AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Estudo da influência da deformação plastica na cinética de nitretação em aços inoxidaveis AISI 304 e 316.

Silvio André de Lima Pereira

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

São Paulo
2012

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLASTICA NA CINÉTICA DE NITRETAÇÃO EM AÇOS INOXIDAVEIS AISI 304 e 316.

SILVIO ANDRÉ DE LIMA PEREIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

SÃO PAULO
2012

Dedico esta dissertação aos meus pais

Amarino José Pereira e Ivandete de Lima Pereira,

que sempre estiveram presentes

em minhas realizações.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela sua dedicação e valiosa orientação.

Ao Prof. Dr. Jan Vatavuk, pela fundamental ajuda, orientação e incentivo.

Aos meus pais, esposa e filho, eu agradeço o estímulo e o suporte durante a realização deste trabalho.

Aos amigos, com quem pude compartilhar as dificuldades tão comuns neste tipo de trabalho, agradeço a força e principalmente o apoio.

À empresa MAHLE Metal Leve S/A que me permitiu explorar o trabalho cedendo laboratórios do seu centro de pesquisas.

Ao programa de pós-graduação do IPEN e aos seus professores com quem tive a oportunidade de ampliar meus conhecimentos.

Ao Msc João Carmo Vendramim que cedeu seu tempo e instalações de sua empresa Isoflama para a realização da nitretação iônica.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima e Msc Rene Oliveira que sempre foram muitos solícitos durante avaliação de difração de raios x no laboratório do CCTM.

Aos demais colegas e amigos que direta ou indiretamente ajudaram a tornar possível este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

EFEITO DO ENCRUAMENTO NO PROCESSO DE NITRETAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENITICOS AISI 304 E 316.

Silvio André de Lima Pereira

RESUMO

Foi estudado o comportamento da nitretação de aços inoxidáveis austeniticos AISI 304 e 316 através de comparação entre diferentes graus de deformações anteriores aos processos de nitretações gasosa, plasma e líquida. A microestrutura, espessura, microdureza e microcomposição química foram avaliadas por técnicas de microscopia óptica, microdureza, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios x. Por meio destas técnicas observou-se que deformações plásticas prévias não influenciaram diretamente na espessura da camada nitretada. Uma maior profundidade de difusão pode ser observada nos aços AISI 304. Além disso, duas camadas distintas podem ser identificadas como resultado dos tratamentos, uma formada por uma matriz de austenita expandida pelos átomos de nitrogênio e outra abaixo com menor espessura expandida por átomos de carbono.

EFFECT OF COLD WORKING ON NITRIDING PROCESS OF AISI 304 AND 316 AUSTENITIC STAINLESS STEEL

Silvio André de Lima Pereira

ABSTRACT

The nitriding behavior of AISI 304 and 316 austenitic stainless steel was studied by different cold work degree before nitriding processes. The microstructure, thickness, microhardness and chemical micro-composition were evaluated through optical microscopy, microhardness, scanner electronic microscopy and x ray diffraction techniques. Through them, it was observed that previous plastic deformations do not have influence on layer thickness. However, a nitrided layer thicker can be noticed in the AISI 304 steel. In addition, two different layers can be identified as resulted of the nitriding, composited for austenitic matrix expanded by nitrogen atoms and another thinner imediatelly below expanded by Carbon atoms.

SUMÁRIO

			Página
1.	***INTRODUÇÃO***		***1***
2.	***OBJETIVO***		***3***
3.	***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***		***4***
	3.1.	*Aços Inoxidáveis Austeniticos*	*4*
		3.1.1. Classificação dos Aços Inoxidáveis	*4*
		3.1.2. Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis	*8*
		3.1.3. Propriedades e Aplicações dos Aços Inoxidáveis Austeniticos	*13*
	3.2.	*Nitretação.*	*14*
		3.2.1. Nitretação em Banhos de Sais	*18*
		3.2.2. Nitretação por Plasma	*20*
		3.2.3. Nitretação Gasosa	*23*
		3.2.4. A Nitretação dos Aços Inoxidáveis Austeniticos	*25*
	3.3.	*Encruamento*	*27*
4.	***MATERIAIS E METODOS***		***30***
	4.1.	*Materiais*	*30*
	4.2.	*Deformação dos Corpos de Prova*	*30*
	4.3.	*Nitretações*	*32*
	4.4.	*Microscopia Óptica*	*32*
		4.4.1. Preparação Metalografica	*32*
		4.4.2. Caracterização Metalográfico	*33*
	4.5.	*Microscopia Eletrônica de Varredura*	*34*
		4.5.1. Preparação de Amostra	*34*
		4.5.2. Caracterização da Microestrutura	*35*
		4.5.3. Microanálise por WDS	*36*
	4.6.	*Microdureza Vickers*	*38*
	4.7.	*Difração de Raios X*	*38*

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 39

5.1. Deformação dos Corpos de Prova 39

5.2. Avaliação de Dureza 42

5.3. Caracterização por Microscopia Óptica 44

5.4. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura 48

5.4. Caracterização por Difração de Raios X 50

6. CONCLUSÃO 52

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Nitretação gasosa em um aço AISI 316 visto por microscopia óptica atacado com reagente Nital 3%. 2

Figura 2: Projeções liquidus e solidus para o sistema ternário Fe-Cr-Ni (ASM Vol.3, 1992).....6

Figura 3: Seção pseudo-binária do sistema Fe-Cr-Ni a 70% de ferro ASM Vol.6, 1993). 7

Figura 4: Composição, propriedades e relação das ligas de inoxidáveis austeniticos (PADILHA, 1994). 8

Figura 5: Diagrama de equilíbrio ferro-cromo (ASM Vol.3, 1992). 9

Figura 6: Diagrama de equilíbrio ferro-niquel (ASM Vol. 3, 1992). 10

Figura 7: Diagrama de Schaeffler (ASM Metals Handbook, 1993). 11

Figura 8: Diagrama TTT ilustrando as fases que podem ocorrer em aços inoxidáveis.(ASM Vol. 6, 1993). 12

Figura 9: Diagrama de equilíbrio Fe-N (ASM Vol. 3; 2003). 16

Figura 10: Secção isotérmica do diagrama ternário Fe-N-C a 565°C (ASM Vol. 3; 2003). 18

Figura 11: Descargas elétricas que ocorrem durante o processo, em função da aplicação de diferenças de potencias em determinadas densidades de correntes (ASM Vol. 4, 1991). 21

Figura 12: Descarga brilhante (Glow Discharge). 22

Figura 13: Pipeta de dissociação utilizada no processo de nitretação gasosa (ASM Vol. 4, 1991). 24

Figura 14: Amostra do metal antes e depois do encruamento bem como o aumento significativo da dureza. 27

Figura 15: Maquina universal de tração MTS, durante procedimento de ensaio, à esquerda uma visão geral e a direita um detalhe do extensometro acoplado na amostra. 31

Figuras 16: Corpos de prova ensaiados (a) AISI 304 e (b) AISI 316. 31

Figura 17: Esquema da divisão de amostras de cada corpo de prova. 32

Figura 18: (a) Cortador metalográfico (“Cut-off”), Buehler ISOMET 2000 e (b) Embutidora metalográfica, Struers LaboPress-3. 33

Figura 19: (a) Amostras embutidas em baquelite e preparadas por metalografia.(b) Da direita para esquerda, lixadeira/politriz Phoenix Beta e politrizes para acabamento Minimete, todas da marca Buehler. 33

Figura 20: Microscópio Óptico Leica com capturador de imagem A4iDocu. 34

Figura 21: MEV, Philips Quanta 600. 35

Figura 22: Curva de calibração do carbono. 37

Figura 23: Gráficos a, b, c e d mostrando as curvas de tensão por deformação da amostra AISI 304 (10%, 20%, 30% e 40% respectivamente). 40

Figura 24: Gráficos a, b, c e d mostrando as curvas de tensão por deformação da amostra AISI 316 (10%, 20%, 30% e 40% respectivamente). 41

Figura 25: Resultados de dureza das amostras como deformada. 42

Figura 28: Curvas de dureza dos aços 316 e 304 após nitretação iônica. 43

Figura 29: Referência para medição de espessura das camadas. 44

Figura 30: AISI 304 (a) nitretação liquida; (b) nitretação gasosa; (c) nitretação a plasma; ataque químico de Marble. 45

Figura 31: AISI 316 (a) nitretação liquida; (b) nitretação gasosa; (c) nitretação a plasma; ataque químico de Marble. 46

Figura 32: Resultados de dureza para as amostras de aço AISI 304, antes e após processos de nitretações. 47

Figura 33: Resultados de dureza para as amostras de aço AISI 316, antes e após processos de nitretações. 47

Figura 34: Porcentagem em peso de nitrogênio e de carbono em relação à profundidade da camada do aço AISI 304. 48

Figura 35: Porcentagem em peso de nitrogênio e de carbono em relação à profundidade da camada do aço AISI 316. 48

Figura 36: AISI 304 deformado 20% com nitretação gasosa. 49

Figura 37: Difração de raios-x do aço AISI 304 10% deformado sem e com nitretação plasma. 50

Figura 38: Difração de raios-x do aço AISI 316 10% deformado sem e com nitretação plasma. 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela1. Composição química dos aços estudados. 30

Tabela 2: Parâmetros do MEV para imagem. 35

Tabela 3: Parâmetros do MEV para análise do N. 36

Tabela 4: Intensidade do carbono nos padrões. 37

Tabela 5: Espessura (µm) das camadas. 44

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados em equipamentos para processos químicos nas indústrias farmacêutica, alimentícia, têxtil, petróleo, celulose entre outras, onde esses componentes ficam expostos a condições ambientais adversas e baixas temperaturas. Esses aços também são muito empregados em próteses ortopédicas devido a sua biocompatibilidade (DAVIS, 1994).

Os aços inoxidáveis austeniticos particularmente, apesar de possuírem elevada resistência à corrosão, possuem baixa dureza e um fraco comportamento tribológico. Essas características impedem a sua aplicação em situações que exijam resistência ao desgaste. Dessa maneira estudam-se várias alternativas com objetivo de alterar as propriedades superficiais, sem comprometer, no entanto, as demais propriedades, como a resistência à corrosão.

Uma alternativa que vem sendo estudada para obter tal propriedade é o processo termoquímico conhecido como nitretação, que basicamente pode ser processado por três métodos bastante conhecidos, são eles: nitretação gasosa, em banho de sais e a plasma. O processo de nitretação independente do método do seu processo aumenta a dureza superficial destes aços, o que promove maiores resistências ao desgaste (CASTELETTI, 2008).

Basicamente o processo de nitretação consiste principalmente na introdução do elemento químico nitrogênio na superfície dos metais, com particular atenção às ligas ferrosas. A introdução de elementos de liga ao sistema binário Fe-C causa modificações nas características de transformações de fase como, por exemplo: expansão / contração do campo de estabilidade da austenita e da ferrita, aumento / diminuição da temperatura MS/MF, deslocamento das curvas de transformação sob-resfriamento contínuo, formação de novas fases / intermetálicos, etc (BAIN, 1966).

De uma maneira geral a camada nitretada quando vista por microscopia óptica, consiste de uma região cerâmica, conhecida como camada branca (branca porque o reativo químico de análise metalográfica não a ataca, por se tratar de nitretos), seguida da região de difusão, onde podem ocorrer precipitações de nitretos na matriz ferrosa, onde seu teor de nitrogênio cai até a composição química do núcleo. A figura 1 mostra estas regiões nitretadas para um aço inoxidável AISI 316.

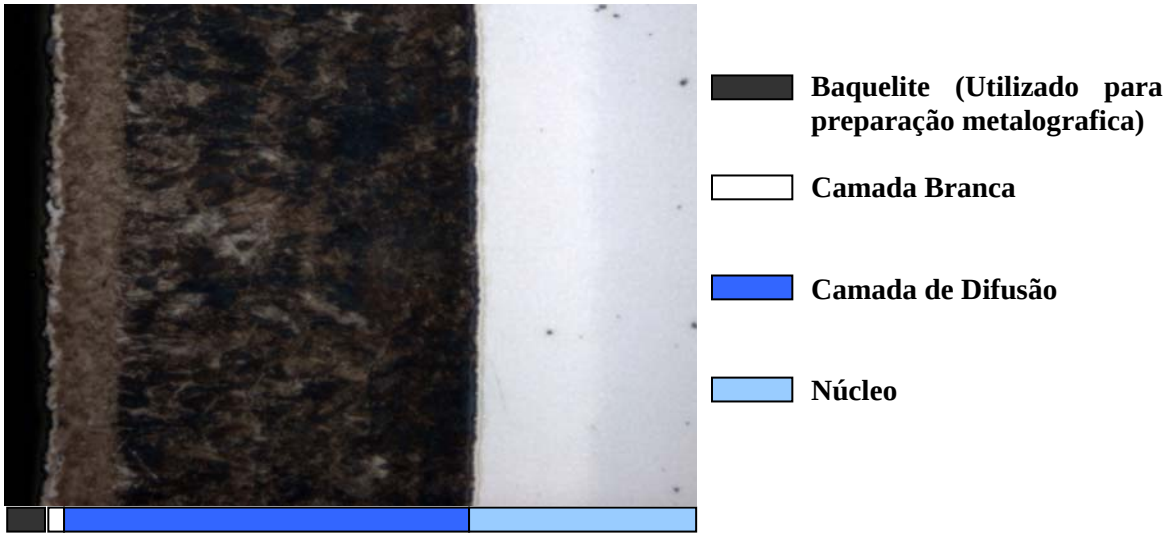


Figura 1: Nitretação gasosa em um aço AISI 316 visto por microscopia óptica atacado com reagente Nital 3%.

Tem sido mostrado que aços austeniticos quando nitretados a baixas temperaturas podem conter átomos de nitrogênio difundidos em uma solução sólida, evitando a formação de nitretos de cromo ou ferro. Contudo, a natureza para tal fase ainda gera certa discussão e tem sido estudada intensivamente.

Porém, pouco estudo tem sido realizado para avaliar o grau de difusividade do N nestes aços. O encruamento dos aços influencia diretamente na sua densidade de discordância, o qual pode influenciar na cinética de difusão durante formação da camada nitretada dos aços inoxidáveis, porém não se vê estudos sendo realizados sobre o assunto. Este trabalho deverá abordar um estudo na cinética do processo de nitretação aplicada aos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 quando submetido a diferentes condições de deformação plástica a frio.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral identificar mudanças microestruturais e de propriedades mecânicas em aços inoxidáveis austeniticos nitretados submetidos a processos de nitretação, mais especificamente estudar as alterações de espessura, propriedades mecânicas, composição química e mudanças microestruturais de camadas nitretadas de aços inoxidáveis austeniticos quando deformados plasticamente a frio previamente aos processos de nitretaçoes liquida, gasosa e iônica.

3. Revisão Bibliográfica

Para uma melhor interpretação dos resultados do presente trabalho, a revisão bibliográfica dos tópicos a seguir se fez necessária:

3.1. Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas com matriz ferrosa que contenham no mínimo 11% em peso de cromo. A combinação ferro e cromo quando em contato com oxigênio forma na superfície do aço uma camada passiva. Essa é uma camada de óxido muito fina e aderente que evita a degradação dos aços por processos corrosivos ou oxidação ativa. O teor de carbono presente nessas ligas varia entre 0,015% e 1,20% em peso de acordo com a aplicação do material. Outros elementos de liga como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre, selênio e manganês, também podem ser adicionados ao aço para induzir a formação de certas microestruturas e garantir propriedades adequadas a solicitações mecânicas, temperaturas e meios agressivos específicos.

Os aços inoxidáveis oferecem uma boa resistência à corrosão, biocompatibilidade, resistência em altas ou baixas temperaturas, boa ductilidade, além de uma boa aparência. São essas características que propiciam a ampla utilização dos aços inoxidáveis em diversas áreas, como: equipamentos para indústrias de celulose, petróleo, alimentos, química, criogenias, decorativas, entre muitas outras.

3.1.1. Classificação dos Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são classificados em cinco famílias, quatro delas baseia-se no tipo de microestrutura (ferrítica, martensítica, austenítica e duplex (ferrítico + austenítico)). A quinta família classifica o aço inoxidável pelo tipo de tratamento térmico utilizado, sendo endurecimento por precipitação ou envelhecimento.

Aços inoxidáveis austeníticos representam o grupo mais amplo entre os aços inoxidáveis e são produzidos em maiores tonelagens que qualquer outro grupo. Eles possuem boa resistência à corrosão na maioria dos ambientes e resistência mecânica equivalente à dos aços médio carbono, aproximadamente 210 MPa de limite

de escoamento a temperatura ambiente. As propriedades de impacto a baixas temperaturas são boas para essas ligas, habilitando-as em aplicações criogênicas. A temperatura de trabalho pode ser de até 760ºC ou ainda maior, entretanto a resistência mecânica e a oxidação são limitadas para referidas altas temperaturas. Aços inoxidáveis austeníticos podem ter a resistência mecânica significantemente aumentada por trabalho a frio. Eles são freqüentemente utilizados em aplicações em que se requer boa resistência à corrosão a temperatura elevada ou atmosfera (tipo de atmosfera ácida ou salina, por exemplo). São consideradas soldáveis, se precauções adequadas forem seguidas.

Elementos que promovem a formação da austenita, sendo níquel o mais notável, são adicionados a estes aços em altas quantidades (geralmente mais que 8% em massa). Outros elementos promovedores da austenita são carbono (C), nitrogênio (N) e cobre (Cu). Carbono e nitrogênio são fortes promovedores da austenita. O carbono é adicionado para melhorar a resistência mecânica, principalmente a resistência à fluência em altas temperaturas. Nitrogênio é adicionado em algumas ligas para aumentar a resistência mecânica, algumas vezes mais que duplicando o seu valor, principalmente para aplicações em temperatura ambiente e criogênica.

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma estrutura cúbica de face centrada. Essa estrutura é obtida através da adição de elementos de liga gamogênicos como níquel, manganês e nitrogênio. Esses aços são basicamente não magnéticos, no estado recozido e são endurecidos por deformação a frio. Possuem, normalmente, excelentes propriedades criogênicas e boa resistência a altas temperaturas.

Os aços inoxidáveis austeníticos geralmente têm boa ductilidade e tenacidade e exibe significante deformação plástica quando submetido a carregamento de tração. Eles são mais caros que as grades martensítica e ferrítica (baixo a médio cromo), em virtude da maior quantidade de elementos de liga que estas. Apesar de seu custo, eles oferecem vantagens de engenharia, particularmente com respeito à conformabilidade e soldabilidade, que freqüentemente reduzem todo o custo comparado com os outros grupos de aços inoxidáveis (CASTELETTI, 2008).

Embora exista uma grande variedade de aços inoxidáveis austeníticos, as ligas da série 300 são as mais antigas e as mais comumente usadas. A maioria destas ligas é baseada no sistema 18Cr-10Ni, com elementos de liga adicionais para proporcionar propriedades únicas ou melhoradas.

A composição química dos aços inoxidáveis austeniticos está distribuída entre elementos que promovem a formação de determinadas fases. O cromo é o elemento que possibilita a formação de ferrita, porém molibdênio, titânio, alumínio,

tungstênio e vanádio também promovem a formação da ferrita. O principal elemento austenitizante é o níquel, porém o carbono, nitrogênio e o cobre promovem a transformação da ferrita em austenita quando submetidos a elevadas temperaturas. O manganês estabiliza a austenita e não permite que a martensita se forme em baixas temperaturas. Além disso, o manganês também promove a solubilidade do nitrogênio, tornando possível a obtenção de uma família de aços inoxidáveis austeniticos com baixo níquel e com teor alto de manganês e nitrogênio (DAVIS, 1994).

O aço inoxidável austenítico possui um sistema ternário Fe-Cr-Ni, no qual suas projeções liquidus e solidus (Figura 2) podem ser utilizados para descrever o comportamento de solidificação de ligas baseadas neste sistema.

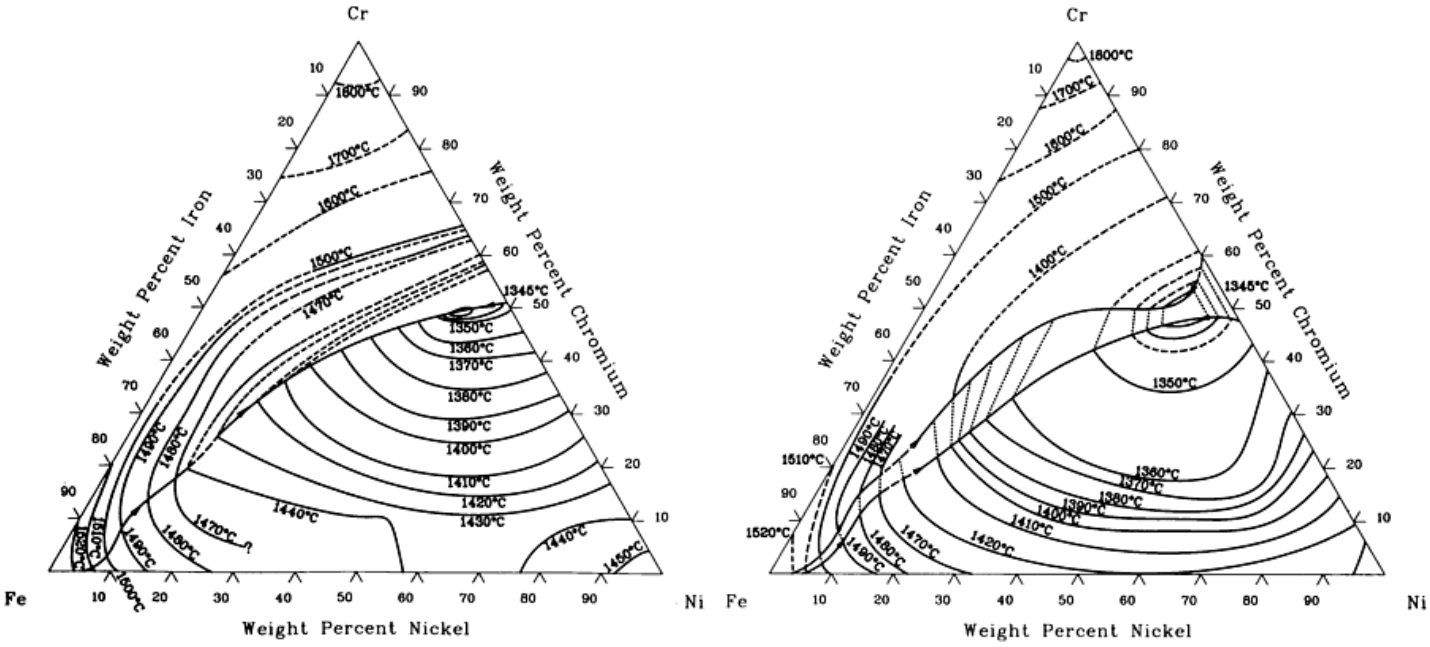


Figura 2: Projeções liquidus e solidus para o sistema ternário Fe-Cr-Ni (ASM Vol.3, 1992).

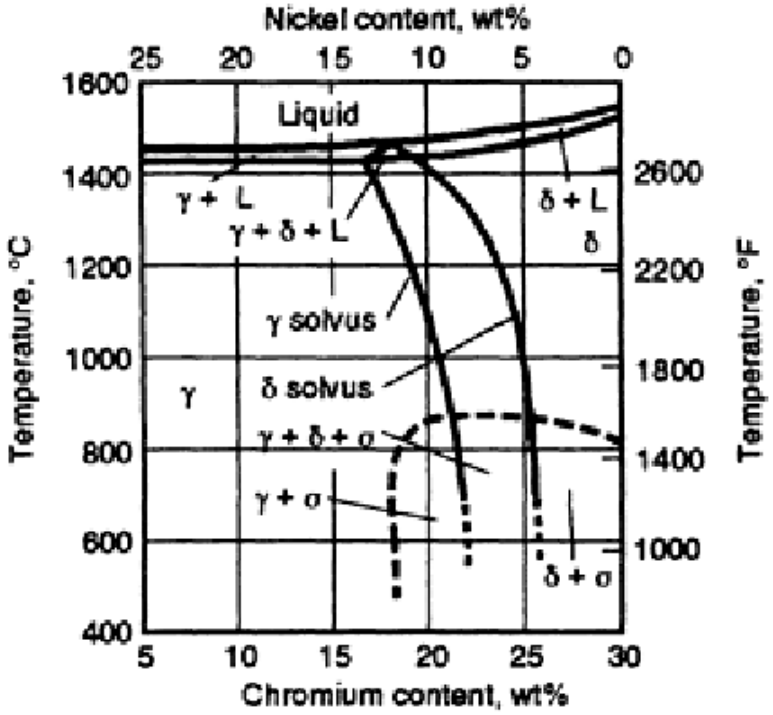


Figura 3: Seção pseudo-binária do sistema Fe-Cr-Ni a 70% de ferro ASM Vol.6, 1993).

Tomando uma seção constante de ferro (Fe) através do diagrama de fase ternário, da linha liquidus até a temperatura ambiente, pode ser gerado um diagrama “pseudo-binário” de fases Fe-Cr-Ni. O comportamento de transformação dos aços inoxidáveis austeníticos podem ser descritos por este diagrama pseudo-binário a 70% de ferro (Figura 3). A primeira solidificação do aço inoxidável austenítico pode ocorrer como austenita ou ferrita (CASTELETTI, 2008).

Por causa da inclinação da linha solvus da ferrita e da austenita, a maior parte ou toda a ferrita se transforma em austenita sob-resfriamento em condição de equilíbrio, como é o caso da liga 20Cr-10Ni onde a estrutura de torna totalmente austenita abaixo de 1000ºC.

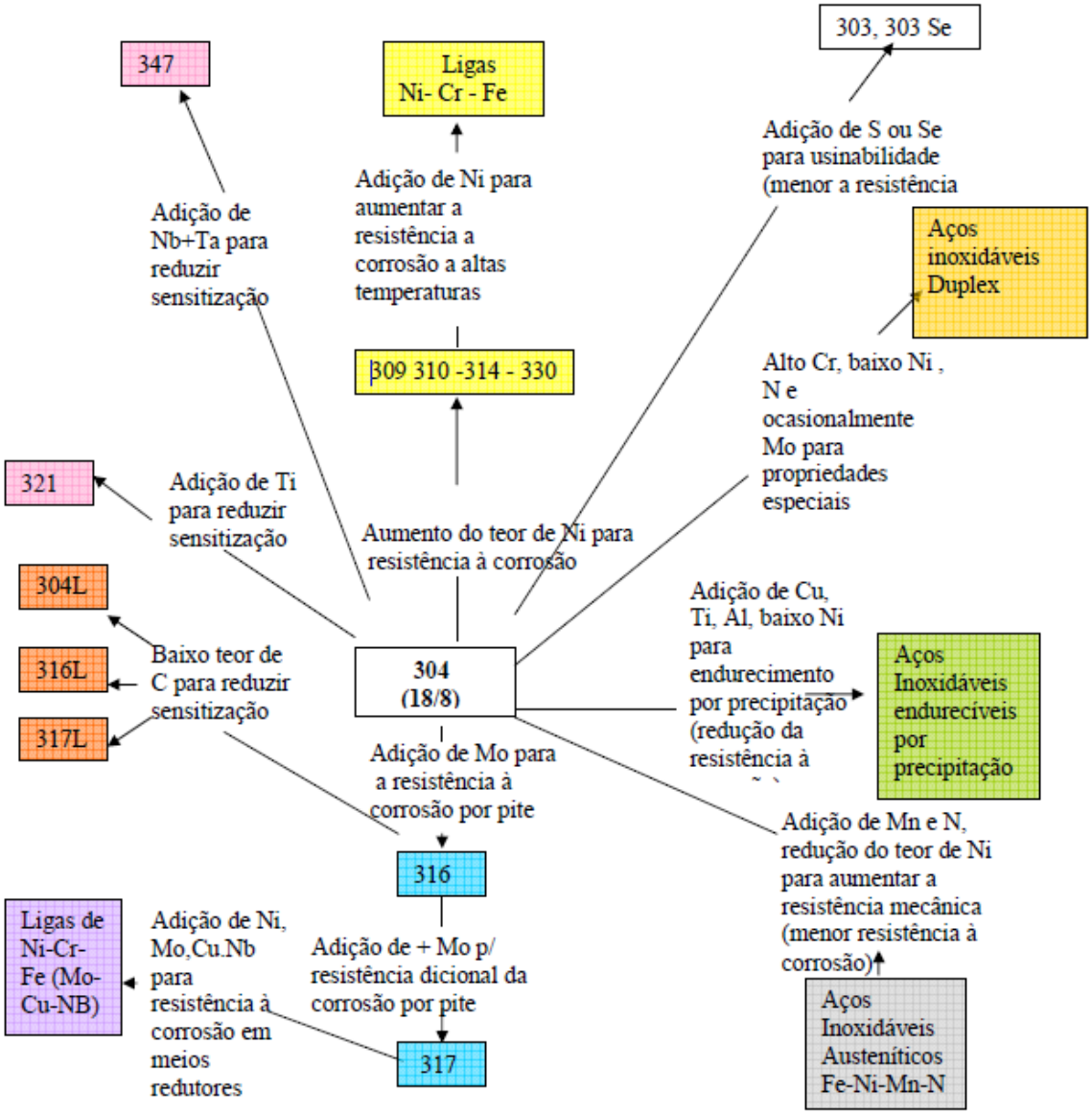


Figura 4: Composição, propriedades e relação das ligas de inoxidáveis austeniticos (Vatavuk, 2009).

3.1.2. Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis

Para entender os aços inoxidáveis austeníticos, se faz necessário estudar os três sistemas, dos diagramas de equilíbrio: ferro-cromo, ferro-níquel e ferro-cromo-niquel. Esses aços podem ainda conter outros elementos de liga que alteram suas microestruturas e propriedades.

Como já foi mencionado, o caráter inoxidável desses aços se obtém pela adição de cromo em teores superiores a 11% em peso. A presença do cromo possibilita a formação de uma camada protetora e aderente de óxido rico em cromo na superfície, esse filme, conhecido como camada passiva, mesmo sendo muito fina, possui boa aderência ao aço e assim protege o material quando submetidos a ambientes corrosivos. Em função do alto teor de cromo em todos os aços inoxidáveis austeníticos, utiliza-se o diagrama de equilíbrio Fe-Cr, para compreender e relacionar as fases que se formam quando é adicionado cromo ao ferro (PADILHA, 1994).

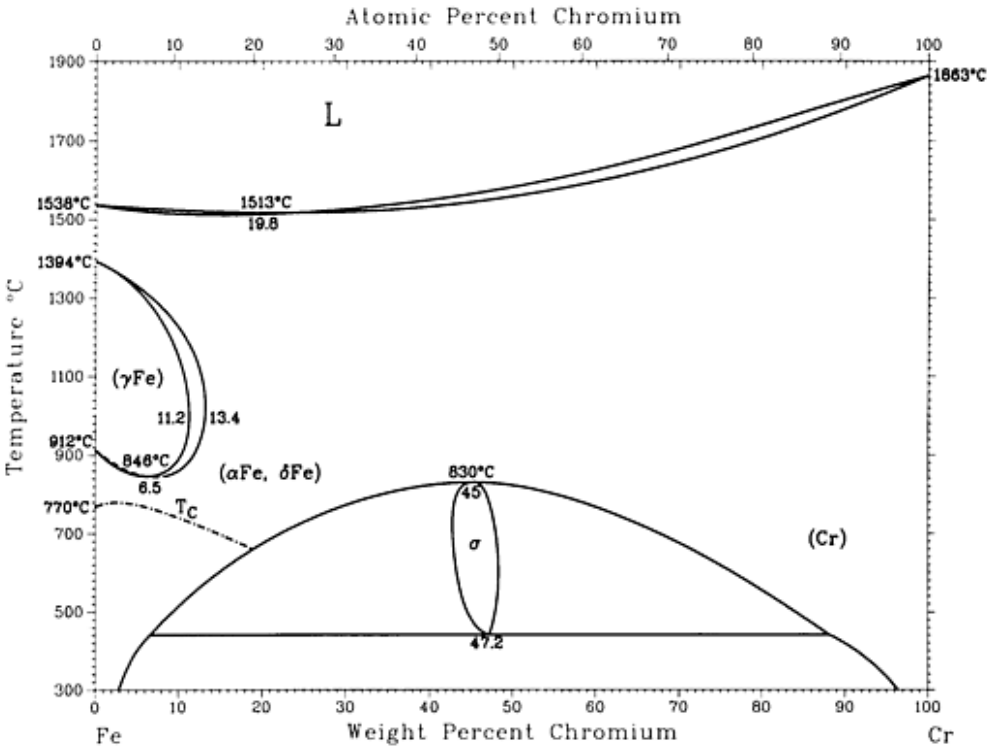


Figura 5: Diagrama de equilíbrio ferro-cromo (ASM Vol.3, 1992).

A figura 5 trata do diagrama ferro-cromo onde se observa que à medida que se aumenta o teor de cromo, o campo ferrítico aumenta, e conseqüentemente o campo austenítico diminui. Esse diagrama pode ser utilizado para aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos. No caso dos ferríticos, a aplicação é direta; já nos martensíticos para que ocorra a transformação de fase, é necessário levá-lo ao campo austenítico, seguido de resfriamento rápido, o cromo estabiliza a ferrita mesmo em altas temperaturas, por isso adiciona-se carbono e nitrogênio.

Outro elemento que exerce forte influência nos aços inoxidáveis é o níquel, ele basicamente, estabiliza a estrutura cúbica de face centrada no ferro e por isso expande o campo austenítico quando ligado ao ferro.

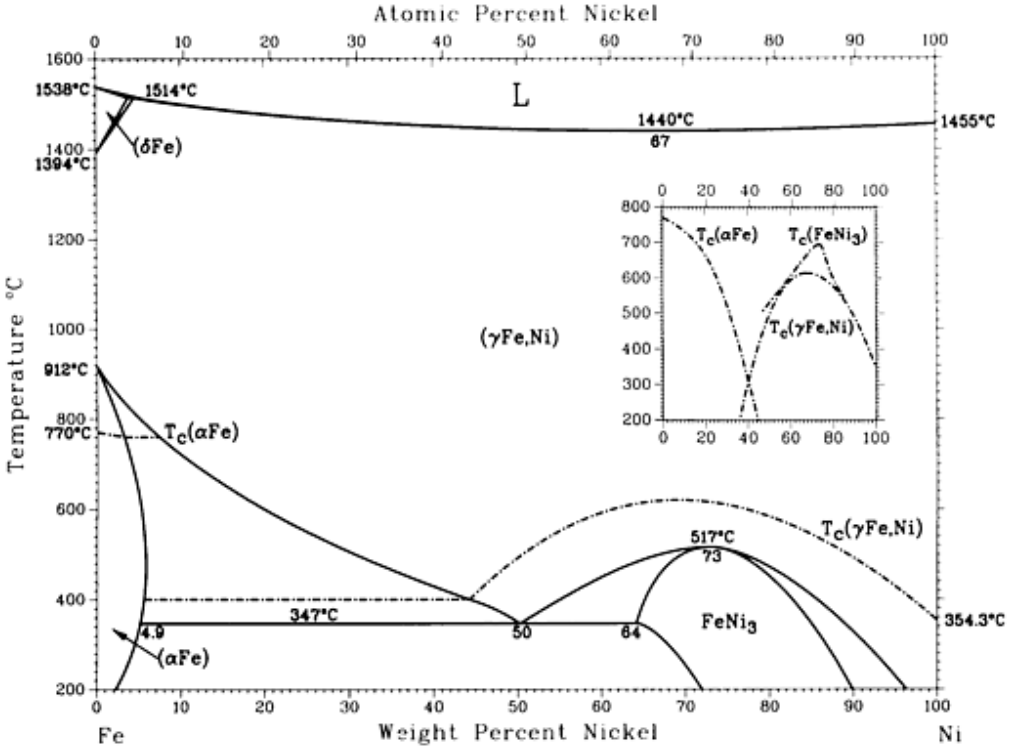


Figura 6: Diagrama de equilíbrio ferro-niquel (ASM Vol. 3, 1992).

Analisando o diagrama de equilíbrio ferro-niquel apresentado na figura 6, observa-se que com percentual de níquel superior a 30%, a austenita é estável, em qualquer temperatura acima da temperatura ambiente. Utiliza-se balanço entre cromo e níquel, onde se diminui o percentual do níquel e aumentando o cromo, e assim se mantém a forma da fase austenítica.

Existe um diagrama que relaciona a composição química e a microestrutura dos aços inoxidáveis no estado bruto de fusão, onde é colocado o cromo e o níquel em cada eixo, esse diagrama é conhecido como diagrama de Schaeffler (figura 7).

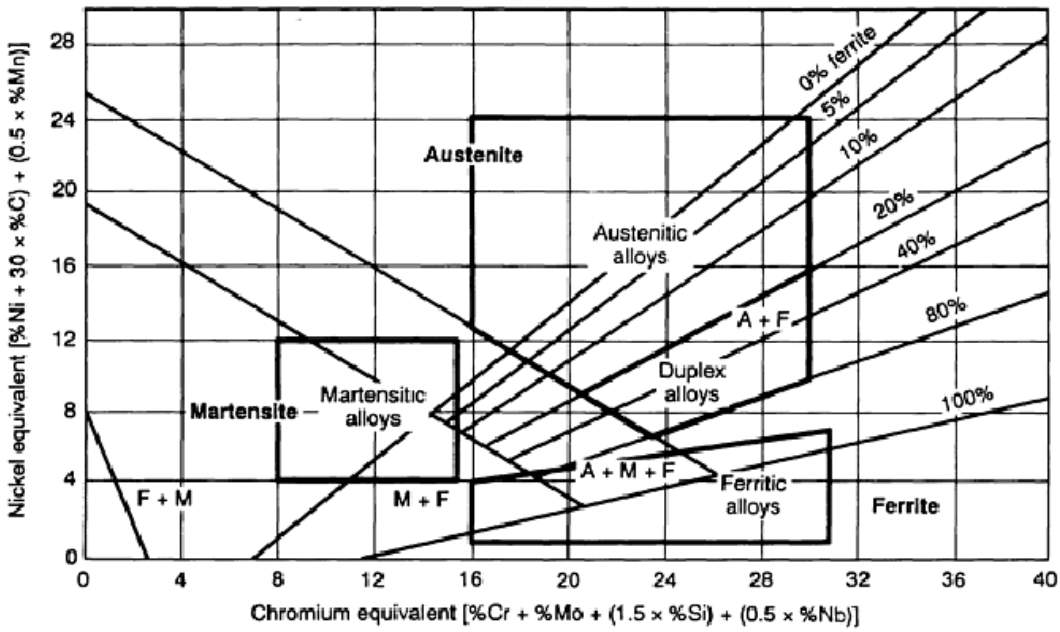


Figura 7: Diagrama de Schaeffler (ASM Metals Handbook, 1993)

Mesmo que esse diagrama tenha sido desenvolvido em condições fora do equilíbrio, primeiramente para aços inoxidáveis soldados, ele é muito usado para ilustrar o potencial ferritizante e austenitizante dos elementos e determinar a estrutura de certas composições químicas. A adição de elementos de liga para controlar a microestrutura e principais propriedades são efetuadas de acordo com os seguintes sistemas: ferro-cromo, ferro-cromo-carbono e ferro-cromo-níquel, e os elementos de liga adicionados incluem manganês, silício, molibdênio, nióbio, titânio e nitrogênio.

Os aços inoxidáveis também são susceptíveis a transformações de fase propiciadas por tratamentos térmicos e mecânicos, as quais causam mudanças nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Algumas dessas transformações podem causar fragilização e perda de resistência à corrosão e, portanto, devem ser evitadas.

As principais fases que têm ocorrência favorecida nos aços inoxidáveis durante tratamentos térmicos são apresentadas em um diagrama tempo-temperatura-transformação. A figura 8 apresenta estas fases.

A ocorrência de cada uma dessas fases depende basicamente da composição química do aço e da história térmica (tratamentos térmicos, soldagem e uso em altas temperaturas).

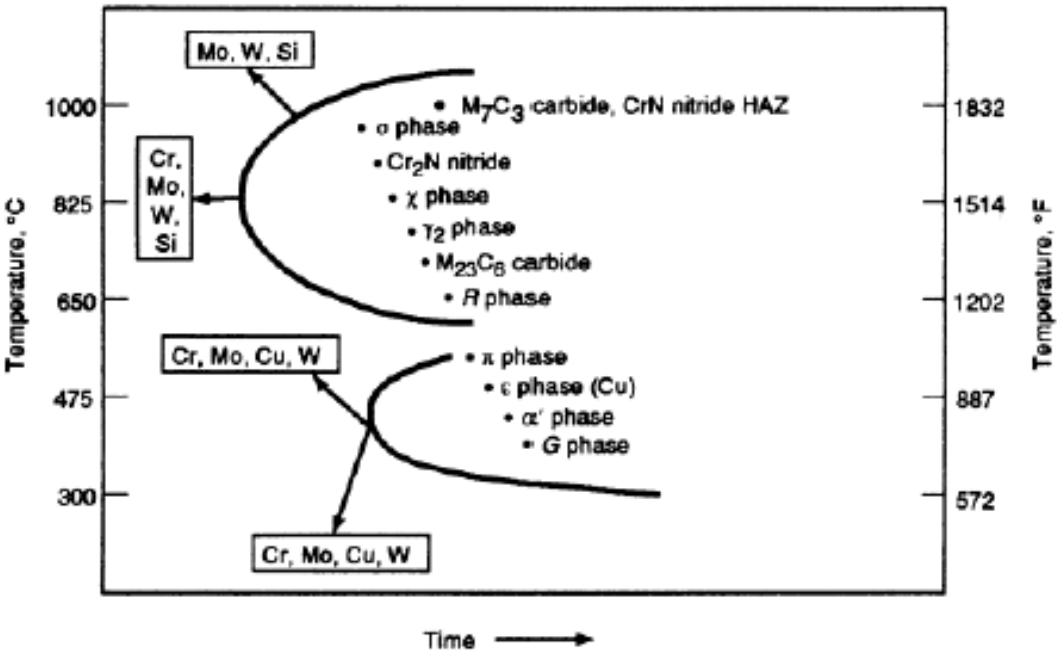


Figura 8: Diagrama TTT ilustrando as fases que podem ocorrer em aços inoxidáveis.(ASM Vol. 6, 1993).

Além das fases mencionadas acima, cuja formação envolve difusão no estado sólido, pode ocorrer nos aços inoxidáveis tanto a formação de martensitas durante o resfriamento como a formação de martensitas induzidas por deformação.

Nos aços inoxidáveis austeníticos pode ocorrer formação de dois tipos de martensitas: a α' com estrutura CCC e a ε com estrutura HC. A formação dessas martensitas está fortemente ligada à composição do aço.

Os diferentes aços inoxidáveis austeníticos têm diferentes propensões à formação de martensita. A influência da composição na formação de martensitas induzidas por deformação também pode ser expressa com auxílio de fórmulas empíricas.

As equações (1) e (2), apresentadas a seguir, relacionam a composição química com a temperatura Md (PADILHA 1994).

$$M_d\ 50/30(°C) = 413 - 9{,}5Ni - 13{,}7Cr - 8{,}1Mn - 9{,}2Si - 18{,}5Mo - 462(C+N) \quad (1)$$

M_d 50/30(°C) é a temperatura onde ocorre à formação de 50% de martensita α' após uma deformação verdadeira de 30% em tração.

$$M_d\ 10/45(°C) = 433 - 27{,}6Ni - 7{,}7Cr - 16{,}2Mn - 27{,}2Si - 11{,}3Mo - 170(C+N) \quad (2)$$

M_d 10/45(°C) é a temperatura onde ocorre formação de 10% de martensita α' após 45% de deformação verdadeira em compressão.

As quantidades de martensitas α' e ε presentes no aço deformado dependem da quantidade de deformação, sendo que a martensita ε tende, com o aumento do grau de deformação, a ser substituída pela α'. Pode-se supor, então, que para intensas deformações a martensita presente seja apenas α'.

3.1.3. Propriedades e Aplicações dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

As ligas austeníticas não são magnéticas no estado recozido e possuem estrutura cúbica de faces centrada, possuem também excelente ductilidade conformabilidade a frio, alem de tenacidade mesmo em temperaturas criogênicas para algumas composições. A estrutura cúbica de face centrada é imune ao processo de clivagem, contrariamente ao que ocorre nas ligas ferríticas principalmente quando o cromo está presente. Alem disto estas ligas podem ter expressivo endurecimento quando trabalhadas a frio e apresentam também uma boa soldabilidade.

Os aços inoxidáveis austeníticos da série 304 possuem limite de escoamento de aproximadamente 210 MPa, limite de resistência de 586 MPa, quando tracionado apresenta alongamento de até 60% e redução de área de 70%. Comparado aos demais aços inoxidáveis, os austeníticos possuem uma maior diferença entre o limite de escoamento e de resistência, o que indica ser um material com maior taxa de encruamento.

Estes aços são utilizados em uma ampla quantidade de aplicações, incluindo apoio estrutural e retenção, usos arquitetônicos, equipamentos de cozinha e produtos médicos. Ele é utilizado amplamente não apenas por causa de sua resistência a corrosão, mas também por sua fácil conformabilidade, durabilidade e fácil fabricação (CASTELETTI, 2008).

Entretanto, sua dureza e resistência ao desgaste são relativamente baixa, o que limita sua aplicação na fabricação de partes mecânicas para equipamentos e máquinas de engenharia em que ambos, resistência ao desgaste e a corrosão, são geralmente requisitos (DAVIS, 1994).

3.2. NITRETAÇÃO

O processo de nitretação é um tratamento termoquímico, aplicado às ligas ferrosas, normalmente em temperaturas na faixa de 500ºC a 590ºC, onde se forma uma camada, através da difusão de nitrogênio da superfície para o centro, essa camada pode ser dividida em duas partes, a camada conhecida como camada branca e a camada de difusão (FERREIRA, 1999).

A camada branca é formada por uma mistura de carbonitretos e nitretos de ferro dos tipos ε-$Fe_2(C,N)_{1-x}$, onde x varia dando composições limites do $Fe_2(C,N)$ ou $Fe_3(C,N)$ e γ – $Fe_4(C,N)$. A espessura dessa camada normalmente é inferior a 25 micrometros e proporciona ao aço boa resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito (BORRO, 2001). Já a camada, de difusão é composta, por nitretos, carbonitretos e nitrogênio em solução sólida na matriz ferrosa, essa camada exerce forte influência na resistência ao desgaste. A camada nitretada formada nesse processo é continua com a matriz, proporcionando assim aderência maior, o que se traduz em um melhor desempenho em altas solicitações mecânicas. Dependendo da aplicação elimina-se a camada branca obtendo apenas a camada de difusão e o metal base (FRANCO, 1999).

Devido à temperatura de nitretação estar entre 500ºC e 590ºC, esse processo não cria nenhuma transformação de fase que não esteja relacionada com a precipitação de nitretos ou carbonitretos quando presente também o carbono.

A nitretação ficou conhecida no século XIX através do pesquisador Fremy, que foi quem constatou o efeito endurecedor do nitrogênio nos aços e no ferro. A aplicação em escala industrial desse processo só foi possível a partir de 1923, após pesquisas realizadas por Dr. Fry na empresa alemã Krupp, que visavam reduzir a fragilização da camada exterior.

Abaixo estão relacionadas algumas propriedades obtidas através do processo de nitretação:

- Aumento da resistência ao engripamento.
- Aumento da resistência à corrosão.
- Elevada dureza superficial e resistência ao desgaste.
- Melhor resistência e dureza a quente.
- Elevação da resistência à fadiga de alto ciclo, principalmente quando a espessura nitretada é pequena em relação à seção transversal da peça.

- Alta estabilidade dimensional em função da temperatura baixa de realização da nitretação (abaixo da temperatura crítica dos aços).

O processo de nitretação normalmente é a ultima etapa da fabricação da peça, para obter as propriedades citadas.

O processo de nitretação obedece basicamente à primeira lei de Fick onde o fluxo de difusão do nitrogênio é dado conforme equações E1 e E2 (METIN, 1987 e ASM Vol. 4, 1991):

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{(E1)}$$

Em que:

J = fluxo ou quantidade de átomos difundidos

D = Coeficiente de difusão

∂C = Gradiente de concentração

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} \qquad \text{(E2)}$$

Sendo:

N(x, t) = o nitrogênio em solução em profundidade x e tempo t.

D = o coeficiente de difusão do nitrogênio.

O fenômeno de difusão é o responsável pelo controle do transporte de nitrogênio para o interior do aço. Embora a difusão deste elemento possa ser assistida pela precipitação de nitretos, a espessura da camada nitretada (E) continua sendo proporcional à raiz quadrada de D.t, conforme equação E3:

$$E \propto (D.t)^{1/2} \qquad \text{(E3)}$$

Para o caso das ligas ferrosas baseadas em estrutura CCC, a camada branca esta associada a propriedades como resistência à corrosão e ao engripamento, este último devido ao baixo coeficiente de atrito. Tal camada é formada por fina e densa precipitação de carbonitretos e nitretos, apresentando espessura máxima de 15 a 25 μm. A camada de difusão é usualmente composta de nitretos, carbonetos e nitrogênio em solução sólida na matriz ferrosa, sendo associada à resistência a fadiga

e propriedades ligadas à resistência ao desgaste e seus respectivos fenômenos, sendo sempre mais espessa que a camada branca. O entendimento dos diagramas de equilíbrio Fe-N e Fe-N-C é de extrema importância para que se entendam as possíveis alterações que venham ocorrer na superfície das peças a serem nitretadas. O diagrama de equilíbrio Fe-N é mostrado na figura 9.

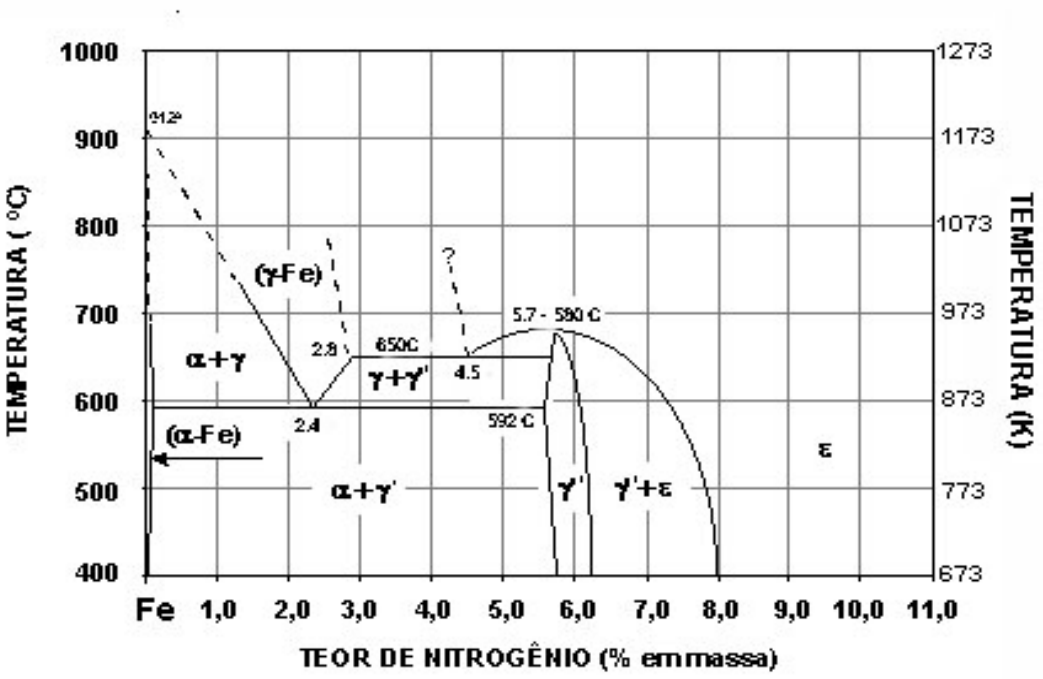


Figura 9: Diagrama de equilíbrio Fe-N (ASM Vol. 3; 2003)

Pela análise do diagrama de equilíbrio Fe-N, observa-se que, na faixa entre 500 e 570°C, usuais nos processos de nitretação, a máxima solubilidade do nitrogênio em estado sólido na ferrita é inferior a 0,1%. Quando a quantidade de nitrogênio excede este valor, inicia-se a formação de compostos intermetálicos denominados nitretos. As principais fases estáveis do ponto de vista termodinâmico, representados na figura 9:

Fase α: Constituída de uma solução sólida de nitrogênio no ferro α (CCC) com um limite máximo de solubilidade próxima de 0,1%.

Fase γ: Constituída de uma solução sólida de nitrogênio no ferro γ (CFC), apresentando estrutura cúbica de face centrada. É estável acima de 590°C, podendo conter até um máximo de cerca de 3% de nitrogênio.

Fase γ': Constituída de Fe4N (composto não estequiométrico, composição teórica de 5,9% de nitrogênio) apresenta reticulado cúbico de face centrada, estável até 690°C. Caso o teor de nitrogênio exceda 6,1% ocorre a presença

simultânea do nitreto ε (Fe2-3N), que dissolve de 11 a 11,5% de nitrogênio em temperaturas inferiores a 500°C.

Fase ε: Apresenta estrutura hexagonal compacta e pode conter quantidade de nitrogênio variável. Sua estequiometria é dada por Fe2-3N. No caso da nitretação em aços, a fase ε pode apresentar estequiometria Fe2(C,N)1-x, onde "x" varia até as composições limites gerando Fe2(C,N) e Fe3(C,N).

A nitretação acima de 590°C formam camadas duras, mas tão frágeis que sua utilização tem restrita aplicação industrial. Isso se deve a formação do microconstituinte eutetóide denominado "braunita" com 2,35% de nitrogênio. A nitretação abaixo de 590°C forma microconstituintes muito finos, dispersos e difíceis de observar ao microscópio óptico.

Como visto na figura 9, caso o teor de nitrogênio exceda 6,1%, observa-se a presença simultânea do nitreto ε e a fase γ'. A fase ε dissolve até cerca de 11% de nitrogênio em temperaturas inferiores a 500ºC. Em função do teor de carbono nos aços, os nitretos formados podem conter certa quantidade de carbono sendo, portanto, carbonitretos. O nitreto ε, na faixa de 550ºC contém, pelo menos, 7,35% de nitrogênio. Este baixo e estreito conteúdo a baixas temperaturas produz estruturas ε e (ε + γ').

Em se tratando da camada branca, é importante ressaltar que os nitretos mais importantes e que basicamente são formados na superfície dos aços carbono nitretados são os nitretos ε e γ'. Dependendo de fatores como a atmosfera e a composição química do aço, a camada branca pode apresentar a fase ε, a fase γ' ou uma mistura de ambas (ε + γ') (ASM Vol. 3; 2003).

O diagrama ternário Fe-N-C é particularmente importante no entendimento dos processos de nitretação dos aços, especialmente quando se estuda os aços de composição química complexas.

O diagrama 10 apresenta o referido diagrama para temperaturas de 565°C.

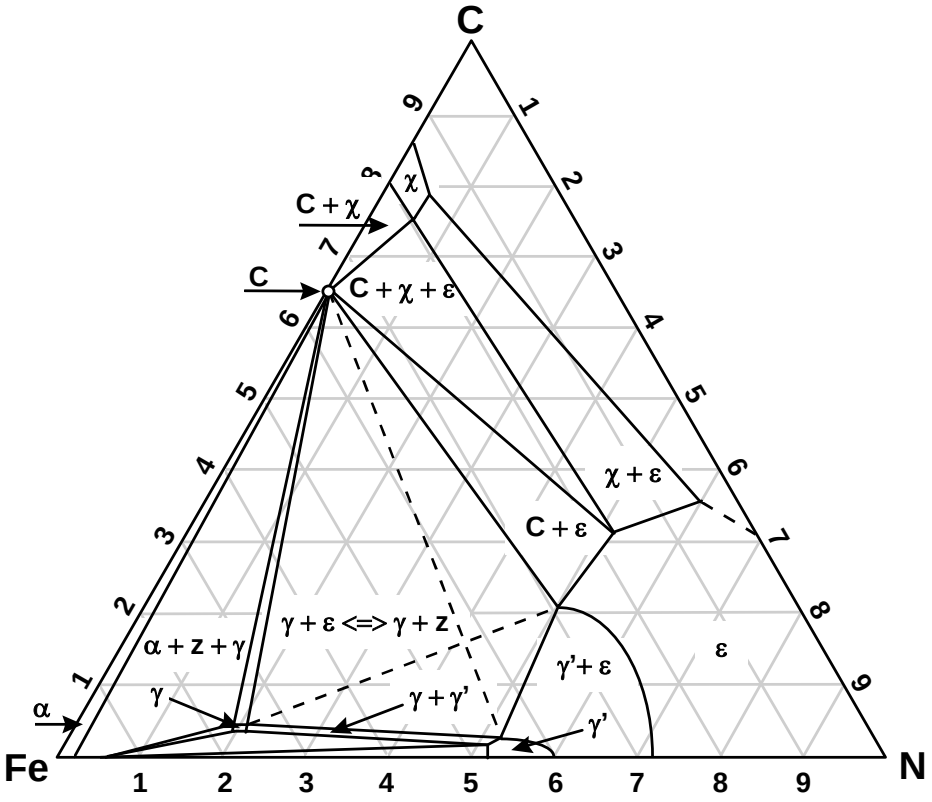


Figura 10: Secção isotérmica do diagrama ternário Fe-N-C a 565°C (ASM Vol. 3; 2003).

3.2.1. Nitretação em Banhos de Sais

A nitretação em banho de sais consiste na difusão de nitrogênio associado ao carbono, através de uma reação que ocorre em uma etapa de oxidação e outra catalítica. Esse método é quase tão antigo quanto o processo original de nitretação a gás. No entanto até os anos 50, era utilizado somente numa escala muito restrita e em ciclos curtos, durante as últimas décadas, o método se tornou mais popular, pois através da injeção de ar ficou mais fácil controlar o teor de cianato. Deve-se atentar, pois num segundo momento o cianato é revertido a cianeto o qual causa dano ao ser humano e ao meio ambiente, durante o uso e durante o tratamento de seus resíduos.

A temperatura normal para nitretação através desse método fica entra 570º e 610ºC e o tempo de imersão varia, podendo chegar até 2 horas dependendo do material e a espessura que se deseja nitretar, lembrando que os sais têm ação

corrosiva, portanto não se deve estender muito esse tempo, pois pode afetar a rugosidade superficial a níveis proibitivos (FRANCO, 1999).

As misturas de sal utilizadas inicialmente continham entre 60 e 70% de NaCN e 30 a 40 % de KCN, uma pequena porcentagem de carbonatos e cianatos também estão presentes no banho. Os banhos de sais fundidos geram nitrogênio e carbono e o processo é controlado por duas reações:

1ª - Reação de oxidação:

$$4\ NaCN + 2\ O_2 \leftrightarrow 4\ NaCNO$$
$$2\ KCN + O_2 \leftrightarrow 2\ KCNO$$

2ª - Reação catalítica que ocorre na superfície:

$$8\ NaCNO \leftrightarrow 2\ Na_2CO_3 + 4\ NaCN + CO_2 + (C)Fe + 4(N)Fe$$
$$8\ KCNO \leftrightarrow 2\ K_2CO_3 + 4\ KCN + CO_2 + (C)Fe + 4\ Fe$$

O controle da camada branca e de difusão, para manutenção do potencial nitretante, se faz através do nível de cianatos e cianetos, devendo ficar em torno de 35% e 15 % respectivamente. A adição de regeneradores é feita para controlar o teor de cianetos que é necessário para manter a camada formada constante. Outro fator a considerar é a impossibilidade de alterar o potencial nitretante, pois a composição dos sais é constante, a temperatura também pode variar de maneira muito limitada, pois o seu abaixamento aumenta a viscosidade dos sais.

No processo Tenifer, os banhos de sais fundidos ficam contidos em cadinhos de titânio para evitar contaminação do banho por compostos ferrosos, esse processo exige fluxo continuo de ar realizado por tubos de alumínio. As peças a serem introduzidas no banho são previamente aquecidas até 400ºC para evitar perda de calor, e reduzir a probabilidade de trincas e respingos. O resfriamento é feito por óleo, água ou um banho de sais de nitrito e nitrato em temperatura em torno de 330º a 400ºC, o qual proporciona um acabamento estético preto e brilhante (SHREINER, 1991).

Existe ainda o processo conhecido como Sursulf, que se trata de uma nitretação em banho de sais e diferencia-se do Tenifer, pois é adicionado K_2S e carbonato de lítio ao banho de sal e dessa maneira difere-se de outro, rompendo assim a patente do processo de nitretação por banho de sais, é o processo mais

rápido, uma vez que o tempo em patamar de nitretação corresponde a praticamente todo o ciclo.

3.2.2. Nitretação por Plasma

A nitretação por plasma é um processo termo-físico-químico onde a transferência do nitrogênio se dá através de um plasma, esse processo também pode ser chamado de nitretação iônica ou por descarga incandescente. Ele ocorre dentro de um reator composto por uma câmara de ar, onde o ar é substituído por uma mistura composta de N_2 e H_2, chamado atmosfera nitretante, que é mantido à baixa pressão. Uma diferença de potencial é aplicada sobre dois eletrodos imersos no reator, o material a ser nitretado é acoplado ao cátodo e a câmara se faz o ânodo. Uma descarga elétrica então é gerada e um meio plasmático, que consiste em partículas eletricamente carregadas (íons e elétrons) e átomos neutros, é formado. Este estado plasmático é alcançado pela ionização das moléculas ou átomos de gás, que pode ocorrer de maneira puramente térmica, elevando a temperatura, ou mais facilmente através da aplicação de uma descarga elétrica incandescente, ou em um gás de baixa pressão (ASM Vol. 4, 1991).

Para assegurar a produtividade do processo devem-se controlar alguns parâmetros que controlam a característica do plasma como a temperatura do cátodo, pressão, densidade da corrente e voltagem.

A descarga elétrica produzida é resultado da excitação produzida pelo choque dos átomos e moléculas sob um campo elétrico grande o suficiente para produzir elétrons e íons livres. Para se estabelecer uma descarga elétrica é necessária à presença de gás à baixa pressão, e da aplicação de uma determinada corrente (STRAMKE e DRESSLER, 1995).

A figura 11 mostra a relação entre a densidade da corrente e a diferença de potencial aplicada, bem como os diferentes tipos de descargas que ocorrem durante o processo:

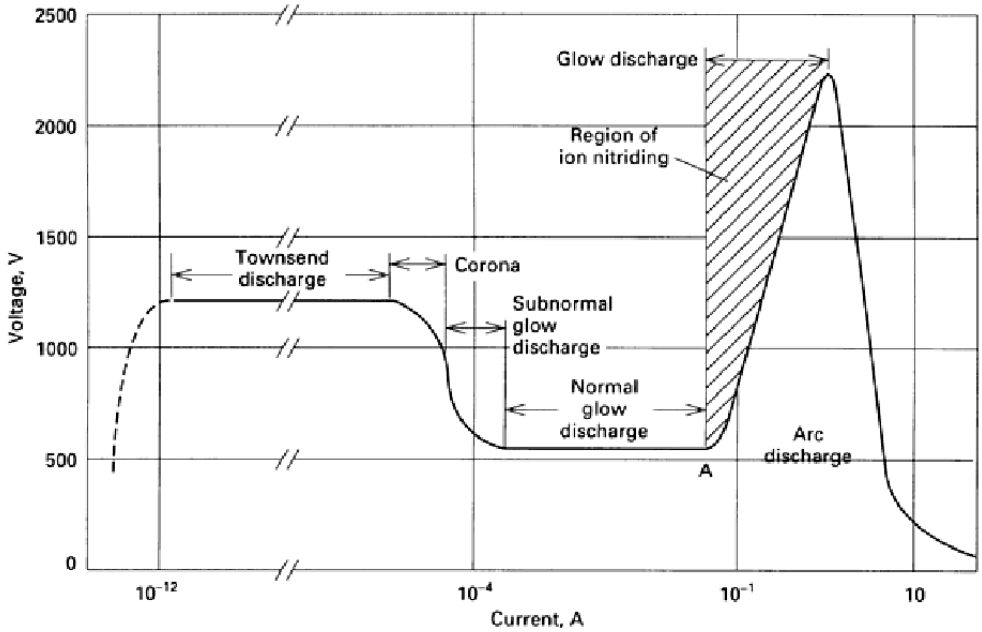


Figura 11: Descargas elétricas que ocorrem durante o processo, em função da aplicação de diferenças de potencias em determinadas densidades de correntes (ASM Vol. 4, 1991).

O valor da tensão necessária para que haja a ignição da descarga nesse processo se dá em torno dos 500 a 650 V e uma pressão de 150 Pa, a partir desse ponto ela se torna auto sustentada e suas propriedades são determinadas pelas cargas geradas pelas colisões nos espaços entre os eletrodos. Essa região (BC) é a descarga de Townsend, quando a corrente é elevada acima de C a voltagem decresce e a descarga se torna visível. A descarga em baixa voltagem (DE), chamada de incandescente normal, não é utilizada para nitretação, ela recobre apenas a superfície do cátodo. Quando a região do cátodo estiver completamente coberta, o aumento da corrente resulta em um acréscimo da densidade da corrente e na voltagem, atingido assim a região da descarga anômala (EF). A nitretação vai ocorrer nessa região, onde há alta densidade de corrente, a manutenção de descarga depende basicamente da relação entre o número de elétrons emitido no cátodo pelo bombardeio de íons, e do número de elétrons produzidos por colisões de moléculas de gás. Esses elétrons quando passam pelo gás produzem íons positivos que colidem com o cátodo liberando um novo elétron e tornando o processo contínuo (THELNING, 1975).

A partir desse ponto ocorre a abertura do arco e a potência deve ser imediatamente interrompida, antes da ocorrência de danos com relação à qualidade superficial da peça, dentro de um intervalo da ordem de 1/60 segundos. Óxidos superficiais e contaminantes aumentam o risco de danos causado na abertura do arco,

portanto o material a ser tratado dever ser previamente limpo e desengraxado (PICKERING, 1976).

Figura 12: Descarga brilhante (Glow Discharge)

A figura 12 mostra a descarga brilhante que ocorre durante o processo quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos.

O processo de nitretação por plasma foi desenvolvido por Berghaus, no inicio dos anos 30, no entanto foi interrompida devido à dificuldade de controlar os parâmetros do processo. Em função dos avanços tecnológicos possibilitando a automatização dos processos, a partir da década de 80 esse processo começa a assumir destaque no ambiente industrial do primeiro mundo (STROHAECKER, 2001).

Comparando aos demais processos, a nitretação por plasma proporciona melhor controle da composição e profundidade das camadas formadas, o tempo de tratamento é reduzido proporcionando uma camada mais homogênea. É um processo limpo e não poluente, o controle dos parâmetros é fácil, pois são eletricamente monitorados. Outra característica importante é a capacidade de processar em temperaturas inferiores a 500ºC (STRANKE e DRESSLER, 1995).

3.2.3. Nitretação Gasosa

Na nitretação a gás, o nitrogênio atômico provém do gás de amônia NH_3. A dissociação da amônia ocorre de acordo com a equação seguinte:

$$2NH_3 \rightarrow 2N + 6H$$

A peça a ser nitretada é aquecida a uma temperatura média de 540ºC; essa peça deve ser previamente limpa e desengraxada, pois esse processo não admite traço de oxido ou sujeira na superfície da mesma. A possibilidade de uma reação explosiva entre amônia com oxigênio em altas temperaturas requer um controle rígido da composição da atmosfera gasosa. E também por exalar produtos gasosos prejudiciais à saúde.

A dissociação do gás amônia e a introdução de nitrogênio na peça ocorrem da seguinte maneira: (KORWIN, 1989).

1. Transporte da molécula de amônia para uma área transitória adjacente à superfície metálica.
2. Difusão da molécula de amônia ate esta área.
3. Adsorção da molécula de amônia a superfície da peça
4. Dissociação da molécula de amônia adsorvia em. NH_2, NH, N e H .
5. Transporte das moléculas das moléculas de hidrogênio e nitrogênio, recombinadas através da área transitória.
6. Transporte de hidrogênio nascente adsorvido para a solução solida de ferro alfa.
7. Difusão de nitrogênio na matriz em função do gradiente de concentração.
8. Formação localizada dos núcleos do nitretos gama linha e epsolon
9. Crescimento de nitreto perpendicular e paralelamente à matriz.
10. Formação e crescimento da camada superficial de gama linha.
11. Formação e crescimento da camada sperficial de epsolon.
12. Aumento da espessura da camada superficial constituída de nitretos gama linha e epsolon.

13. Difusão do nitrogênio da interface nitreto, ferro alfa para ferro alfa.

As reações de interface do processo de nitretação gasosa se dão em duas etapas consecutivas:

1. Dissociação da amônia com adsorção de N na superfície:

$NH_3 + H_2 = N_{(ads)} + 3/2\ H_2$

2. Solução no metal a partir das posições de adsorção:

$N_{(ads)} = N_x + H_2$

Onde H e N representam posições livres e ocupadas na superfície do metal.

O teor de amônia dissociada, muito usado na prática industrial, é determinado pelo gás de saída da câmara de forno, como meio de controle do processo de nitretação gasosa. A amônia dissociada é medida pelo gás de saída da câmara de nitretação, através do uso de pipeta de dissociação, como mostrada na figura 13:

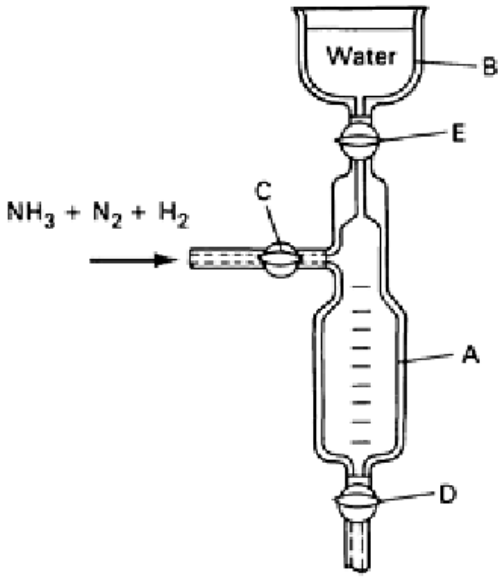


Figura 13: Pipeta de dissociação utilizada no processo de nitretação gasosa (ASM Vol. 4, 1991)

O processo de medição se realiza por etapas:

- O gás de saída do forno entra pela válvula c e sai pela válvula d;
- Fecham-se as válvulas c e d e abre-se a e;
- A água tomará o volume da amônia não dissociada, já que esta irá se dissolver na água;
- A atmosfera além da linha d´água, é composta por H_2 e N_2, insolúveis na água;
- A leitura do teor de amônia e feita na pipeta, diretamente.

O valor médio para o teor de dissociação da amônia é 30%, caso esse valor abaixe muito devemos diminuir a vazão de gás; nos processos industriais não atinge esse valor.

O “Metals Handbook” (ASM Vol. 4, 1991) apresenta dois tipos básicos o processo de nitretação gasosa: simples e duplo estágio. O processo simples trabalha com dissociação de amônia entre 15 e 30 %; o duplo estágio é realizado em temperatura levemente superior a 40 ºC, e dissociação de amônia em torno de 65 a 85% e o segundo estágio tem como objetivo reduzir a espessura da camada branca.

As atmosferas encontradas nos processos de nitretação são normalmente as seguintes:

1. NH_3 (amônia anidra pura)
2. $NH_3 + N_2$
3. $NH_3 + H_2$
4. $NH_3 + N_2 + N_2O$

A preparação das superfícies é especialmente importante na nitretação gasosa, peças temperadas e revenidas devem ser cuidadosamente limpas antes de nitretadas, algumas superfícies usinadas para acabamento podem gerar retardamento na nitretação, obtendo-se uma camada irregular. No caso dos aços inoxidáveis a preparação da superfície é mais crítica, requerendo operações de decapagem extremamente cuidadosas.

3.2.4. Nitretação dos Aços Inoxidáveis Austeniticos

Muitos autores têm mostrado que é possível nitretar aços inoxidáveis de tal maneira que uma fase é formada com o nitrogênio permanecendo em solução

sólida, aumentando a dureza superficial e resistência ao desgaste sem comprometer a resistência à corrosão. Está fase é referida como austenita expandida pela ação do nitrogênio e é denominada como fase Y_N ou S. Uma das características que permite a identificação desta fase refere-se as suas reflexões obtidas por difração de raios-X que são deslocadas para ângulos de Bragg menores em relação aos normais para a austenita (JERZY, 2004).

Sabe-se que os aços austeniticos não podem ser nitretados convencionalmente em temperaturas próximas a 550ºC devido à intensa precipitação de cromo e nitretos de ferro na zona de difusão durante o ciclo de nitretação (MENTHE, 1999). A precipitação de nitreto de cromo aumenta a dureza e promove tensão residual compressiva na superfície, porém pode prejudicar a resistência à corrosão. Contudo, este não será um agravante neste momento uma vez que no presente trabalho, se pretende observar a influência do encruamento na nitretação, não considerando o grau de resistência à corrosão do material.

A nitretação a plasma permite a introdução de nitrogênio no aço em temperaturas por volta de 450ºC, formando estruturas muito duras e fases metaestáveis resistentes à corrosão. Diversos trabalhos na literatura descrevem esta fase formada em baixa temperatura como fase supersaturada de nitrogênio, com uma estrutura cristalina CFC distorcida, livre de nitretos, chamada de fase “S” ou austenita expandida “γN” (PRANEVICIUS, 2001 e PICARD, 2001).

A resposta dos aços inoxidáveis austeniticos aos processos de nitretação convencionais (temperaturas entre 500 e 600ºC) é surpreendente, pois mesmo partindo-se de um metal de base com cerca de 200 HV, a dureza atingida na camada nitretada pode atingir valores da ordem de 1300 HV. Este valor de dureza é da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados em carbonetos presentes em alguns aços ferramenta. O pesquisador I. L. Singer foi o primeiro autor a identificar esta camada como sendo austenita expandida, mas também é uma fase que é chamada de “fase S” ou “fase m”. A austenita expandida é uma camada rica em nitrogênio, formada em aços inoxidáveis austeníticos, como no caso do aço AISI 304, após nitretação com temperaturas por volta de 500ºC. Análises estruturais mostram que a camada modificada é dominada por uma fase cúbica com considerável expansão da rede da austenita. Em alguns casos, uma fina camada (<0,1μm) de CrN e α-Fe precipita na superfície. Os parâmetros de rede demonstram que a austenita expandida pode ser descrita por uma estrutura cristalina triclínica especial (FEWELL, 2000).

3.3. ENCRUAMENTO

O encruamento de um metal pode ser definido como sendo o seu endurecimento por deformação plástica. Ocorre basicamente porque os metais se deformam plasticamente por movimento de discordâncias e estas interagem diretamente entre si ou com outras imperfeições, ou indiretamente com o campo de tensões internas de várias imperfeições cristalinas presentes. Estas interações levam a uma redução na mobilidade das discordâncias, o que é acompanhada pela necessidade de uma tensão maior para provocar maior deformação plástica.

A figura 14 mostra micrografias ópticas de uma amostra de aço inoxidável AISI 304 antes e depois do encruamento, onde se pode notar a deformação bem como o aumento significativo da dureza:

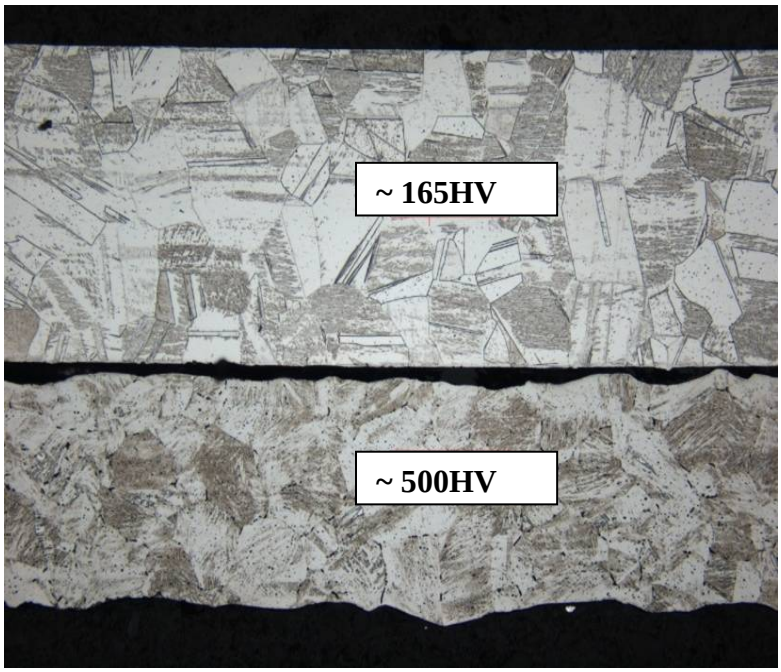


Figura 14: Amostra do metal antes e depois do encruamento bem como o aumento significativo da dureza.

Na obtenção do estado encruado do metal, a maior parte da energia, despendida nos processos de conformação a frio é perdida em forma de calor, somente entre 2 a 10% da energia utilizada na deformação é armazenada no metal na forma de defeitos cristalinos, quanto maior a deformação menor é a fração em relação ao trabalho realizado, em termos energia armazenada no metal (ASM Vol. 9, 2004).

A densidade e distribuição dos defeitos cristalinos gerados pela deformação plástica dependem dos seguintes fatores: estrutura cristalina dos metais,

temperatura, quantidade e velocidade de deformação, pureza do metal e energia de defeito de empilhamento das discordâncias no sistema em questão.

Os principais fatores que influenciam a microestrutura do metal encruado são: energia de defeito de empilhamento (EDE), os átomos de soluto, influência do tamanho do grão inicial e a temperatura e velocidade de deformação (PADILHA, 1994).

A distribuição das discordâncias no metal ou liga encruada está relacionada com a EDE, um material com baixa EDE, quando deformado, suas discordâncias ficam com baixa mobilidade, pois as discordâncias parciais estão muito afastadas entre si, dificultando o que se chama de escorregamento com desvio e escalagem de discordâncias. Uma vez tendo baixa mobilidade, as discordâncias adquirem uma distribuição planar. Por outro lado metais com EDE alto apresentam discordâncias dissociadas em parciais próximas umas das outras, o que facilita o escorregamento com desvio e a escalagem das discordâncias. Esses metais possuem mobilidade alta, e as discordâncias estão distribuídas de forma heterogênea (ASM Vol. 9, 2004).

A EDE também influência na densidade das discordâncias, um metal com alta EDE, terá um menor densidade de discordância do que um metal com baixa EDE, isso ocorre, pois em metais com alta EDE, as discordâncias têm mobilidade maior e a ocorrência de aniquilação e rearranjo de discordâncias é muito mais freqüente (COTTERILL, 1976).

A adição de átomos de soluto em metais puros normalmente altera a EDE, e, portanto afeta a distribuição e densidade das discordâncias, após deformação a frio, por exemplo, nos aços inoxidáveis austeníticos, do sistema Fe-Cr-Ni, o aumento da concentração de cromo diminui a EDE, enquanto que o aumento da concentração de níquel aumenta a EDE, além disso, a mobilidade das discordâncias também é diminuída devido à interação com os átomos de soluto. À medida que se adiciona átomos de soluto em um metal aumenta-se gradativamente, a densidade das discordâncias e da energia armazenada na deformação (COTTERILL, 1976).

Amostras com diferentes tamanhos de grão submetidos a um mesmo grau de deformação apresentam densidades de discordâncias diferentes, quando o metal possui um tamanho de grão menor, a densidade de discordâncias é maior (ASM Vol. 9, 2004).

A temperatura na qual o material é deformado influencia na densidade e distribuição das discordâncias, bem como a energia armazenada durante a deformação. Quando um material é deformado em baixas temperaturas, a formação

de células de deformação é dificultada e a energia armazenada é maior, o abaixamento da temperatura de deformação além de diminuir a mobilidade das discordâncias, pode também diminuir a EDE.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho para atingir os objetivos do estudo.

4.1. MATERIAIS

Os aços inoxidáveis austeníticas podem ter expressivas taxas de deformação e endurecimento quando trabalhadas a frio. Logo, para o presente estudo foram utilizados chapas laminadas e recozidas de aços inoxidáveis austeniticos AISI 304 com 1,0 mm de espessura e AISI 316 com 1,5 mm de espessura.

Tabela 1: Composição química dos aços estudados. NBR 5601:1981

AISI	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni	%Cr	%Mo
304	0,08	1,00	2,00	0,045	0,03	8,0 / 10,0	18,0 / 20,0	-
316	0,08	1,00	2,00	0,045	0,03	10,0 / 14,0	16,0 / 18,0	2,0 / 3,0

4.2. DEFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Dentre as varias formas de introduzir deformações plásticas nos materiais, no presente trabalho corpos de provas foram preparados para serem deformados por ensaio de tração, realizado em uma maquina universal de tração MTS810 (figura 15), tendo como referência o procedimento de ensaio ASTM E8M-98.

As condições de deformação foram controladas de acordo com interesse do presente estudo: 0% (recozida), 10%, 20%, 30%, 40% (figura 16). Alguns ensaios preliminares foram realizados para se determinar o ponto em que ocorreria a estricção do corpo de prova, uma vez que tal condição deveria ser evitada para se ter uma melhor homogeneidade ao longo do corpo de prova.

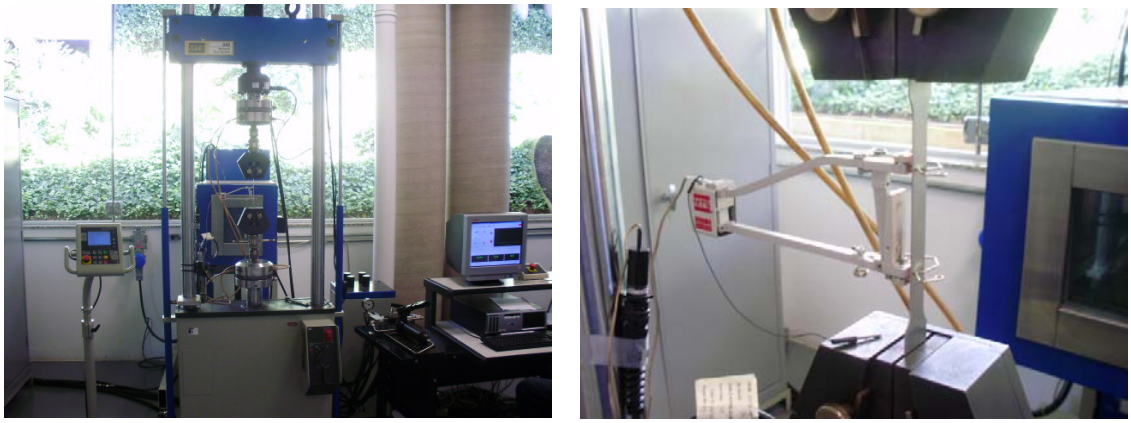


Figura 15: Maquina universal de tração MTS, durante procedimento de ensaio, à esquerda uma visão geral e a direita um detalhe do extensometro acoplado na amostra.

(a)

(b)

Figuras 16: Corpos de prova ensaiados (a) AISI 304 e (b) AISI 316.

4.3. NITRETAÇÕES

No presente trabalho, os três processos usuais de nitretação foram explorados, para isso, cada corpo de prova foi dividido em quatro amostras iguais (figura 17). Uma das amostras foi preservada para avaliações do estado pré-tratamento e as outras foram nitretadas, conforme condições abaixo:

- Amostras 1: Preservada para caracterização do estado inicial a qual as amostras foram nitretadas;
- Amostras 2: Nitretação gasosa a 570°C por 3,5 h;
- Amostras 3: Nitretação a plasma a 430°C por 10 h;
- Amostras 4: Nitretação liquida a 540°C por 2h.

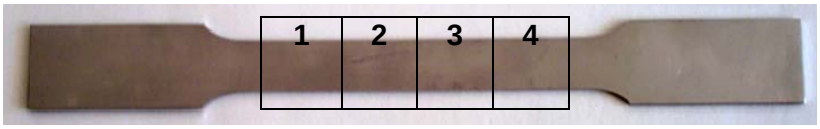


Figura 17: Esquema da divisão de amostras de cada corpo de prova

As amostras foram submetidas à mesma carga dos fornos, desta forma desvios de processos entre uma carga e outra foi evitado.

4.4. MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica na analise de materiais surgiu, praticamente, com o trabalho pioneiro de Sorby (1826-1908), tido como o precursor da moderna metalografia, quando em 1903, observou pela primeira vez uma estrutura metálica ao microscópio. Apesar de novas técnicas terem já sido desenvolvidas, a microscopia óptica ainda hoje é uma das técnicas mais utilizadas na observação, análise e documentação de materiais (Monteiro, 2009).

4.4.1. PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

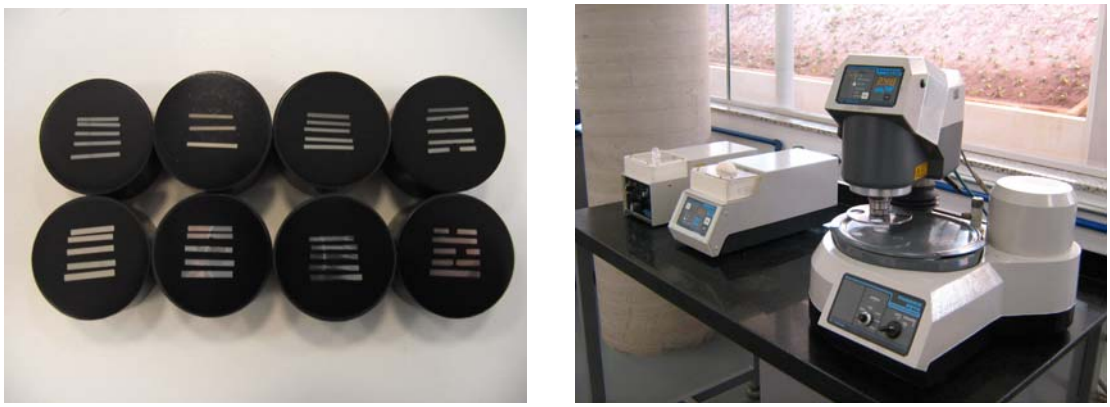
Uma pequena parte de 5 mm das amostras nitretadas e sem nitretação foram seccionada transversalmente através de um cortador metalográfico (“cut-off”), as mesmas foram embutidas a quente em baquelite (figura 18).

Com as amostras já embutidas em corpos de corpo de prova de baquelite, elas foram lixadas e polidas em politrizes semi-automática (figura 19) de acordo com seqüência dada abaixo:

1. Lixamento seguindo a seqüência de granulometria de lixa 120, 240, 320, 400 e 600.
2. Polimento seguindo a seqüência de abrasivos de diamante de 6 e 1 µm.
3. Polimento final com alumina coloidal.

(a) (b)

Figura 18: (a) Cortador metalográfico ("Cut-off"), Buehler ISOMET 2000 e (b) Embutidora metalográfica, Struers LaboPress-3



(a) (b)

Figura 19: (a) Amostras embutidas em baquelite e preparadas por metalografia. (b) Da direita para esquerda, lixadeira/politriz Phoenix Beta e politrizes para acabamento Minimete, todas da marca Buehler.

4.4.2. CARACTERIZAÇÃO METALOGRAFICO

Com as amostras devidamente polidas, elas foram atacadas quimicamente com reagente de Marble.

Após ataque metalográfico as amostras foram avaliadas em um microscópio óptico Leica com programa de captura de imagem A4iDocu (figura 20). Com um aumento de 500x a espessura da camada nitretada foi medida e o seu registro fotográfico também foi realizado.

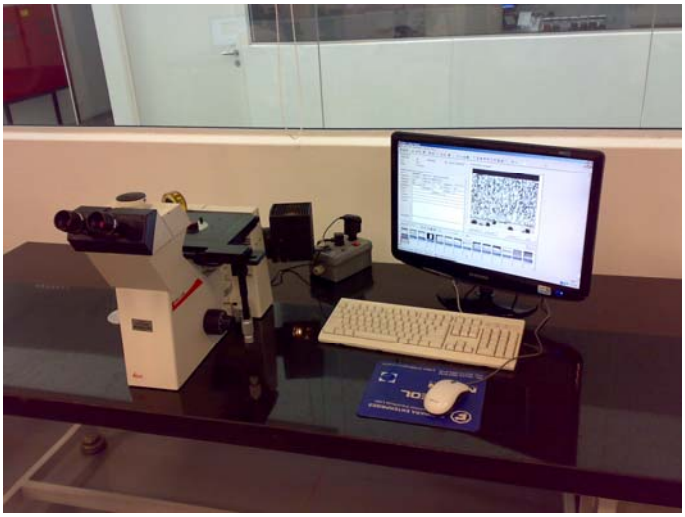


Figura 20: Microscópio Óptico Leica com capturador de imagem A4iDocu.

4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Já nos anos 90, se observa que durante as ultimas décadas desenvolvimentos notáveis tinha tomado lugar na instrumentação e técnicas para caracterizar a microestrutura e microcomposição de materiais e que alguns dos mais importantes destes instrumentos envolviam o uso de feixe de elétrons por causa da riqueza de informação que pode ser obtida da interação do feixe elétrons com a matéria (David, 1990).

Dentre os principais instrumentos está o microscópio eletrônico de varredura que com o passar dos anos com o auxilio da evolução eletrônica e dos desenvolvimentos de software tem evoluído gradativamente.

4.5.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Para que as analises fossem possíveis, os seguintes procedimentos se fizeram necessário.

Análise da microcomposição:

Os elementos a serem analisados são leves (N e C) logo, qualquer tipo de contaminação pode deixar os resultados questionáveis.

Para a análise dos elementos leves foram consideradas as seguintes precauções durante a preparação das amostras:

1. Re-polimento das amostras embutidas em baquelite;
2. Limpeza das amostras;
3. Fina camada condutiva de alumínio para minimizar a absorção de raios-X;
4. Amostras e padrões utilizados foram revestidos juntos para uniformizar a espessura entre eles.

4.5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA

Através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS Quanta 600 (figura 21) as amostras foram caracterizadas microestruturalmente com imagens de elétrons secundários e retroespalhados com os seguintes parâmetros do microscópio (tabela 2):

Figura 21: MEV, Philips Quanta 600.

Tabela 2: Parâmetros do MEV para imagem.

Distância de trabalho:	7,5 mm
Tamanho do feixe “Spot size”:	4,5
keV:	12

4.5.3. MICROANÁLISE POR WDS

Um espectrômetro de raios-X dispersivo por comprimento de onda (WDS) montado a um microscópio eletrônico de varredura tem importante vantagem sobre o espectrômetro de energia dispersiva (EDS) em termos da contagem de pico e ruído (“background”), aumento da sensibilidade do elemento e melhora a resolução de energia características de picos de raios-X para evitar sobreposições.

Os elementos leves possuem pobre detectibilidade devido à baixa taxa de contagem causada por insuficiente corrente do feixe em baixa voltagem tem feito da microanalise algo muito difícil (LYMAN, 1990). Contudo, estes problemas têm sido corrigidos nos modernos microscópios de hoje.

Através de um analisador de WDS Microspec instalado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS Quanta 600 os elementos nitrogênio e carbono foram quantificados. Onde a partir da superfície de amostra analisada, foram determinadas curvas de composição de N e C por pontos de análise com distancia entre eles de 5 µm.

O elemento nitrogênio foi quantificado automaticamente pelo microscópio. Contudo, as seguintes condições do microscópio foram realizadas para minimizar possíveis erros:

Tabela 3: Parâmetros do MEV para análise do N.

Distância de trabalho	12,25 mm
Tamanho do feixe “Spot size”	7,5
kV	12
Densidade de corrente	50 nA
Tempo de exposição	20 s

Todos os procedimentos de calibração e estabilização do feixe de elétrons foram realizados.

Na análise do carbono, a mesma técnica utilizada para o nitrogênio não se mostrou eficaz, levando a erros consideráveis. Por outro lado, o método da curva de calibração se mostrou muito eficaz. Os parâmetros do microscópio foram mantidos conforme tabela 3.

Através de cinco padrões de aço carbono (0,060%C - 0,163%C - 0,554%C - 0,838%C - 0,926%C) a curva de intensidade do pico de carbono foi levantada (tabela 4).

Tabela 4: Intensidade do carbono nos padrões.

Relação da %C e a Intensidade de contagem de raio X							
Padrões	**%C**	Resultados (Cps)					**Unk Cps**
1	**0,060**	30,600	28,950	28,350	30,750	27,300	**29,19**
2	**0,163**	31,400	32,700	32,300	31,750	32,700	**32,17**
3	**0,554**	46,900	48,000	49,500	49,200	48,450	**48,41**
4	**0,838**	61,000	59,150	62,900	61,500	62,150	**61,34**
5	**0,926**	63,850	62,900	64,400	66,700	62,950	**64,16**

Com esses resultados se construiu a curva de calibração “contagens por segundo” (Cps) versus porcentagem em peso do carbono nos padrões (figura 22).

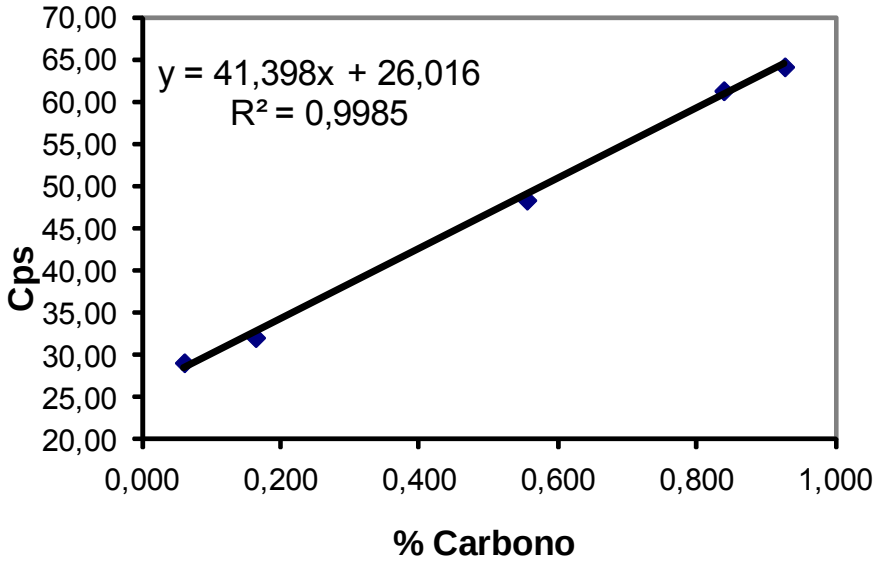


Figura 22: Curva de calibração do carbono.

Com a expressão da reta (Y=41,398X+26,016) da figura 22, foi possível determinar uma formula que relaciona intensidade de carbono em contagens por segundo (Cps) com a concentração em peso de carbono nas amostras avaliadas:

Cps = 41,398 x (%C) + 26,016

Com a expressão da composição de carbono nas amostras avaliadas pode ser determinada.

4.6. MICRODUREZA VICKERS

Medidas de dureza da matriz, assim como os perfis de dureza em relação à profundidade das camadas foram realizadas pela escala de dureza Vickers de acordo com os seguintes parâmetros:

Carga: 50 gramas

Tempo de permanencia sob carga: 15 segundos

4.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Avaliações de fases cristalinas foram realizadas nas amostras AISI 304 e 316 com 10 % de deformação e tratadas térmicamente a plasma e gas em um difratômetro de raios X, marca Rigaku, modelo Multiflex, tubo com anteparo de Cu, gerando raios X de comprimento de onda λ= 1.54060Å, varrendo picos em 2θ entre 30° e 70°.

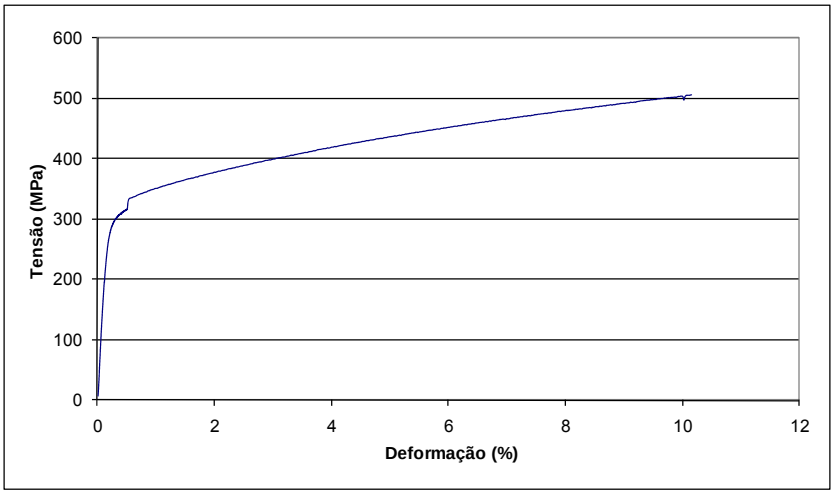
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abaixo estão expostos os principais resultados obtidos com as técnicas expostas no capitulo anterior, assim como as discussões dos resultados obtidos.

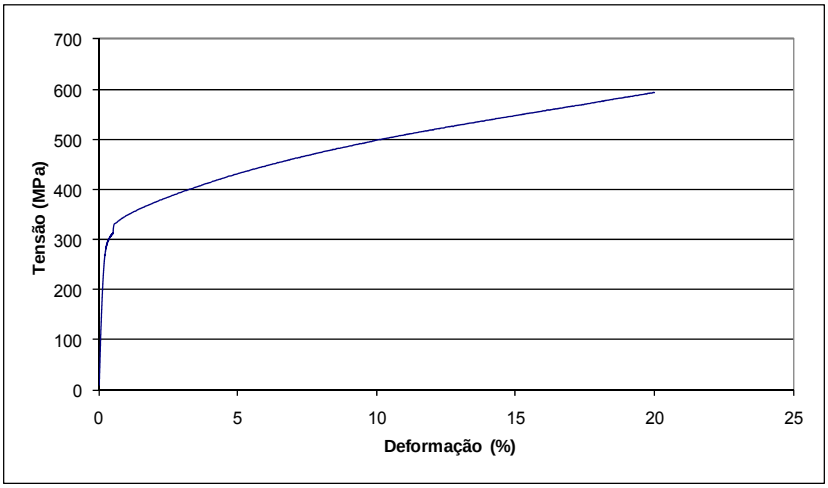
5.1. DEFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Nas figuras 23 e 24, podem-se observar as curvas do ensaio de tração dos corpos de prova AISI 304 e 316 respectivamente e de (a) a (d) os graus de deformação em ordem crescente de 10 % a 40%.

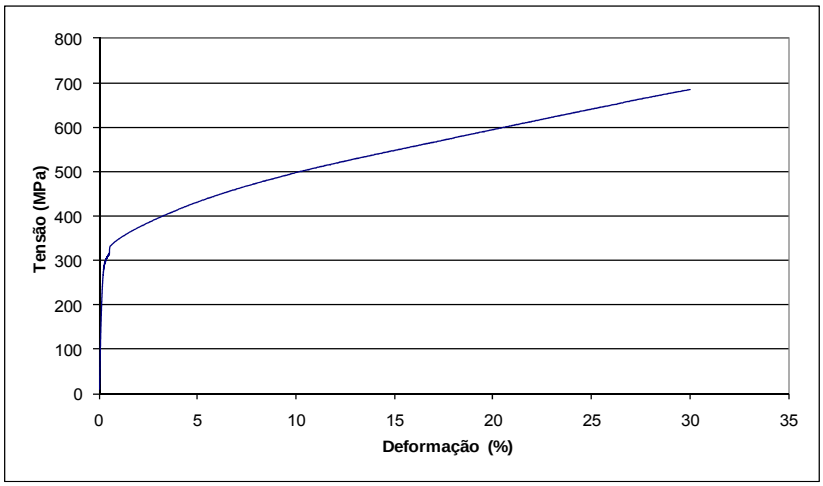
Devido ao baixo comportamento elástico das amostras ao redor de 0,3%, no presente trabalho para efeito de simplificação toda deformação foi considerada como plástica.



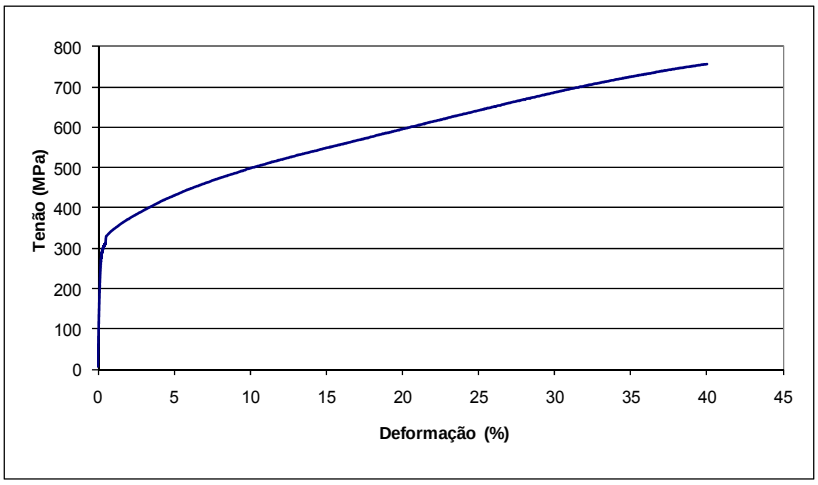
(a)



(b)

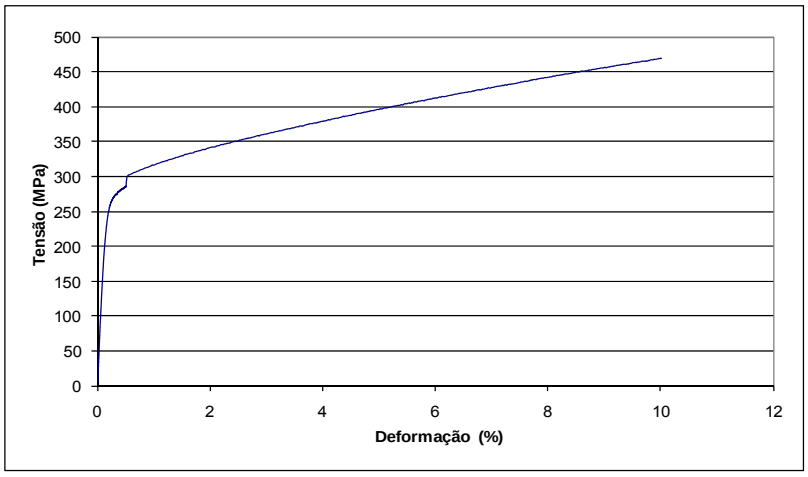


(c)

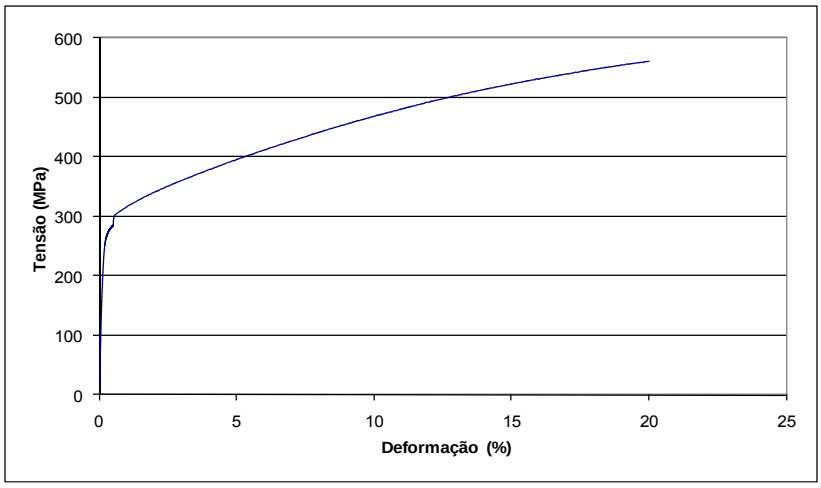


(d)

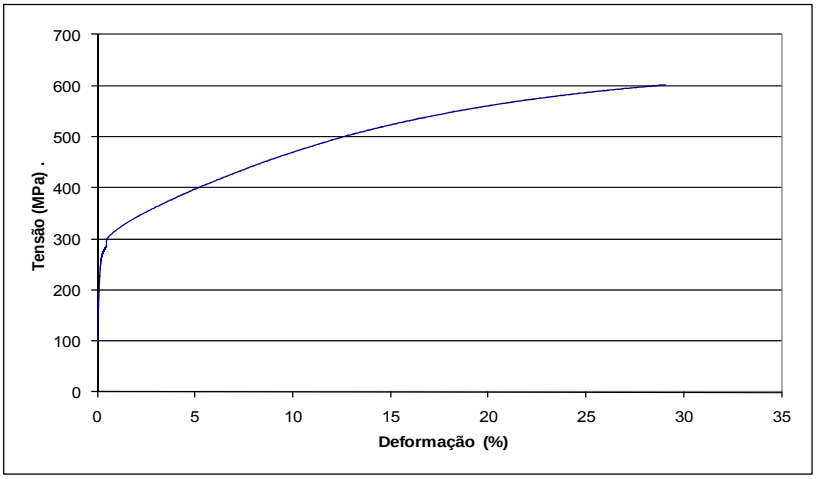
Figura 23: Gráficos a, b, c, d mostrando as curvas de tensão por deformação da amostra AISI 304 (10%, 20%, 30% e 40% respectivamente).



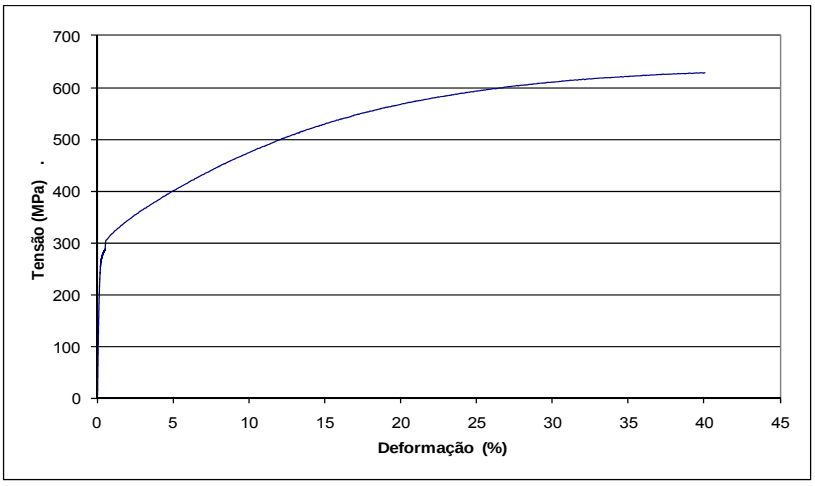
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 24: Gráficos a, b, c, d mostrando as curvas de tensão por deformação da amostra AISI 316 (10%, 20%, 30% e 40% respectivamente).

5.2. AVALIAÇÃO DE DUREZA

A figura 25 ilustra os valores de dureza das amostras com os diferentes graus de deformação no estágio posterior aos processos de nitretação.

Os materiais passaram para um estado cada vez mais encruado à medida que as taxas de deformação foram aumentadas, como consequência disto, um considerável aumento de dureza pode ser observado, com maior resposta do aço AISI 304, provavelmente pela forte tendência à ocorrência de martensita induzida por deformação plástica a frio (ANGEL,1954 e VATAVUK, 2001).

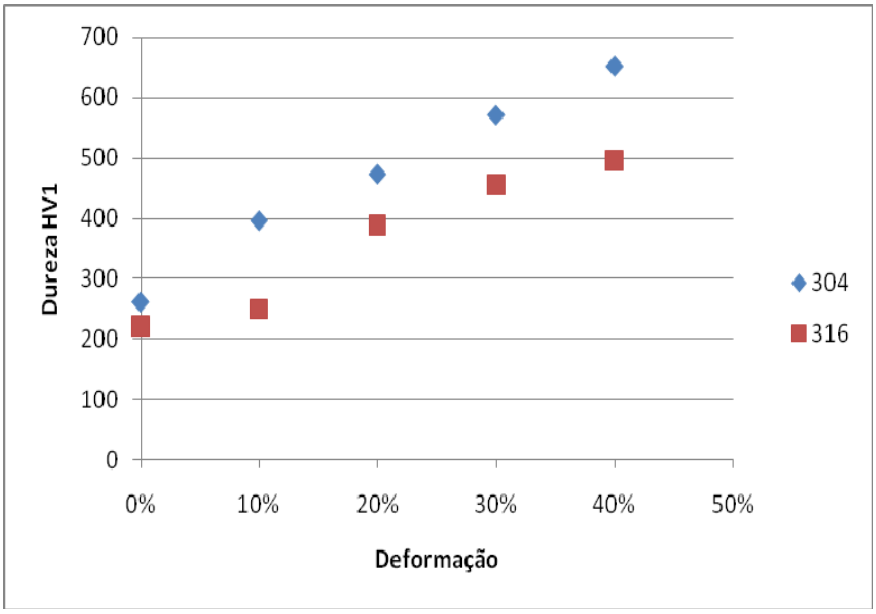


Figura 25: Resultados de dureza das amostras AISI 304 e 316, como deformada.

As figuras 26, 27 e 28 ilustram as curvas de dureza das amostras já nitretadas, pode-se observar que assim como os resultados de espessura, os resultados de dureza não mostram que as pré-deformações influenciaram na difusão.

Levando-se em consideração que as amostras AISI 304 e 316 foram nitretadas juntas, entre elas observam-se maiores profundidades de dureza nas amostras AISI304. Além disso, observam-se também maiores valores de dureza nas amostras com nitretação a plasma, muito provavelmente pela influencia da temperatura do processo (430°C – Plasma, 540°C e 570°C – Liquida e gás respectivamente).

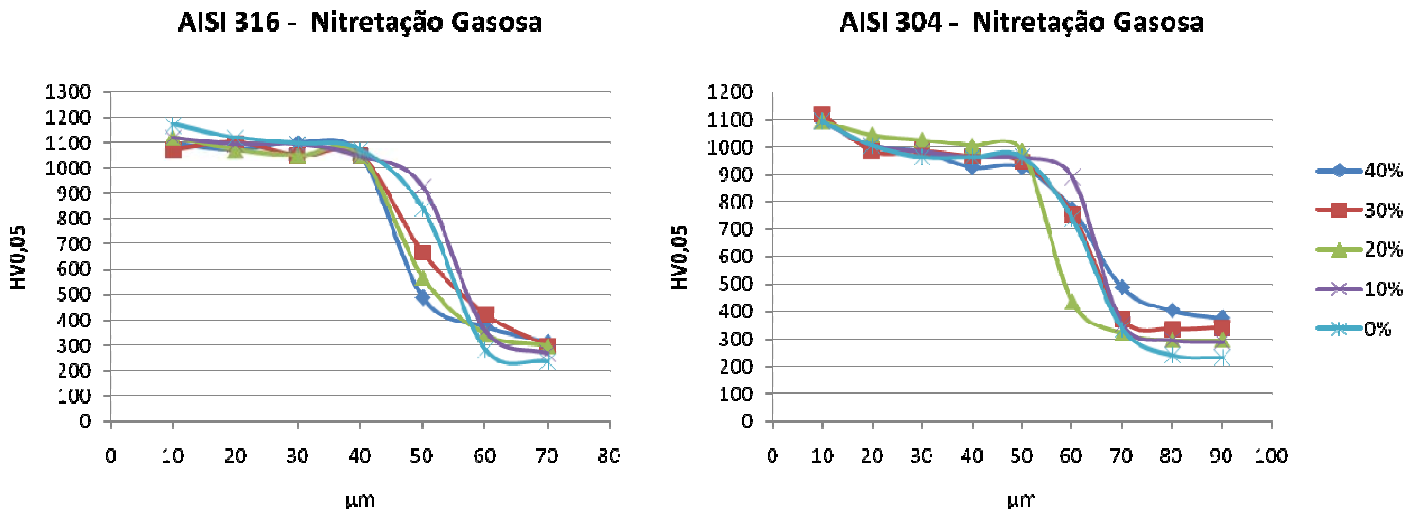


Figura 26: Curvas de dureza dos aços 316 e 304 após nitretação gasosa.

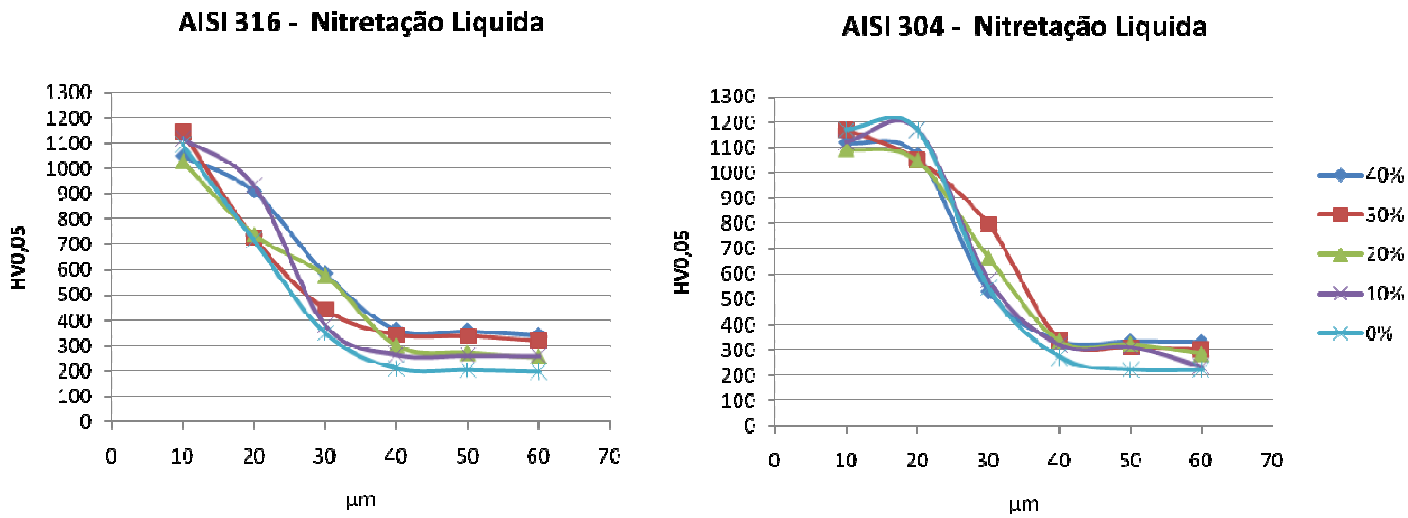


Figura 27: Curvas de dureza dos aços 316 e 304 após nitretação niliquida.

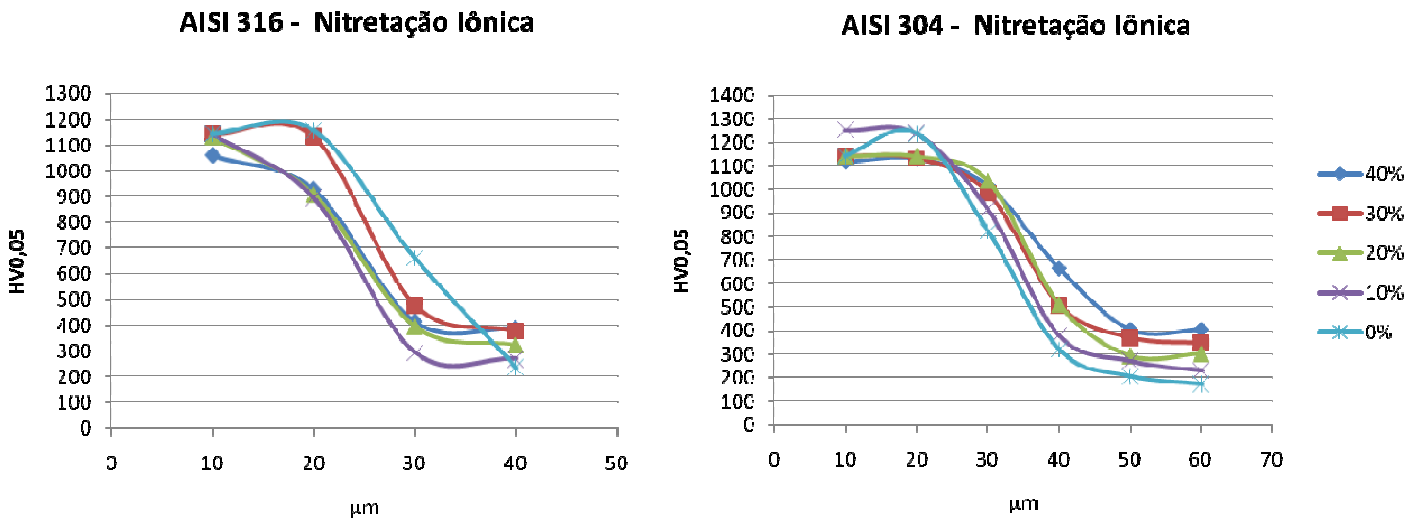


Figura 28: Curvas de dureza dos aços 316 e 304 após nitretação iônica.

5.3. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA DA CAMADA NITRETADA

Com as amostras atacadas quimicamente com o reagente de Marble foi possível observar duas camadas distintas (figuras 29, 30 e 31). Além disso, conforme a tabela 5 mostra, as variações de espessura foram aleatórias e não sugerem qualquer tendência no tamanho de sua espessura que poderia ter sido dada pelo encruamento.

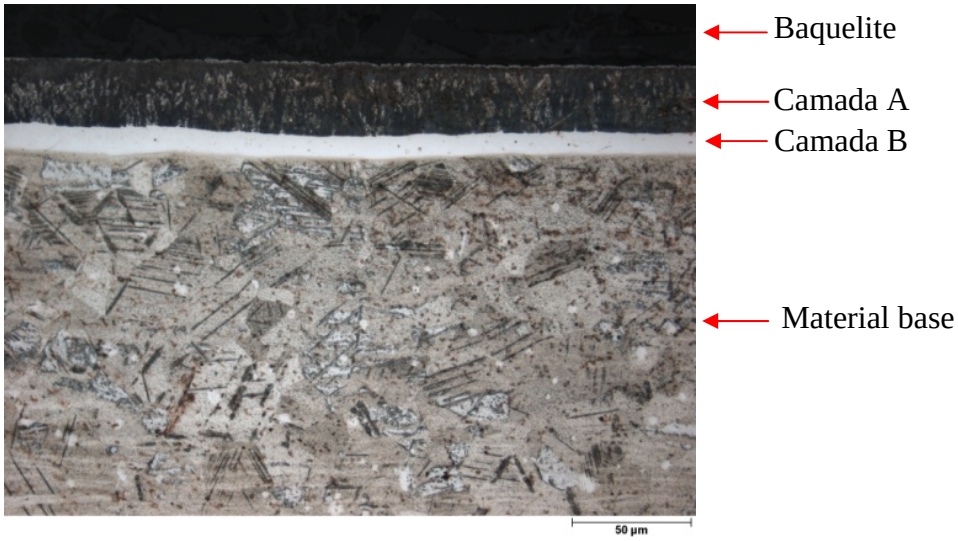


Figura 29: Referência para medição de espessura das camadas

Tabela 5: Espessura (µm) das camadas, referência de medição na figura 29.

		Camada A			Camada B		
AISI	Deformações	Gasosa	Plasma	Liquida	Gasosa	Plasma	Liquida
304	0%	71 ± 2	33 ± 3	34 ± 1	16 ± 2	10 ± 3	10 ± 3
	10%	67 ± 2	29 ± 1	33 ± 2	15 ± 1	13 ± 2	10 ± 2
	20%	65 ± 1	34 ± 2	33 ± 2	13 ± 1	9 ± 2	10 ± 1
	30%	66 ± 2	26 ± 2	32 ± 2	17 ± 2	11 ± 2	10 ± 2
	40%	71 ± 1	26 ± 3	33 ± 1	18 ± 1	12 ± 2	10 ± 2
316	0%	51 ± 2	29 ± 3	28 ± 2	12 ± 1	17 ± 1	11 ± 2
	10%	48 ± 2	20 ± 2	23 ± 2	12 ± 1	18 ± 1	10 ± 2
	20%	50 ± 1	27 ± 1	22 ± 2	15 ± 1	13 ± 2	9 ± 3
	30%	47 ± 1	28 ± 2	24 ± 1	15 ± 2	17 ± 2	10 ± 2
	40%	51 ± 2	20 ± 2	26 ± 2	14 ± 2	18 ± 2	10 ± 1

a

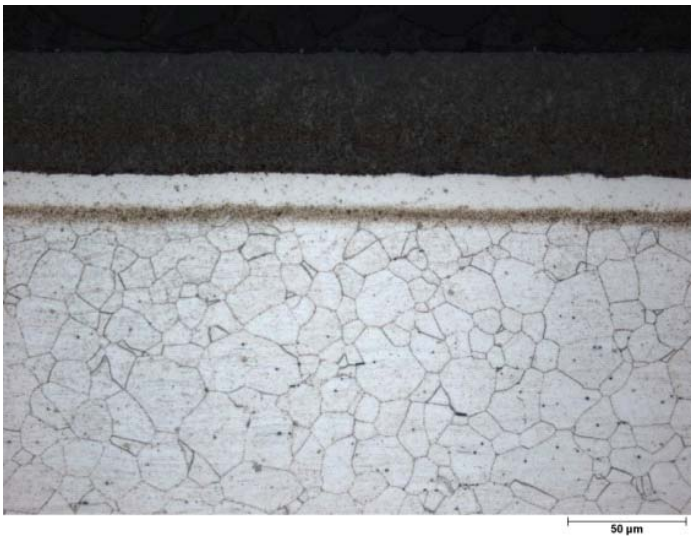
(a)

(b)

(c)

Figura 30: AISI 304 (a) nitretação liquida; (b) nitretação gasosa; (c) nitretação a plasma; ataque químico de Marble.

(a)



(b)

(c)

Figura 31: AISI 316 (a) nitretação liquida; (b) nitretação gasosa; (c) nitretação a plasma; ataque químico de Marble.

As figuras 32 e 33 mostram os resultados de dureza do material base realizados antes e após processos de nitretações, pode-se observar que os aços perderam significantemente sua dureza durante o processo de nitretação, o que pode sugerir o princípio do fenômeno de recuperação da microestrutura. Se o fenômeno realmente estiver ocorrendo, partes dos defeitos gerados com as deformações estão sendo aniquilados durante o processo de nitretação.

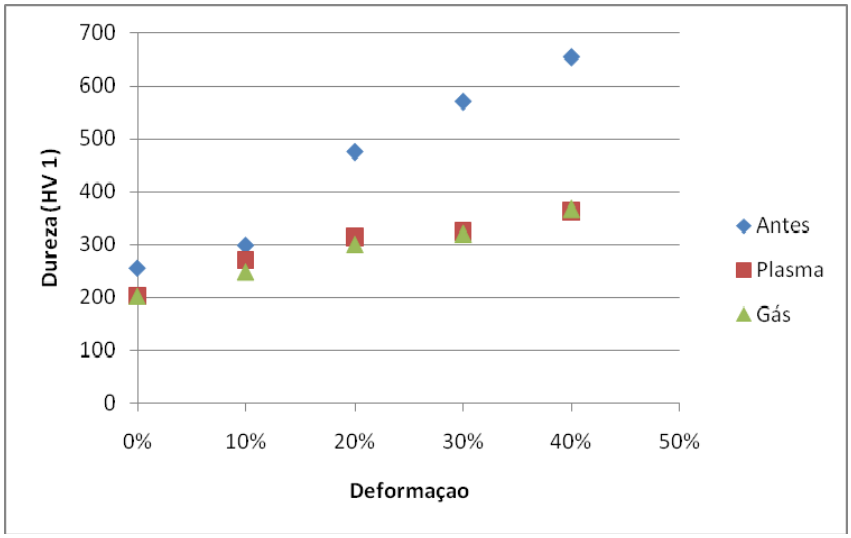


Figura 32: Resultados de dureza para as amostras de aço AISI 304, antes e após processos de nitretações.

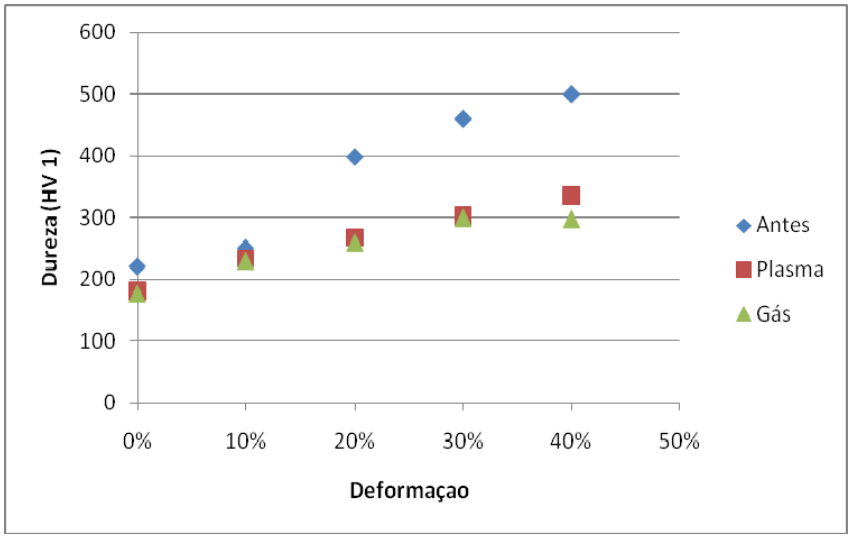


Figura 33: Resultados de dureza para as amostras de aço AISI 316, antes e após processos de nitretações.

5.4. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Como se pode observar nas curvas de concentração de nitrogênio e carbono, ilustradas nas figuras 34 e 35 obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) / WDS, a primeira camada possui um teor de N em torno de 5,5%, já na segunda camada pode-se observar um pico do teor de carbono em torno de 1% no gráfico.

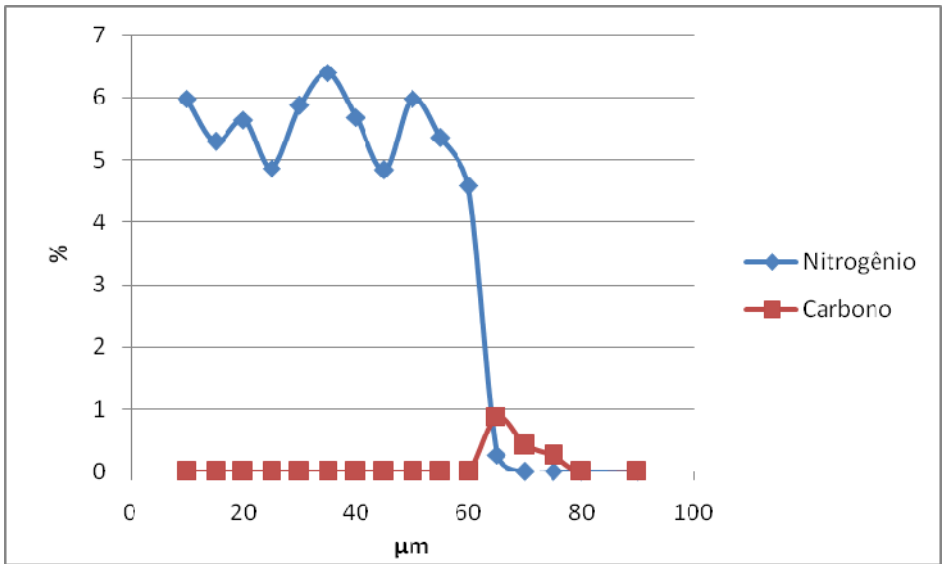


Figura 34: Porcentagem em peso de nitrogênio e de carbono em relação à profundidade da camada do aço AISI 304.

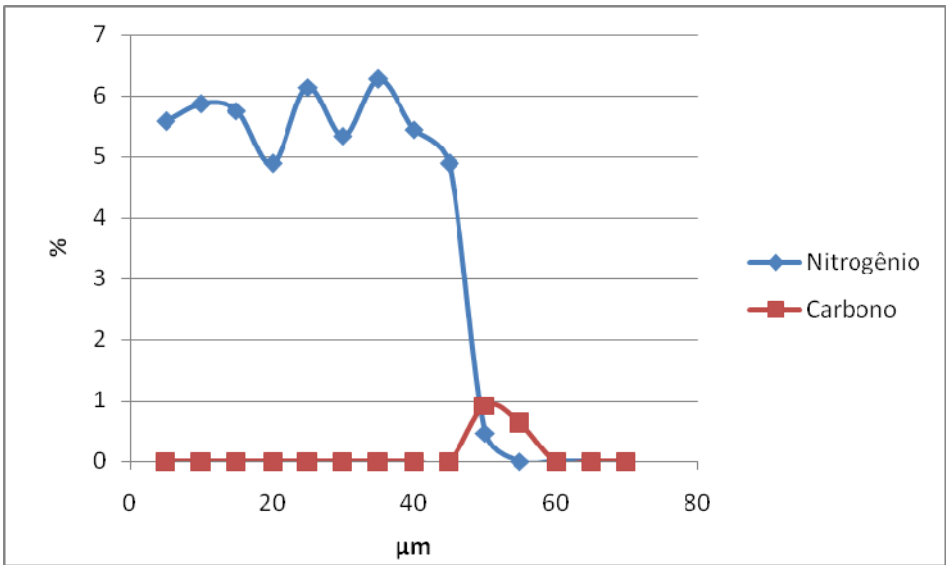


Figura 35: Porcentagem em peso de nitrogênio e de carbono em relação à profundidade da camada do aço AISI 316.

Embora o pico de carbono possa ser decorrente de contaminações provenientes do processo de nitretação (Czerwiec, 2006), com exceção do processo de nitretação liquida os processos a gás e a plasma não mostraram contaminações que justificassem o pico de carbono.

Ambos os aços possuem teor de carbono de 0,08 % em peso, uma descarbonetação da região com difusão do nitrogênio pode estar ocorrendo, e estes átomos de carbono podem estar se difundindo para regiões abaixo da camada realmente nitretada, formando uma segunda camada com maior concentração de carbono.

Os cálculos matemáticos abaixo indicam que tal fenômeno ocorrendo pode elevar a concentração de carbono na segunda camada formada logo abaixo da camada nitretada, a teores médios de 0,48 %C, isso com o carbono que se difundiu da camada nitretada para esta região.

Tomando como referência as espessuras avaliadas por microscopia óptica da amostra AISI 304 com 20% de deformação plástica e nitretada a gás, que foi levada ao MEV para avaliação das curvas de nitrogênio e carbono tem-se:

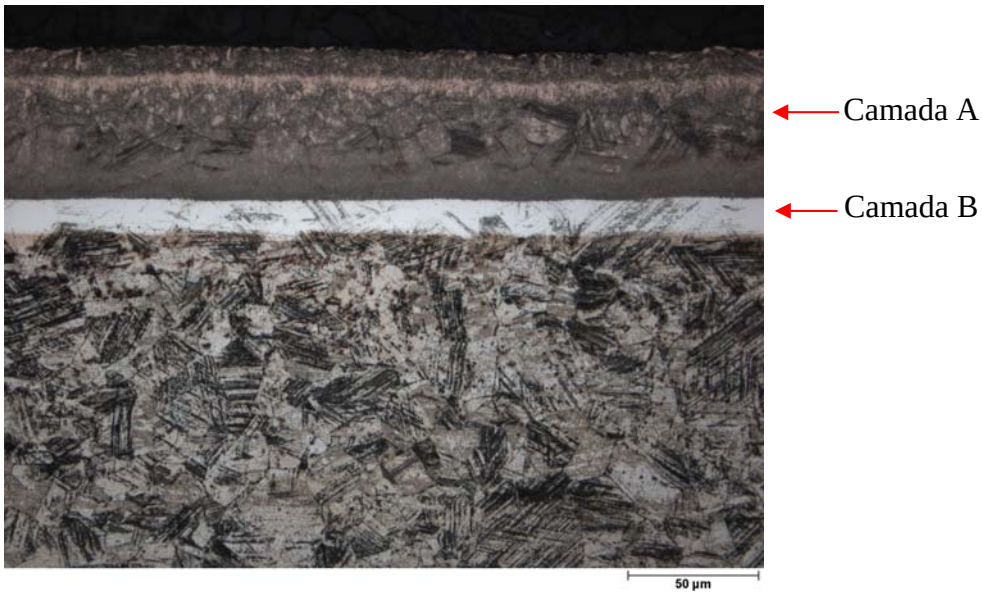


Figura 36: AISI 304 deformado 20% com nitretação gasosa.

Composição do carbono antes da nitretação: 0,08%C

Condição esperada após nitretação:

Camada A → 0%C

Camada B → 0,08%C + % de C difundida da camada A

Logo, considerando que o carbono difunde da camada A para B tem-se que a camada B passará a ter um teor de carbono próximo da expressão abaixo: 0,08%C + ((65/13)*x0,08%C)= 0,48% C

* Razão das espessuras obtidas por microscopia óptica.

Portanto as novas composições após a nitretação serão:

Camada A → 0%C

Camada B → 0,48%C

A análise química quantitativa desta camada apresentou seu valor de 0,52% C.

Tais camadas podem ser formadas por uma matriz de austenita expandida que apresenta estrutura cristalina CFC distorcida por átomos intersticiais; a primeira camada distorcida por átomos de nitrogênio e a segunda distorcida por átomos de carbono.

Este fenômeno tem também sido descrito como um modelo de aprisionamento, como o nitrogênio possui maior interação química com o cromo, o carbono é empurrado à frente do nitrogênio que esta sendo difundido na direção do núcleo; isto é qualitativamente consistente assumindo que a energia de ligação de armadilha do carbono é menor do que a do nitrogênio (Williamson, 2001 e Parascandola 2001).

TSUJIKAWA etal estudaram diversas condições de processos de nitretação para estudar o comportamento do carbono; mais detalhes podem ser encontrados no trabalho publicado (TSUJIKAWA, 2004).

5.5. CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Pode-se observar nos resultados de difração de raios-x das amostras AISI 304 e 316 nitretadas a plasma e com 10 % de deformação picos Y_N (111), Y_N (200) e Y_N (220) referentes à austenita expandida por átomos de nitrogênio. Além destes, é possível observar a formação do nitreto de cromo (CrN).

Uma maior propensão a formação da austenita expandida pode ser observada na amostras AISI 316 perante a amostra AISI 304.

Nos resultados de antes da nitretação é visível a maior propensão de formação de martensita induzida nas amostras AISI 304, isto se deve a diferenças de

composição química entre eles, dada principalmente pelo níquel e ausência de molibdênio no aço AISI 304.

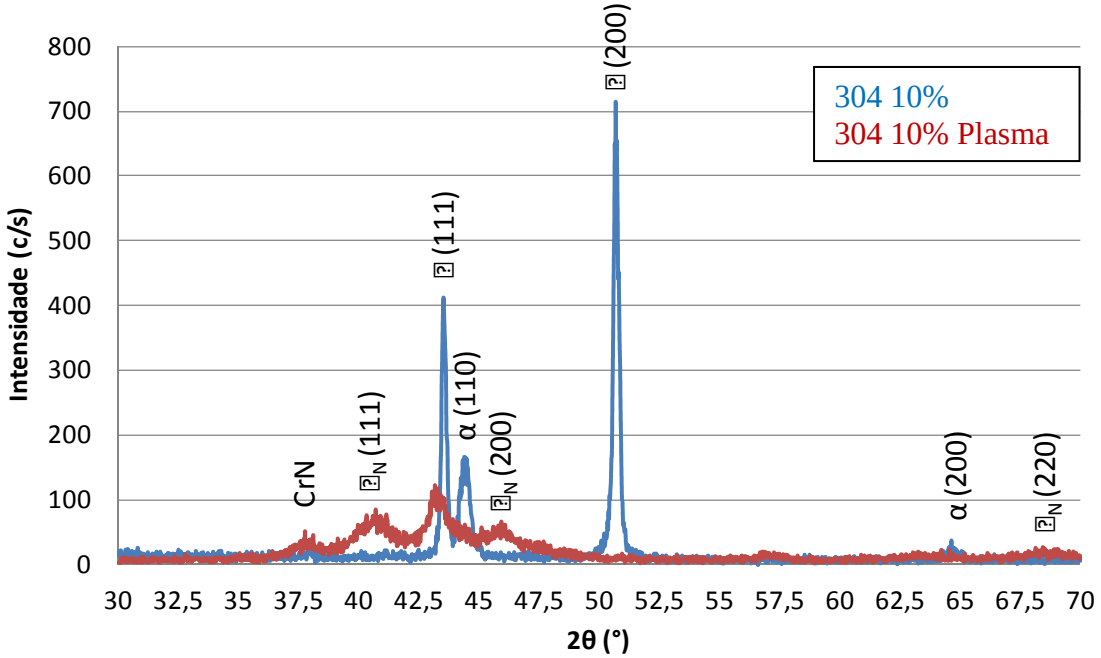


Figura 37: Difração de raios-x do aço AISI 304 10% deformado sem e com nitretação plasma.

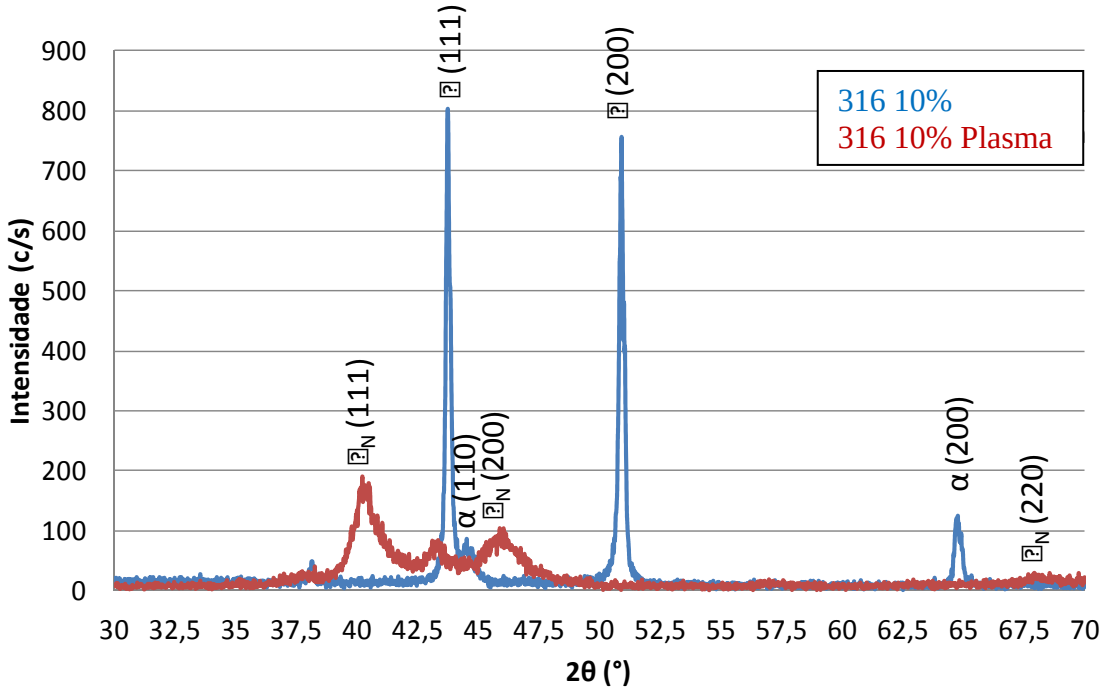


Figura 38: Difração de raios-x do aço AISI 316 10% deformado sem e com nitretação plasma.

6. CONCLUSÕES

- Os valores de espessura das camadas assim como as curvas de dureza mostram que não houve influência do encruamento na cinética de difusão do nitrogênio.
- Duas camadas pode ser obervada, uma primeira formada provavelmente por uma matriz de austenita expandida por átomos de nitrogênio, seguido por outra camada formada de uma matriz de austenita expandida por átomos de carbono.
- Os processos mostraram valores de dureza das camadas da ordem de 1100 HV, com exceção do processo a plasma, o qual mostrou resultados um pouco superiores da ordem de 1200 HV.
- Uma maior difusão do nitrogênio pode ser observada no aço AISI 304.
- Maior propensão a formação das fases gama N pode ser observada nas amostras AISI 316.

7. REFERÊNCIAS

ASM Metals Handbook – Heat treatment, Vol. 4, 1991.

ASM Metals Handbook – Metallography and Microstrucutures, Vol. 9, 2004.

ASM Metals HandBook – Welding, Brazing, and Soldering, Vol. 6, 1993.

ASM Metals HandBook – Alloy Phase Diagrams, Vol 3, 1992.

ANGEL, T., Formation of Martensite in Austenitic Stainless Steel. Effects of Deformation, Temperature and Composition, Journal of the Iron and Steel Institute, pp. 165-174, 1954.

BAIN, E. C. & PAXTON, H. W. - "Effects of Alloying Elements in Forming Austenite", in Alloying Elements in Steel, 2ª Ed., Ed. ASM, Cap. 4, pp.: 88-122, 1966.

BORRO Junior, A., Estudo do efeito da nitretação liquida e gasosa no comportamento mecânico de um aço ferramenta pra trabalho a frio sinterizado 2,3%C – 12,5%Cr – 1,1%Mo – 4%V, temperado e revenido, Tese de doutorado, IPEN - USP, 2001.

CASTELETTI L. C., LOMBARDI Neto A.; TOTTEN G. E. – Plasma Nitriding of Stainless Steels, Industrial Heating, Mar 2008, pg. 61

COTTERILL, P., MOULD, P.R., Recrystallization and grain growth in metals, Surrey University, p. 24-25, Londons, 1976

DAVIS, J.R.(Ed.) ASM Specialty Handbook: Stainless Steels. USA: ASM, 1994

FEWELL M. P. et al, The nature of expanded austenite, 2000

FRANCO, E. G; Influência do Acabamento Superficial na Nitretação dos Aços-Ferramenta AISI H – 13 e DIN 1.2367, Dissertação de mestrado, 1999.

JERZY P.; BOZENA S.,LECH W.,ZBIGNIEW W., MICHA³ K., FRIEDRICH P., JACEK S.; JUSTYNA K.– Interaction of nitrogen atoms in expanded austenite formed in pure iron by intense nitrogen plasma pulses – Nukleonica 2004; 49 (2): 57-60

KORWIN, M.J. – Controled Gas Nitriding: Old Process Has a New Potential" heat Treating, March, pp : 32-38, 1989

LYMAN, C.E.; NEWBURY, D.E., GOLDSTEIN, J. I.: WILLIAMS, D.B.; ROMING, A.D. Jr., ARMSTRONG, J.T.; ECHLIN, P.; FIORI, C.E.; JOY, D.C.; Lifshin, E.; PETERS, K-R., Scanner Electron Microscopy and Analytical Electron Microscopy, A Laboratory Workbook, New York: Plenum Press, 1990.

MENTHE, E.; RIE, K-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. Surface and Coatings Technology, v.116-119, p.199-205, 1999.

METIN, E.; INAL, O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. Jornal. of Materials Science, v. 22, p. 2783-2788, 1987.

MONTEIRO, W. – Apostila, 2009.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. Aços Inoxidáveis Austeníticos, Hemus Editora LTDA, São Paulo, 1994.

Parascandola, S.,W.; Moller, W.; Williamson, D.L. - The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures . Proc. Int. Current Status Seminar on Thermochemical Surf. Eng. Osaka, 2001, p. 201.

PICARD, S.; MEMET, J. B.; SABOT, R.; GROSSEAU-POUSSARD, J. L.; RIVIÈRE, J. P.; MEILLAND, R. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel. Materials Science and Engineering A, v.303, p.163-172, 2001.

PICKERING, F. B. Physical metallurgy of stainless steel. International Metals Reviews, rev. 211, p. 227-268, dec.1976.

PRANEVICIUS, L.; TEMPLIER, C.; RIVIERE, J.-P.; MÉHEUST, P.,PRANEVICIUS, L. L.; ABRASONIS, G. On the mechanism of ion nitriding of an austenitic stainless steel. Surface and Coatings Technology, v.135, p.250-257, 2001.

SHREINER, A. – Heat Treatment Process for the Reduction of Wear in Vehicle Components, Mechanical Engineering Publication Ltd., London, 1 991

STRAMKE E DRESSLER, F. – “Nitretação por Plasma Pulsado, Um Tratamento de Superfície sem Poluição”, Anais do I Seminário Internacional de Engenharia de Superfície, Universidade de Mogi das Cruzes, Agosto, 1995

STROHAECKER, T.R..; ROCHA, A.S.; ALMAZAN, M.E.; SANTOS, G.R.; PIANA, L.A., Desgaste de Brocas HSS Nitretadas a Plasma. LAMEF – UFRGS, 2001

THELNING, K.E. - Steel and Its Heat Treatment, Ed. McGraw-Hill, 1975.

TSUJIKAWA, M.; YAMAUCHI, N.; UEDA,N.; SONE, T.; HIROSE, Y.- Behavier of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. Surface and Coatings Technology 193 (2005) 309-313, Japan 2004.

VTAVUK, J. – Apostila, 2009.

VATAVUK, J.: LEBRÃO, G. M. S.; BORRO, A.- Uma discussão a respeito de alguns aspectos relevantes à seleção de aços inoxidáveis austeniticos da serie 304 submetidos a deformação plástica a frio durante a fabricação. Revista Mackenzie de Engenharia e Computação. São Paulo. Numero 2. 2001.

Williamson, D.L.; Wilbur, P.J.; Fickett, F.R.; Parascandola, S. - Role of ion-beam processing time in the formation and growth of the highnitrogen phase in austenitic stainless steel. Proc. Int. Current Status Seminar on Thermochemical Surf. Eng. Osaka, p. 333, 2001.