistentes, com maior resistência à corrosão e de mais fácil fabricação. Entretanto, poucos materiais combinam todos estes aspectos como os aços inoxidáveis PH. Em muitas aplicações, eles têm substituído os aços de alta liga, pois oferecem vantagens não encontradas em nenhum destes tipos de materiais ^[4].

2.1.1 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação Semi – Austeníticos

Os aços endurecíveis por precipitação semi-austeníticos tem sua composição balanceada de forma que sua temperatura inicial de transformação martensítica (M_i) esteja abaixo da temperatura ambiente. Deste modo, sua microestrutura é austenítica com 5 a 20% de ferrita quando resfriados ao ar a partir da temperatura de solubilização. Alta ductilidade e facilidade de conformação são obtidas nestas condições. Depois da conformação, a transformação para martensita é alcançada por um tratamento de condicionamento onde as temperaturas inicial (M_i) e final (M_f) de transformação martensítica são elevadas através da precipitação de carbonetos nos contornos de grão, desestabilizando a microestrutura austeno-ferrítica. Se uma baixa temperatura de condicionamento for utilizada (730 a 760°C), a M_f atinge um valor próximo à temperatura ambiente e então a transformação para martensita é completa após resfriamento. Se uma

alta temperatura de condicionamento for utilizada (930 a 955°C), menos carbonetos são precipitados e a M_f permanece abaixo de zero, então um resfriamento sub-zero é requerido para completar a transformação martensítica. Portanto, a martensita produzida desta forma contém maior teor de carbono, apresentando maior resistência que a produzida pela transformação a baixas temperaturas. A transformação pode ser também alcançada por trabalho a frio. Em todos os casos o endurecimento é obtido pelo envelhecimento em temperaturas na faixa de 455 a 565°C [1].

A liga PH15-7Mo é um exemplo de um aço endurecível por precipitação semi-austenítico. Após o tratamento térmico de solubilização possui tensão de escoamento de apenas 380 MPa, valor bem próximo às ligas de aços inoxidáveis austeníticos convencionais. Com o tratamento térmico de condicionamento a 955°C ocorre a precipitação de carbonetos e a desestabilização da austenita que se transforma em martensita mediante subsequente resfriamento. O envelhecimento realizado a 510°C propicia a precipitação de compostos intermetálicos de níquel-alumínio e a martensita envelhecida pode atingir uma resistência de aproximadamente 1500 MPa. Se o envelhecimento for realizado em temperaturas mais elevadas ocorre o crescimento dos precipitados e a consequente perda de resistência do aço [1].

Valores de resistência de aproximadamente 2100 MPa podem ser alcançados em chapas e tiras laminadas, devido ao trabalho a frio (aproximadamente 60% de redução) produzir a transformação da austenita para a martensita. Entretanto, desta forma o ganho das propriedades é alcançado com o sacrifício de tenacidade e ductilidade [4].

Estas ligas são produzidas em diversas formas, preferencialmente em tiras e laminados planos. Possuem aplicações bem particulares como em painéis com estrutura em forma de colméia soldados por brasagem utilizados em aeronaves [2].

2.1.2 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação Austeníticos

Nesta família de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação a M_f é tão baixa que eles não podem ser transformados em martensita, mantendo a microestrutura austenítica mesmo para temperaturas sub-zero. O endurecimento nestas ligas é alcançado pela precipitação de compostos intermetálicos na matriz austenítica [1].

A liga A286 é o protótipo dos aços endurecíveis por precipitação austeníticos. Possui altos teores de elementos de liga, (15Cr-25Ni-1Mo-2Ti) resultando em maior resistência à corrosão quando comparadas com as ligas martensíticas ou semi-austeníticas. Ao contrário dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300, a liga A286 pode ter sua resistência aumentada com um tratamento térmico de envelhecimento a 720°C resultando na precipitação de compostos intermetálicos de níquel-titânio. Entretanto, sua tensão de escoamento de aproximadamente 590 Mpa é considerada baixa quando comparada às ligas martensíticas e semi-austeníticas [1].

Metalurgicamente estes aços possuem uma microestrutura austenítica muito estável, mesmo sob grande quantidade de trabalho a frio. Das três classes de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação, esta possivelmente tem a menor utilização, preferencialmente em aplicações em altas temperaturas como em motores a jato, turbinas, ciclones, carcaças, fixadores, etc [3].

2.1.3 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação Martensíticos

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação martensíticos são possivelmente os mais conhecidos desta classe de aço, sendo a liga 17-4 PH a mais utilizada. Eles são usados principalmente na forma de barras, vergalhões, arames, forjamento pesado e em menor escala como chapas finas [3].

Possuem a composição química balanceada de modo que sua temperatura final de transformação martensítica (M_f) esteja pouco acima da temperatura ambiente, transformando-se completamente em martensita após o tratamento térmico de solubilização [1].

Estes aços foram desenvolvidos na década de 40 e desde então inúmeras ligas tem sido elaboradas. Metalurgicamente as ligas desta família são muito similares, isto é, possuem microestrutura martensítica depois do tratamento térmico de solubilização em alta temperatura, seguido de um simples tratamento de envelhecimento de 1 a 4 horas de 480 a 620°C dependendo das propriedades desejadas [3].

A resistência à corrosão destes aços pode ser comparada com a resistência dos aços inoxidáveis austeníticos mais comuns, sendo superiores em todos os aspectos aos aços inoxidáveis martensíticos temperados e revenidos. Em muitos casos, devido à baixa

variação dimensional após tratamento térmico e à baixa temperatura de envelhecimento, eles podem ser usinados nas suas dimensões finais antes do tratamento térmico, resultando em um custo total menor quando comparados aos aços de baixa liga convencionais temperados e revenidos, como o AISI 4340 [3].

2.1.4 Aço Inoxidável Endurecível por Precipitação 17 - 4 PH

O aço 17-4PH, é o protótipo dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação martensíticos. Após tratamento de solubilização sua tensão de escoamento se encontra acima de 750 MPa. O endurecimento final é, então, alcançado com o tratamento de envelhecimento. O efeito de alívio de tensões do tratamento de envelhecimento aumenta também a ductilidade e a tenacidade. Altas temperaturas e longos tempos aumentam a tenacidade e promovem melhor ductilidade, entretanto, com perda de resistência e dureza. Fenômeno conhecido como superenvelhecimento [2]. Nesta liga o endurecimento por precipitação é alcançado com a adição de cobre. Quando envelhecida a 480°C, os precipitados são tão finos que só podem ser detectados por microscopia eletrônica de transmissão. A tensão de escoamento neste caso atinge aproximadamente 1200 Mpa [1].

Designações

Comercialmente esta liga é denominada de 17-4 PH, entretanto outras especificações também são aplicadas: 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 X 5 CrNiCuNb 17 4 4 [4].

Composição Química

A Tabela 2.3 apresenta a composição química nominal do aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4PH.

Tabela 2.3 Composição química da liga 17-4PH (% em peso) ^[5].

Ligas	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

Tratamentos Térmicos e Propriedades Mecânicas

O tratamento térmico para o aço inoxidável endurecível por precipitação martensítico 17-4PH consiste basicamente em duas etapas:

1 - tratamento de solubilização realizado em alta temperatura para manter o cobre em solução sólida.

2 - tratamento térmico de envelhecimento para precipitação de compostos intermetálicos de cobre.

Os valores máximos de resistência mecânica e dureza são alcançados com o envelhecimento em temperaturas menores. Entretanto nestas situações a ductilidade e a tenacidade atingem seus valores mais baixos.

As Tabelas 2.4 e 2.5 mostram os tratamentos térmicos e as propriedades mecânicas do aço 17-4PH.

Tabela 2.4 Tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento para o aço 17-4PH ^[5].

Condição de Tratamento	Tratamento de solubilização	Resfriamento	Temperatura de Envelhecimento (°C)	Tempo de permanência (h)	Resfriamento
E 480	1035°C, 30min	ar	480	1	ar
E 500	1035°C, 30min	ar	495	4	ar
E 550	1035°C, 30min	ar	550	4	ar
E 580	1035°C, 30min	ar	580	4	ar
E 600	1035°C, 30min	ar	595	4	ar
E 620	1035°C, 30min	ar	620	4	ar
E 760	1035, 30min	ar	760	2	ar
(superenvelhecimento)	1035, 30min	ar	620	4	ar

Tabela 2.5 Propriedades mecânicas requeridas para a liga 17-4PH na temperatura ambiente ^[5].

Condição de Tratamento	Lim. Resist. Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Redução de Área (%)	Dureza (HRC)	Ensaio de Impacto Charpy V (J)
E 480	1310	1172	10	7,5-8,5	40	---
E 500	1172	1069	10	3,5-5,5	38	6,8
E 550	1069	1000	12	3,0-5,0	35	---
E 580	1000	862	13	5,0-7,0	32	27
E 600	965	795	14	7,5-9,5	31	34
E 620	931	724	16	6,50-7,75	28	41
E 760 (superenvelhecimento)	793	517	18	6,50-7,75	24	75

Aplicações

Conexões: Um exemplo típico pode ser encontrado em luvas de acoplamento hidráulico para altas pressões que anteriormente eram usinadas em barras de AISI 4140 e eletrodepositadas para proteção contra corrosão e agora são fabricadas em 17-4PH com uma redução de custo de 52%. A liga 17-4 PH permitiu simplificar e acelerar a usinagem, eliminar operações de tratamento térmico a altas temperaturas (que causam distorções em seções de parede fina do aço AISI 4140), e eliminação de operações de eletrodeposição ^[4].

Equipamentos usados em campos de petróleo: Somadas as características de resistência mecânica, dureza e resistência à corrosão, a liga 17-4 PH torna-se bastante atrativa para as severas condições encontradas em campos de petróleo. Como exemplo: peças de válvulas e de bombas, luvas para recuperação de sondas, conexões de “risers”, etc ^[6].

Válvulas para atmosferas marinhas: Utilizadas em substituição aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, aumentando a vida útil ^[6].

Parafusos de apoio de esferas de rolamento: A combinação de propriedades do aço 17-4PH atende as severas exigências destes tipos de componentes tanto em temperatura ambiente como em temperaturas moderadamente elevadas [6].

Outras aplicações: Peças de máquinas de enchimento de ampolas, peças de empacotadoras de leite, molas, engrenagens, componentes de reatores nucleares, instrumentos cirúrgicos, material fotográfico, instalações criogênicas, etc [6].

2.1.5 Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação

Com exceção das ligas ferríticas e austeníticas, a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação é secundária. A dureza e a resistência mecânicas são prioritárias na especificação destes aços [3].

Em geral, os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação possuem resistência à corrosão comparável aos aços inoxidáveis austeníticos e superior aos inoxidáveis martensíticos [1].

A seguir estão citadas as formas de corrosão a que estes aços podem estar submetidos:

Corrosão generalizada: O conteúdo de cromo relativamente alto proporciona boa resistência à corrosão generalizada nestas ligas. Entretanto, o tratamento térmico e a microestrutura resultante têm grande importância. As reações de precipitação e envelhecimento podem afetar negativamente a resistência à corrosão. Portanto, é recomendável evitar a máxima precipitação quando a resistência à corrosão é fundamental [3].

Corrosão por pites: A resistência à corrosão por pites na maioria das ligas inoxidáveis endurecíveis por precipitação na condição envelhecida é baixa [3].

Corrosão intergranular: Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação normalmente contêm carbonetos de cromo junto às fases precipitadas, empobrecendo de cromo estas zonas e por conseqüência favorecendo o ataque de ácidos corrosivos^[3].

Corrosão – erosão: A resistência ao desgaste erosivo é função da dureza, portanto os aços endurecíveis por precipitação martensíticos são próprios para melhorar a resistência contra os efeitos erosivos da velocidade^[3].

Fragilização pelo hidrogênio: A maioria das avaliações da resistência de aços inoxidáveis de alta-resistência em atmosferas livres de sulfetos tem sido realizadas em atmosferas marinhas ou em soluções contendo cloretos. Associado aos parâmetros que determinam a resistência a fragilização pelo hidrogênio, a tensão de escoamento tem sido identificada como tendo efeito dominante. A fragilização pelo hidrogênio pode ocorrer na maioria dos materiais de alta resistência sem restrição de composição ou microestrutura^[1].

Aços endurecíveis por precipitação podem exibir fragilização pelo hidrogênio em atmosferas marinhas para tensões de escoamento acima de 1035 MPa. Em amostras entalhadas ou pré-trincadas a fragilização por hidrogênio pode ocorrer para menores tensões de escoamento.

O tratamento térmico de superenvelhecimento nos aços endurecíveis por precipitação pode diminuir significativamente a tensão de escoamento e, conseqüentemente, aumentar a resistência a fragilização pelo hidrogênio^[1].

A resistência a fragilização pelo hidrogênio pode ser aumentada pela adição de elementos de liga como nióbio e introduzindo ferrita δ dentro da estrutura. Inclusões de sulfeto de manganês são prejudiciais pois podem favorecer a formação de pites que atuam como sítios de iniciação de trincas^[1].

2.2 Nitreção a Plasma

2.2.1 Introdução

A nitreção a plasma é um tratamento termo-físico-químico onde o nitrogênio é introduzido na superfície dos substratos metálicos com a finalidade de endurecimento superficial. O processo é realizado em uma câmara a vácuo, onde a amostra é feita como cátodo e as paredes da câmara como ânodo. Primeiro hidrogênio e depois uma mistura de hidrogênio e nitrogênio são adicionados para o interior da câmara. O gás é ionizado pela aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, formando o plasma, definido como um estado gasoso da matéria com boa condutibilidade elétrica e consistindo de íons, elétrons, nêutrons e moléculas. O estágio inicial com hidrogênio cria uma descarga incandescente que aquece e limpa a superfície da amostra. A adição de nitrogênio inicia e sustenta a nitreção [2].

O nitrogênio quando adsorvido no substrato reage com o ferro e com elementos de liga formando nitretos de alta dureza e resistência ao desgaste. O endurecimento é também alcançado por solução sólida intersticial provocada pelo nitrogênio, que distorce o reticulado cristalino. Os principais elementos formadores de nitreto são Al, Ti, Cr, Mo, V, W [7].

Após a nitreção os materiais adquirem as seguintes propriedades:

- Alta dureza superficial;
- Estabilidade dimensional;
- Elevada resistência ao desgaste;
- Alta resistência à fadiga e baixa sensibilidade ao entalhe;
- Alta resistência ao revenido em temperaturas elevadas.

A dureza obtida na camada nitretada deve-se a quantidade e distribuição dos nitretos de liga formados e a dureza do material base. Com a formação da camada de compostos especialmente γ' , e de precipitados na camada de difusão, são geradas tensões residuais compressivas nas camadas mais externas do material, diminuindo a magnitude das tensões efetivas geradas na peça em trabalho, aumentando portanto a resistência do

material. Conforme a teoria do bloqueio do deslizamento de discordâncias, sugerida por Muller, o nitrogênio dissolvido no reticulado e nos contornos de grãos eleva a rugosidade das superfícies de deslizamento. Deste modo são necessárias tensões mais elevadas para iniciar o processo de deslizamento ocasionando um aumento no limite elástico o que resulta em um aumento na resistência à fadiga [8].

Como o processo de nitretação não necessita de têmpera e utiliza baixas temperaturas de tratamento, a distorção e a deformação neste processo serão bem menores se comparadas com outros processos termoquímicos de endurecimento superficial [9].

A variação dimensional da camada é mínima quando se formam os nitretos na superfície da peça. Além disso, a formação da camada nitretada age como uma barreira contra a ação dos meios agressivos, aumentando a resistência à corrosão de quase todos os materiais tratados [10].

2.2.2 Diagrama de Equilíbrio Fe - N

O diagrama de equilíbrio ferro – nitrogênio (Figura 2.1) é de grande importância para a compreensão do processo de nitretação a plasma. Conforme podemos observar no diagrama, até concentrações de 0,1%, o nitrogênio está dissolvido no ferro para as temperaturas usuais de nitretação. Quando a porcentagem em peso de nitrogênio excede este valor são formados nitretos de composição estequiométrica Fe_4N . Estes nitretos de célula unitária cúbica de face centrada são denominados γ' e abaixo de $680^\circ C$ são estáveis. Acima de 6% de nitrogênio os nitretos γ' começam a mudar para nitretos ϵ de estrutura hexagonal, cuja composição estequiométrica é Fe_xN ($2 < x < 3,2$). Em composições mais ricas em N, em torno de 11%, observa-se a formação de nitretos ζ , estáveis abaixo de $500^\circ C$. A composição estequiométrica destes nitretos é Fe_2N e sua célula unitária é ortorrômbica [9].

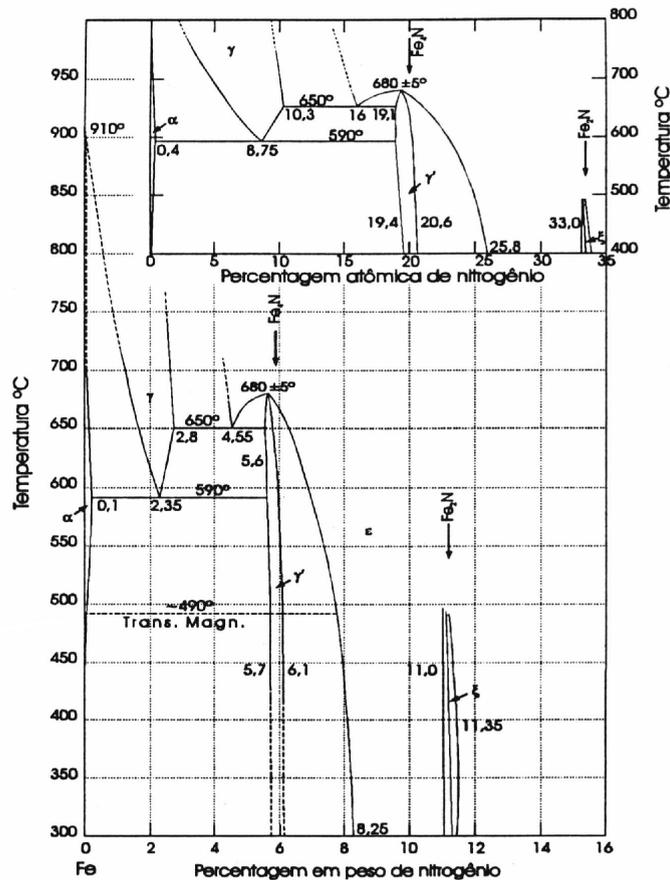


Figura 2.1 Diagrama de fases Ferro – Nitrogênio.

2.2.3 Estrutura e Formação da Camada Nitretada

A camada nitretada de um aço é formada por uma zona de difusão, com ou sem a zona de compostos (camada branca) e depende dos tipos de elementos de liga dos aços a serem nitretados e dos parâmetros do processo, composição dos gases, tempo e temperatura de exposição no tratamento de nitretação. O mecanismo usado para gerar o nitrogênio na superfície da peça afeta a estrutura da camada, pois a formação da zona de compostos e a zona de difusão dependem da concentração de nitrogênio ^[11].

Zona de Difusão

A zona de difusão de uma camada nitretada é constituída de nitrogênio em solução sólida e precipitados de nitretos na microestrutura original. Em materiais a base de ferro, o nitrogênio existe como átomos em soluções sólidas intersticiais até que o limite de

solubilidade do nitrogênio no ferro seja excedido. Esta zona possui dureza levemente maior que a dureza do núcleo do material ^[11].

A profundidade da zona de difusão depende do gradiente de concentração de nitrogênio, do tempo de tratamento a uma dada temperatura, e da composição química da peça. Em regiões mais próximas à superfície a concentração de nitrogênio é maior havendo a formação de precipitados coerentes muito finos. Estes precipitados, nitretos de ferro e de outros metais, podem existir nos contornos e dentro dos grãos, distorcendo o reticulado e aumentando sensivelmente a dureza da peça. Em determinadas ligas não se consegue observar a zona de difusão, isto ocorre quando os precipitados formados são muito pequenos ^[11].

O teor de elementos de liga nos aços afeta diretamente difusão do nitrogênio. A profundidade da camada está diretamente ligada à quantidade de elementos formadores de nitretos no substrato. Quanto mais elementos de liga menor a profundidade de camada e maior a dureza. Alumínio, titânio, cromo, molibdênio e vanádio apresentam nesta ordem, maior efeito de endurecimento superficial pela formação de nitretos ^[11].

Camada de Compostos ou Camada Branca

Denomina-se zona de compostos ou camada branca a região onde são formados os nitretos de ferro γ' e ϵ . Dependendo das condições de operação do material a ser nitretado, a profundidade e a composição da camada branca devem ser previamente selecionadas. A camada formada por nitretos de ferro γ' (Fe_4N) possui maior tenacidade que a camada ϵ ($\text{Fe}_{2-3,2}\text{N}$), sendo recomendada para aplicações que exijam resistência a carregamentos severos. A camada formada por nitretos ϵ é mais apropriada para aplicações que impliquem em alta resistência ao desgaste ^[11].

A ductilidade da camada de compostos depende de dois fatores segundo Edenhofer ^[11].

- Homogeneidade da camada – na camada formada por apenas um tipo de nitretos (monofásica) as tensões criadas entre as diferentes estruturas nas regiões de transição serão menores, diminuindo a possibilidade de surgimento de microtrincas quando solicitada externamente ^[11].

- Profundidade da camada branca – O aumento da espessura da camada de compostos diminui a ductilidade da camada nitretada. Esta deve ter então apenas a espessura necessária para garantir resistência ao desgaste e à corrosão ^[11].

Como a camada de compostos formada na nitretação iônica é mais compacta e menos porosa quando comparada com as camadas obtidas nos processos de nitretação convencionais, têm-se um aumento na resistência ao desgaste e na resistência à corrosão ^[9].

O processo de nitretação a plasma, devido ao maior controle do processo, possibilita selecionar a camada a ser formada. Pode-se obter uma camada monofásica com a formação de apenas um tipo de nitreto de acordo com a utilização requerida, ou até mesmo prevenir a formação da camada branca. Esta possibilidade surge como uma das principais vantagens da nitretação a plasma ^[12,13].

2.2.4 Processo

O processo de nitretação a plasma é realizado em um reator, que consiste em uma câmara onde o ar atmosférico é substituído por uma atmosfera nitretante (mistura de $N_2 - H_2$) a baixa pressão (1 a 10 torr). Por meio de uma diferença de potencial elétrico (400 a 1000V) entre o ânodo (câmara) e o cátodo (peça) o gás é ionizado ^[2].

Desta forma, por meio de uma descarga elétrica, é gerado e mantido um meio plasmático, através do qual os íons são acelerados pelo campo elétrico bombardeando a peça com alta energia cinética. Este bombardeamento limpa o material e é responsável pelos fenômenos que promovem o crescimento da camada nitretada ^[14,15]. Quando os íons de nitrogênio colidem e penetram nas camadas de átomos mais externas da superfície da amostra, a energia remanescente dos íons é convertida em calor, que aquece a amostra. O bombardeamento iônico com uma densidade de corrente da ordem de 0,5 a 3 $\mu A/cm^2$ produz o aquecimento necessário garantindo a difusão de nitrogênio ^[16]. Quando os íons atingem o cátodo (peça) ocorrem os fenômenos de pulverização da superfície, adsorção gasosa e difusão de nitrogênio, esta favorecida pela elevação da temperatura do substrato ^[17].

A fonte de energia para um sistema de nitretação deve atender as seguintes condições ^[18]:

- Prevenir a formação de arco elétrico;
- Garantir uniformidade da temperatura de carga;
- Fornecer calor e controlar a temperatura de carga;
- Atender as condições físicas para a geração de uma descarga incandescente anômala.

Com uma fonte CC convencional a adequação das três últimas condições é limitada. Para o aquecimento e manutenção da temperatura de tratamento apenas um pequeno intervalo (incandescência anômala) é possível. Particularmente em altas pressões este intervalo é estreito, com grande tendência à formação de arco. Em uma carga mista com diferentes geometrias a uniformidade de temperatura é difícil de controlar, especialmente se as peças são pequenas onde a razão área/volume é alta podendo haver superaquecimento. Assim, a potência mínima para estabelecimento da descarga anômala deve ser balanceada com, por exemplo, resfriamento das paredes do reator, o que normalmente promove uma baixa uniformidade como resultado ^[18].

2.2.5 Controle do Processo de Nitretação a Plasma

Os parâmetros utilizados para controlar o processo são:

- Temperatura das peças - Permite (termodinamicamente) a formação dos nitretos e determina a taxa de difusão do nitrogênio no substrato. Dentro das faixas usualmente utilizadas em nitretação, a profundidade de camada alcançada é diretamente proporcional à temperatura ^[9];
- Tempo – Este parâmetro tem influência maior sobre a zona de difusão. Materiais nitretados por longos tempos apresentam camadas de difusão mais profundas. A espessura da camada branca é mais influenciada pela temperatura ^[9];
- Composição da mistura de gases – Influencia na formação e composição química da camada de compostos, possibilitando a obtenção de camadas nitretadas monofásicas ou desprovidas de camada branca ^[9];
- Pressão de gás no reator - Junto com a voltagem, determina a quantidade de íons que bombardeiam o substrato (temperatura) e, além disso, controla a distância do plasma

ao substrato, promovendo ou não a penetração do plasma em orifícios da peça de trabalho [9];

- Densidade de corrente (mA/cm^2) ou densidade de potência (W/cm^2) – A densidade de corrente ou potência, segundo Conybear e Edenhofer, pode controlar a espessura da camada de compostos formada durante o processo [11];

- Frequência e duração dos tempos de pulso e plasma, relacionados pelo fator de trabalho (τ). Onde o fator de trabalho é a razão entre o tempo de pulso (t) e o período da onda quadrada (T) [18].

2.2.6 Mecanismos Iônicos da Nitretação

A ocorrência de uma descarga elétrica em um gás a baixa pressão deve-se à presença de um campo elétrico, suficientemente elevado para produzir elétrons e íons livres, no espaço entre os eletrodos. Além disso, as características da descarga elétrica dependem da tensão e corrente aplicadas, pressão e tipo de gás, forma e material do cátodo [9].

Em uma descarga elétrica ocorrem reações físico-químicas nos gases que compõem o meio de reação. Assim elétrons livres ganham energia do campo elétrico entre os eletrodos e a perdem por meio de colisões com as moléculas e átomos neutros do gás de descarga. A transferência de energia para as moléculas e átomos leva à formação de uma variedade de novos espécimes, incluindo átomos neutros, radicais livres, átomos e moléculas ionizadas ou excitadas. O meio onde estas descargas ocorrem é denominado de plasma, o qual tem sido aplicado extensivamente na modificação das propriedades superficiais de metais [9].

A região de descarga de arco ocorre em regiões onde temos um aumento localizado de densidades de corrente provocando um aumento de temperatura. Esta descarga pode causar danos às peças tratadas como, por exemplo, perda de dureza, mudanças de fases e, em muitos casos, podendo até a ocorrer fusões localizadas [9].

A Figura 2.2 mostra a relação corrente-voltagem para misturas de nitrogênio e hidrogênio. A nitretação a plasma é realizada com densidade de correntes na faixa de incandescência anômala. Nestas condições a corrente aumenta com a voltagem e uma

descarga uniforme de cor violeta é estabelecida em volta da amostra nitretada (cátodo). A descarga visível é causada pela colisão de elétrons com moléculas gasosas no campo elétrico imediatamente adjacente ao cátodo. Nesta região, íons e nêutrons adquirem alta energia cinética e são acelerados em direção a cátodo enquanto que elétrons são acelerados para o ânodo. Geralmente o aquecimento do corpo de prova é gerado pelo impacto dos íons de nitrogênio com a peça e nenhuma fonte de calor adicional é requerida^[2].

A maior vantagem da nitretação a plasma é o aumento da transferência de massa de molécula de nitrogênio de alta energia e íons para a superfície dos aços sob a ação do campo elétrico. A cinética de penetração de nitrogênio nos aços é controlada pela difusão no estado sólido e precipitação de nitretos^[2].

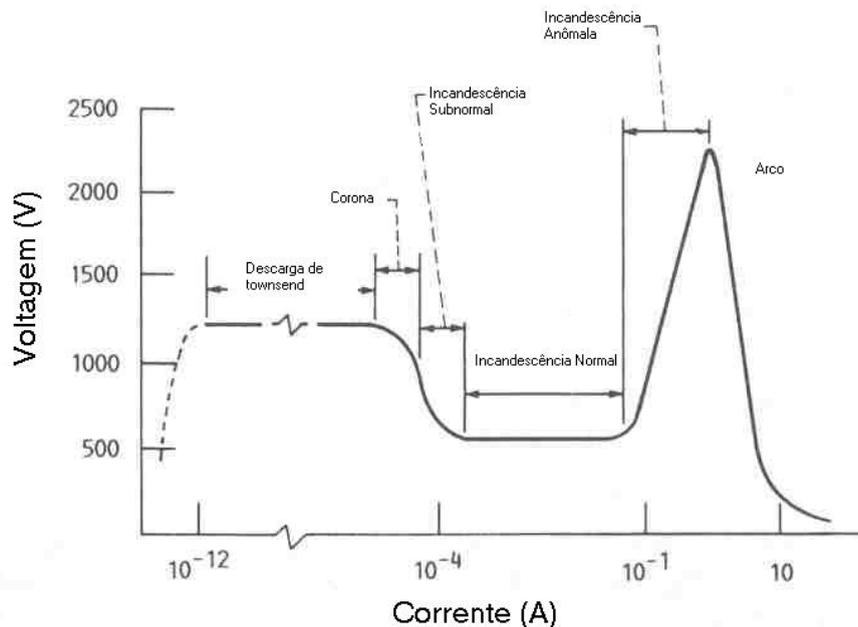


Figura 2.2 Curva tensão X corrente em uma descarga elétrica^[2].

2.2.7 Efeito da Adição de Hidrogênio e Argônio na Nitretação

O hidrogênio, na mistura gasosa, atua como agente de limpeza superficial, reduzindo óxidos superficiais e conseqüentemente melhorando a adsorção de nitrogênio pela superfície. A adição de argônio, embora não seja tão eficiente na remoção de óxidos, apresenta uma ação física mais forte e junto com o hidrogênio torna a mistura bastante eficaz na remoção de óxidos^[18].

Este processo é denominado sputtering e ocorre tanto na etapa inicial de limpeza com hidrogênio e/ou argônio como na nitretação propriamente dita com o hidrogênio contido na mistura gasosa. A limpeza ocorre pelo bombardeamento de íons responsáveis pela remoção de átomos da superfície das peças por transferência elástica de energia cinética [18].

2.2.8 Vantagens e Desvantagens da Nitretação Iônica

As principais vantagens desta técnica sobre as convencionais (nitretação gasosa e nitretação líquida) são:

- Seleção de nitretos ϵ ou γ' para produzir uma camada monofásica ou até prevenir a formação da camada branca, esta seleção pode ser feita pela variação de alguns parâmetros como temperatura e mistura gasosa [1];

- Menor tempo de tratamento, é possível a redução do tempo de tratamento mantendo as mesmas características, pois a alta concentração de nitrogênio na superfície é o principal fator que acelera a difusão de nitrogênio [17];

- Menor distorção das peças devido à utilização de temperaturas mais baixas [10];

- Diminuição de retífica após o tratamento [19];

- Eliminação do uso de máscaras de cobre, substituindo-as por máscaras mecânicas que simplesmente não permitem a formação do plasma nas áreas onde não se deseja nitretar [9];

- Produção de camadas mais uniformes, mesmo em peças de formato complexo [13];

- remoção da camada estável de óxido de cromo que dificulta a nitretação de aços inoxidáveis. Enquanto que no processo de nitretação gasosa esta camada passiva é removida por jateamento, decapagem ou reação química, na nitretação a plasma a camada pode ser removida através da limpeza com hidrogênio (*sputtering*) dentro da própria câmara de nitretação [20].

- Eliminação dos problemas de passivação através da remoção dos filmes superficiais em um plasma de Ar e /ou H₂ antes de utilizar a mistura nitretante [21];

- Eliminação de problemas ambientais (Não são utilizados gases ou líquidos tóxicos, como nos processos convencionais) ^[9];
- Possibilidade de se utilizar temperaturas mais baixas (a partir de 350°C) ^[22];
- Alto controle do processo permitindo maior reprodutibilidade ^[12];
- Variação dimensional pequena – A deformação produzida pelo tratamento depende do nível de tensões internas do material. Assim, o decréscimo da tensão de escoamento com o aumento da temperatura de tratamento sugere o uso de temperaturas baixas, para minimizar as distorções, o que é possível somente no processo a plasma ^[12].

O processo apresenta também algumas desvantagens:

- Necessidade de operadores qualificados quando o processo não for automatizado ^[9];
- Alto investimento inicial, porém com uma relação custo/benefício satisfatória ^[9];
- Limitação para peças com furos ou entalhes pequenos devido à concentração do plasma nestas regiões, podendo ocorrer sobreaquecimento ^[9].

2.2.9 Aplicações

Vários estudos têm comprovado que a nitretação a plasma é um excelente processo de endurecimento superficial, aumentando a resistência ao desgaste e, por consequência, melhorando a vida útil de diversos componentes. Ferramentas de aço rápido, como fresas ^[10] e machos ^[23], e engrenagens, virabrequins, camisas de cilindros, pistões, matrizes para trabalhos à quente, componentes usados em sistemas de injeção de combustíveis ^[12], implantes cirúrgicos ^[24], moldes e matrizes para o processamento de plástico ^[25], engrenagens pesadas ^[26] são exemplos de aplicações de processos de nitretação a plasma. Além disso, recentemente, com o uso de nitretações a plasma em baixas temperaturas, tem sido possível uma melhora na resistência ao desgaste de aços inoxidáveis martensíticos e com leve aumento na resistência à corrosão ^[27,28].

Nitretações a plasma de aços inoxidáveis austeníticos a baixas temperaturas também vem sendo largamente utilizadas [29]. Podendo ser aplicados em implantes cirúrgicos, válvulas, bombas, eixos, etc [1].

2.3 Desgaste

A tribologia pode ser definida como sendo “a ciência e a tecnologia de superfícies que interagem em movimentos alternativos e as práticas relacionadas a isto”. Tribologia envolve as investigações científicas dos fenômenos de desgaste, atrito e lubrificação e também as aplicações técnicas do conhecimento tribológico [30].

Fricção e desgaste não são propriedades intrínsecas dos materiais, são características de um tribosistema. O desgaste pode ser definido como a perda progressiva de material da superfície de um sólido devido à ação mecânica, isto é, o contato e o movimento relativo contra um corpo sólido, líquido ou gasoso [30].

O desgaste é raramente catastrófico, entretanto reduz a eficiência de operação e pode resultar em mudanças dimensionais de componentes ou danos superficiais que podem causar outros prejuízos secundários como vibrações e desalinhamentos [30].

Diversos critérios de classificação são adotados para as diferentes categorias de desgaste. Pode-se classificar o desgaste dentro de quatro categorias com diversas subdivisões: abrasão (baixa tensão, alta tensão, goivagem e polimento), erosão (impacto sólido, impacto fluido, cavitação e “slurry”), adesão (fretamento, adesivo, descascamento e corrosivo) e fadiga de contato (pites, lascamento, impacto e impactos repetidos) [31].

Outras classificações para o desgaste também podem ser encontradas: deslizamento, fretamento, abrasão de três corpos, goivagem, abrasivo de baixa tensão, abrasivo erosivo [32]. Adesão, abrasão, fadiga de contato, erosão, cavitação e corrosão [33]. Segundo Zum Gahr [30], apenas quatro mecanismos de desgaste ou qualquer combinação destes estão envolvida nos processos de desgaste:

Adesão: Formação e rompimento de interfaces unidas por adesão;

Abrasão: Remoção de material devido ao riscamento;

Fadiga de contato: Fadiga e formação de trincas em regiões da superfície devido a ciclos de tensões que resultam em separação de material.

Reações triboquímicas: Formação de produtos de corrosão como resultado de interações químicas entre os elementos de um tribosistema iniciados pela ação tribológica.

2.3.1 Desgaste abrasivo

Desgaste abrasivo é o arrancamento de material causado pela presença de partículas duras entre ou incrustadas em uma ou ambas as superfícies em movimento relativo ou pela presença de protuberâncias duras sobre uma ou ambas as superfícies em movimento relativo ^[30].

Diversos processos físicos podem estar envolvidos na abrasão dependendo dos materiais sujeitos ao desgaste e as condições de operação, bem como, o tipo de partículas abrasivas, ângulo de contato, etc ^[30].

O desgaste abrasivo pode ser de baixo ou alto nível, dependendo da razão entre o abrasivo e a dureza na superfície do material ensaiado. A Figura 2.3 mostra a transição de desgaste de baixo nível para alto nível para materiais homogêneos e heterogêneos (aço com carbeto na matriz) de igual dureza ^[30].

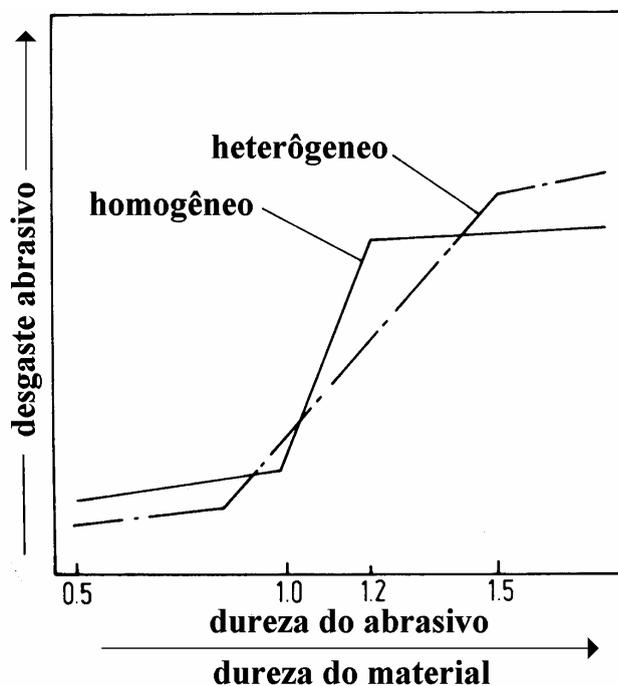


Figura 2.3 Desgaste abrasivo em função da razão entre a dureza do abrasivo e a dureza do material testado ^[30].

A transição do menor para o maior nível de desgaste em um material homogêneo ocorre quando a dureza do abrasivo é igual à dureza do material ensaiado. Para materiais de durezas equivalentes, a matriz do material contendo carbonetos possui menor dureza do que a matriz do material homogêneo. Para os materiais heterogêneos a transição começa e termina quando a dureza da matriz e a dureza dos carbonetos são respectivamente superadas pela dureza do abrasivo ^[30].

O desgaste abrasivo pode ser classificado como abrasão a dois corpos ou abrasão a três corpos ^[30]. Também se encontram referências que dividem em quatro categorias: Baixa tensão, alta tensão, goivagem e polimento ^[31].

Na abrasão a dois corpos, partículas abrasivas fixas à superfície ou asperidades duras são colocadas em movimento relativo contra a superfície ensaiada. A abrasão a três corpos é produzida por grãos abrasivos livres presentes entre as duas superfícies submetidas à abrasão. A Figura 2.4 mostra esquematicamente os tipos de desgaste abrasivo ^[30].

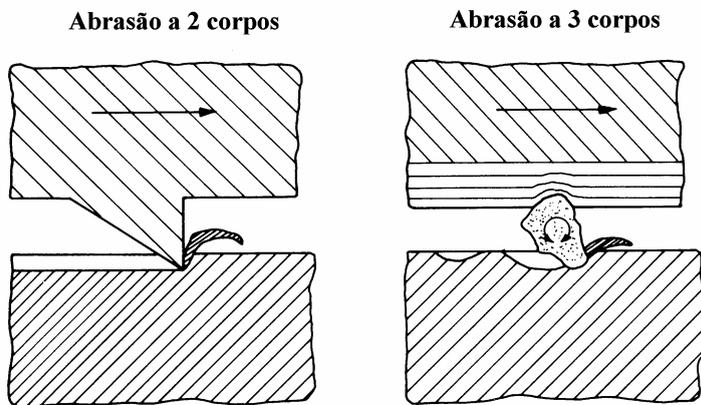


Figura 2.4 Desenho esquemático dos tipos de desgaste abrasivos ^[30].

O desgaste na abrasão a três corpos é menor do que na abrasão a dois corpos. Devido às variações no ângulo de ataque, apenas uma pequena proporção da partícula abrasiva causa desgaste na abrasão a três corpos. Partículas deslizando livremente causam menor perda por desgaste ^[30].

A Figura 2.5 mostra os micromecanismos atuantes na superfície dos aços ensaiados por abrasivos duros. Idealmente, no mecanismo de microssulcamento devido à ação de

uma partícula abrasiva não há qualquer arrancamento de material da superfície ensaiada. O material desgastado acumula-se à frente da partícula abrasiva e é continuamente deslocado para ambos os lados do sulco produzido. Entretanto, durante o microssulcamento pode ocorrer perda de material devido a grande quantidade de partículas atuando simultaneamente ou sucessivamente. No micromecanismo de microcorte ideal, a perda de massa é equivalente ao volume do sulco produzido pelo desgaste. O microlascamento pode ocorrer quando altas concentrações de tensão são impostas pelas partículas abrasivas, especialmente na superfície de materiais frágeis. Neste caso, grandes fragmentos são arrancados da superfície devido à formação e propagação de trincas. Outro micromecanismo de desgaste por abrasão também pode ser citado: microfadiga. Este micromecanismo ocorre quando o abrasivo é incapaz de riscar ou indentar a superfície do material. Na microfadiga as taxas de desgaste são inferiores aos demais micromecanismos. [30].

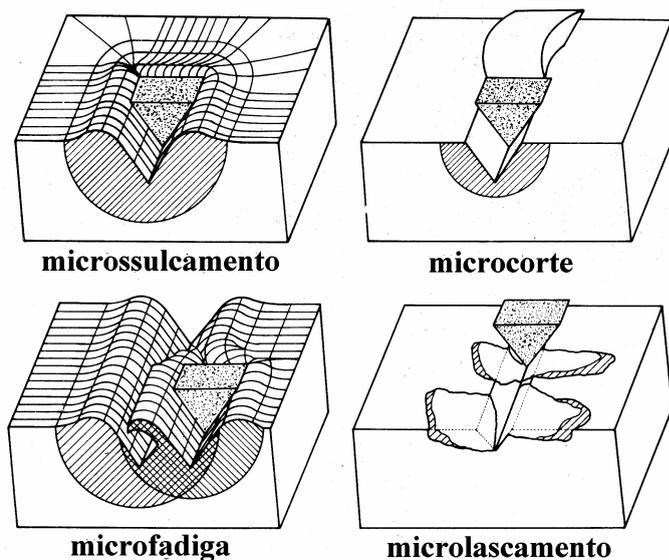


Figura 2.5 Interações físicas entre as partículas abrasivas e a superfície dos materiais [30].

Os mecanismos de microssulcamento e microcorte são predominantes em materiais dúcteis. A proporção de material deslocado para os lados do sulco, isto é a razão entre microssulcamento e microcorte, dependem do ângulo de ataque das partículas abrasivas. O material é arrancado da superfície por microcorte quando o ângulo de ataque das partículas abrasivas é maior do que um valor crítico. O ângulo crítico de ataque (α_c) é função do

material desgastado e das condições de teste. Teoricamente, α_c descreve uma transição brusca entre microsulcamento e microcorte. Na prática, uma transição mais gradual de microsulcamento para microcorte é observada com o aumento do ângulo de ataque. A Figura 2.6 mostra esquematicamente esta transição ^[30].

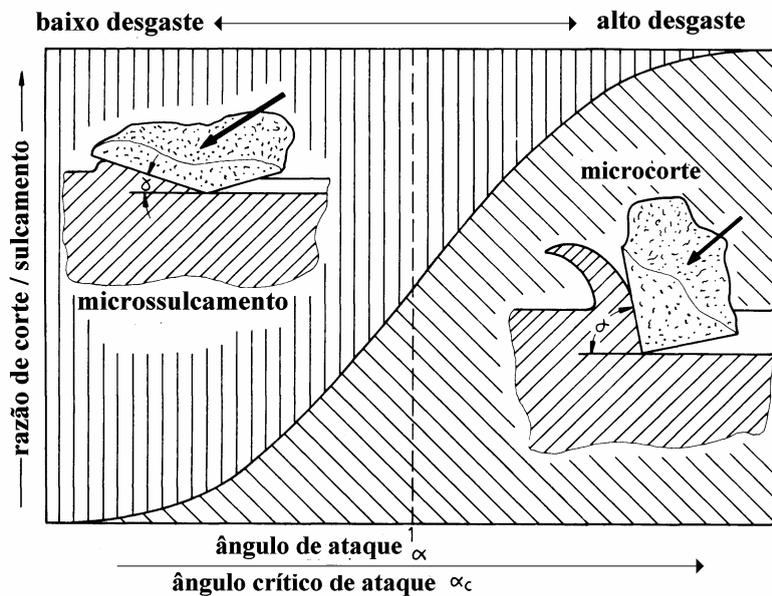


Figura 2.6 Razão entre microcorte e microsulcamento em função da razão entre o ângulo de ataque e o ângulo de ataque crítico ^[30].

O riscamento de materiais frágeis por partículas abrasivas ou penetradores duros podem resultar na formação e propagação de trincas. O mecanismo de microlascamento causa perda de volume de material maior do que o volume dos sulcos produzidos ^[30]. A transição de microsulcamento para microcorte depende das propriedades do material testado, das condições de operação, bem como do ângulo de ataque e do coeficiente de atrito. Com o aumento de dureza do material ensaiado, o micromecanismo predominante tende a mudar de microsulcamento para microcorte. Acréscimos adicionais na dureza do material podem resultar na mudança de microcorte para microlascamento ^[30].

A abrasão de materiais por abrasivo de baixa dureza, isto é, abrasivos de dureza igual ou menor do que a dureza do material testado, ocorre por fricção. O ataque por estes abrasivos pode resultar em deformação elástica e plástica, fadiga de contato, trincas superficiais ou adesão ^[30].

Devido à complexidade do processo abrasivo não é possível experimentalmente, em um único ensaio, estudar o fenômeno em todos os seus diferentes aspectos. No atual

estado de conhecimento, não existem leis estabelecidas que defina, o processo abrasivo. Desta forma, o empirismo é a melhor ferramenta para o entendimento do processo abrasivo [34].

A análise experimental é realizada sobre duas abordagens básicas: Abordagem Global e abordagem local, onde se utilizam às técnicas de abrasometria e esclerometria respectivamente. Na abordagem global o processo abrasivo é analisado como um todo. O sistema é examinado antes e depois de um ensaio abrasométrico onde a taxa de desgaste pode ser expressa de várias maneiras: perda de peso, perda de peso relativo, perda de volume, etc. Na abordagem local, através de uma análise localizada, os aspectos fundamentais do desgaste são estudados. A técnica de esclerometria destaca-se nesta abordagem, considerando o desgaste abrasivo como um processo de riscamento múltiplo. Desta forma, o fenômeno pode ser estudado com um modelo simplificado considerando a ação individual de partículas abrasivas isoladas e idealizando-as como penetradores duros de geometria conhecida [34,35].

Em esclerometria utilizam-se normalmente os mesmos penetradores usados nos ensaios de dureza, podendo ser piramidais (Vickers ou Knoop), esféricos (Brinell) ou cônicos (Rockwell C). Além de indentar, os penetradores geram um risco na superfície das amostras durante os ensaios. Os penetradores esféricos são considerados obtusos e os cônicos e piramidais são denominados agudos. Os penetradores agudos representam mais fielmente as situações de contato nas quais a superfície sofre desgaste. As impressões geradas por estes penetradores possuem semelhança geométrica e as pressões de contato independem das dimensões da impressão. Desta forma, os penetradores ditos agudos são mais adequados ao estudo do desgaste e os obtusos ao estudo do atrito [34,35].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

O material utilizado neste estudo foi o aço inoxidável endurecido por precipitação AISI S17400, comercialmente designado de 17-4PH. Sua composição química é apresentada na Tabela 3.1. As condições de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento variaram para as diferentes condições de nitretação empregadas e serão detalhadas posteriormente.

Tabela 3.1 Composição química do aço 17-4PH realizada via espectroscopia de emissão óptica (% em peso).

C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Cu	Nb
0,05	0,81	0,24	15,3	4,4	0,01	0,01	3,1	0,41

Os corpos de prova foram seccionados nas dimensões de 70mm X 70mm a partir de uma chapa de 5 mm de espessura. Antes de serem nitretadas, as amostras foram retificadas, lixadas até granulometria #600 e limpas com acetona em banho ultra-sônico. Foram utilizados 2 corpos de prova em cada tratamento de nitretação.

3.2 Nitretação a Plasma

A nitretação a plasma foi realizada em um reator (câmara de nitretação) fabricado no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento é composto basicamente das seguintes partes:

Câmara de aço inoxidável com volume aproximado de 200 litros;

Bomba de vácuo;

Cilindros de gases (argônio, hidrogênio, nitrogênio);

Fonte de potência pulsada com frequência de 11 kHz e fator de trabalho de 75% (razão entre o tempo de pulso e o tempo total igual a 0,75);

Instrumentos de medição e controle.

O controle de temperatura durante as etapas de limpeza (*sputtering*) e nitretação foi realizado com um termopar tipo K (*Chromel-Alumel*) introduzido em um furo realizado em uma das amostras.

A Figura 3.1 mostra a representação esquemática do equipamento de nitretação a plasma e a Figura 3.2 apresenta o equipamento instalado no LAMEF.

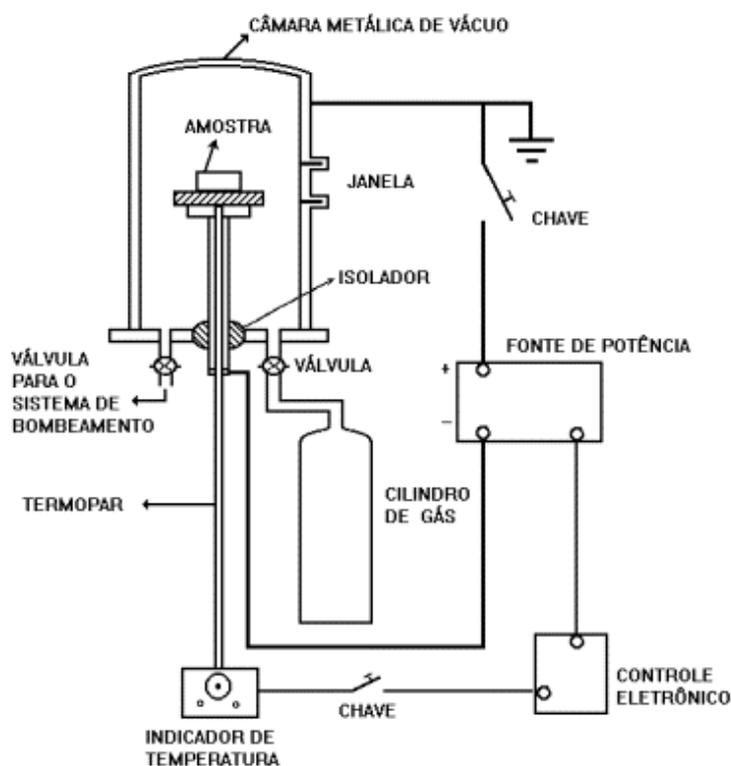


Figura 3.1 Desenho esquemático do equipamento de nitretação a plasma.



Figura 3.2 Equipamento de nitretação utilizado para o tratamento das amostras.

Inicialmente a câmara foi evacuada até uma pressão de 6,7 Pa. A seguir, as amostras foram limpas com uma mistura de 30% de argônio e 70% de hidrogênio por uma hora na pressão de 133 Pa. Nesta etapa (denominada *sputtering*), além da limpeza, objetiva-se a remoção da camada estável de óxido de cromo que dificulta a difusão do nitrogênio no substrato. Após a limpeza, a atmosfera contendo argônio e nitrogênio foi substituída por uma mistura rica em nitrogênio (76% N₂ e 24% H₂) na pressão de 400 Pa durante 4 horas.

A Tabela 3.2 mostra as condições utilizadas na nitretação, variando-se os parâmetros do tratamento térmico e do processo de nitretação.

Tabela 3.2 Condições utilizadas durante a nitretação a plasma.

Condições	Solubilização		Envelhecimento		Nitretação		
	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	Mistura Gasosa (%N ₂)
1-S	1040	0,5	-	-	-	-	-
2-SE550	1040	0,5	550	4	-	-	-
3-SN480	1040	0,5	-	-	480	4	76
4-SN550	1040	0,5	-	-	550	4	76
5-SE550N400	1040	0,5	550	4	400	4	76
6-SE550N450	1040	0,5	550	4	450	4	76

A escolha de alguns tratamentos e parâmetros teve como objetivo verificar a possibilidade da realização do tratamento de envelhecimento simultaneamente com a nitretação, visando uma diminuição nos custos e tempos de manufatura sem comprometimento da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas do material. Então, as amostras envelhecidas previamente a nitretação (5-SE550N400 e 6-SE550N450) foram nitretadas em temperaturas baixas e as amostras envelhecidas e nitretadas simultaneamente (3-SN480 e 4-SN550) foram tratadas em temperaturas superiores, respeitando as temperaturas de envelhecimento que proporcionam melhores propriedades mecânicas ao aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4PH. As amostras 1-S e 2-SE550 não foram nitretadas, a primeira só solubilizada e a segunda solubilizada e envelhecida.

Os valores dos parâmetros controlados durante as etapas de limpeza (*sputtering*) e nitretação são apresentados na Tabela 3.3. O tempo começou a ser registrado após as peças atingirem a temperatura de nitretação.

Tabela 3.3 Controle dos parâmetros do processo de nitretação.

Processos	Parâmetros	3-SN480	4-SN550	5-SE550N400	6- SE550N450
Sputtering	Mistura Gasosa (%Ar/%H ₂)	30 / 70	30 / 70	30 / 70	30 / 70
	Pressão (Pa)	133	133	133	133
	Tensão (V)	425	425	425	425
	Corrente (A)	0,6	0,6	0,6	0,6
	Temperatura peça (°C)	150 - 250	150 - 250	150 - 250	150 - 250
	Fator de trabalho	0,70	0,70	0,70	0,70
	Tempo (h)	1	1	1	1
Nitretação	Mistura Gasosa (%N ₂ /%H ₂)	76 / 24	76 / 24	76 / 24	76 / 24
	Pressão (Pa)	400	400	400	400
	Tensão (V)	585	670	535	550
	Corrente (A)	1,65	2,25	1,2	1,56
	Temperatura peça (°C)	480	550	400	450
	Fator de trabalho	0,75	0,75	0,75	0,75
	Tempo (h)	4	4	4	4

3.3 Caracterização do Material

Para a caracterização das amostras nitretadas foram realizadas as seguintes análises: microestrutural, profundidade de nitretação, dureza, microdureza, difração de raios-X, espectroscopia óptica em descarga incandescente (GDOS); ensaios de desgaste e ensaios de corrosão.

3.3.1 Análise Microestrutural

Após nitretadas, as amostras foram seccionadas transversalmente à camada com disco de corte diamantado com intensa refrigeração para evitar o aquecimento. O embutimento foi realizado com resina acrílica condutora com pó de cobre para obter contato elétrico no microscópio eletrônico de varredura. O lixamento até granulometria #1000 e o polimento com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm foram feitos em equipamento automático. Para o ataque microestrutural utilizou-se o reagente químico Marble (4 g CuSO_4 , 20 ml HCl e 20 ml H_2O).

As observações e os registros das microestruturas foram feitos no microscópio óptico (MO) com câmara digital acoplada e no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.3.2 Ensaio de Dureza e microdureza

A dureza no núcleo das amostras nitretadas foi realizada com indentador Vickers com carga de 5 kgf (HV_5). O ensaio também foi feito nas amostras não nitretadas. O objetivo do ensaio foi verificar as alterações de dureza devido aos diferentes tratamentos aos quais as amostras foram submetidas. A média foi calculada a partir de três medições em cada amostra.

Para efetuar o perfil de microdureza nas amostras nitretadas utilizou-se o método Vickers com carga de 50 g ($\text{HV}_{0,05}$).

3.3.3 Profundidade de Nitretação

A espessura da camada nitretada pôde ser medida por dois métodos distintos: pela transcrição da microestrutura obtida no MO com auxílio de um programa de análise de imagens e pelo perfil de microdureza, adotando o valor de 50 HV acima da microdureza de núcleo para obter a profundidade efetiva de nitretação, conforme a norma DIN 50 190 [36].

No primeiro método as espessuras foram medidas em 5 regiões diferentes ao longo da camada nitretada.

3.3.4 Análise de Difração de Raios-X

A identificação das fases formadas nas camadas nitretadas foi realizada por difração de raios - X. A radiação utilizada foi cobre $K\alpha$ com varredura entre $30^\circ < 2\theta < 90^\circ$, passo angular de $0,01^\circ$ e tempo de 1 segundo por passo. Também foi realizada análise de raios - X em amostras não nitretadas.

3.3.5 Análise de Espectroscopia Óptica em Descarga Incandescente (GDOS)

O perfil de composição química ao longo da camada nitretada foi obtido com a técnica de GDOS. Esta técnica é ideal para análise quantitativa de camadas superficiais pois a descarga incandescente é uma fonte de excitação altamente estável, gerando um feixe plano e uniforme sobre a amostra analisada. Os elementos investigados foram Cr, N, C e Fe. Como a análise foi realizada somente até $60 \mu\text{m}$ de profundidade, não foi possível a obtenção do perfil de toda a camada nitretada, pois existiram condições que geraram camadas superiores a este valor. As amostras não nitretadas também foram analisadas. As análises foram feitas no Instituto IWT em Bremen na Alemanha.

3.3.6 Ensaio de Polarização Anódica

A resistência à corrosão das amostras nitretadas foi avaliada por testes de polarização anódica dinâmica, à temperatura ambiente, num eletrólito (3,5% NaCl - pH 6). A varredura do potencial foi de -800 a 1600 mV. A escolha do eletrólito visou reproduzir

as condições em que as ponteiros de conexão dos risers estão expostas. Nas amostras não nitretadas o ensaio também foi realizado nas mesmas condições.

3.3.7 Ensaio de Desgaste

Teste de Resistência ao Desgaste Abrasivo com Movimentos Alternados

Este método de desgaste segue a norma JIS H 8503 ^[37]. A Figura 3.3 mostra um desenho esquemático do equipamento e a Figura 3.4 mostra o equipamento instalado no Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM) na Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

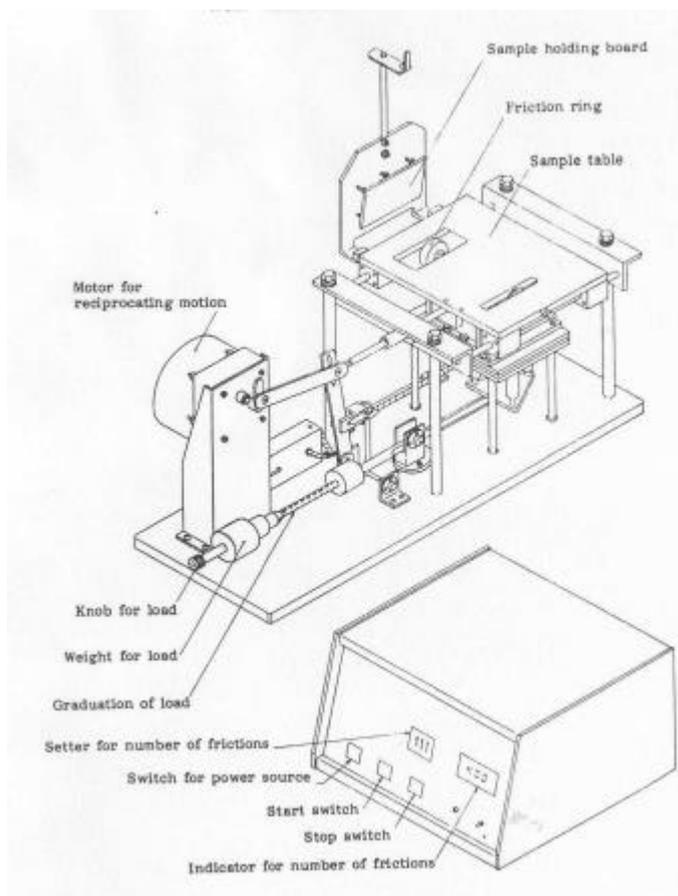


Figura 3.3 Desenho esquemático do equipamento de desgaste abrasivo com movimento alternado ^[37].



Figura 3.4 Equipamento utilizado para avaliar a resistência ao desgaste abrasivo das amostras.

O ensaio é utilizado para avaliar a resistência ao desgaste abrasivo de revestimentos contra uma carga aplicada através de movimentos alternados entre a amostra e um anel metálico com uma lixa abrasiva colada em sua superfície. O anel possui 50mm de diâmetro e 12 mm de largura, provido de um dispositivo automático que induz uma rotação de $0,9^\circ$ para cada movimento alternado, de forma que o contato possa ser realizado sempre com uma superfície nova do abrasivo a cada novo ciclo. A resistência ao desgaste foi avaliada pela variação de massa, através da equação 1.

$$WR = \frac{N}{m_1 - m_2} \quad [1]$$

Onde, WR = resistência ao desgaste (ciclos / mg)

m_1 = massa da amostra antes do ensaio (mg)

m_2 = massa da amostra depois do teste (mg)

N = número de ciclos (cada movimento alternado corresponde a um ciclo)

Antes da realização do ensaio, as amostras foram submetidas à limpeza ultra-sônica com acetona e posteriormente pesadas em uma balança analógica com resolução de 0,1

mg. A carga utilizada no ensaio foi 2000 gf e a lixa com abrasivo de alumina (Al_2O_3) de granulometria #320 e dureza de 2200 HV_{0,05}. Foram realizadas 12 etapas de 400 ciclos cada, após cada etapa as amostras foram novamente limpas e pesadas. Para verificar quanto de material estava sendo removido, após cada etapa de 400 ciclos, a profundidade de material removido foi medida com o auxílio de um perfilômetro.

Também foram realizados testes com abrasivo Flint (SiO_2) de granulometria #80, carga de 2000gf e dureza entre 800 e 850 HV_{0,05}. Entretanto, as perdas de massa não foram significativas com este abrasivo.

Ensaio de Microesclerometria Retilínea

O ensaio de microesclerometria foi utilizado para avaliar a resistência ao riscamento das amostras nitretadas nas diferentes condições. A comparação com amostras não tratadas também pôde ser feita. Este ensaio foi selecionado para tentar reproduzir o desgaste que ocorre na conexão da ponteira com a caixa durante o acoplamento das tubulações na coluna de completção.

O desenho esquemático e a fotografia do equipamento construído e instalado no LTM da UFU podem ser vistos nas Figura 3.5 e 3.6, respectivamente.

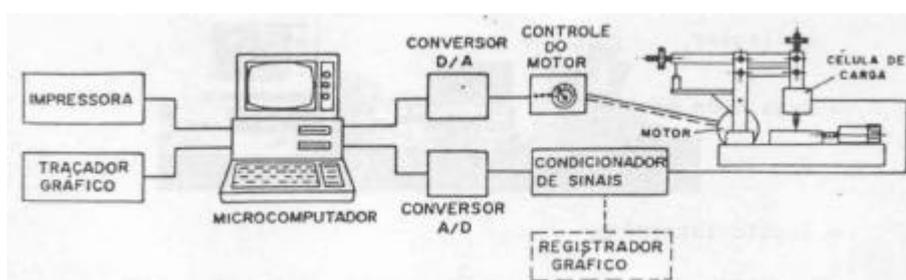


Figura 3.5 Desenho esquemático do equipamento de microesclerometria retilínea.

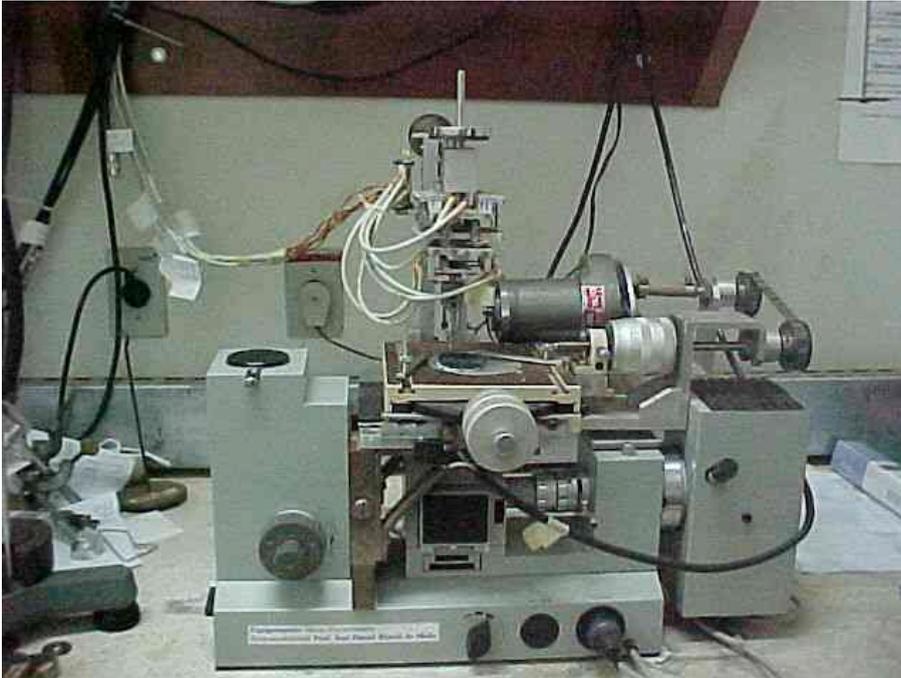


Figura 3.6 Equipamento de microesclerometria retilínea instalado no LTM na UFU.

O equipamento consiste basicamente de um dispositivo de translação da amostra e um porta penetrador onde se pode selecionar o tipo de penetrador utilizado no ensaio. A aplicação da carga é constante e na direção normal à superfície de teste.

Para a realização do ensaio optou-se pela utilização de um penetrador Vickers e o riscamento foi realizado com carga de 200 gf. Depois de ensaiadas, as amostras foram observadas no MEV, onde foram medidas as larguras dos riscos gerados pelo penetrador. A largura média foi obtida de cinco medições ao longo do risco. A dureza ao risco das amostras foi calculada pela equação 2.

$$H_s = k_1^* \frac{F_n}{L^2} \quad [2]$$

Onde, H_s = dureza ao risco (kgf / mm²)

F_n = força normal (kgf)

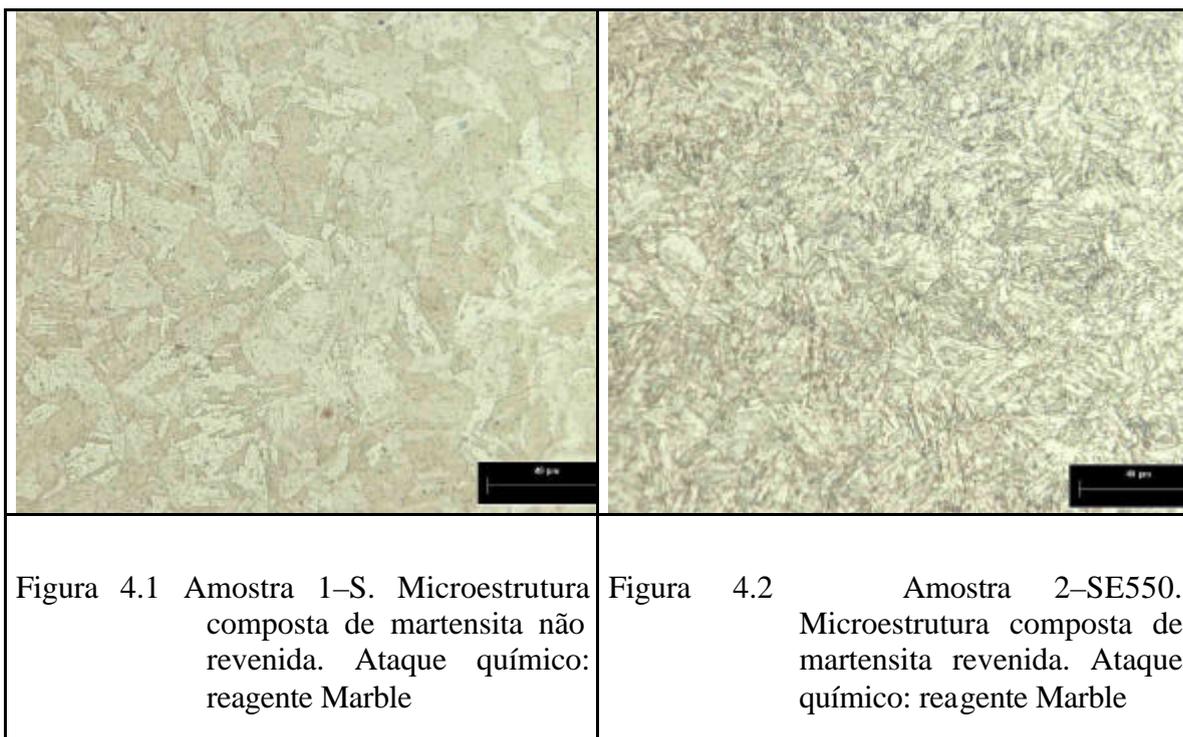
L = largura do risco (mm)

K_1 = constante relativa à geometria do penetrador

4 RESULTADOS

4.1 Análise Microestrutural

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as micrografias das amostras não nitretadas nas condições 1-S e 2-SE550. A amostra 1 foi solubilizada a 1040°C por 30 minutos e a amostra 2, além de solubilizada, foi envelhecida a 550°C. Observa-se que a amostra 1-S, não envelhecida, apresenta microestrutura martensítica não revenida com grãos grosseiros. A amostra 2-SE550 apresenta microestrutura martensítica revenida resultante do tratamento térmico de envelhecimento realizado a 550°C durante 4 horas.



Nas Figuras 4.3 a 4.10, obtidas em microscopia óptica e eletrônica de varredura, podem ser observadas as micrografias das amostras nitretadas. As figuras estão dispostas em ordem crescente de acordo com as temperaturas utilizadas no processo de nitretação. Observa-se um aumento na espessura da camada nitretada com a elevação da temperatura. As camadas nitretadas apresentam-se homogêneas e com uma interface bem definida com

o núcleo. Com o aumento da temperatura de nitretação percebe-se que áreas escuras foram formadas na superfície da camada nitretada.

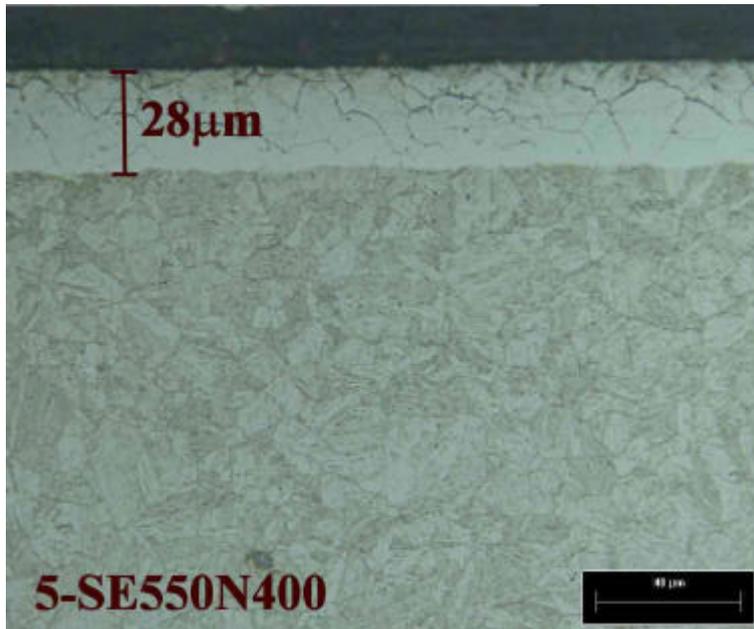


Figura 4.3 Camada nitretada referente à amostra 5 envelhecida a 550°C e nitretada a 400°C. Ataque químico: Marble.

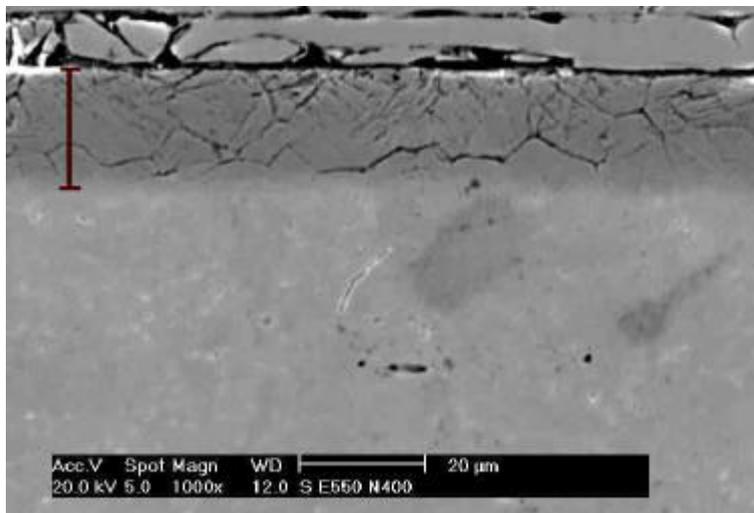


Figura 4.4 Camada nitretada referente à amostra 5 envelhecida a 550°C e nitretada a 400°C. MEV, ataque químico: Marble.

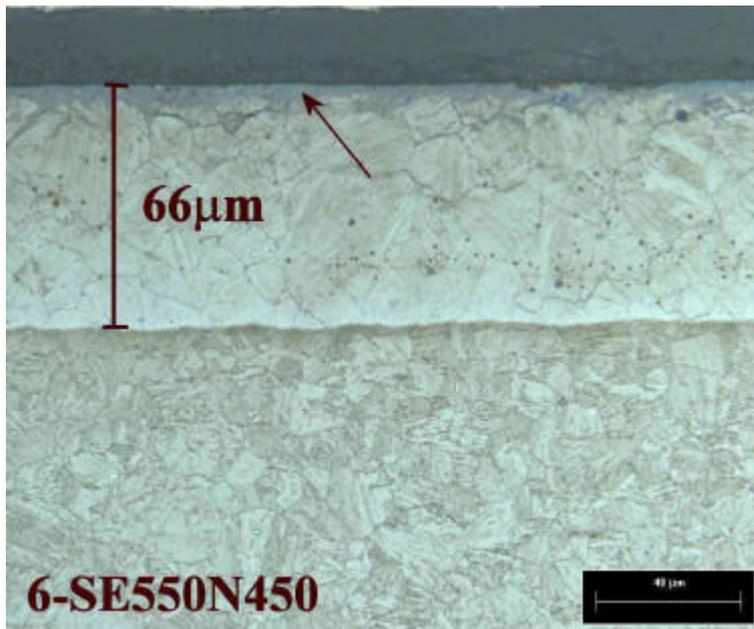


Figura 4.5 Camada nitretada referente à amostra 6 envelhecida a 550°C e nitretada a 450°C. A seta indica a presença de fases escuras na superfície da camada nitretada. Ataque químico: Marble.

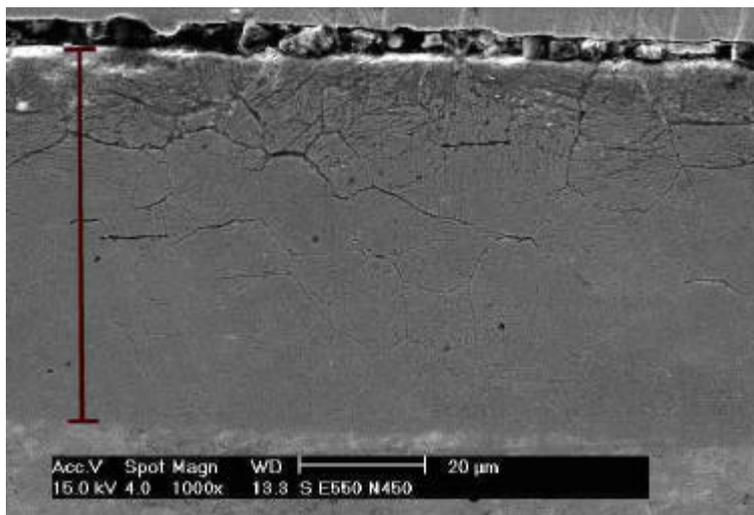


Figura 4.6 Camada nitretada referente à amostra 6 envelhecida a 550°C e nitretada a 450°C. MEV, ataque químico: Marble.

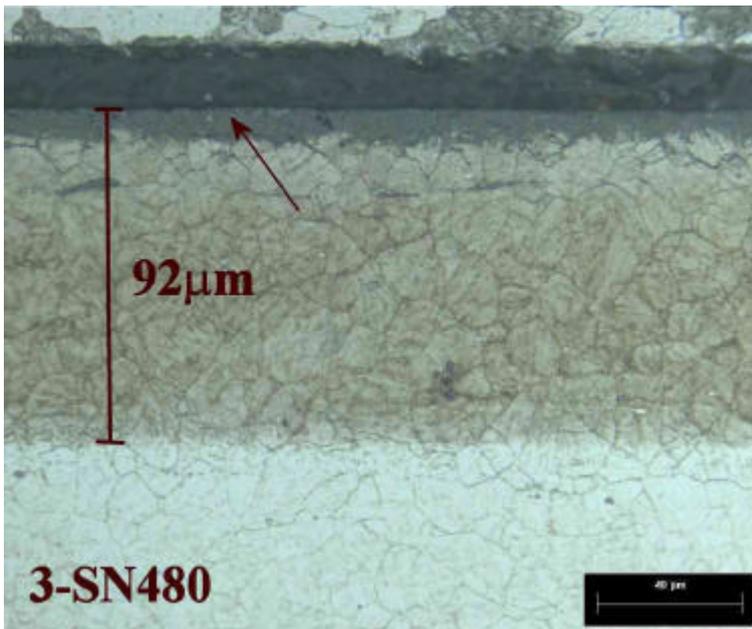


Figura 4.7 Camada nitretada referente à amostra 3 envelhecida e nitretada a 480°C. A seta indica a presença de fases escuras na superfície da camada nitretada. Ataque químico: Marble.

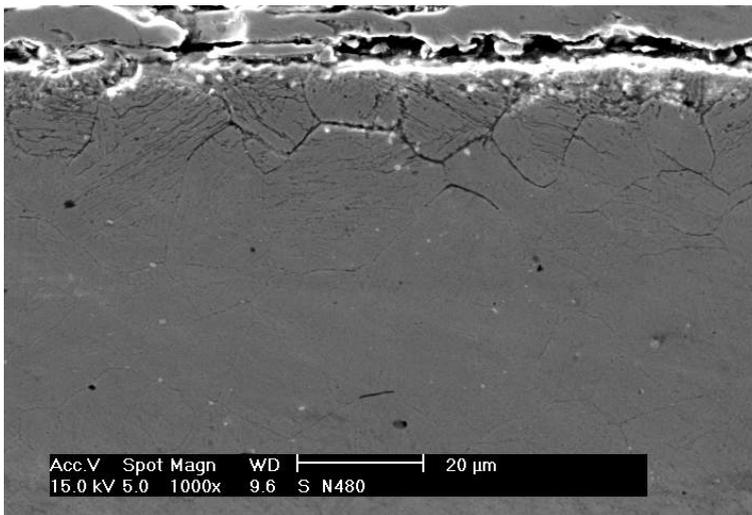


Figura 4.8 Camada nitretada referente à amostra 3 envelhecida e nitretada a 480°C. MEV, ataque químico: Marble.

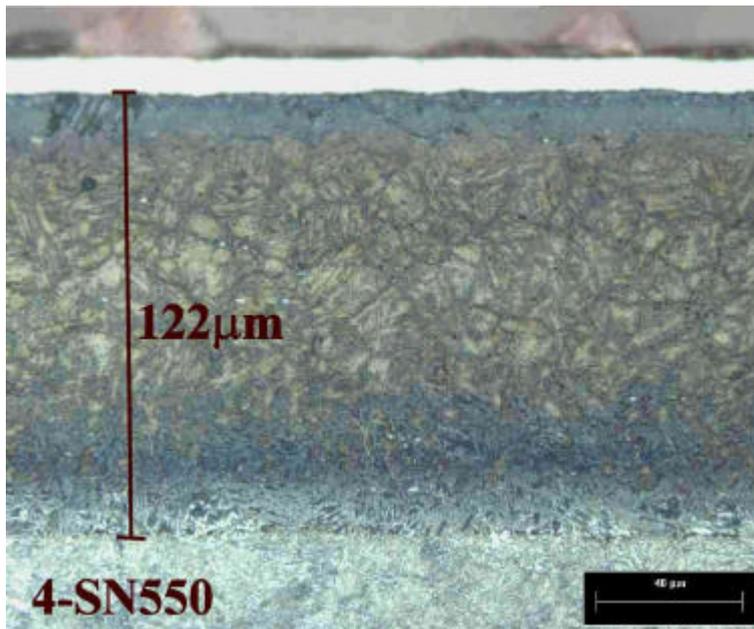


Figura 4.9 Camada nitretada referente à amostra 4 envelhecida e nitretada a 550°C. Ataque químico: Marble.

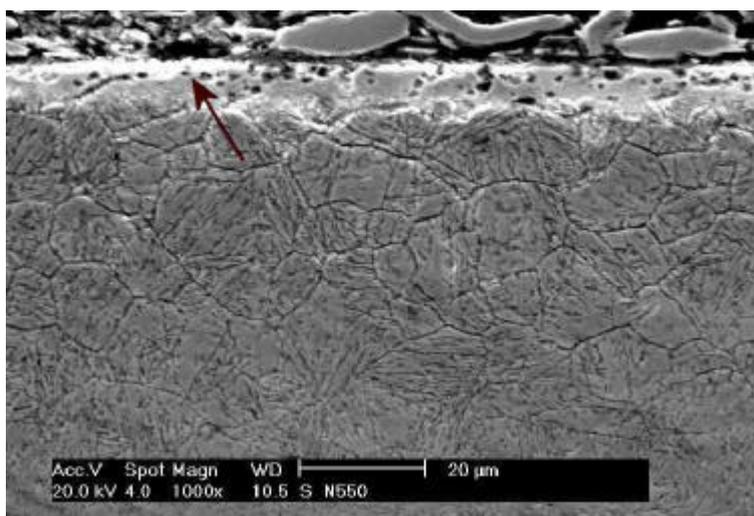


Figura 4.10 Camada nitretada referente à amostra 4 envelhecida e nitretada a 550°C. A seta indica a presença de camada branca. MEV, ataque químico: Marble.

4.2 Ensaio de Dureza e Microdureza

4.2.1 Dureza de Núcleo

A Tabela 4.1 mostra a dureza de núcleo das amostras nitretadas e não nitretadas. Observam-se alterações nas durezas das amostras após o tratamento de nitretação. As

amostras submetidas ao tratamento de nitretação em temperaturas mais elevadas tiveram durezas menores que as nitretadas em baixas temperaturas.

A Figura 4.11 mostra a variação da dureza de núcleo em relação à temperatura de nitretação.

Tabela 4.1 Dureza de núcleo das amostras nitretadas e não nitretadas.

HV ₅	1-S	2-SE550	3-SN480	4-SN550	5-SE550N400	6-SE550N450
1	347	361	341,0	307,0	365,0	356,0
2	358	358	344,0	312,0	368,0	359,0
3	343	357	345,0	313,0	367,0	362,0
Média	349,3	358,7	343,3	310,7	366,7	359,0
Desvio Padrão	7,8	2,1	2,1	3,2	1,5	3,0

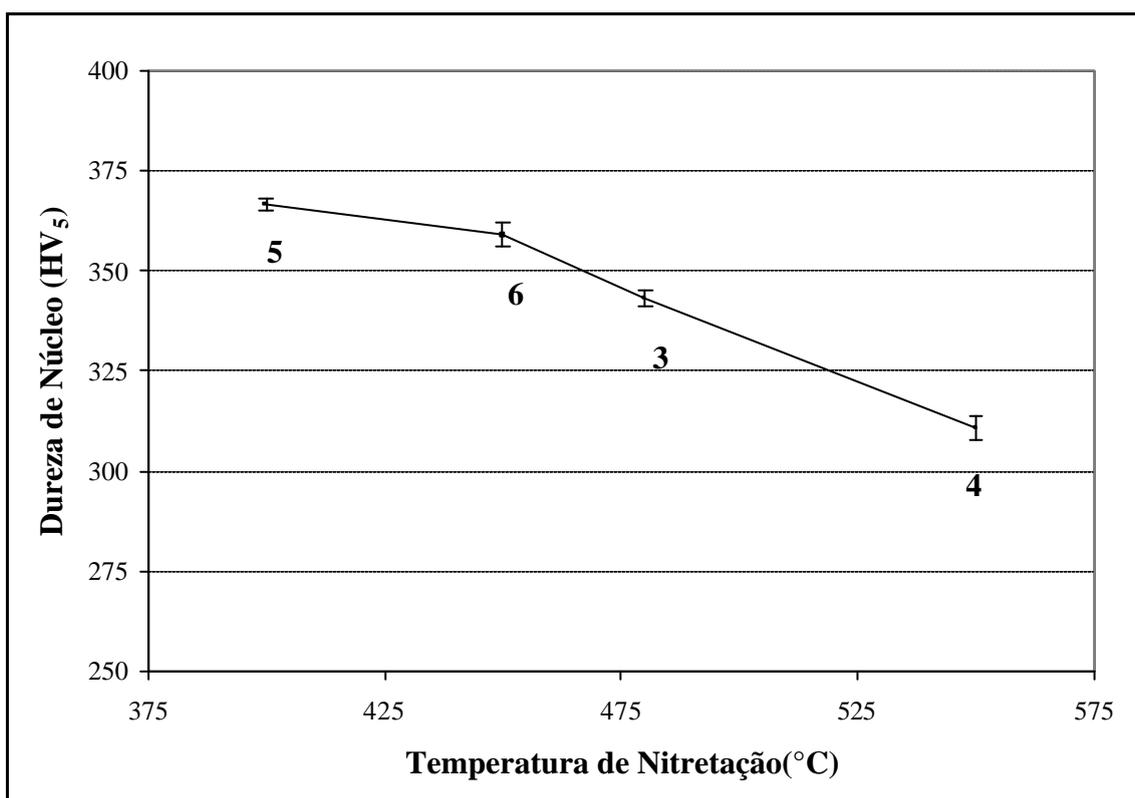


Figura 4.11 Dureza de núcleo em função da temperatura de nitretação.

4.2.2 Perfis de Microdureza

A Figura 4.12, obtida no microscópio óptico, mostra as indentações para levantamento dos perfis de microdureza Vickers com carga de 50 gf. Verifica-se uma queda brusca de dureza na interface entre a camada e o núcleo.

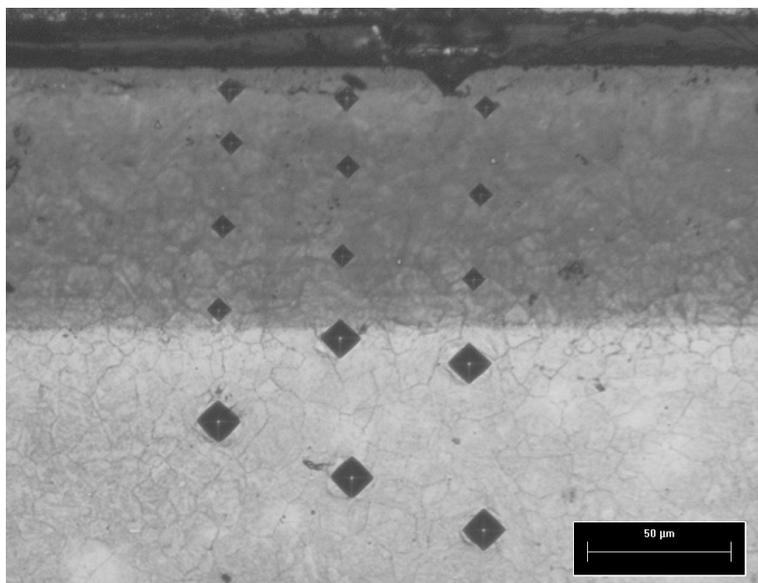


Figura 4.12 Fotomicrografia mostrando as indentações para levantamento do perfil de microdureza Vickers com carga de 50 gf em uma amostra nitretada.

Os perfis de microdureza Vickers, realizados com carga de 50 gf, são apresentados na Figura 4.13. Observa-se que o tratamento de nitretação proporcionou um aumento de dureza considerável na superfície das amostras para todas as condições utilizadas. As amostras 6 e 3, nitretadas a 450 e 480°C respectivamente, apresentaram valores de dureza na ordem de 1300 HV. A amostra 4, nitretada na temperatura mais elevada (550°C), apresentou dureza média na camada bem inferior às demais condições.

Conforme já observado nas micrografias, a profundidade da camada nitretada foi incrementada com o aumento da temperatura de nitretação.

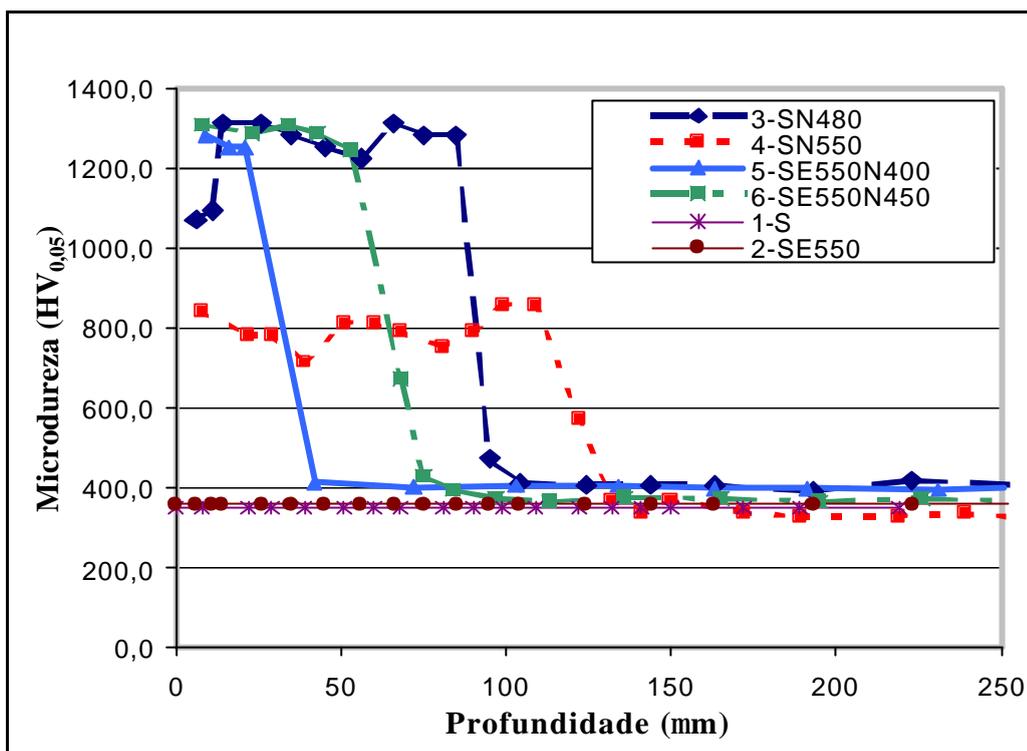


Figura 4.13 Perfis de microdureza $HV_{0,05}$ das amostras nitretadas.

4.3 Profundidade de Nitretação

A Tabela 4.2 mostra as espessuras das camadas nitretadas medidas pela análise das microestruturas obtidas no microscópio óptico.

Tabela 4.2 Profundidade das camadas nitretadas em μm .

Medidas	3-SN480	4-SN550	5-SE550N400	6-SE550N450
1	91,3	121,6	28,1	67,1
2	92,2	121,2	28,1	66,7
3	92	122,7	27,3	65,8
4	91,6	122,7	28,6	65,8
5	91,8	122,1	28,1	66
Média	91,8	122,1	28,0	66,3
Desvio Padrão	0,3	0,7	0,5	0,6

A variação da profundidade da camada em função da temperatura de nitretação pode ser observada na Figura 4.14 por dois métodos de medição: Análise das microestruturas e perfis de microdureza. Observa-se que a espessura da camada nitretada aumenta com a elevação da temperatura de nitretação. Percebe-se uma boa correlação entre

os dois métodos de medição. As camadas medidas indiretamente pelos perfis de microdureza tiveram espessura ligeiramente superior às medidas pela microestrutura.

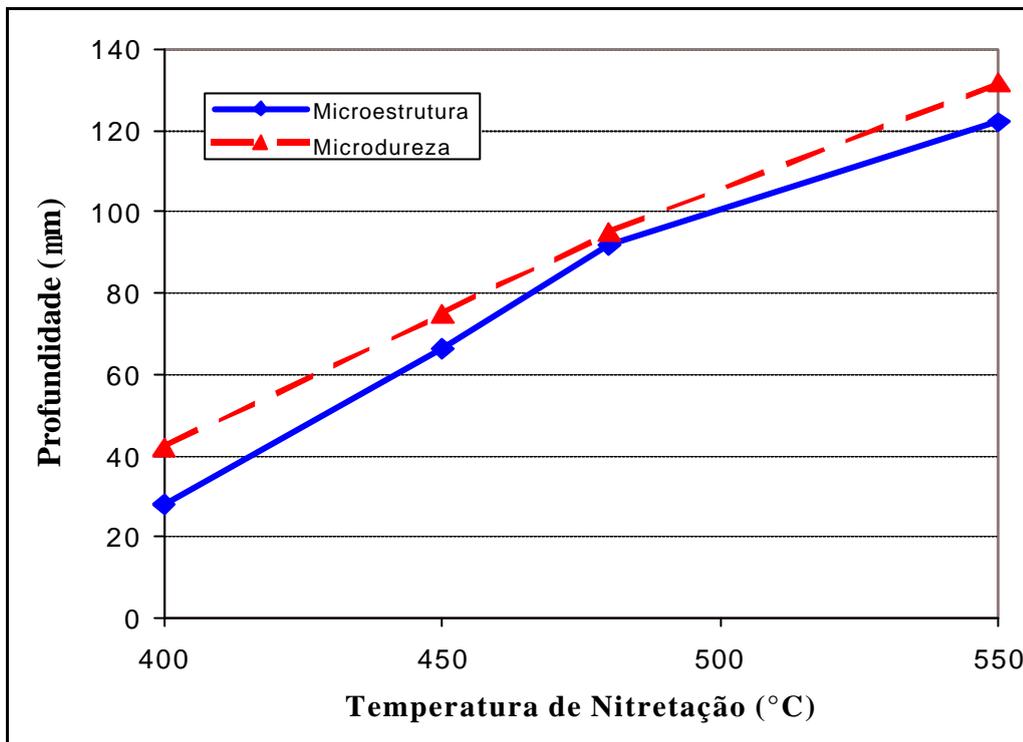


Figura 4.14 Espessura da camada em função da temperatura de nitretação.

4.4 Análise de Difração de Raios-X

Os difractogramas obtidos na análise por difração de raios-X são apresentados na Figura 4.15. Observa-se nas amostras nitretadas picos correspondentes ao nitreto de ferro Fe_4N (γ'). Na amostra 5-SE550N400 verifica-se a presença do pico de Fe- γ (austenita). Picos referentes ao nitreto de cromo CrN também foram evidenciados nos difractogramas das amostras nitretadas.

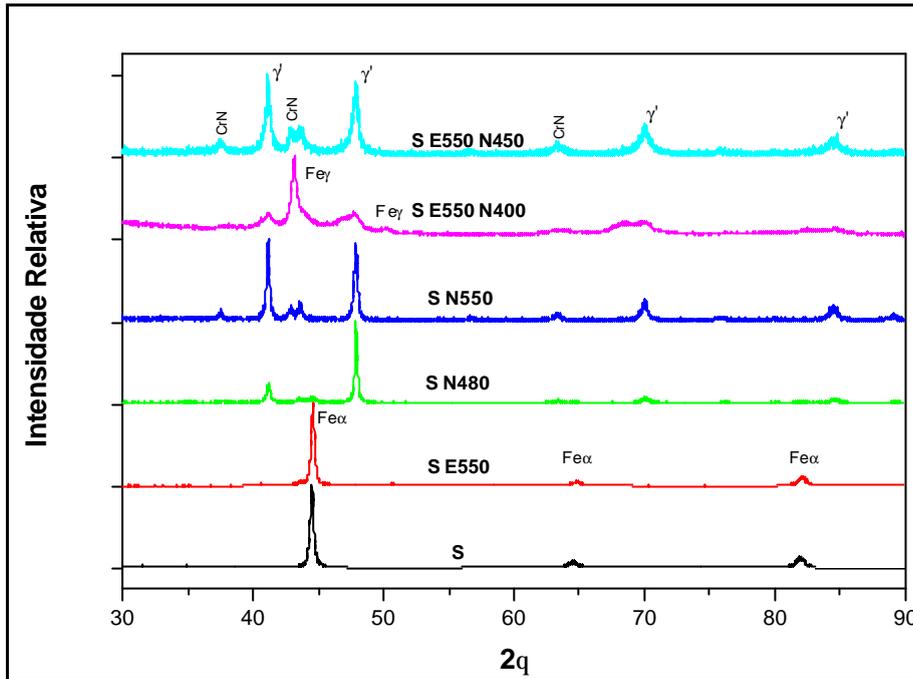


Figura 4.15 Difractogramas de raios-X para as amostras estudadas, onde $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$.

4.5 Análise de Espectroscopia óptica em descarga incandescente (GDOS)

Os perfis de composição química ao longo da camada nitretada obtidos com a técnica de GDOS podem ser observados nas Figuras 4.16 a 4.20. Os teores de carbono e ferro estão corrigidos para facilitar a leitura dos dados.

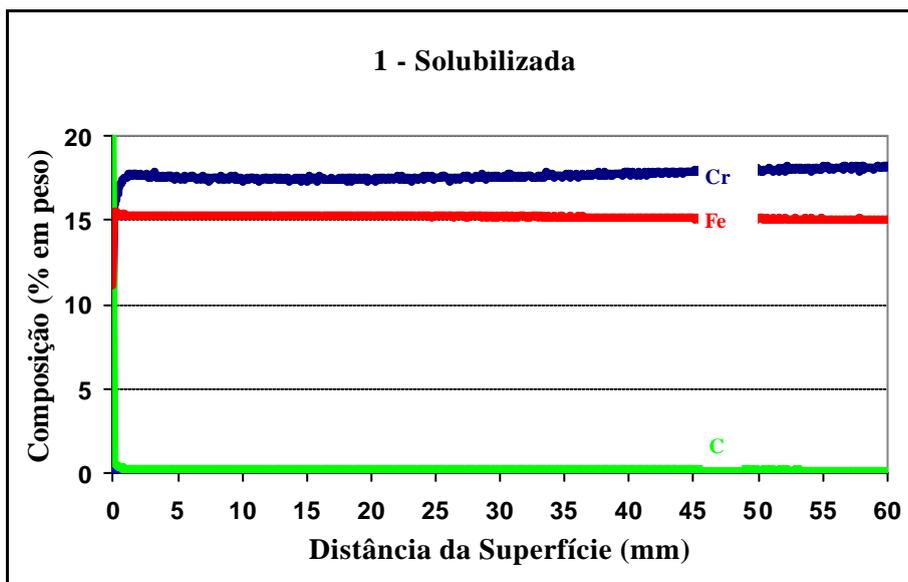


Figura 4.16 Perfil de composição química da amostra não nitretada.

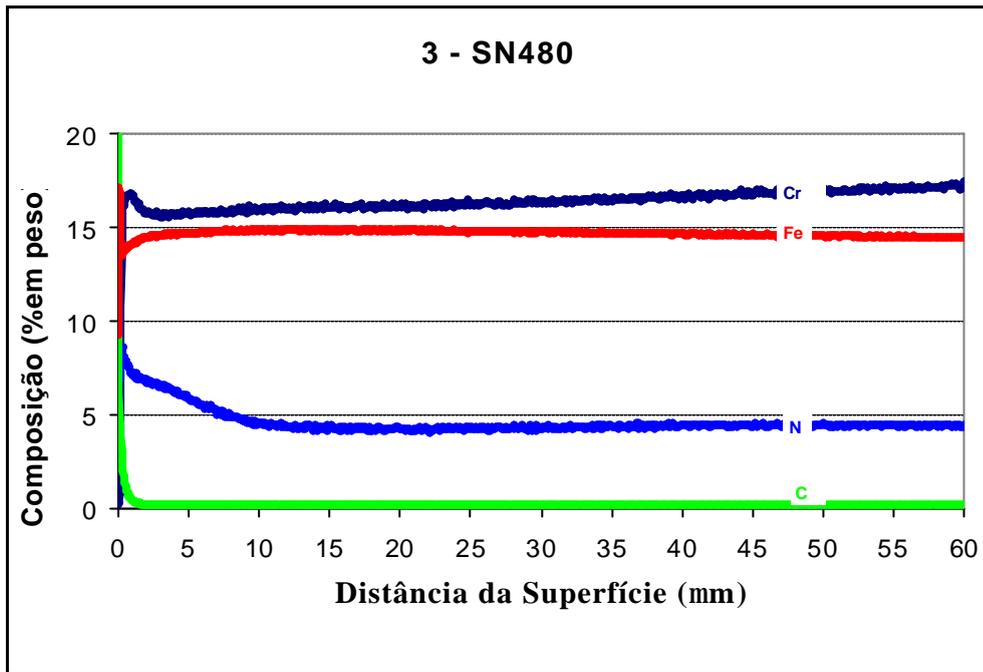


Figura 4.17 Perfil de composição química da amostra envelhecida e nitretada a 480°C.

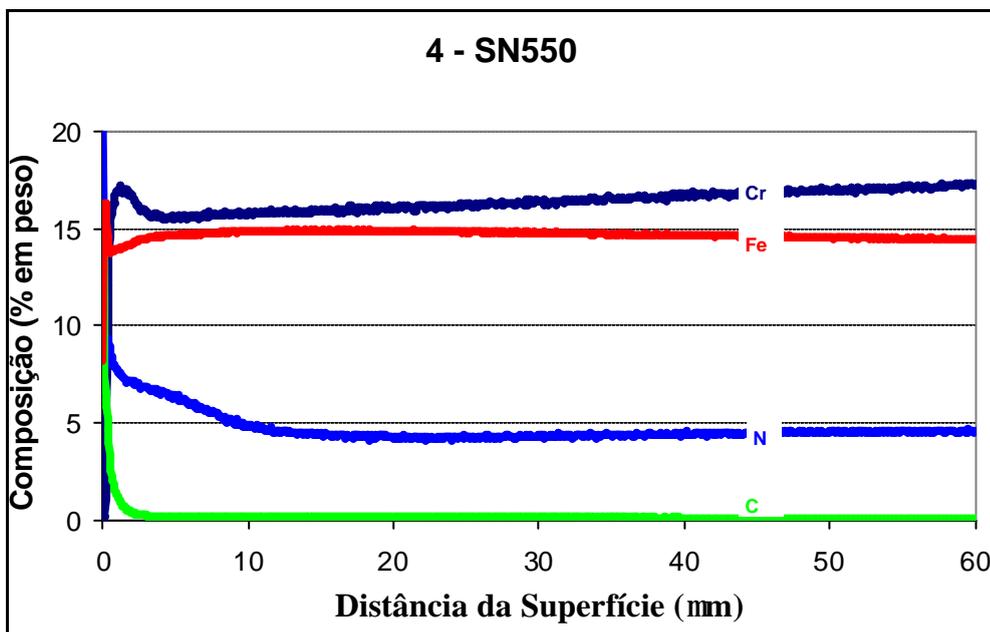


Figura 4.18 Perfil de composição química da amostra envelhecida e nitretada a 550°C.

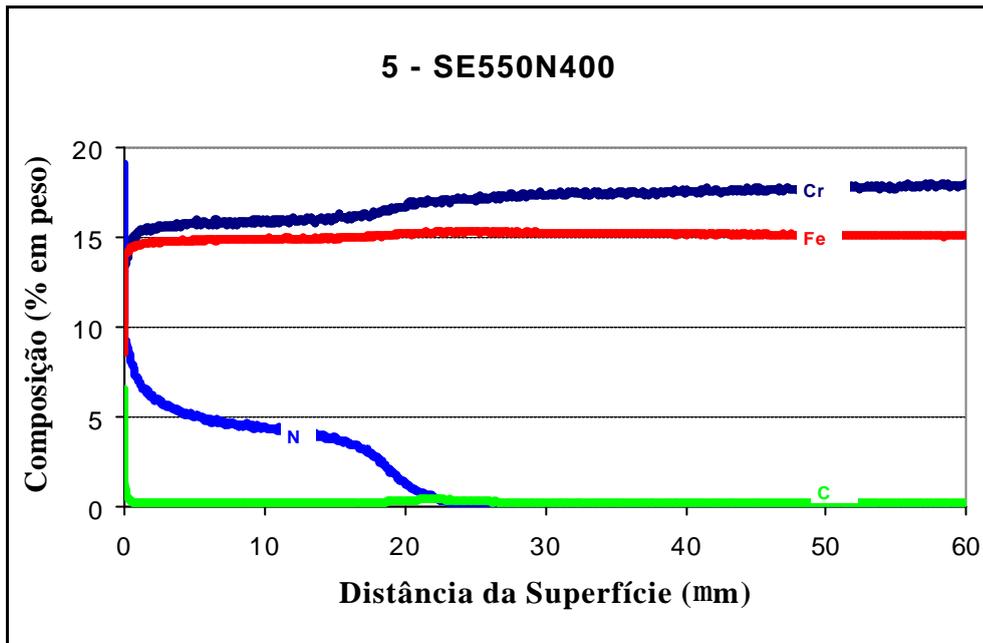


Figura 4.19 Perfil de composição química da amostra envelhecida a 550°C e nitretada a 400°C.

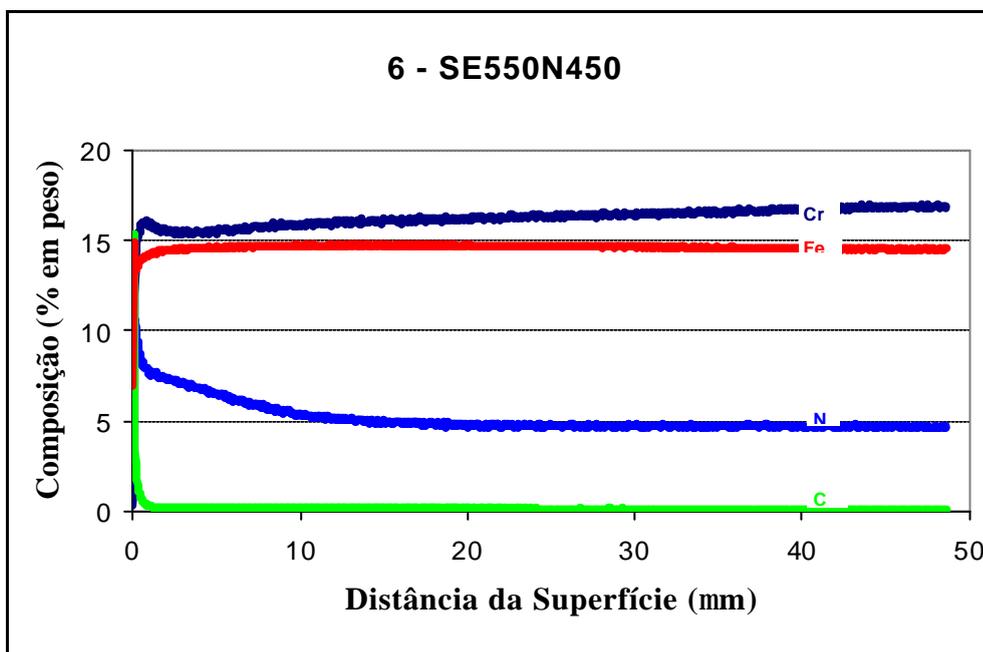


Figura 4.20 Perfil de composição química da amostra envelhecida a 550°C e nitretada a 450°C.

4.6 Ensaio de Polarização Anódica

As Figuras 4.21 e 4.22 referem-se aos resultados do ensaio de polarização anódica em meio contendo 3,5% de NaCl.

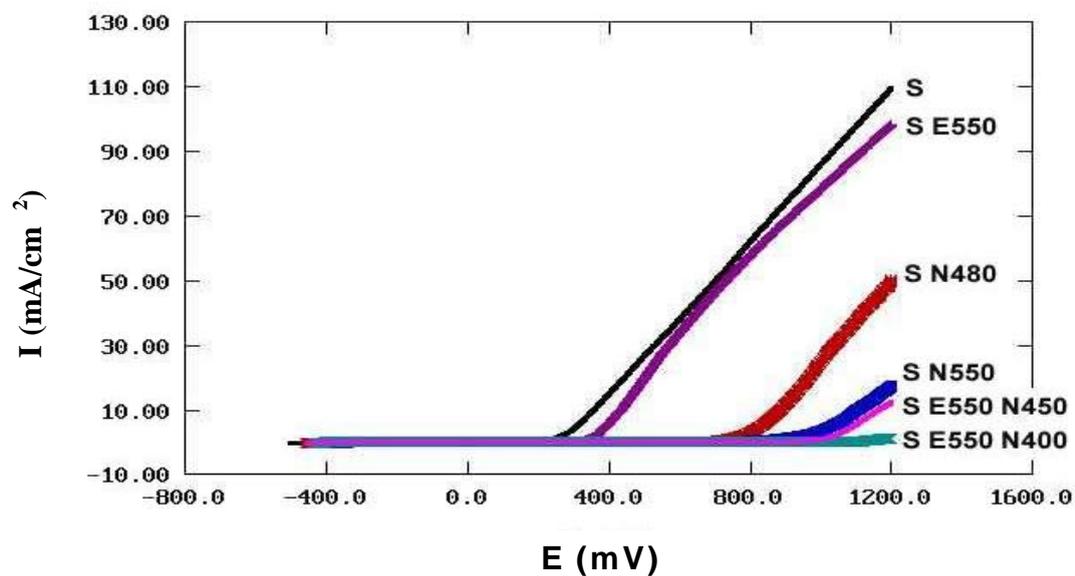


Figura 4.21 Curvas de polarização anódica em meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com pH 6.

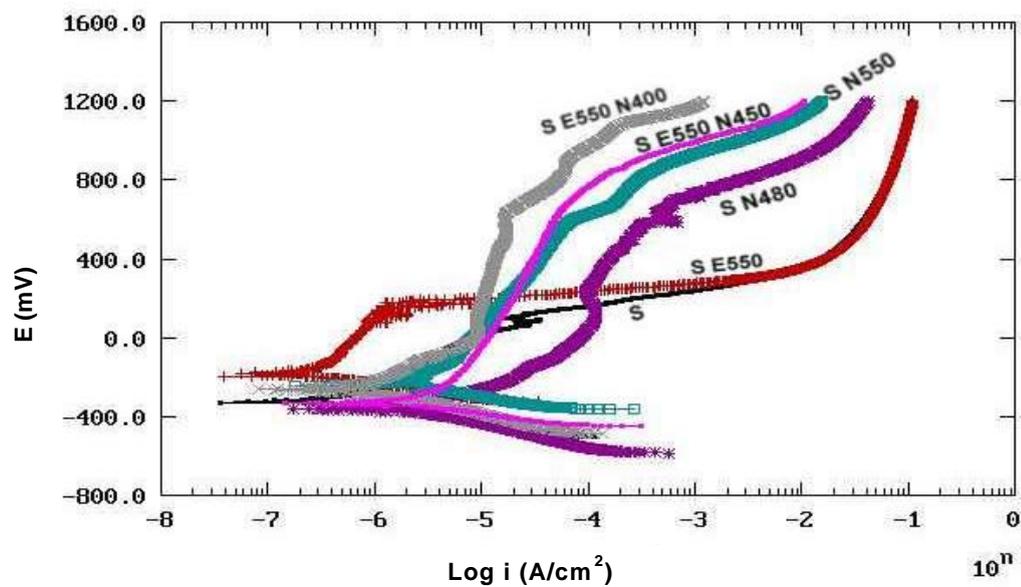


Figura 4.22 Curvas de polarização anódica em meio de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% com pH 6.

4.7 Ensaio de Desgaste

4.7.1 Teste de Resistência ao Desgaste Abrasivo

A Figura 4.23 apresenta os resultados de perda de massa acumulada. As amostras foram pesadas após cada etapa de 400 ciclos. Observa-se que a amostra não nitretada apresentou desempenho inferior às amostras nitretadas. As amostras 5 e 6, nitretadas a 400 e 450°C respectivamente, apresentaram os melhores resultados.

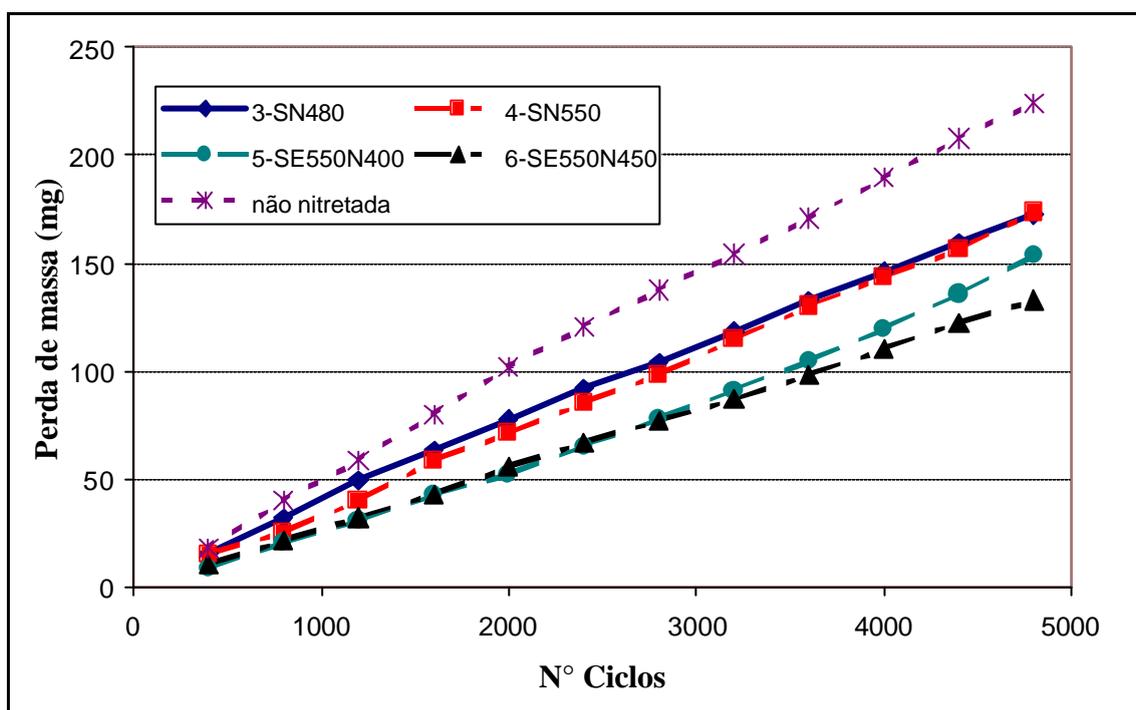


Figura 4.23 Perda de massa em função do número de ciclos.

Nas Figuras 4.24 e 4.25 observa-se a resistência ao desgaste abrasivo em relação ao número de ciclos ensaiados. A resistência ao desgaste foi calculada a cada 400 ciclos. As figuras comparam as amostras nitretadas a 400° e 450°C (Figura 4.24) e a 480 e 550°C (Figura 4.25) com a amostra não tratada. Observa-se que a resistência ao desgaste mantém-se praticamente constante dentro da camada nitretadas. Na amostra 5-SE550N400 verifica-se uma queda na resistência ao desgaste a partir de 2400 ciclos.

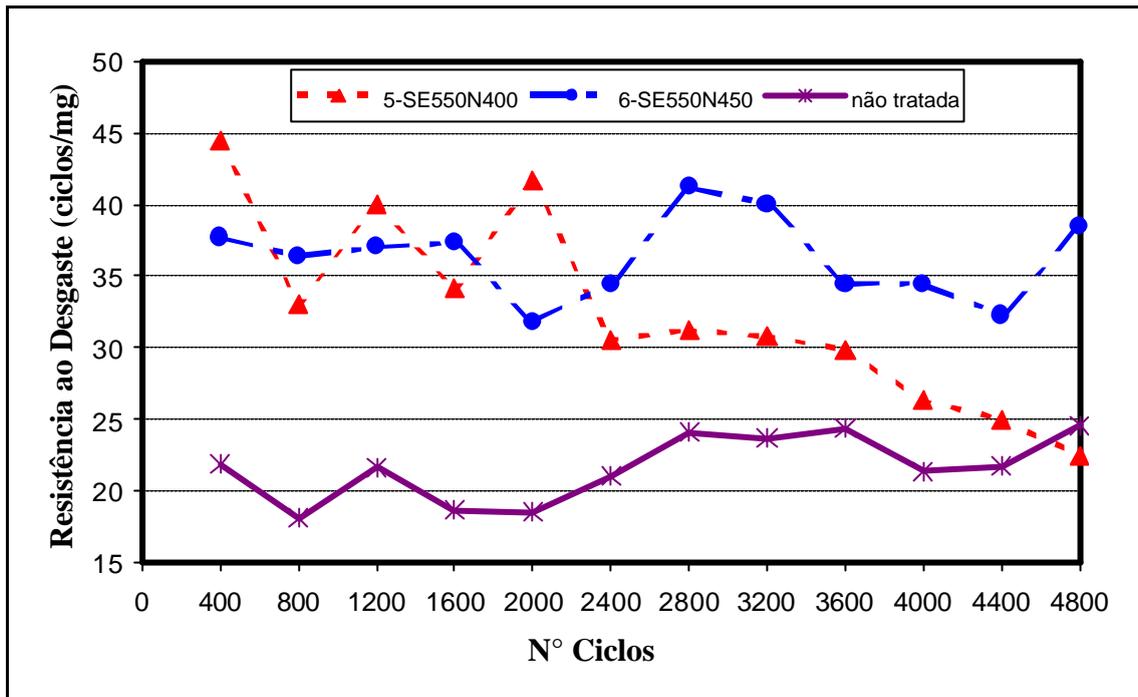


Figura 4.24 Resistência ao desgaste em função do número de ciclos para as amostras nitretadas a 400 e 450°C e não nitretada.

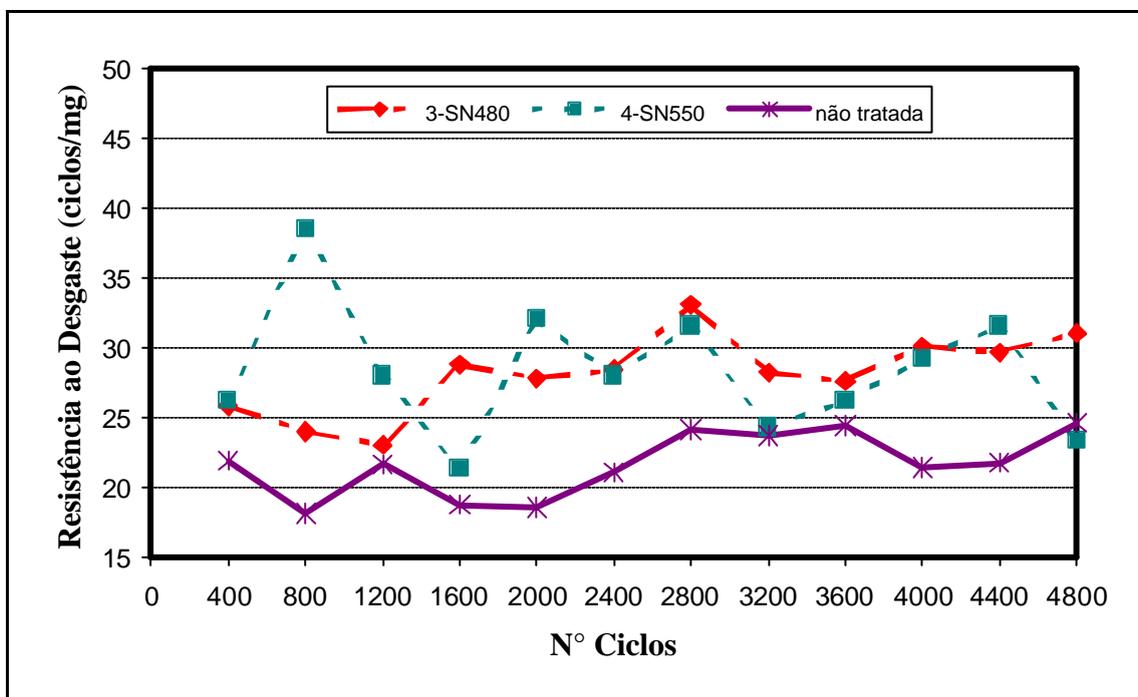


Figura 4.25 Resistência ao desgaste em função do número de ciclos para as amostras nitretadas a 480 e 550°C e não nitretada.

A profundidade de material removido em função do número de ciclos, medida com um interferômetro laser a cada 400 ciclos, pode ser observada na Figura 4.26. As amostras 5-SE550N400 e 6-SE550N450 obtiveram, para um mesmo número de ciclos, menor remoção de material, como pode ser observado no gráfico. Após 4800 ciclos, a profundidade remoção de material atingiu 70 μm para a amostra não nitretada, enquanto que na amostra 6-SE550N450 o desgaste atingiu 45 μm de profundidade.

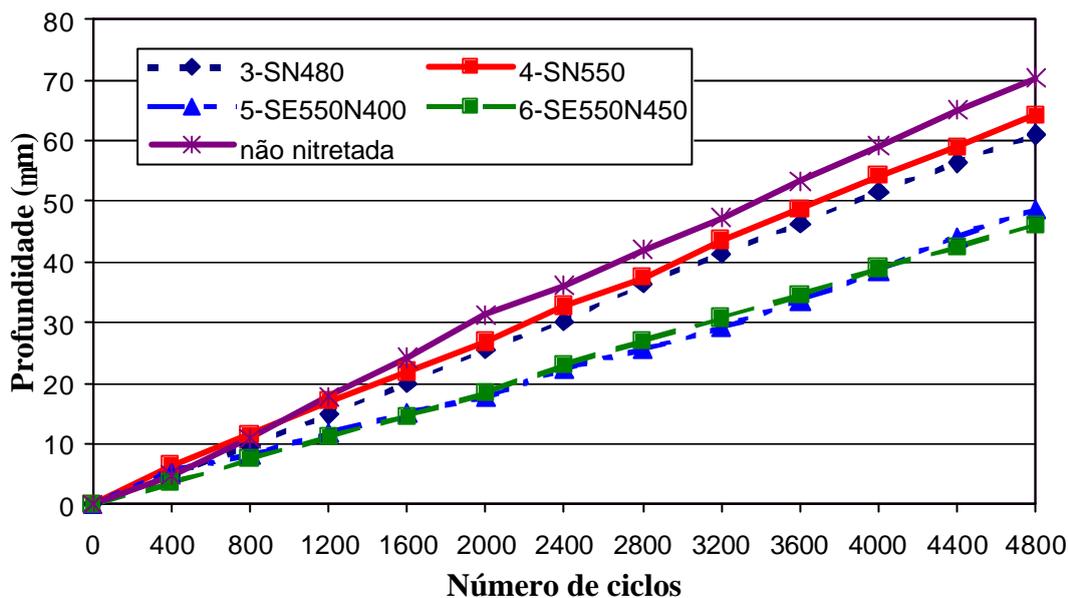


Figura 4.26 Relação entre a profundidade do desgaste e o número de ciclos.

A Figura 4.27 apresenta a resistência ao desgaste na camada nitretada em função do número de ciclos ensaiados. Para elaboração do gráfico obteve-se a média dos valores de resistência ao desgaste a cada 400 ciclos. Como a amostra 5-SE550N400 apresentou camada nitretada com espessura inferior a 30 μm , a média neste caso foi obtida com os valores até 2800 ciclos que correspondem a aproximadamente 25 μm de profundidade, como mostra o gráfico da Figura 4.26. A primeira etapa de 400 ciclos foi desprezada. As amostras 5 e 6 apresentaram resistência ao desgaste na camada nitretada superior às amostras 3 e 4. A amostra não nitretada mostrou o pior desempenho.

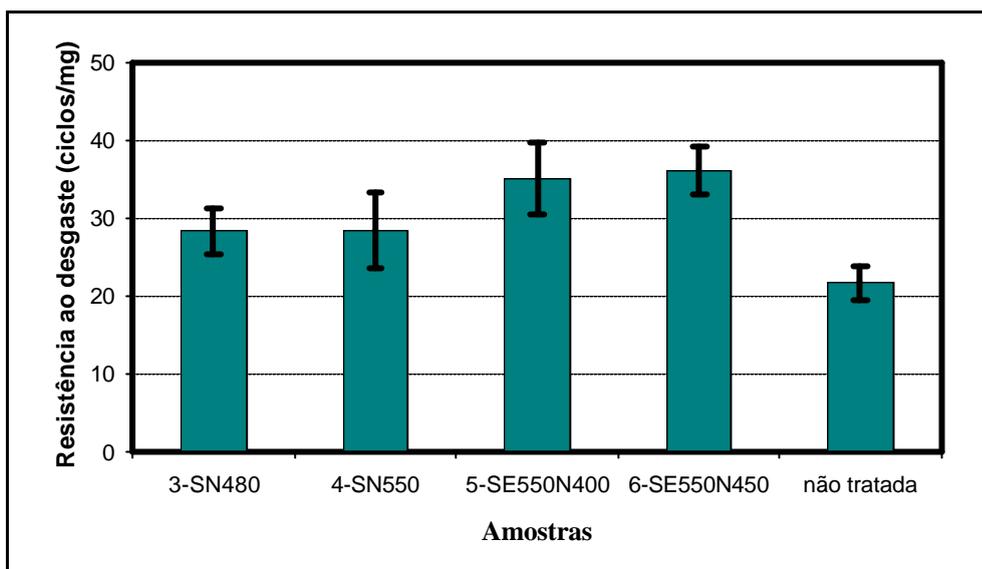


Figura 4.27 Resistência ao desgaste na camada nitretada em função do número de ciclos ensaiados.

As Figuras 4.28 a 4.31 mostram a relação entre a variação de perda de massa a cada 400 ciclos com a profundidade de material removido num total de 4800 ciclos. Nas figuras é possível comparar também estes valores com os perfis de microdureza obtidos.

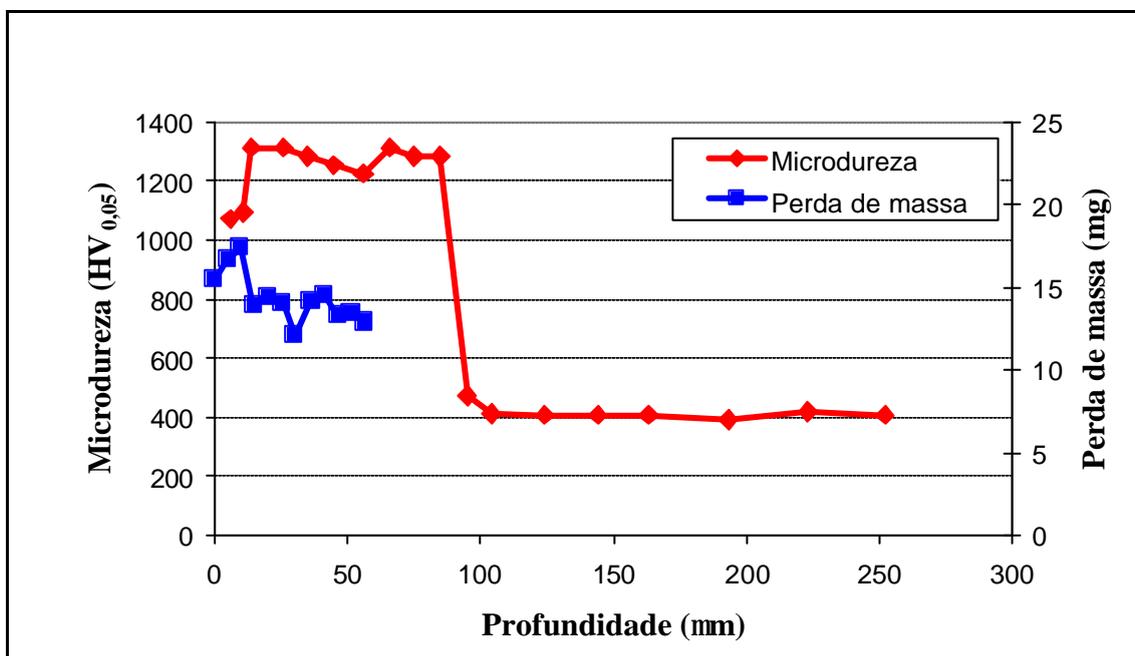


Figura 4.28 Relação entre Microdureza, variação de perda de massa e profundidade para a amostra 3 – SN480.

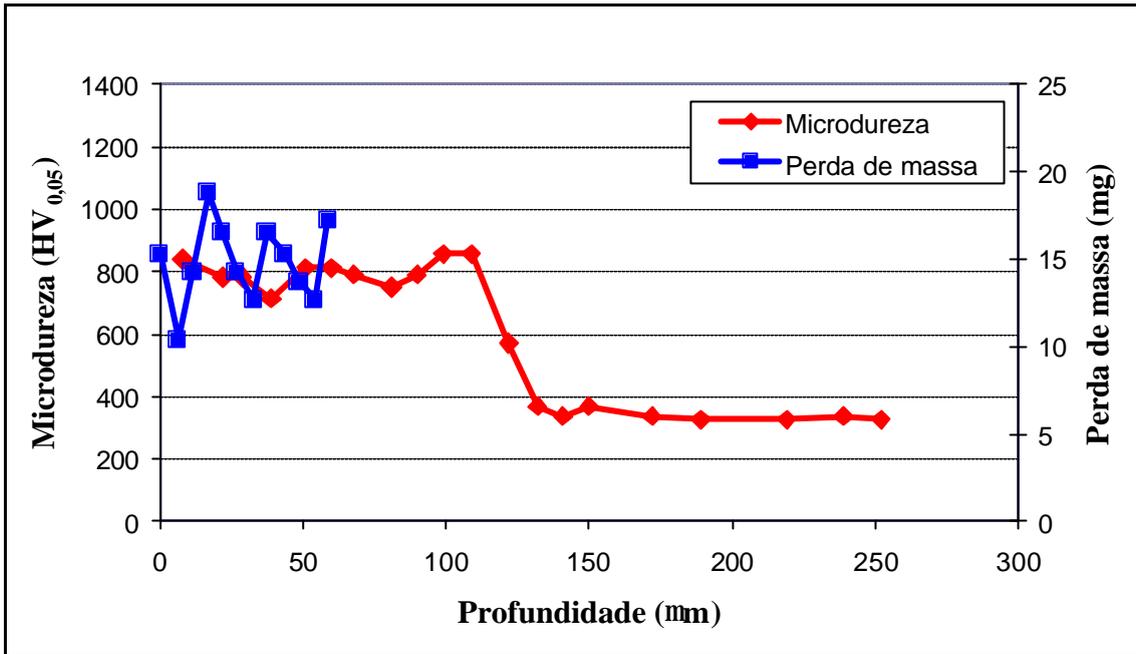


Figura 4.29 Relação entre Microdureza, variação de perda de massa e profundidade para a amostra 4 – SN550.

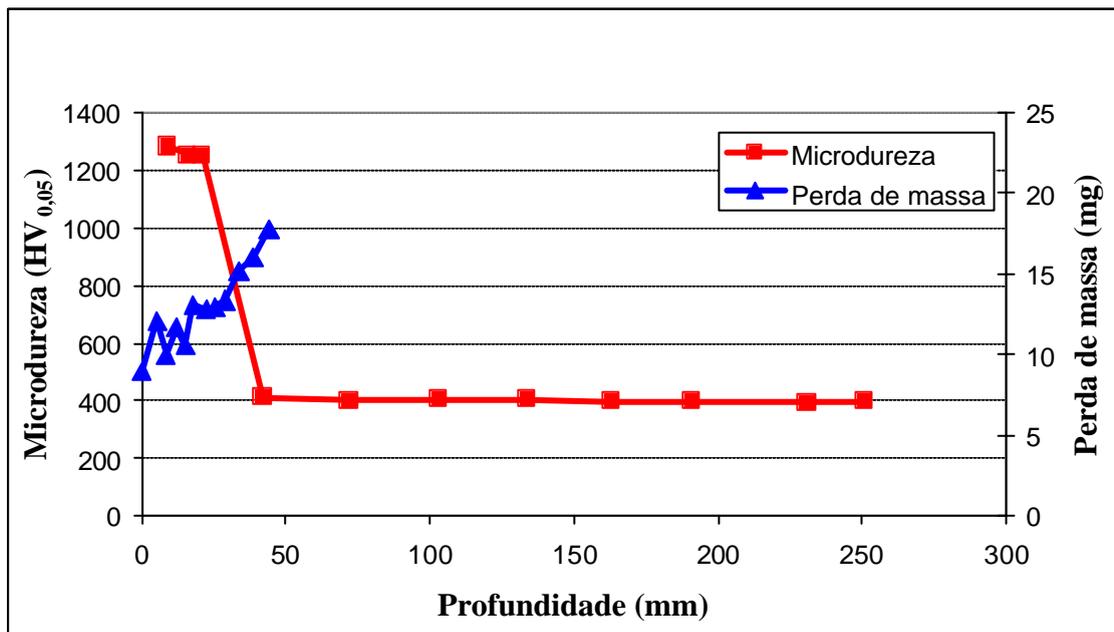


Figura 4.30 Relação entre Microdureza, variação de perda de massa e profundidade para a amostra 5 – SE550N400.

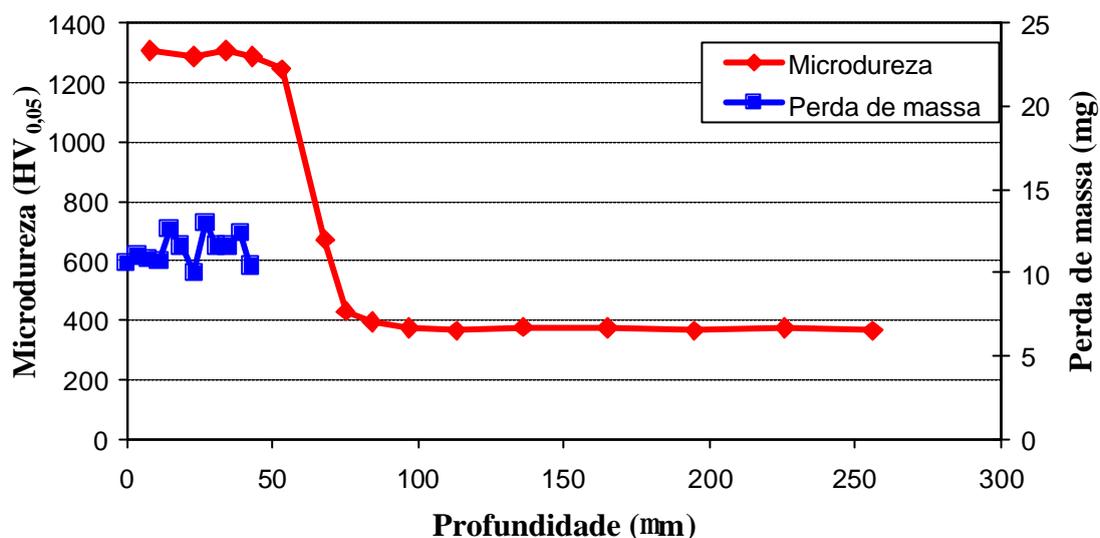


Figura 4.31 Relação entre Microdureza, variação de perda de massa e profundidade para a amostra 6 – SE550N450.

Nas Figuras 4.32 a 4.36, obtidas no MEV, observa-se às superfícies das amostras após os ensaios de desgaste abrasivo. As imagens dispostas à esquerda referem-se às amostras ensaiadas com abrasivo de alumina e à direita com abrasivo flint. Para obtenção dos gráficos de perda de massa e resistência ao desgaste em função do número de ciclos foram utilizados os resultados dos corpos de prova ensaiados com abrasivo de alumina.

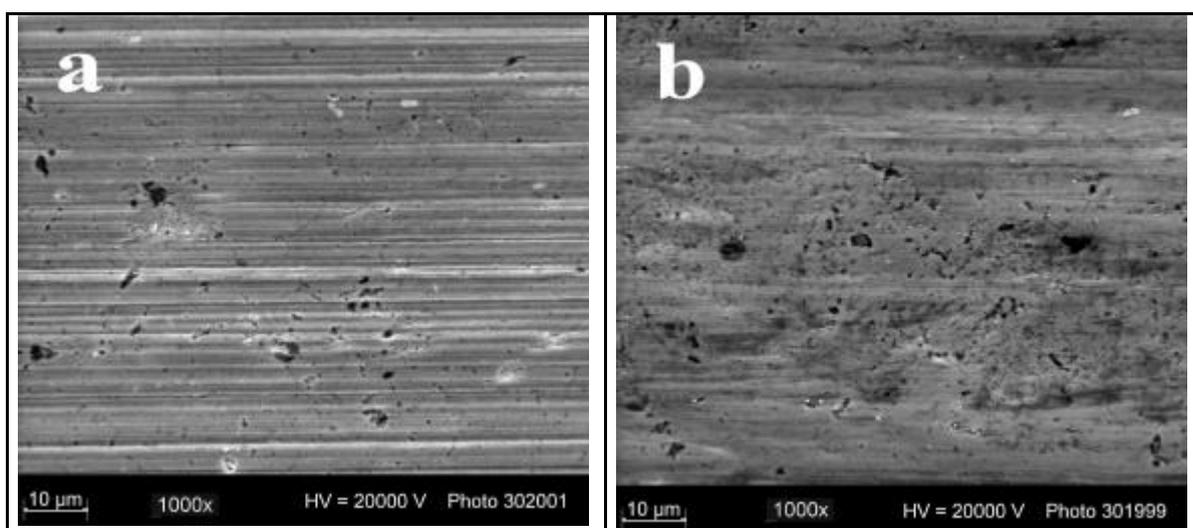


Figura 4.32 Superfície da amostra 3-SN480 após o ensaio de desgaste abrasivo. (a) alumina (b) Flint

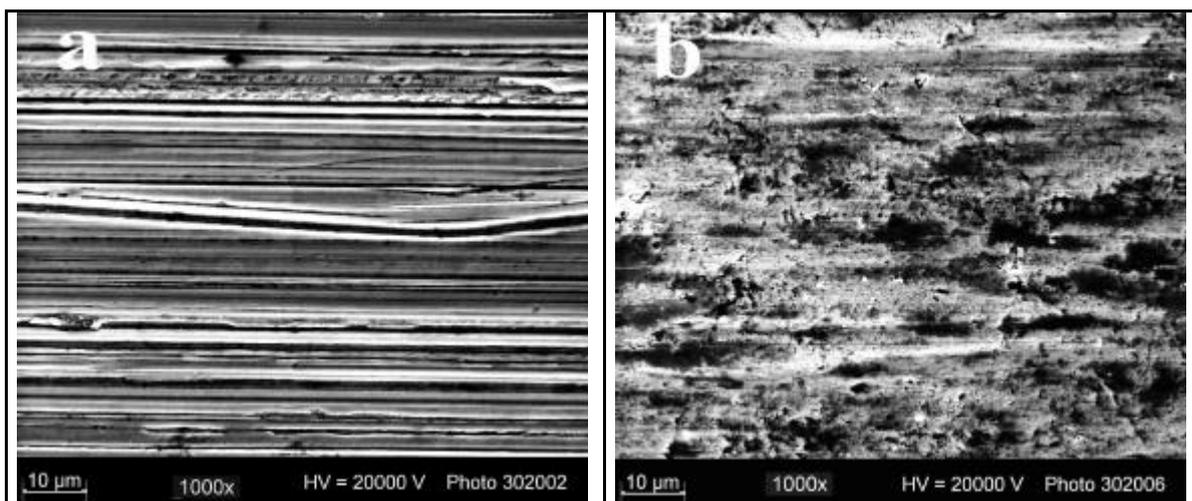


Figura 4.33 Superfície da amostra 4-SN550 após o ensaio de desgaste abrasivo. (a) alumina (b) Flint

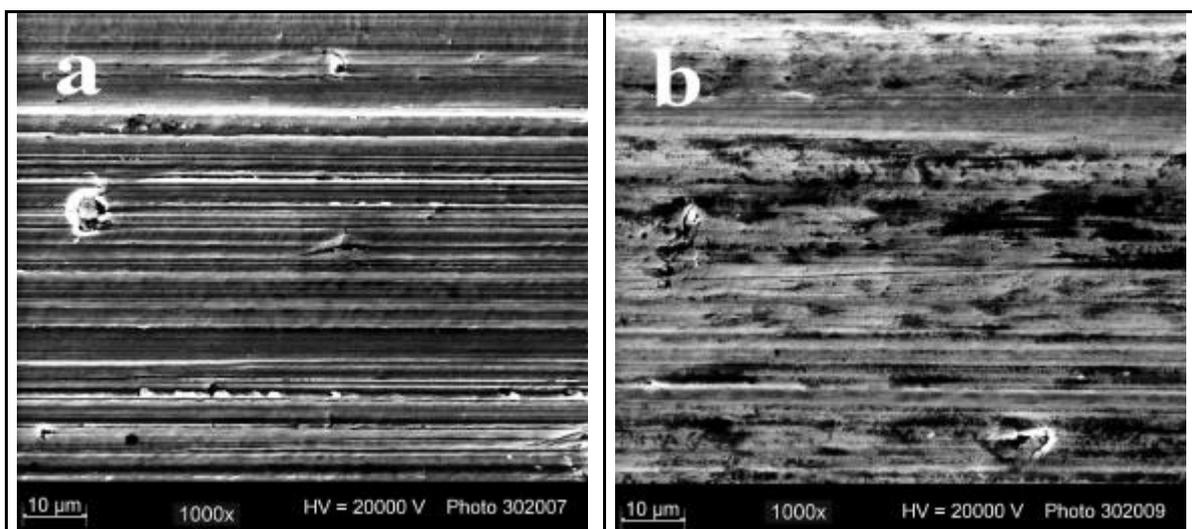
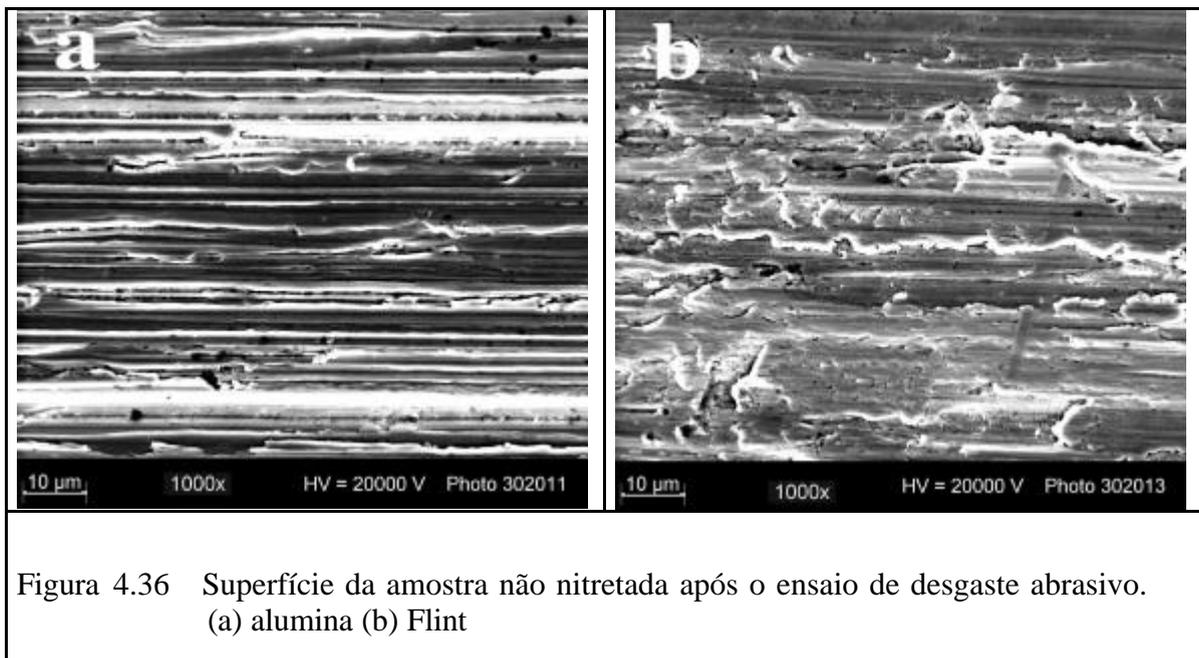
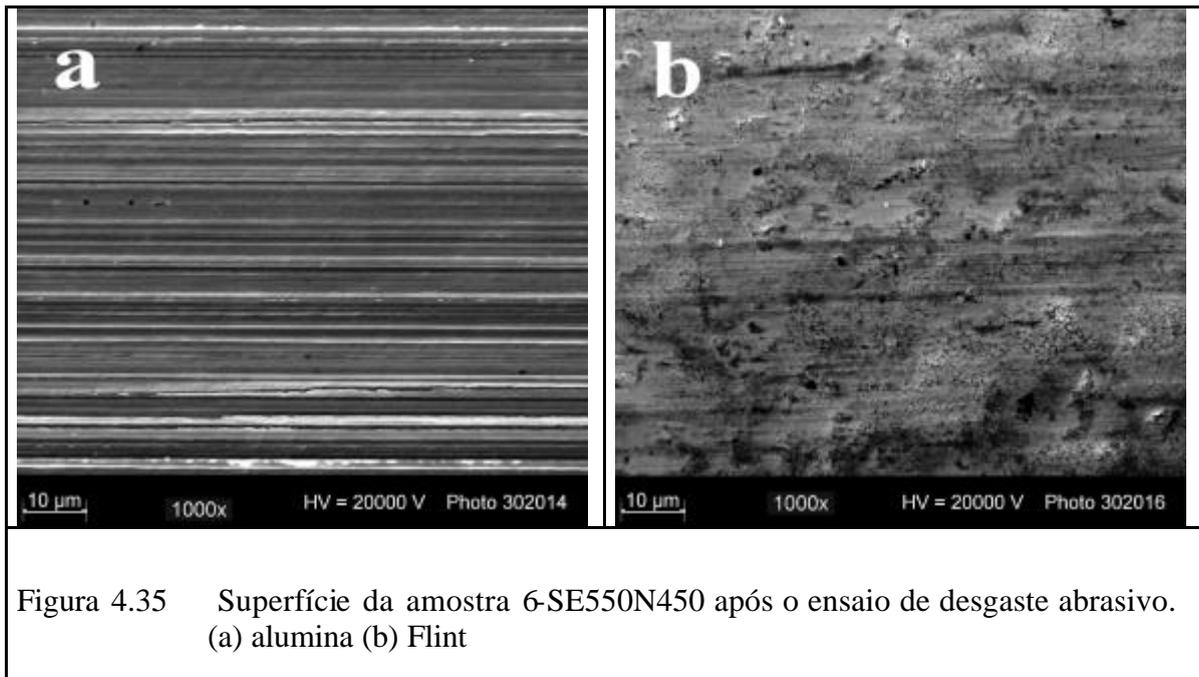


Figura 4.34 Superfície da amostra 5-SE550N400 após o ensaio de desgaste abrasivo. (a) alumina (b) Flint



4.7.2 Ensaio de Microesclerômetria Retilínea

A variação da dureza ao risco para as diferentes condições de tratamentos pode ser vista na Figura 4.37. As amostras nitretadas obtiveram resistência ao riscamento

significativamente maior do que a amostra não tratada. A amostra 4-SN550 apresentou o pior desempenho entre as amostras nitretadas.

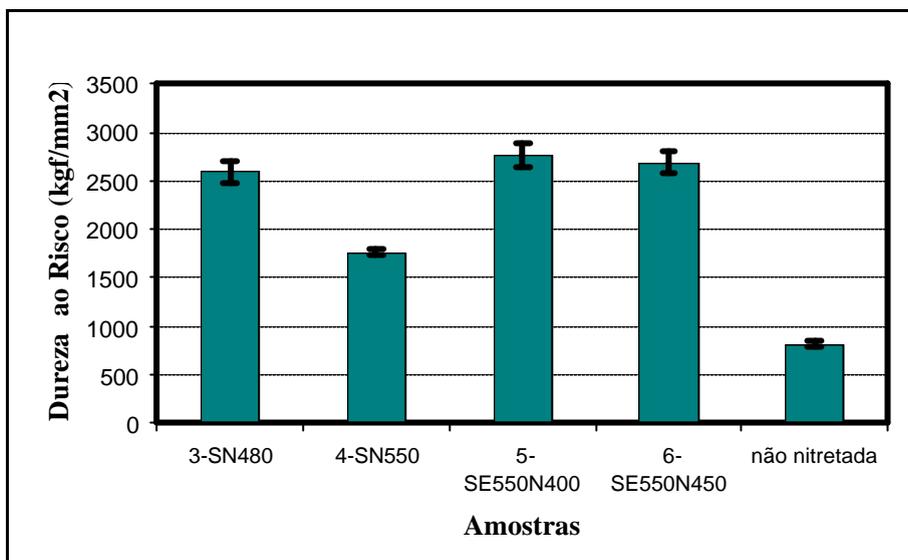


Figura 4.37 Dureza ao risco em função das condições de tratamento e da carga aplicada.

As Figuras 4.38 (b) a 4.42 (b), obtidas no MEV, mostram as superfícies das amostras após o ensaio de microesclerometria retilínea. Observa-se que o micromecanismo de desgaste predominante foi microcorte com regiões apresentando microsulcamento. Na amostra não tratada verifica-se nas bordas deformação plástica característica do micromecanismo de microsulcamento. As imagens 4.38 (a) a 4.42 (a) apresentam a superfície das amostras após os tratamentos realizados.

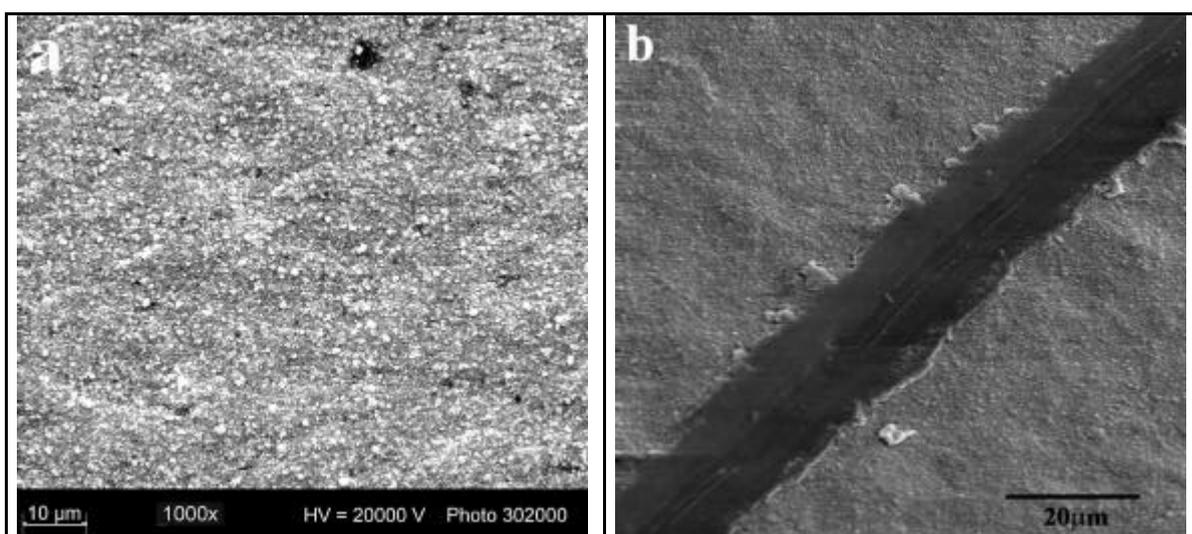


Figura 4.38 Amostra 3-SN480. Superfície após a nitretação (a) e após o ensaio de microesclerometria retilínea (b).

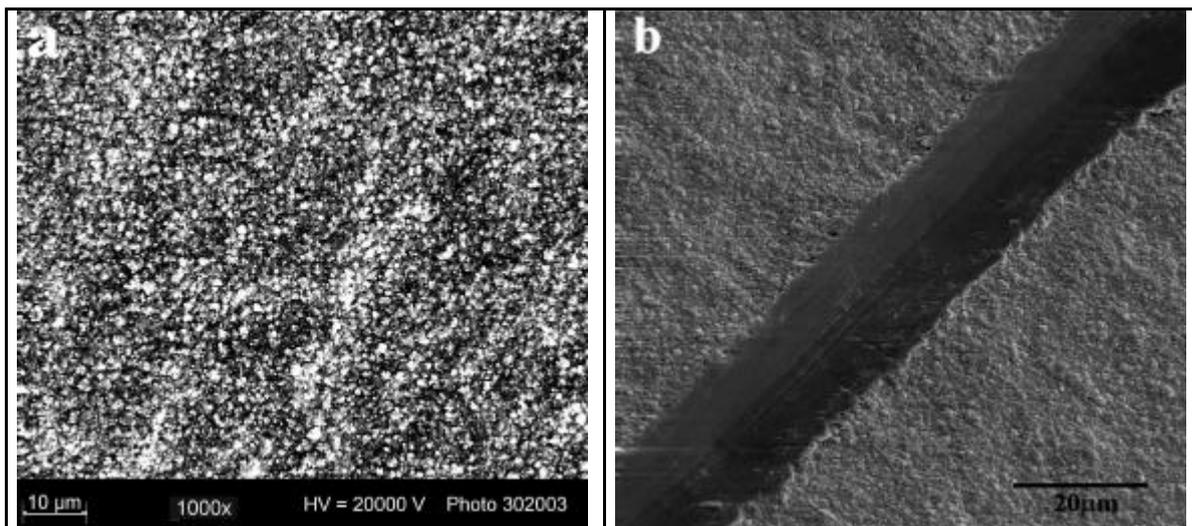


Figura 4.39 Amostra 4-SN550. Superfície após a nitretação (a) e após o ensaio de microesclerometria retilínea (b).

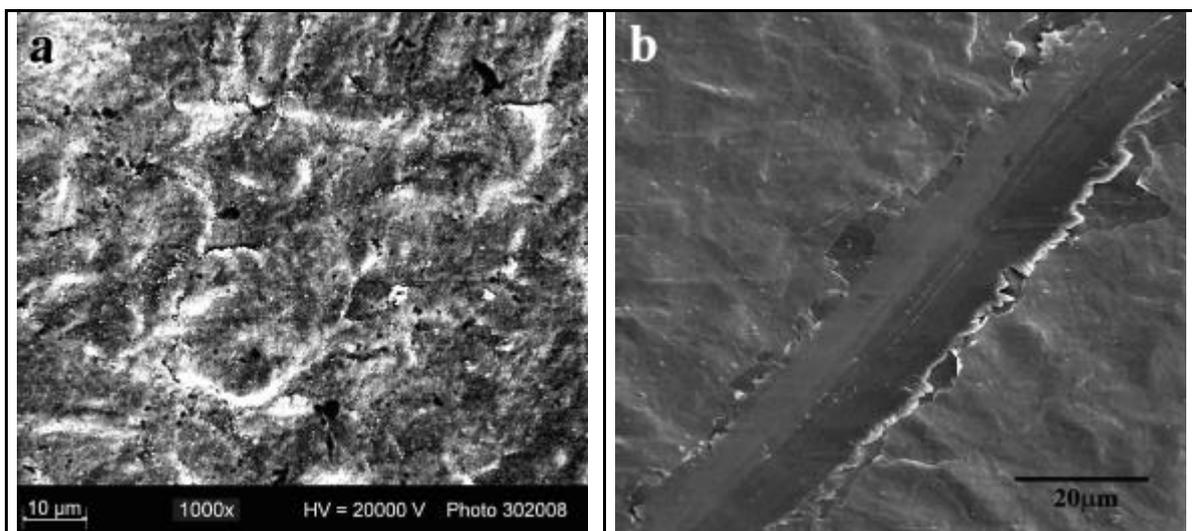


Figura 4.40 Amostra 5-SE550N400. Superfície após a nitretação (a) e após o ensaio de microesclerometria retilínea (b).

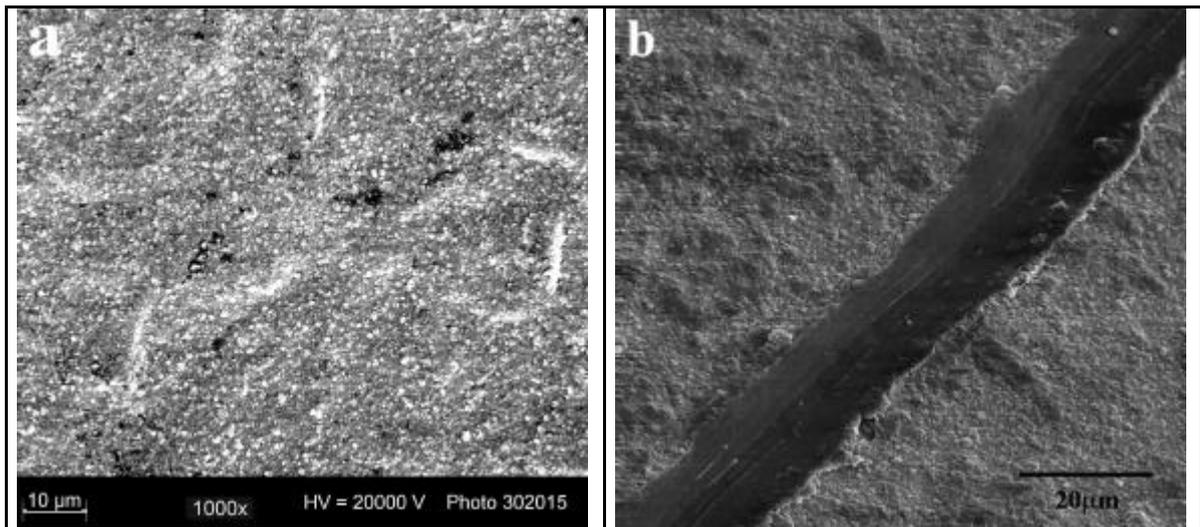


Figura 4.41 Amostra 6-SE550N450. Superfície após a nitretação (a) e após o ensaio de microesclerometria retilínea (b).

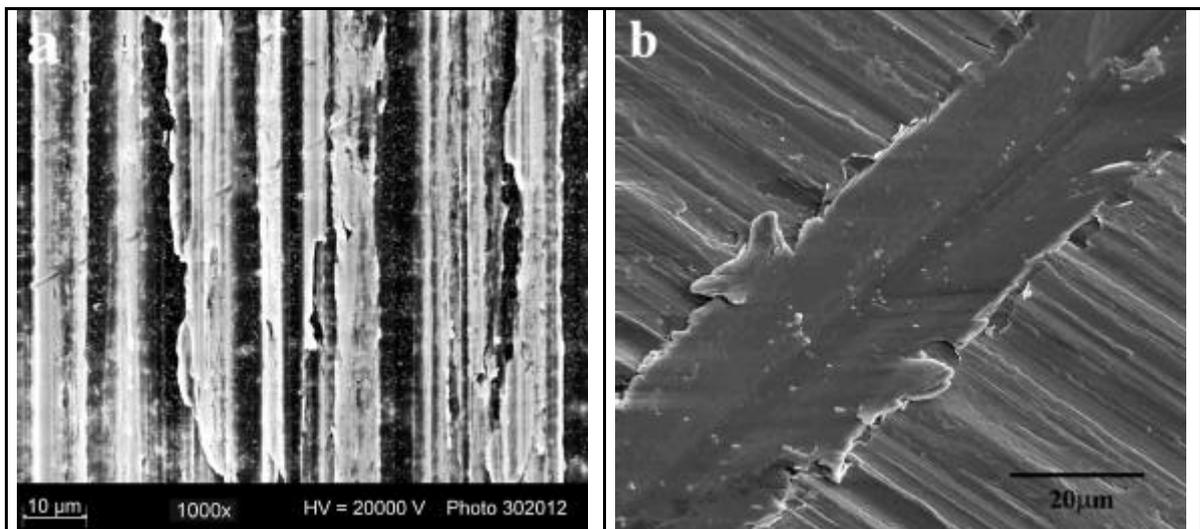


Figura 4.42 Superfície da amostra não nitretada (a) e após o ensaio de microesclerometria retilínea (b).

5 DISCUSSÃO

5.1 Análise Microestrutural

O crescimento da camada nitretada com o aumento da temperatura de nitretação observado nas Figuras 4.3 a 4.10 era esperado, visto que o aumento da temperatura facilita a difusão de nitrogênio no reticulado cristalino do material. A homogeneidade e a interface bem definida com o núcleo verificadas nas camadas são características de aços com alto teor de cromo e especialmente aços inoxidáveis^[38,39,40]. A camada de compostos somente pode ser identificada na amostra nitretada em temperatura mais elevada (4-SN550) conforme mostrado na imagem da Figura 4.10, obtida no microscópio eletrônico de varredura. Entretanto, a presença do nitreto de ferro γ' foi identificada por difração de raios - x para todas as condições (Figura 4.15).

As áreas escuras observadas na superfície das amostras nitretadas (Figuras 4.5 e 4.7) se devem a precipitação de nitretos de cromo. Em temperaturas menores esta precipitação ocorre somente nos contornos, quando a temperatura aumenta a precipitação passa a ocorrer também no interior dos grãos.^[41]

5.2 Ensaio de Dureza e Microdureza

5.2.1 Dureza de Núcleo

Analisando os resultados obtidos nos ensaios de dureza (Figura 4.11) observa-se que as amostras submetidas ao tratamento de nitretação em temperaturas elevadas tiveram durezas no núcleo menores que as nitretadas em baixas temperaturas. Como as amostras 5 e 6 nitretadas a 400 e 450°C foram envelhecidas a 550°C antes da nitretação, esperavam-se durezas menores ou na mesma ordem das amostras envelhecidas e nitretadas em uma única etapa em temperaturas maiores. Entretanto, estes resultados se justificam provavelmente

pelo maior tempo necessário para atingir a temperatura. Nas condições SN480 e SN550 o tempo para atingir estas temperaturas 480 e 550°C, foi consideravelmente mais alto que nas condições SE550N400 e SE550N450.

Pela Norma ASTM A705 ^[42], verifica-se que para o 17-4 PH envelhecido a 480°C a dureza especificada é 40 HRC e a 550°C é de 35HRC. Se compararmos estes valores com os encontrados nos tratamentos SN480 (36 HRC) e SN550 (31 HRC) verifica-se que o tratamento na câmara de nitretação proporcionou durezas menores que no forno convencional para envelhecimento.

5.2.2 Perfis de Microdureza

Observando os perfis de microdureza da Figura 4.13, verifica-se para todas as condições de nitretação uma queda brusca de dureza na interface e a manutenção de durezas elevadas em toda a profundidade de nitretação. Resultados semelhantes foram encontrados em aços inoxidáveis martensíticos e aços-liga com alto teor de cromo nitretados. ^[38,39,40]

A amostra 4-SN550, nitretada na temperatura mais elevada, apresentou a maior espessura de camada. Entretanto, a dureza média desta amostra na zona de difusão foi bem inferior às demais amostras. Para as amostras 6-SE550N450 e 3-SN480, nitretadas nas temperaturas intermediárias de 450 e 480°C, foram encontrados os maiores valores de microdureza, superiores a 1300 HV. Este comportamento pode ser explicado pelo tamanho e densidade dos nitretos formados. Para baixas temperaturas de nitretação, a absorção de nitrogênio e a densidade de precipitados são menores, portanto nestes casos o endurecimento também é menor. Em temperaturas mais elevadas ou longos tempos de nitretação, os precipitados crescem, diminuindo a distorção do reticulado cristalino. O crescimento destes nitretos contribuiu portanto para a diminuição da dureza da amostra nitretada em temperatura elevada. Adicionalmente, para os aços inoxidáveis martensíticos submetidos a tratamentos em temperaturas altas, a matriz continua revenindo, amolecendo o núcleo e a camada ^[43]. Um máximo de dureza é alcançado então para densidades e tamanhos de precipitados ótimos, o que provavelmente foi alcançado nas amostras 3 e 6 nitretadas a 480 e 450°C, respectivamente.

5.3 Profundidade de Nitretação

As camadas mais espessas foram obtidas com temperaturas mais altas pois, conforme já mencionado, o aumento da temperatura de nitretação favorece a difusão de nitrogênio na matriz. As camadas medidas indiretamente pelos perfis de microdureza tiveram espessura ligeiramente superior às medidas pela microestrutura. Esta diferença deve-se a queda brusca de dureza na interface entre a camada e o núcleo, associada ao método de medição que considera como profundidade de camada 50 Vickers acima da dureza de núcleo.

5.4 Análise de Difração de Raios-X

Comparando os difractogramas das amostras não tratadas com as amostras nitretadas, observa-se o surgimento de picos referentes ao nitreto de ferro γ' (Fe_4N) e a diminuição dos picos referentes à matriz martensítica em todas as condições de nitretação realizadas. O aparecimento destes picos com maior intensidade indicam a formação de camada branca (camada de compostos) nas condições de maior temperatura (450, 480 e 550°C). Entretanto, somente na amostra nitretada a 550°C foi possível à observação daquela camada (Figura 4.10). Não foram observados picos correspondentes ao nitreto de ferro ϵ (Fe_{2-3}N). Também se percebem picos que indicam a presença de nitretos de cromo (CrN) que segundo a literatura, precipitam em temperaturas superiores a 450°C [44,45]. Entretanto, mesmo que com menor intensidade, estes picos também foram observados na amostra nitretada a 400°C, fato que pode estar associado a grande quantidade de nitrogênio presente na mistura gasosa. Esta amostra nitretada em baixa temperatura apresentou o pico do Fe- γ (austenita) com maior intensidade e os picos de γ' com menor intensidade. Para nitretações até 450°C, *Leyland* [39] em 1985 reportou o aparecimento de uma estrutura primeiramente austenítica, devido ao acréscimo de nitrogênio a matriz martensítica. Ele atribuiu uma transformação adicional na superfície da amostra relacionada à produção de finos precipitados de nitretos em certos grãos de austenita expandida estabilizada pelo nitrogênio [39]. Na análise de difração de raios-x verificou-se a presença de picos relativos ao ferro- γ (austenita) na amostra 5-SE550N400, nitretada em temperatura baixa. O aparecimento do pico de Fe- γ deslocado levemente para a esquerda, ou seja, para ângulos mais baixos, sugere um aumento no parâmetro de rede devido à presença de nitrogênio em solução sólida intersticial. Alguns autores referem-se a este pico como fase “S” ou

austenita expandida [39,46,29]. Com o aumento de temperatura das amostras nitretadas percebe-se o estreitamento dos picos de γ' , o que sugere uma diminuição das tensões residuais com a melhor homogeneização da distribuição do nitrogênio da camada.

5.5 Análise de Espectroscopia Óptica em Descarga Incandescente (GDOS)

Como o ensaio de GDOS foi realizado somente até 60 μm , apenas na amostra 5 (Figura 4.19) foi possível observar a queda de nitrogênio a aproximadamente 22 μm de distância da superfície. Este valor foi ligeiramente inferior aos valores de profundidade obtidos pelo perfil de microdureza e microscopia óptica. Pode ser verificado também um aumento na composição do carbono nesta região. Este enriquecimento de carbono logo à frente da camada nitretada deve-se a maior afinidade do nitrogênio em relação ao carbono para formar nitretos de cromo [39,12], deslocando o carbono para o final da camada nitretada e formando uma interface bem definida com o núcleo, como pode ser visto nas micrografias das Figuras 4.3 a 4.10.

Na análise dos perfis de microdureza (Figura 4.13) observou-se que a dureza na camada nitretada manteve-se constante em toda a profundidade, tendo uma queda brusca na interface com o núcleo. Este fato pode estar associado à distribuição de nitrogênio na camada. A composição do nitrogênio próxima à superfície das amostras nitretadas se aproxima de 10% em peso, diminuindo gradativamente até uma profundidade de 10 μm quando então se estabiliza com 5% em peso, mantendo-se até 60 μm . Acredita-se que este comportamento seria verificado até o final da camada nitretada quando, então, teríamos um decréscimo na composição de nitrogênio, conforme foi observado na amostra 5, nitretada a 400°C.

5.6 Ensaio de Polarização Anódica

Comparando o resultado das amostras nitretadas e não nitretadas na Figura 4.21, observa-se que a amostra 1-S (apenas solubilizada) apresentou um aumento acentuado de densidade de corrente para o potencial em torno de 250 mV. Esse comportamento denota um processo corrosivo localizado durante a varredura anódica. A amostra 2-SE550 (solubilizada e envelhecida) apresenta um comportamento bastante semelhante, tendo apresentado um brusco desenvolvimento de corrente para um potencial em torno de 340

mV. As demais amostras nitretadas tiveram um aumento de densidade de corrente deslocado para valores mais catódicos.

Na Figura 4.22 observa-se o potencial de corrosão bem como as faixas de potenciais para os quais as amostras apresentam caráter mais ativo ou menos ativo. A amostra 2-SE550 (não nitretada) apresentou um menor valor de densidade de corrente para a faixa de potenciais variando entre -180 mV e 200 mV, demonstrando um caráter menos ativo. Para esta mesma faixa de potenciais, as amostras nitretadas 3-SN480, 4-SN550, 6-SE550N450 e a 5-SE550N400 apresentaram valores de densidade de corrente bastante próximos entre si, demonstrando uma menor resistência à corrosão para estes potenciais.

Para faixa de potenciais acima de 200 mV, as amostras nitretadas apresentam um caráter menos ativo, com densidades de corrente inferiores às amostras não tratadas. Ou seja, uma melhora na resistência à corrosão para potenciais superiores a 200 mV, em especial a amostra 5-SE550N400 que apresentou a menor densidade de corrente. *Leyland* [39], no estudo de nitretação do aço 17-4PH em baixas temperaturas, associou esta melhora na resistência à corrosão à presença de uma estrutura primeiramente austenítica, devido ao acréscimo de nitrogênio a matriz martensítica (austenita expandida). O mesmo atribuiu também esta melhora ao menor risco de corrosão eletroquímica causada pela segregação de nitretos de cromo nos contornos de grão [39].

5.7 Ensaio de Desgaste

Analisando os resultados obtidos no ensaio de desgaste abrasivo com alumina (Figuras 4.23 a 4.27) verifica-se que as amostras nitretadas tiveram um desempenho bem superior à amostra não nitretada. Observa-se que as amostras 5-SE550N400 e 6-SE550N450, nitretadas a baixas temperaturas e que portanto possuem camadas menos espessas, apresentaram melhores resultados de resistência ao desgaste abrasivo quando comparadas com as amostras 3-SN480 e 4-SN550.

Os resultados de resistência ao desgaste apresentados nas Figuras 4.24 e 4.25 consideram o número total de ciclos ensaiados. Já no gráfico da Figura 4.27 considera-se apenas o desempenho dentro da camada nitretada. Desta forma, para não haver influência do substrato, foram desprezadas as medidas de perda de massa da amostra 5-SE550N400 após 2800 ciclos. O valor limite de 2800 ciclos foi utilizado com base nos resultados de

profundidade de material removido pelo número de ciclos ensaiados apresentados no gráfico da Figura 4.26. Pelo gráfico, a remoção de material atinge aproximadamente 25 μm a 2800 ciclos. Como a camada nitretada da amostra 5 possui aproximadamente 30 μm de espessura, o ensaio desta forma restringe-se à camada nitretada.

O pior desempenho da amostra 4-SN550 em comparação as demais amostras nitretadas deve-se aos resultados de dureza relativamente baixos obtidos na camada nitretada. Se observarmos os perfis de microdureza mostrados na Figura 4.13, enquanto que as amostras 3-SN480, 5-SE550N400 e 6-SE550N450 apresentaram microdurezas superiores a 1200 HV, a amostra 4-SN550 obteve microdureza média de apenas 800 HV na camada nitretada. Este baixo valor de dureza, como já mencionado, deve-se ao crescimento dos nitretos precipitados devido à elevada temperatura de nitretação ^[43].

Apesar das camadas nitretadas em temperaturas menores apresentarem os melhores resultados nos ensaios de desgaste abrasivo, a profundidade de nitretação também deve ser analisada. A amostra 5-SE550N400 apresentou alta resistência ao desgaste nos ensaios, entretanto, por ser nitretada em temperatura baixa, obteve camada nitretada com espessura média de apenas 28 μm . Enquanto que a amostra 4-SN550, que nos ensaios de desgaste obteve o pior desempenho, apresentou camada nitretada com espessura superior a 120 μm .

Nas imagens obtidas no MEV (Figuras 4.32 a 4.36) após os ensaios de desgaste abrasivo percebe-se que as superfícies ensaiadas com Flint como abrasivo apresentam-se mais lisas e menos riscadas do que as ensaiadas com alumina. Este fato explica-se pela diferença entre a razão da dureza do abrasivo pelo material ensaiado para os dois abrasivos. A razão entre a dureza do abrasivo Flint e a dureza das amostras nitretadas é de 0,6 a 0,7. Isto é, a dureza das camadas nitretadas é superior a dureza do abrasivo. neste caso, a taxa de desgaste é baixa e o nível desgaste abrasivo é considerado baixo ^[30]. Isto explica a perda de massa insignificante obtida nos ensaios com abrasivo flint nas amostras nitretadas.

Utilizando alumina como abrasivo, a razão entre a dureza do abrasivo e a dureza das amostras nitretadas é de aproximadamente 1,7 e a razão entre a alumina e a amostra não tratada é superior a 6. Nestes casos, a dureza do abrasivo é superior à dureza das amostras nitretadas e portanto, a taxa de desgaste é elevada e o nível de desgaste é considerado alto ^[30].

Nos ensaio de microesclerometria retilínea (Figura 4.30) as amostras nitretadas também tiveram desempenho superior à amostra não tratada. Como já constatado no ensaio de desgaste abrasivo, a amostra 4-SN550, nitretada em temperatura elevada, apresentou o pior desempenho também neste ensaio. Nas imagens obtidas na superfície das amostras após a nitretação (Figuras 4.38 a 4.41), percebe-se uma diferença no aspecto superficial das amostras nitretadas a 450 (6-SE550N450), 480 (3-SN480) e 550°C (4-SN550) em relação à amostra nitretada a 400°C (5-SE550N400). Na amostra nitretada em temperatura baixa a superfície apresenta-se mais lisa (Figura 4.40), enquanto que para as demais amostras percebe-se a presença de precipitados. Conforme os resultados da análise de difração de raios-x, a amostra nitretada a 400°C apresentou o pico do Fe- γ (austenita) com maior intensidade e os picos de γ' (nitreto de ferro) com menor intensidade. O resultado satisfatório desta amostra no ensaio de microesclerometria deve-se ao endurecimento causado pelo nitrogênio dissolvido em solução sólida distorcendo o reticulado cristalino associado à presença de finos precipitados de nitretos.

O micromecanismo de desgaste predominante observado nas amostras nitretadas foi microcorte. Com regiões apresentando microsulcamento. Na amostra 5SE550N400 observam-se algumas áreas com microlascamento. Os mecanismos de microsulcamento e microcorte são predominantes em materiais dúcteis. Com o aumento de dureza do material ensaiado o micromecanismo predominante tende a mudar de microsulcamento para microcorte^[30].

6 CONCLUSÕES

Os parâmetros de nitretação utilizados possibilitaram a formação de camadas nitretadas em todas as amostras nitretadas. As camadas mais espessas foram obtidas com as nitretações realizadas em temperaturas mais elevadas.

Todas as condições de nitretação utilizadas promoveram um significativo aumento superficial em relação ao substrato. Sendo que as amostras nitretadas nas temperaturas intermediárias de 450 e 480°C apresentaram os maiores valores de dureza na camada nitretada, na ordem de 1300 HV. A amostra nitretada a 550°C apresentou dureza média na camada de 800HV, bem inferior às demais amostras nitretadas.

Todas as amostras nitretadas apresentaram quebra da passivação em potenciais mais elevados do que as amostras não tratadas. Para a faixa de potenciais acima de 200mV, as camadas nitretadas apresentaram caráter menos ativo, com densidades de corrente inferiores às amostras não tratadas. As amostras nitretadas em temperaturas menores, 400 e 450°C, apresentaram, respectivamente, os melhores resultados para esta faixa de potencial.

O desempenho das amostras nitretadas foi bem superior à amostra não tratada nos ensaios de desgaste abrasivo e de microesclerometria. A amostra nitretada a 550°C apresentou resistência ao desgaste abrasivo e resistência ao risco inferior às demais amostras nitretadas.

A possibilidade de realizar o envelhecimento e a nitretação simultaneamente parece viável, entretanto deve-se realizar este tratamento a 450°C.

Entre as condições utilizadas, a amostra 6-SE550N450 nitretada a 450°C mostrou a melhor combinação de propriedades: elevada dureza superficial, profundidade de camada e resistência à corrosão intermediárias e excelentes resultados de resistência ao desgaste abrasivo e resistência ao riscamento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Efetuar o tratamento de envelhecimento e nitretação simultaneamente utilizando a temperatura de 450°C.

Realizar o tratamento de nitretação utilizando tempos mais longos para obtenção de camadas nitretadas mais espessas.

Realizar os experimentos novamente para avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

Aprofundar os estudos de resistência à corrosão.

Realizar análises de difração de raios-X ao longo da profundidade da camada nitretada para determinar as fases presentes.

Repetir os ensaios de GDOS até profundidades maiores nas amostras que apresentaram camadas mais espessas.

Aprofundar os ensaios de resistência ao desgaste abrasivo utilizando abrasivos de durezas intermediárias para examinar mais detalhadamente a transição entre baixo nível e alto nível de desgaste.

Repetir os ensaios de microesclerometria registrando a força tangencial para obtenção da energia específica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASM SPECIALTY HANDBOOK - Stainless steel. 1994. 577p.
- [2] KRAUSS, G. Steels: heat treatment and processing principles. 1990. 497p.
- [3] PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. **Handbook of stainless Steels**. 1977. 1100p.
- [4] PRACTICAL HANDBOOK OF STAINLESS STEELS & NICKEL ALLOYS. 1999. 443p.
- [5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Age-hardening stainless steel forgings: ASTM A705/A705M**. 2000. 7p.
- [6] VILLARES SIDERURGIA. Catálogo de aços inoxidáveis.
- [7] JINDAL, P.C. Ion Nitriding Of Steels. **J. Voc. Sci. Technol**, v.15, n.2, p.313-317, 1978.
- [8] HUTCHINGS I.M. Tribology – friction and wear of engineering materials. 1992. 273p.
- [9] KUNRATH, A.O. Tratamentos térmicos em plasma: nitretação, cementação e carbonitretação. Porto Alegre, UFRGS, 1995 (caderno técnico).
- [10] WOLFART, M. **Nitretação iônica de aço ferramenta para trabalho a frio – ABNT D6**. Porto alegre, 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica, e de Materiais da UFRGS.
- [11] EDENHOFFER B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding - part 2. **Heat Treatment of Metals**, v. 2, p.59-67, 1974.
- [12] TIER, M.A.D. **Avaliação da resistência do desgaste do aço AISI M2 nitretado a plasma**. Porto alegre, 1998. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de

Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica, e de Materiais da UFRGS.

[13] WIERZCHON, T. et al. Formation and properties of nitriding layers produced in plasma at a frequency between 10 and 60 khz. **Vacuum**, v.48, n.6, p.499-502, 1997.

[14] STRAMKE, S.; DRESSLER, S. Nitretação por plasma pulsado – um tratamento de superfície sem poluição. In: I SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE, São Paulo, 1995.

[15] GRÜN, R. Pulse plasma treatment – the innovation for ion nitriding. In: ION NITRIDING – CONFERENCE PROCEEDINGS. **ASM International**, p.142-147, 1986.

[16] JONES, C.K. et al. Ion nitriding. **Heat Treatment**, v.73, p.71-77, 1975.

[17] EDENHOFFER B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding - part 1. **Heat Treatment of Metals**, v. 1, p.23-28, 1974.

[18] PESSIN, M.A. **Caracterização de camadas nitretadas a plasma para o aço ABNT 1045 com o uso de uma fonte de potência pulsada**. Porto Alegre 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

[19] BELL, T.; REES, T.; KOROTCHENKO, V. Industrial application of plasma nitriding. **IPAT**, p.230-237, 1977.

[20] ASM HANDBOOK – Surface Engineering. v.5. 1994. 1039p.

[21] FU, Y. et al. Effect of lubrication by mineral and synthetic oils on the sliding wear of plasma nitrided AISI 410 stainless steel. **Wear**, v.219, p.169-176, 1998.

[22] EDENHOFER, B.; BEWLET, T.J. Low temperature ion nitridins: nitriding at temperatures below 500°C for tools and precision machine parts. **Heat Treatment of Metals**, v.76, p.7-13, 1976.

[23] TIER M.D. **Estudos do processo de nitretação em ferramentas de aço rápido**. Porto Alegre 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

[24] RIE, K.T. et al. Plasma surface treatment and PACVD coatings on Ti alloys for surgical implants. **Surface and Coatings Technology**, v.74-75,p.973-980, 1995.

[25] BELL, T. Plasma heat treatment of tooling for the plastic industry. In: PLASTIC AND RUBBER INSTITUTE MOULD DESIGN CONFERENCE, Jan. 1976.

[26] KOROTCHENKO, V.; BELL, T. Applications of plasma nitriding in UK manufacturing industries. **Heat Treatment of Metals**, v.4, p.412-416, 1978.

[27] BELL, T.; SUN, Y. Nitriding of austenitic stainless steel for combined improvement in wear and corrosion resistance. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE SCIENCE AND ENGINEERING, p.9-14, 1995.

[28] MENTHE, E. et al. Structure and properties of plasma nitriding stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, V.74-75, P.412-416, 1995.

[29] SUN, Y.; BELL, T. The response of austenitic stainless steels to low-temperature plasma nitriding. **Heat Treatment of Metals**, v.1, p.9-16, 1999.

[30] ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. 1987. 599p.

[31] BUDINSKI, K.G. **Surface engineering for wear resistance**. New Jersey: Prentice Hall, 1988. 420p.

[32] LANDSDOWN, A.R. **Materials to resist wear**. U.K.: Swansea Tribology Center, 1986. 1128p.

[33] NOBLE, D.N. Abrasive wear of resistance of hardfacing welds deposits. **Metal Construction**, p.605-611, 1985.

[34] NOGUEIRA, R.F.Q. **Esclerometria aplicada ao estudo do desgaste abrasivo**. Uberlândia, 1988. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFU.

[35] BOZZI, A.C. **Abrasão a três corpos de recobrimentos de WC-12% Co – sepositados por aspensão térmica**. Uberlândia, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFU.

[36] DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG. Profundidade de têmpera de peças tratadas termicamente – Determinação da profundidade convencional de têmpera após nitretação: DIN 50190. 1979. 8p.

[37] JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION. **Methods of wear resistance test for metallic coatings: JIS H8503.** 1989. 21p.

[38] BELGRADO, M. et al. Ion nitriding and age hardening stainless steel in one process. **Heat Treating**, p.30-33, Nov. 1983.

[39] LEYLAND, A. et al. Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v.62, p.608-617, 1993.

[40] TESI, B.; BACCI, T.; POLI, G. Analysis of surface structures and of size and shape variations in ionitrided precipitation hardening stainless steel samples. **Vaccum**, v.35, n.8, p.307-314, Jan. 1985.

[41] TEICHMANN, L. **Influência da composição da mistura gasosa na nitretação iônica do aço AISI 420.** Porto Alegre, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica, e de Materiais da UFRGS.

[42] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for age-hardening stainless steel forgings: ASTM A705.** 2000. 7p.

[43] OZBAYSAL, K.; INAL, O. T. Structure and properties of ion-nitrided stainless steels. **Journal of Materials Science**, v.21, p.4318-4326, Mar. 1986.

[44] ASHWORTH M. A.; JACOBS M. H. Process development and benefits of high pressure gas nitriding of ferritic and stainless steels for automotive applications. University of Birmingham, 1997

[45] FLIS J.; MANKOWSKI J. E.; ROLINSKI E. Corrosion behaviour of stainless steels after plasma and ammonia nitriding. **Surface Engineering**, v.5, p.151-57, 1989.

[46] ZHANG Z. L; BELL T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. **Surface Engineering**, v.1, p.131-36, 1985.