



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CURITIBA
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
E DE MATERIAIS - PPGEM

EUCLIDES ALEXANDRE BERNARDELLI

TRATAMENTO CONCOMITANTE DE NITRETAÇÃO E
ENVELHECIMENTO A PLASMA DO AÇO
INOXIDÁVEL 15-5 PH

CURITIBA

FEVEREIRO - 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

EUCLIDES ALEXANDRE BERNARDELLI

**TRATAMENTO CONCOMITANTE DE NITRETAÇÃO E
ENVELHECIMENTO A PLASMA DO AÇO
INOXIDÁVEL 15-5 PH**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Paulo César Borges, Dr.

CURITIBA

FEVEREIRO - 2007

TERMO DE APROVAÇÃO

EUCLIDES ALEXANDRE BERNARDELLI

TRATAMENTO CONCOMITANTE DE NITRETAÇÃO E ENVELHECIMENTO A PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL 15-5 PH

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Neri Volpato, Ph.D.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora

Prof. Carlos Henrique da Silva, Dr.
(UTFPR)

Prof. João Batista Floriano, Dr.
(UTFPR)

Prof. Julio Cesar Klein das Neves, Dr.
(UTFPR)

Prof. Luiz César Fontana, Dr.
(UDESC)

Prof. Paulo César Borges, Dr.
(UTFPR)

Curitiba, 23 de fevereiro de 2007.

Aos meus queridos pais,
Rubens e Maria Rosa.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar aqui meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho:

→ Ao excelente orientador e acima de tudo um grande amigo Paulo César Borges, que sempre confiou e acreditou neste trabalho.

→ A minha amada namorada pela paciência em ter me em poucos momentos com ela e mesmo assim sempre me incentivando a continuar.

→ Aos professores Ricardo Fernando dos Reis e Carlos Henrique da Silva pela ajuda e tempo despendido em discussões que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho, em especial ao professor João Batista Floriano.

→ Aos meus eternos amigos Cristiano Brunetti, Mario Vitor Leite, Diogo Basegio Reisdofer, Luiz Miguel Santos e Carlos Cziulik, que sempre me incentivaram e sempre estiveram dispostos a me ajudar.

A concretização deste trabalho deve-se a algumas empresas e instituições:

→ Ao curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da UTFPR e ao CNPq pelo apoio financeiro parcial deste trabalho.

→ Ao Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR) - UFPR pela realização dos ensaios de difração de raios-X.

→ Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica e de espectroscopia de energia dispersiva.

→ A Sociedade Educacional de Santa Catarina (SOCIESC) pela realização do tratamento térmico de supersaturação.

→ A Empresa SpectroScan Tecnologia de Materiais Ltda. pelas análises de composição química.

A DEUS, por ter me dado uma ótima família e grandes amigos.

“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança”. ***Albert Einstein***

EUCLIDES ALEXANDRE BERNARDELLI, **Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma do Aço Inoxidável 15-5 PH**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 127p.

RESUMO

O material de estudo foi o aço inoxidável 15-5 PH (*Precipitation Hardening*), que tem como características alta resistência mecânica e à corrosão. Neste trabalho realizou-se o tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma. As variáveis independentes escolhidas foram o tempo (2, 4 e 6 h) e a temperatura (663, 713 e 763 K) de tratamento. As variáveis de resposta foram: dureza do núcleo e da camada composta; fases presentes na camada composta; espessura da camada composta; perfil de microdureza da camada nitretada; rugosidade e resistência à corrosão. Os resultados mostram que é possível realizar o tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma. O maior valor de dureza do núcleo foi obtido para longo tempo de tratamento (6 h) e baixa temperatura (663 K). A formação da camada composta foi favorecida para longo tempo (6 h) e alta temperatura (763 K). Em todas as condições de tratamento realizadas foi detectada a presença das fases ϵ , γ' e CrN, sendo que para a temperatura de 763 K a presença de CrN é mais pronunciada do que para as outras condições. Os tratamentos realizados nas temperaturas de 713 e 763 K apresentaram uma queda em resistência à corrosão. Nestas condições a corrosão tende a ser generalizada. Já os tratamentos realizados na temperatura de 663 K apresentaram melhora em resistência a corrosão. Estas condições apresentaram potencial de corrosão ($E_{I=0}$) maior que as outras condições de tratamento, entretanto, as amostras tratadas nesta temperatura não apresentaram região de passivação como apresentado pelas amostras no estado supersaturado (S1448).

Palavras-chave: Envelhecimento, Nitretação a Plasma, Resistência à Corrosão.

EUCLIDES ALEXANDRE BERNARDELLI, **Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma do Aço Inoxidável 15-5 PH**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 127p.

ABSTRACT

The material of study was the stainless steel 15-5 PH (Precipitation Hardening) that has as characteristics high mechanical and corrosion resistance. In this work has been made the concomitant treatment of plasma nitriding and aging. The independent variables chosen were the time (2, 4 and 6 hours) and the temperature (663, 713 and 763 K) of treatment. The answer variables were: hardness of the nucleus and of the composed layer; phases presented in the composed layer; thickness of the composed layer; profile of microhardness of the nitrided layer; roughness and corrosion resistance. The results show that it is possible to make the concomitant treatments of plasma nitriding and aging. The highest value of hardness of the nucleus had been reached for longest time of treatment (6 h) and lowest temperature (663 K). The formation of the composed layer was favored by longer times (6 h) and higher temperatures (763 K). In all the conditions of treatment were detected the presence of the phases ε , γ' and CrN, considering that, for the temperature of 763 K the presence of CrN is bigger than in other conditions. The treatments made at 763 and 713 K presented a decrease in corrosion resistance. In those conditions the corrosion was generalized. The treatments carried out at 663 K presented improvement in corrosion resistance. This conditions presented potential corrosion ($E_{I=0}$) greater than the others conditions, however, the samples treated in this temperature did not presented passivity region as presented in the supersaturated samples (S1448).

Keywords: Aging, Plasma Nitriding, Corrosion Resistance.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Endurecimento por Precipitação	21
2.1.1. Tratamento Térmico de Supersaturação	21
2.1.2. Tratamento Térmico de Precipitação	23
2.1.3. Teorias de Endurecimento	25
2.2. Tratamento Termoquímico de Nitretação a Plasma	30
2.2.1. Princípio	30
2.2.2. Aspectos Metalúrgicos	32
2.2.3. Formação e Crescimento de Camada Nitretada	34
2.2.4. Nitretação de Aços Inoxidáveis	36
2.3. Corrosão	41
2.3.1. Corrosão por Pite	43
2.3.2. Fundamentos Eletroquímicos	45
2.3.3. Espontaneidade	47
2.3.4. Técnicas Eletroquímicas	48
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE	55
3.1. Delineamento Experimental	55
3.1.1. Condições de Tratamento	55
3.1.2. Análise dos Dados	57
3.1.3. Material de Estudo	57
3.1.4. Tratamento Térmico de Supersaturação	58
3.1.5. Preparação das Amostras	58
3.1.6. Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma	59
3.2. Técnicas Experimentais	61
3.2.1. Microdureza Vickers	61
3.2.2. Metalografia	62
3.2.3. Avaliação da Rugosidade	62

3.2.4. Difração de Raios-X	63
3.2.5. Ensaio Eletroquímico	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1. Tratamento Térmico de Supersaturação	70
4.2. Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento (Precipitação) a Plasma	72
4.3. Caracterização da Camada Composta	75
4.3.1. Espessura e Microdureza	75
4.3.2. Perfil de Microdureza	80
4.3.3. Difração de Raios-X	81
4.3.4. Rugosidade	86
4.3.5. Resistência à Corrosão	87
5 CONCLUSÕES	102
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS	106
APÊNDICE A – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DOS TRATAMENTOS CONCOMITANTES DE NITRETAÇÃO E ENVELHECIMENTO A PLASMA	112
APÊNDICE B – DESENHOS DA CÉLULA ELETROQUÍMICA	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática do ciclo térmico de endurecimento por precipitação.	22
Figura 2.2 - Curva de dureza do aço 15-5 PH em função da temperatura de precipitação para 2 h de tratamento.	24
Figura 2.3 - Mecanismo de OROWAN para a movimentação de discordâncias em cristal com precipitados.	25
Figura 2.4 - Precipitados de partículas γ cortados por discordâncias em uma liga Ni-19 % Cr-6 % Al (envelhecido a 1023 K por 540 h e deformada 2 %). As setas indicam os traços de dois planos de deslizamento.	26
Figura 2.5 - a) Solução sólida supersaturada em átomos de Cu (círculos escuros) em uma matriz de átomos de Al (círculos claros); b) Precipitado coerente, formado pelo agrupamento de átomos de Cu e c) Precipitado não coerente com a matriz.	27
Figura 2.6 - Representação esquemática de uma estrutura de Widmanstätten. As linhas curtas escuras representam os precipitados em forma de plaquetas que estão alinhados com determinados planos cristalográficos dos cristais da matriz.	28
Figura 2.7 – Microestrutura obtida por MET ao longo de $\langle 111 \rangle_{\text{CCC}}$ do precipitado de cobre do aço 15-5 PH envelhecido por 2 horas a 773 K.	29
Figura 2.8 – Representação esquemática do processo de plasma.	31
Figura 2.9 – Interações que podem ocorrer durante o processo de bombardeamento iônico.	32
Figura 2.10 – Diagrama Fe-N.	34
Figura 2.11 – Representação esquemática do modelo de Kolbel, mostrando o mecanismo de nitretação a plasma.	35

Figura 2.12 – Perfil de GDOS (Glow Discharge Optical Spectrometry) do material X6Cr17.....	37
Figura 2.13 – Perfil de GDOS dos materiais X5CrNi18 10, X6Cr17 e X2CrNiMoN22 5 3, nitretados a 623 K por 26 horas.	37
Figura 2.14 –Variação da espessura da camada composta do aço AISI 316 nitretado a 673 K por 3 h.	38
Figura 2.15 – Variação de microdureza de topo da camada composta do aço AISI 316 nitretado a 673 K por 3 h.	38
Figura 2.16 – Polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável austenítico 304 sem tratamento e nitretado a 693 K por 70 minutos, meio de 3,5% NaCl.	40
Figura 2.17 – Ciclo dos metais.	41
Figura 2.18 – Variação da forma de pite em um seção transversal.	43
Figura 2.19 – Natureza autocatalítica de corrosão por pite.....	45
Figura 2.20 – Curva de polarização teórica de metais que apresentam o fenômeno de passivação num determinado meio, em que o filme de óxido é extremamente estável e tem alta resistividade elétrica.....	49
Figura 2.21 – Curva típica de metais passiváveis com película protetora de baixa resistividade elétrica.	50
Figura 2.22 – Curva típica de metais passiváveis que apresentam películas protetoras instáveis.....	51
Figura 2.23 – Determinação ilustrativa das constantes de Tafel e corrente de corrosão através da região de Tafel.....	52
Figura 2.24 – Gráfico teórico da polarização cíclica.....	53
Figura 3.1 – Condições concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma...	56
Figura 3.2 – Representação esquemático do reator de plasma.....	59
Figura 3.3 – a) Modelo 3 D do sistema desenvolvido para o monitoramento da temperatura diretamente na amostra em estudo e b) Sistema Implantado.	60

Figura 3.4 – Micrografia da seção transversal da condição N713 ₂ , mostrando a configuração adotada para as medições de perfil de microdureza da camada nitretada.....	62
Figura 3.5 – Configuração esquemática da realização das análises de rugosidade.	63
Figura 3.6 – a) Representação esquemática do primeiro protótipo da célula eletroquímica e b) Modelo 3D.	65
Figura 3.7 – a) Representação esquemática do segundo protótipo da célula eletroquímica desenvolvida e b) Modelo 3D.	66
Figura 3.8 – a) Representação esquemática do terceiro protótipo, b) e c) Modelo 3D.	67
Figura 3.9 – Representação esquemática da utilização de um perfil de rugosidade, utilizado como base para o cálculo de área para análise em ensaios de corrosão.....	68
Figura 3.10 – Demonstração gráfica do cálculo do comprimento de um perfil de rugosidade.....	69
Figura 4.1 – Microscopia eletrônica do aço 15-5 PH no estado supersaturado (S1448). Ataque com reagente Marble.	71
Figura 4.2 – Microscopia óptica do aço 15-5 PH no estado supersaturado (S1448). Ataque com reagente Marble.	71
Figura 4.3 – Superfície de resposta da variável dureza do núcleo, como função do tempo e da temperatura de tratamento.	72
Figura 4.4 – Microdureza do núcleo (D_n) como função do tempo e da temperatura de tratamento.....	72
Figura 4.5 – Gráfico de Pareto para a variável dependente dureza do núcleo como função das variáveis independentes tempo e temperatura de tratamento.....	74
Figura 4.6 – Superfície de resposta da variável espessura de camada composta, como função do tempo e da temperatura de tratamento.	76
Figura 4.7 – Espessura (e_c) e microdureza de topo da camada composta (D_c) como função da temperatura e do tempo de tratamento.	76

Figura 4.8 – Gráfico de Pareto para a variável dependente espessura de camada composta como função das variáveis independentes tempo e temperatura de tratamento.....	77
Figura 4.9 – Micrografia da condição N663 ₂ . Ataque com reagente Marble.....	79
Figura 4.10 – Micrografia da condição N713 ₂ . Ataque com reagente Marble.....	79
Figura 4.11 – Micrografia da condição N763 ₂ . Ataque com reagente Marble.....	79
Figura 4.12 – Micrografia da condição N713 ₄ . Ataque com reagente Marble.....	79
Figura 4.13 – Micrografia da condição N663 ₆ . Ataque com reagente Marble.....	79
Figura 4.14 – Micrografia da condição N763 ₆ . Ataque com reagente Marble.....	79
Figura 4.15 – Perfil de microdureza das condições N663 ₂ , N713 ₂ e N663 ₆ . Onde, <i>ec</i> é a espessura de camada composta.....	80
Figura 4.16 – Difratoograma de raios-X da condição S1448.....	82
Figura 4.17 – Difratoogramas de raios-X das condições S1448, N663 ₂ , N713 ₂ e N763 ₂	83
Figura 4.18 – Difratoogramas de raios-X das condições S1448, N713 ₂ e N713 ₄	84
Figura 4.19 – Difratoogramas de raios-X das condições S1448, N663 ₂ e N663 ₆	84
Figura 4.20 – Difratoogramas de raios-X das condições S1448, N763 ₂ e N763 ₆	85
Figura 4.21 – Rugosidade das amostras nitretadas e envelhecidas concomitantemente a plasma.....	87
Figura 4.22 – Curva de potencial de circuito aberto (<i>E_{corr}</i> vs tempo) das condições de tratamento estudadas.....	88
Figura 4.23 – Curva de potencial de circuito aberto (<i>E_{corr}</i> vs <i>t</i>) da condição N663 ₂ , realizado por 24 horas.....	89
Figura 4.24 – Curvas de Polarização Cíclica: a) Condições S1448, N663 ₂ , N713 ₂ e N763 ₂ , b) Condições S1448, N713 ₄ , N663 ₆ e N763 ₆ e c) Condição N713 ₄	90
Figura 4.25 – a) Curva do ensaio Potenciostático da condição N663 ₂	92

Figura 4.26 – Estimativa da área real de análise para ensaios eletroquímicos de corrosão.....	93
Figura 4.27 – Curvas de polarização cíclica da condição N763 ₆	93
Figura 4.28 – Micrografia obtida por MEV da superfície da condição N663 ₂ após ensaio Potenciostático.....	94
Figura 4.29 – Condição S1448. a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando corte transversal da superfície corroída.	94
Figura 4.30 – Condição N663 ₂ . a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica e b) Micrografia obtida por MO mostrando corte transversal da superfície corroída.	95
Figura 4.31 – Condição N663 ₆ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica e b) Micrografia obtida por MO mostrando corte transversal da superfície corroída.	95
Figura 4.32 – Condição N713 ₂ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal da superfície corroída.	96
Figura 4.33 – Condição N713 ₄ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal da superfície corroída.	96
Figura 4.34 – Condição N763 ₂ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal da superfície corroída e c) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal antes dos ensaios de corrosão.	97
Figura 4.35 – Condição N763 ₆ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal da superfície corroída.	97
Figura 4.36 – Locais de análise por EDS: a) Condições S1448, N663 ₂ e N663 ₆ , b) condições N713 ₂ , N713 ₄ , N763 ₂ e N763 ₆ e c) representação esquemática.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Rugosidade Ra antes e após o tratamento de nitretação a plasma.....	39
Tabela 3.1 – Exemplos da identificação das condições de tratamento.....	56
Tabela 3.2 – Condições de tratamento: pressão, atmosfera e diferença de potencial.	57
Tabela 3.3– Composição química nominal e composição química medida por espectrometria de emissão óptica do aço inoxidável 15-5 PH.....	58
Tabela 3.4 – Exemplo de perfil de rugosidade em formato de arquivo de texto.	68
Tabela 4.1 – Propriedades de resistência à corrosão das condições de tratamento estudadas.	91
Tabela 4.2 – Concentração de elementos nas condições de tratamento estudadas após ensaios de corrosão, determinadas por análise de EDS.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PH	- <i>Precipitation hardening</i> (Endurecimento por precipitação)
C_0	- Composição indeterminada
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
CFC	- Estrutura cúbica de face centrada
CCC	- Estrutura cúbica de corpo centrado
Ra	- Rugosidade média
E _{corr}	- Potencial de corrosão de circuito aberto
I_{crit}	- Corrente crítica
I_p	- Corrente de passivação
I_{CORR}	- Densidade de corrente de corrosão
E_{np}	- Potencial de nucleação de pite
E_{pp}	- Potencial de proteção de pite
R_p	- Resistência à polarização
TC	- Taxa de corrosão
EW	- Peso equivalente
$E_{I=0}$	- Potencial de corrosão para corrente de corrosão igual a zero
Dn	- Dureza do núcleo
ec	- Espessura de camada composta
Rz	- Rugosidade entre o ponto mais alto e o mais baixo
Dc	- Dureza da camada composta

LISTA DE SÍMBOLOS

- γ - Partícula gama
- ε - Nitreto de ferro (Fe_{2-3}N)
- γ' - Nitreto de ferro (Fe_4N)
- β - Fase beta
- α - Ferrita
- β_a - Constante de Tafel anódica
- β_c - Constante de Tafel catódica

1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável martensítico 15-5 PH (*Precipitation Hardening*) foi projetado para conciliar alta resistência mecânica e à corrosão. O aço 15-5 PH tem sido utilizado em moldes de injeção, engrenagens, eixos destinados a aplicações especiais, palheta de turbinas e componentes para a indústria nuclear (BAJGUIRANI, 2002). A melhoria de suas propriedades mecânicas é alcançada por um processo denominado precipitação, também chamado de envelhecimento, uma vez que as propriedades do material são otimizadas com o tempo de tratamento. As propriedades são fortemente influenciadas pelo tempo e temperatura de tratamento.

O tratamento de precipitação consiste na distribuição de finos precipitados pela matriz do material, este processo pode ser resumido em duas etapas: solubilização dos elementos susceptíveis e, em seguida, a precipitação destes ao longo do tempo, ou seja, o envelhecimento (REED-HILL, 1982). Por meio da solubilização consegue-se o amolecimento do material, melhorando assim sua usinabilidade e também a preparação do material para uma precipitação controlada (BAJGUIRANI, 2002, MORENO *et al.*, 2003). Além disso, estes aços podem ter suas propriedades superficiais melhoradas pela realização de alguma técnica de endurecimento superficial.

Nos últimos anos novas técnicas de endurecimento superficial de aços vêm sendo desenvolvidas, dentre elas destaca-se a nitretação a plasma. Essa técnica apresenta algumas vantagens em relação aos processos convencionais de nitretação, tais como: curto tempo de tratamento, baixa temperatura de tratamento, amostras limpas, além de ser menos poluente (ALVES JR., 2002). Após a realização do processo de nitretação a plasma, algumas propriedades superficiais são melhoradas, dentre elas estão: mecânica (fadiga, dureza); química (tensão superficial e corrosão) e tribológicas (desgaste adesivo, abrasivo e erosivo) (COHEN *et al.*, 1985).

Uma das vantagens do processo de nitretação quando realizado a plasma é a possibilidade da realização do tratamento a baixa temperatura, pois a baixa

difusividade do nitrogênio a baixa temperatura é compensada pela alta reatividade do processo de nitretação a plasma (LIN *et al.*, 2005).

O inconveniente de se nitretar este tipo de aço é que, deve-se utilizar baixa temperatura de tratamento, uma vez que alta temperatura (>713 K) promove a formação de precipitados de cromo. Se a quantidade de cromo da matriz diminuir abaixo de 13% o aço pode perder sua inoxidabilidade (BLAWERT *et al.*, 1998).

Determinar o melhor conjunto de parâmetros tempo e temperatura para os tratamentos concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma, onde se obtenha a melhor condição de resistência mecânica do núcleo (modificada pelo tratamento de precipitação) e de resistência mecânica e à corrosão da superfície (modificada pelo tratamento termoquímico de nitretação a plasma).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão de literatura dos assuntos fundamentais para a compreensão deste trabalho. A seqüência dos tópicos apresentados é: Endurecimento por Precipitação, Tratamento Termoquímico de Nitretação a Plasma e Corrosão.

2.1. Endurecimento por Precipitação

A resistência mecânica e a dureza de algumas ligas metálicas podem ser melhoradas pela formação de partículas de uma segunda fase finamente dispersas pela fase original da matriz. Esse processo precisa ser acompanhado por um tratamento térmico denominado endurecimento por precipitação, também chamado de envelhecimento, uma vez que o material tem suas propriedades otimizadas com o tempo de tratamento (MEYERS e CHAWLA, 1982, REED HILL, 1982).

2.1.1. Tratamento Térmico de Supersaturação

Na Figura 2.1 é apresentado o ciclo térmico do processo de precipitação. O primeiro passo consiste em aquecer o material até a temperatura T_0 onde os átomos de soluto entram em solução sólida, seguido de resfriamento rápido até a temperatura T_1 , obtendo assim uma solução sólida supersaturada. Após essa etapa, o material pode vir a ser aquecido novamente a uma temperatura intermediária T_2 para a realização do tratamento de precipitação (CALLISTER, 2002).

O tratamento de supersaturação realizado nos aços da classe PH (*Precipitation Hardening*) visa, além do refinamento de grão, eliminar segregações de elementos como o cromo (Cr) e o níquel (Ni) tornando o material mais homogêneo, fatores esses que favorecem a precipitação finamente distribuída (ASM HANDBOOK, 1994, HSIAO, 2002).

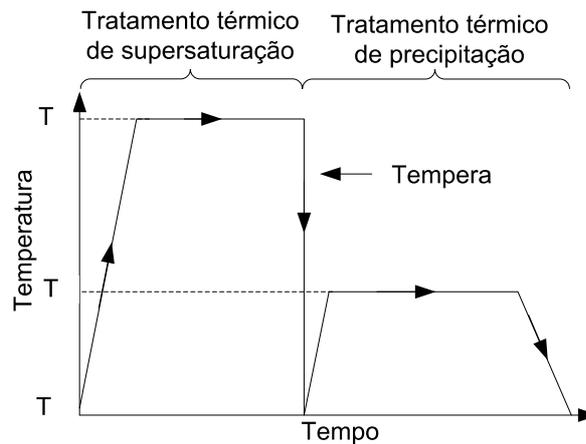


Figura 2.1 – Representação esquemática do ciclo térmico de endurecimento por precipitação.

Após o tratamento de supersaturação as ligas Fe-Ni, dependendo da quantidade de níquel presente, podem apresentar dois tipos de martensita: para altas taxas de resfriamento martensita em forma de ripas poderá se formar em ligas contendo de 5 a 10 % de níquel, no entanto, também são observados este tipo de morfologia de martensita em ligas contendo até 23 % de níquel; para valores maiores que 25 % de níquel, martensita pode se formar por maclagem. Quando se deseja maior rigidez do material, martensita em forma de ripas é preferida (ASM HANDBOOK, 1994).

BAJGUIRANI (2002) realizou o processo de supersaturação no aço inoxidável 15-5 PH a 1323 K seguido de resfriamento em água. Analisando a microestrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), verificou que esta se tratava de estrutura martensítica em forma de ripas com alta densidade de discordâncias, contendo microripas dentro destas ripas maiores. Verificou também a presença de carboneto de nióbio (NbC) e ocasionalmente carboneto de cromo (Cr_7C_3). Resultados também observados por HSIAO (2002) realizando o processo de supersaturação no aço 17-4 PH.

Após o material ter sido submetido ao tratamento de supersaturação, esse está pronto para a realização do tratamento térmico de precipitação.

2.1.2. Tratamento Térmico de Precipitação

A precipitação ocorre por um processo de nucleação e crescimento. Após a nucleação, as partículas crescem como resultado da difusão do átomo dissolvido em solução sólida supersaturada, promovendo o crescimento do precipitado (PORTER e EASTERLING, 1981).

Uma vez iniciada a precipitação, a solução sólida pode perder seus átomos dissolvidos de duas formas: pelo crescimento das partículas já formadas ou pela formação de núcleos adicionais. Em geral a precipitação não se inicia imediatamente, ocorrendo após algum tempo, chamado tempo de incubação, o qual representa o tempo necessário para formação de núcleos estáveis (PORTER e EASTERLING, 1981).

Uma partícula precipitada pode nuclear-se de dois modos:

- A partícula precipitada pode se formar nos defeitos cristalinos, tais como: discordâncias, interseções de discordâncias, partículas de impurezas ou nos contornos de grão. Este processo é conhecido como nucleação heterogênea e consiste na formação mais fácil de uma partícula de segunda fase.
- Outro modo de precipitação é pela nucleação homogênea, que ocorre pela formação espontânea do núcleo, através de flutuações de composição de soluto. Os átomos de soluto se agrupam no reticulado da matriz e iniciam o crescimento da partícula de segunda fase no interior do grão do solvente.

Muitas vezes a fase precipitada não se origina com a estrutura final, mas pode apresentar várias estruturas cristalinas intermediárias antes que se desenvolva o precipitado final estável. Algumas partículas são mais fáceis de nuclear do que o precipitado final e assim, se formam primeiro, entretanto, essas fases podem desaparecer quando surgirem fases mais estáveis (PORTER e EASTERLING, 1981).

Nos aços martensíticos endurecíveis por precipitação não é verificado o período de incubação, sendo este fato atribuído a dois fatores principais: alto grau

de supersaturação da matriz e alta densidade de discordância presente, fatores estes que favorecem a precipitação (ASM HANDBOOK, 1991).

A Figura 2.2 apresenta a curva de dureza do aço inoxidável 15-5 PH, onde para um tempo fixo de 2 h, variou-se a temperatura de 293 a 1123 K (BAJGUIRANI, 2002). Nesta figura, de 293 a 473 K ocorre um leve aumento da dureza como resultado do início da precipitação de cobre, nestas temperaturas os precipitados formados possuem estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) coerente com a matriz. Com o aumento da temperatura para 723-743 K obtém-se a máxima dureza da matriz, onde os precipitados formados são maiores (4-6 nm) e possuem estrutura 9R. De 763 para 923 K observa-se uma queda acentuada de dureza como função do crescimento dos precipitados (10-20 nm) e mudança da estrutura 9R para a estrutura 3R. A partir de 923 K observa-se um aumento de dureza como consequência da mudança da estrutura 3R para a estrutura CFC (cúbica de face centrada) coerente com a matriz. As teorias de endurecimento serão melhor discutidas na seção 2.1.3.

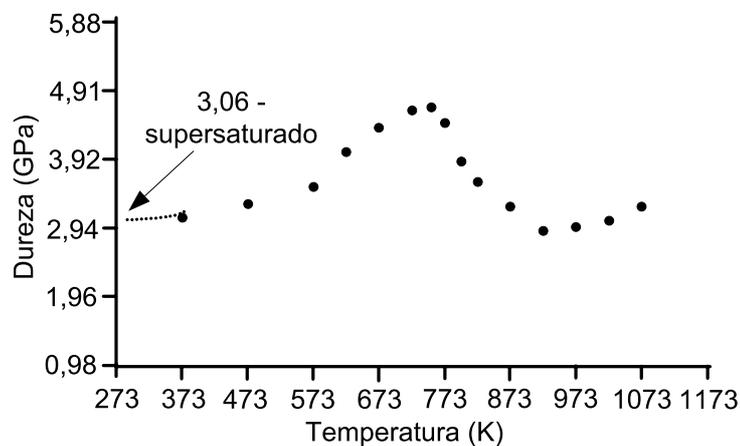


Figura 2.2 - Curva de dureza do aço 15-5 PH em função da temperatura de precipitação para 2 h de tratamento (adaptado de BAJGUIRANI, 2002).

Outro fator no endurecimento por precipitação é a quantidade de soluto disponível. Quanto mais soluto estiver disponível maior será a quantidade de precipitados e maior a dureza. A velocidade de nucleação aumenta em função da

maior diferença de energia livre entre o estado supersaturado e o de equilíbrio, e a velocidade de crescimento aumenta devido a maior quantidade de soluto disponível para a formação do precipitado. Esses efeitos são limitados pelo máximo teor de soluto que pode ser dissolvido no solvente durante o tratamento de supersaturação. Com maiores concentrações de soluto, a dureza máxima também será atingida em um tempo menor (REED HILL, 1982).

2.1.3. Teorias de Endurecimento

A existência de uma segunda fase (precipitados) representa uma barreira ao movimento de discordâncias, a qual deve passar por esta segunda fase ou contorná-la (DIETER, 1981). Em qualquer um dos casos pode-se observar que deve haver um aumento de tensão para que as discordâncias se movimentem em um reticulado que contenha partículas precipitadas (MEYERS e CHAWLA, 1982, REED HILL, 1982).

OROWAN (1948) *apud* MEYERS e CHAWLA (1982) propôs o mecanismo conforme mostrado na Figura 2.3., onde supõe-se que a discordância forme uma curva formando anéis em torno dos precipitados, quando anéis adjacentes se encontram eles se cancelam da mesma maneira que em uma fonte de Frank-Read. Essa ocorrência permite que a discordância continue a movimentar-se, mas deixa para trás um anel de discordâncias em torno do precipitado, promovendo um campo de tensões que irá aumentar a resistência à movimentação da próxima discordância.

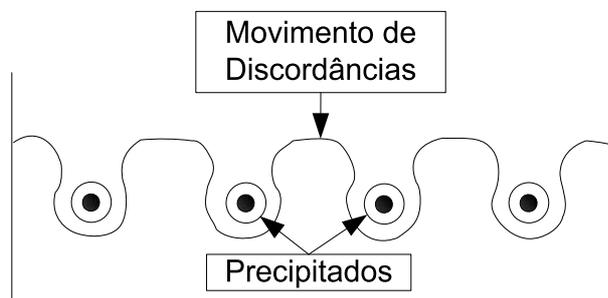


Figura 2.3 - Mecanismo de OROWAN para a movimentação de discordâncias em cristal com precipitados (REED HILL, 1982).

Se a tensão necessária para contornar os precipitados for maior que a tensão necessária para o cisalhamento dos precipitados, então as partículas serão cortadas no deslocamento. Dessa forma a resistência da partícula determinará se a discordância irá ou não cortá-la. Na Figura 2.4 está um exemplo de corte de precipitados de partículas γ em uma liga Ni-19 % Cr-6 % Al (envelhecida a 1023 K por 540 h deformado 2 %) (MEYERS e CHAWLA, 1982).

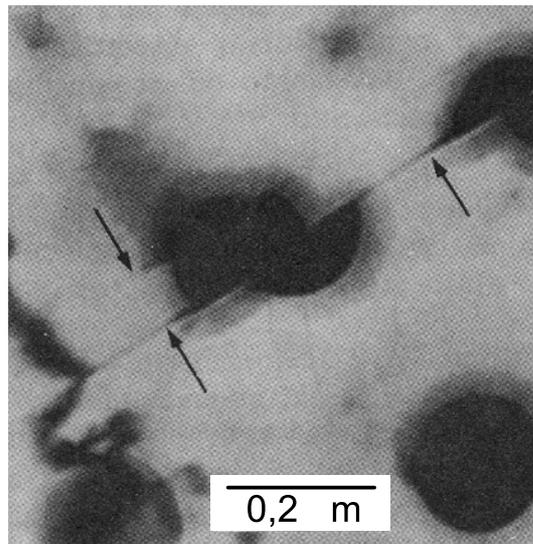


Figura 2.4 - Precipitados de partículas γ cortados por discordâncias em uma liga Ni-19 % Cr-6 % Al (envelhecido a 1023 K por 540 h e deformada 2 %). As setas indicam os traços de dois planos de deslizamento (MEYERS e CHAWLA, 1982).

MOTT e NABARRO *apud* DIETER (1981) propuseram que o campo de deformação resultante da combinação entre uma partícula e a matriz poderia ser uma fonte de endurecimento. Na Figura 2.5 é mostrada a representação de uma solução sólida com átomos de solvente (círculos claros) e átomos de soluto (círculos escuros). A fase Al é considerada como sendo o solvente e o Cu o soluto.

Supondo que a solubilidade de Cu em Al seja suficientemente pequena na temperatura de precipitação, de modo que possa ser considerada como nula e que o precipitado não seja um composto tal como Fe_3C , mas uma fase β com estrutura cristalina de Cu. Neste caso os átomos de Cu irão atrair-se entre si e o primeiro estágio da formação de um precipitado será o aumento de um agrupamento de

átomos de Cu. Em geral, os planos do reticulado desse agrupamento serão contínuos com os planos da matriz e assim, esse reticulado será chamado de partícula coerente. Se os diâmetros dos átomos de soluto e do solvente forem diferentes, a matriz e o núcleo estarão deformados pela presença destes (CALLISTER, 2002).

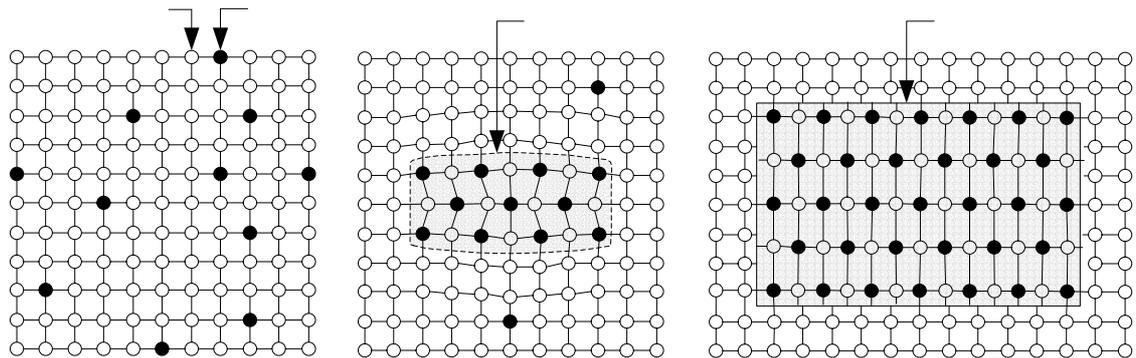


Figura 2.5 - a) Solução sólida supersaturada em átomos de Cu (círculos escuros) em uma matriz de átomos de Al (círculos claros); b) Precipitado coerente, formado pelo agrupamento de átomos de Cu e c) Precipitado não coerente com a matriz (CALLISTER, 2002).

A deformação associada ao núcleo aumenta com o crescimento dos precipitados, mas o tamanho não poderá aumentar indefinidamente, é possível que o precipitado se desprenda do reticulado da matriz e quando isso ocorrer, haverá a formação de uma superfície ou contorno de grão entre as duas fases. Esta perda de coerência reduz a deformação associada aos precipitados. Quando a nova fase formada for totalmente incoerente com a matriz (Figura 2.5 c), as deformações associadas à coerência serão eliminadas (CALLISTER, 2002).

Quando o material está no estado superenvelhecido (Figura 2.5 c), se o mesmo for mantido na temperatura de tratamento, as partículas precipitadas podem continuar a crescer, mas isto não significa que todas as partículas continuam crescendo, o que é impossível, uma vez que o soluto tenha atingido a concentração de equilíbrio e sim que certas partículas (as maiores) continuam a crescer, enquanto as menores desaparecem. Com o progresso do envelhecimento, o tamanho médio

das partículas aumenta, mas o número de partículas diminui. Sendo que o máximo endurecimento está associado a um pequeno tamanho de precipitado e um grande número de partículas, no estado superenvelhecido o material possuirá baixa dureza (REED HILL, 1982).

O crescimento das partículas está diretamente relacionado com a tensão superficial da interface entre a matriz e os precipitados, ou seja, com a relação superfície/volume do precipitado. Como os precipitados maiores possuem baixa energia superficial se comparados aos menores, essa diferença de energia livre é a força motriz que provoca a dissolução dos precipitados pequenos e crescimento dos maiores. Sendo assim, a parcela da energia correspondente à tensão superficial da interface entre a matriz e os precipitados do sistema diminui com o crescimento destes (PORTER e EASTERLING, 1981).

Nem sempre os precipitados são esféricos, muitas vezes estes possuem a forma de plaquetas, ou mesmo de agulhas. Em muitos casos, os precipitados em forma de plaquetas ou de agulhas crescem de tal maneira que se alinham em determinados planos cristalográficos ou em direções dos cristais da matriz. Costuma-se chamar tais formações de estruturas de Widmanstätten (Figura 2.6) (REED HILL, 1982). A maioria das teorias de endurecimento utiliza modelos esféricos, no entanto, para frações em volume iguais, bastões e placas endurecem cerca de duas vezes mais do que as partículas esféricas (DIETER, 1981, REED HILL, 1982).

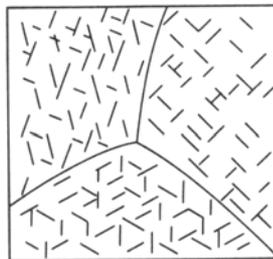


Figura 2.6 - Representação esquemática de uma estrutura de Widmanstätten. As linhas curtas escuras representam os precipitados em forma de plaquetas que estão alinhados com determinados planos cristalográficos dos cristais da matriz (REED HILL, 1982).

Quando o aço inoxidável 15-5 PH é submetido ao processo de envelhecimento a temperatura de até 773 K, o precipitado formado apresenta-se em forma de espinha de peixes, típico de uma estrutura 9R (Figura 2.7) (HABIBI, 2005, BAJGUIRANI, 2002). HSIAO *et al.* (2002) realizaram o tratamento de precipitação no aço 17-4 PH a 753 K por uma hora e verificaram que o precipitado de cobre formado possuía forma elíptica típica de uma estrutura 9R. Este autor verificou também que, com o aumento do tempo de tratamento (até 8 h), a dureza não diminuía, podendo concluir que o tipo de precipitado formado nesta temperatura é o mesmo para curtos e longos tempos de tratamento.

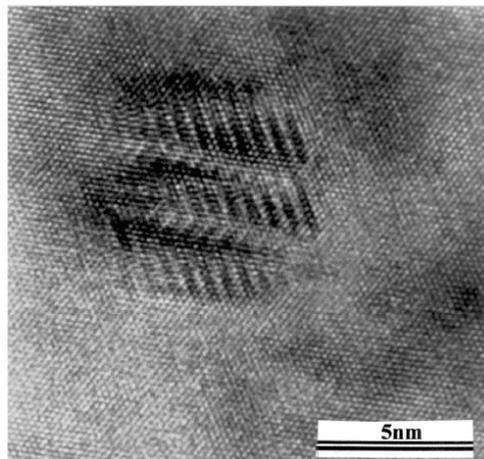


Figura 2.7 – Microestrutura obtida por MET ao longo de $\langle 111 \rangle_{\text{CCC}}$ do precipitado de cobre do aço 15-5 PH envelhecido por 2 horas a 773 K (BAJGUIRANI, 2002).

Voltando ao trabalho de BAJGUIRANI (2002), foi observado que os maiores valores de dureza do aço 15-5 PH após o tratamento de precipitação foram para os tratamentos de envelhecimento realizados nas temperaturas de 723 e 743 K por duas horas. A 763 K ocorreu superenvelhecimento com conseqüente decréscimo de dureza.

Nos aços inoxidáveis da classe PH é possível a realização do tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma, obtendo assim melhora nas propriedades do núcleo pelo processo de envelhecimento e da superfície pelo processo de nitretação (FRANDSEN *et al.*, 2005, MARINHO *et al.*, 2002, OLIVEIRA, 1999). Como neste trabalho desenvolveu-se o tratamento concomitante de

nitretação e envelhecimento a plasma, a próxima seção tratará do tratamento termoquímico de nitretação a plasma.

2.2. Tratamento Termoquímico de Nitretação a Plasma

As características superficiais dos aços contribuem para as propriedades mecânicas (dureza, ductilidade, tenacidade, fluência e elasticidade), propriedades químicas (tensão superficial e corrosão) e tribológicas (desgaste adesivo, abrasivo e erosivo). Através de mudanças estruturais ou de composição da superfície, estas propriedades podem ser modificadas. O resultado dos tratamentos de superfície é a melhora das propriedades mecânicas superficiais. Como consequência do desenvolvimento de forças de compressão nas camadas superficiais durante o tratamento de endurecimento superficial, tem-se também melhora na resistência à fadiga (ALVES JR., 2002, LIANG, 2003, CHYOU e SHIH, 1990).

Dentre os processos termoquímicos de endurecimento de superfície utilizados, está a nitretação a plasma, também chamada de nitretação iônica ou nitretação em descarga luminescente. O processo quando realizado a plasma apresenta algumas vantagens em relação aos outros processos de nitretação comercialmente utilizados, dentre elas pode-se citar: baixa temperatura de tratamento; controle do tipo de camada formada; curto tempo de tratamento; uniformidade da camada nitretada, mais econômico, além de ser menos poluente (ALVES JR., 2002).

2.2.1. Princípio

O estado de plasma consiste de um gás ionizado e, em geral é composto por elétrons, íons positivos e uma nuvem de átomos neutros. O número de elétrons e íons positivos são iguais ou perto da igualdade em plasmas neutros (FRIDMAN e KENNEDY, 2004).

O mecanismo pelo qual ocorre a ionização pode ser explicado como segue: quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos imersos em um meio gasoso a baixa pressão, os elétrons livres no meio são acelerados por um

campo elétrico gerado entre os eletrodos e colidem com átomos de gás. Como resultado destas colisões, mais elétrons são produzidos e acelerados pelo campo elétrico, tornando o processo em cadeia, até atingir um equilíbrio entre colisões e ionização. As colisões mais importantes são as inelásticas, conduzindo a excitação e ionização. Como o estado excitado é um estado instável, a átomo tende a retornar ao seu estado fundamental, o que ocorre pelo decaimento dos elétrons a estados inferiores resultando na emissão de luz (fótons), processo este responsável pela luminescência no plasma. As colisões que causam ionização criam elétrons e íons, os íons são acelerados pelo campo elétrico em direção ao cátodo. Na colisão íon-cátodo, elétrons são arrancados e ao colidirem com outros átomos, produzirão novos elétrons e íons. Esse mecanismo é responsável pela sustentação da descarga em plasma (BOGAERTS *et al.*, 2002).

Na Figura 2.8 está a ilustração da descarga luminescente do processo de plasma formado por Argônio (Ar). Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), o gás (Ar) sofre ionização formando elétrons livres (e^-) e íons (Ar^+). Os íons ao se colidirem com o cátodo causam a emissão de elétrons secundários. Estes ao se colidirem com outros átomos causam a excitação (no qual é as vezes seguido por de-excitação com a emissão de radiação dando o nome de descarga luminescente) ou ionização (no qual cria novos elétrons e íons, e assim sustentando a descarga luminescente). Os íons de argônio causam também pulverização de átomos da superfície (*Sputtering*).

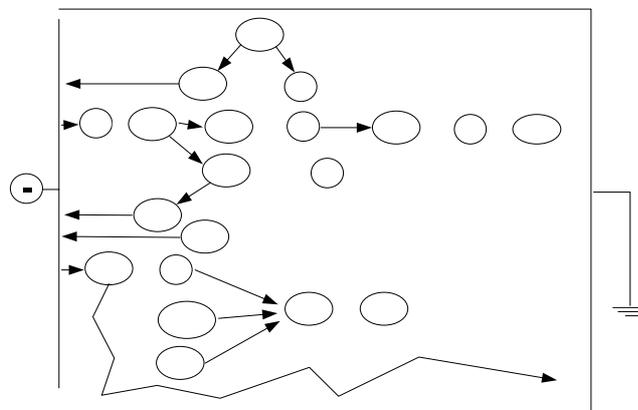


Figura 2.8 – Representação esquemática do processo de plasma (BOGAERTS *et al.*, 2002).

Na Figura 2.9 são apresentadas as interações que podem ocorrer na superfície do material submetido ao processo de bombardeamento iônico. Quando íons atingem a superfície uma grande variedade de interações pode ocorrer, dentre as principais estão: mudanças na topografia, reações químicas, modificação das propriedades, formação de compostos, amorfização, implantação, pulverização de átomos (*sputtering*), geração de colisões em cascata, criação de defeitos pontuais e aquecimento localizado (ASM HANDBOOK, 1994, BOGAERTS *et al.*, 2002).

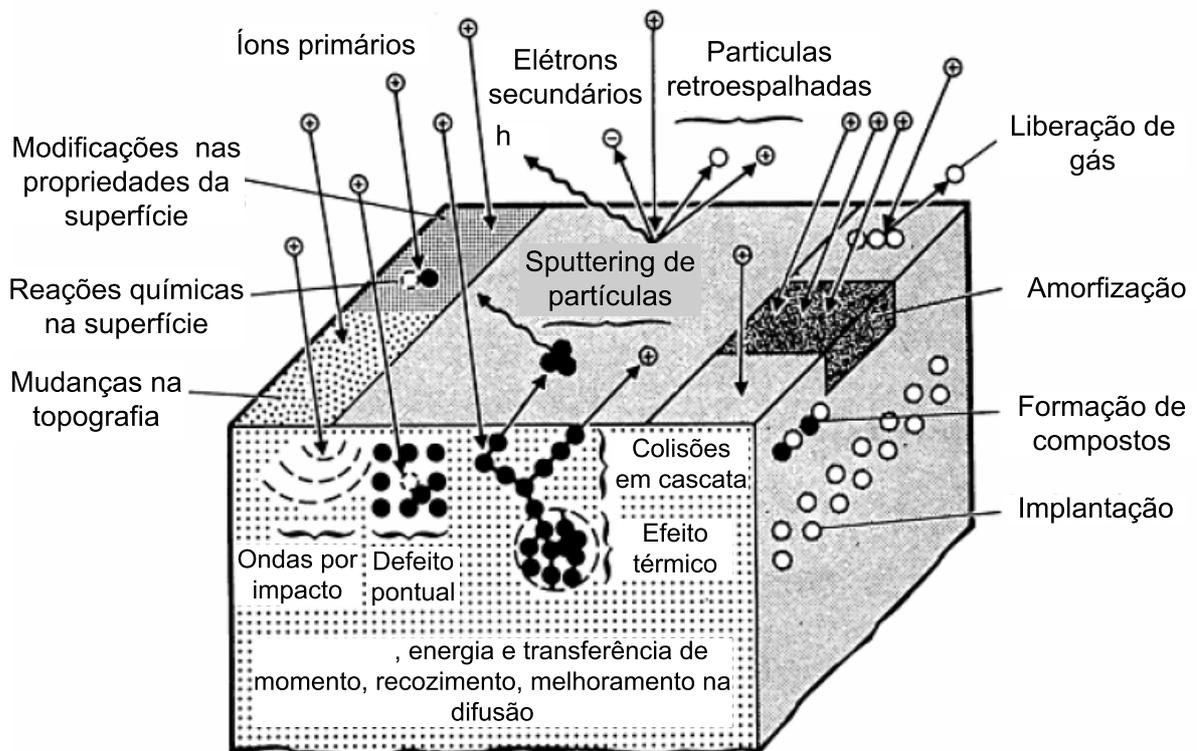


Figura 2.9 – Interações que podem ocorrer durante o processo de bombardeamento iônico (ASM HANDBOOK, 1994).

2.2.2. Aspectos Metalúrgicos

O tipo de camada nitretada formada na superfície de um material submetido ao processo de nitretação a plasma pode ser controlado através de alguns parâmetros de tratamento, tais como: diferença de potencial elétrico, atmosfera nitretante, pressão, tempo e temperatura. Dependendo da configuração utilizada nestas

variáveis a camada nitretada formada pode ser constituída por uma única fase ou ser composta (ALVES JR., 2002, COHEN e BOAS, 1986).

Outro fator que influencia nas características da camada nitretada é a presença de elementos de liga. Se a liga possui grande quantidade de elementos de liga, dependendo dos parâmetros de nitretação adotados, poderá formar-se somente camada composta devido ao aprisionamento do nitrogênio por estes elementos (ALVES JR., 2002, LARISCH *et al.*, 1999). Segundo MALISKA (1995) quanto maior for a quantidade de elementos de liga presentes no material, maior é a dureza da camada composta.

O tipo de estrutura também influencia na formação de camada nitretada. Na Ferrita (estrutura CCC), os maiores interstícios se localizam entre dois átomos da aresta e dois átomos centrais da célula unitária, formando assim um tetraedro. As outras posições encontram-se nos centros das faces e das arestas, formando um octaedro. Embora os interstícios tetraédricos sejam maiores que os octaédricos, este último é energeticamente mais favorável porque apenas dois átomos vizinhos são deslocados para a introdução de um átomo intersticial. Comparando as estruturas cristalinas CCC e CFC observa-se que, embora a estrutura CFC (austenita) seja mais compacta que a estrutura CCC, esta possui sítios octaédricos maiores que aqueles para a estrutura CCC, favorecendo assim a solubilidade de nitrogênio na austenita (ALVES JR., 2002).

Na Figura 2.10 visualiza-se o diagrama de fases FeN, a análise deste diagrama auxilia na compreensão dos campos de transformações de fases que podem ocorrer na camada nitretada à medida que o teor de nitrogênio é aumentado.

Verifica-se pelo digrama apresentado na Figura 2.10 que a quantidade de nitrogênio solúvel na fase α é de 0,1% a 863 K, a partir desta concentração começa a se formar compostos intermetálicos denominados nitretos. O primeiro nitreto a se formar é denominado de γ' de estequiometria Fe_4N (solubilidade ~5,8 a 6,1% de N) de reticulado cristalino CFC, sendo estável até a temperatura de 953 K. Quando o teor de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade da fase γ' , inicia-se a formação de nitretos ε de estequiometria Fe_{2-3}N de estrutura HC, porém acima de 8% de nitrogênio somente o nitreto ε se formará.

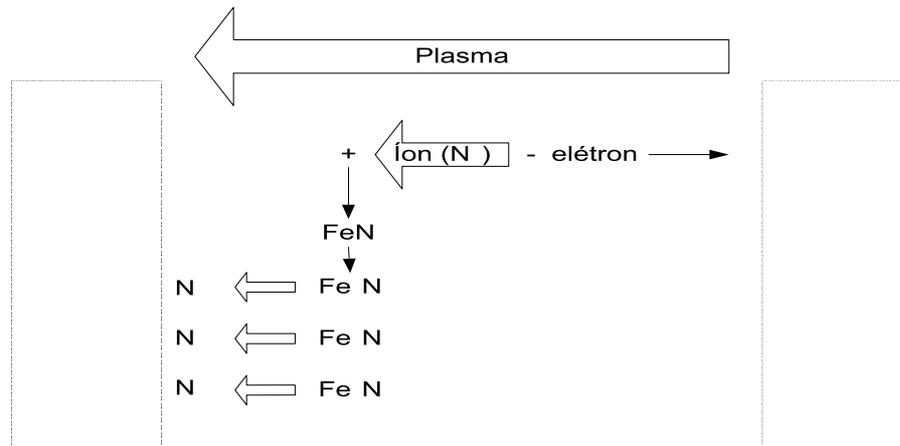


Figura 2.11 – Representação esquemática do modelo de Kolbel, mostrando o mecanismo de nitretação a plasma (adaptado de: EDENHOFER, 1974).

Também baseados no modelo de KOLBEL (1965) *apud* EDENHOFER (1974), METIN e INAL (1987), analisando a cinética de crescimento dos nitretos de Fe, sugeriram que esta é muito maior na nitretação a plasma que na nitretação gasosa pois rapidamente se forma um gradiente de concentração de nitrogênio. Este gradiente de concentração é a força motriz que acelera o processo de difusão no aço. Também sugeriram que a aceleração da difusão do nitrogênio estaria relacionado com a quantidade de defeitos causados na rede cristalina decorrente da pulverização de átomos da superfície.

Contrário ao modelo apresentado por KOLBEL (1965) *apud* EDENHOFER (1974), HUDIS (1973) *apud* MALISKA (1995) afirmou que a pulverização de átomos da superfície não é o mecanismo principal de formação dos nitretos, podendo haver formação destes sem que ocorra pulverização de átomos de Fe. Medidas experimentais realizadas com a introdução de argônio na atmosfera nitretante, onde o argônio devido a sua massa ser maior que a do nitrogênio, poderia causar mais defeitos na rede cristalina, favorecendo assim a difusão do nitrogênio. Isto não ocorreu, a espessura da camada formada foi menor que a atmosfera somente com nitrogênio. Este autor propôs que o principal mecanismo da formação da camada seria os radicais NH^+ , os quais seriam os responsáveis pela difusão do nitrogênio onde, tais íons se dissociariam na superfície metálica liberando o nitrogênio.

Após HUDIS (1973) *apud* MALISKA (1995) ter publicado seu modelo iônico, TIBBETS (1974) *apud* MALISKA (1995) para demonstrar que os radicais NH^+ não seriam os principais responsáveis pela formação da camada, realizou o tratamento de nitretação a plasma colocando uma grade carregada positivamente que garantia que somente as partículas neutras alcançassem a superfície metálica. Os resultados mostraram que a camada formada era igual a quando o material foi submetido ao processo de plasma com íons. Deste modo, ele propôs que o fator do hidrogênio não seria a formação dos radicais NH^+ e sim que este elemento influenciava na remoção de óxidos da superfície devido à afinidade do hidrogênio com o oxigênio.

RICARD *et al.* (1990) *apud* MALISKA (1995) realizou o processo de nitretação, onde primeiramente fez uma limpeza com hidrogênio, com e sem a presença de hidrogênio. Os resultados mostraram que a espessura da camada é menos espessa quando o tratamento foi realizado na presença de N_2+H_2 , mostrando que os radicais NH^+ são menos reativos que os N^+ .

Verifica-se pelo apresentado nesta seção que não existe um senso comum quanto à formação e crescimento da camada nitretada. Entretanto, é sabido que o processo de nitretação quando realizado a plasma necessita de um tempo menor do que os outros processos de nitretação para a formação de camada e que a adição de hidrogênio na atmosfera nitretante acelera o processo de formação de camada.

2.2.4. Nitretação de Aços Inoxidáveis

Nesta seção é apresentada a revisão dos trabalhos sobre nitretação de aços inoxidáveis, dando ênfase aos parâmetros tempo, temperatura, elementos de liga presentes, frequência de pulsação da fonte de corrente e resistência à corrosão.

Na Figura 2.12 a profundidade de difusão do nitrogênio aumenta com o aumento da temperatura. Fato esse justificado pelo aumento do coeficiente de difusão aumentar com o aumento da temperatura de tratamento facilitando assim a difusão do nitrogênio na superfície do aço (LARISCH *et al.*, 1999).

Na Figura 2.13 é apresentada a influência dos elementos de liga na profundidade de difusão de nitrogênio. Verifica-se por esta figura que quanto mais

elementos formadores de nitretos, menor é a profundidade de difusão de nitrogênio, fato que está associado à rápida formação da camada de compostos, a qual age como barreira para a difusão do nitrogênio. Observa-se também pela Figura 2.13 uma queda de dureza mais abrupta da camada de composto para o núcleo do material com o aumento de elementos de liga presentes (LARISCH *et al.*, 1999).

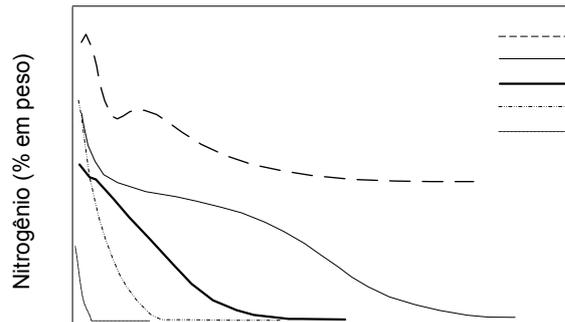


Figura 2.12 – Perfil de GDOS (Glow Discharge Optical Spectrometry) do material X6Cr17 (LARISCH *et al.*, 1999).

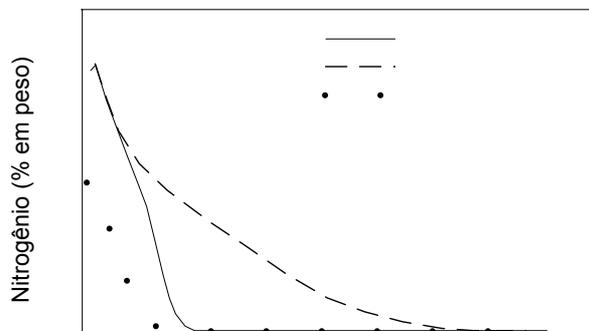


Figura 2.13 – Perfil de GDOS dos materiais X5CrNi18 10, X6Cr17 e X2CrNiMoN22 5 3, nitretados a 623 K por 26 horas (LARISCH *et al.*, 1999).

KUMAR *et al.* (2000) estudaram a influência do hidrogênio na espessura e dureza da camada composta. Nas Figuras 2.14 e 2.15 as maiores espessuras e durezas da camada composta foram obtidas para a atmosfera nitretante com a adição de hidrogênio (<50 %). Esse fato pode estar associado à influência do

hidrogênio na dissociação do nitrogênio e na formação de radicais NH^+ facilitando assim o processo de nitretação. Este elemento também ajuda na remoção da camada passiva destes materiais a qual dificulta o processo de nitretação (LARISCH *et al.*, 1999).

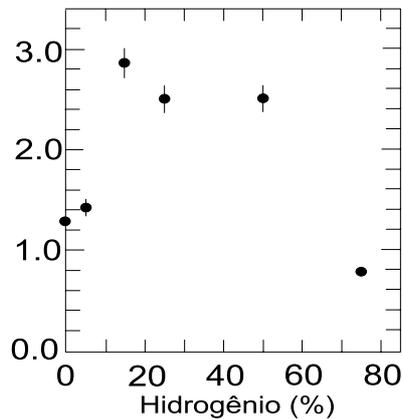


Figura 2.14 –Variação da espessura da camada composta do aço AISI 316 nitretado a 673 K por 3 h (KUMAR *et al.*, 2000).

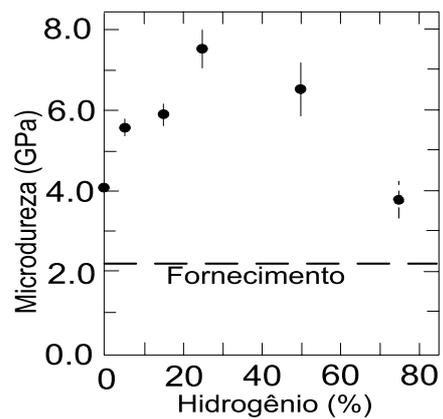


Figura 2.15 – Variação de microdureza de topo da camada composta do aço AISI 316 nitretado a 673 K por 3 h (KUMAR *et al.*, 2000).

JEONG e KIM (2001) investigaram a influência da frequência de pulsação da fonte de corrente e da temperatura na modificação da topografia da superfície do aço inoxidável 316 L. Esses autores observaram que quanto maior a frequência de pulsação, maior é a rugosidade R_a . O mesmo ocorreu com o aumento da temperatura de nitretação, sendo que este último exerce maior influência no aumento da rugosidade. Esses resultados podem estar associados ao aumento da taxa de *sputtering* produzido pelo aumento da temperatura e da frequência de pulsação.

LARISCH *et al.* (1999) estudando aços inoxidáveis ferrítico, austenítico e duplex (austenítico + ferrítico), verificaram que a rugosidade foi influenciada pelas condições de tratamento. Na Tabela 2.2 são apresentados os efeitos dos parâmetros tempo e temperatura sobre a rugosidade dos aços inoxidáveis ferrítico, austenítico e duplex. Observa-se por esta tabela que a rugosidade varia de material para material.

Tabela 2.1 - Rugosidade Ra antes e após o tratamento de nitretação a plasma (LARISCH *et al.*, 1999).

T (K)/t (h)	Ra (μm) (X6Cr17) Ferrítico	Ra (μm) (X8CrNiTi18 10) Austenítico	Ra (μm) (X5CrNi18 10) Duplex
Antes	0,012	0,17	0,02
573/60	0,18	0,23	0,06
623/26	0,23	0,21	0,11
623/40	0,40	0,20	0,16
773/20	0,64	0,87	0,61

Ao se nitretar aços inoxidáveis deve-se ter cuidado com o tempo e temperatura de tratamento. Nesses aços se o tratamento de nitretação for realizado adequadamente, consegue-se manter ou até mesmo obter um ganho em resistência à corrosão (MENTHE *et al.*, 2000, TIAN *et al.*, 2000).

O inconveniente de se nitretar este tipo de aço é que deve-se utilizar baixa temperatura (<673 K) de tratamento uma vez que, alta temperatura promove a formação de precipitados de cromo. Se a quantidade de cromo na matriz diminuir abaixo de 13% o aço perde sua capacidade de formação da camada passiva (BLAWERT *et al.*, 1996).

Segundo TIAN *et al.* (2000) quando o tratamento de nitretação é realizado a temperatura de 573 K não somente a resistência mecânica, mas também a resistência à corrosão localizada pode ser melhorada. Resultados similares foram observados por LIN *et al.* (2005), estudando o aço inoxidável 304.

Uma das vantagens do processo de nitretação quando realizado a plasma é a possibilidade da realização do tratamento a baixa temperatura, tendo em vista que a baixa difusividade do nitrogênio a baixa temperatura ser compensada pela alta reatividade do processo de nitretação a plasma (LIN *et al.*, 2005). Segundo LARISCH *et al.* (1999), existe a possibilidade de se conseguir austenita expandida (matriz supersaturada em nitrogênio) a temperaturas de 673 K ou abaixo, ocorrendo apenas alguns precipitados que não alteram a resistência à corrosão. Por outro lado temperaturas acima de 673 K pode vir a prejudicar a resistência à corrosão.

No trabalho realizado por MENTHE *et al.* (2000) nitretando o aço inoxidável 304L a 723 K, observou-se perda de resistência à corrosão generalizada na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Quando o aço inoxidável 304L foi submetido à

solução de 2% NaCl verificou-se que a resistência à corrosão localizada aumenta após o tratamento de nitretação a plasma. Resultados similares foram observados por BABA *et al.* (2002).

MARINHO *et al.* (2002) estudando o processo de nitretação aplicado ao aço 17-4 PH nas temperaturas de 673, 723, 753 e 873 K, observaram que em todas as condições ocorreu aumento de resistência à corrosão localizada, entretanto, a densidade de corrente de corrosão foi maior do que a do estado supersaturado.

LIANG *et al.* (2000) apresentaram resultados de resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico 304 e observaram que realizando o processo de nitretação a baixa pressão e a baixa temperatura, pode-se melhorar a resistência à corrosão. Na Figura 2.16 são apresentados os resultados de polarização potenciodinâmica do aço 304 quando submetido a nitretação a plasma. Observa-se por esta figura que a amostra sem tratamento não passivou na presença de 3,5% NaCl, já na amostra nitretada a 693 K a uma pressão de 0,4 Pa ocorreu a passivação.

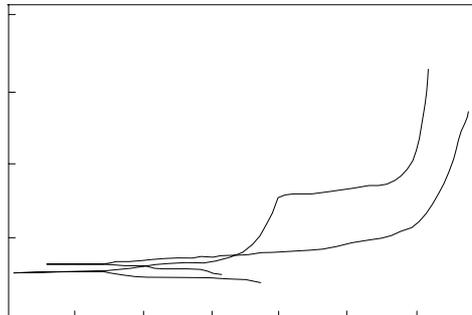


Figura 2.16 – Polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável austenítico 304 sem tratamento e nitretado a 693 K por 70 minutos, meio de 3,5% NaCl (LIANG *et al.*, 2000).

Algumas teorias têm sido desenvolvidas para explicar o efeito do nitrogênio na resistência à corrosão. Durante o processo de corrosão, o nitrogênio reage dentro do pite conforme a reação $N+4H^++3e^-\rightarrow NH_4^+$ e conseqüentemente neutraliza o efeito da acidez dentro do pite, conduzindo a uma diminuição do crescimento de pite. Outras teorias incluem: 1) O nitrogênio estabiliza a camada passiva e previne o

ataque de ânions Cl^- ; 2) O nitrogênio produz nitratos melhorando a resistência à corrosão por pites. Embora estas teorias tenham sido desenvolvidas para o núcleo do material, estas podem ser utilizadas para explicar o efeito do tratamento termoquímico de nitretação na resistência à corrosão (LI e BELL, 2004).

2.3. Corrosão

A grande maioria dos chamados materiais de engenharia experimenta, em maior ou menor grau, algum tipo de interação de natureza físico-química com o meio ao qual está exposto. Em muitos casos, essas interações podem provocar a inutilização ou destruição dos mesmos, em decorrência da deterioração gradativa de propriedades essenciais para um determinado uso.

A corrosão tem sido definida de várias maneiras: algumas vezes, como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal (Figura 2.17) (GENTIL, 2003, FONTANA, 1986, DUTRA e NUNES, 1987).

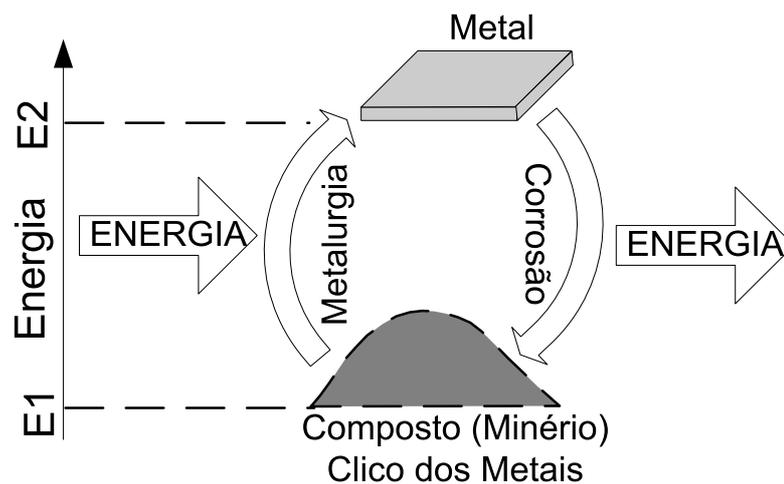


Figura 2.17 – Ciclo dos metais (DUTRA e NUNES, 1987).

Uma das definições mais atuais, que conceitua a corrosão de maneira mais ampla, englobando outros materiais além dos metálicos, é a seguinte: a corrosão é a destruição ou inutilização para o uso de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra (PANOSSIAN, 1993, DUTRA e NUNES, 1987).

Essa definição passa a idéia de que sempre que ocorrer corrosão o material ficará inutilizado. Isso nem sempre é verdade, como um exemplo, pode se citar o caso do alumínio que, quando recentemente polido, ao ser exposto a um meio oxidante, como atmosfera limpa, reage imediatamente com o meio, formando óxido de alumínio. No entanto, não fica inutilizado. Ao contrário, o óxido forma-se de uma maneira uniforme, compacta aderente ao metal, constituindo-se em uma barreira protetora e impedindo a continuidade da reação com o meio, proporcionando ao alumínio alta durabilidade (PANOSSIAN, 1993).

Com o exposto acima uma melhor definição será obtida substituindo o conceito de destruição por transformação, e assim a corrosão pode ser definida como a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra (PANOSSIAN, 1993).

Neste trabalho a corrosão pode ser entendida como a deterioração do material pela ação eletroquímica com o meio eletrolítico, uma vez que a corrosão, neste caso, provoca a inutilização do material.

De forma sucinta, pode se dizer que a corrosão manifesta-se de forma uniforme (corrosão generalizada) e pontual (corrosão localizada) (PANOSSIAN, 1993, FONTANA, 1986, GENTIL, 2003):

Corrosão Generalizada: é o tipo de corrosão onde toda a superfície do material é atacada, não havendo uma região mais propícia. A corrosão ocorre com grande perda de massa global.

Corrosão Localizada: é o tipo de corrosão que ocorre em regiões preferenciais, não ocorre grande perda de massa, mas devido a seu ataque localizado pode ocorrer grande concentração de tensões e levar o material à perda de propriedades mais rapidamente se comparado à corrosão generalizada. A corrosão localizada pode ser macroscópica ou microscópica, sendo esta última à forma mais

preocupante uma vez que, neste tipo de corrosão não se consegue observar facilmente sua ocorrência.

Sendo o escopo deste trabalho de dissertação o estudo do aço inoxidável 15-5 PH o qual sofre corrosão localizada por pite na presença de NaCl, a seção 2.3.1 tratará mais detalhadamente deste tipo específico de corrosão.

2.3.1. Corrosão por Pite

A corrosão por pite é uma forma de corrosão extremamente localizada, resultando em desgastes de alta intensidade, formando cavidades no material (GENTIL, 2003, FONTANA, 1986). Segundo a norma ASTM G46 (1994) estes furos podem ser rasos ou profundos, estreitos ou largos, elípticos, horizontais, verticais, etc (Figura 2.18).

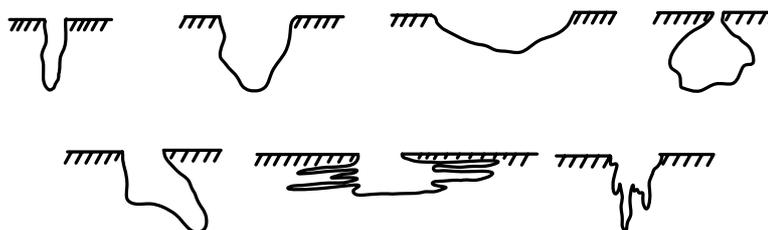


Figura 2.18 – Variação da forma de pite em um seção transversal (ASTM G46, 1994).

A corrosão por pite ocorre geralmente em metais como o alumínio e aços inoxidáveis, ou seja, materiais formadores de películas semiprotetoras ou quando se tem corrosão sob depósito (corrosão por aeração diferencial), ou em metais formadores de películas protetoras, geralmente passivas, que sob a ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais tornam-se ativos, possibilitando corrosão intensa.

A corrosão por pite ocorre devido à existência de pequenas áreas altamente anódicas no metal, oriundas de danificação ou destruição em alguns pontos da camada passiva, em relação às áreas adjacentes. A danificação desta camada passiva pode ocorrer por danos mecânicos ou por penetração de íons halogênios

(principalmente cloretos e hipocloritos); defeitos locais como inclusões, fases secundárias, regiões de composição heterogênea no metal ou pontos de fragilidade na película passiva ou por defeitos como falhas, trincas, bolhas, arranhões em revestimentos anticorrosivos ou por produtos da corrosão generalizada, formando sobre o metal uma camada descontínua ou irregular.

A corrosão por pite se inicia por nucleação, onde ocorre a quebra da passividade em algum ponto da superfície do material, formando assim uma célula eletrolítica. Por efeito galvânico, a diferença de potencial entre o ânodo (área microscópica ativa do metal) e o cátodo (superfície macroscópica restante do material) faz com que a dissolução anódica seja bem acentuada, originando alta densidade de corrente. Com a nucleação, uma segunda etapa é o crescimento dos pites formados, o qual se dá por processo autocatalítico, ou seja, todas as condições necessárias e até estimulantes são criadas no interior do pite para mantê-lo ativo (ABM, 2001).

2.3.1.1. Natureza Autocatalítica do Pite

A etapa de nucleação do pite pode ser explicada através de algumas teorias encontradas na literatura, entre elas: a teoria da cinética, que explica a quebra da passividade através de adsorção competitiva entre íons cloreto e oxigênio; e a teoria termodinâmica que considera o potencial de pite como sendo o potencial de eletrodo, onde o íon cloreto está em equilíbrio com a película de óxido (FONTANA, 1986).

Na Figura 2.19 é mostrada uma representação de corrosão por pite em uma solução de NaCl aerada. Quando um material sofre corrosão por pite a rápida dissolução do metal dentro do pite produz um excesso de cargas positivas nesta área, resultando na migração de íons cloreto para manter a neutralidade elétrica. Com a alta presença de íons cloreto dentro da região de corrosão, ocorre a formação de grande quantidade de MCl. Como resultado da hidrólise do MCl (Equação 2.1), aumentando assim a concentração de íons H^+ , com conseqüente aumento da acidez localizada, aumentando a dissolução do material com o tempo. Com a redução do pH dentro do pite diminui-se a solubilidade do O_2 , deslocando o

equilíbrio da Equação 2.1 no sentido dos reagentes. Com isto, a redução do oxigênio deixa de ocorrer dentro dos pites e passa a ocorrer nas regiões adjacentes, tendendo então a suprimir a corrosão nestas áreas (FONTANA, 1986, GENTIL, 2003).



Onde: M^+ = metal; Cl^- = íon cloro; H^+ = íon de hidrogênio; MOH = produto de corrosão.

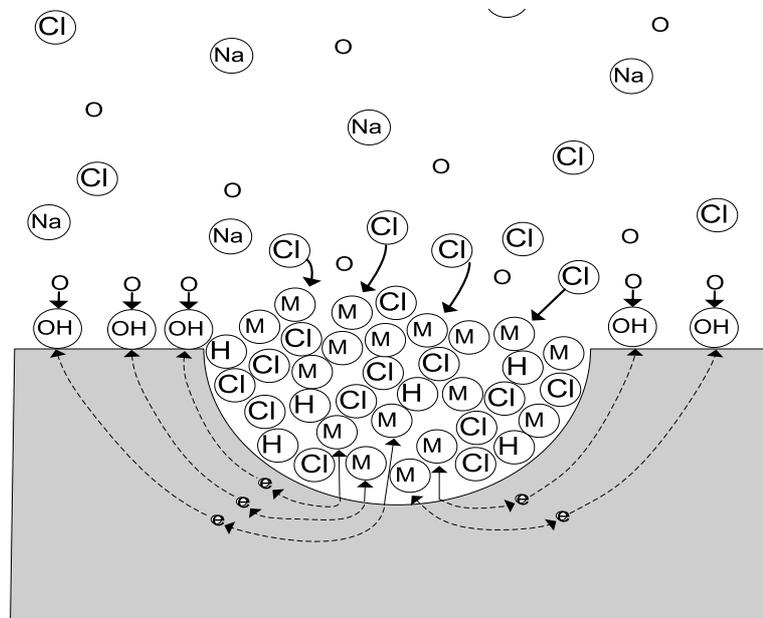


Figura 2.19 – Natureza autocalítica de corrosão por pite (FONTANA, 1986).

2.3.2. Fundamentos Eletroquímicos

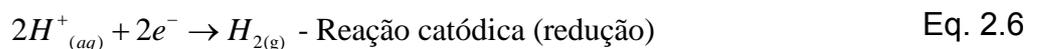
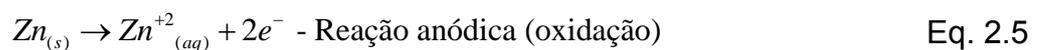
Para que um metal passe a corroer, a reação eletroquímica global correspondente deve consistir no mínimo, de uma reação de oxidação (Equação 2.2) e de uma reação de redução (Equação 2.3), ocorrendo separadas e simultaneamente no tempo. Devido a isto, essas reações são comumente denominadas de “reação parcial de oxidação” e “reação parcial de redução”, respectivamente.

A ocorrência da reação global, formada pela soma das duas reações parciais anteriores, implica em não haver acúmulo de carga elétrica, ou seja, todos os elétrons gerados (doados) através da oxidação do metal devem ser consumidos na redução da espécie química receptora.



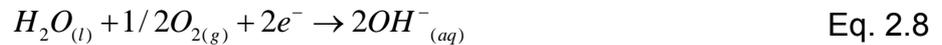
Em eletroquímica as equações de oxidação e redução ocorrem em regiões distintas, convencionou-se denominar de ânodo a região em que ocorre a oxidação e de cátodo a região em que ocorre a redução. Além disso, neste tipo de reação é comum referir-se à oxidação como reação anódica e a redução como reação catódica.

A Equação 2.4 é representativa do processo corrosivo em materiais metálicos. Como um exemplo, temos as Equações 2.5, 2.6 e 2.7 referentes a corrosão de zinco em soluções aquosas contendo uma alta concentração de íons hidrogênio (H^+) (FONTANA, 1986). A reação anódica (Equação 2.5) é um processo de oxidação pelo qual a valência do zinco aumenta de 0 para +2, liberando elétrons (e^-). Ao mesmo tempo, a reação catódica (Equação 2.6) é um processo de redução pelo qual o estado de oxidação do hidrogênio diminui de +1 para 0, consumindo elétrons. Por sua vez, a reação mostrada na Equação 2.7 é a reação de corrosão eletroquímica global.



Nas Equações 2.8, 2.9, 2.10 e 2.11 são apresentadas as principais reações catódicas que predominam na oxidação de metais (ABRACO, 2006).

Meio Alcalino



Meio Ácido



A Equação 2.8 (decomposição da água) ocorre em meios aerados, ou seja, meio alcalino ou neutro na presença de oxigênio, no caso de água do mar e natural. A Equação 2.9 (formação de hidroxila) ocorre em meios desaerados, comum em águas doces industriais. A Equação 2.10 ocorre em meios ácidos gerando o desprendimento do hidrogênio e a Equação 2.11 ocorre em meios ácidos aerados formando água (ABRACO, 2006).

2.3.3. Espontaneidade

A espontaneidade de uma reação pode ser avaliada através da energia de Gibbs da reação ($\Delta_r G$), a qual é dada pela Equação 2.12.

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i \quad \text{Eq. 2.12}$$

Onde ξ é o avanço da reação, ν_i é o coeficiente estequiométrico de i (positivo para produto e negativo para reagente) e μ_i é o potencial químico de i .

Com isto quando $\Delta_r G$ é zero tem-se um equilíbrio químico, se este é negativo significa que a reação caminhará espontaneamente para o equilíbrio formando mais

produtos e se este é positivo significa que o equilíbrio químico será alcançado formando mais reagentes (o sentido espontâneo da reação é o inverso do que foi escrito) (CASTELLAN, 1986).

2.3.4. Técnicas Eletroquímicas

Existem várias formas para a determinação das propriedades de corrosão. Neste trabalho serão apresentados os métodos eletroquímicos usuais. Para a medição é utilizado um potenciostato, que é um instrumento eletrônico que tem como variável de controle o potencial (V). Aplica-se na espécie um potencial variável e controlado, no sentido anódica ou catódico, enquanto mede-se a corrente elétrica através dele.

2.3.4.1. *E_{corr} vs tempo*

O teste *E_{corr}* (Potencial de Corrosão em Regime de Circuito Aberto) vs tempo determina o tempo necessário para que o material entre em equilíbrio com o meio eletrolítico. O potenciostato/ galvanostato age como um voltímetro, apenas monitorando a flutuação do potencial (Volts) ao longo do tempo. O potencial obtido após estabilização do sistema chama-se potencial de circuito aberto (*E_{corr}*). Este ensaio também determina se o material apresenta tendência a passivação ou a facilitar o processo de corrosão. Compara-se o potencial de equilíbrio (E_{Me/MeZ^+}) com o potencial de corrosão (*E_{corr}*), se o potencial de equilíbrio do metal for maior que o potencial de corrosão, o metal está imune.

Quando o potencial de equilíbrio do metal for menor que o potencial de corrosão, a corrosão do metal é termodinamicamente favorável. Sendo essas considerações termodinâmicas, nada se pode afirmar sobre a velocidade com que o metal irá corroer, podendo ser tão baixa que em termos práticos pode ser considerada nula (PANOSSIAN, 1993).

2.3.4.2. Polarização Potenciodinâmica

Através desta técnica é possível determinar a característica ativa/ passiva de um sistema metal/ solução. Tipicamente, usa-se uma varredura de potencial partindo de E_{corr} e varrendo numa direção positiva, usualmente para um potencial positivo suficiente para oxidar a espécie metálica. Na Figura 2.20 é mostrado o gráfico resultante formado pelo potencial aplicado vs o logaritmo da corrente medida (EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1987).

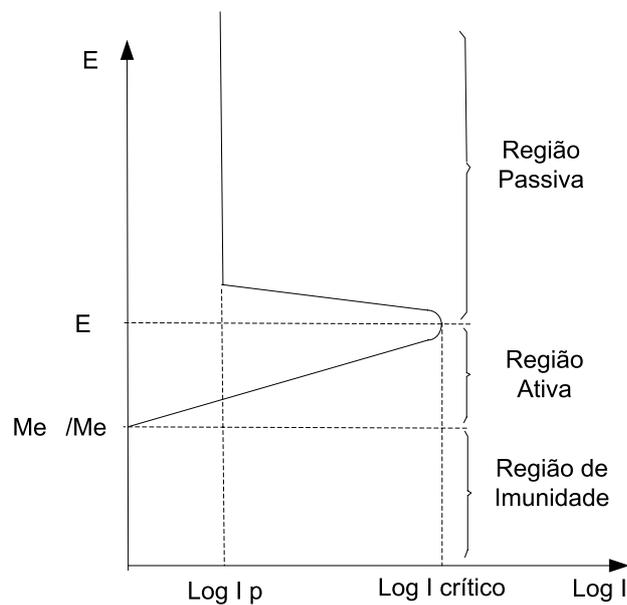


Figura 2.20 – Curva de polarização teórica de metais que apresentam o fenômeno de passivação num determinado meio, em que o filme de óxido é extremamente estável e tem alta resistividade elétrica (PANOSSIAN, 1993).

A velocidade com que o material corroerá, será tanto maior, quanto maior for à polarização anódica, isto se a polarização for controlada pela barreira energética (polarização por ativação).

Quando íons do material corroído reagem com o meio formando em geral algum óxido insolúvel, estes podem ficar aderidos à superfície do material na forma de uma película. Esta película age como uma barreira entre o metal e o meio, ocasionando numa diminuição considerável da velocidade de corrosão, podendo

ser desconsiderada. Nesta condição diz-se que o material sofreu passivação (Figura 2.20).

Um material ao ser polarizado, a corrente cresce até um valor máximo, valor característico para cada sistema metal-solução, a partir deste valor máximo de potencial (potencial de Flade), a corrente diminui bruscamente, neste ponto o material estará no estado passivado e a corrente não aumentará devido à formação de uma película protetora. A corrente correspondente ao potencial de Flade é a máxima corrente obtida antes da passivação e é denominada corrente crítica (I_{crit}), após a passivação, a corrente é muito baixa e recebe o nome de corrente de passivação (I_p). A região da curva em que a polarização é de ativação, denomina-se região ativa e a região em que o metal está passivado, região passiva.

Exemplos de materiais que apresentam passivação na maioria dos meios são: o aço inoxidável, o titânio, o níquel e o alumínio. Na maioria dos casos, a película de óxido apresenta baixa resistividade elétrica, de modo que, ao atingir o valor do potencial de equilíbrio do oxigênio, a água é oxidada com formação de oxigênio e íon hidrogênio, conforme mostrado na Figura 2.21. Convém comentar que o metal continua passivo e funciona como ânodo inerte.

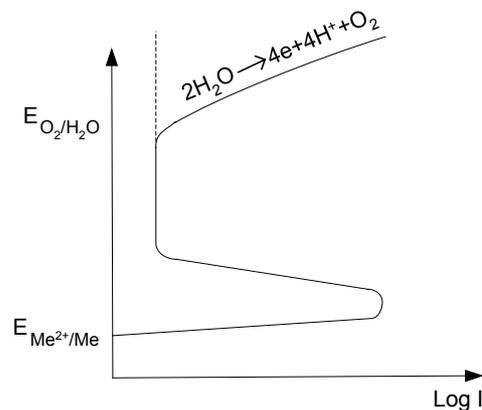


Figura 2.21 – Curva típica de metais passiváveis com película protetora de baixa resistividade elétrica (PANOSSIAN, 1993).

Existem casos onde a película passiva não é estável, podendo vir a corroer a partir de um certo potencial, este potencial é denominado de potencial de transpassivação, e a região acima deste valor é denominada de região transpassiva

(Figura 2.22). Exemplo de material em que isso ocorre é o óxido de cromo (Cr_2O_3) que passa para íon bicromato (Cr_2O_7) após um determinado valor de potencial.

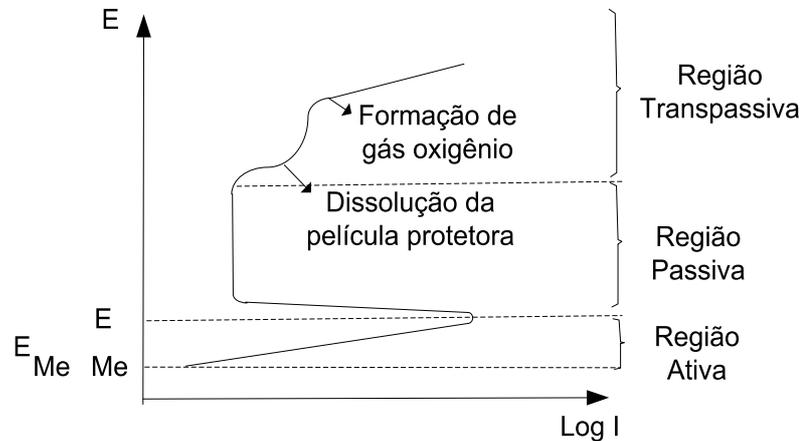


Figura 2.22 – Curva típica de metais passiváveis que apresentam películas protetoras instáveis (PANOSSIAN, 1993).

2.3.4.3. Curva Tafel

Esta técnica é usada para medir a corrente de corrosão (I_{corr}), podendo deste modo calcular a taxa de corrosão. Pode-se calcular I_{corr} diretamente ou por meio das constantes de Tafel (β_a e β_c) retirada do gráfico, sendo assim a constante de Tafel pode ser usada com o valor de R_p (Resistência a Polarização) para calcular I_{corr} .

Independente da determinação de I_{corr} , as constantes de Tafel podem ser utilizadas na técnica de resistência de polarização para encontrar I_{corr} de outra forma. Assim, a curva de Tafel também é útil para fornecer dados na determinação da taxa de corrosão através da curva de Resistência à Polarização.

O procedimento consiste em iniciar a varredura em E_{corr} e varrer de -250 mV vs E_{corr} (para um gráfico de Tafel catódico) ou +250 mV vs E_{corr} (para um gráfico de Tafel anódico)

O gráfico resultante, potencial aplicado vs log da corrente medida pode revelar diretamente I_{corr} na intersecção com E_{corr} ou as constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c , respectivamente), que correspondem ao declive da região linear em Volts/ década, conforme mostrado na Figura 2.23.

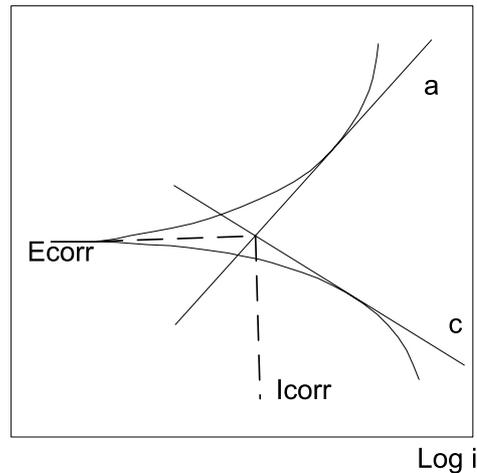


Figura 2.23 – Determinação ilustrativa das constantes de Tafel e corrente de corrosão através da região de Tafel (EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1987).

2.3.4.4. Polarização Cíclica

Utilizado para medir a tendência a formação de pites para um dado sistema metal-solução. Na Figura 2.24 está uma curva característica do ensaio de polarização cíclica, nesta é mostrado os potenciais característicos de pite, que são: potencial de nucleação (E_{np}) e potencial de proteção (E_{pp}). O potencial de nucleação é o valor numérico que determina que acima deste o pite pode nuclear e desenvolver; enquanto o de proteção estabelece que abaixo de seu valor, pites não se propagam. Quanto mais positivo o valor de E_{np} , mais resistente é o material ao pite.

O procedimento consiste em iniciar a varredura de potenciais em E_{corr} e continuar na direção anódica até que a corrente tenha um grande aumento, neste ponto a varredura muda de direção varrendo na direção catódica. O gráfico resultante será um *loop* de histerese (EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1987).

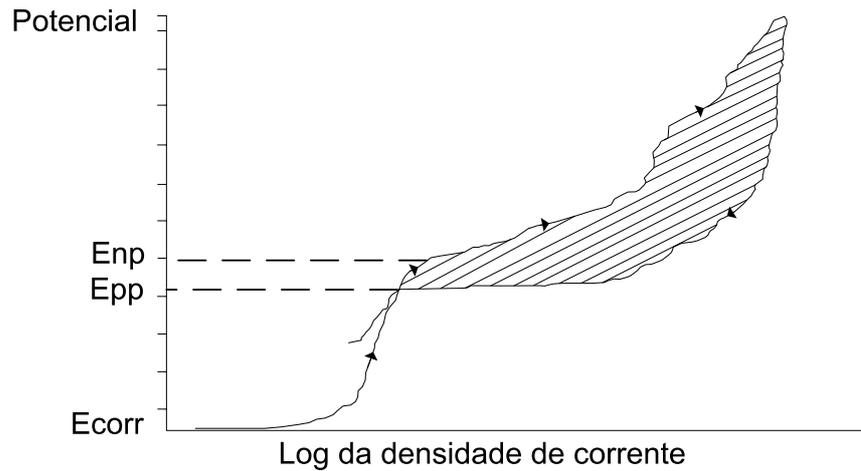


Figura 2.24 – Gráfico teórico da polarização cíclica.

2.3.4.5. Taxa de Corrosão (GENTIL, 2003)

A taxa de corrosão pode ser determinada através de medidas de perda de massa, de alteração na espessura, por produtos de corrosão, entre outros. A determinação da taxa de corrosão em ensaios eletroquímicos se dá através da obtenção dos seguintes parâmetros: corrente de corrosão no regime de circuito aberto (I_{corr}), resistência à polarização (R_p), constantes de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c). O cálculo é realizado através da Equação 2.13.

$$TC = 3,268 \frac{I_{corr} * EW}{d} \quad \text{Eq. 2.12}$$

Onde: TC = taxa de corrosão em mm/ano; I_{corr} = densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; EW = peso equivalente da espécie corroída em gramas; d = densidade da espécie corroída em g/cm^3 .

O peso equivalente é dado pela soma do número fracionário de equivalentes para todos os elementos constituintes do material e, representa a dissolução por unidade de massa. Pela Equação 2.14 é possível realizar o cálculo do peso equivalente.

$$EW = N_{EQ^{-1}} = \left(\sum \frac{f_i n_i}{a_i} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Onde: $N_{EQ^{-1}}$ = número total de equivalentes gramas; f = fração molar; n = número de oxidação; a = peso atômico em gramas.

Como EW e d são pré-definidos, e dependem do material, para determinação da taxa de corrosão somente falta calcular I_{corr} , dado pela Equação 2.15.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 R_p} \quad \text{Eq. 2.14}$$

Onde: R_p = resistência a polarização em ohm; I_{corr} = densidade de corrente de corrosão em $\mu A/cm^2$; β_a = constante de Tafel anódica em mV/ década; β_c = constante de Tafel catódica em mV/ década.

O valor de R_p é obtido em varredura potenciodinâmica, e é dado pela razão entre a variação de potencial (ΔE) e a variação de corrente (Δi), conforme Equação 2.16.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad \text{Eq. 2.15}$$

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Nesta seção apresenta-se o material de estudo, o procedimento adotado nesta pesquisa, as variáveis independentes e dependentes escolhidas a serem estudadas no tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos resultados.

3.1. Delineamento Experimental

3.1.1. Condições de Tratamento

Para avaliar a resposta do material quanto a nitretação e envelhecimento, foram definidas as variáveis independentes que, provavelmente, afetam a resposta do material quanto ao tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma.

As variáveis independentes escolhidas foram o tempo e a temperatura de tratamento. A avaliação da eficiência dos tratamentos foi feita através das variáveis dependentes: dureza do núcleo e da camada composta, espessura de camada composta, fases presentes na camada composta, perfil de microdureza da camada nitretada, rugosidade e resistência à corrosão.

Na Figura 3.1 são mostradas as condições de tratamento estudadas. Esta configuração de tratamento foi adotada para gerar a superfície de resposta utilizando um planejamento fatorial completo de 2^2 mais um ponto central. Somente o ponto central foi repetido três vezes, pois este representa 67,75% dos valores das médias observadas (BARROS NETO *et al.*, 2002)¹. Com o escopo de avaliar a superfície de resposta foi realizada a condição N713₂.

¹ O ponto central é necessário para se aplicar o modelo $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2$ para levantar a superfície de resposta através do método dos mínimos quadrados.

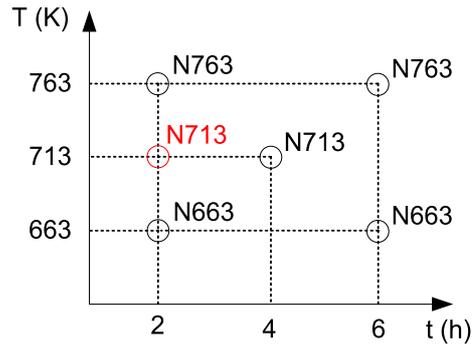


Figura 3.1 – Condições concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma.

Na Tabela 3.1 encontram-se exemplos da identificação das condições de tratamento. O primeiro dígito composto por uma letra representa a condição de tratamento, sendo *N* para as condições concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma e *S* para a condição supersaturada. O segundo, o terceiro e o quarto dígitos representam a temperatura de tratamento (em K) e o quinto dígito, em subscrito, representa o tempo de tratamento (em h). No caso da condição supersaturada, o quinto dígito também representa a temperatura (em K).

Tabela 3.1 – Exemplos da identificação das condições de tratamento.

Identificação	Condições Estudadas
S1448	Supersaturado a 1448 K por 2 horas
N663 ₂	Nitretado e envelhecido a 663 K por 2 horas
N713 ₄	Nitretado e envelhecido a 713 K por 4 horas
N763 ₆	Nitretado e envelhecido a 763 K por 6 horas

As variáveis dos tratamentos pressão, diferença de potencial e atmosfera são mostrados na Tabela 3.2. O ajuste da temperatura de tratamento ocorreu com o controle da frequência de pulsação da fonte de corrente de onda quadrada. Onde, para o aumento da temperatura, o tempo do pulso ligado (t_{on}) aumentou e tempo do pulso da fonte desligada (t_{off}) diminuiu.

Tabela 3.2 – Condições de tratamento: pressão, atmosfera e diferença de potencial.

Parâmetros	Condições
Vazão / Atmosfera	200 cm ³ /min / 80% N ₂ + 20% H ₂
Diferença de Potencial	400 V
Pressão	400 Pa (3 torr)

3.1.2. Análise dos Dados

Para gerar as superfícies de resposta e os gráficos de Pareto foi utilizado o programa STATISTICA 6.0 para Windows versão 5.1, 1984-1998. Os resultados foram analisados através de teste *F* para análise de variâncias e teste *t* (*Student*) para análise de médias.

3.1.3. Material de Estudo

Neste trabalho utilizou-se o aço inoxidável martensítico 15-5 PH como material de estudo. Este foi recebido na forma de chapa laminada com dureza média de 3,94^{±0,14} GPa (402^{±15} HV) e espessura de 15 mm. O material foi produzido pela Thyssen conforme a norma DIN X5CrNiCuNb15.5.

Na Tabela 3.3 são mostradas a composição química nominal (ASM HANDBOOK, 1990) e a composição química medida por espectrometria de emissão óptica. As análises por espectrometria de emissão óptica foram realizadas pela empresa SpectroScan Tecnologia de Materiais Ltda, a qual possui o equipamento Espectrômetro de Emissão Óptica Baird, utilizando gás argônio com pureza de 99,999%. As médias apresentadas na Tabela 3.3 são o resultado de três observações realizadas em três amostras distintas.

Tabela 3.3– Composição química nominal e composição química medida por espectrometria de emissão óptica do aço inoxidável 15-5 PH.

Elemento	Nominal (% peso)	Medida (% peso)
C	0,07	0,046 ^{±0,001}
Si	máx 1	0,417 ^{±0,007}
Mn	máx 1	0,71 ^{±0,01}
P	0,04	0,021 ^{±0,001}
S	0,03	0,012 ^{±0,001}
Cr	14-15,5	14,35 ^{±0,03}
Ni	3,5-5,5	4,78 ^{±0,13}
Nb	0,15-0,45	não analisado
Cu	2,5-4,5	3,311 ^{±0,011}
Mo	-	0,30 ^{±0,01}
V	-	0,058 ^{±0,011}

3.1.4. Tratamento Térmico de Supersaturação

Ainda na forma de chapa o material recebeu o tratamento térmico de supersaturação a 1443^{±5} K por duas horas seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente (~298 K). O tratamento foi realizado em banho de sal pela empresa SOCIESC (Joinville-SC) com controle automatizado de temperatura.

3.1.5. Preparação das Amostras

Após o tratamento de supersaturação o material foi cortado nas dimensões 15X15X7 mm. O corte foi realizado por meio de uma cortadeira de amostras LABOTON.

A preparação metalográfica seguiu lixamento até a grana 1200 *mesh*, seguido de polimento. A fim de sempre se obter o mesmo acabamento superficial a etapa de polimento foi realizada por tempo, primeiramente fez-se polimento com pasta de diamante de 3 µm durante cinco minutos, seguido de polimento com diamante em suspensão de 1 µm também durante cinco minutos.

Para a limpeza das amostras utilizou-se um equipamento de banho por ultrassom. Neste as amostras foram imersas em álcool etílico 100% e limpas durante uma hora.

3.1.6. Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma

O reator de plasma utilizado para a realização dos tratamentos é basicamente constituído da câmara de nitretação (onde é produzido o plasma), do sistema de vácuo (bomba mecânica) e da fonte de corrente pulsada, conforme mostrado na Figura 3.2.

Os gases utilizados neste reator são o nitrogênio (N_2), o hidrogênio (H_2) e o argônio (Ar) ambos com pureza 5.0 (99,999%). A alta pureza destes gases se faz necessária pois caso haja outros gases, como por exemplo o oxigênio, estes participarão do processo de nitretação e, deste modo, afetarão a eficiência do processo.

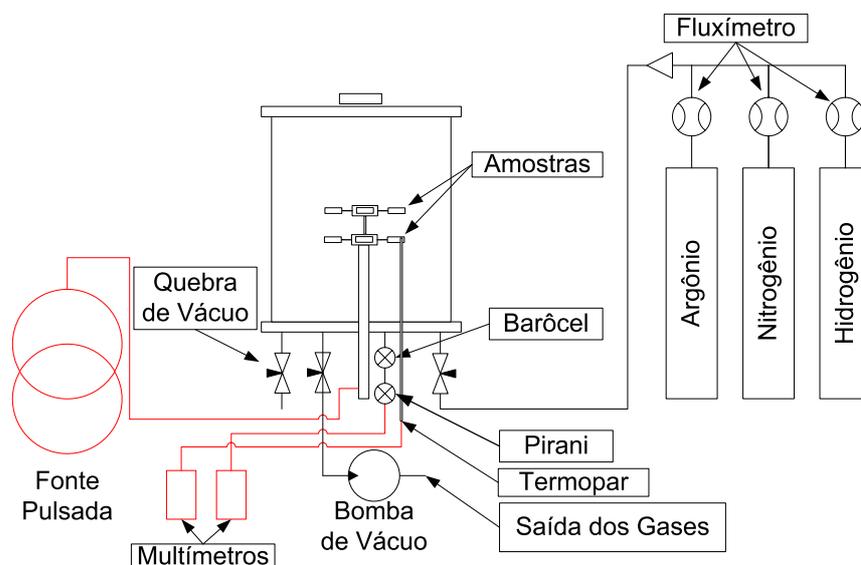


Figura 3.2 – Representação esquemática do reator de plasma.

O fluxo de gases é controlado por fluxímetros modelo 825 series B da empresa Edwards. Estes fluxímetros possuem fundo de escala de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ (centímetros cúbicos por minuto) para os gases nitrogênio e hidrogênio e de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ para o gás argônio. A resolução é de 0,1% em relação ao fundo de escala.

A pressão é monitorada por um medidor de pressão tipo Barocel da empresa Edwards. A faixa de medição deste equipamento é de 0 a 13332 Pa, com resolução de 0,01% em relação ao fundo de escala. O equipamento possui também um

medidor de pressão tipo Pirani modelo APGX – M – NW16/ALI Edwards com faixa de medição de 0,01 Pa a 99991 Pa e resolução de 0,0001 Pa. A faixa de linearidade do Pirani é de 1 Pa ao fundo de escala.

A temperatura é monitorada através de um termopar tipo K. Para isto foi desenvolvido um sistema (Figura 3.3) que possibilitasse a medição da temperatura diretamente em uma amostra de referência, a qual foi furada a uma profundidade de 14 mm para a montagem do termopar.

O reator possui também uma fonte de corrente pulsada capaz de fornecer tensão de 300 a 700 V com incremento de 100 V. Por ser uma fonte pulsada de onda quadrada com controle PWM (*Pulse Width Modulation*), esta possui ainda controle do tempo ligado (t_{on}) e do tempo desligado (t_{off}) capaz de obter intervalos entre pulsos de 25 a 1000 μ s.

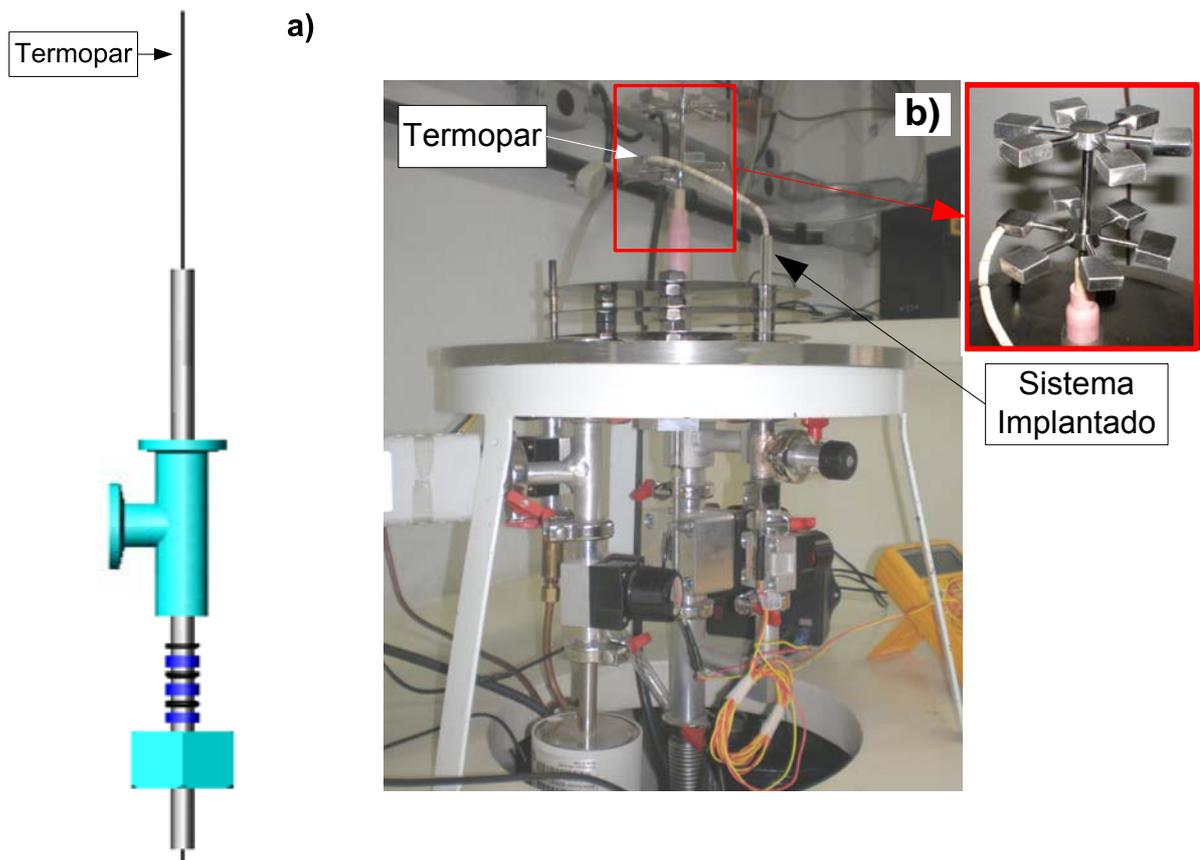


Figura 3.3 – a) Modelo 3 D do sistema desenvolvido para o monitoramento da temperatura diretamente na amostra em estudo e b) Sistema Implantado.

O sistema de vácuo é composto de uma bomba mecânica Leybold modelo Trivac, com velocidade de bombeamento de 16 m³/h e com pressão final na câmara de 0,13 Pa.

Neste trabalho utilizou-se um reator de parede fria². Este possui três blindagens para isolamento térmico, capaz de garantir que a temperatura na parede externa do reator fique próximo a temperatura ambiente. Neste trabalho o reator foi configurado tendo o material de estudo como o cátodo e as blindagens como o ânodo. O procedimento experimental para a realização dos tratamentos concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma encontra-se no apêndice A.

3.2. Técnicas Experimentais

3.2.1. Microdureza Vickers

Para as determinações de microdureza foi utilizado um microdurômetro de microscópio. O procedimento adotado para esta caracterização foi conforme a norma NBR 6672 (1981).

A determinação da microdureza da superfície e o perfil de microdureza da camada nitretada foram obtidos com carga de 0,02 kg. Já a microdureza do núcleo foi determinada com carga de 0,1 kg. Para a obtenção dos perfis de microdureza foram realizadas pelo menos três indentações para cada ponto. Já a dureza de topo e do núcleo, os resultados são a média de cinco indentações.

Na Figura 3.4 está um perfil de microdureza da condição N713₂. As distâncias entre impressões são de aproximadamente 20 µm.

² Atualmente existem reatores de parede quente e reatores de parede fria. Nos reatores de parede quente a energia térmica utilizada para o aquecimento é fornecida por uma mufla instalada na parede do reator. Nos reatores de parede fria, a energia térmica para o aquecimento e manutenção em temperatura de tratamento é obtida através da energia fornecida pelo plasma.

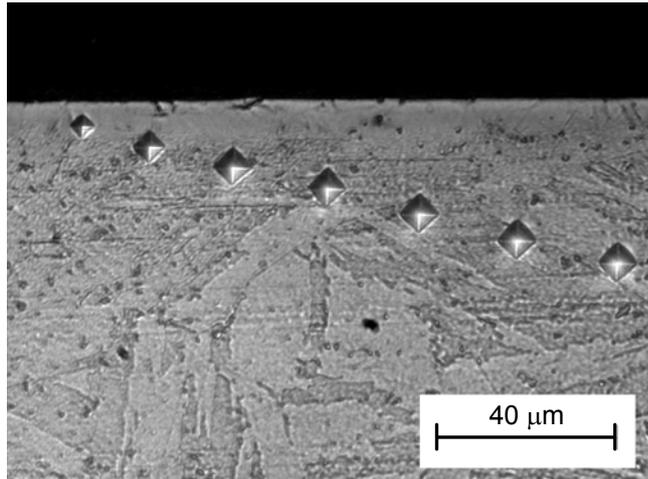


Figura 3.4 – Micrografia da seção transversal da condição N713₂, mostrando a configuração adotada para as medições de perfil de microdureza da camada nitretada.

3.2.2. Metalografia

As análises metalográficas foram realizadas em um microscópio óptico Jenavert e em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Philips com uma sonda de espectrometria de energia dispersiva (EDS) acoplada.

Para as análises metalográficas as amostras foram cortadas em uma cortadeira de amostras LABOTON, lixadas até a granulometria 1200 *mesh* e polidas com pasta de diamante de 3 μm , seguido de polimento com diamante em suspensão de 1 μm . O ataque utilizado para revelar a microestrutura do aço, bem como a camada composta, foi o reagente metalográfico Marble (200 ml H₂O + 200 ml HCl + 40 g CuSO₄).

3.2.3. Avaliação da Rugosidade

Foi avaliado o efeito do tempo e da temperatura de tratamento em relação na rugosidade. Neste estudo avaliaram-se os parâmetros de rugosidade Ra (valor médio aritmético de todos os desvios do perfil de rugosidade da linha média dentro de um comprimento de medição) e Rz (valor médio da rugosidade entre o ponto

mais alto e o mais baixo obtido em cinco comprimentos de medição dentro do perfil de rugosidade) antes e após os tratamentos.

Os ensaios de rugosidade foram realizados num rugosímetro modelo Surtronic 25, fabricado pela empresa Taylor/ Hobson com programa para aquisição de perfis e cálculo dos parâmetros de rugosidade Taly-Profile, versão 3.1.10. Na Figura 3.5 está a representação esquemática da configuração adotada para a realização das análises de rugosidade, sendo que cada seta indica um perfil de rugosidade.

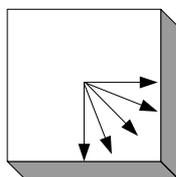


Figura 3.5 – Configuração esquemática da realização das análises de rugosidade.

Todas as amostras foram medidas com um comprimento amostral total de 4 mm. O erro de forma foi removido pela aplicação de um filtro com equação polinomial de segunda ordem. Segundo dados do fabricante (Taylor Hobson) a utilização de uma equação polinomial de grau 2 é suficiente para a remoção do erro de forma. O erro de ondulação foi removido pela aplicação de um filtro gaussiano com comprimento amostral unitário (*cutoff*) de 0,25 mm, filtro este recomendado pelos fabricantes de equipamentos para medição de rugosidade devido à grande eficácia deste na remoção da ondulação (ASME, 1996). Os resultados de rugosidade são a média de cinco perfis de rugosidade, sendo analisadas duas amostras de cada condição de tratamento.

3.2.4. Difração de Raios-X

A caracterização das fases formadas foi realizada através da técnica de difração de raios-X. O ângulo utilizado foi de 30 a 90° com uma tensão de 30 kV e corrente de 40 mA, a radiação incidente utilizada foi a K-alfa Cu, a taxa de varredura

de 0,02°/s, e foi utilizada uma fenda de 0,2 mm com um ângulo de ½ grau. O programa utilizado foi o Philips X'Pert versão 1.2 A.

3.2.5. Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato EG&G – *Princeton Applied Research* (PARC), modelo 273A interfaceado a um microcomputador por meio de uma placa GPIB *National Instruments Co*, sendo a aquisição de dados feita pelo programa *Analysis M270* e *M352* também da PARC. A temperatura de ensaio foi de 290^{±4} K.

Utilizou-se como eletrólito uma solução de NaCl 0,5 mol/l. A solução foi preparada a partir de NaCl de alta pureza e água ultra pura. Para a medição da quantidade de NaCl foi utilizada uma balança com resolução de dois dígitos após a vírgula.

O eletrodo de trabalho (aço 15-5 PH) no estado supersaturado foi ensaiado no estado polido com acabamento final em diamante em suspensão de 1 µm. O material no estado concomitantemente nitretado e envelhecido a plasma foi ensaiado na condição de processamento sem nenhuma alteração (polimento).

Para a realização dos ensaios eletroquímicos no material supersaturado, este foi embutido em resina epóxi. Os ensaios nas amostras submetidas ao tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma foram realizados na célula eletroquímica mostrada na seção 3.2.5.1.

Em todos os ensaios foi utilizado um sistema de três eletrodos: o contra eletrodo foi de grafite, o eletrodo de referência foi o de Calomelano Saturado e o eletrodo de trabalho foram as amostras de estudo. Os resultados apresentados são a média de no mínimo cinco observações.

Neste trabalho utilizaram-se três tipos de ensaios eletroquímicos, os quais são:

1. Ecorr vs tempo: este ensaio foi realizado para se determinar o potencial de circuito aberto (Ecorr) e para verificar a tendência do material a dissolução ou a formação de um filme passivo no meio eletrolítico utilizado. O tempo de ensaio foi de 1 h.

2. Polarização Cíclica: utilizou-se este ensaio para a determinação da região ativa, região passiva e região transpassiva, potencial de nucleação e proteção de pite, corrente de corrosão, potencial de corrosão ($E_{I=0}$) e constante de tafel β_a e β_c . Este ensaio foi realizado varrendo-se o potencial de -100 mV vs potencial de circuito aberto (E_{corr}) até 0,6 V, a uma velocidade de 0,166 mV/s.

3. Potenciostático – este ensaio foi realizado para se verificar o desempenho da condição N663₂. Neste o potencial aplicado foi de 150 mV em relação ao potencial de circuito aberto, com tempo de leitura de 1,85 s e tempo de duração de 2 horas.

3.2.5.1. Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão foi desenvolvida durante a realização deste trabalho de dissertação, sendo sua configuração final obtida após a construção e teste de três protótipos.

Na Figura 3.6 pode-se visualizar a representação esquemática do primeiro protótipo construído para a realização dos ensaios eletroquímicos. O maior problema deste protótipo foi em não haver um mecanismo para alinhar o eletrodo de trabalho com o bocal da célula eletroquímica. Além disto, a existência de uma força no sentido vertical ao bocal (Figura 3.6) fazia com que o desalinhamento aumentasse com o tempo de ensaio, ocasionando em vazamento e/ou corrosão por fresta.

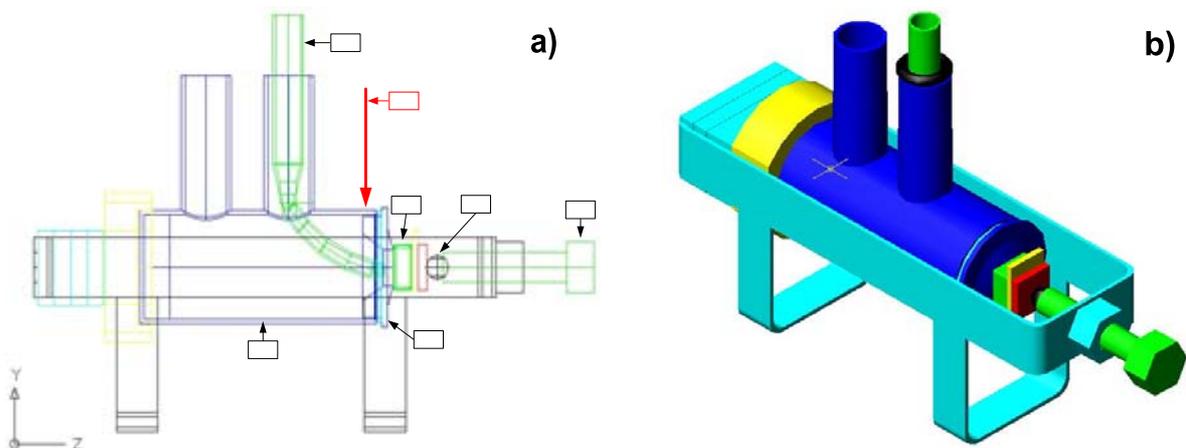


Figura 3.6 – a) Representação esquemática do primeiro protótipo da célula eletroquímica e b) Modelo 3D.

Onde: 01 – Lugin; 02 - Força peso (Peso do meio corrosivo + Peso do corpo da célula + Peso do Lugin); 03 - Eletrodo de trabalho; 04 - Esfera (Uniformidade da força aplicada); 05 - Parafuso (Aplicação da carga por meio de um parafuso roscado); 06 – Bocal; 07 - Corpo da célula.

Depois de alguns ensaios sem sucesso, partiu-se para a configuração de um novo protótipo sem os defeitos existentes no primeiro protótipo. Na Figura 3.7 é mostrada a representação esquemática do segundo protótipo. Neste, o único problema existente consistia em não haver apoio entre o bocal e o corpo da célula fazendo com que o bocal flambasse após a aplicação de força, acarretando no surgimento de corrosão por fresta.

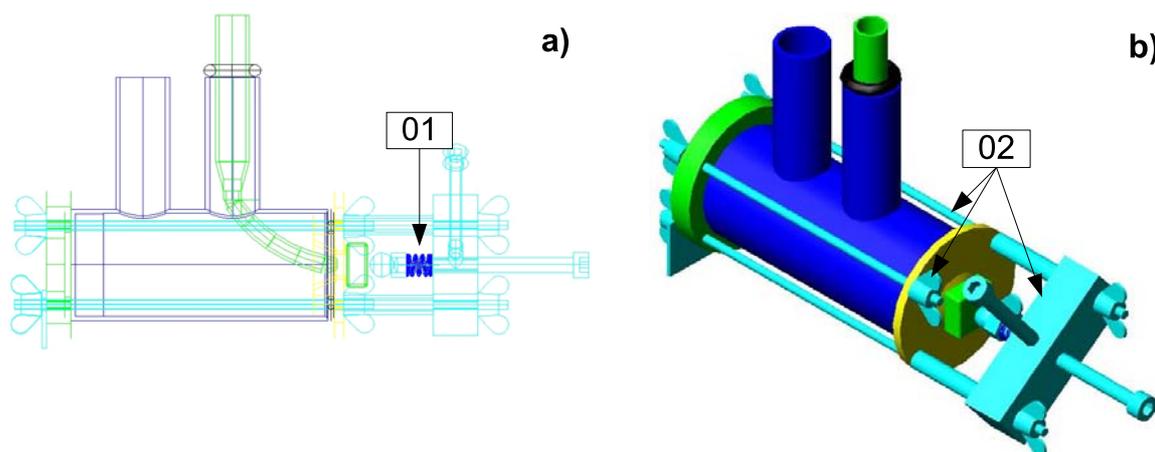


Figura 3.7 – a) Representação esquemática do segundo protótipo da célula eletroquímica desenvolvida e b) Modelo 3D.

Onde: 01 - Mola para aplicação de força; 02 - Dispositivo para alinhamento do bocal com o corpo da célula.

O terceiro e definitivo protótipo desenvolvido é mostrado na Figura 3.8. Depois da realização de cinco ensaios constatou-se que o protótipo era capaz de realizar os ensaios de corrosão. Os desenhos de fabricação encontram-se no apêndice B.

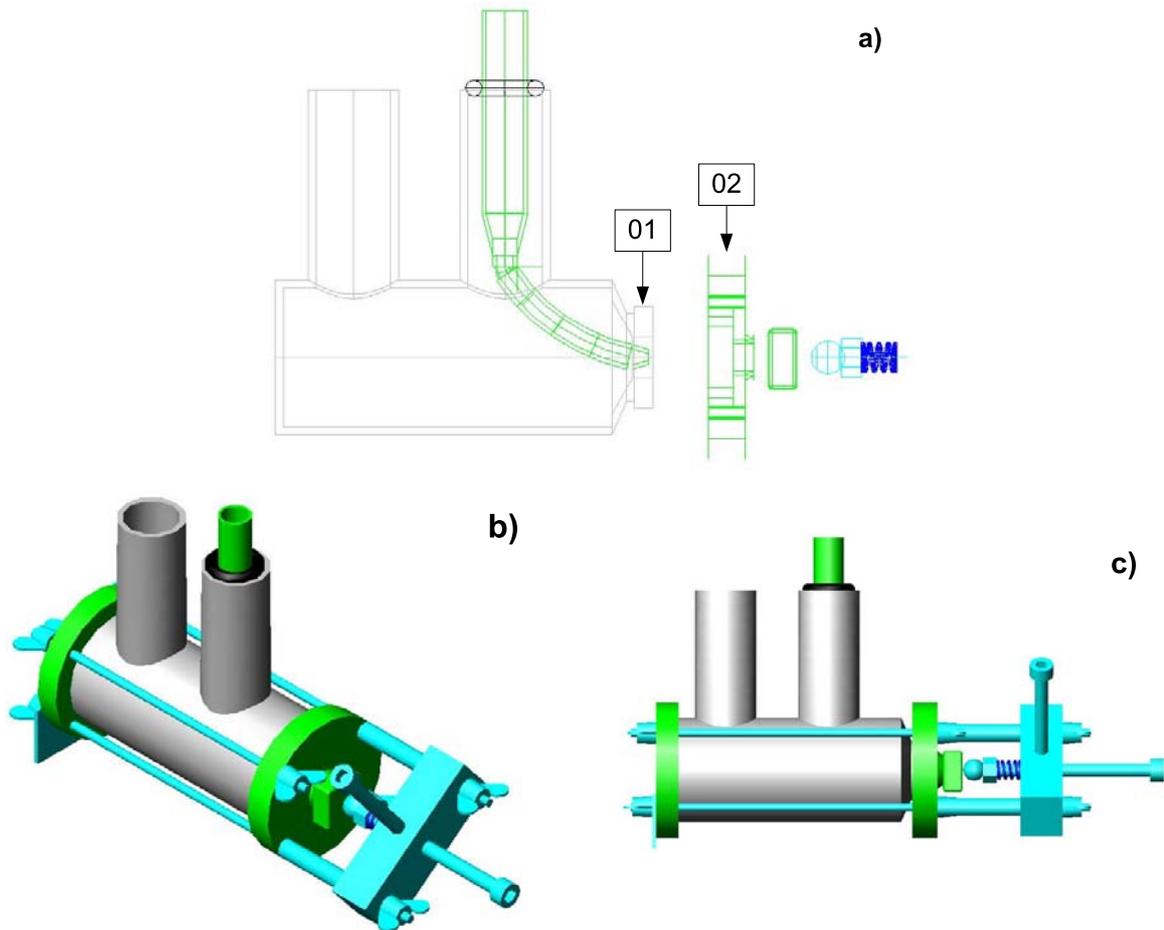


Figura 3.8 – a) Representação esquemática do terceiro protótipo, b) e c) Modelo 3D.

Onde: 01 - Apoio do bocal; 02 – Bocal.

3.2.5.2. Cálculo de Área Real para Ensaios de Corrosão

Com o objetivo de verificar a influência da área nos resultados de resistência à corrosão, desenvolveu-se um método para o cálculo da área real de análise em corrosão, utilizando para isto um perfil de rugosidade.

Após os ensaios de rugosidade os perfis de rugosidade foram transformados em arquivos de texto conforme mostrado na Tabela 3.4. Com os dados desta tabela observou-se que o equipamento utilizado nos ensaios de rugosidade possuía resolução de $0,5 \mu\text{m}$ na escala horizontal, ou seja, a cada $0,5 \mu\text{m}$ o equipamento traça uma semi-reta. Utilizando a Equação 3.1 (equação de Pitágoras) é possível

calcular o comprimento da hipotenusa, somando todos os comprimentos das hipotenusas de cada triângulo formado é possível determinar o comprimento do perfil de rugosidade. O comprimento do perfil de rugosidade foi utilizado como base para o cálculo do raio da área para análise em ensaios de corrosão (Figura 3.9).

$$c^2 = a^2 + b^2 \tag{Eq. 3.1}$$

Tabela 3.4 – Exemplo de perfil de rugosidade em formato de arquivo de texto.

Comprimento amostral (µm)	Altura das Asperezas (µm)
0,0	0,07
0,5	0,04
1,0	0,02
1,5	0,00
2,0	-0,01
2,5	-0,03
3,0	-0,03
3,5	-0,03
4,0	-0,03
4,5	-0,02
5,0	-0,02
5,5	-0,02
6,0	-0,02
6,5	-0,02
7,0	-0,02
7,5	-0,02
8,0	-0,03
8,5	-0,04
9,0	-0,05
9,5	-0,05
10,0	-0,05

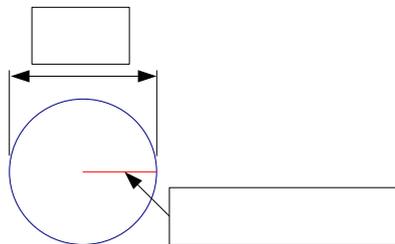


Figura 3.9 – Representação esquemática da utilização de um perfil de rugosidade, utilizado como base para o cálculo de área para análise em ensaios de corrosão.

Na Figura 3.10 é mostrada a representação gráfica do cálculo da área real de análise. Os cálculos da área real de análise de corrosão foram realizados através do perfil de rugosidade sem erro de forma.

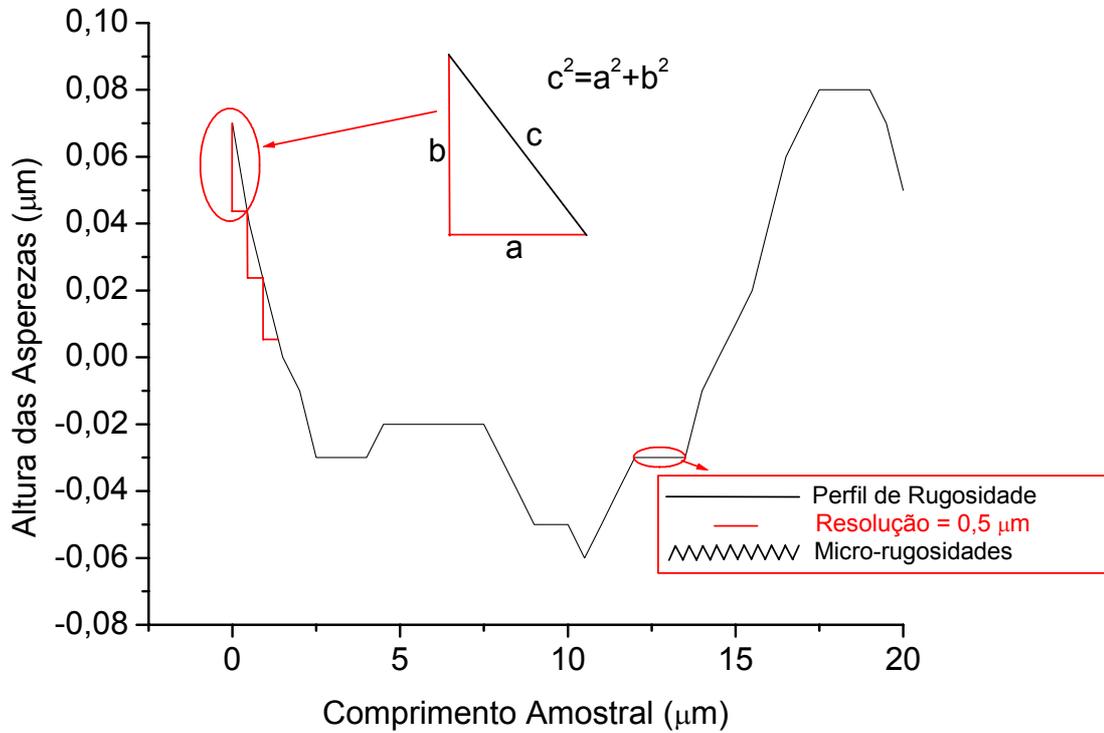


Figura 3.10 – Demonstração gráfica do cálculo do comprimento de um perfil de rugosidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais do efeito do tempo e da temperatura no tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma do aço inoxidável 15-5 PH (*Precipitation Hardening*). As variáveis de resposta escolhidas foram a dureza do núcleo e da camada composta, fases presentes na camada composta, espessura de camada composta, perfil de microdureza da camada nitretada, rugosidade e resistência à corrosão.

4.1. Tratamento Térmico de Supersaturação

O tratamento térmico de supersaturação mostrou-se eficiente. A dureza que era de $3,94^{\pm 0,14}$ GPa ($402^{\pm 15}$ HV) no estado de fornecimento diminuiu para $3,4^{\pm 0,07}$ GPa ($346,6^{\pm 6,7}$ HV). Valores estes esperados para este material no estado supersaturado (BAJGUIRANI, 2002, HABIBI, 2005).

Na Figura 4.1 está a micrografia do aço 15-5 PH no estado supersaturado. O exame metalográfico revelou que o material possui microestrutura composta de pacotes de martensita em forma de ripas, característica de ligas FeNi com teores de níquel de 5% (ASM HANDBOOK, 1991). O ponto claro na micrografia indicado pela seta (Figura 4.1) corresponde a uma região de análise por EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva). Os resultados mostram altos teores de Nb para esta região. Acredita-se que estes pontos correspondam a carbonetos de Nb não dissolvidos durante o tratamento térmico de supersaturação.

Na Figura 4.2 está a micrografia do aço 15-5 PH no estado supersaturado. Nesta micrografia é possível observar a matriz martensítica e também a presença de ferrita. Resultados de microdureza na região indicada como ferrita apresentaram dureza de $2,64^{\pm 0,12}$ GPa ($269,4^{\pm 12,6}$ HV). Comparando este valor de dureza com a da matriz, verifica-se que a dureza desta fase é $0,75$ GPa ($77,2$ HV) inferior. Resultados similares também foram observados após os tratamentos concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma.

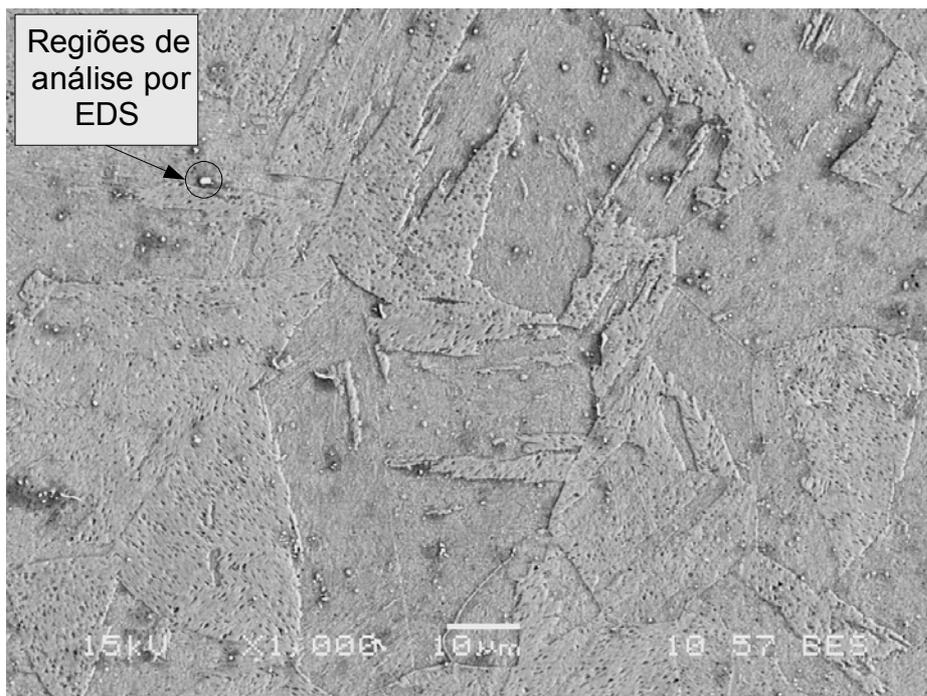


Figura 4.1 – Microscopia eletrônica do aço 15-5 PH no estado supersaturado (S1448). Ataque com reagente Marble.

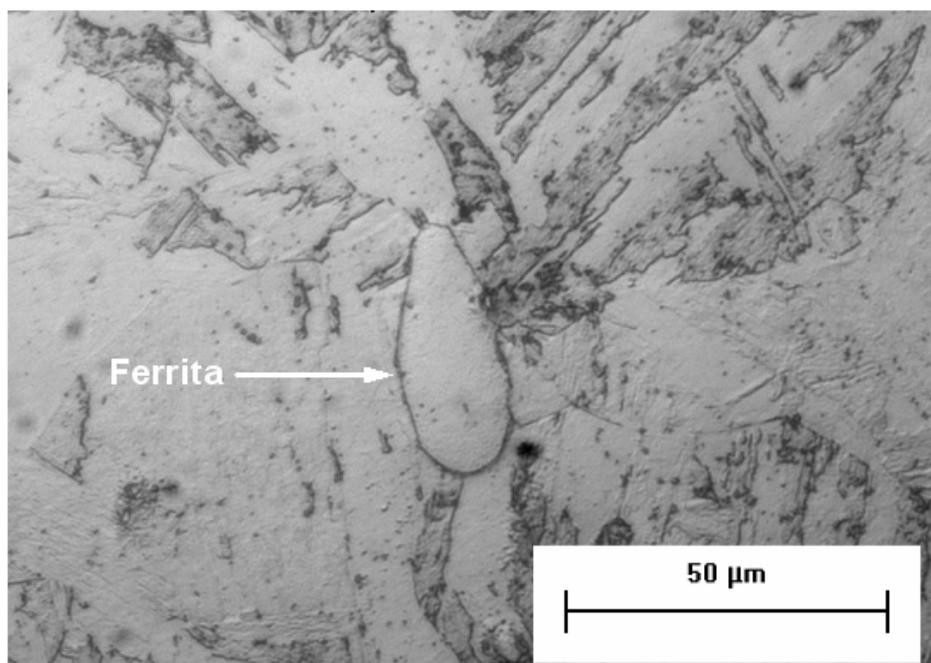


Figura 4.2 – Microscopia óptica do aço 15-5 PH no estado supersaturado (S1448). Ataque com reagente Marble.

4.2. Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento (Precipitação) a Plasma

A superfície de resposta da variável dureza do núcleo como função do tempo e da temperatura de tratamento está na Figura 4.3. Os valores de dureza que deram origem à superfície de resposta são mostrados na Figura 4.4.

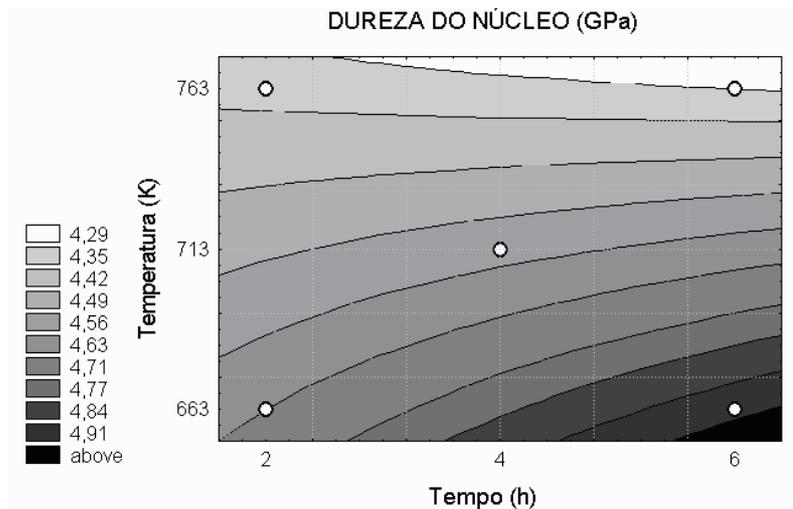


Figura 4.3 – Superfície de resposta da variável dureza do núcleo, como função do tempo e da temperatura de tratamento.

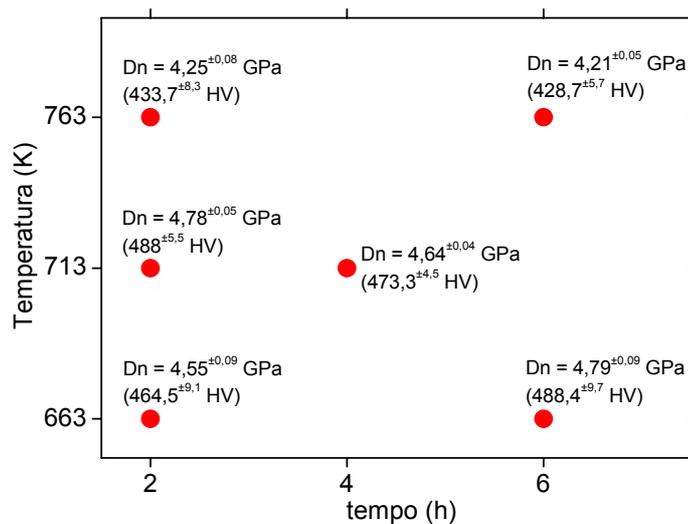


Figura 4.4 – Microdureza do núcleo (D_n) como função do tempo e da temperatura de tratamento.

Observa-se pela Figura 4.3 que o aumento da dureza do núcleo é favorecido para baixa temperatura (663 K) e longo tempo de tratamento (6 h). O maior valor de dureza do núcleo foi obtido para a condição N663₆, onde possivelmente os precipitados de cobre formados possuem estrutura 9R e estão finamente distribuídos pela fase original da matriz.

Acredita-se que o valor de dureza obtido na condição N663₆ não seja a máxima dureza obtida para esta temperatura. Fato este corroborado pelo valor de dureza obtido na condição N713₂ (Figura 4.4), a qual apresenta estatisticamente o mesmo valor de dureza da condição N663₆. Sabe-se que para altas temperaturas a máxima dureza é obtida mais rapidamente, no entanto, se o tratamento for realizado em uma temperatura inferior a dureza máxima será maior (REED HILL, 1981).

Pelas condições N663₂, N713₂ e N763₂ (Figura 4.4) observa-se que, com o aumento da temperatura de 663 para 713 K, ocorreu um aumento de dureza do núcleo. No entanto, com o aumento da temperatura de 713 para 763 K houve um decréscimo de dureza do núcleo, o que permite concluir que na condição N763₂ já havia iniciado o processo de superenvelhecimento.

O superenvelhecimento observado nas condições realizadas a temperatura de 763 K pode estar relacionado ao tipo de estrutura e ao tamanho dos precipitados que o aço 15-5 PH desenvolveu. Conforme BAJGUIRANI (2002) e HABIBI (2005) durante o processo de precipitação a dureza cresce com o aumento da quantidade dos precipitados e com a evolução de *clusters* coerentes com a matriz para a estrutura 9R, seguido pela estrutura 3R. Quando os precipitados de cobre aumentam muito em tamanho ocorre a evolução da estrutura 3R para a CFC (Cúbica de Face Centrada). A máxima dureza é alcançada quando a matriz apresenta precipitados pequenos e finamente distribuídos pela matriz. O aumento do tamanho dos precipitados de cobre no aço 15-5 PH, com conseqüente diminuição do número destes induz ao decréscimo de dureza. (REED HILL, 1982, PORTER e EASTERLING, 1981).

Os resultados apresentados pelas condições N713₂ e N713₄ (Figura 4.4) permitem observar um leve decréscimo de dureza com o aumento do tempo de tratamento de 2 para 4 h. Teste estatístico *t* (*student*) mostrou que os valores de dureza das condições N713₂ e N713₄ são diferentes, isto para uma confiabilidade

de 95 %, podendo concluir que na condição N713₄ possivelmente havia iniciado o processo de superenvelhecimento.

A realização da condição N713₂ permitiu concluir, para a condição estudada, que a superfície de resposta da variável dureza do núcleo pode prever o comportamento desta variável com um erro de aproximadamente 4,5 %.

Na Figura 4.5 está o gráfico de Pareto da variável de resposta dureza do núcleo. Todas as variáveis, cuja estimativa do efeito (em valor absoluto) ultrapassar a linha $p=0,05$, apresentam confiabilidade de 95%, ou seja, esta variável independente apresenta influência sobre a variável de resposta em questão.

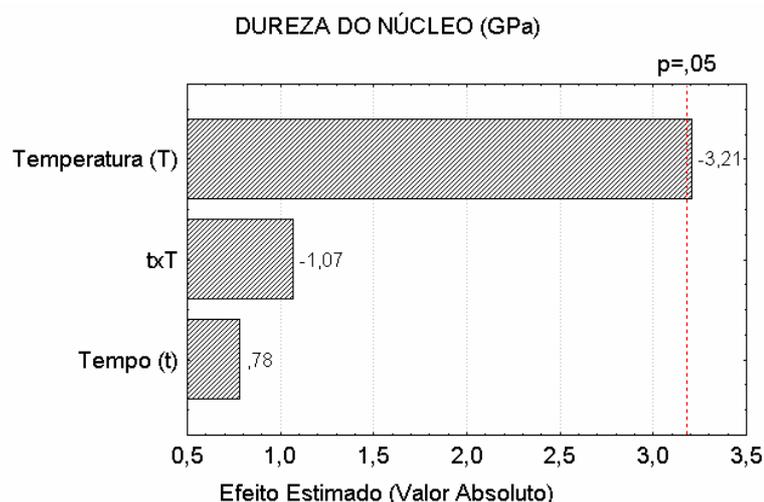


Figura 4.5 – Gráfico de Pareto para a variável dependente dureza do núcleo como função das variáveis independentes tempo e temperatura de tratamento.

Pelo gráfico de Pareto (Figura 4.5), verifica-se que somente a temperatura teve influência significativa, no entanto, esta variável apresentou influência negativa na obtenção de dureza do núcleo. Fato este que pode ser explicado como segue: no início do processo de precipitação o nível de supersaturação³ é elevado, com o tempo de tratamento este nível diminui, diminuindo assim a instabilidade do sistema e, conseqüentemente diminuindo a taxa de precipitação. A análise dos resultados

³ Nível de saturação neste trabalho é compreendido pela quantidade de átomos de cobre em solução sólida.

obtidos para as condições N663₂ e N663₆, permite observar que após 2 horas de tratamento a 663 K (condição N663₂) o acréscimo de dureza do núcleo foi de 1,15 GPa (118 HV) em relação a condição S1448, enquanto que após 6 horas na mesma temperatura de tratamento (condição N663₆) o acréscimo de dureza foi de 1,39 GPa (141,8 HV), ou seja, de 2 para 6 horas o aumento de dureza foi de 0,24 GPa (23,8 HV). Com o aumento da temperatura, mesmo aumentando a solubilidade, devido ao aumento do coeficiente de difusão, o processo de precipitação é facilitado evoluindo-se assim rapidamente para o superenvelhecimento (DIETER, 1981, REED HILL, 1981).

Pode-se observar também pela Figura 4.5 que a interação tempo e temperatura (txT) de tratamento não teve influência significativa na dureza do núcleo.

Resultados do parâmetro R² mostram que 80,11% das médias apresentadas são válidas para o método de superfície de resposta adotado. Valores estes válidos para um nível de significância de 95%.

4.3. Caracterização da Camada Composta

4.3.1. Espessura e Microdureza

A superfície de resposta da variável espessura de camada composta como função do tempo e da temperatura de tratamento esta na Figura 4.6. Observa-se por esta figura que o aumento do tempo e da temperatura favorecem a formação de camada composta.

Os valores de espessura e dureza das camadas compostas são apresentados na Figura 4.7. Nesta figura também se encontra o valor de dureza e espessura da camada composta da condição N713₂.

A espessura de camada composta da condição N713₂ obtida experimentalmente para a condição N713₂ foi de $11,18^{\pm 1,06}$ μm e o valor obtido diretamente da superfície de resposta foi de aproximadamente $15^{\pm 1,2}$ μm. A realização desta condição mostrou, para a condição estudada, que a superfície de

resposta apresenta uma boa aproximação para a variável espessura de camada composta.

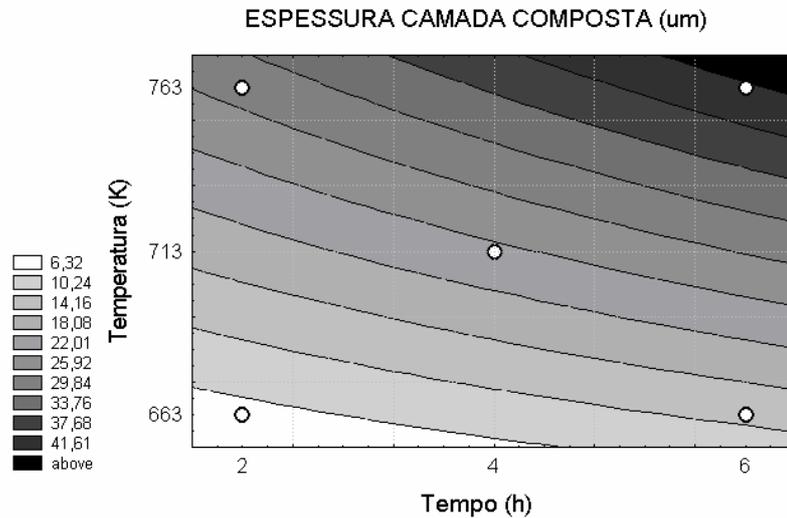


Figura 4.6 – Superfície de resposta da variável espessura de camada composta, como função do tempo e da temperatura de tratamento.

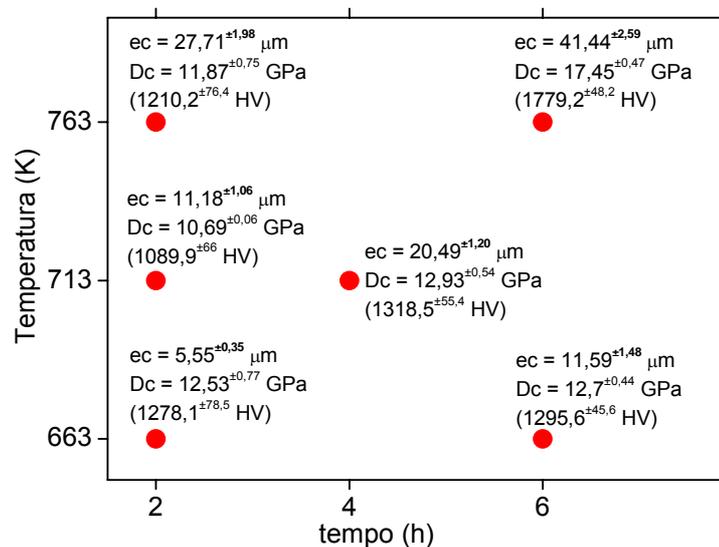


Figura 4.7 – Espessura (ec) e microdureza de topo da camada composta (D_c) como função da temperatura e do tempo de tratamento.

A análise das condições N663₂, N713₂ e N763₂ (Figura 4.7) permite verificar que com o aumento da temperatura de 663 para 713 K ocorreu um decréscimo de dureza da camada composta, enquanto que, com o aumento da temperatura de 713

para 763 K, a dureza voltou a aumentar. Em todas as temperaturas estudadas o aumento do tempo de tratamento foi acompanhado pelo aumento de dureza da camada composta. As discussões a respeito de dureza de camada composta serão apresentadas na seção 4.3.3 (análise de fases por difração de raios-X).

Na figura 4.8 está o gráfico de Pareto da variável dependente espessura de camada composta, com nível de significância de 95%. Pode-se observar por esta figura que as variáveis tempo e temperatura tiveram influência significativa na formação de camada composta, enquanto que, a interação txT não teve influência significativa.

Pela Figura 4.8 observa-se que a temperatura de tratamento exerceu maior influência que o tempo na formação de camada composta. Com o aumento da temperatura, e com conseqüente aumento do coeficiente de difusão, é esperado que a camada composta aumente em tamanho (OLIVEIRA, 1999). Especificamente neste trabalho, o aumento da temperatura foi seguido pelo aumento da frequência da fonte de corrente pulsada, o que favorece a formação de camada composta (JEONG e KIM, 2001).

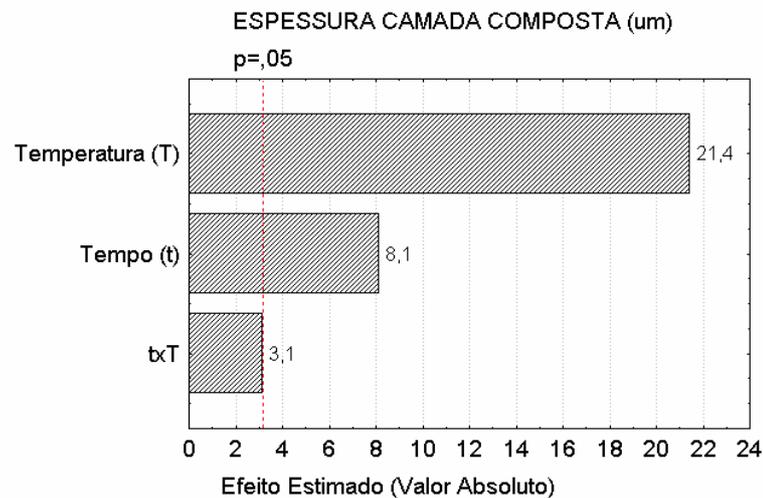


Figura 4.8 – Gráfico de Pareto para a variável dependente espessura de camada composta como função das variáveis independentes tempo e temperatura de tratamento.

Com base no gráfico de Pareto (Figura 4.8) observa-se que o tempo de tratamento teve menor influência que a temperatura de tratamento. É esperado que

o crescimento de camada composta não seja linear com o tempo de tratamento. Dentre os fatores que podem estar associados a isto estão:

- EDENHOFER (1974) descreve o mecanismo de formação e crescimento de camada composta como decorrente da pulverização de átomos de Fe da superfície do cátodo, formação de nitretos no estado vapor e posterior condensação na superfície do cátodo. Com o decorrer do tempo de tratamento, a concentração de ferro na superfície diminui com a formação da camada de nitretos, cuja taxa de crescimento diminui. Devido ao processo de *sputtering*, a camada composta acaba se desfazendo com o tempo de tratamento;
- Como resultado da difusão na matriz e com conseqüente diminuição do gradiente de concentração entre plasma/superfície é esperado que o coeficiente de difusão diminua devido ao aumento na energia de ativação, reduzindo assim a taxa de crescimento de camada composta com o tempo;
- A presença de elementos formadores de nitretos é outro fator que influencia no crescimento de camada composta. A medida em que os elementos de liga reagem com o nitrogênio formando nitretos (ex: Fe₂₋₃N, Fe₄N e/ou CrN), devido a estes nitretos terem coeficientes de difusão menores que a matriz, dificultam a difusão de nitrogênio no material (OLIVEIRA, 1999, ALVES JR., 2002).

Resultados do parâmetro R² mostram que 99,43% das médias apresentadas são válidas para o método de superfície de resposta adotado. Valores estes válidos para um nível de significância de 95%.

Nas Figuras 4.9 a 4.14 são apresentadas as micrografias das condições de tratamento estudadas. Nas condições N763₂, N763₆ e N713₄ a camada composta apresentou microtrincas. Acredita-se que estas trincas tenham surgido na etapa de preparação metalográfica. Fato este corroborado pelas indentações de topo realizadas nestas camadas, as quais não apresentaram trincas após as indentações. FRANDSEN *et al* (2005) descrevem estas trincas como sendo decorrente da relaxação da alta tensão de compressão ocasionada durante o processo de nitretação e JEONG e KIM (2001) relatam que estas trincas surgem devido as tensões causadas pelas fases CrN e Fe₄N.

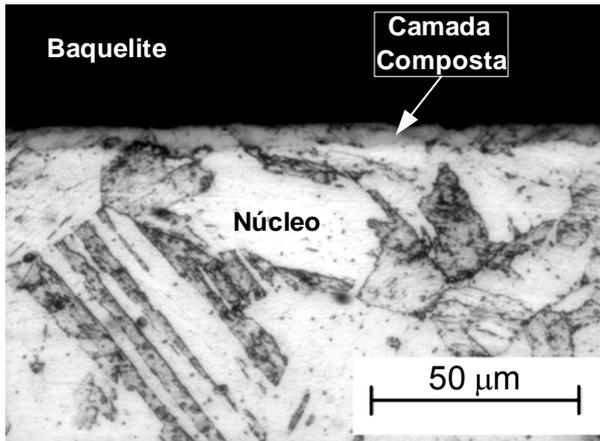


Figura 4.9 – Micrografia da condição N663₂. Ataque com reagente Marble.

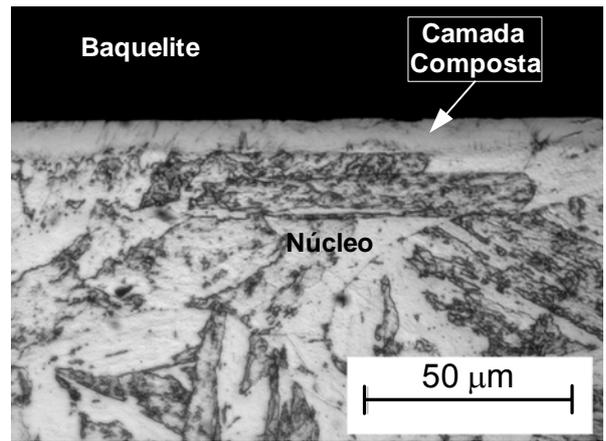


Figura 4.10 – Micrografia da condição N713₂. Ataque com reagente Marble.

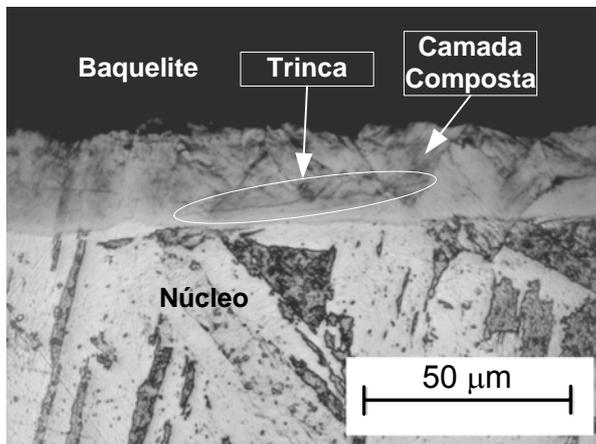


Figura 4.11 – Micrografia da condição N763₂. Ataque com reagente Marble.

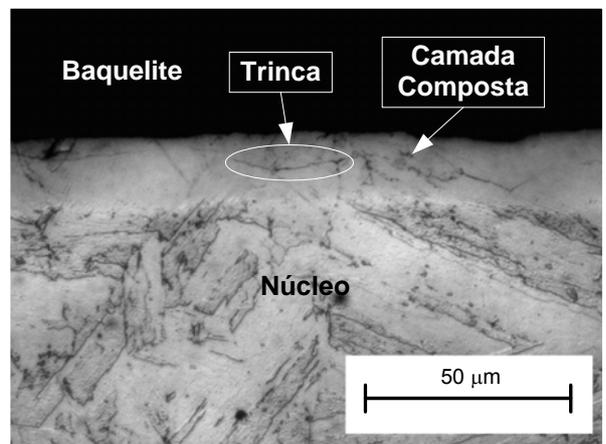


Figura 4.12 – Micrografia da condição N713₄. Ataque com reagente Marble.

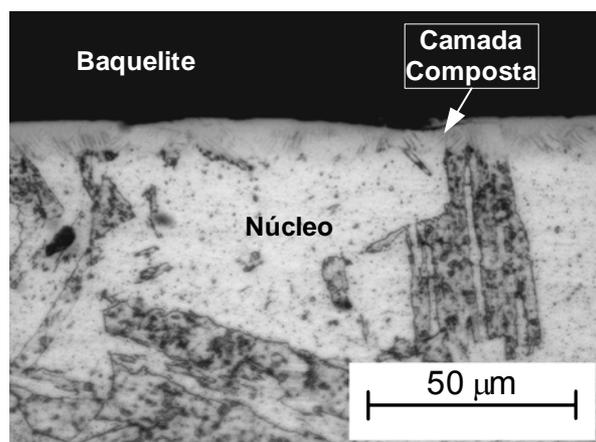


Figura 4.13 – Micrografia da condição N663₆. Ataque com reagente Marble.

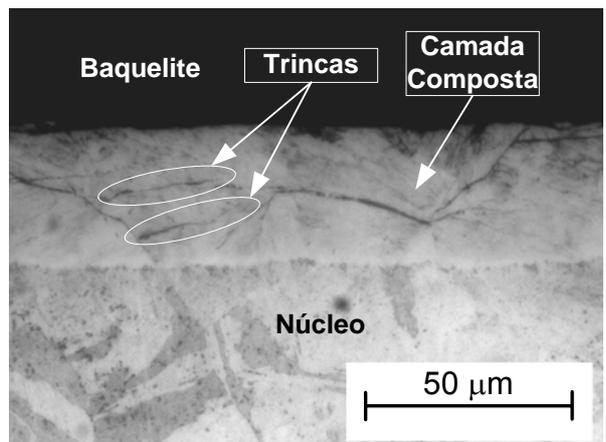


Figura 4.14 – Micrografia da condição N763₆. Ataque com reagente Marble.

4.3.2. Perfil de Microdureza

Como consequência das trincas comentadas na seção 4.3.1, nesta seção são apresentados somente os perfis de microdureza das condições N663₂, N663₆ e N713₄, os quais encontram-se na Figura 4.15. Nestes perfis de microdureza o primeiro valor de dureza é referente a dureza de topo da camada composta.

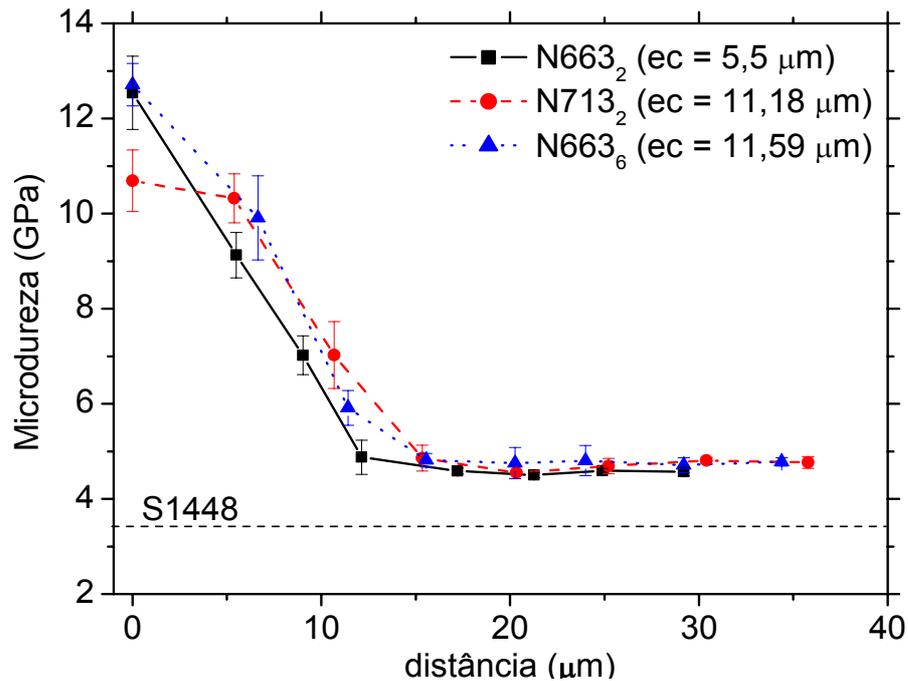


Figura 4.15 – Perfil de microdureza das condições N663₂, N713₂ e N663₆. Onde, *ec* é a espessura de camada composta.

Observa-se pela Figura 4.15 que em todas as condições não foi detectado aumento de dureza abaixo da camada de compostos, exceto para a condição N663₂. Conclui-se que, se houve a formação de camada de difusão, esta não foi possível de ser detectada pelos ensaios de microdureza.

O fato de se ter uma interface abrupta entre a camada composta e o núcleo pode estar relacionado à alta quantidade de nitrogênio utilizado na atmosfera nitretante e a grande quantidade de elementos formadores de nitretos como o cromo (ALVES JR., 2002, LARISCH *et al.*, 1999, SUN e BELL, 1997).

Pela Figura 4.15 pode-se ainda observar que a condição N663₂ apresentou um leve aumento de dureza abaixo da camada composta quando comparado com a dureza do núcleo. Este aumento de dureza deve estar associado à formação de

camada de difusão. A análise do perfil permite concluir que a profundidade é de aproximadamente 4 μm . Existe outro fator que pode estar associado a este aumento de dureza logo abaixo da camada composta. Se houve um gradiente térmico da superfície para o núcleo (LIMA *et al.*, 2005), pode ter ocorrido nesta região uma maior taxa de precipitação, elevando assim dureza. O mesmo pode ter ocorrido para as outras condições, entretanto, não foi possível de se detectar por microdureza.

4.3.3. Difração de Raios-X

As amostras nitretadas e envelhecidas concomitantemente a plasma foram submetidas à análise por difração de raios-X. Os cartões utilizados para a caracterização do material antes e após os tratamentos foram: α (Fe) - 06-0696, γ' (Fe_4N) - 06-0627, CrN - 11-0065, ε (Fe_3N) - 03-0925 e 01-1236.

Na Figura 4.16 encontra-se o difratograma da condição S1448. Observa-se por esta figura que somente a fase α foi identificada. As fases Carbonetos de Nióbio e Ferrita identificadas nas micrografias (Figuras 4.1 e 4.2) não foram identificadas na difração por estarem em pequenos teores ou pela sobreposição dos picos com a fase da matriz.

Em todas as condições concomitantes de nitretação e envelhecimento a plasma não foram identificadas as fases referentes às linhas de difração a $42,09^\circ$ e $46,8^\circ$. Possivelmente estas linhas de difração podem estar relacionadas à formação de martensita expandida (α^{N}) e/ou austenita expandida (γ^{N}). LEYLAND *et al.* (1993) *apud* MARINHO *et al.* (2002) através de experimentos realizados em aços da classe PH a baixa temperatura (698 K por 20 horas), sugeriu o aparecimento de uma estrutura primeiramente austenítica como resultado do acréscimo de nitrogênio à matriz martensítica. Resultados também observados por FRANDSEN *et al.* (2005) nitretando aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação a baixa temperatura (<698 K). Estes pesquisadores explicam que a introdução de nitrogênio distorce o reticulado da martensita, e conseqüentemente mudam a posição dos picos de difração. A este reticulado distorcido é dado o nome de martensita expandida. O nitrogênio é conhecido como um elemento γ gênico. Sendo assim o aumento do seu teor com o aumento do tempo de nitretação, pode estabilizar a fase γ . Como esta

fase está rica em elementos intersticiais ocorre também distorção de seu reticulado e é assim chamada de γ^N (austenita expandida).

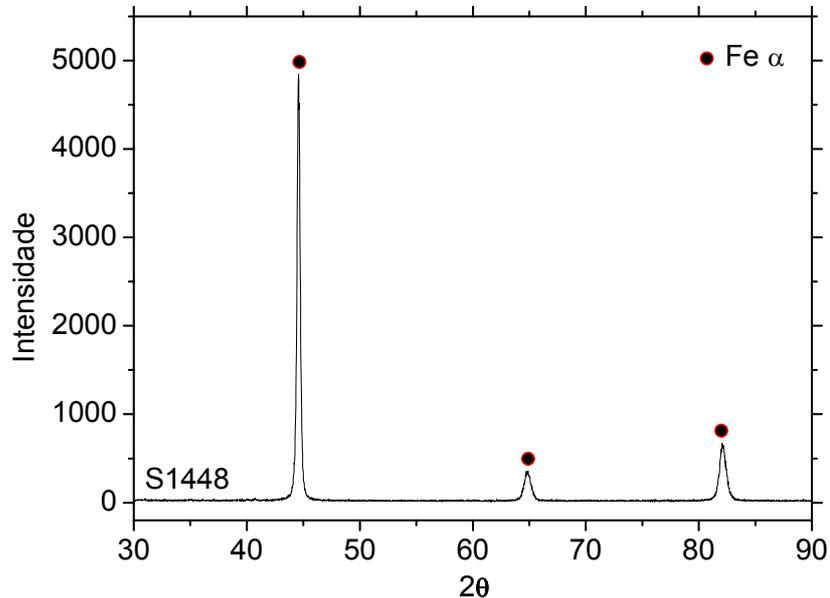


Figura 4.16 – Difratograma de raios-X da condição S1448.

Os difratogramas das condições S1448, N663₂, N713₂ e N763₂ são apresentados na Figura 4.17, os quais mostram a influência da temperatura na formação das fases ε , γ' e CrN para os tratamentos realizados por 2 horas.

Observa-se pela Figura 4.17 que com o aumento da temperatura (tanto de 663 para 713 K como de 713 para 763 K, para 2 h de tratamento) as linhas de difração a 38,33° e a 68,42° referentes à fase ε diminuem em intensidade enquanto que as linhas de difração a 47,91° referente à fase γ' aumentam em intensidade. Isto indica que com o aumento da temperatura diminui-se o teor da fase ε e aumenta o da fase γ' . Verifica-se também que com o aumento da temperatura de 663 para 713 K os picos de difração a 63,53 e 79,86° correspondentes a fase CrN aumentam em intensidade. Indicando que com o aumento da temperatura (na faixa estudada) ocorre uma maior formação da fase CrN, sendo a precipitação desta fase mais pronunciada para a condição N763₂.

Ainda pelos difratogramas mostrados na Figura 4.17, pode-se observar que a linha de difração não identificada a 42,09° diminuiu em intensidade com o aumento da temperatura, enquanto que, a linha de difração não identificada a 46,8° aumentou

em intensidade com o aumento de temperatura de 663 para 713 K e diminuiu de 713 para 763 K.

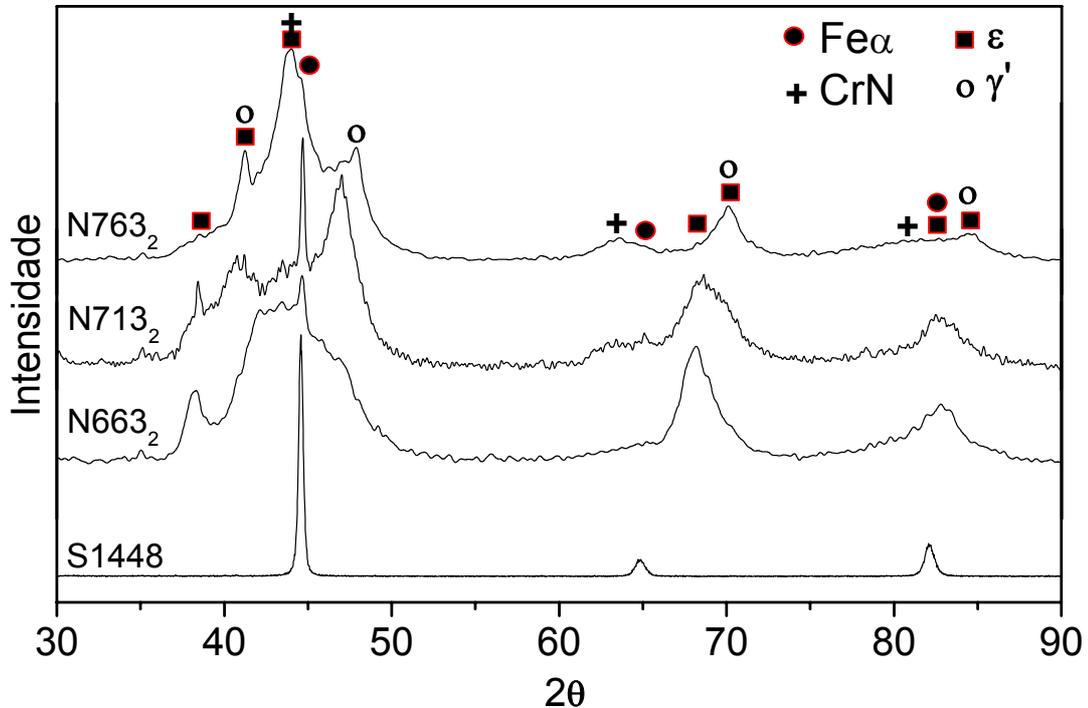


Figura 4.17 – Difratoformas de raios-X das condições S1448, N663₂, N713₂ e N763₂.

Na Figura 4.18 estão os difratogramas das condições N713₂ e N713₄. Nestes difratogramas é mostrado a influência do tempo na formação das fases ϵ , γ' e CrN. Verifica-se pelos difratogramas apresentados nesta figura um aumento da intensidade das linhas de difração a 47,91° referente à fase γ' e diminuição da intensidade das linhas de difração a 38,33° e 68,42° referente à fase ϵ . Verifica-se também que ocorreu um leve aumento da intensidade dos picos correspondentes a fase CrN. As linhas de difração não identificadas a 42,09° e a 46,8° tiveram um leve aumento em suas intensidades, o que parece estar coerente, pois, quanto maior o tempo maior deve ser a saturação das fases martensita expandida (α^N) e austenita expandida (γ^N). No difratograma da condição N713₄ não foi identificado a linha de difração a 45,04°.

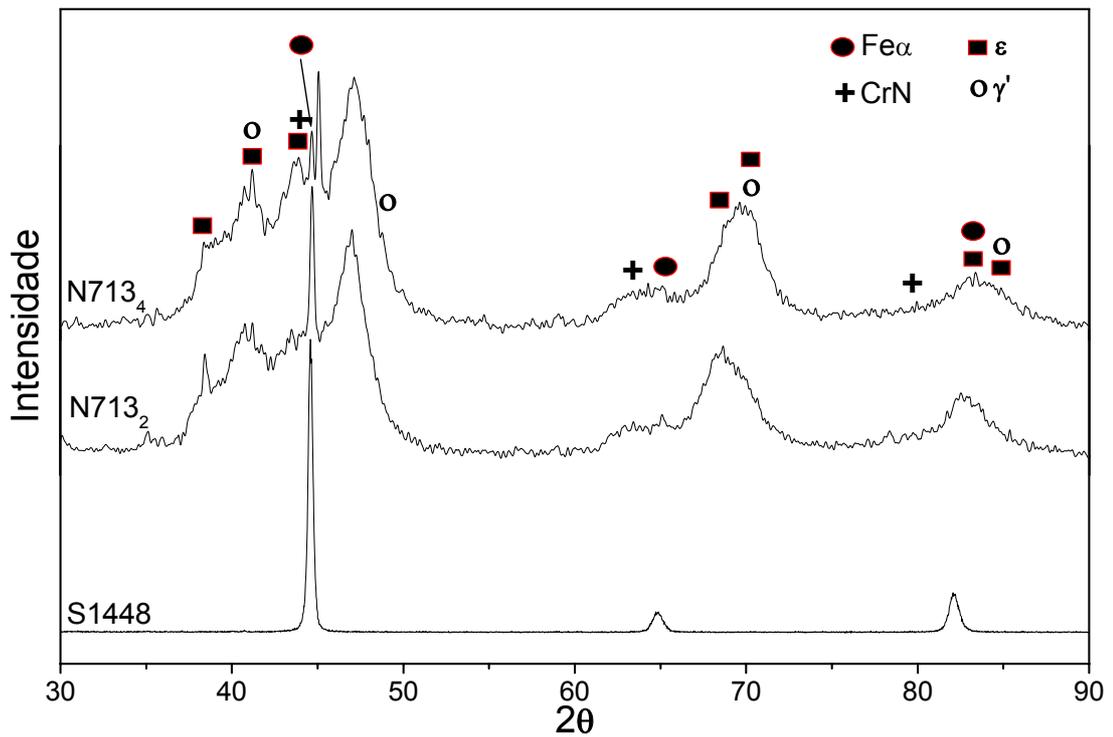


Figura 4.18 – Difratomogramas de raios-X das condições S1448, N713₂ e N713₄.

Os difratogramas mostrados nas Figuras 4.19 e 4.20 apresentam a influência do tempo nos tratamentos realizados à baixa temperatura (663 K) e a alta temperatura (763 K), respectivamente.

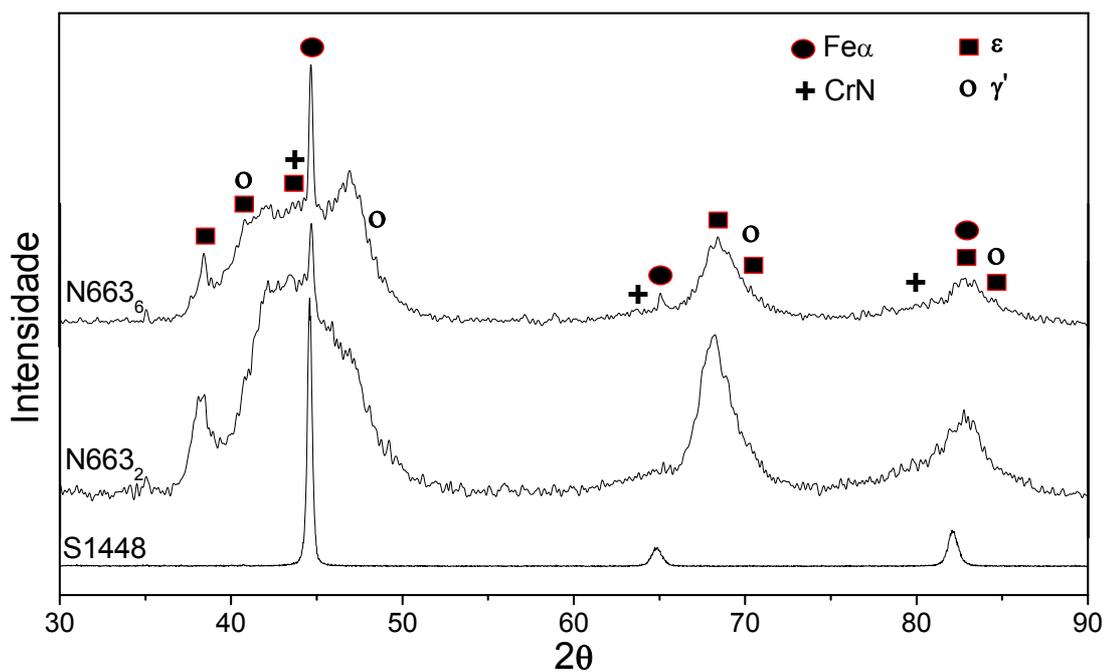


Figura 4.19 – Difratomogramas de raios-X das condições S1448, N663₂ e N663₆.

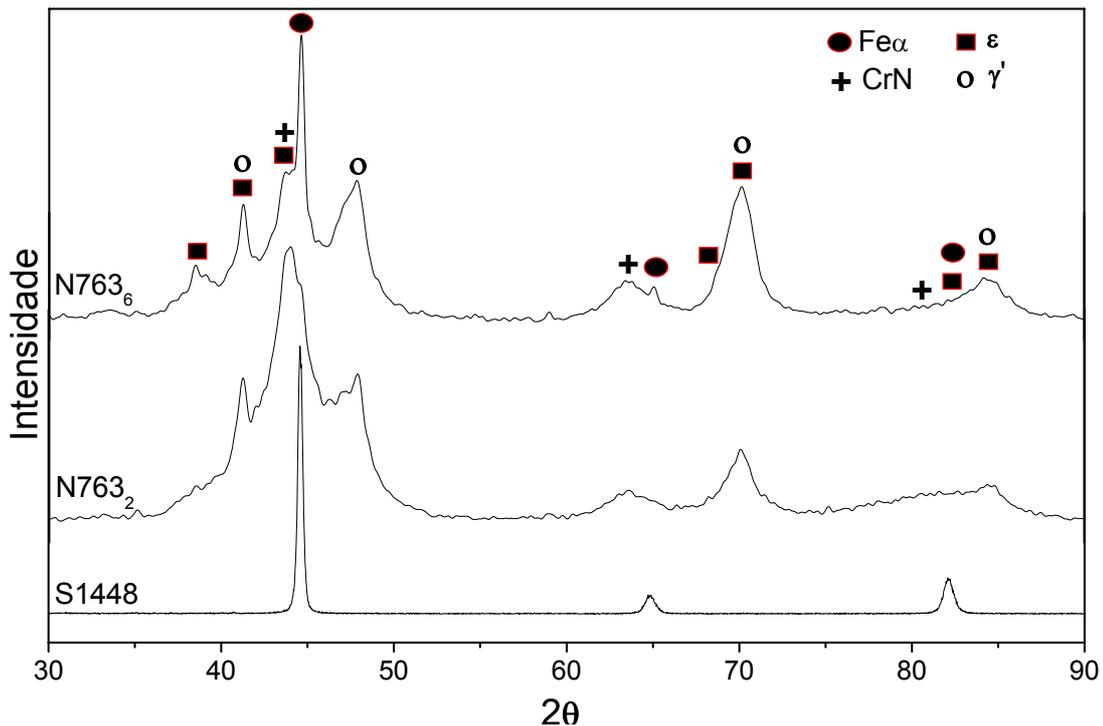


Figura 4.20 – Difratoformas de raios-X das condições S1448, N763₂ e N763₆.

Observa-se pela Figura 4.19 que a intensidade das linhas de difração referentes a fase ε diminuem e as da fase γ' aumentam. Observa-se também que ocorreu um aumento em intensidade das linhas de difração não identificadas, o que esta de acordo com a constatação apresentada no parágrafo anterior.

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 4.20 permitiu concluir que com o aumento do tempo de nitretação, para as condições realizadas a 763 K, ocorreu o aumento de intensidade das linhas de difração referentes às fases ε e CrN e uma queda de intensidade referente a fase γ' , ou seja, aumenta-se a estabilidade das fases ε e CrN. Verifica-se também com o aumento do tempo de tratamento o aparecimento da linha de difração referente a fase martensita.

Correlacionando os resultados apresentados na Figura 4.17 com os valores de dureza de camada composta apresentados na Figura 4.7, verifica-se que em temperaturas inferiores a 713 K, e tempos de tratamento de 2 h, a dureza da camada composta é função da quantidade das fases ε e γ' . Fato este observado através das condições N663₂ e N713₂, onde a dureza diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento, o que é justificado pelo aumento da intensidade das

linhas de difração referentes a fase γ' ⁴. Entretanto, com este aumento de temperatura ocorreu também o aumento de intensidade nas linhas de difração não identificadas, o que também pode influenciar na dureza.

Aumentando-se a temperatura de 713 para 763 K verifica-se uma mudança no fenômeno, ou seja, inicialmente a dureza reduz como consequência do aumento da quantidade da fase γ' e posteriormente, apesar da contínua redução da quantidade desta fase, tem-se o aumento da dureza. Isto ocorreu provavelmente devido ao aumento da quantidade da fase CrN. Fato este constatado pelo alto valor de dureza apresentado pela condição N763₂ e pela intensidade das linhas de difração desta fase (Figura 4.20).

Observa-se pelos valores de dureza das condições N713₂ e N713₄ que com o aumento do tempo de 2 para 4 horas, houve um aumento de dureza da camada composta. Analisando os espectros de difração de raios-X observa-se que a dureza pode ter sido controlada pela formação da fase CrN, visto que esta teve um leve aumento em sua intensidade com o aumento do tempo de tratamento. Resultados estes também observados nas condições realizadas a temperatura de 763 K.

Para a temperatura de 663 K não se verificou alteração significativa na dureza da camada composta com o aumento do tempo, bem como não foram identificadas alterações significativas na quantidade das fases formadas.

4.3.4. Rugosidade

Na Figura 4.21 é mostrada a influência do tempo e da temperatura na rugosidade das superfícies nitretadas e envelhecidas concomitantemente a plasma. A rugosidade de partida para todas as amostras foi $R_a = 0,037^{\pm 0,01} \mu\text{m}$ e $R_z = 0,27^{\pm 0,04} \mu\text{m}$.

Através dos resultados apresentados na Figura 4.21 observa-se que a rugosidade aumenta com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento, sendo mais pronunciado com o aumento da temperatura. A rugosidade apresentada em todas as condições pela condição de maior rugosidade pode ser comparada ao acabamento obtido após usinagem por retífica ($R_a = 0,2-1,6 \mu\text{m}$).

⁴ A dureza da fase γ' é menor que a dureza da fase ϵ que é menor do que a dureza da fase CrN.

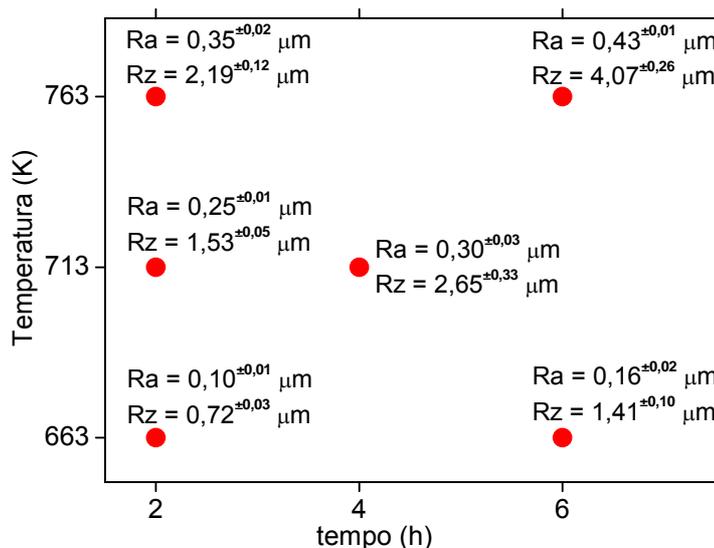


Figura 4.21 – Rugosidade das amostras nitretadas e envelhecidas concomitantemente a plasma.

O aumento da temperatura de tratamento foi acompanhado pelo aumento da frequência de pulsação da fonte de corrente. O aumento destes dois (temperatura e frequência de pulsação da fonte de corrente pulsada) faz com que ocorra o aumento do número de espécimes ativas no plasma, melhorando assim sua reatividade, tais como o aumento no fluxo de bombardeamento da superfície por espécimes ativas. Este aumento no fluxo de bombardeamento é suficiente para aumentar a rugosidade (JEONG *et al.*, 2000, JONG e KIM, 2001).

4.3.5. Resistência à Corrosão

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios de corrosão E_{corr} vs tempo, polarização cíclica e potenciostático das superfícies nitretadas. Também serão apresentadas as taxas de corrosão estimadas a partir dos parâmetros eletroquímicos (derivados da curva de Tafel).

4.3.5.1. E_{corr} vs Tempo

Na Figura 4.22 estão os resultados dos ensaios de potencial de circuito aberto E_{corr} vs tempo. Nesta figura observa-se que a condição S1448 elevou o potencial para valores mais nobres, indicando clara tendência a passivação no meio

eletrolítico estudado.

As condições N663₂ e N663₆ (Figura 4.22) estabilizam em potenciais mais nobres do que as outras condições, no entanto, nestas condições ocorreram grandes variações do potencial durante os ensaios, indicando que existe tendência à formação de um filme, contudo este filme é solúvel no meio eletrolítico utilizado. Nas condições N713₂, N713₄, N763₂ e N763₆, os resultados indicam que ocorre a dissolução do filme com conseqüente redução do potencial.

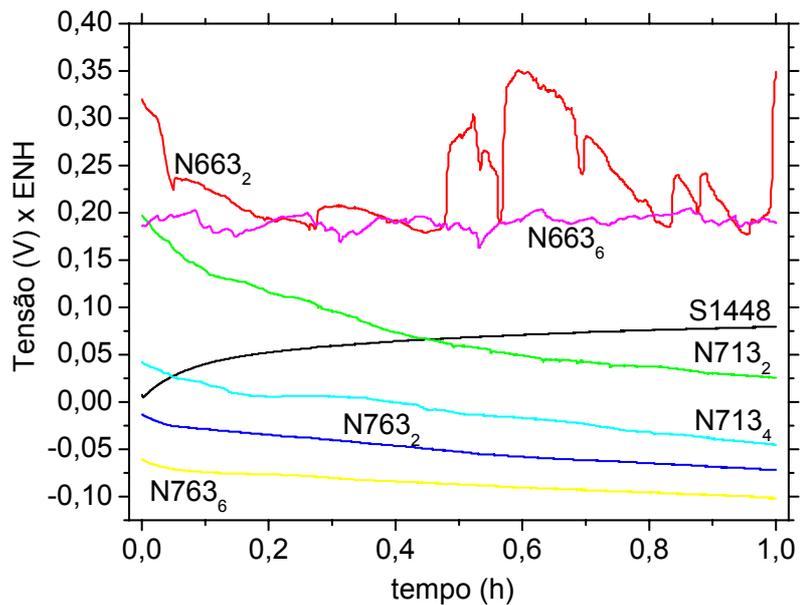


Figura 4.22 – Curva de potencial de circuito aberto (E_{corr} vs tempo) das condições de tratamento estudadas.

Devido a não estabilização do potencial de corrosão de circuito aberto realizados durante 1 h, foram realizados 3 ensaios de E_{corr} vs tempo com duração de 24 horas. Pela Figura 4.23 visualiza-se um ensaio de E_{corr} vs tempo com duração de 24 horas onde, observa-se que durante o tempo de ensaio houve grandes instabilidades entre a tendência a passivação e dissolução e, que o mesmo após 24 horas não ocorreu a estabilização.

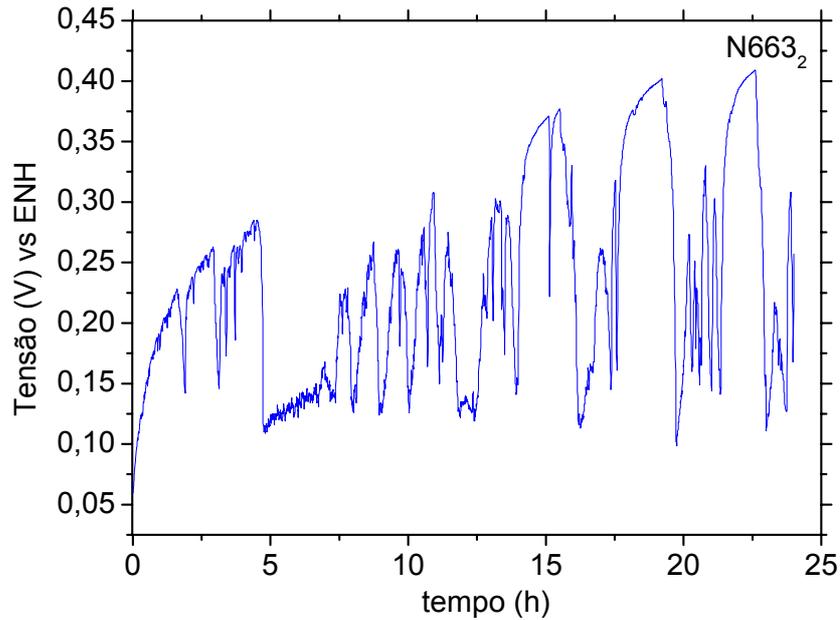


Figura 4.23 – Curva de potencial de circuito aberto (E_{corr} vs t) da condição N663₂, realizado por 24 horas.

4.3.5.2. Polarização Cíclica

Na Figura 4.24 *a* e *b* são apresentados os resultados dos ensaios de polarização cíclica. Na Figura 4.24 *c* estão os resultados dos ensaios de polarização cíclica da condição N713₄ mostrando a repetibilidade do ensaio.

Pelos resultados das Figuras 4.24 *a* e *b*, a análise das curvas indica que, quando o tratamento de nitretação foi realizado a temperatura de 663 K, o potencial de corrosão ($E_{I=0}$) foi maior do que as das outras condições, contudo nesta temperatura de tratamento não existe região de passivação como demonstrado pela condição S1448.

As outras condições (Figura 4.24 *a* e *b*) apresentaram potenciais de corrosão inferiores a do material no estado supersaturado. As condições N763₂ e N763₆ apresentaram os maiores valores de corrente de corrosão. Nota-se pelas curvas dos materiais tratados nas temperaturas de 713 e 763 K que o tipo de corrosão assemelha-se à corrosão generalizada, uma vez que, a corrente de corrosão aumenta proporcionalmente ao potencial (tensão) aplicado.

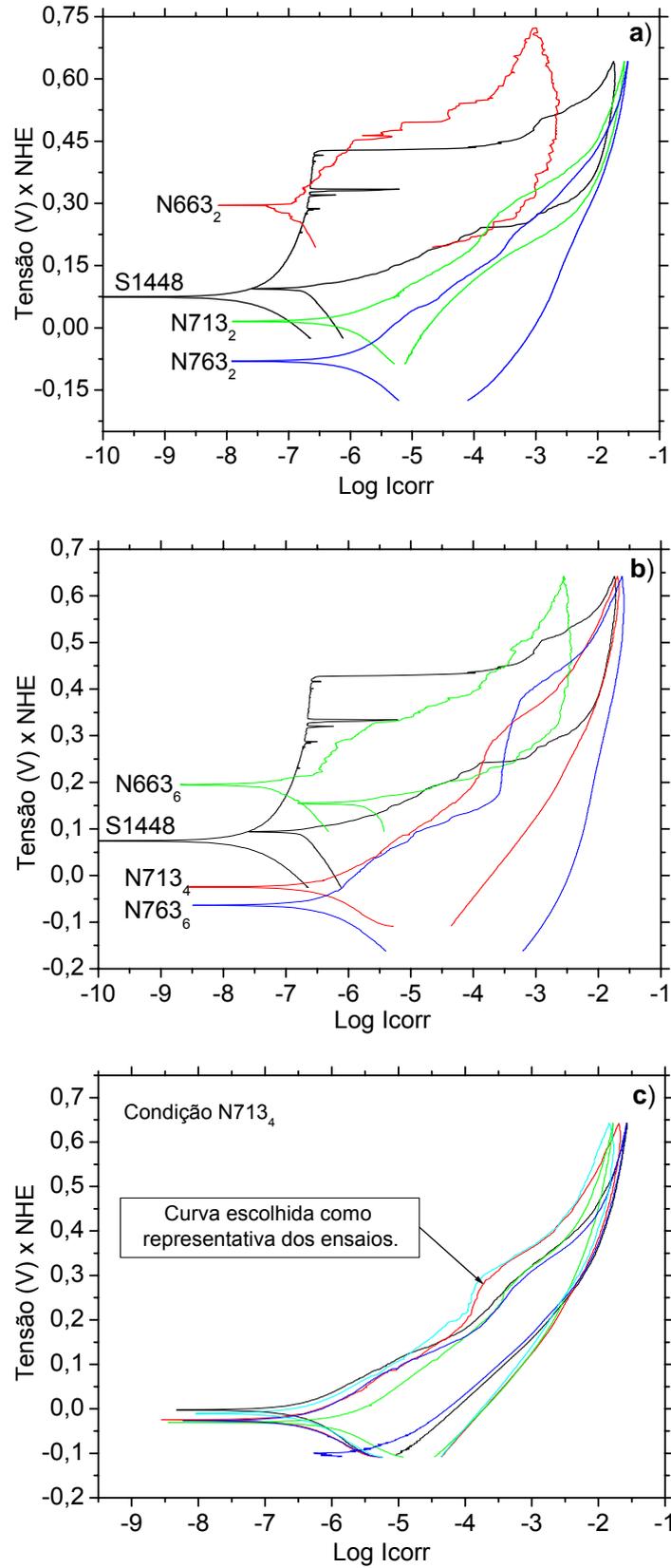


Figura 4.24 – Curvas de Polarização Cíclica: a) Condições S1448, N663₂, N713₂ e N763₂, b) Condições S1448, N713₄, N663₆ e N763₆ e c) Condição N713₄.

As análises de difração mostraram que nos tratamentos realizados nas temperaturas de 713 e 763 K, as linhas de difração referentes à fase CrN aumentaram em intensidade, sendo mais pronunciado para a temperatura de 763 K. Resultados estes que podem explicar o baixo potencial de corrosão observados nestas condições.

Pelos resultados mostrados na Figura 4.24 c pode-se observar a boa repetibilidade obtida nos ensaios de polarização cíclica. A curva vermelha foi escolhida como sendo a mais representativa por apresentar um comportamento intermediário em relação aos demais ensaios para a mesma condição. Esta curva é a apresentada na Figura 4.24 b. O mesmo procedimento foi adotado para a avaliação do comportamento de corrosão das demais condições de nitretação concomitante ao envelhecimento.

Os valores médios de I_{corr} , $E_{(I=0)}$ e taxa de corrosão (TC) são apresentados na Tabela 4.3. Verifica-se por esta tabela que os menores valores de taxa de corrosão foram obtidos para as condições de tratamento a temperatura de 663 K. Teste estatístico mostraram que os valores de taxa de corrosão das condições S1448 e N663₂ são estatisticamente idênticas, isto com confiabilidade de 95%. Já as outras condições são estatisticamente diferentes da condição S1448.

Tabela 4.1 – Propriedades de resistência à corrosão das condições de tratamento estudadas.

Amostras	Propriedades			
	$E_{(I=0)}$ (NHE) (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{np} (mV)	TC (mm/ano)
S1448	$56,4^{\pm 39,7}$	$0,07^{\pm 0,02}$	$357,3^{\pm 51,9}$	$0,80^{\pm 0,27}$
N663 ₂	$316^{\pm 39,3}$	$0,08^{\pm 0,075}$	-	$0,89^{\pm 0,83}$
N713 ₂	$12,3^{\pm 15,9}$	$1,01^{\pm 0,24}$	-	$12,38^{\pm 3,09}$
N763 ₂	$-84,5^{\pm 33,7}$	$1,31^{\pm 0,41}$	-	$14,56^{\pm 4,66}$
N713 ₄	$-15,0^{\pm 15,46}$	$0,72^{\pm 0,32}$	-	$8,00^{\pm 3,59}$
N663 ₆	$155,8^{\pm 21,5}$	$0,12^{\pm 0,04}$	-	$1,38^{\pm 0,46}$
N763 ₆	$-97,36^{\pm 42,9}$	$1,17^{\pm 0,33}$	-	$14,70^{\pm 1,73}$

Pode-se observar também pelos resultados apresentados na Figura 4.24 a e b e na Tabela 4.1 que somente a condição S1448 apresentou potencial de nucleação de pite, o qual corresponde a um rápido aumento na corrente em que pites iniciam a formação. Nenhuma condição estudada apresentou potencial de proteção de pite, o qual corresponde a queda de corrente causada pela repassivação dos pites.

Com o objetivo de se verificar o desempenho da condição N663₂ no potencial de 150 mV acima do potencial de corrosão foram realizados ensaios Potenciostático. Neste ensaio fixa-se o potencial que se deseja estudar e monitora-se a corrente de corrosão. Na Figura 4.25 é apresentado o resultado de um dos ensaios Potenciostático.

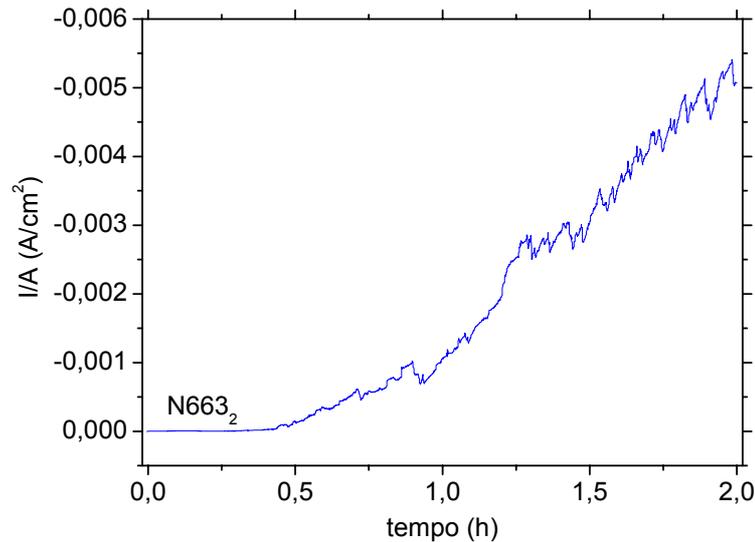


Figura 4.25 – a) Curva do ensaio Potenciostático da condição N663₂.

Pelos resultados apresentados na Figura 4.25 observa-se que a corrente se mantém constante por $0,35^{\pm 0,07}$ h. Após este tempo ocorre o aumento da corrente, indicando a dissolução da camada de compostos. A análise da superfície após o ensaio de corrosão permite verificar a presença de pites (Figura 4.28 – seção 4.3.5.4 – Análise das Superfícies após Ensaio de Corrosão).

4.3.5.3. Influência da Área Real de Análise em Ensaio de Corrosão

Nesta seção são apresentados os cálculos de estimativa das áreas reais das condições de tratamento. Na Figura 4.26 estão os valores obtidos após os tratamentos estudados.

Verifica-se pela Figura 4.26 que a área submetida aos ensaios de corrosão aumentam em função do tempo e da temperatura de tratamento, sendo que a temperatura exerceu maior influência. Resultado esperado uma vez que o aumento da rugosidade foi mais pronunciado com o aumento da temperatura do que com o aumento do tempo de tratamento.

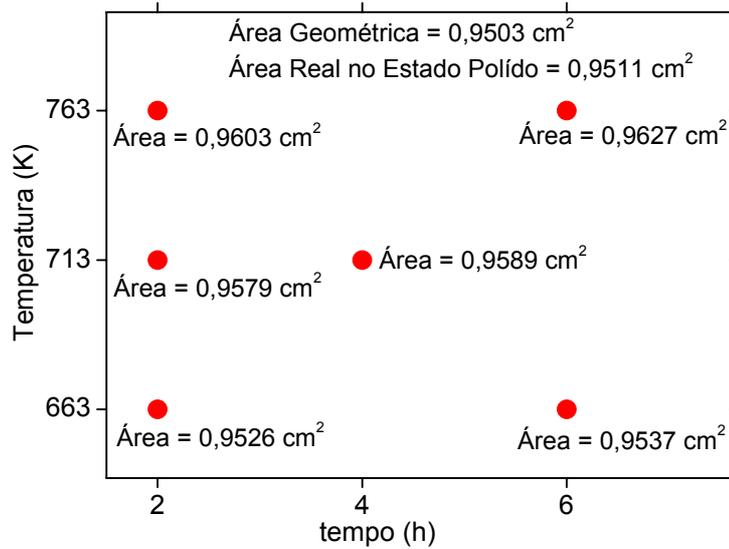


Figura 4.26 – Estimativa da área real de análise para ensaios eletroquímicos de corrosão.

Observa-se também pela Figura 4.26 que a condição N763₆ apresentou a maior variação de área. Na Figura 4.27 são apresentadas às curvas de polarização cíclica da condição N763₆ considerando área geométrica e a área real de análise. Observa-se por esta figura que as curvas praticamente se sobrepõem, conforme esperado visto que a alteração da área é de apenas 1,3%. Este resultado é corroborado pelo efeito produzido na taxa de corrosão onde os valores são estatisticamente idênticos.

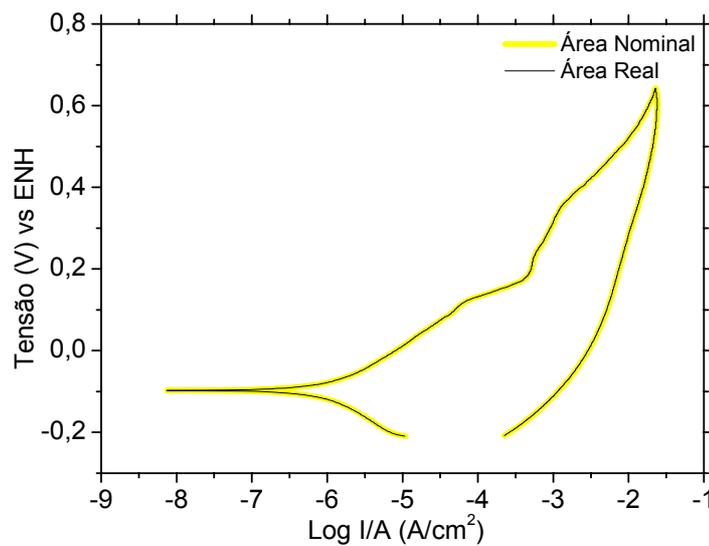


Figura 4.27 – Curvas de polarização cíclica da condição N763₆.

4.3.5.4. Análise das Superfícies após Ensaio de Corrosão

Para a caracterização da forma dos pites foi utilizada a norma ASTM G46 (1994). Na Figura 4.28 é mostrada a superfície da condição N663₂ após o ensaio Potenciostático. Pode-se observar por esta figura a presença de um pite raso e largo e um pite mais estreito.

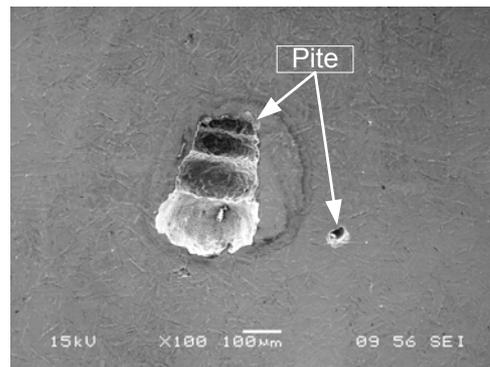


Figura 4.28 – Micrografia obtida por MEV da superfície da condição N663₂ após ensaio Potenciostático.

Na Figura 4.29, 4.30 e 4.31 são mostradas as superfícies e os cortes transversais das condições S1448, N663₂ e N663₆, respectivamente.

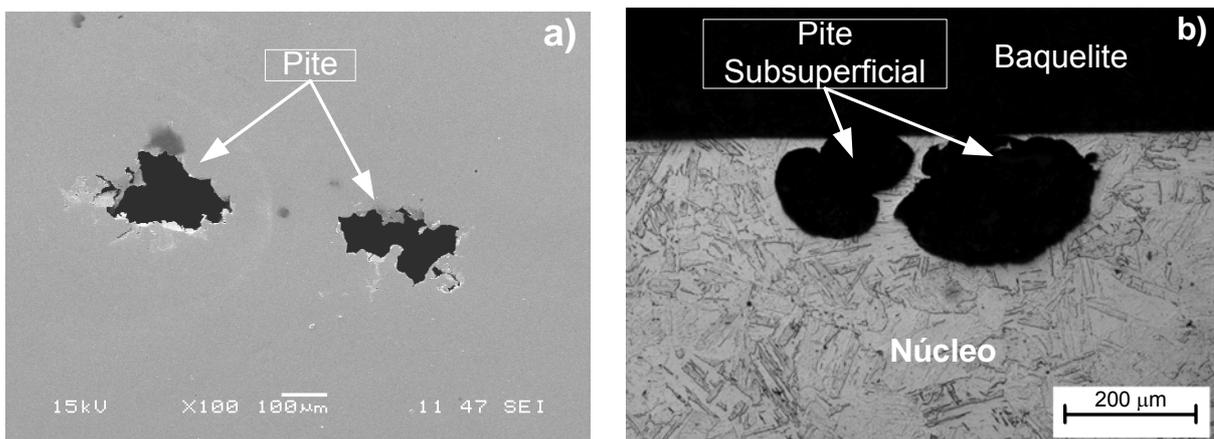


Figura 4.29 – Condição S1448. a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando corte transversal da superfície corroída.

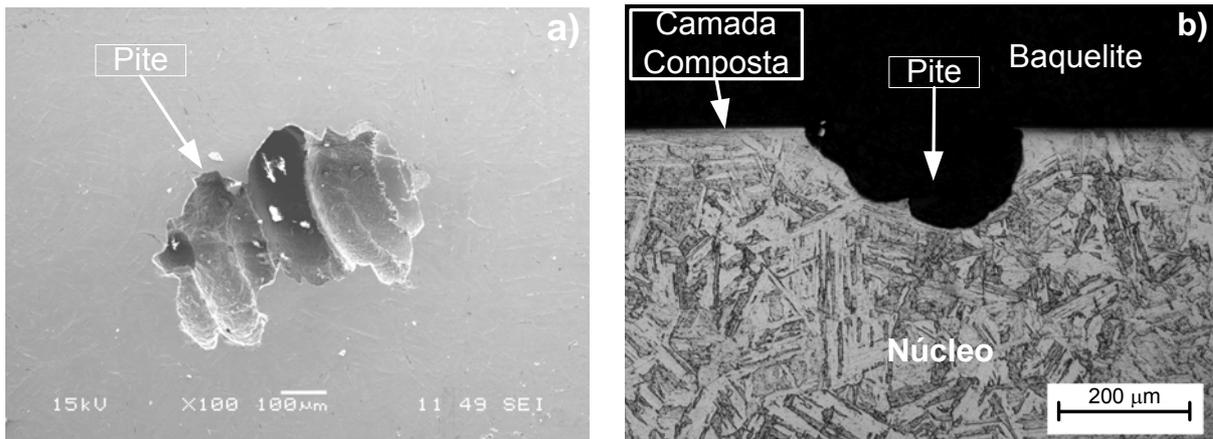


Figura 4.30 – Condição N663₂. a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica e b) Micrografia obtida por MO mostrando corte transversal da superfície corroída.

Observa-se pela Figura 4.29 que a forma dos pites desenvolvidos na condição S1448 após ensaio de polarização cíclica são subsuperficiais. Na Figura 4.30 e 4.31 verifica-se que as amostras submetidas ao tratamento a 663 K apresentam pites largos e profundos. Também foi observada a presença de corrosão sob camada na condição N663₆.

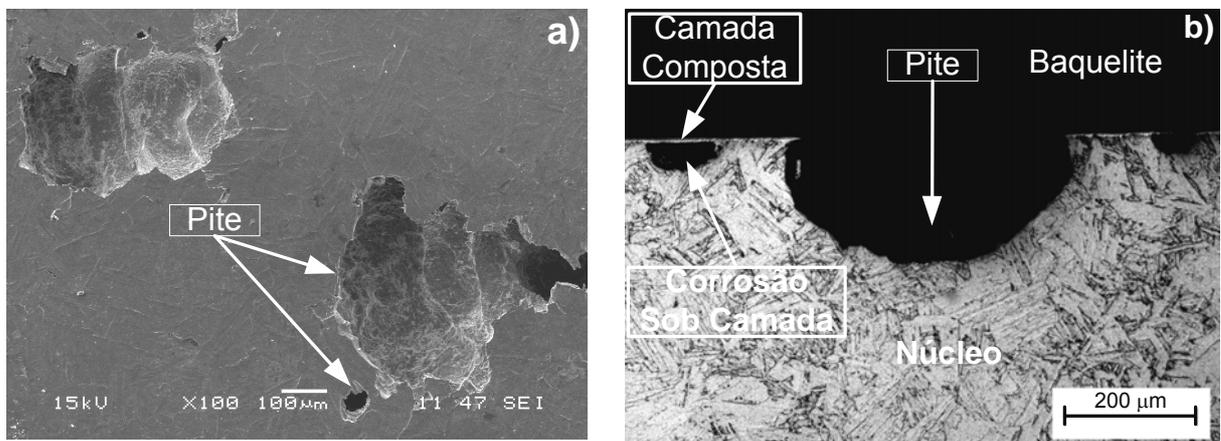


Figura 4.31 – Condição N663₆ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica e b) Micrografia obtida por MO mostrando corte transversal da superfície corroída.

Nas Figuras 4.32, 4.33, 4.34 e 4.35 são apresentadas as superfícies das condições N713₂, N713₄, N763₂ e N763₆, respectivamente. Pode-se observar por estas figuras que a forma dos pites, para os tratamentos realizados na temperatura

de 713 ou 763 K, tende a ser menos profunda e mais larga do que para as condições N663₂, N663₆ e S1448.

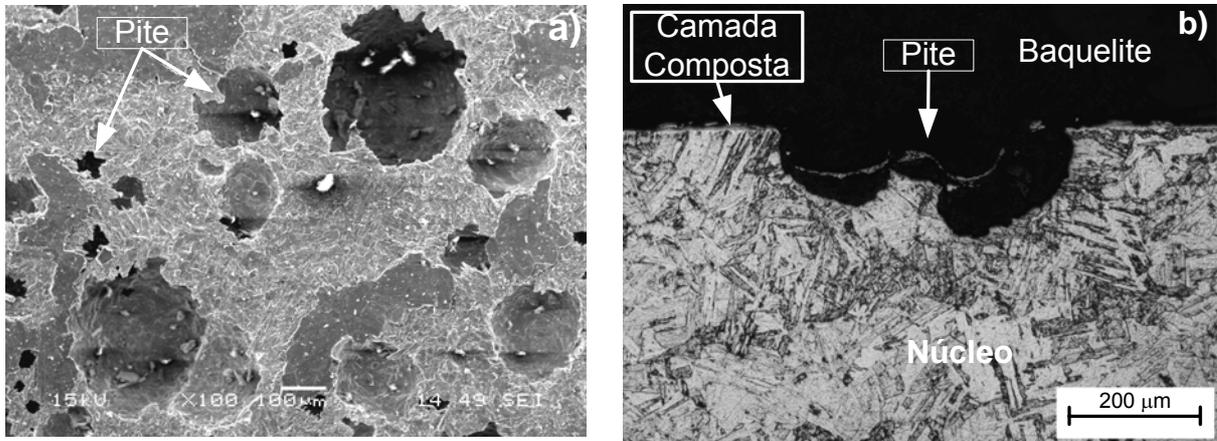


Figura 4.32 – Condição N713₂ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal da superfície corroída.

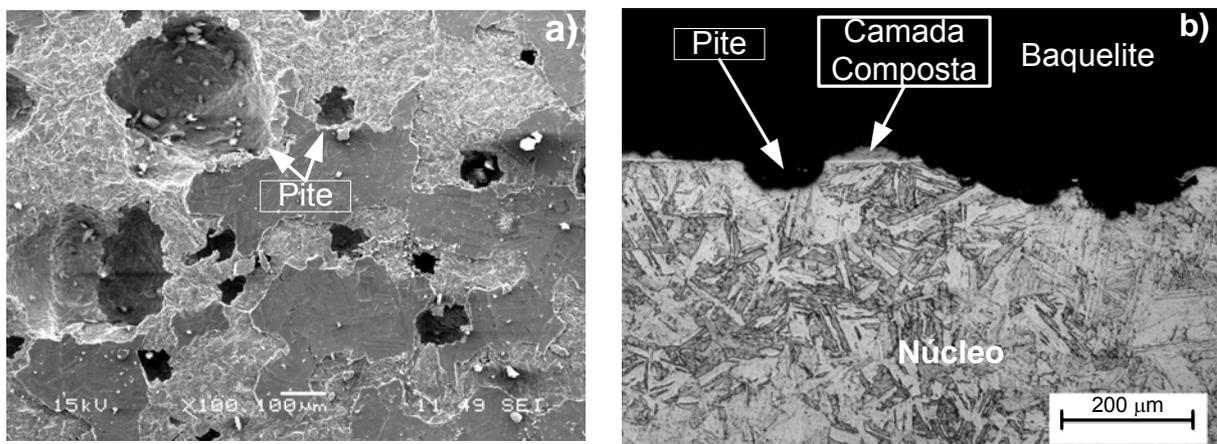


Figura 4.33 – Condição N713₄ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal da superfície corroída.

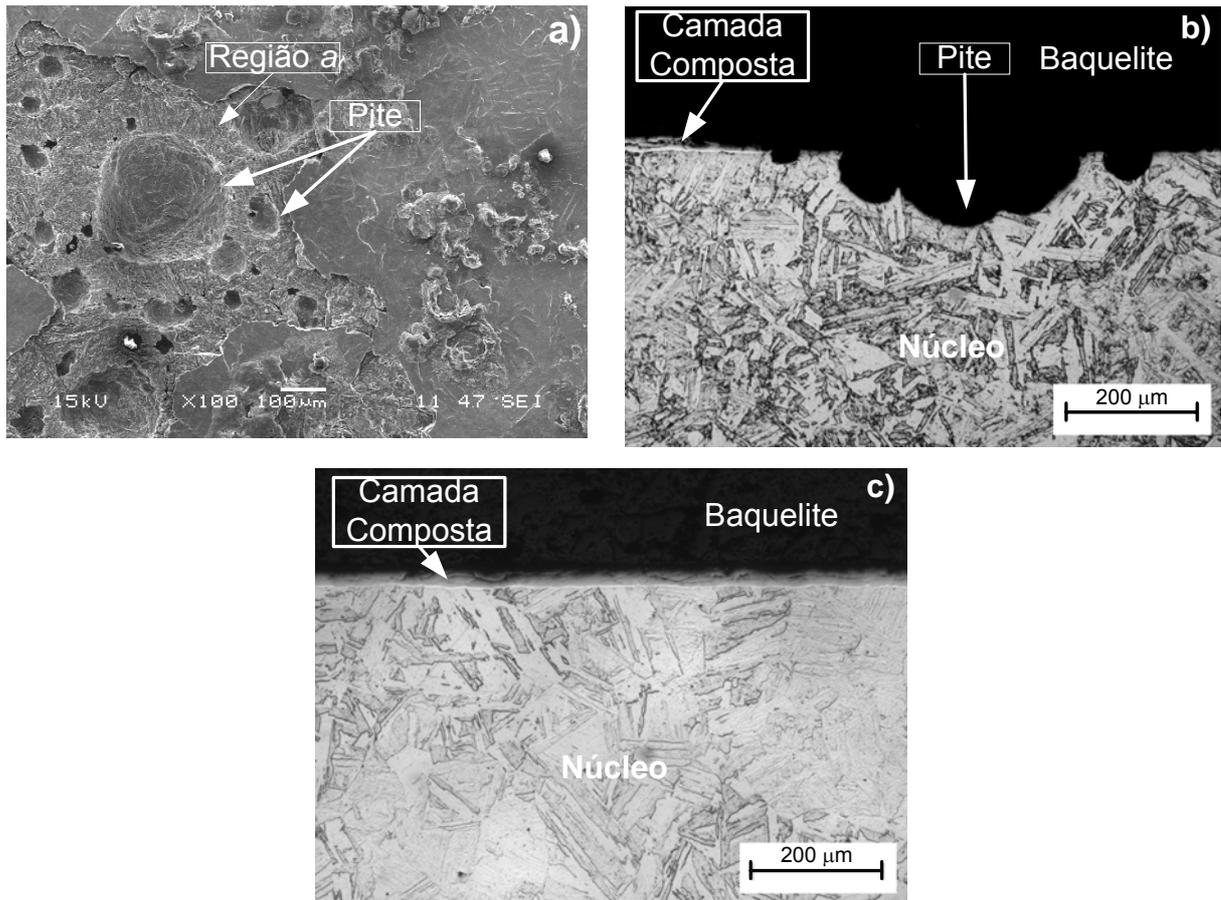


Figura 4.34 – Condição N763₂ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal da superfície corroída e c) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal antes dos ensaios de corrosão.

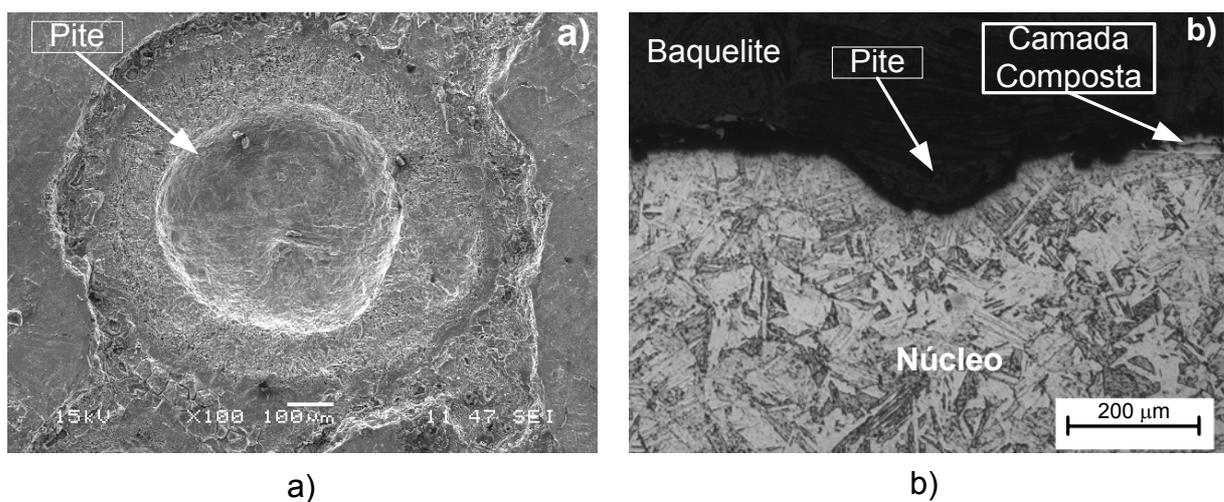


Figura 4.35 – Condição N763₆ a) Micrografia obtida por MEV da superfície após ensaio de polarização cíclica, b) Micrografia obtida por MO mostrando o corte transversal da superfície corroída.

Pelas Figuras 4.34 *b* e *c* observa-se que após os ensaios de corrosão a camada composta praticamente desaparece como resultado da corrosão sofrida por esta. Resultados estes observados nas condições de tratamento utilizando temperatura de 713 ou 763 K.

Análise qualitativa realizada por meio de um Estereoscópio mostra que a densidade de pites é muito maior para as condições realizadas na temperatura de 713 ou 763 K do que para as condições realizadas a temperatura de 663 K. Segundo a norma ASTM G46 (1994), quando a densidade de pites é muito elevada o tipo de corrosão pode ser considerado como generalizado.

A presença de pites indica que alguns pontos da superfície do material se comportaram como ânodo enquanto as demais permaneceram como cátodo (nobre), induzindo-se assim a corrosão localizada. As regiões mais nobres (não corroída) são em maior área para as amostras nitretadas a temperatura de 663 K. Conforme já citado com o aumento da temperatura ocorreu uma maior incidência de pites, ou seja, aumentou-se a área de pites, entretanto, estes se tornaram mais largos.

A formação dos pites nas condições estudadas, provavelmente ocorre devido a defeitos na camada (presença de fases menos nobres ou mais anódicas) ou ao empobrecimento localizado em cromo devido a formação de fases ricas neste elemento.

O aspecto superficial das amostras nitretadas a baixa temperatura (663 K) após os ensaios de corrosão mostram poucos pites estreitos, sendo que em alguns casos a corrosão acontece sob a camada indicando que a camada nesta região é mais nobre do que o substrato (Figura 4.31). Isto também pode estar associado à redução da concentração de oxigênio dentro do pite impedindo a repassivação.

Nas amostras nitretadas a alta temperatura (≥ 713 K) os pites formados são largos (Figura 4.34), bem como verifica-se corrosão da camada até a exposição do substrato (região *a* na Figura 4.34), corroborando assim com a primeira afirmação, ou seja, a camada é mais nobre nas amostras nitretadas a baixa temperatura e menos nobre nas amostras nitretadas a alta temperatura. Acredita-se que as camadas formadas a baixa temperatura sejam mais nobres que o substrato. Isto é apoiado pela posição das curvas de polarização cíclica, onde se verifica que potencial de corrosão ($E_{I=0}$) é maior para estas amostras. Acredita-se assim que as amostras nitretadas a baixa temperatura apresentam poucos defeitos, ou seja,

poucas regiões com fases menos nobres levando assim a corrosão localizada. Como as difrações indicam que nestas temperaturas a fase CrN se apresentam em menores teores em baixas temperaturas acredita se que esta fase seja a responsável pela baixa resistência a corrosão do material tratado. Sendo assim a temperatura de tratamento deve ser reduzida de forma a melhorar a resistência a corrosão deste material.

4.3.5.5. Análise por EDS

Na Figura 4.36 são mostrados os locais de análise por EDS das condições de tratamento estudadas conforme segue. O ponto 1 corresponde à análise no fundo do pite; o ponto 2 corresponde a superfície submetida ao ensaio de corrosão, entretanto, sem corrosão evidente; o ponto 3 corresponde a região onde a corrosão se manifestou de forma generalizada próxima aos pites (estas regiões só aparecem para as temperaturas de 713 ou 763 K); o ponto 4 corresponde a região de análise fora da superfície de ensaio de corrosão.

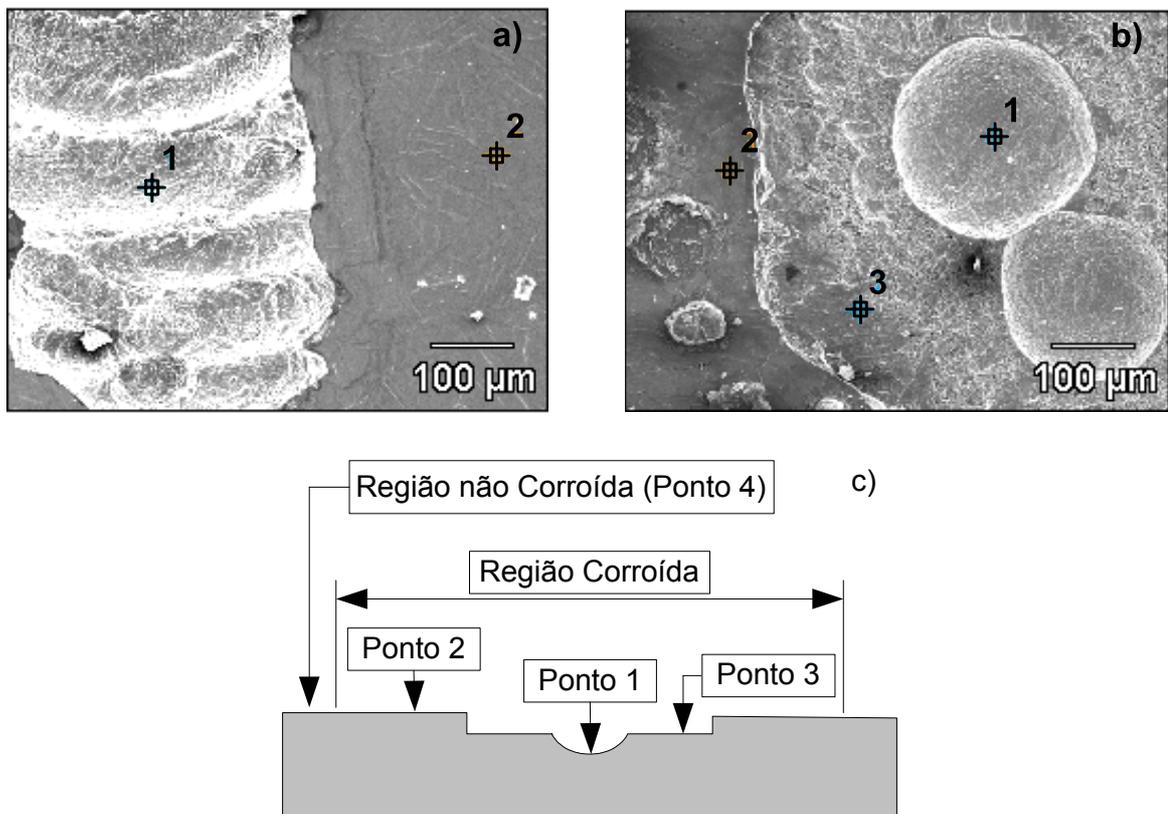


Figura 4.36 – Locais de análise por EDS: a) Condições S1448, N663₂ e N663₆, b) condições N713₂, N713₄, N763₂ e N763₆ e c) representação esquemática.

Na Tabela 4.2 estão os resultados de análise por EDS das condições de tratamento estudadas.

Tabela 4.2 – Concentração de elementos nas condições de tratamento estudadas após ensaios de corrosão, determinadas por análise de EDS.

Condição	Pontos	Elementos		
		N (% peso)	Cr (% peso)	Fe (% peso)
S1448	1	-	18,60 ^{±0,73}	77,70 ^{±1,69}
	2	-	14,25 ^{±0,33}	71,02 ^{±0,83}
	4	-	14,50 ^{±0,36}	72,55 ^{±0,91}
N663 ₂	1	-	14,90 ^{±0,31}	69,98 ^{±0,76}
	2	13,60 ^{±0,73}	12,27 ^{±0,29}	61,28 ^{±0,73}
	4	10,94 ^{±0,66}	13,23 ^{±0,29}	63,43 ^{±0,73}
N663 ₆	1	-	15,45 ^{±0,29}	70,51 ^{±0,72}
	2	12,67 ^{±0,88}	14,11 ^{±0,28}	56,04 ^{±0,66}
	4	11,64 ^{±0,73}	15,21 ^{±0,36}	64,28 ^{±0,85}
N713 ₂	1	-	14,80 ^{±0,28}	71,89 ^{±0,71}
	2	13,76 ^{±0,87}	17,97 ^{±0,27}	39,46 ^{±0,52}
	3	-	34,49 ^{±0,40}	22,54 ^{±0,52}
	4	11,34 ^{±0,85}	12,90 ^{±0,29}	63,88 ^{±0,74}
N713 ₄	1	-	15,43 ^{±0,29}	73,73 ^{±0,73}
	2	12,46 ^{±0,83}	13,68 ^{±0,26}	57,55 ^{±0,61}
	3	12,26 ^{±0,86}	25,01 ^{±0,29}	21,79 ^{±0,41}
	4	8,22 ^{±0,70}	13,58 ^{±0,32}	62,56 ^{±0,78}
N763 ₂	1	-	15,24 ^{±0,32}	73,24 ^{±0,79}
	2	12,96 ^{±0,97}	12,73 ^{±0,28}	58,48 ^{±0,69}
	3	9,13 ^{±1,07}	18,33 ^{±0,30}	44,70 ^{±0,60}
	4	10,50 ^{±0,93}	13,77 ^{±0,32}	63,82 ^{±0,79}
N763 ₆	1	-	14,59 ^{±0,31}	71,25 ^{±0,77}
	2	6,46 ^{±0,71}	13,43 ^{±0,30}	61,37 ^{±0,74}
	3	-	18,93 ^{±0,34}	64,68 ^{±0,75}
	4	9,64 ^{±0,93}	14,10 ^{±0,34}	58,34 ^{±0,80}

Pelos resultados apresentados pela Tabela 4.2 pode-se observar que:

- No ponto 1 (região dentro do pite) não se pode observar a presença de nitrogênio, visto que, a profundidade dos pites é maior que a camada composta;
- O teor de cromo dentro do pite, para as condições de nitretação concomitante ao envelhecimento, é inferior ao apresentado pela condição supersaturada (S1448). Isto deve estar associado à formação de nitretos ricos em cromo, os quais se desprendem durante o ensaio;
- Na região 3 o teor de cromo é superior ao encontrado nas demais regiões submetidas aos ensaios de corrosão, em alguns casos o teor de cromo

encontrado foi de até 34% (N713₂). Pode-se observar também nesta região um decréscimo de ferro;

- Comparando o teor de cromo entre os pontos 4 (região fora do ensaio de corrosão) e 2 (região submetida ao ensaio, entretanto sem corrosão aparente), verifica-se que o teor de cromo em ambos é equivalente. Uma exceção é o ponto 2 da condição N713₂.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizou-se o tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma com o objetivo de determinar o melhor conjunto de parâmetros tempo e temperatura, onde se obtenha a melhor condição de resistência mecânica do núcleo (modificada pelo tratamento de precipitação) e de resistência mecânica e à corrosão da superfície (modificada pelo tratamento termoquímico de nitretação a plasma). As conclusões deste estudo são:

- Pela superfície de resposta da variável dureza do núcleo observa-se que o aumento de dureza do núcleo é favorecido para baixa temperatura e longo tempo de tratamento. Sendo a máxima dureza obtida na condição N663₆.
- Alta temperatura de tratamento (763 K) favorece o processo de superenvelhecimento.
- Na condição N713₄ provavelmente havia iniciado o processo de superenvelhecimento.
- Pelo gráfico de Pareto observa-se que a única variável que apresentou estatisticamente influência na variável de resposta dureza do núcleo foi a temperatura de tratamento, entretanto, esta variável apresenta influência negativa na obtenção de dureza do núcleo.
- O crescimento da camada composta é favorecido pelo aumento do tempo e da temperatura de tratamento. Sendo a máxima espessura obtida para a condição N763₆.
- Pelo gráfico de Pareto pode-se observar que as variáveis tempo e temperatura tiveram influência significativa na formação da camada composta. Pode-se observar também que para se obter camadas espessas deve-se aumentar principalmente a temperatura de tratamento.
- Em todas as condições de tratamento ocorreu um aumento substancial de dureza da superfície devido ao processo de nitretação. Sendo a máxima

dureza obtida para a condição de alta temperatura e longo tempo de tratamento (N763₆).

- Em todas as condições o aumento do tempo de tratamento foi seguido pelo aumento de dureza da camada composta.
- A única condição que apresentou aumento de dureza, se comparado com a dureza do núcleo, abaixo da camada composta foi a condição N663₂.
- Pelos espectros de difração de raios-X pode-se concluir que para todas as condições de tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma ocorreu a formação das fases γ' , ϵ , CrN. A fase CrN é favorecida pelo aumento da temperatura.
- As superfícies nitretadas tiveram aumento de rugosidade com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento. O efeito da temperatura é mais pronunciado.
- A condição supersaturada (S1448) apresentou tendência a passivação durante o ensaio E_{corr} vs t . As condições nitretadas N663₂ e N663₆ apresentaram potenciais mais nobres do que a condição supersaturada. Entretanto os filmes formados não eram estáveis, provocando grandes alterações no potencial durante os ensaios. Nas condições N713₂, N713₄, N763₂ e N763₆ ocorreram a dissolução do filme passivo com conseqüente redução do potencial.
- Pelos ensaios de polarização cíclica é possível concluir que as condições N663₂ e N663₆ apresentam valores de potencial de corrosão mais nobres do que o da condição S1448, entretanto, nestas condições não existe região passiva.
- Ensaios Potenciostático realizados a 150 mV acima do potencial de corrosão (E_{corr}), mostraram que ocorre a formação de pites na condição N663₂.
- As condições N713₂, N713₄, N763₂ e N763₆ apresentaram valores de potencial de corrosão ($E_{I=0}$) menos nobres do que o da condição S1448. Entretanto, nestas condições a corrosão tende a ser generalizada.
- A utilização da área real de análise não influenciou nos resultados de resistência à corrosão.

- Somente a condição S1448 apresentou potencial de nucleação de pites.
- A amostra supersaturada (S1448) apresentou pites subsuperficiais. As condições nitretadas na temperatura de 663 K apresentaram pites largos e profundos. A condição N663₆ apresentou corrosão sob camada, indicando que a camada composta é mais nobre que a matriz. Os pites formados nas condições realizadas na temperatura de 713 ou 763 K tendem a ser largos e rasos.
- Na condição N663₆ obteve-se a máxima dureza do núcleo, a espessura de camada composta foi 11,59 μm e o potencial de corrosão (E_{corr} e $E_{I=0}$) foi maior do que o apresentado pela condição supersaturada (S1448). Com isto, pode-se concluir que nesta condição obteve-se a melhor resposta do tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o tratamento de nitretação a plasma e, posteriormente realizar o tratamento térmico de supersaturação obtendo assim uma matriz martensítica rica em nitrogênio. Com o nitrogênio em solução sólida será possível melhorar as propriedades mecânicas superficiais pelo efeito endurecedor do nitrogênio e também a resistência à corrosão localizada pelo efeito neutralizador do nitrogênio em corrosão. Após este tratamento de supersaturação, otimizar as propriedades do núcleo pela realização do tratamento térmico de precipitação a baixa temperatura, evitando assim que ocorra a precipitação de nitretos de cromo.
- Realizar o tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma a baixa temperatura (<663 K) com o intuito de inibir a formação de nitretos de cromo, melhorando assim a resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. **Apostila do curso de Corrosão de Metais não Ferrosos**, São Paulo, 200 p, 2001.

ABRACO. Disponível em <http://www.abraco.org.br>. Acesso em: 05 de dezembro 2006.

ALVES JR., C. **Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**, Ed. UFRN, Natal, 2001.

AMERICAN SOCIETY OF METALS. Heat Treating. In: **Metals Handbook**, vol. 3, p. 1741, 1992.

AMERICAN SOCIETY OF METALS. Alloy Phase Diagrams. In: **Metals Handbook**, vol. 4, p. 2173, 1991.

AMERICAN SOCIETY OF METALS. Engineering Surface. In: **Metals Handbook**, vol. 5, p. 2535, 1994.

AMERICAN SOCIETY OF METALS. Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys. In: **Metals Handbook**, vol. 1, p. 2521, 1990.

AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. In: **ASME B46.1-1995 - Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)**, New York, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais Metálicos: Determinação da Dureza Vickers. In: **NBR 6672**, 1981.

ASTM G46. **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**, 1994.

ATAÍDE, A. R. P., JUNIOR, C. A., HALEK, V., LEITE, J. P. Effects During Plasma Nitriding of Shapes Materials of Different Sizes. **Surface & Coatings Technology**, p. 52–58, 2003.

BABA, H., KODAMA, T., KATADA, Y. Role of Nitrogen on the Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Science**, p. 2393-2407, 2002.

BAJGUIRANI, H.R.H. The Effect of Ageing Upon the Microstructure and Mechanical Properties of Type 15-5 PH Stainless Steel. **Materials Science & Engineering**, p. 142-159, 2002.

BAJGUIRANI, H.R.H., SERVANT, C., LYON, O. Asaxs study of the Cooper Enriched Precipitation in the 15-5 PH Alloy . **NanoStructure Materials**, p. 833-850, 1994.

BAJGUIRANI, H.R.H., JENKINS, M.L. High-Resolution Electron Microscopy Analysis of the Structure Copper Precipitates in a Martensitic Stainless Steel of Type PH 15-5. **Philosophical Magazine Letters**, p. 155-162, 1996.

BALDWIN, M. J., KUMAR, J. M., PRIEST, M. P., FEWELL, M. P., PRINCE, K. E., SHORT, K. T. Plasma-Nitrided AISI 316 Stainless Steel Examined by Scanning Electron Microscopy and Secondary Ion Mass Espectrometry. **Thin Solid Films**, p. 108-112, 1999.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, T.S., BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Editora Guanabara, 2 ed., São Paulo, 2002.

BLAWERT, C., MORDIKE, B.L., COLLINS, G.A., SHORT, K.T., TENDYS, J. Influence of Process Parameters on the Nitriding of Steels by Plasma Immersion Ion Implantation. **Surface & Coatings Technology**, p. 240–247, 1998.

BOGAERTS, A., NEYTS, E., GIJBELS, R., MULLEN, J.V.D. Gas Discharge and Others Applications. **Spectrochimica Acta part B**, p. 609-658, 2002.

BORGES, P. C. **Resistência à Corrosão de Aços Sinterizados e Sintetizados Tratados por Plasma**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

CALLISTER, W.D. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 5 ed., 2002.

- CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. Ed. John Wiley & Sons, New York – EUA, 1980.
- CHYOU, S. D., SHIH, H.C. Structure and Electrochemical Properties of Plasma-nitrided Low Alloy Steel. **Material Science and Engineering**, p. 109-117, 1990.
- COHEN, A., BOAS, M., ROSEN, A. The Influence of Ion Nitriding Parameters on the Hardness Layer of 15-5 PH Stainless Steel. **Metallurgical and Protective Coatings**, p. 53-58, 1985.
- DIETER, G.E. **Metalurgia Mecânica**. Ed. Guanabara Dois, ed. 2, Rio de Janeiro, 1981.
- DUTRA, A.C., NUNES, L.P. **Proteção Catódica – Técnica de Combate a Corrosão**. Editora JR editora técnica ltda, ed. 1, 1987.
- EDENHOFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding. **Heat Treatment of Metals**, p. 23-28, 1974.1.
- EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques – Application note CORR-4**. New Jersey: Princeton, 1987.
- FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. Ed. McGraw-Hill, 2nd ed., p 379, 1986.
- FRANSEN, R.B., CHRISTIANSEN, T., SOMERS, M.A.J. Simultaneous Surface Engineering and Bulk Hardening of Precipitation Hardening Stainless Steel. **Surface and Coatings Technology**, article in press, 2005.
- FRIDMAN, A., KENNEDY, L.A. **Plasma Physics and Engineering**. Ed. Taylor & Francis, New York, 2004.
- GENTIL, V. **Corrosão**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., ed. 4, Rio de Janeiro, 2003.
- HSIAO, C.N., CHIOU, C.S., YANG, J.R. Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel. **Materials Chemistry and Physics**, p. 134-142, 2002.

HABIBI, H.R. Atomic Structure of the Cu Precipitates in Two Stages Hardening en Maraging Steel. **Materials Letters**, p. 1824-1827, 2005.

JEONG, B.Y., KIM, M.H. Effects of Pulse Frequency and Temperature on the Nitride Layer and Surface Characteristics of Plasma Nitrided Stainless Steel. **Surface and Coatings Technology**, p. 249-254, 2001.

JEONG, G.H., HWANG, M.S., JONG, B.Y., KIM, M.H., LEE, C. Effects of the Duty Factor on the Surface Characteristics of the Plasma Nitrided and Diamond-Like Carbon Coated High-Speed Steels. **Surface and Coatings Technology**, p. 222-227, 2000.

KIM, Y. M., KIM, J. U., HAN, J. G. Investigation on the Pulsed DC Plasma Nitriding with Optical Emission Spectroscopy. **Surface & Coatings Technology**, p. 227–232, 2002.

KUMAR, S., BALDWIN, M.J., FEWELL, M.P., HAYDON, S.C., SHORT, K.T., COLLINS, G.A., TENDYS, J. The Effects of Hydrogen on the Growth of the Nitrided Layer in R.F.- Plasma-Nitrided Austenitic Stainless Steel AISI 316. **Surface and Coating Technology**, p. 29-35, 2000.

LARISCH, B., BRUSKY, U., SPIES, H. J. Plasma Nitriding of Stainless Steel at Low Temperature. **Surface & Coatings Technology**, p. 205 – 211, 1999.

LI, C.X., BELL, T. Corrosion Properties of Active Screen Plasma Nitrided 316 Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Science**, p. 1527-1547, 2004.

LIANG, W. Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding. **Applied Surface Science**, p. 308-314, 2003.

LIANG, W., BIN, X., ZHIWEI, Y., YAQIN, S. The Wear and Corrosion Properties of Stainless Steel Nitrided by Low Pressure Plasma-Arc Source Ion Nitriding at Low Temperatures. **Surface & Coatings Technology**, p. 304 – 308, 2000.

LIMA, J.A., ALVER JR., C., SANTOS, C.A. Estudo do Gradiente Térmico no Processo de Nitretação a Plasma. **Revista Matéria**, p. 273 – 283, 2005.

LIN, J. F., CHEN, K. W., WEI, C. C., AI, C. F. The Effects of Differing Nitrogen Implantation Conditions on Penetration Depth, Mechanical Properties, and Tribological Behavior of Plasma-Nitrited AISI 304 Stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, p. 28–38, 2005.

MALISKA, A.M. **Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados. 1995.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

MARINHO, R. R., PIANA, L. A., STROHAECKER, T. R. Aplicação de nitretação a plasma em aço inoxidável 17-4 PH. **COTEQ – 6ª Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos**, Salvador – Bahia, 2002.

MENTHE, E., BULAK, A., OLFE, J., ZIMMERMANN., A., RIE, K.T. Improvement of the Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel After Plasma Nitriding. **Surface & Coatings Technology**, p. 259–263, 2000.

METIN, E., INAL, O.T. Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding. **Journal of Materials Science**, p. 2783-2788, 1987.

MEYERS, M.A., CHAWLA, K.K. **Princípios de Metalurgia Mecânica.** Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1982.

MORENO, A., LEITE, M. V., BINDER, C., BORGES, P.C. Efeito da Nitretação a Plasma no Endurecimento por Precipitação no Aço 15-5 PH. **2º Cobef**, Uberlândia – MG, 2003.

OLIVEIRA, S. D. **Tratamento Duplo de Envelhecimento e Nitretação por Plasma Pulsado em um Aço Ferramenta Endurecível por Precipitação. 1999.** Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas.** Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 1993.

PETTERSSON, R. F. A. J. Electrochemical Investigation of the Influence of Nitrogen Alloying on Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Science**, p. 1639-1664, 1999.

PORTER, D.A., EASTERLING, K.E. **Phase Transformations en Metals and Alloys**. Ed. Press. Ltd, Grã Bretanha, 1981.

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. Ed. Guanabara Dois, ed. 2, Rio de Janeiro, 1982.

SUN, Y., BELL, T. A Numerical Model of Plasma Nitriding of Low Alloys Steels. **Materials Science and Engineering**, p. 33-47, 1997.

TIAN, X. B., ZENG, Z. M., ZHANG, T., TANG, B. Y., CHU, P. K. Medium-Temperature Plasma Immersion-Ion Implantation of Austenitic Stainless Steel. **Thin Solid Films**, p. 150–154, 2000.

TICIANELLI, E.A., GONZALES, E.R. **Eletroquímica – Princípios e Aplicações**. Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, 1988.

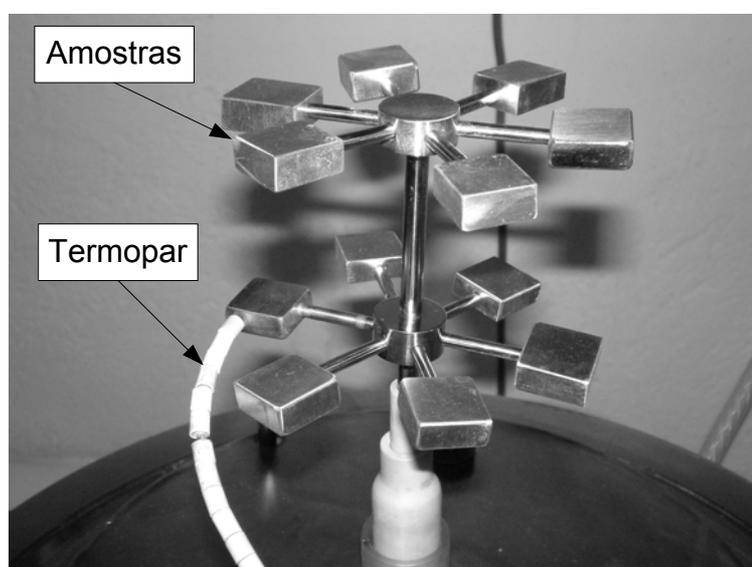
WANG, L., JI, S., SUN, J. Effect of Nitriding Time on the Nitrided Layer of AISI 304 Austenitic Stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, p. 2067 – 200, 2006.

ZHU, X.M., LEI, M.K. Pitting Corrosion Resistance of High Nitrogen f.c.c. Phase in Plasma Source Ion Nitrided Austenitic Stainless Steel. **Surface and Coating Technology**, p. 400-403, 2000.

ZAGONL, L.F., FIGUEROSA, C.A., DROPPA JR., R., ALVAREZ. F. Influence of the Process Temperature on the Steel Microstructure and Hardening in Pulsed Plasma Nitriding, **Surface and Coating Technology**, Article in Press, 2006.

APÊNDICE A – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DOS TRATAMENTOS CONCOMITANTES DE NITRETAÇÃO E ENVELHECIMENTO A PLASMA

Com as amostras devidamente preparadas (Seção 3.1.5) estas foram posicionadas no reator de plasma conforme mostrado na figura abaixo. Foram utilizadas doze amostras para cada condição de tratamento, sendo uma amostra a de referência para monitoramento da temperatura.



Posicionamento das amostras dentro do reator de plasma.

Com as amostras devidamente posicionadas dentro do reator, foram realizadas algumas etapas de limpeza:

1. Limpeza com fluxo de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 e N_2 e $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ de Ar , durante cinco minutos. O escopo desta limpeza era a retirada de oxigênio de dentro da camera de nitretação.
2. Na sequência, a bomba de vácuo foi desligada e a câmara de nitretação permaneceu com fluxo de H_2 até a pressão de 13332 Pa . Ao se chegar a 13332 Pa novamente era feito vácuo. Esta etapa foi repetida duas vezes, sendo o mesmo

procedimento realizado com o Ar. Etapa que também objetivou a limpeza da camera de nitretação.

3. Após a limpeza com H₂ e Ar, a abertura de plasma ocorreu com fluxo de 50 cm³/min de H₂, a uma pressão de 133,3 Pa e diferença de potencial de 400 V. O reator permaneceu com esta configuração de descarga por 10 min sendo a temperatura alcançada nesta etapa de 323 K.

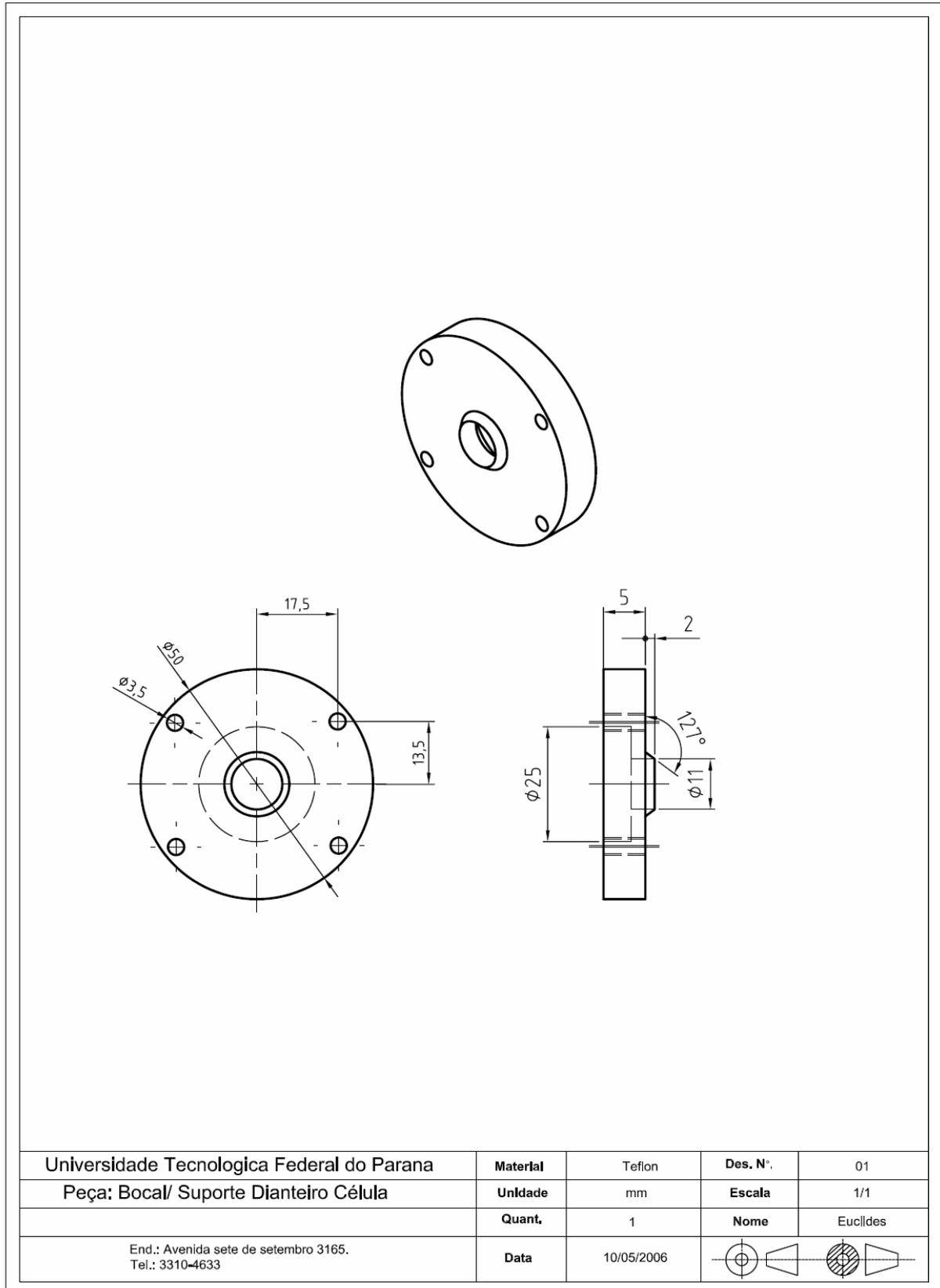
4. O fluxo de H₂ aumentava para 100 cm³/min e a pressão para 200 Pa, continuando assim até a temperatura de 423 K. Após a amostra estar a 423 K, iniciava-se a contagem do tempo de limpeza da superfície das amostras por *sputtering*, o qual tinha tempo de duração de 30 min.

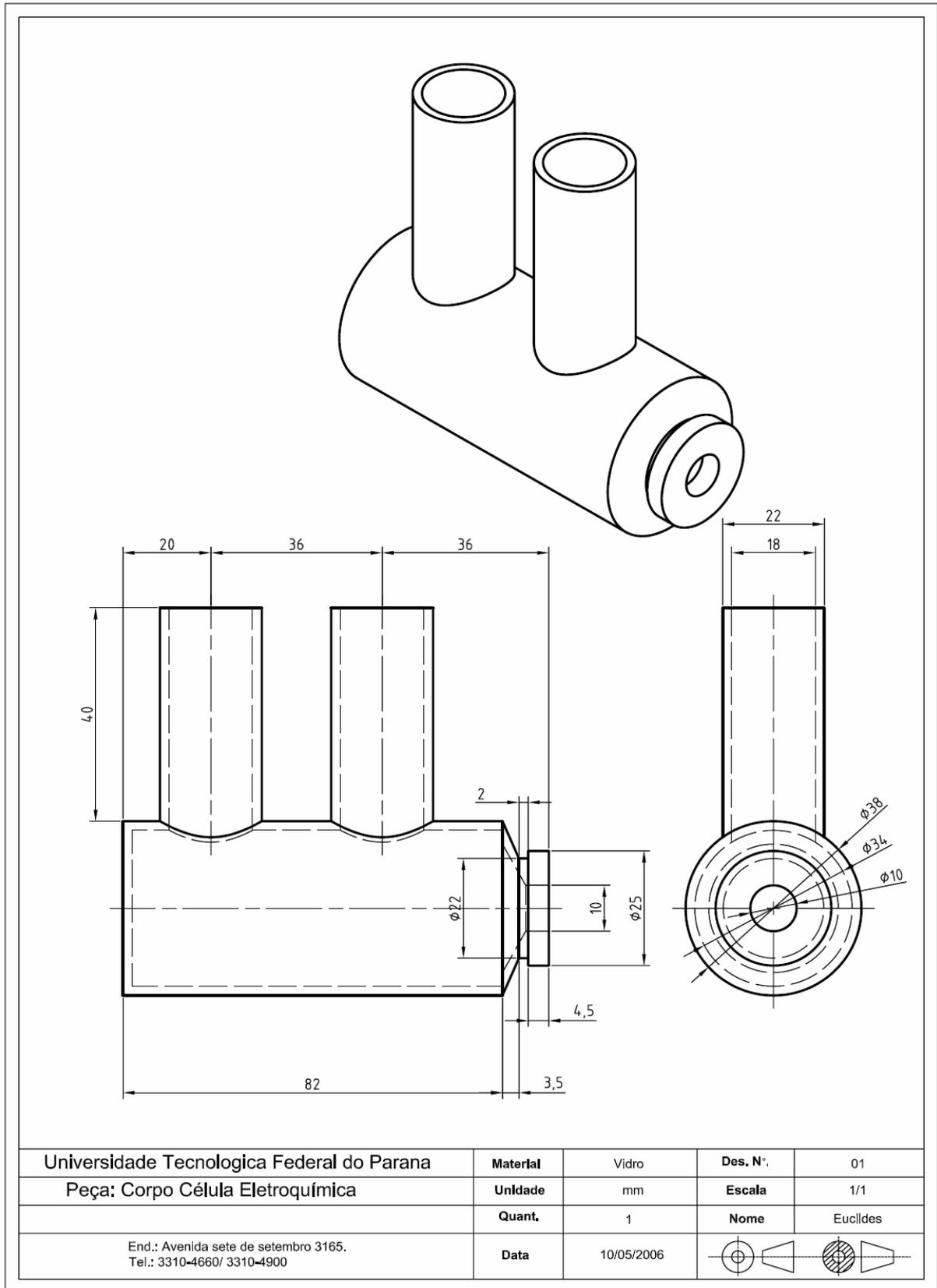
5. Após a limpeza por *sputtering*, a pressão dentro da camera de nitretação aumentava para 400 Pa e o fluxo de gás era de 40 cm³/min de H₂ e 50 cm³/min de Ar. Dependendo a temperatura de tratamento o tempo de aquecimento variou de 10 a 15 min.

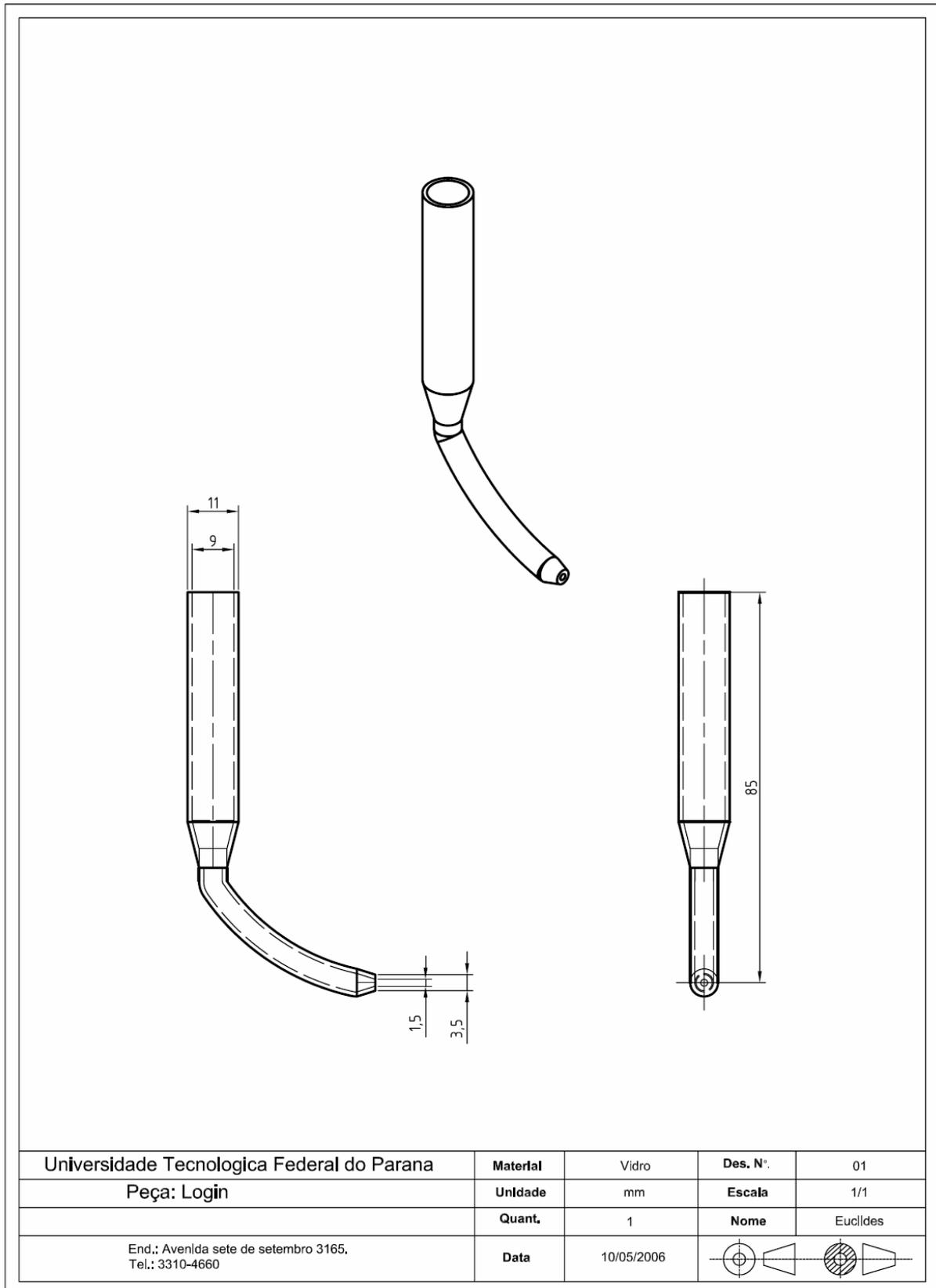
6. Com as amostras na temperatura de nitretação, os processos ocorriam com fluxo de gás de 200 cm³/min, sendo 80% N₂ e 20% H₂, tensão de 400 V, pressão de 400 Pa.

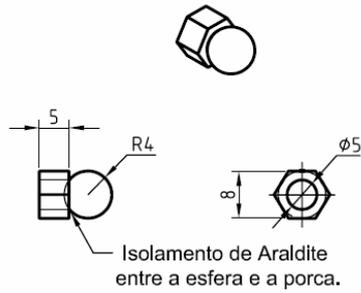
7. A etapa de resfriamento foi realizada com fluxo de gás (Ar, H₂ e N₂), com fluxo de 1100 cm³/min.

APÊNDICE B – DESENHOS DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

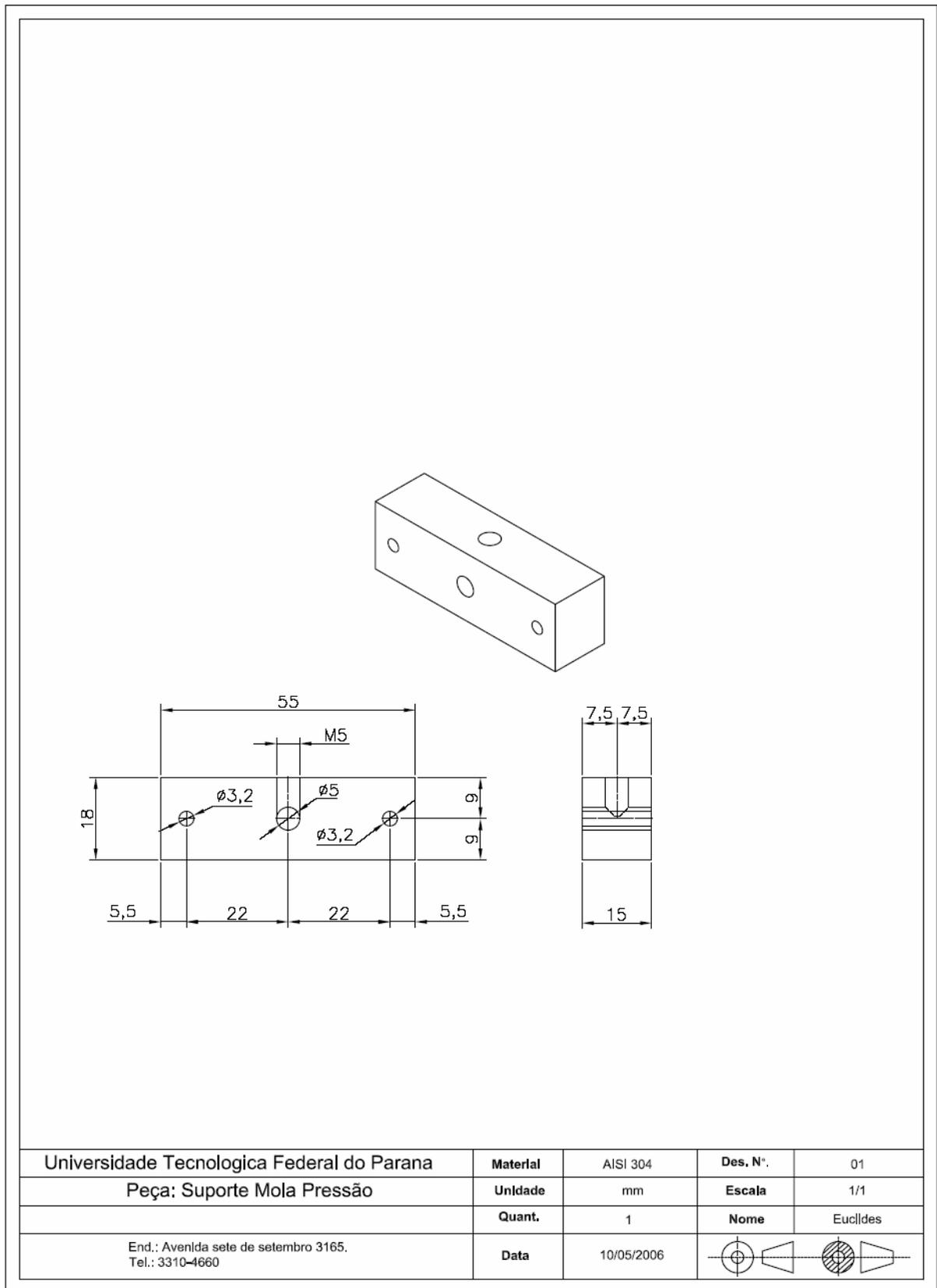


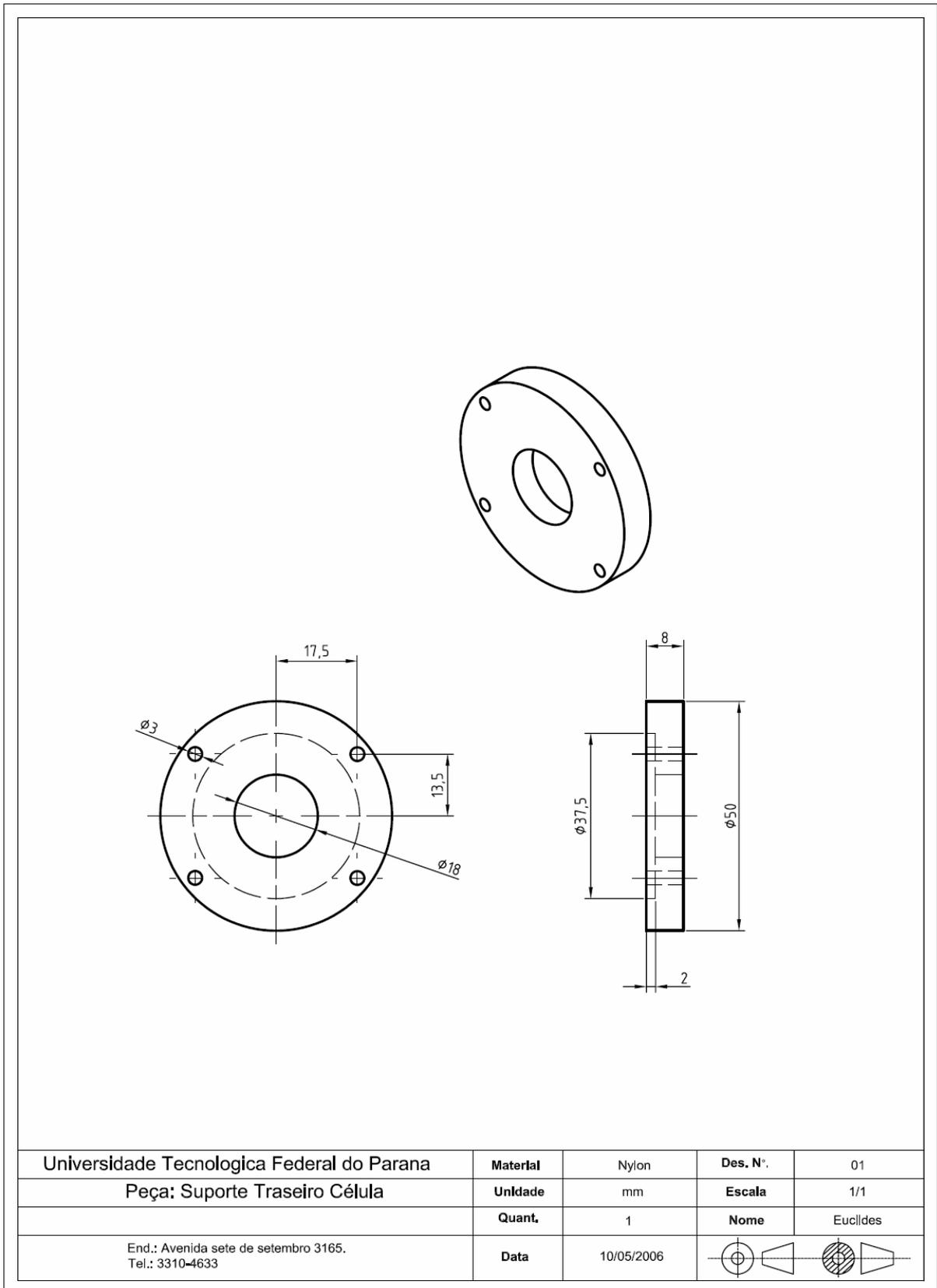









Universidade Tecnológica Federal do Parana	Material	AISI 304	Des. N°.	01
Peça: Ponteira Célula	Unidade	mm	Escala	1/1
	Quant.	1	Nome	Euclides
End.: Avenida sete de setembro 3165. Tel.: 3310-4660	Data	10/05/2006		
























Universidade Tecnológica Federal do Parana	Material	AISI 1020	Des. N°.	01
Peça: Porca Borboleta	Unidade	mm	Escala	1/1
	Quant.	1	Nome	Euclides
End.: Avenida sete de setembro 3165. Tel.: 3310-4660	Data	10/05/2006		



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)