

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**EFEITO DA NITRETAÇÃO GASOSA DE 96 HORAS APLICADA EM AÇO
BAIXO CARBONO**

MOISES FERNANDES BORGES

RIO GRANDE, RS

2022

MOISES FERNANDES BORGES

**EFEITO DA NITRETAÇÃO GASOSA DE 96 HORAS APLICADA EM AÇO
BAIXO CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Rio Grande, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Mecânica.

Orientador: Jorge Luis Braz Medeiros

Coorientador: José de Souza

RIO GRANDE, RS
2022

Ficha Catalográfica

B732e Borges, Moises Fernandes.

Efeito da nitretação gasosa de 96 horas aplicada em aço baixo carbono / Moises Fernandes Borges. – 2022.
56 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rio Grande/RS, 2022.

Orientador: Dr. Jorge Luis Braz Medeiros.

Coorientador: Dr. José de Souza.

1. Nitretação Gasosa 2. Aço Baixo Carbono 3. Ciclo Longo
I. Medeiros, Jorge Luis Braz II. Souza, José de III. Título.

CDU 621

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec



Ata nº 9/2022 da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos vinte dias do mês de junho de dois mil e vinte e dois, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, às quinze horas e trinta minutos, online via web conferência, a que se submeteu o mestrando Moisés Fernandes Borges, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa engenharia de soldagem e materiais, com o seguinte título: **Efeito da Nitretação gasosa Longa de 96 horas Aplicada em Aço Baixo Carbono**. Referendada pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores: Jorge Luis Braz Medeiros, José de Souza, Luciano Volcanoglo Biehl, Elton Gimenez Rossini, sob a presidência do Professor Jorge Luis Braz Medeiros. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. Jorge Luis Braz Medeiros: Aprovado
2. José de Souza: Aprovado
3. Luciano Volcanoglo Biehl: Aprovado
4. Elton Gimenez Rossini: Aprovado

Foi concedido um prazo de 30 dias para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:

1. _____		Documento assinado digitalmente JORGE LUIS BRAZ MEDEIROS Data: 20/06/2022 17:47:57-0300 Verifique em https://verificador.itb.br
CPF: 588.871.210-87		Documento assinado digitalmente JOSE DE SOUZA Data: 20/06/2022 18:35:37-0300 Verifique em https://verificador.itb.br
2. _____		
CPF: 914.626.140-00		Documento assinado digitalmente Luciano Volcanoglo Biehl Data: 20/06/2022 18:12:14-0300 Verifique em https://verificador.itb.br
3. _____		
CPF: 575.195.100-00		
4. _____		
CPF: 477.364.370-68		MOISES FERNANDES BORGES:00072415002

Moisés Fernandes Borges: _____

AGRADECIMENTOS

Quero aqui agradecer o Professor Dr. Jorge Luis Braz Medeiros, meu orientador e um entusiasta da transformação mecânica, que foi incansável e praticar processos motivacionais não deixando que esse orientado ficasse pelo caminho, palavras não serão o suficiente para mostrar minha gratidão, ainda assim não posso deixar de agradecê-lo.

Gostaria de agradecer também ao meu Co Orientador O Professor Dr. José de Souza, que conseguiu organizar ideias e textos muitas vezes dispersos possibilitando um trabalho compacto, porém com sua relevância.

Por últimos, agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da FURG, o qual é sabiamente coordenado pelo Professor Dr. Luciano Biehl, a pessoa certa para fazer o programa atingir resultados e fortalecer a jovem iniciativa.

RESUMO

O tratamento termoquímico de nitretação representa grande evolução na área da engenharia de superfície propiciando aumento da resistência ao desgaste, resistência à corrosão, aumento da microdureza superficial e aumento da vida em fadiga. Inicialmente a obtenção destas propriedades físicas e químicas foram associadas a elementos químicos como Al, V, Cr e Mo, que se caracterizam pela elevada capacidade de formação de nitretos e carbonitretos de elevada microdureza. Com o advento da nitretação a plasma, novos estudos têm sido realizados nos antigos processos de nitretação líquida e gasosa gerando uma nova era de descobertas nestes processos de difusão de nitrogênio. Entre estas novas rotas à nitretação gasosa em ciclos longos de 96 ou 192 horas tem propiciado a possibilidade de melhoras da engenharia de superfície de todas as classes de aços, mesmo com a composição química não favorável. Neste trabalho pesquisou-se o efeito da nitretação gasosa de 96 horas a partir do craqueamento da amônia em um helicoide de aço baixo carbono. Os resultados demonstraram a formação de camada de compostos (camada branca) homogênea e bem definida, profundidade de camada de difusão de 0,15 mm, aumento da microdureza superficial e presença de camada de compostos polifásica ϵ e γ' . A partir destas condições conclui-se a efetividade do tratamento termoquímico de nitretação gasosa longa, em aços baixo carbono, sem elementos de liga possibilitando uma rota de melhores propriedades tribológicas sem transformações de fases, minimizando deformações em componentes com geometrias complexas, onde a cementação ou a carbonitretação são usualmente aplicadas.

Palavras-chave: Nitretação gasosa; Aço Baixo Carbono; Ciclo Longo.

ABSTRACT

The thermochemical treatment of nitriding represented a significant evolution in surface engineering, providing increased wear resistance, corrosion resistance, surface microhardness, and fatigue life. Initially, the achievement of these physical and chemical properties was associated with chemical elements such as Al, V, Cr, and Mo, which are characterized by their high capacity to form nitrides and carbonitrides with high microhardness. With the advent of plasma nitriding, new research has been carried out in the old liquid and gas nitriding processes, generating a new era of discoveries in these processes of diffusion of nitrogen. Among these new routes to gas nitriding in long cycles of 96 or 192 hours has improved the surface engineering of all steel grades, even with the unfavorable chemical composition. This work investigated the effect of gaseous nitriding for 96 hours from the cracking of ammonia from a low carbon steel helicoid. The results demonstrated the formation of a homogeneous and well-defined composite layer (white layer), a diffusion layer depth of 0.15 mm, an increase in surface microhardness, and a polyphasic composite layer ϵ and γ' . From these conditions, the thermochemical treatment of long gas nitriding in low carbon steels without alloying elements is concluded, allowing a better tribology route without phase transformations, minimizing deformations in components with complex geometries, where carburizing or carbonitriding are usually applied.

Keywords: Gas nitriding; Low Carbon Steel; Long Cycle.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de nitretação [Adaptado de 12].....	15
Figura 2 - Esquema típico das zonas de uma camada nitretada [13, 14].	16
Figura 3 - Processo de Nitretação líquida [20].	17
Figura 4 - Forno de Nitretação Gasosa [15].	19
Figura 5 - Esquema simplificado Nitretação Gasosa [15].	20
Figura 6 - Forno de Nitretação a Plasma [15].	21
Figura 11 - Perfil de microdureza para amostras de AISI H13, nitretadas por processos diferentes (plasma, gás) por 10h e substrato [11].	25
Figura 12 - Fluxograma de atividades desenvolvidas.....	31
Figura 13 - Dosador de sólidos, próprio autor.	32
Figura 14 - Rosca sem fim de dosador de sólidos, próprio autor a) imagem longitudinal, b) imagem inclinada.....	32
Figura 15 - Amostras embutidas, imagem durante preparação.	34
Figura 16 - Imagem de ensaio de Microdureza de amostra sem Nitretação (200 μm). Do autor.....	34
Figura 17 - Imagem de ensaio de Microdureza de amostra sem Nitretação (50 μm). Do autor.	35
Figura 18 - Gráfico do perfil de microdureza da amostra 1 sem Nitretação. Do autor.	36
Figura 19 - Gráfico do perfil de microdureza da amostra 2 sem Nitretação. Do autor.	37
Figura 21 - Camada de compostos das amostras analisadas com maiores magnificações.....	40
Figura 22 - Imagem da camada de compostos e do substrato das amostras nitretadas.	41
Figura 23 - Imagem do MEV amostra 1.	42
Figura 24 - Imagem de microscópio amostra 2.	42
Figura 25 - Imagem de microscópio amostra 3.	43

Figura 26 - Imagem de microscópio amostra 1.	43
Figura 27 - Imagem de microscópio amostra 2.	44
Figura 28 - Imagem de microscópio amostra 3.	44
Figura 29 - Microdureza da amostra 1 com nitretação 96 h (HV)	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial de Corrosão de amostra de aço nitretado [45].....	28
Tabela 2 - Perfil de microdureza amostra 1 (HV 0,025 / 0,05 e 0,1).....	36
Tabela 3 - Perfil de microdureza amostra 2 (HV 0,025 / 0,05 e 0,1).....	36
Tabela 4 - Perfil de microdureza amostra 3 (HV 0,025 / 0,05 e 0,1).....	38
Tabela 5 - Valores médios de microdureza das amostras analisadas.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AISI - American Iron and Steel Institute

ASTM - American Society for Testing and Materials

CEME-SUL - Centro de Microscopia Eletrônica do Sul

DRX - Difração de Raios

FA - Ferrita

HV - *Hardness Vickers*

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NL - Nitretação Líquida

NG - Nitretação gasosa

SAE - Society of Automotive Engineers International

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivo Específico	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Processos de Nitretação e Suas Aplicações	16
3.1.1 Nitretação Líquida e sua evolução	16
3.1.2 Nitretação Gasosa e os Tempos de Ciclo	17
3.1.3 Nitretação a Plasma e Sua Evolução	20
3.2 Propriedades de aços nitretados	22
3.2.1 Microdureza do Aços Nitretados	24
3.3 Resistência à corrosão	25
3.4 Efeitos da Nitretação	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Análise Química	32
4.2 Ensaio de Microdureza do Metal Base	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 Caracterização das amostras Nitretadas	39
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	41
5.3 Perfil de Microdureza	45
5.4 Difração de Raios – DRX	46
6. CONCLUSÕES	47
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
7.1 Distribuição por tipo	55
7.2 Distribuição por data	55
7.3 Distribuição por Qualis	55

1. INTRODUÇÃO

A Indústria notadamente busca evolução tecnológica a fim de otimizar processos e diminuir custos, sejam esses de projeto, produção ou manutenção. Esta busca pode determinar a permanência de empresas no mercado ou até a dominância deste em caso de sucessos tecnológicos.

Estes avanços têm o intuito de solucionar problemas, aumentar performance, incrementar funcionalidades, facilitar operação, entre outros. Isto aplica-se a qualquer área que englobe o produto em questão, seja elétrica, eletrônica, mecânica, química ou outra área de aplicação.

Melhorias das propriedades superficiais nos aços são essenciais uma vez que a dureza superficial e a resistência ao desgaste podem ser insuficientes em alguns componentes. Na busca por melhores desempenhos vários tratamentos de superfície foram desenvolvidos com o intuito de melhorar a resistência dos aços [1, 2].

O processo de nitretação a plasma pode ser usado para desenvolver excelentes propriedades de superfície ao realizar tratamentos usando temperaturas de tratamento relativamente baixas [3, 4] representando uma alternativa confiável para as térmicas convencionais e tratamentos termoquímicos. No entanto longos tempos de nitretação podem ter um efeito prejudicial sobre as propriedades mecânicas de aço, a temperatura de tratamento deve ser cuidadosamente selecionada evitar o superaquecimento do próprio aço e preservar a microestrutura bainítica desses aços, bem como amolecimento da camada nitretada de plasma devido ao envelhecimento excessivo de nitretos [3, 5]. A microestrutura da camada nitretada de plasma deverá ser bem controlada para atingir o aumento desejado dureza superficial e proporcionam melhorias significativas na resistência ao desgaste [6, 7].

A fabricação de peças mecânicas está em constante evolução, uma vez que é cada vez mais demandada e diversificada. Muitas estão sujeitas a esforços, ataques químicos, desgaste por atrito, corrosão, fadiga entre outros.

A busca por soluções com intuito de melhorar o desempenho estrutural e atenuar o desgaste por corrosão de peças mecânicas é uma fundamental para

o bom funcionamento de um equipamento que esteja sujeito aos esforços e ataques mencionados.

Neste contexto, o tratamento termoquímico por nitretação torna-se uma das opções de processos a serem estudadas, vistos os ganhos mecânicos e características do processo.

Desta forma, uma peça, de um equipamento dosador de sólidos em aço carbono de baixa liga, foi submetida a um processo termoquímico de nitretação gasosa 96H e posteriormente estudada para que os resultados, os ganhos e características atribuídas a peça, possam ser comparados com o estudo da peça sem o tratamento termoquímico.

Esse estudo tem o intuito de mitigar falhas ocasionadas pelo desgaste excessivo gerado com o transporte de Cal, pela rosca sem fim, utilizado no processo de tratamento de água. O Equipamento o qual conta com esta peça pode apresentar falhas, entre elas mecânicas, normalmente gerada pelo abrasão ou menos comum a corrosão.

Estes são responsáveis por perdas de produção por parada indesejadas ou ainda pelo excesso de manutenção, visto que para estas o equipamento fica indisponível.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho visa avaliar, de forma prática, a eficiência do tratamento superficial através de nitretação gasosa para a melhora na performance de uma peça mecânica de baixo carbono, rosca sem fim, para obtenção de ganhos como menor interferência no processo produtivo de empresas, visto o impacto na produção por paradas e manutenções indesejadas.

2.2 Objetivo Específico

O trabalho tem como objetivo específico:

- Analisar a microdureza superficial no corpo de prova submetido a nitretação gasosa;
- Determinar a proporção entre fases presentes após processo de nitretação;
- Comparar resultados de amostra pós-tratamento com amostra sem tratamento;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

No processo termoquímico de nitretação de aços de baixo carbono a baixa difusividade do nitrogênio no aço e a baixa transferência de massa entre a reação gasosa e o aço além da longa duração e a alta temperatura são aspectos relevantes a serem considerados. A nitretação de aços é convencionalmente utilizada em tratamentos de superfícies para melhorar a dureza da superfície, desgaste, fadiga e resistência à corrosão [8].

A longa duração e alta temperatura classicamente utilizados para nitretação gasosa térmica são as causas de deformação indesejável e modificações estruturais de matérias-primas, com altos custos de fabricação. Baixar a temperatura de nitretação e melhorar a velocidade de nitretação até o limite são as principais preocupações de pesquisadores do processamento de materiais [8, 9].

O processo de nitretação possui diversas vantagens em comparação com outros processos como cementação, carbonitretação, pois levam muito tempo de tratamento e com teor de carbono descontrolado [10].

A nitretação é um tratamento termoquímico que difunde nitrogênio atômico no substrato de aço. Este tratamento fornece não apenas maior dureza superficial ao aço, mas também são aumentadas a resistência à abrasão, fadiga e corrosão, combinado com boa dureza e plasticidade [11].

Na figura 1 pode ser visualizada atmosfera típica do processo de nitretação gasosa.

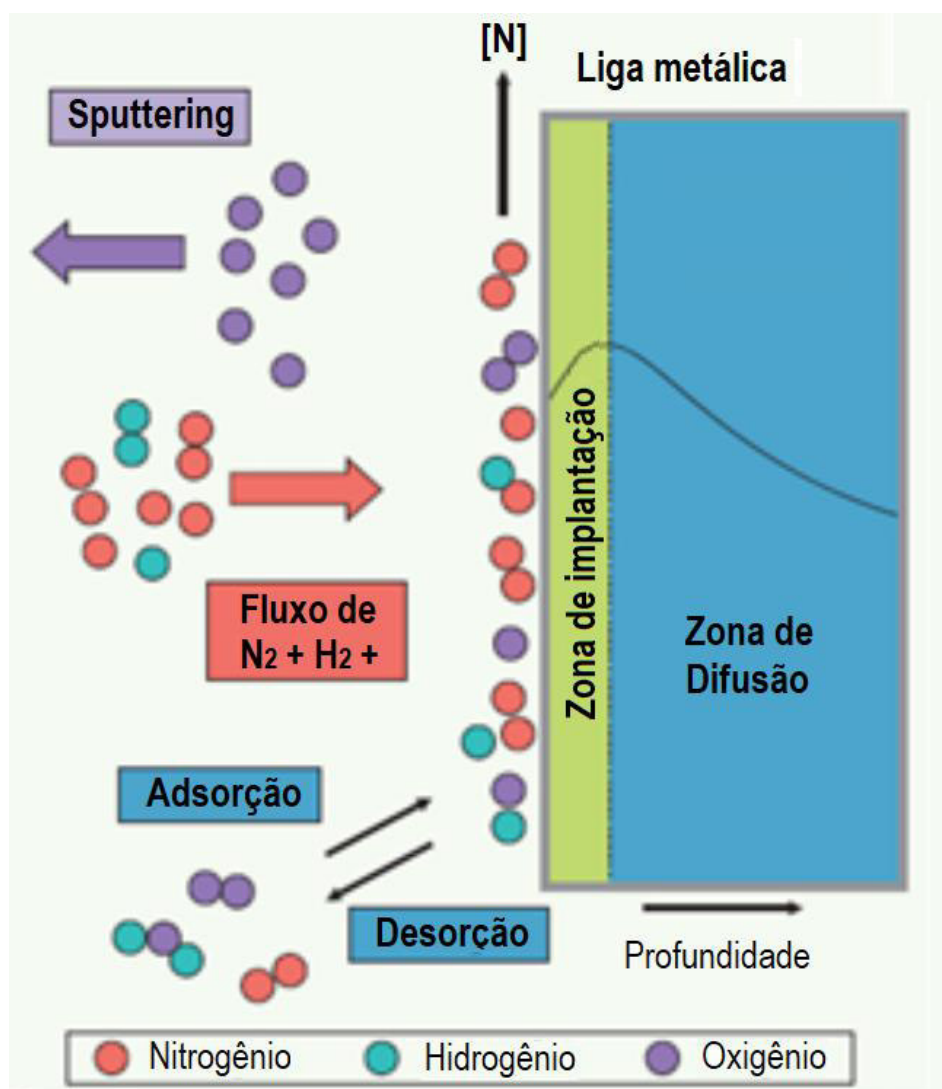


Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de nitretação [Adaptado de 12].

Este processo de endurecimento superficial, através da difusão do nitrogênio na superfície do aço, ocorre a temperaturas geralmente na faixa de 500 a 575 °C, ou seja, o aço continua na fase ferrita e perlita se for hipoeutetóides. Nitretação é, portanto, similar a cementação pelo fato de difundir um elemento químico na estrutura do aço, alterando sua composição química, porém o nitrogênio é difundido na ferrita, enquanto a cementação difunde o carbono na austenita [13].

A nitretação começa através de uma série de áreas de crescimento nucleadas na superfície do aço, essas áreas de crescimento são conhecidas como "camada composta" ou, mais comumente, "camada branca". Essa camada geralmente é muito dura e quebradiça e compreende duas fases misturadas, a

camada não difunde para o aço, mas permanece na superfície imediata e fica mais espessa com o tempo, temperatura e composição do gás [13, 14].

A região imediatamente abaixo da camada branca é chamada de “zona de difusão”. A região é composta por nitretos estáveis formados pela reação do nitrogênio com elementos formadores de nitreto. A área abaixo da zona de difusão é a núcleo do aço, que consiste em martensita temperada [13, 14].

Todas as três regiões camada branca, zona de difusão e núcleo são mostradas na Figura 2.

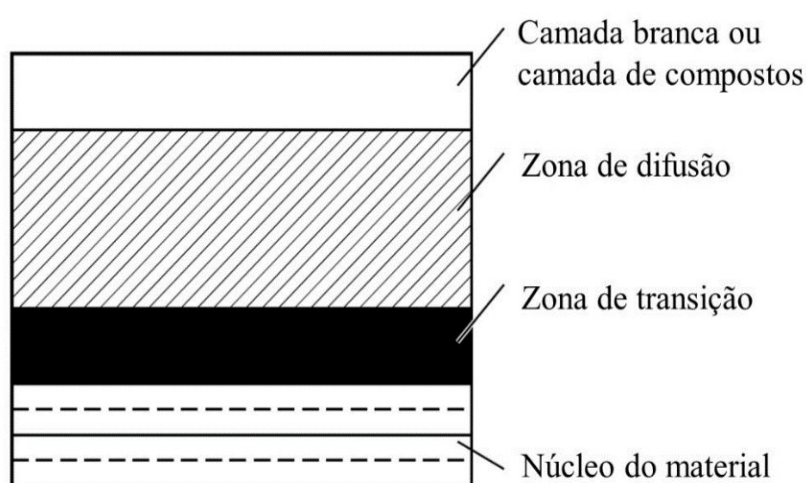


Figura 2 - Esquema típico das zonas de uma camada nitretada [13, 14].

3.1 Processos de Nitretação e Suas Aplicações

A nitretação pode ser convencional (líquida e gasosa) ou por plasma (ou iônica) [15].

3.1.1 Nitretação Líquida e sua evolução

Este primeiro tratamento termoquímico requer menor tempo de processo e é fácil de implementar, por estes motivos, possui aplicação generalizada. A nitretação líquida consiste basicamente em banho de cianeto (cianeto de sódio ou cianeto de potássio) e cianato (cianato de sódio ou sais de cianato de potássio). No entanto, são preferidos os sais livres de cianeto nos banhos devido ao seu menor impacto ambiental. Além do nitrogênio, o carbono também difunde em aço

durante esta operação. Assim, esse processo é frequentemente chamado de nitrocarbonetação líquida [16]. A aeração do processo líquido volume de cianeto disponibilizado, ficando somente na faixa de 3%, sendo o mesmo neutralizado quando resfriado em meios a base de carbonato [Medeiros 2015].

Características da nitretação líquida:

- É a técnica mais usada para aços ao carbono e baixa liga;
- Antes de ser nitretado, o aço deve ser temperado e revenidos em temperaturas superiores à de nitretação, para minimizar as deformações e garantir perfil de microdureza uniforme;
- O aço é colocado em meio líquido de cianeto aerado (sal fundido) em temperaturas de 500 °C a 570 °C.

Na Figura 3 é possível visualizar uma imagem de um forno de banho de sal:



Figura 3 - Processo de Nitretação líquida [20].

3.1.2 Nitretação Gasosa e os Tempos de Ciclo

A nitretação gasosa é um tratamento termoquímico de superfície no qual o nitrogênio é transferido para a superfície dos aços em temperaturas dentro da

região da fase ferrita e de carboneto [17, 18]. Após a nitretação, uma camada composta e uma zona de difusão são formadas perto da superfície do aço. A camada composta, também conhecida como camada branca, consiste predominantemente de fases ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ e/ou γ' - Fe_4N e pode melhorar muito as resistências ao desgaste e à corrosão [19].

A zona de difusão endurecida, que é composta de solução sólida intersticial de nitrogênio dissolvido na rede de ferrita e precipitação de nitreto e/ou carbonitreto para os aços-liga contendo os elementos formadores de nitretos, é responsável por um aumento considerável da resistência à fadiga. Além disso, sendo um processo de baixa temperatura, a nitretação minimiza a distorção e deformação das peças tratadas termicamente [17]. Portanto, a nitretação é um importante tratamento de superfície para aços ferríticos. As propriedades dos aços nitretados são determinadas pelas microestruturas da caixa nitretada.

Para garantir as propriedades reprodutíveis e desejáveis de lote para lote, a nitretação gasosa precisa ser controlada para garantir a evolução da microestrutura. O sucesso do controle do processo de nitretação a gás depende de: *i)* seleção dos parâmetros do processo para atender a especificação, *ii)* controle preciso dos parâmetros do processo durante o processo [17, 19].

A nitretação a gás conforme detalhado por J. Baranoswaka et.al [20] é usada para aumentar a dureza na superfície do aço. Com nitretação por banho de sal e nitretação a gás, pode-se obter uma boa resistência ao desgaste e à corrosão. Dentro comparação com o processo de nitretação a plasma estes processos são de menor custo, facilidade de operação, estabilidade e energia eficiente.

A maioria das indústrias está usando os processos de nitrocarbonetação em banho de sal e nitretação a gás no tratamento de aços devido ao seu menor custo e melhor resistência ao desgaste [21].

A nitretação gasosa é realizada em fornos elétricos com atmosfera a base de amônia craqueada disponibilizando nitrogênio para a difusão intersticial [15].

Características da nitretação gasosa:

- Forma mais comum do processo;
- Na temperatura do processo, a amônia é dissociada na reação;

- O nitrogênio se difunde na superfície das peças e o hidrogênio é eliminado pela saída de gás.

Nas Figuras 4 e 5 é possível visualizar uma imagem de um forno de nitretação gasosa e um esquema ilustrativo respectivamente: Uma das características mais importantes na nitretação gasosa é a presença de camada de compostos polifásica constituída pelas fases ϵ $\text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$ e γ Fe_4N , que se não forem bem controladas podem originar tensões residuais entre si ocasionando ruptura da camada de compostos.



Figura 4 - Forno de Nitretação Gasosa [15].

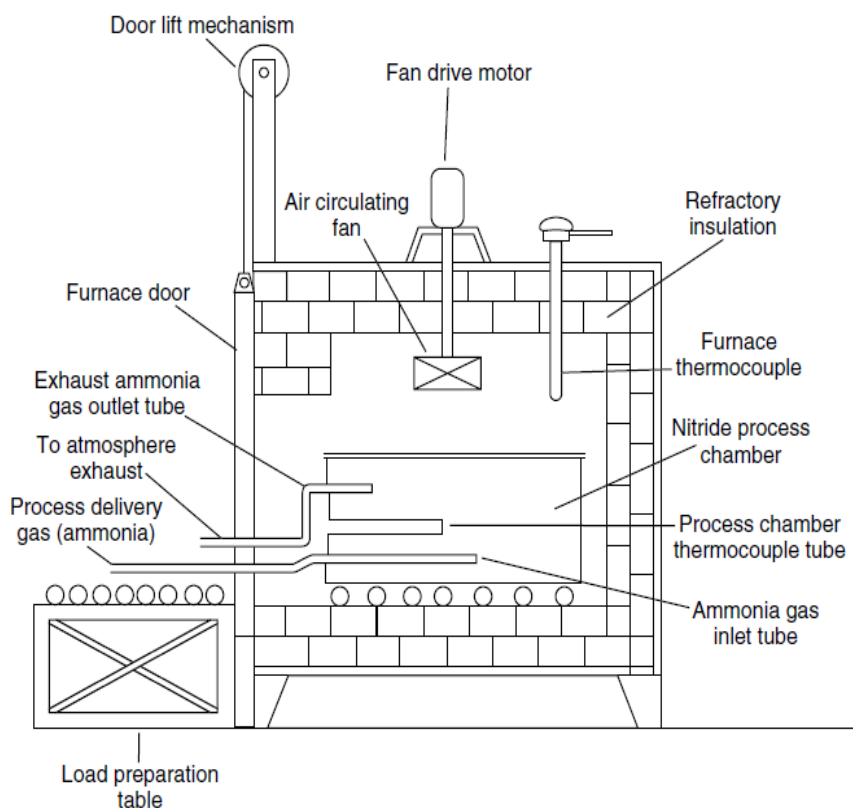


Figura 5 - Esquema simplificado Nitretação Gasosa [15].

3.1.3 Nitretação a Plasma e Sua Evolução

A nitretação a plasma consiste num processo de difusão em temperaturas subcríticas que utiliza o princípio de uma substância portadora de corrente entre dois eletrodos (anodo e cátodo). A substância portadora da corrente é gás nitrogênio sob baixa pressão, e utilizando uma tensão elevada, o gás é excitado e ionizado, resultando num brilho ou incandescência [15].

Características da nitretação a plasma:

- Economia de tempo e energia;
- Ausência de rejeitos poluentes;
- Tecnologia considerada limpa comparada com os métodos convencionais.

Nas Figuras 6 e 7 é possível visualizar uma imagem de um forno de nitretação gasosa e um esquema ilustrativo respectivamente:

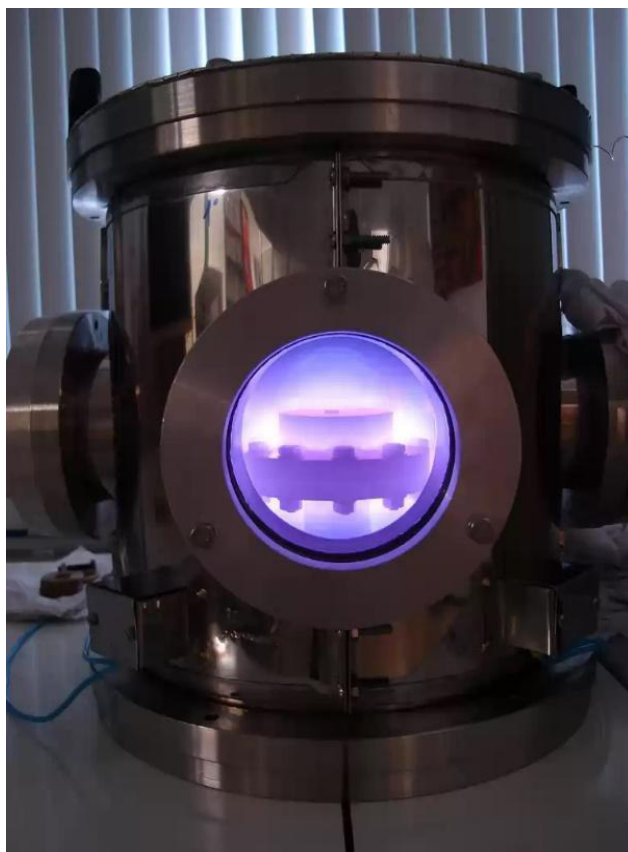


Figura 6 - Forno de Nitretação a Plasma [15].

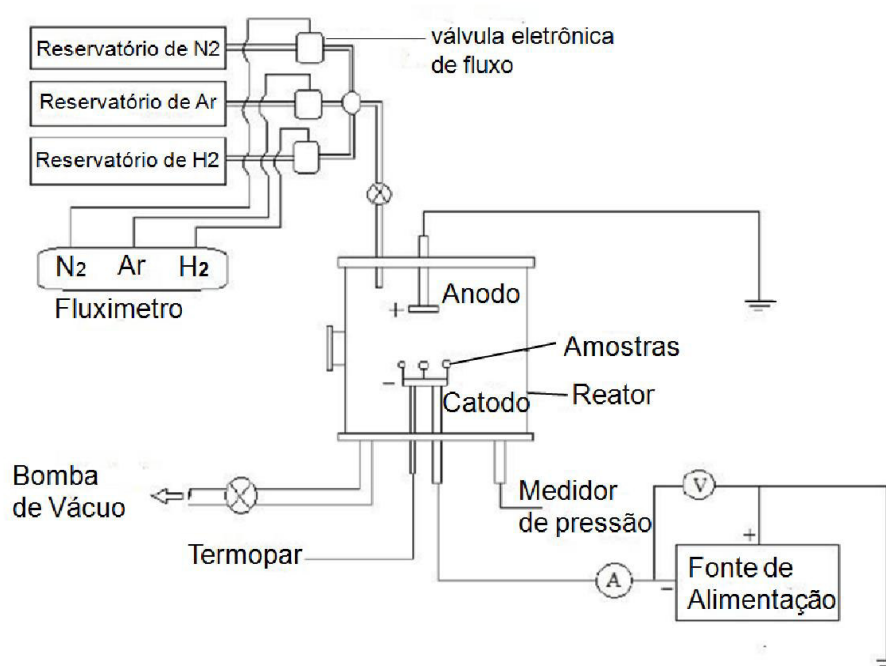


Figura 7 - Esquema simplificado de Nitretação a Plasma [22].

Em relação aos processos termoquímicos convencionais, a nitretação por plasma é competitiva, podendo representar economia de tempo e energia. Outra vantagem do processo é a ausência de rejeitos poluentes. Por isso, processos como nitretação gasosa ou em banhos de sal vêm sendo substituídos pela nitretação a plasma, menos agressiva ao meio ambiente também possibilita a nitretação de aços inoxidáveis em temperaturas abaixo da temperatura de sensitização e fragilização, propiciando a formação das camadas de compostos identificadas como austenita e martensita expandida [23].

3.2 Propriedades de aços nitretados

Na literatura são relatadas diferentes propriedades para aços nitretados, isso ocorre devido variação nos processos de nitretação, nas faixas de temperatura, faixas de pressão, tempo de exposição, tratamentos prévios no material, entre outros. Mas suas principais propriedades estão associadas a elevada microdureza superficial, boa resistência a corrosão pela camada de compostos, aumento da vida em fadiga pelas tensões compressivas junto a superfície e elevada resistência ao desgaste [11, 13, 14, 23].

Em diversos artigos pode-se verificar os diferentes resultados metalográficos as quais foram expostas as amostras. Diehl et al. (2017) discorre sobre o efeito do potencial de nitretação, verificando que em aço AISI 4140 a camada branca se revelou menor no tratamento N₁-6 horas (com potencial de nitretação menor) [22] que no N₂-2 horas (com potencial de nitretação mais elevado) mesmo com o primeiro tendo o tempo de tratamento três vezes maior que o segundo tratamento. Isto indica que o potencial de nitretação teve maior influência sobre o tamanho da camada branca do que o tempo [24].

Nas Figuras 8 e 9 é possível visualizar uma imagem da camada de compostos de uma amostra nitretada por 6 horas e 2 horas respectivamente.

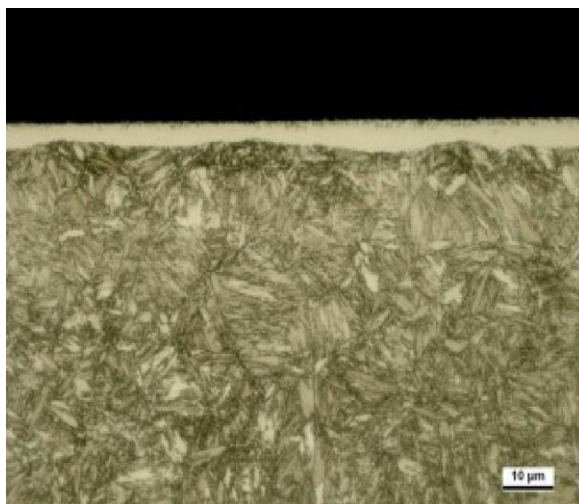


Figura 8 - Metalografias da camada nitretada, com destaque para a camada branca, em AISI 4140 nas condições, N1-6H [24].

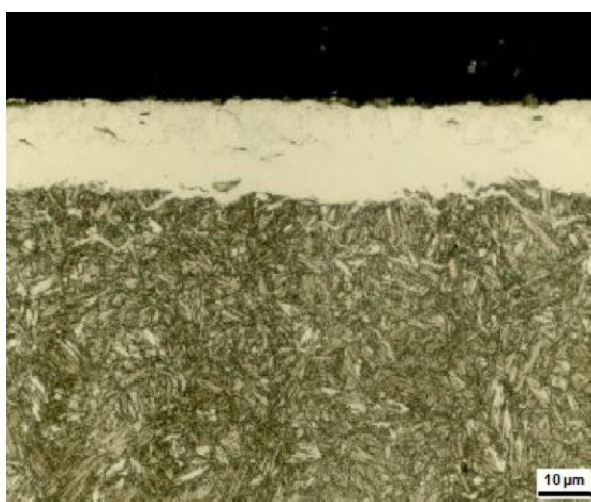


Figura 9 - Metalografias da camada nitretada, com destaque para a camada branca, em AISI 4140 nas condições, N2-2H [24].

A figura 10 mostra a espessura da camada branca para os três aços ensaiados. Observa-se que as maiores camadas nos três aços ocorreram na nitretação líquida, indicando que a maior temperatura do processo (565 contra 510 °C para nitretação líquida e gasosa, respectivamente) favoreceu a formação da camada de nitretos. Nas amostras nitretadas a gás a utilização ou não de beneficiamento prévio à usinagem das peças praticamente não alterou a espessura da camada branca para os três aços estudados [14].

A figura 10 nos mostra portanto, de forma gráfica, a espessura dos corpos de prova nos diferentes aços e processos de nitretação líquida (NL), Nitretação gasosa (NG e NGB).

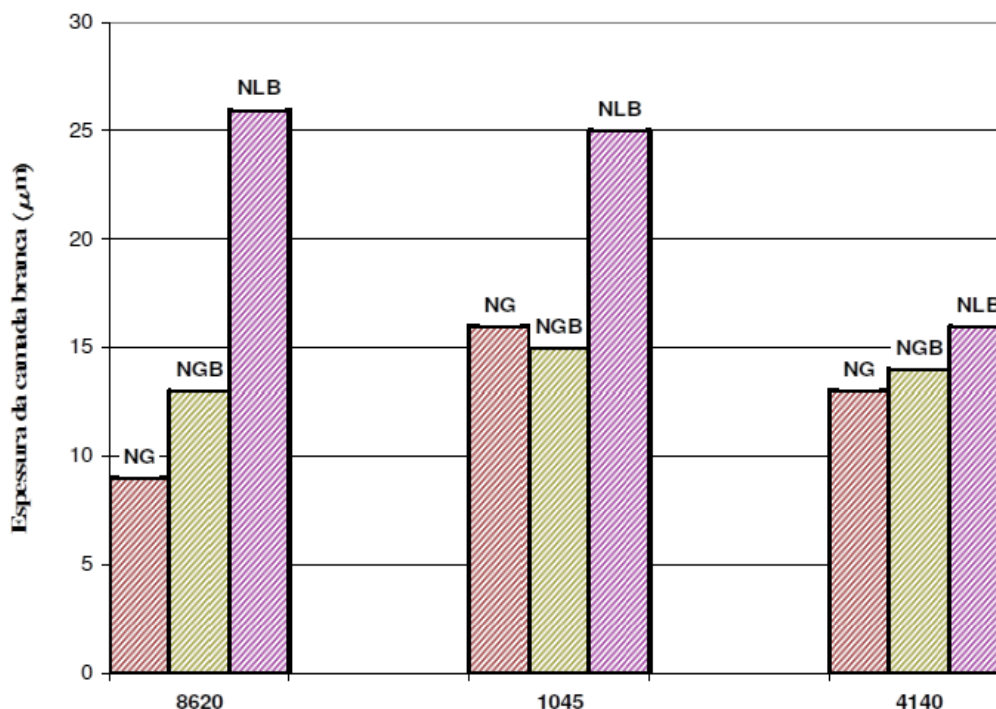


Figura 10 – Espessura da camada branca para os aços 8620, 1045 e 4140 submetidos a diferentes processos de nitretação [14].

3.2.1 Microdureza do Aços Nitretados

Na figura 11, as amostras AISI H13 foram nitretados por três processos diferentes, é possível verificar que os perfis de microdureza mostram o endurecimento do AISI H13 devido à introdução de nitrogênio atômico em sua estrutura. No tratamento termoquímico de nitretação a plasma e sólido (10h), a dureza alcançou aproximadamente 723 HV e dureza do tratamento com nitretação a gás foi maior, atingindo aproximadamente 828 HV. As medições foram feitas em uma certa distância da superfície para evitar o efeito que a borda pode ter sobre o resultado [11].

A figura 11 compara, de forma gráfica, a microdureza após a nitretação por três métodos diferentes:

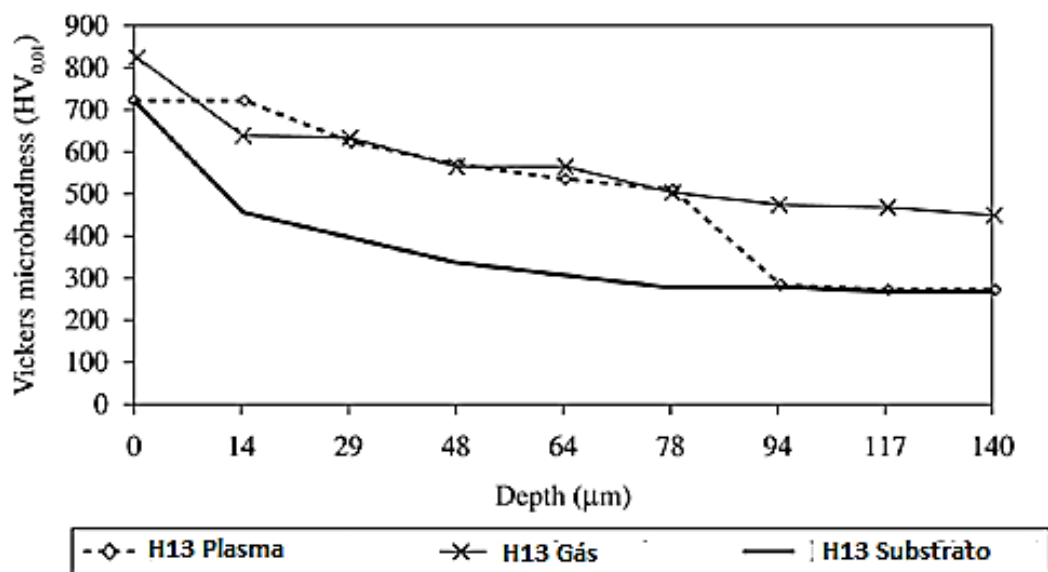


Figura 7 - Perfil de microdureza para amostras de AISI H13, nitretadas por processos diferentes (plasma, gás) por 10h e substrato [11].

3.3 Resistência à corrosão

A nitretação é uma técnica comum de tratamento de superfície onde a introdução de nitrogênio resulta em propriedades mecânicas melhoradas juntamente com maior resistência ao desgaste e à corrosão [25, 26].

Vários sistemas comerciais de nitretação estão disponíveis de nitrogênio em ambientes líquidos, gases controlados ou plasma [27]. O processo de nitretação gasosa é realizado pela introdução de nitrogênio em uma superfície de aço em temperaturas que variam entre 495 °C e 565 °C, enquanto o processo de nitretação em leito fluidizado é realizado em um forno de leito fluidizado, geralmente sob gás de amônia [28, 29].

Na nitretação por plasma a energia elétrica de alta tensão é usada para formar plasma no vácuo, onde o nitrogênio pode se difundir na superfície após uma descarga incandescente com o aço em uma mistura gasosa de H₂ e N₂ [28, 30]. No processo de nitrocarbonetação, além da difusão do nitrogênio, também ocorre a difusão do carbono, que geralmente é realizada em temperaturas entre 560 e 580 °C [31]. Dentro desses processos, a nitretação a plasma está ganhando mais atenção, principalmente devido às preocupações ambientais [27].

O processo de nitretação [30, 32, 33 34] ou nitrocarbonetação [31,35] resulta em duas camadas na superfície, ou seja, uma camada de difusão relativamente mais espessa e uma estrutura externa fina e multifásica chamada camada composta (ou branca).

A camada de difusão consiste principalmente de átomos intersticiais em solução sólida e, se o limite de solubilidade for atingido, também contém precipitados de nitreto coerentes. A camada composta, por outro lado, contém ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$) e γ' (Fe_4N), além de outros nitretos formados com elementos de liga [36, 37]. Em geral, a camada de difusão determina a resistência enquanto a camada composta determina o comportamento tribológico e de corrosão [32, 35].

Dados individuais de corrosão e desgaste são comumente relatados para materiais em contato com ambientes corrosivos. A nitretação pode ser aplicada para melhorar o desempenho nestes ambientes como ambientes em que ácidos e cloretos formados devido à decomposição de termoplásticos por superaquecimento podem criar esse ambiente corrosivo [38].

É bem conhecido que a nitretação melhora o desgaste e o comportamento de corrosão das superfícies de aço [38-42]. Muitos estudos estão disponíveis na literatura com foco no comportamento de desgaste ou corrosão de superfícies nitretadas. Por outro lado, alguns autores realizaram estudos de desgaste e corrosão nas mesmas superfícies, mas aplicaram testes individuais de desgaste e corrosão. Dentro desses estudos, Novak et al. [26] estudaram a influência das condições de nitretação a plasma no desgaste abrasivo e na resistência à corrosão do aço ferramenta PM ligado ao nióbio por testes de desgaste usando um tribômetro pino sobre disco modificado e testes de corrosão em 0,6% em peso de NaCl.

Estudos relatam que a resistência ao desgaste depende da dureza e rugosidade da superfície, microestrutura e composição de fases das camadas, enquanto a resistência à corrosão é afetada principalmente pela presença de uma camada composta devido ao seu comportamento como barreira contra o ataque corrosivo.

Wen [25] estudou o desgaste e o comportamento de corrosão do aço nitretado a plasma por testes de desgaste por atrito a seco usando um testador de desgaste de bloco sobre anel e testes de corrosão por polarização anódica

em solução de NaCl a 3,5% em peso. O autor relatou desgaste reduzido e coeficiente de atrito para as amostras nitretadas a plasma onde a resistência ao desgaste estava relacionada ao aumento da espessura da camada de difusão. Além disso, maiores potenciais de corrosão e menores taxas de corrosão foram relatados para as amostras nitretadas a plasma.

Esfandiari e Dong [43] estudaram o comportamento de desgaste do aço inoxidável endurecido por precipitação A286 nitretado a plasma usando um tribômetro de disco tanto na condição de deslizamento a seco quanto em uma solução de NaCl a 3,5% em peso, mas sem medir a resposta eletroquímica sob deslizando. Os autores relataram um volume de perda por desgaste 600 vezes menor para condições secas e um volume de perda por desgaste 30 vezes menor na solução de NaCl.

Em suas condições de serviço, os aços para moldes plásticos nitretados sofrem corrosão e desgaste, simultaneamente. Mas como mostrado, a maior parte da literatura avalia o comportamento de corrosão e desgaste por meio de ensaios individuais de corrosão e desgaste, ou apenas em alguns casos, ensaios de desgaste em condições úmidas. No entanto, sabe-se que quando a corrosão e o desgaste ocorrem simultaneamente (ou seja, tribocorrosão), a taxa de degradação total geralmente é diferente da soma da taxa de corrosão e da taxa de desgaste medida individualmente [44].

Balles et al. (2004) concluíram os potenciais estacionários ou potenciais de corrosão (E_{corr}) das amostras através de ensaios de potenciais de corrosão em função do tempo [24]. Observou-se que a amostra nitretada a 360°C apresentou valores de E_{corr} bastante satisfatório quando comparado aos valores do Aço SAE 1008 in natura para as mesmas soluções ou mesmo quando comparado aos valores de amostras de aços apenas oxidadas a plasma [45].

Na tabela 1 podem ser visualizados os valores dos aços nitretados no ensaio de corrosão após 2 horas de imersão em solução eletrolítica com os respectivos tratamentos a mistura, bem como a apresentação dos parâmetros utilizados.

Tratamento	Mistura	Parâmetros	Potencial de corrosão Ecor mV vs ECS	
			NA ₂ SO ₃	NaHCO ₃
Nitretação	80% N ₂ + 20% H ₂	360 °C – 90 min	-39	-66
Nitretação	80% N ₂ + 20% H ₂	450 °C – 90 min	-420	-87
Nitretação	80% N ₂ + 20% H ₂	560 °C – 25 min	-780	-
In natura	-	-	-835	-240
Oxidação	Ar Atmosférico	410 °C – 10 min	-600	-240
Nitretação	80% N ₂ + 20% H ₂	360 °C – 90 min	-45	-140
Oxidação	Ar Atmosférico	410 °C – 10 min	-45	-140
Nitretação	80% N ₂ + 20% H ₂	450 °C – 90 min	-50	-40
Oxidação	Ar Atmosférico	410 °C – 10 min	-50	-40

Tabela 1 - Potencial de Corrosão de amostra de aço nitretado [45].

Na tabela 1 é possível constatar que o aumento da temperatura de nitretação faz com que o *Ecorr* caia para valores menos nobres, o corpo de prova submetido a temperatura de 560°C, por exemplo, apresenta valores de *Rcorr* na ordem de -750mv [45].

3.4 Efeitos da Nitretação

Como já mencionado a nitretação a plasma pertence aos tratamentos termoquímicos, que melhoram as propriedades superficiais dos materiais. Os processos tradicionais de nitretação por descarga incandescente são realizados no potencial do cátodo, onde o elemento nitretado é o cátodo [46]. Nesse caso, o efeito de borda tem um impacto significativo na difusão e nucleação da nova fase, pois a camada de óxido da superfície das peças é removida na primeira etapa do processo. No entanto, o principal problema associado a este processo é a produção de camadas homogêneas em elementos de formas complexas e arestas vivas ou pequenos furos. Em grande parte dessas áreas, o efeito de borda provoca uma alteração na espessura da camada nitretada. Para eliminar o efeito de borda, utiliza-se a nitretação por descarga incandescente em plasma pulsado ou no potencial de plasma, utilizando telas ativas que possibilitam a formação de uma camada homogênea de nitreto em toda a superfície da peça.

A consequência do efeito de borda é bastante discutida claramente visível nas imagens microscópicas de amostras transversais que também são

confirmadas por testes de dureza na pesquisa de Sousa et al. [47] e Alves et al. [48]. Além do efeito de borda, o efeito de cátodo oco também pode ocorrer em peças adjacentes e furos de pequeno diâmetro que levam ao superaquecimento local [49, 50] e podem causar alterações na microestrutura e consequentemente nas propriedades mecânicas. Em alguns casos um tipo diferente de solução de processo é utilizado, chamado de plasmanitretação de tela ativa [51-53]. Nesse caso, o plasma não é criado na peça de trabalho, mas em uma tela (muitas vezes chamada de gaiola) colocada ao redor da peça de trabalho. Neste processo, a peça de trabalho é completamente isolada da fonte de tensão, a tela cumpre o papel do cátodo e a parede do forno ainda é o ânodo. Como a peça de trabalho não está mais atuando como cátodo, o efeito de borda e o efeito de cátodo oco são eliminados; no entanto, no caso de plasmanitretação, o tempo de aquecimento pode ser maior. Para reduzir o tempo de aquecimento de volta ao tempo de processo, uma tensão menor (tensão de polarização) do que a tela ativa é aplicada à amostra [54]. Esse processo é o chamado processo de nitretação de plasma com viés de tela ativa. A aplicação de polarização é uma opção estendida do processo principalmente na indústria, a fim de obter aquecimento homogêneo em um grande número de peças. A peça de trabalho é aquecida ao mesmo tempo com radiação de calor e aquecimento direto, mas a tensão não é alta o suficiente para causar problemas e de se desenvolverem significativamente.

Com base em estudos realizados, a tensão de polarização aplicada em laboratórios é tipicamente em torno de 4% [55], nas aplicações industriais, muitas vezes é definido para 15% [56] do circuito de alta tensão. Essas configurações resultam em nitretação sem problemas, mas o aumento adicional na tensão causa problemas como os que ocorrem durante o processo [57].

A estrutura das camadas nitretadas depende da interação entre o nitrogênio difusional e a microestrutura original do aço: ferrita e carbonetos finos, após têmpera e revenimento [58]. Por exemplo, nos aços a transformação de carbonetos de Cr para nitretos de Cr desempenha um papel especial, porque a conversão de carbonetos em nitretos ocorre mais rapidamente do que a precipitação dos nitretos na matriz de ferrita [59].

Os átomos de carbono liberados podem se difundir intersticialmente da camada de difusão para a camada composta, onde forma carbonetos. Essa

transformação explica por que a microestrutura final dos aços nitretados depende não só do teor de C, mas também da distribuição de C na microestrutura prévia do aço. Portanto, o tratamento de nitretação modifica a distribuição de carbonetos e C, e esta transformação afeta também o perfil de dureza final em a camada enriquecida com N [58].

Ocasionalmente na prática industrial as peças submetidas ao tratamento de nitretação podem apresentar alguma descarbonetação que pode ser atribuída principalmente aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. As principais diferenças entre as camadas descarbonetadas e não descarbonetadas são menores teores de carbonetos e maiores tamanhos de grãos de ferrita no anterior [60]. O menor teor de carbonetos poderia promover a formação direta de nitretos por precipitação de ferrita e não por decomposição de carbonetos. O tamanho de grão de ferrita maior pode induzir alguma modificação da difusão de nitrogênio na camada afetada.

A seleção adequada dos parâmetros do processo permite obter um revestimento com a estrutura, propriedades assumidas e uma zona contínua de nitretos ou a própria zona de difusão [61]. A nitretação a plasma aumenta significativamente a dureza da superfície, o que leva a uma melhoria da resistência ao desgaste tribológico. Além disso, componentes de tensão de compressão na zona próxima à superfície aumentam a resistência à fadiga do elemento. A redução do tempo de ciclo, temperatura relativamente baixa (450-550 °C) e superfície livre de poros [62, 63] são outras vantagens que distinguem este processo sobre os métodos convencionais de modificação de superfície. A nitretação a plasma pode melhorar a dureza e a resistência ao desgaste de muitos materiais aplicados na indústria mecânica, automotiva e de aviação, incluindo aços, alumínio [64] e ligas de titânio [65].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção das características finais das amostras nitretadas em processo gasoso longo de 96 horas foram necessários ensaios para a determinação das propriedades mecânicas e metalúrgicas iniciais do substrato. Posteriormente as amostras foram nitretadas em forno tipo poço com aquecimento elétrico na temperatura de 525 °C por um tempo de 96 horas, com patamar único de dissociação da amônia de 25%.

A metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho proposto é apresentada no diagrama da figura 12.

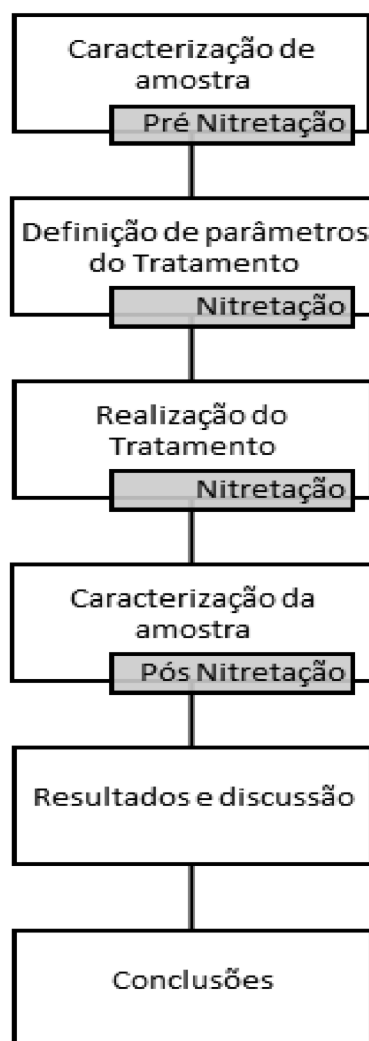


Figura 8 - Diagrama de atividades desenvolvidas, próprio autor.

4.1 Análise Química

A análise química foi realizada utilizando espectrômetro de emissão óptica. Para este estudo foi escolhido um trecho da rosca sem fim de um dosador de sólidos, sem utilização, a atuar com Cal em pó, conforme figuras 13 e figura 14.

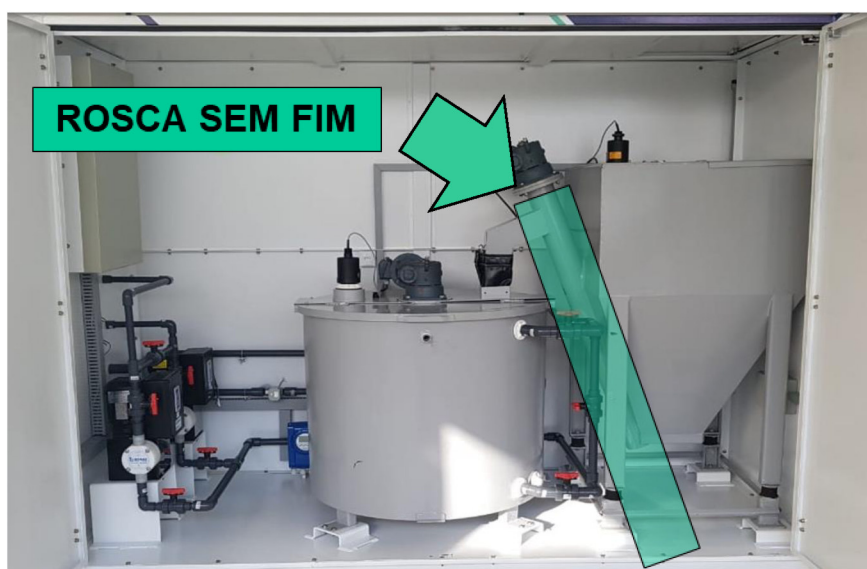


Figura 9 - Dosador de sólidos, próprio autor.



Figura 10 - Rosca sem fim de dosador de sólidos, próprio autor a) imagem longitudinal, b) imagem inclinada.

Inicialmente, foram preparadas 3 amostras da peça, anteriormente ao processo de nitretação, sendo estas frações da helicoide de 20 x 20 mm. Estes cortes foram realizados com policorte e líquido refrigerante para evitar modificações microestruturais que pudessem descaracterizar as amostras. Após as amostras foram embutidas conforme a figura 15.

Posteriormente seguiu-se a ASTM E3-2001, norma essa que prevê a mudança de lixa quando todos os riscos da peça estiverem no mesmo sentido de lixamento. Junto com a mudança de lixa, por outra de granulometria menor, a amostra deve ser girada em 90° e continuar nesse sentido até que todos os riscos da lixa anterior sejam eliminados. A sequência utilizada foi: 120, 240, 320, 400, 600, 800 e 1200 [66].

Com intuito de obter melhor resultado, foi utilizado uma lixa de 5000 de granulometria, posteriormente foi realizado polimento sobre um disco giratório de feltro, com a aplicação de alumina como abrasivo.

Quando a superfície estiver com uma aparência isenta de riscos a mesma estará pronta para o ataque químico [66].

Foi utilizado ataque químico NITAL 2% e posteriormente as amostras foram levadas ao Microscópio Olympus modelo GX51, equipamento pertencente ao programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande.

Também foi utilizado o equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JSM-6610 do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

Na figura 15 é possível observar as amostras embutidas em bakelit anteriormente ao processo de lixamento com a lixa de granulometria 1200.



Figura 11 - Amostras embutidas, imagem durante preparação.

4.2 Ensaios de Microdureza do Metal Base

Para determinação de microdureza superficial da amostra sem o tratamento de nitretação foi utilizado o microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HVM2, esse é pertencente ao programa de pós-graduação em engenharia mecânica da universidade federal do Rio Grande.

Foi arbitrado a que para cada amostra seriam utilizado um penetrador do tipo Vickers, aplicando uma carga de 0,025, 0,05 e 0,1 kg e um tempo de 10 segundos. Isso em 11 pontos de medição a contar da superfície da peça, com distância aproximada de 0,1 mm entre cada ponto.

As figuras 16 e 17 foram realizadas durante o ensaio de microdureza.

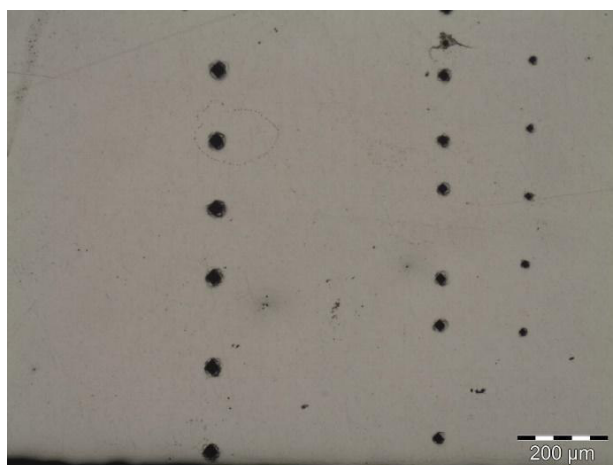


Figura 12 - Imagem de ensaio de Microdureza de amostra sem Nitretação (200 μm), próprio autor.

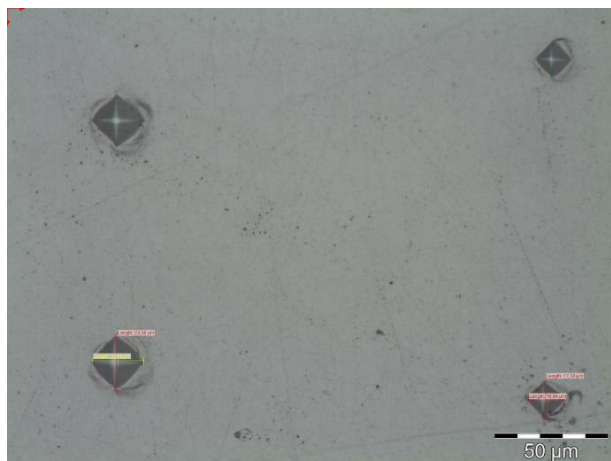


Figura 13 - Imagem de ensaio de Microdureza de amostra sem Nitretação (50 μm). Do autor.

Na tabela 2 e figura 18 foram apresentados os resultados obtidos durante os ensaio de microdureza nas amostras sem tratamento por nitretação gasosa por 96 horas, na amostra 1.

Amostra 1 - Sem Tratamento			
mm\Carga	0,025	0,05	0,1
0,05	190	172	185
0,1	179	170	177
0,2	181	167	161
0,3	179	172	157
0,4	165	164	172
0,5	185	167	182
0,6	195	188	162
0,7	194	162	162
0,8	195	169	175
0,9	191	161	181
1	180	170	179

Tabela 2 - Perfil de microdureza amostra 1 (HV 0,025 / 0,05 e 0,1).

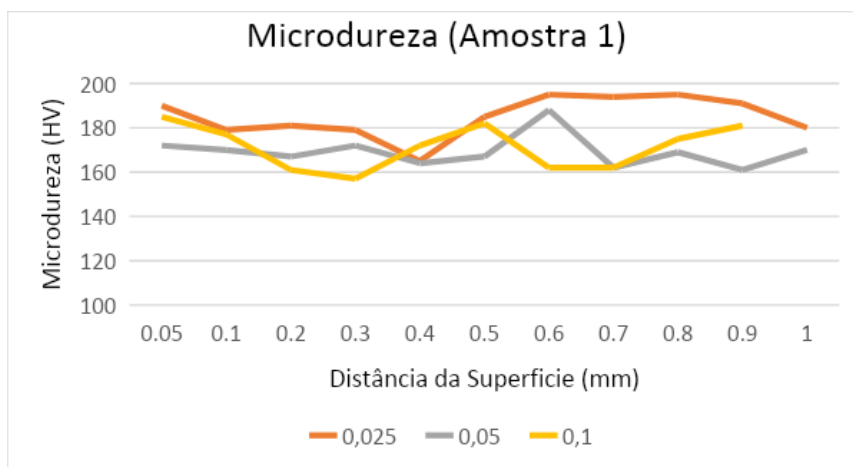


Figura 14 - Gráfico do perfil de microdureza da amostra 1 sem Nitretação, próprio autor.

Na tabela 3 e figura 19 foram apresentados os resultados obtidos durante os ensaio de microdureza nas amostras sem tratamento por nitretação gasosa por 96 horas, na amostra 2.

Tabela 3 - Perfil de microdureza amostra 2 (HV 0,025 / 0,05 e 0,1)

Amostra 2 - Sem Tratamento			
mm\Carga	0,025	0,05	0,1
0,05	156	144	137
0,1	165	147	136
0,2	169	148	137
0,3	158	153	144
0,4	171	146	138
0,5	139	138	133
0,6	150	147	137
0,7	159	150	141
0,8	144	139	142
0,9	163	146	144
1	163	136	135

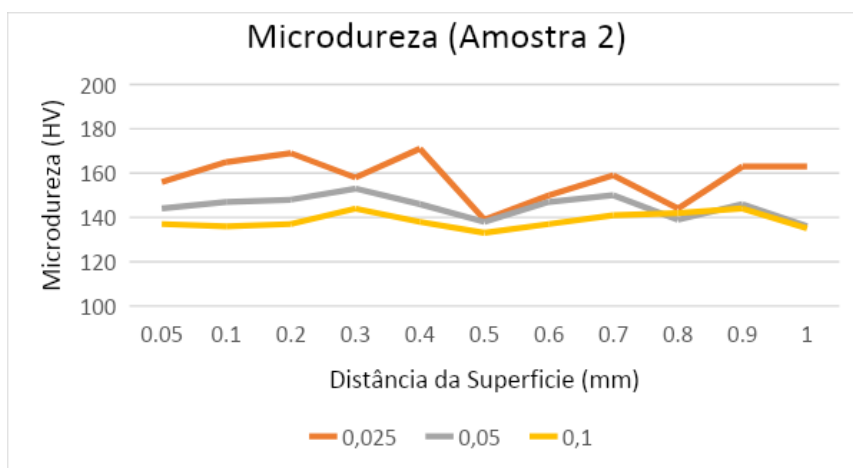


Figura 15 - Gráfico do perfil de microdureza da amostra 2 sem Nitretação, próprio autor.

Na tabela 4 e figura 20 foram apresentados os resultados obtidos durante os ensaio de microdureza nas amostras sem tratamento por nitretação gasosa por 96 horas, na amostra 3.

Amostra 3 - Sem Tratamento			
mm\Carga	0,025	0,05	0,1
0,05	167	180	167
0,1	182	185	177
0,2	179	171	148
0,3	180	167	175
0,4	190	169	156
0,5	171	164	157
0,6	153	158	158
0,7	171	167	166
0,8	182	170	159
0,9	172	179	173
1	166	176	172

Tabela 4 - Perfil de microdureza amostra 3 (HV 0,025 / 0,05 e 0,1)

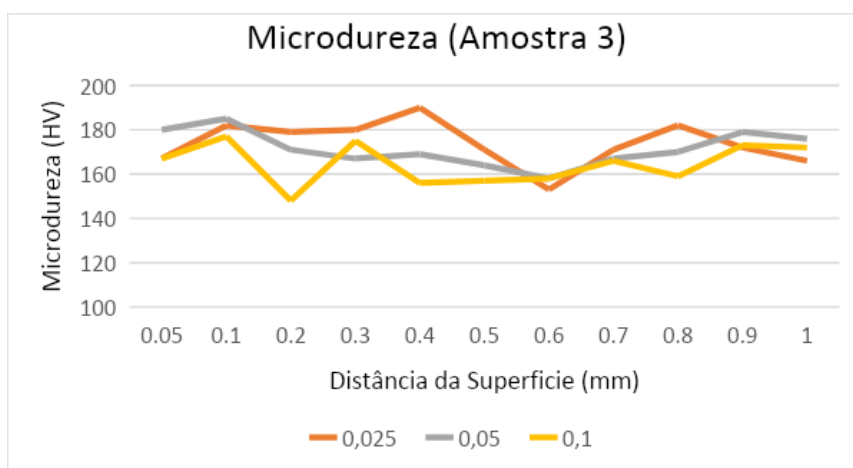


Figura 20 - Gráfico do perfil de microdureza da amostra 3 sem Nitretação, próprio autor.

4.3 Difração de Raios – X

Finalmente, a difração de raios-X foi realizada usando um difratômetro de raios-X Bruker, modelo D8 Advance. Este procedimento teve como objetivo obter os índices de Miller do material, que permitem identificar as fases presentes no aço, e confirmar as fases observadas em microscopia óptica. O espectro foi adquirido entre 20 e 90 °, com passo de 0,02 °, utilizando um ânodo de cobre com comprimento de onda de 0,15406 nm. O software Diffrac EVA foi aplicado para identificar os picos e seus respectivos índices de Miller, possibilitando a interpretação das fases.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a aplicação do tratamento térmico de nitretação gasosa de 96 horas em atmosfera gasosa foram aplicados os ensaios de caracterização.

5.1 Caracterização das amostras Nitretadas

Em todas as amostras em diferentes magnificações a camada de compostos se apresentou de forma homogênea com valores de espessura entre 15 a 20 μm . As variações relacionadas a profundidade da camada de compostos se associaram as irregularidades superficiais dos corpos de prova e a possíveis pequenas variações no potencial de nitretação dentro da retorta aplicada no tratamento termoquímico [13, 14]. Abaixo da camada de compostos foram visualizados alguns pequenos precipitados junto aos grãos ferríticos geralmente associados a elementos residuais de sucata de fabricação do aço [2, 16].

Com a utilização de microscopia óptica verificou-se de forma nítida a formação da camada de compostos, conforme pode ser visualizado a 50 μm na figura 21 a) e b). E a 100 μm na figura 22 a) e b).

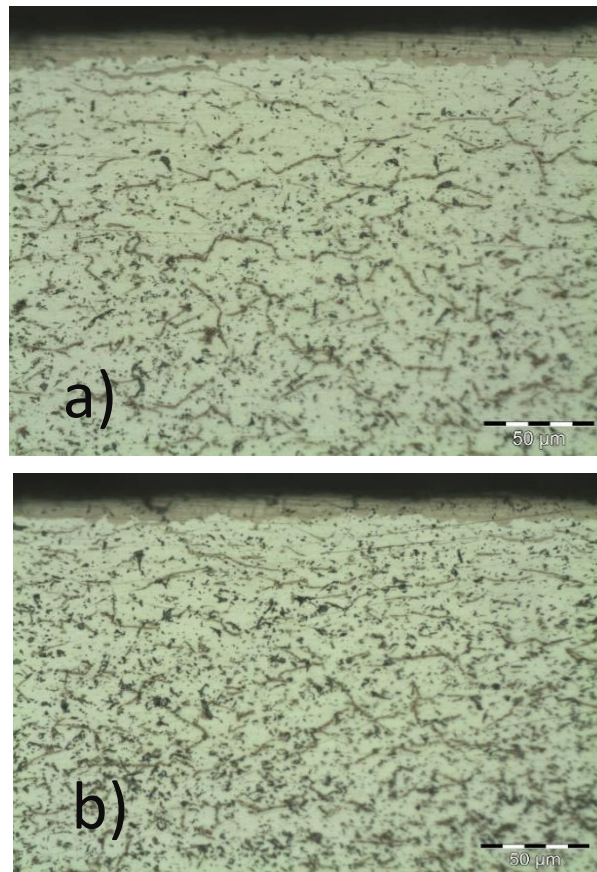


Figura 16 - Camada de compostos das amostras analisadas com maiores magnificações.



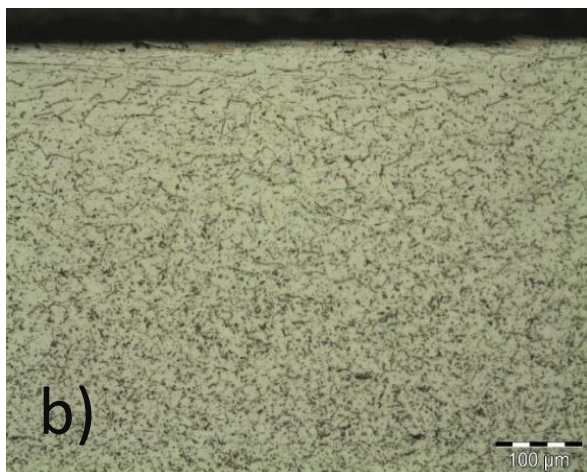


Figura 17 - Imagem da camada de compostos e do substrato das amostras nitretadas.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi possível visualizar com maior clareza os a camada de compostos e de difusão. Nas imagens do MEV verificou-se que as camadas de compostos se apresentaram de forma uniforme, porém com comportamento frágil. A transição entre a camada de compostos e a zona de difusão não apresentou nitidez devido a ausência de elementos formadores de nitretos no substrato. Verificou-se fragilização da camada de compostos em algumas amostras, porém associadas a preparação metalográfica das mesmas. Nas figuras 23 a 28 pode ser visualizada a morfologia da camada de compostos com diferentes magnificações.

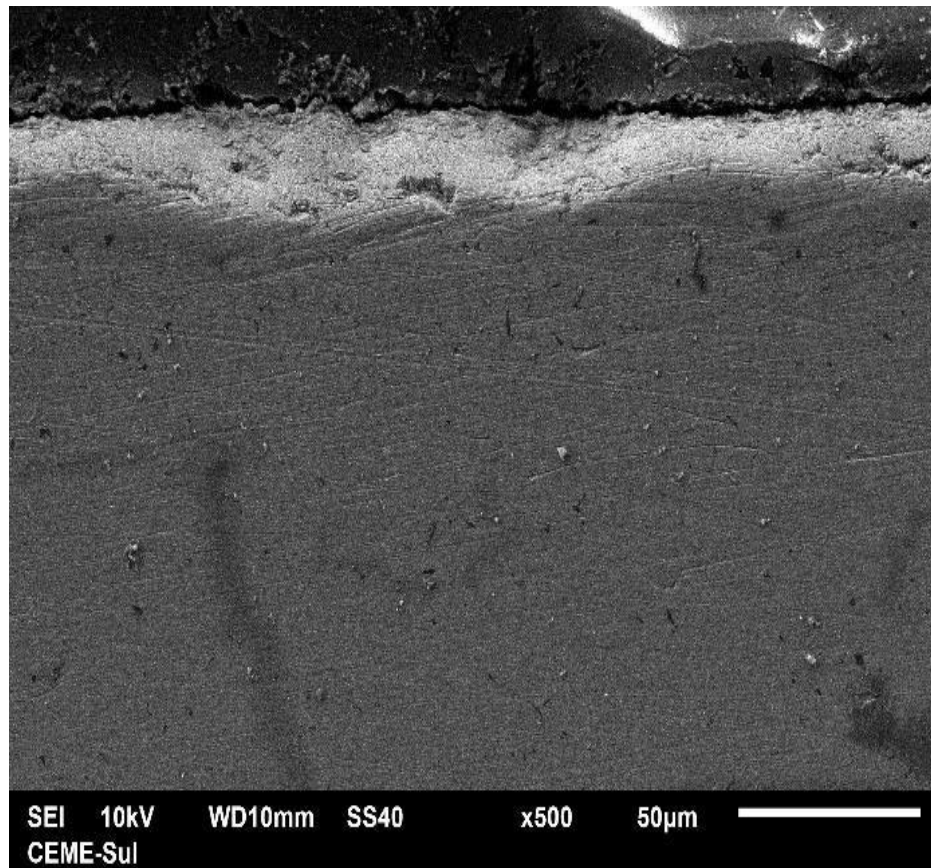


Figura 18 - Imagem do MEV amostra 1.

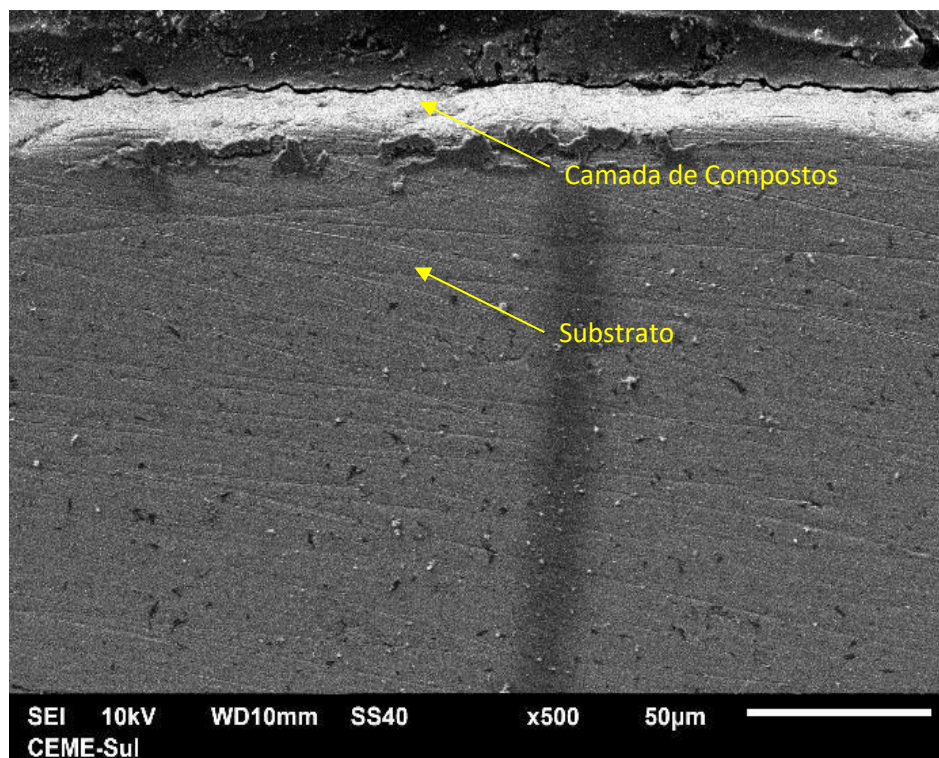


Figura 19 - Imagem do MEV amostra 2.

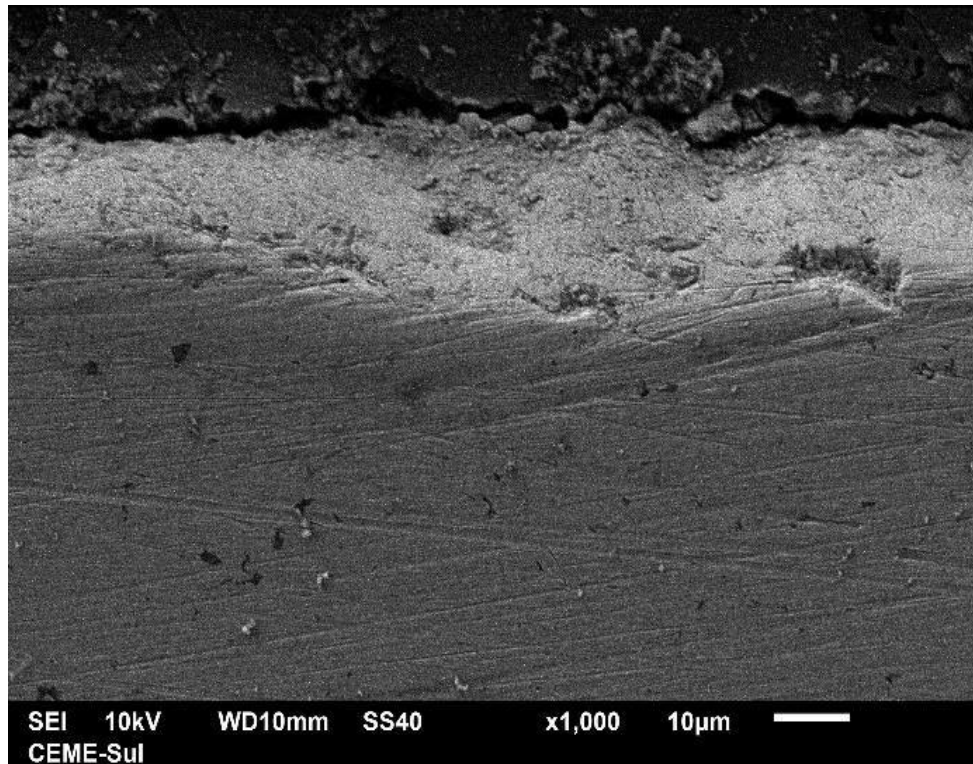


Figura 20 - Imagem de microscópio amostra 3.

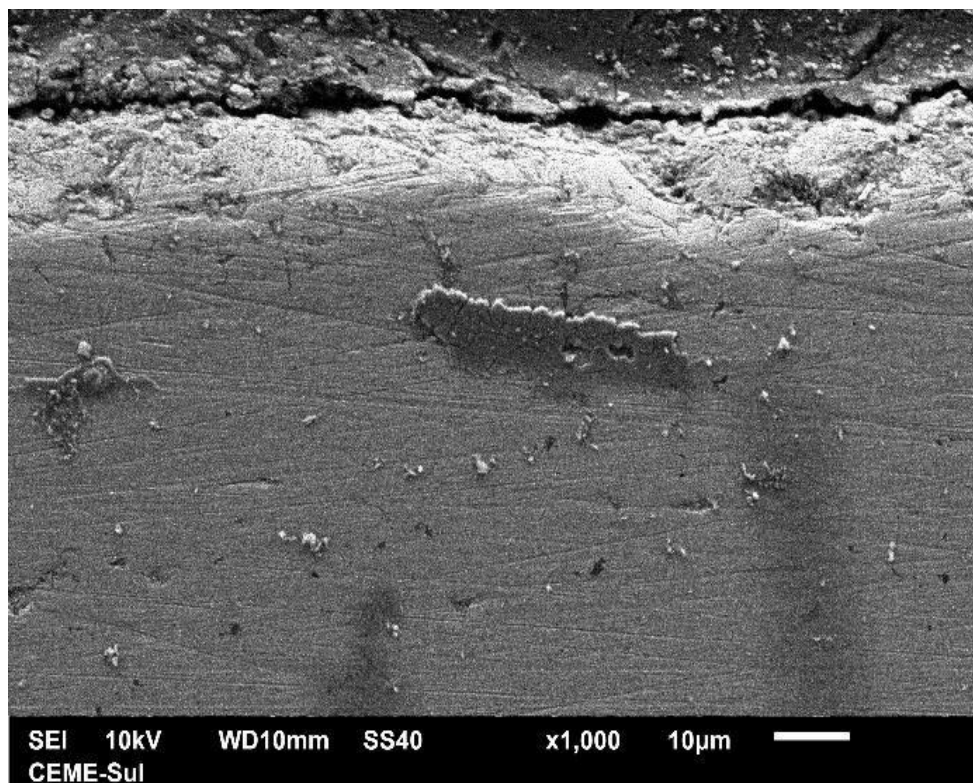


Figura 21 - Imagem de microscópio amostra 1.

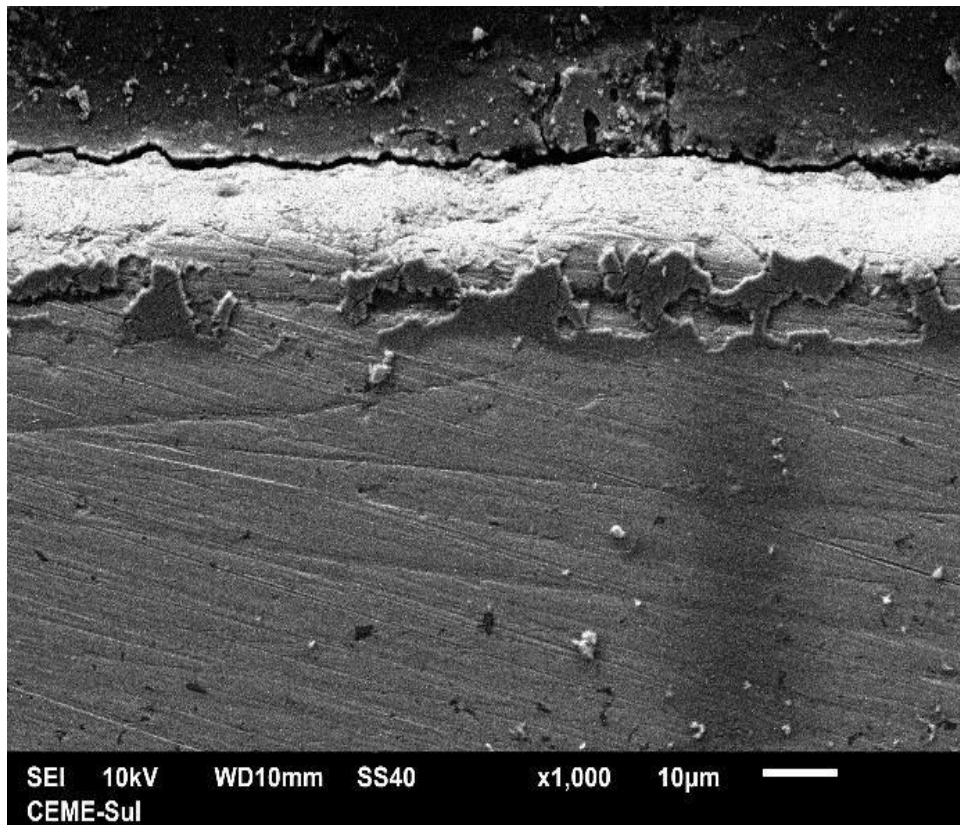


Figura 22 - Imagem de microscópio amostra 2.

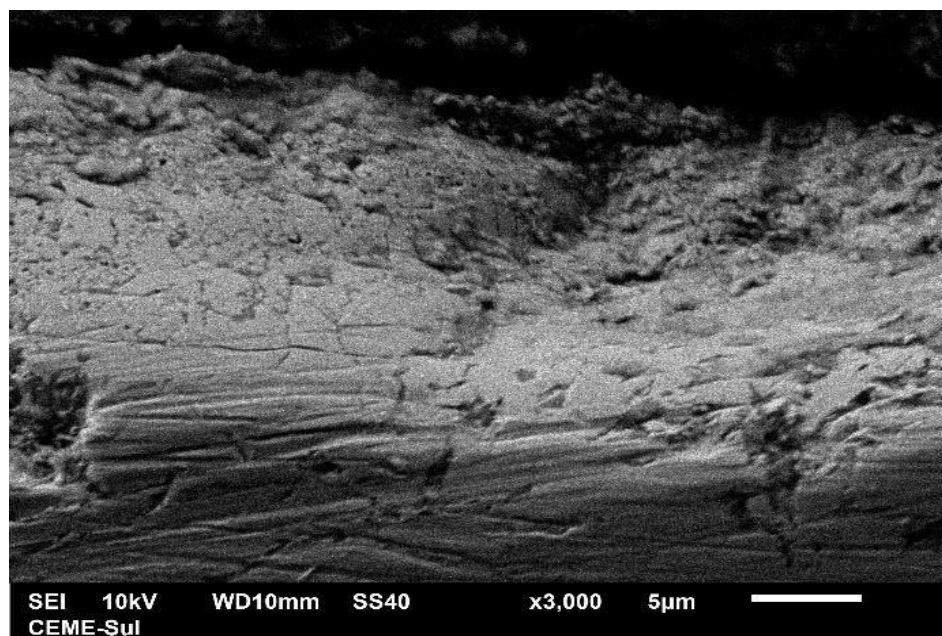


Figura 23 - Imagem de microscópio amostra 3.

5.3 Perfil de Microdureza

Todas as amostras apresentaram aumento significativo da microdureza superficial. Este comportamento está intimamente relacionado aos elementos residuais na composição química e pelo elevado tempo de tratamento termoquímico [11, 13, 14, 27]. A profundidade da camada nitretada de todas as amostras apresentou profundidade de 0,3 mm. Após detectou-se uma profunda camada de transição até a microdureza de núcleo. Este comportamento se associa ao elevado tempo de processamento e elevada cinética de difusão [11, 13, 14]. Na tabela 5 e figura 29 podem ser visualizadas os valores de microdureza e o perfil da camada efetiva.

Amostra - Nitretação 96h			
	0,025	0,05	0,1
0,05	789	578	500
0,1	301	296	287
0,2	322	311	298
0,3	296	321	294
0,4	327	294	277
0,5	323	317	277
0,6	323	292	277
0,7	317	296	275
0,8	321	281	274
0,9	325	274	264
1	336	288	261

Tabela 5 - Valores médios de microdureza das amostras analisadas.

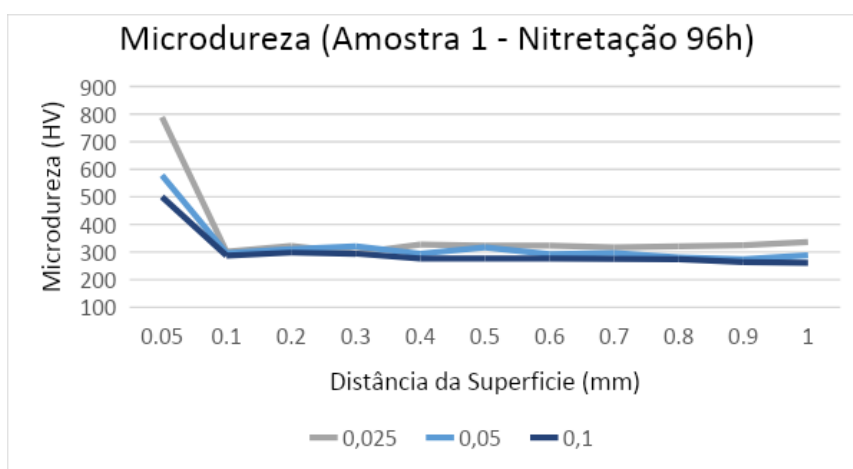


Figura 24 - Microdureza da amostra 1 com nitretação 96 h (HV)

5.4 Difração de Raios – DRX

Com a utilização da técnica de difração de raios – X foi possível determinar os precipitados formados no processo de nitretação gasosa de 96 horas. Foram detectados picos referentes a presença das fases ϵ (E – Fe_{2-3}N , C), γ' (G – Fe_4N) e ferrita (FA). Não foram detectados nitretos ou carbonetos no difratograma, relacionado a ausência de elementos formadores de nitretos e Carbonetos [1,2,3], como pode-se observar na figura 30.

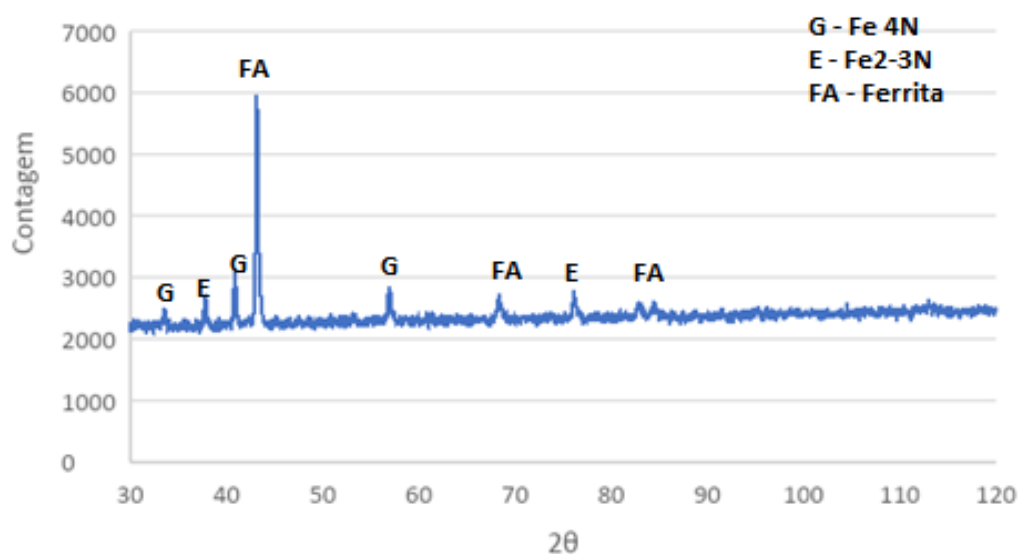


Figura 30 - Difração de raios – X com precipitados formados no processo de nitretação gasosa

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados e discussões pode se concluir que a rota de nitretação gasosa longa de 96 horas pode representar uma rota de melhora da resistência ao desgaste, aumento da vida em fadiga, melhor resistência à corrosão e menor coeficiente de atrito. Também pode ser um processo relevante para minimizar as deformações em componentes com geometrias complexas dado as características do tratamento.

Assim é possível afirmar que obteve-se ganhos no que se refere a maior tempo de operação do equipamento que utiliza a peça em aço baixo carbono, devido aos resultados atingidos no processo de tratamentos termoquímico.

Conclui-se ainda que:

- Após tratamento termoquímico de nitretação gasosa no ciclo longo de 96 horas, obteve-se microdureza superficial aproximadamente 5 vezes maior que nas amostras sem tratamento;
- A camada de difusão apresentou dificuldade de identificação, fato ocorrido devido ausência de elementos formadores de nitretos ou carbonetos nos contornos de grão;
- A camada de compostos apresentou valores máximos de 20 μm e a camada de difusão de 0,3 mm.

Sugestão para Trabalhos Futuros

Acredito que o objetivo técnico, como exposto a seguir, foi atingido, porém estudos complementares como resistência a corrosão ou ainda estudo de viabilidade econômicas seriam ótimas contribuições agregar maior robustez a esse estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DONG, J., EPP, J., ROCHA, A. S, NUNES, R. M, ZOCH, H-W. Investigation of the influence factors on distortion in induction-hardened steel shafts manufactured from cold-drawn rod. *Metall Mater Trans, A Phys Metall Mater Sci.* (2016) 47:877-88. DOI: 10.1007/s11661-015-3250-4.
- [2] ABDALLA, A. J., SANTOS, D., VASCONCELOS, G., BAGGIO-SCHEID, V. H., SILVA, D. F. Changing in fatigue life of 300 M bainitic steel after laser carburizing and plasma nitriding. *MATEC Web Conf.* (2018) 165:21002. DOI: 10.1051/matecconf/201816521002.
- [3] DALCIN, R. L., OLIVEIRA, L. F., DIEHL I. L., DIAS, V. W., ROCHA, A. S Response of a DIN 18MnCrSiMo6-4 continuous cooling bainitic steel to plasma nitriding with a nitrogen rich gas composition. *Mater Res.* 2020; 23: e20200036. DOI: 10.1590/1980-5373- mr-2020-0036.
- [4] CHEN, Y., LIU, C., YAN, H., FAN, Y., WANG, J., CUI, Y. Effect of gas nitriding on 316 L stainless steel lattice manufactured via selective laser melting, *Surface and Coatings Technology*, V 441, 2022, p128-559 DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128559
- [5] ASHRAFIZADEH, F., Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (Ck45) steel. *Surf Coat Tech.* 2003;174-175:1196-200. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00460-2
- [6] PODGORNIK, B., VIŽINTIN, J., LESKOVŠEK, V. Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel. *Surf Coat Tech.* 1998;108-109:454-60. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00571-4
- [7] PASCHKE, H., WEBER, M., KAESTNER, P., BRAEUER, G. Influence of different plasma nitriding treatments on the wear and crack behavior of forging tools evaluated by Rockwell indentation and scratch tests. *Surf Coat Tech.* 2010; 205:1465-9. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.053.
- [8] GUAB, J. F., BEIA, D. H., PANA, J. S., LUB, J., LUC K. Improved nitrogen transport in surface nanocrystallized low-carbon steels during gaseous nitridation. *Materials Letters.* Vol 55, 5, 2002, pp 340-343 DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00389-0
- [9] ZAGONEL, L. F., FIGUEROA, C. A., DROPPA JR. F. ALVAREZ F., Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding, 2006 *Surface and Coatings Technology* 201(1-2):452-457. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.137

- [10] WANG, J., LIN, Y., YAN, J., ZEN, D., ZHANG, Q., HUANG, R., FAN, H., Influence of time on the microstructure of AISI 321 austenitic stainless steel in salt bath nitriding Surface & Coatings Technology 206 (2012) 3399–3404
- [11] ABDALLA, A. J.; BAGGIO-SCHEID, V. H. Tratamentos termoquímicos a plasma em aços carbono. Corrosão e Proteção de Materiais, v. 25, n. 3, p. 92-96, 2006.
- [11] RANALLI, G. A., PALLONE, A. S. N., PEREIRA, V. F., OLIVEIRA, R. G., MARIANO, N. A. Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta. Revista Matéria, v. 14, n. 2, p. 814-823, 2009.
- [12] LIEBERMAN, M. A., LICHTENBERG, A. J. Principle of plasma discharges and materials processing, John Wiley & Sons, NY, USA, 1994
- [13] DAVIS, J. R. (ed.). Surface hardening of steels: understanding the basics. ASM international, 2002, p. 141.
- [14] PYE, D. Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing. ASM international, 2005, 2ª ed, p.1-12.
- [15] PRASS, A. R., FONTANA, L. C., RECCO, A. A. C. Nitretação por plasma com revenimento simultâneo do aço ferramenta VF 800AT. Matéria (Rio de Janeiro), v. 22, n. 2, 2017.
- [16] ALMEIDA, E. A. DOS S., MILAN, J. C. G., COSTA, C. E. Acquired properties comparison of solid nitriding, gas nitriding and plasma nitriding in tool steels. Materials Research, 2015, 18.1: 27-35.
- [17] SAUNDERS, N., MIODOWNIK, A. P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide Pergamon, Oxford, New York (1998).
- [18] YANG, M. Nitriding – fundamentals, modeling and process optimization. Dissertação de Mestrado - WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE Material Science and Engineering, 2012.
- [19] ÅGREN, J., Diffusion in phases with several components and sublattices, Journal of Physics and Chemistry of Solids 43, (1982) 421-430. DOI: 10.1016/0022-3697(82)90152-4
- [20] BARANOWSKA, J. FRANKLIN S. E., KOCHMANSKA, A. Wear behaviour of low-temperature gas nitrided austenitic stainless steel in a corrosive liquid environment. Wear 263 (2007) 669–673.

- [21] SINGH, S. K., NAVEE, CH., VENKAT, SAI, Y., SATISH, U., BANDHAVI, CH., SUBBIAH, R., Experimental Study on Wear Resistance of AISI 347 Treated With Salt Bath Nitriding and Gas Nitriding Processes-A Review. *Materials Today: Proceedings*, 18:7, (2019) 2717-2722. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.134
- [22] DIEHL, I. L., DONG, J., ROCHA, A. da S. Propriedades do aço AISI 4140 nitretado a gás. *Revista matéria [recurso eletrônico]*. Rio de Janeiro, RJ. Vol. 22, n. 4 (2017), artigo e-11903,[15] p., 2017.
- [23] LEITÃO, C. J. et al. Efeito da nitretação e da cementação na deformação de peças de aços carbono e baixa liga. 2010.
- [24] BALLE, A. C. et al. Nitretação a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono. *Revista Matéria*, v. 9, n. 4, p. 360-369, 2004.
- [25] WEN, D. Plasma nitriding of plastic mold steel to increase wear- and corrosion properties, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 511–519, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.08.023.
- [26] NOVÁK, P. VOJTECH, D. SERAK, J. Wear and corrosion resistance of a plasma-nitrided PM tool steel alloyed with niobium, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5229–5236, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.06.023
- [27] HUBBARD, P., PARTRIDGE, J. G., DOYLE, E. D., MCCULLOCH, D. G., TAYLOR, M. B., DOWEY, S. J., Investigation of nitrogen mass transfer within an industrial plasma nitriding system: the role of surface deposits, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1145–1150, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.08.029.
- [28] KNERR, C. H., ROSE, T. C., FILKOWSKI, J. H. Gas nitriding of steels, *ASM Handbook*, vol. 4, ASM International, 1991
- [29] PYE, D. Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International (2003)
- [30] BERG, M., BUDTZ-JØRGENSEN, C. V., REITZ, H., SCHWEITZ, K. O., CHEVALLIER, J., KRINGHØJ, P., BØTTIGER, J. On plasma nitriding of steels, *Surf. Coat. Technol.* 124 (2000) 25–31, DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00472-7.
- [31] PERELOMA, E. V., CONN, A. W., REYNOLDS, R. W. Comparison of ferritic nitrocarburising technologies, *Surf. Coat. Technol.* 145 (2001) 44–50, DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01308-1.
- [32] AKHTAR, S. S., ARIF, A. F. M., YILBAS, B. S. Evaluation of gas nitriding process with in process variation of nitriding potential for AISI H13 tool steel, *Int. J. Adv. Manuf.*

Technol. 47 (2010) 687–698, DOI: 10.1007/s00170-009-2215-4.

[33] NAYEBPASHAEE, N., VAFAEENEZHAD, H., KHEIRANDISH, S., SOLTANIEH, M. Experimental and numerical study on plasma nitriding of AISI P20 mold steel, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 23 (2016) 1065–1075, DOI: 10.1007/s12613-016-1324-y.

[34] AL-RUBAIE, K. S., STEINMEIER, F., POHL, M. Two-body abrasion of nitrocarburised steels for hydraulic cylinders, *Wear* 243 (2000) 112–121, DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00424-5.

[35] PODGORNIK, B., VIZINTIN, J., LESKOVSEK, V. Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel, *Surf. Coat. Technol.* 108–109 (1998) 454–460.

[36] BASU, A., MAJUMDAR, J. D., ALPHONSA, J., MUKHERJEE, S., MANNA, I. Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3117–3120, DOI: 10.1016/j.matlet.2008.02.001.

[37] WEN, D. C. Microstructure and corrosion resistance of the layers formed on the surface of precipitation hardenable plastic mold steel by plasma-nitriding, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 797–804, DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.08.062.

[38] ROSALBINO, F., SCAVINO, G., MORTARINO, G. Electrochemical corrosion behaviour of innovative mould steels in a chloride-containing environment, *Mater. Corros.* 63 (2012) 105–110, DOI: 10.1002/maco.201005794.

[39] DÍAZ-GUILLÉN, J. C., VARGAS-GUTIÉRREZ, G., GRANDA-GUTIÉRREZ, E. E., ZAMARRIPA-PIÑA, J. S., PÉREZ-AGUILAR, S. I., CANDELAS-RAMÍREZ, J., ÁLVAREZ-CONTRERAS, L. SURFACE properties of Fe₄N compounds layer on AISI 4340 steel modified by pulsed plasma nitriding, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 287–290, DOI: 10.1016/j.jmst.2013. 01.017.

[40] ULUTAN, M., CELIK, O. N., GASAN, H., ER, U. Effect of different surface treatment methods on the friction and wear behavior of AISI 4140 steel, *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 251–257, DOI: 10.1016/S1005-0302(10)60042-4.

[41] BOZTEPE, E., ALVES, A. C., RAMALHO, A., ARIZA, E., ROCHA, L. A., CANSEVER, N. TOPTAN, F. A comparative study on the dry sliding wear behaviour of nitrocarburised, gas nitrided, fluidized bed nitrided, and plasma nitrided plastic mould steel, *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 10 (2016) 468, DOI: 10.1504/IJSURFSE.2016.079044.

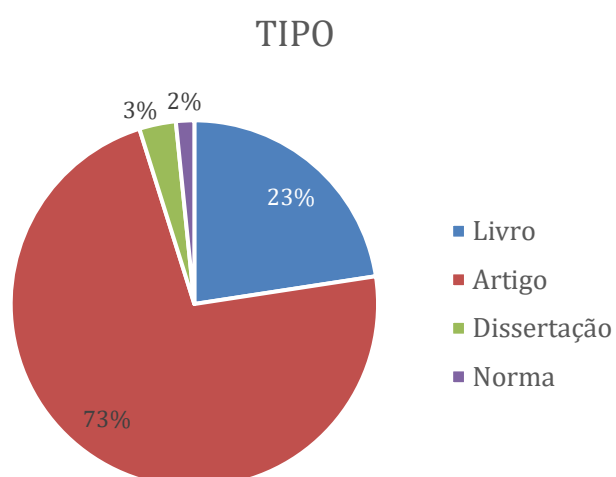
[42] SPIES, H. J. Corrosion Behaviour of Nitrided, Nitrocarburised and Carburised Steels, Woodhead Publishing Limited, 2015, <http://dx.doi.org/10.1533/9780857096524.2.267>.

- [43] ESFANDIARI, M., DONG, H. Improving the surface properties of A286 precipitation hardening stainless steel by low-temperature plasma nitriding, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 6189–6196, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.013.
- [44] JEMMELY, P., MISCHLER, S., LANDOLT, D. Tribocorrosion behaviour of Fe – 17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions, *Tribol. Int.* 32 (1999) 295–303.
- [45] BALIKCI, E., YAMAN, O. Investigation on liquid bath nitriding of selected steels. *Surface Engineering*, 2011, 27.8: 609-615.
- [46] LI, X., XIN, W., ZHENG, X., REN, Z., SUN, D., LU, W. Microstructural Characterization and Formation Mechanism of Nitrided Layers on Aluminum Substrates by Thermal Plasma Nitriding, *Metals* 2019, 9(5), 523 DOI: 10.3390/met9050523
- [47] de SOUSA, R. R. M., DE ARAÚJO, F.O., RIBEIRO, K. J. B., MENDES, M. W. D., da COSTA, J. A. P. ALVES, C. Cathodic Cage Nitriding of Samples with Different Dimensions, *Mater. Sci. Eng., A*, 2007, 465(1–2), p 223–227 13.
- [48] ALVES, C., de ARAÚJO, F. O., RIBEIRO, K. J. B., da COSTA, J. A. P., SOUSA, R. R. M., de SOUSA, R. S. Use of Cathodic Cage in Plasma Nitriding, *Surf. Coatings Technol.*, 2006, 201(6), p 2450–2454 14.
- [49] LI, Y. WANG, L. SHEN, L. ZHANG, D. WANG, C. Plasma Nitriding of 42CrMo Low Alloy Steels at Anodic or Cathodic Potentials, *Surf. Coatings Technol.*, 2010, 204(15), p 2337–2342 15.
- [50] XU, J. J., SHEN, L., WANG, L. Plasma Nitriding of AISI, 304 Austenitic Stainless Steel Assisted with Hollow Cathode Effect, *Surf. Coat. Technol.*, 2013, 228, p 456–459
- [51] CORUJEIRA GALLO, S. DONG, H. On the Fundamental Mechanisms of Active Screen Plasma Nitriding, *Vacuum.*, 2009, 84(2), p 321–325 17.
- [52] AHANGARANI, S. MAHBOUBI, F. SABOUR, A. R. Effects of Various Nitriding Parameters on Active Screen Plasma Nitriding Behavior of a Low-Alloy Steel, *Vacuum*, 2006, 80(9), p 1032–1037 18.
- [53] LI, Y., HE, Y., WANG, W., MAO, J., ZHANG, L., ZHU, Y. YE, Q. Plasma Nitriding of AISI, 304 Stainless Steel in Cathodic and Floating Electric Potential: Influence on Morphology, Chemical Characteristics and Tribological Behavior, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2018, 27(3), p 948–960
- [54] LI, Y., WANG, L., ZHANG, D., SHEN, L. Influence of Bias Voltage on the Formation and Properties of Iron-Based Nitrides Produced by Plasma Nitriding, *J. Alloys Compd.*, 2010, 497(1–2), p 285–289

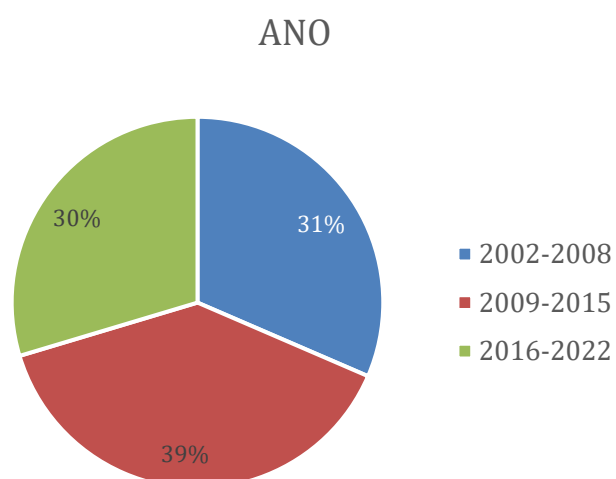
- [55] BORNER, K., BURLACOV, I., SPIES, H., BIERMANN, H., HAMANN, S., ROPCKE, J. Investigations on the Active Screen Plasma Nitriding Process, in 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2012, pp. 96–9921.
- [56] LI, C. X. Active Screen Plasma Nitriding—An Overview, *Surf. Eng.*, 2010, 26(1–2), p 135–14122.
- [57] ZHAO, C., LI, C. X., DONG, H., BELL, T. Study on the Active Screen Plasma Nitriding and Its Nitriding Mechanism, *Surf. Coatings Technol.*, 2006, 201(6), p 2320–2325
- [58] CALLIARI, I., DABALÀ, M., RAMOUS, E., ZANESCO, M., GIANOTTI, E. Microstructure of a Nitrided Steel Previously Decarburized, *JMEPEG* (2006) 15:693-698 DOI: 10.1361/105994906X150740
- [59] VAN WIGGEN, P. C., ROZENDAAL, H. C. F., MITTEMEIJER, E. J., The Nitriding Behaviour of Iron-Chromium-Carbon Alloys, *J. Mater. Sci.*, 1985, 20, p 4561-4582
- [60] FILIPPI, P., ROSSETTI, G. Indagine Strutturale Degli strati Nitridati in Funzione della Decarburazione per l'acciaio Uni 38CrAlMo7 (Micro structural Characterization of a Decarburized and Nitrided Uni 38CrAlMo7 Steel) *Met. Ital.*, 1975, 67(10), p 605-609, in Italian
- [61] KOPEC, M., GORNIEWICZ, D., KUKLA, D. IZABELA BARWINSKA, STANISŁAW JÓŹWIAK, RYSZARD SITEK & ZBIGNIEW L. KOWALEWSKI Effect of plasma nitriding process on the fatigue and high temperature corrosion resistance of Inconel 740H nickel alloy. *Archiv.Civ.Mech.Eng* 22, 57 (2022). DOI: 10.1007/s43452-022-00381-0
- [62] GUPTA, K., JAIN, N. K., LAUBSCHER, R. Surface property enhancement of gears, advanced gear manufacturing and finishing. New York: Academic Press; 2017. p. 167–96. DOI: 10.1016/B978-0-12-804460-5.00006-7.
- [63] EDRISY, A., FAROKHZADEH, K., Plasma nitriding of titanium alloys, plasma science and technology. *Prog Phys States Chem React.* 2016. DOI: 10.5772/61937.
- [64] HIRSCHMANN, A. C. O., SILVA, M. M., MOURA NETO, C., UEDA, M., MELLO, C. B., BARBOZA, M. J. R., COUTO, A. A. Surface modification of Inconel 718 superalloy by plasma immersion ion implantation. In: OTT, E. A., GROH, J. R., BANIK, A., DEMPSTER, I., GABB, T. P., HELMINK, R., LIU, X., MITCHELL, A., SJÖBERG, G. P., WUSATOWSKA-SARNEK, A, editors. *Superalloy 718 and derivatives*. Wiley; 2010. pp. 992–1001. DOI: 10.1002/9781118495223.ch75.
- [65] KOVACÍ, H., GHAHRAMANZADEH, H. A. S. L., ALBAYRAK, Ç., ALSARAN, A., ÇELİK, A. Effect of plasma nitriding parameters on the wear resistance of alloy Inconel 718. *Metal Sci Heat Treat.* (2016) 58:470–4. DOI: 10.1007/s11041-016-0037-1.

[66] ASTM E3 (2001) Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.
Published July 2001.

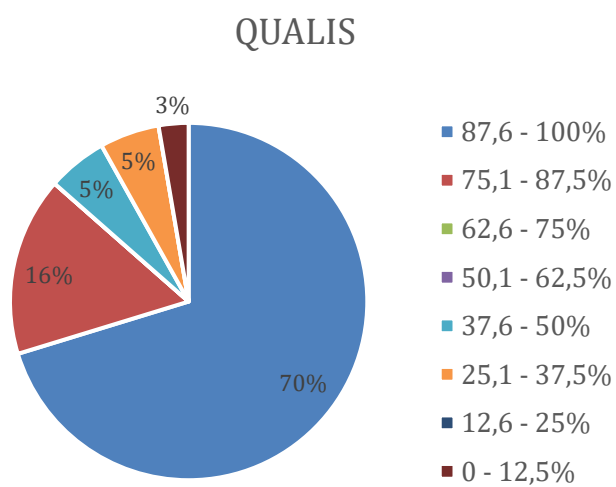
7.1 Distribuição por tipo



7.2 Distribuição por data



7.3 Distribuição por Qualis



ANEXO I

Dificuldades Encontradas

Durante o processo de preparação das amostras destacaram-se basicamente duas dificuldades, sendo estas de vital importância para a qualidade dos ensaios. A primeira foi notada após finalização do processo de preparação das amostras, sendo estas embutidas, lixadas, polidas e atacadas quimicamente. Quando as amostras foram observadas, no microscópio Olympus modelo GX51, percebeu-se que as arestas da superfície as quais eram fundamental para o estudo estavam desfocadas, isso ocorreu pelo desgaste excessivo ocorrido nas bordas das 3 amostras. A partir desta dificuldade optou-se por adicionar peças de apoio para eliminar este fenômeno, também foi utilizado o embutimento em resina com esferas de apoio, o que trouxe maior resultado na preparação satisfatória das amostras.

Uma segunda dificuldade foi encontrada também na preparação das amostras, para atingir o espelhamento que antecede o ataque químico foi necessário a utilização de uma lixa de granulometria 5000, pois a 1200 não foi suficiente para atingir um resultado adequado para os estudos.

Por último saliento que durante o MEV houve dificuldade em identificar as arestas da superfície das amostras, visto que o feixe emitido pelo microscópio reagiu com a resina a qual foi embutida as amostras, tornando muito difícil a identificação, por isso adotou-se o procedimento de utilizar o ponto de partida saindo do centro da amostra.