



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**CAMPUS DE CURITIBA**

**DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**E DE MATERIAIS - PPGEM**

**ROBERTO LUÍS DE ASSUMPÇÃO**

**RESISTÊNCIA A CORROSÃO DA CAMADA  
MARTENSITICA FORMADA NA SUPERFÍCIE DO  
AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO 409 TRATADO POR  
SHTPN**

**CURITIBA**

**MAIO - 2013**

**ROBERTO LUÍS DE ASSUMPÇÃO**

**RESISTÊNCIA A CORROSÃO DA CAMADA  
MARTENSITICA FORMADA NA SUPERFÍCIE DO  
AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO 409 TRATADO POR  
SHTPN**

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. Eng.

**Co-orientador:** Prof. Marcio Mafra, Dr. Eng.

**CURITIBA**

**MAIO - 2013**



*À minha família:  
Álvaro e Rosemary,  
Ana Cristina e Daniel,  
Maria Isabel.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos Professores Paulo César Borges não somente pela orientação, mas pela amizade, confiança e paciência que teve para comigo no decorrer deste trabalho.

Ao professor Marcio pela co-orientação, dedicação e por sempre me encorajar a seguir em frente.

Ao professor Julio pela ajuda nas análises de MEV.

Aos professores e colegas do Grupo de Materiais, também pela disposição constante em ajudar.

Ao técnico de Laboratório e amigo Alexandre José Gonçalves pela realização das análises de difração em raio-X.

Ao eng. Ronan Luis Pedroso Figueiredo, e à empresa Tuper Exhaust Systems, pela doação de material.

Ao professor César Lúcio Molitz Allenstein e à empresa Spectroscan pela análise de composição química.

Ao Eng. Murilo Olenik e à empresa Artis Matriz pela retificação das amostras permitindo o cuidado necessário para remoção da quantidade certa de material.

Ao aluno de Iniciação Científica Vitor de Andrade Martinez pela ajuda na parte operacional do trabalho.

A todos os meus amigos pelo incentivo sempre.

Ao CNPQ pelo financiamento parcial do projeto e da bolsa auxilio.

*“Não se espante com a altura do voo. Quanto mais alto, mais longe do perigo. Quanto mais você se eleva, mais tempo há de reconhecer uma pane. É quando se está próximo do solo que se deve desconfiar.”*

*Santos Dumont*

ASSUMPÇÃO, R. L. **Resistência a Corrosão da Camada Martensítica Formada na Superfície do Aço Inoxidável Ferrítico 409 Tratado por SHTPN**, 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 74 p.

## RESUMO

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados nas indústrias químicas, petroquímicas, nucleares, de geração de energia, biomédica e de processamento de alimentos. Em geral os aços inoxidáveis apresentam boa resistência à corrosão, entretanto a aplicabilidade destes aços pode ser restringida pela dureza ou pela resistência a corrosão. Usualmente os aços de alta resistência e dureza apresentam elevados teores de carbono, apresentando uma estrutura martensítica, com consequente redução da resistência à corrosão. Por outro lado os aços com maior resistência a corrosão apresentam menor dureza e consequente menor resistência ao desgaste. Diversas soluções têm sido implementadas no sentido de melhorar a resistência a corrosão e ao desgaste simultaneamente desses materiais. Dentre estas a adição de nitrogênio na superfície através da nitretação a plasma, implantação iônica, tratamento térmico de solubilização após nitretação a plasma (SHTPN – Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding). Este trabalho tem como objetivo determinar os parâmetros de SHTPN que possibilite obter martensita de nitrogênio na superfície do aço AISI 409, bem como, a avaliação de sua resistência à corrosão. Foi possível verificar uma melhora na resistência à corrosão das condições tratadas por SHTPN, assim como um aumento na resistência mecânica, avaliado pelo perfil de dureza da camada superficial tratada.

**Palavras-chave:** aço inoxidável, nitretação a plasma, SHTPN, engenharia de superfície, corrosão.

ASSUMPÇÃO, R. L. **Corrosion resistance of the martensitic layer on the surface of 409 ferritic stainless steel obtained by SHTPN**, 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 74 p.

## ABSTRACT

Stainless steels are widely used on chemical, petrochemical, nuclear, energy generation, biomedical and food processing industries. In general, stainless steels present good corrosion resistance. However, the application of these materials can be restrained by the hardness and the corrosion resistance. Usually, high strength steels present high carbon content and martensitic structure, what can consequently cause a reduction on corrosion resistance. On the other hand, high corrosion resistance steels present low hardness and weak wear properties. Thereby, many solutions have been made to improve simultaneously wear properties and corrosion resistance of these materials, specially related to the introduction of nitrogen on the surface, through plasma nitriding, ion implantation and SHTPN (Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding) processes. The aim of this paper is to determine SHTPN parameters that can form nitrogen martensite on the surface of AISI 409 stainless steel, as well as the evaluation of its corrosion resistance. It was verified an improve on corrosion resistance conditions of SHTPN treated samples. Additionally, there was an improve on mechanical resistance showed by hardness profiles.

**Keywords:** stainless steel, plasma nitriding, SHTPN, surface engineering, corrosion.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	<i>vii</i>
ABSTRACT .....	<i>viii</i>
LISTA DE FIGURAS .....	<i>x</i>
LISTA DE TABELAS .....	<i>xiii</i>
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1 Aços Inoxidáveis.....	16
2.1.1 Aço Inoxidável Ferrítico .....	17
2.1.2 Efeito do Nitrogênio nas Propriedades dos Aços.....	17
2.1.3 Solubilidade do Nitrogênio nos Aços.....	22
2.2 SHTPN (Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding) .....	24
2.2.1 Nitretação a Plasma de Aço Inoxidável.....	26
2.2.2 Solubilização no processo SHTPN .....	27
2.3 Corrosão.....	29
2.3.1 Corrosão por Pite .....	31
2.3.2 Corrosão por Fresta .....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
3.1 Materiais .....	34
3.2 Métodos .....	37
3.2.1 Tratamento de SHTPN .....	37
3.2.2 Caracterização Microestrutural .....	41
3.2.3 Caracterização Mecânica.....	42
3.2.4 Ensaio de Corrosão.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1 Nitretação .....	44
4.2 Solubilização e Têmpera.....	46
4.3 Revenido .....	51
4.4 Resistência à Corrosão .....	56
5 CONCLUSÕES.....	62
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63
PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO .....	64
REFERÊNCIAS.....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Schaeffler (adaptato de Reis, Maliska e Borges 2011).....	17
Figura 2 - Dureza dos aços UNS S30403 e UNS S31803, em relação ao teor de nitrogênio adicionado eu sua composição (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005). .....	19
Figura 3 - Curva tensão deformação do aço 316L recozido e nitretado a gás a alta temperatura por diferentes tempos (NAKANISHI, <i>et al.</i> , 2007). ....	19
Figura 4 - Curvas de polarização cíclica potenciodinâmica para diversos aços inoxidáveis com diferentes porcentagens de nitrogênio (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005).....	20
Figura 5 - Efeito do teor de nitrogênio na taxa de corrosão em fresta (em miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia) para o aço inoxidável 316L em NaCl 3,5% para valores diferentes de potencial de eletrólise (V) (BABA, KODAMA e KATADA, 2002). ....	21
Figura 6 - Diagrama de fases ferro-nitrogênio (ASM, 1992).....	23
Figura 7 - Variação da solubilidade de nitrogênio com a temperatura (FEICHTINGER, 1999).....	24
Figura 8 - Fotos em MEV do aço 15-5PH após SHTPN (BORGES e ROCHA, 2011). .....	29
Figura 9 - Representação esquemática de corrosão por pite (ASM, 1992).....	32
Figura 10 - Mecanismo da corrosão por fresta.....	33
Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental do projeto. ....	34
Figura 12 - Microestrutura do aço AISI 409 no estado de fornecimento, perpendicular à direção de laminação. (Ataque: Vilella) .....	35
Figura 13 - Diagrama de Schaeffler, com a região de estrutura martensítica a ser obtida indicada, assim como o teor de cromo equivalente necessário. ....	36
Figura 14 - Difratoograma do material no estado de fornecimento. $\alpha$ indica os picos de difração de raio-X da ferrita.....	37

Figura 15 - Representação esquemática do reator de Plasma. As letras M representam multímetros acoplados aos sensores em questão, para a leitura dos parâmetros de trabalho. (Adaptado de Reis 2006).....	39
Figura 16 - Esquema da célula de corrosão.....	43
Figura 17 - Metalografia após o tratamento de nitretação, evidenciando a camada de compostos. (sem ataque).....	44
Figura 18 - Perfil de dureza Vickers em escala de microdureza da condição nitretada. ....	45
Figura 19 - Difratoograma da condição nitretada. ....	46
Figura 20 - Micrografia da camada solubilizada a 1100°C e temperada ao ar.....	47
Figura 21 - Micrografia da camada solubilizada a 1150°C e temperada ao ar.....	48
Figura 22 - Micrografia da camada solubilizada a 1200°C e temperada ao ar.....	49
Figura 23 - Difratoograma das condições solubilizadas e temperadas a 1100°, 1150° e 1200°C. ....	50
Figura 24 - Perfil de Microdureza nas condições solubilizadas a 1100°C (Preta), 1150°C (Vermelha) e 1200°C (Azul) e temperadas ao ar. ....	51
Figura 25 - Micrografia resultante do processo de solubilização a 1100°C, têmpera ao ar e revenida a 300°C. (Ataque: Vilella) .....	52
Figura 26 - Micrografia resultante do processo de solubilização a 1150°C, têmpera ao ar e revenida a 300°C. (Ataque: Vilella) .....	52
Figura 27 - Micrografia resultante do processo de solubilização a 1200°C, têmpera ao ar e revenida a 300°C. (Ataque: Vilella) .....	53
Figura 28 - Perfil de dureza das condições solubilizadas e revenidas. ....	54
Figura 29 - Imagem de topo da amostra NS3R, indicando o aparecimento de precipitados.....	54
Figura 30 - Corte transversal da amostra NS3. ....	55
Figura 31 - Comparativo das curvas potenciodinâmicas no E.F. com a condição nitretada. ....	56

Figura 32 - Aspecto superficial da amostra Nitretada após o ensaio de corrosão.....	57
Figura 33 - Curvas potenciodinâmicas cíclicas. Comparação do E.F. com as condições NS1, NS2 e NS3. ....	58
Figura 34 - Curvas potenciodinâmicas cíclicas. Comparativo de Estado de Fornecimento com as condições NS1R, NS2R e NS3R. ....	58
Figura 35 - Característica da corrosão por fresta e pite apresentada.....	59
Figura 36 - Curvas potenciodinâmicas cíclicas. ....	60
Figura 37 - Curva potencioestática representativa. ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 409.....	35
Tabela 2 - Parâmetros do tratamento de nitretação por plasma .....	38
Tabela 3 - Identificação da condição de solubilização e têmpera. ....	40
Tabela 4 - Identificação das amostras após revenido. ....	41
Tabela 5 - Profundidade da camada martensítica de acordo com a temperatura do tratamento. ....	46
Tabela 6 - Fases identificadas nas amostras solubilizadas e temperadas a 1100°, 1150° e 1200°C, via DRX.....	50
Tabela 7 - Valores do potencial de corrosão das amostras analisadas. ....	60

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados nas indústrias *químicas, petroquímicas, nucleares, geração de energia, biomédica e de processamento de alimentos*. Em geral os aços inoxidáveis apresentam boa resistência à corrosão, entretanto a aplicabilidade destes aços pode ser restringida por suas propriedades mecânicas. Por esta razão, tratamentos térmicos e termoquímicos são aplicados a esta classe de materiais, permitindo assim ampliar sua gama de utilização.

Os efeitos da introdução de nitrogênio nos aços inoxidáveis vêm sendo estudados por diversos autores, os quais demonstram os benefícios da sua adição em propriedades como: resistência à corrosão localizada (GAVRILJUK e BERNS, 1999; BABA, *et al.*, 2002; CHYOU e SHIH, 1990), resistência mecânica (GAVRILJUK e BERNS, 1999; GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005; UHLEMANN *et al.*, 1999; MACHADO e PADILHA, 1996) e resistência ao desgaste (GAVRILJUK e BERNS, 1999; GARZÓN, *et al.*, 2005). Além disso, o nitrogênio também é conhecido por seu forte efeito austenitizante (ESPY, 1982; MACHADO e PADILHA, 1996; LEE, *et al.*, 2008), sendo capaz de suprimir a formação de martensita no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, tanto sob altas taxas de resfriamento quanto por deformação plástica. Esses efeitos, no entanto, estão ligados a principalmente a quantidade e a forma na qual o nitrogênio é incorporado à rede cristalina (MACHADO, 1999; ALVES JR, 2001; BABA, *et al.*, 2002; LIANG, 2003; GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005).

Na nitretação de aços inoxidáveis, o cromo, que em solução sólida é o responsável pela elevada resistência à corrosão deste material e que tem alta afinidade pelo nitrogênio, propicia a rápida formação de precipitados de  $Cr_xN_y$  na camada nitretada. Assim sendo, na maioria dos casos, o aumento da dureza vem acompanhado pelo decréscimo da resistência à corrosão. Porém, a formação de precipitados de cromo durante a nitretação está ligada aos parâmetros do processo utilizados, sendo possível obter uma matriz supersaturada em nitrogênio, por exemplo, realizando o tratamento a baixas temperaturas (LARISCH *et al.*, 1999; CHYOU e SHIH, 1990).

Outra forma de evitar os efeitos indesejados da formação de nitretos é eliminá-los posteriormente à nitretação por meio de um tratamento de solubilização (REIS, MALISKA e BORGES, 2007, 2008, 2011). Neste tratamento ocorre dissolução dos precipitados e a incorporação do nitrogênio à matriz na forma de solução sólida intersticial. Isso possibilita a melhora das propriedades acima citadas e, em particular a resistência à corrosão do material. A partir deste entendimento foi desenvolvido na UTFPR um método para introduzir nitrogênio no metal, o SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*). Este método alia a boa produtividade da nitretação a plasma a um tratamento de solubilização, sendo relativamente rápido, pouco poluente e ao final do qual o nitrogênio está em solução sólida (ITAL, 2008) (BORGES e ROCHA, 2011) (REIS, MALISKA e BORGES, 2007, 2008, 2011).

Em trabalho recente Hungria e Pinto (2013), mostraram que o SHTPN aumenta consideravelmente a resistência ao desgaste do aço AISI 409. Este aço inoxidável, do tipo ferrítico, apresenta baixo teor de carbono em sua composição e tem uso quase exclusivamente na indústria automobilística, no sistema de escapamento e exaustão de gases (CARBÓ, 2001). Desta forma, o SHTPN torna possível uma utilização mais ampla desse material. No entanto, há a necessidade de avaliar como esse tratamento age sobre sua resistência a corrosão.

Neste contexto, o presente trabalho, tem por objetivo principal obter martensita de nitrogênio na superfície do aço inoxidável ferrítico 409 pelo processo SHTPN.

Para atingir o objetivo principal, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar efeito do tratamento de SHTPN na microestrutura e dureza da superfície do aço inoxidável 409;
- Estudar o efeito da temperatura de revenido na camada martensítica formada na superfície do aço AISI 409 tratado pelo SHTPN;
- Avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 409, após o tratamento de SHTPN.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão de literatura relacionada ao processo de enriquecimento de nitrogênio do aço inoxidável e os processos de corrosão localizada a que estão sujeitos os materiais assim tratados.

### 2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e cromo, sendo o último o elemento mais importante para conferir uma boa resistência à corrosão. Outros elementos de liga podem ser adicionados nestes aços, com o objetivo de melhorar suas propriedades ou facilitar seu processamento. O cromo presente na liga, com teor mínimo de 10% em solução sólida, reage com o oxigênio formando uma camada de óxido muito fina e estável na superfície do aço. Essa fina camada de alguns nanômetros de espessura, chamada camada passiva, é altamente aderente e contínua, agindo como uma barreira física entre a superfície do metal e o meio externo. (CHIAVERINI, 2002) (JEONG, *et al.*, 2010).

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com sua microestrutura, que é definida pelos tratamentos térmicos e composição química, sendo os principais tipos os aços austeníticos, ferríticos e martensíticos. Além destes tem-se os aços inoxidáveis duplex (microestrutura combinada de austenita e ferrita) e os endurecíveis por precipitação (PH, *precipitation hardening*). Os elementos de liga são utilizados para estabilizar as fases, sendo dividido em dois grupos, os que estabilizam a austenita, (Ni, C, N e Mn) e os que estabilizam a ferrita (Cr, Si, Mo, Ti e Nb). Sendo o Cromo e o Níquel os dois principais elementos de liga, é comum realizar avaliações da composição com relação à concentração destes. Para isto foram propostos alguns diagramas, como os de Schaeffler (HULL, 1973) e de Espy. Nestes diagramas, originalmente aplicados à soldagem de aços inoxidáveis, tem-se uma boa estimativa das microestruturas resultantes após um resfriamento rápido até a temperatura ambiente utilizando as concentrações equivalentes em massa de cromo e níquel. Na Figura 1 é apresentado o diagrama de Schaeffler, com as equações de cromo e níquel equivalentes determinadas por DeLong *et al.* (1956) junto aos eixos (OCHOA, 2007, ITAL, 2008).

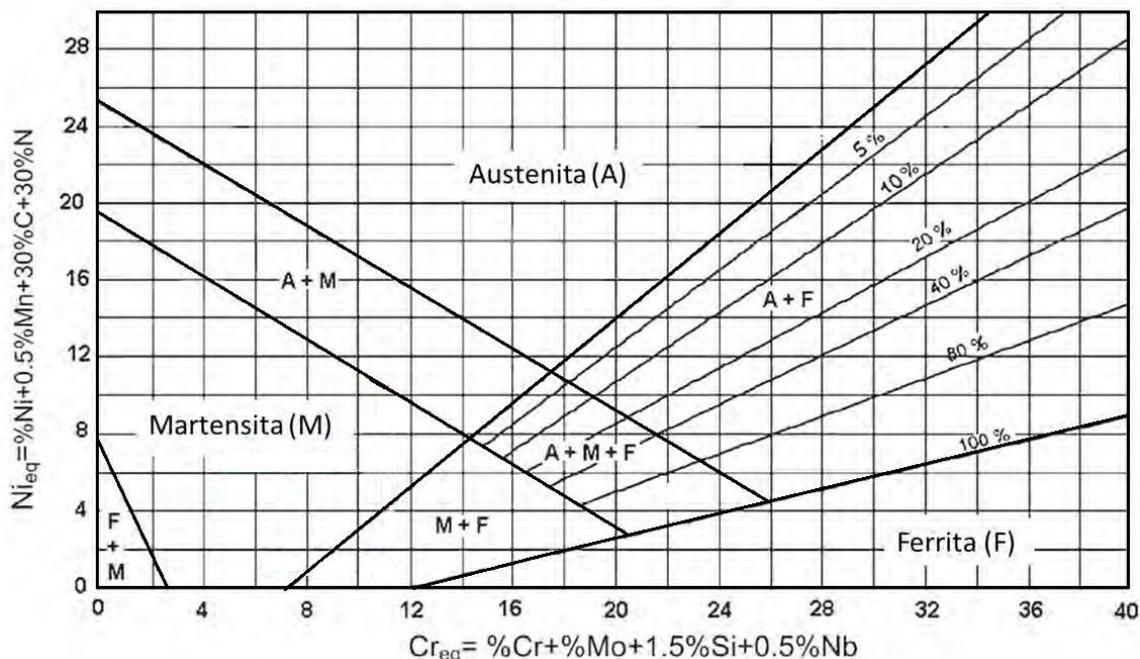


Figura 1 - Diagrama de Schaeffler (adaptado de Reis, Maliska e Borges 2011).

### 2.1.1 Aço Inoxidável Ferrítico

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam teores de cromo entre 11,5% a 18%, garantindo boa resistência à corrosão. Em contrapartida essa quantidade de cromo prejudica outras propriedades, como a resistência ao impacto. Estes aços inoxidáveis têm como características serem ferromagnéticos, apresentarem boa trabalhabilidade (estampagem e soldagem, principalmente quando possuem baixos teores de carbono e elementos estabilizadores como o titânio e o nióbio) e boa resistência à corrosão quando expostos ao ar, à água e a diferentes tipos de atmosferas gasosas (CHIAVERINI, 2002).

### 2.1.2 Efeito do Nitrogênio nas Propriedades dos Aços

Visando atender aplicações onde à resistência ao desgaste e/ou a fadiga são requeridas em meios corrosivos, tem-se estudado o efeito da introdução do nitrogênio nos aços inoxidáveis desde 1926 (Adcock, 1926). Nestes estudos observou-se o aumento da resistência mecânica, dureza, resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão, pela introdução deste elemento. Entretanto, outros trabalhos sugerem que a adição de nitrogênio nestes aços pode induzir a precipitação de

nitretos de cromo, com conseqüente redução da resistência à corrosão pelo empobrecimento de cromo na matriz (GAVRILJUK e BERNIS, 1999).

Simmons (1996) concluiu que aços inoxidáveis contendo alto teor de nitrogênio apresentam vantagens sobre ligas com carbono dentre elas citou: (1) o nitrogênio tem maior tendência à formação de solução sólida intersticial do que o carbono; (2) maior aumento de resistência por refino de grão; (3) o nitrogênio é um forte estabilizador da austenita, reduzindo assim a quantidade de níquel requerida para a estabilização; (4) o nitrogênio reduz a tendência à formação de ferrita e martensita induzida por deformação; (5) a solubilidade do nitrogênio no estado sólido é maior do que a do carbono, reduzindo a tendência à precipitação; (6) o nitrogênio é benéfico para a resistência à corrosão por pite.

Garzón e Tschiptschin (2005) utilizaram o tratamento térmico de nitretação gasosa a alta temperatura e observaram o efeito marcante do teor de nitrogênio na dureza do aço inoxidável austenítico UNS S30403 e do aço inoxidável duplex UNS S31803. Os autores observaram a variação linear da dureza com o teor de nitrogênio, observando valores da ordem de 4,15 GPa ( $\approx 390$  HV) para o aço austenítico com teores de nitrogênio da ordem de 1,1% em peso, conforme a Figura 2. O aumento da dureza proporcional ao percentual de nitrogênio em solução sólida também foi observado por Grajales (2001) em estudo com aço inoxidável martensítico AISI 410N.

A melhora na resistência mecânica ocorre devido ao nitrogênio incorporado que, por ser um átomo pequeno, se localiza nos interstícios da rede cristalina do aço, assim como o carbono e por ser o mais eficiente entre os elementos de liga (SIMMONS, 1996). Na Figura 3 é apresentada a curva tensão deformação para o aço 316L recozido e nitretado a gás em 1200°C, por diferentes tempos (NAKANISHI, *et al.*, 2007). Em todas as condições em que o material foi nitretado foi observado o aumento na tensão limite de resistência, sendo mais significativo este efeito para o tratamento de nitretação de maior duração (1h 30 min.) adquirindo assim maior quantidade de nitrogênio. A deformação plástica e a tensão de escoamento também sofrem influencia pela quantidade de nitrogênio. Esse aumento na resistência mecânica ocorre pela elevada taxa de encruamento que os aços austeníticos com alto nitrogênio possuem (NAKANISHI, *et al.*, 2007).

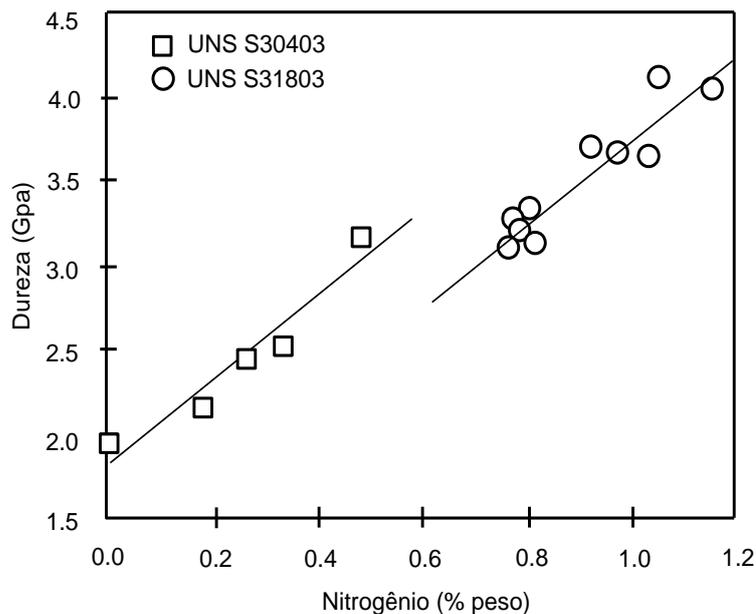


Figura 2 - Dureza dos aços UNS S30403 e UNS S31803, em relação ao teor de nitrogênio adicionado em sua composição (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005).

Os aços de alto nitrogênio apresentam grande capacidade de encruamento, devido ao acúmulo de deslocamento preferencialmente planar das discordâncias. A adição do nitrogênio em solução sólida promove o abaixamento da energia de falha de empilhamento, e assim, dificulta o deslocamento cruzado das discordâncias. (FU, ZHENG e HE, 2001).

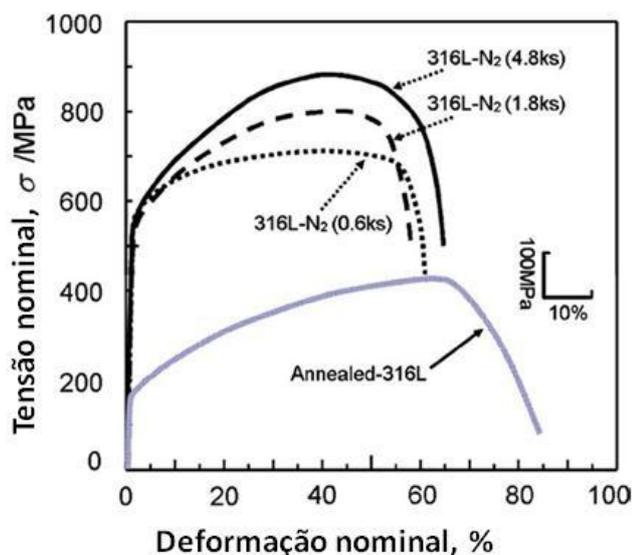


Figura 3 - Curva tensão deformação do aço 316L recozido e nitretado a gás a alta temperatura por diferentes tempos (NAKANISHI, *et al.*, 2007).

O fato do nitrogênio melhorar a resistência a corrosão localizada nos aços inoxidáveis, mais especificamente a corrosão por pites, pode ser observado na Figura 4 (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005). Neste trabalho, onde foi estudada a nitretação gasosa em altas temperaturas para diversos aços inoxidáveis, o resultado apresentado mostra que o potencial de corrosão por pite é da mesma ordem que o do aço duplex, e muito superior ao do aço austenítico sem nitrogênio. Os resultados indicam ainda que o nitrogênio melhora a capacidade de repassivação do aço, porém não possui efeito significativo na sua passivação.

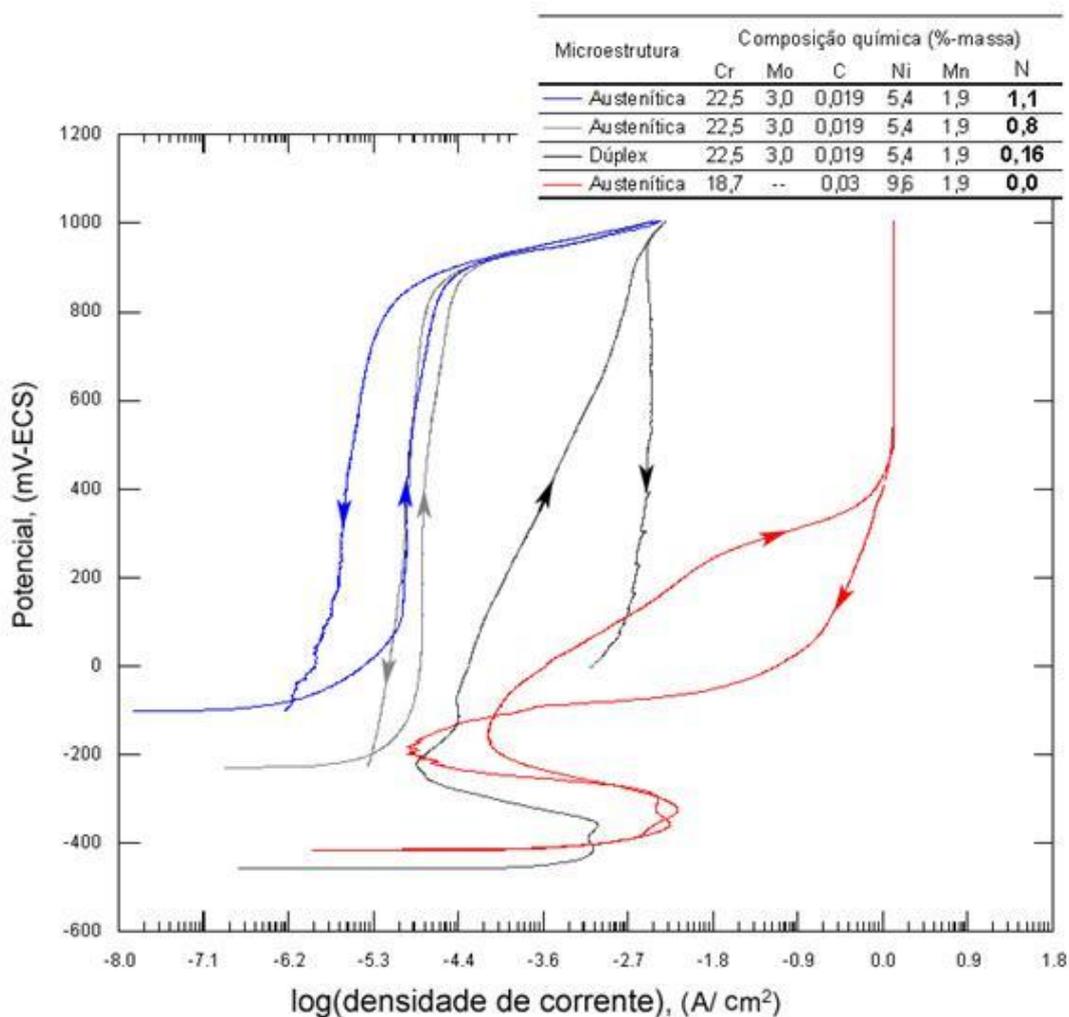


Figura 4 - Curvas de polarização cíclica potenciodinâmica para diversos aços inoxidáveis com diferentes percentagens de nitrogênio (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005).

Foi observado por Baba, *et al.*, (2002) que para o aço inoxidável 316L, maiores teores de nitrogênio ajudam também na melhora da resistência de corrosão por fresta. Como pode ser visto na Figura 5, neste trabalho onde foi estudado o efeito do teor de nitrogênio no comportamento a corrosão de aço inoxidável austenítico, verifica-se a diminuição de todos os valores da taxa de corrosão em fresta nos potenciais de 0,3 V, 0,4 V e 0,5 V para porcentagens maiores de nitrogênio no aço.

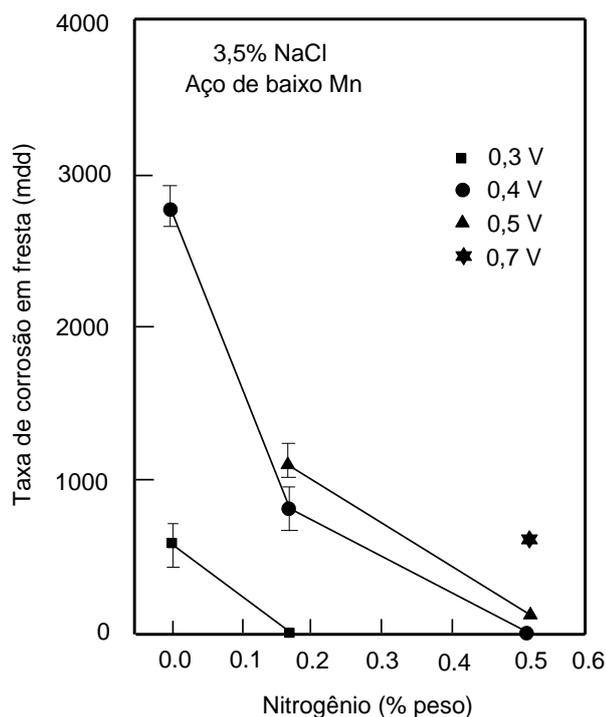


Figura 5 - Efeito do teor de nitrogênio na taxa de corrosão em fresta (em miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia) para o aço inoxidável 316L em NaCl 3,5% para valores diferentes de potencial de eletrólise (V) (BABA, KODAMA e KATADA, 2002).

Nos aços inoxidáveis martensíticos os precipitados de nitrogênio são distribuídos mais homogeneamente e com tamanhos menores quando comparados aos precipitados de carbono, sendo esta a razão na melhora na resistência a corrosão de acordo com Gavriljuk e Berns (1999).

A adição de nitrogênio promove alterações nas propriedades dos aços por causar mudanças na rede cristalina do material. Uma destas é o incremento da concentração de elétrons livres no metal, que aumenta o caráter metálico da ligação

e tal característica, por sua vez, provoca melhoria da condutividade térmica e elétrica. O aumento do caráter metálico das ligações também suscita o retardamento da formação de precipitados e o aumento da resistência à corrosão localizada, pois resulta do ordenamento de curto alcance advindo da maior proximidade de átomos vizinhos diferentes. A distribuição e mobilidade das discordâncias também são características da adição de nitrogênio, que em aços austeníticos promove uma distribuição planar das discordâncias, resultado esse que acarreta o aumento da resistência à fadiga de baixo ciclo (GAVRILJUK e BERNIS, 1999).

### 2.1.3 Solubilidade do Nitrogênio nos Aços

Como foi visto anteriormente, a adição do nitrogênio em solução sólida traz vários benefícios para as propriedades dos aços inoxidáveis, sendo importante o estudo do mecanismo de sua solubilidade no aço e o quanto de nitrogênio pode ser dissolvido.

A variação da solubilidade do nitrogênio em função da fase ou estado do aço pode ser vista no diagrama de fases Fe-N, mostrado na Figura 6 (ASM, 1992). Nele observamos que a solubilidade do nitrogênio na ferrita (fase  $\alpha$ ) é muito baixa, com valor máximo de 0,1% à temperatura de 592°C. Na austenita (fase  $\gamma$ ), o limite de solubilidade é de 2,8% à temperatura de 650°C. Na fase líquida, não mostrada na figura, sabe-se que a solubilidade do nitrogênio é muito baixa à pressão atmosférica, com valor de 0,045% a 1600°C (SATIR-KOLORZ; FEICHTINGER, 1991 *apud* SIMMONS, 1996).

Podemos notar também a presença de formas estequiométricas do nitreto de ferro. Com o aumento da concentração de nitrogênio na superfície do material, a camada superficial pode ficar composta pela fase  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Esse intermetalico é o produto de uma reação de equilíbrio quando as concentrações de nitrogênios estão próximas de 6%p. no ferro. Se a concentração de nitrogênio é aumentada a aproximadamente 8,1%p. a 450°C, há a formação do intermetalico  $\varepsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ).

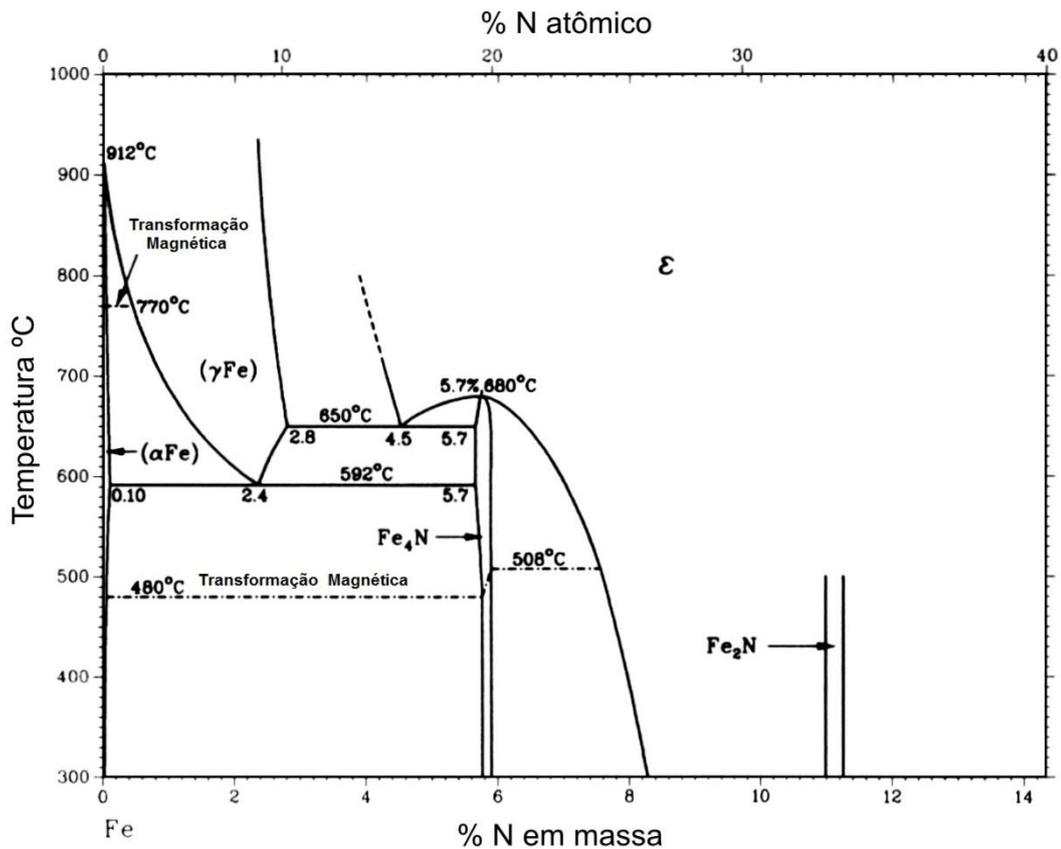


Figura 6 - Diagrama de fases ferro-nitrogênio (ASM, 1992).

Na Figura 7 pode ser observada a variação da solubilidade de nitrogênio na solidificação dos aços. A solubilidade do nitrogênio no estado líquido é maior comparado com a solubilidade no estado sólido, mas devido a presença de um espaçamento de baixa solubilidade (Delta) entre as temperaturas de 1400°C e 1550°C, dificulta a inserção do nitrogênio nesse estado. (FEICHTINGER, 1999).

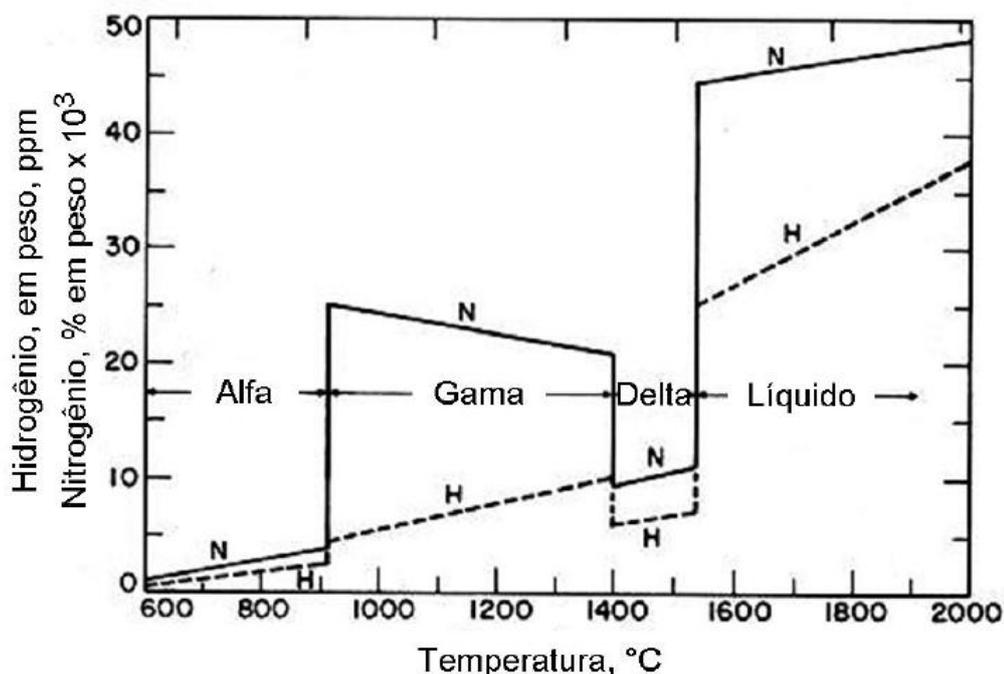


Figura 7 - Variação da solubilidade de nitrogênio com a temperatura (FEICHTINGER, 1999).

Além da adição do nitrogênio nos aços na fase líquida, existem métodos de introdução de nitrogênio na fase sólida. Entre estes métodos estão a nitretação em suas diversas formas (a plasma, a gás, líquida ou por banho de sal), implantação iônica, metalurgia do pó (processo térmico ou mecânico), HTGN e SHTPN, utilizado neste trabalho.

## 2.2 SHTPN (Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding)

Visando inserir nitrogênio na superfície da peça em solução sólida, Borges, Reis, Maliska, Ital e Rocha (2007, 2008, 2011) desenvolveram na UTFPR um processo que consiste em duas etapas. A primeira etapa consiste em adicionar o nitrogênio, na forma de nitretos, na superfície da peça através da técnica de nitretação por plasma. Na segunda etapa, que é a solubilização, os nitretos são dissolvidos na matriz do aço. Esse processo foi denominado de SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*) e vários estudos na UTFPR estão sendo

realizados utilizando este processo. (REIS, MALISKA e BORGES 2007, 2008, 2011) (ITAL, 2008) (BORGES e ROCHA, 2011).

Borges e Rocha (2011) utilizaram o SHTPN para fazer com que o nitrogênio precipitado na forma de  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ) e CrN fosse colocado em solução sólida na superfície com o objetivo de conferir boa resistência à corrosão por pite ao aço 15-5 PH. Usando o processamento de solubilização em três temperaturas diferentes (1100, 1200 e 1275°C), verificaram que a temperatura de 1200°C gerou a camada de nitrogênio de maior resistência à corrosão. Nessa temperatura foi observada a menor quantidade de precipitados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Com o aumento da temperatura de solubilização, a camada de austenita tornou-se mais profunda: aproximadamente 300, 320 e 400  $\mu\text{m}$  para 1100, 1200 e 1275°C, respectivamente. Houve também diminuição da quantidade e tamanho dos precipitados com o aumento da temperatura. Para solubilização a 1100°C, a dureza superficial foi de aproximadamente 450 HV devido aos precipitados, decai para 225 HV na região austenítica e volta a subir para 475 HV após 270  $\mu\text{m}$  na região martensítica de alto nitrogênio. Na solubilização a 1200°C a dureza é de aproximadamente 250 HV na austenita superficial e reduz-se até a profundidade de aproximadamente 375  $\mu\text{m}$  (com a redução do teor de nitrogênio) e posteriormente aumenta (441 HV) com a formação da martensita até a profundidade de 680  $\mu\text{m}$  (Borges e Rocha, 2011).

Reis, Maliska e Borges (2011) estudaram duas condições de SHTPN do aço ISO 5832-1 (austenítico), sendo uma nitretação a plasma a 630°C por 3h e SHT por 30 min e outra de nitretação a plasma a 750°C por 3h e SHT por 45 min. Ambas as condições de SHT foram a 1200°C.

Foi verificado que para a maior temperatura de nitretação, a profundidade da camada foi maior devido à difusão, mas o teor de nitrogênio na superfície foi menor. No trabalho de Reis, Maliska e Borges (2011), a temperatura maior de nitretação (630°C) formou a camada que requisitou maior tempo de solubilização para completa dissolução, já que os precipitados de CrN eram maiores.

Após ambas as condições de SHTPN as microestruturas formadas foram completamente austeníticas, mostrando completa dissolução dos precipitados. Apesar de um grande crescimento de grão (159  $\mu\text{m}$  após o tratamento contra 7,72

µm no estado inicial), houve aumento da dureza para aproximadamente 270 HV contra 210 HV no estado inicial em ambas as condições. A diferença foi que a profundidade que essa dureza atingiu foi de aproximadamente 150 µm para a amostra tratada a 630°C, onde o teor de nitrogênio em peso medido foi de 0,32% e 200 µm para a tratada a 750°C, com teor de nitrogênio medido em 0,45% do peso. Essas espessuras de camada foram obtidas com tempos menores que os necessários para camadas similares obtidas por HTGN.

### 2.2.1 Nitretação a Plasma de Aço Inoxidável

A nitretação a plasma é um tratamento termoquímico versátil que promove a adição e difusão do nitrogênio na superfície de uma peça tanto em solução sólida como na forma de nitretos e demais compostos contendo nitrogênio. Esse processo pode utilizar temperaturas relativamente baixas comparadas a outros processos de nitretação, pois no plasma as espécies ativas, neste caso em especial o nitrogênio atômico, são produzidas em processos colisionais. Assim, a temperatura da amostra tem influência direta sobre a taxa de difusão, mas é no ambiente gasoso que se produzem as espécies que vão reagir com o material em tratamento (KOVACS e RUSSELL, 1986).

Dentre as vantagens desse processo, pode-se citar o baixo nível de deformações estruturais, devido às temperaturas relativamente baixas do tratamento, a melhoria de propriedades metalúrgicas das peças, a geração de uma camada de difusão uniforme mesmo em peças de geometrias complexas, a redução de refugos através de ciclos idênticos, além da possibilidade de controle da camada nitretada, podendo-se produzir superfícies duras e resistentes ao desgaste sem fragilização (KOVACS e RUSSELL, 1986). A camada gerada por esse tratamento produz superfícies duras e resistentes ao desgaste, mesmo em aços inoxidáveis (XI *et al.*, 2008).

Utilizando esse tratamento em aços inoxidáveis, deve-se atentar ao fato da presença de cromo. Esse elemento é um forte formador de nitretos fazendo com que estes aços formem camadas de difusão pequenas e favorecendo a formação da camada de compostos que apresenta elevada dureza, em função dos nitretos de cromo formados. No entanto, o cromo utilizado para formar esses nitretos está em

solução sólida nos aços e é o principal responsável pela melhora na resistência a corrosão. Uma vez que há uma diminuição na sua quantidade em solução sólida perto dos nitretos, pode haver uma perda de resistência a corrosão na superfície da peça. Este efeito é mais pronunciado quando o teor de cromo em solução sólida ficar abaixo de 13% (JEONG, *et al.*, 2010) (BERNADELLI, 2007).

Para se evitar a formação nitretos durante a nitretação pode-se realizar o tratamento a baixas temperaturas (LIANG, SHIJUN e JUNCAI, 2006). Desta forma o cromo permanece em solução sólida substitucional enquanto que o nitrogênio é introduzido na forma de solução sólida intersticial. Estes tratamentos, no entanto, muitas vezes requerem tempos elevados, como apresentado por Pinedo e Tischtschin (2010).

Outra forma de introduzir Nitrogenio é pela realização de nitretação seguida de solubilização. Tal processo será apresentado na próxima seção.

### **2.2.2 Solubilização no processo SHTPN**

Após a etapa de nitretação por plasma, o processo é seguido de um tratamento térmico de solubilização. Nesta etapa, realizada em elevadas temperaturas, ocorre a dissolução dos nitretos, com formação de solução sólida.

Em linhas gerais, o tratamento térmico de solubilização consiste em aquecer o material até uma temperatura na qual haja uma única fase estável, por tempo suficiente para a completa dissociação da fase precipitada, permitindo a difusão do soluto na matriz. Em seguida ocorre o resfriamento do material, em velocidade suficiente para evitar a precipitação de uma nova fase. Possíveis distorções podem ocorrer nas peças, levando em consideração os meios no quais foram resfriados, sendo comum o resfriamento ao ar. (ASM, 1991).

Os nitretos, sendo compostos estáveis, necessitam de tempos e/ou temperaturas grandes o suficiente para se dissolver por completo. Por outro lado, tempos e temperaturas elevadas são inconvenientes, pois tendem a formar uma estrutura com grão muito grosseiros. Por esta razão são escolhidos os menores tempos e temperaturas possíveis que garantam a solubilização.

Estudos de desenvolvimento do processo de SHTPN empregam temperaturas na faixa de 1100°C a 1275°C, e tempos entre 30 e 60 minutos. Para evitar problemas de oxidação e corrosão nas peças, o tratamento de solubilização, nestes estudos, é realizado sob uma atmosfera controlada ou em vácuo (ITAL, 2008), (REIS, MALISKA e BORGES, 2011) (BORGES e ROCHA, 2011).

Diferentes estruturas cristalinas podem ser obtidas nos aços inoxidáveis martensíticos, com a variação dos parâmetros de solubilização, devido ao efeito gamagênico do nitrogênio. Através de tratamentos de SHTPN em aços inoxidáveis martensíticos 15-5 PH, realizados por Ital (2008), Borges e Rocha (2011), foram obtidas camadas austeníticas, martensíticas ou camadas mistas de martensita e austenita. A camada austenítica surge com a utilização de temperatura e tempo menores, acarretando numa menor difusão. Isso é observado pela grande quantidade de nitrogênio próximo à superfície que vai caindo rapidamente com a profundidade. Aumentando a temperatura e o tempo, esta camada com altos teores de nitrogênio cresce, levando a uma maior penetração do nitrogênio, com concentração gradativamente menor em relação a superfície. O limite de crescimento dessas camadas cessa quando há um esgotamento dos nitretos da superfície causados por temperaturas e tempos elevados. A redução no teor de nitrogênio diminui a estabilidade da austenita e permite sua transformação em martensita durante o resfriamento.

No processo de SHTPN, Ital (2008), Borges e Rocha (2011) notaram o aparecimento na superfície de uma camada porosa e com trincas para o aço 15-5 PH, como apresenta a Figura 8.

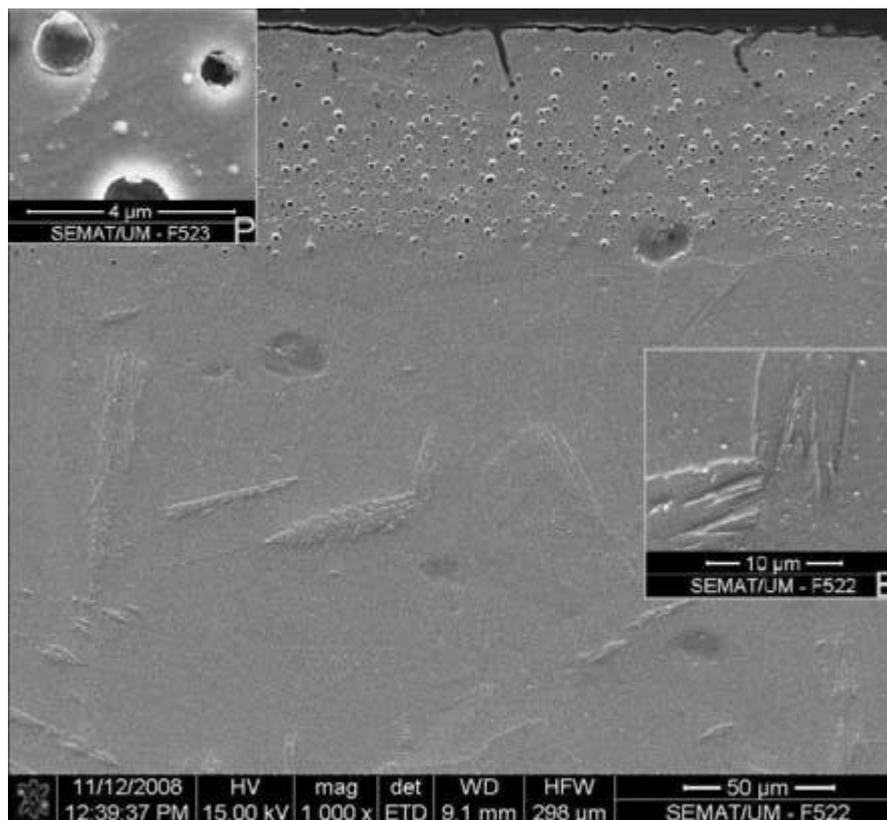


Figura 8 - Fotos em MEV do aço 15-5PH após SHTPN (BORGES e ROCHA, 2011).

Para Borges e Rocha (2011), esta camada de poros se origina pela dissociação dos nitretos que evoluem em forma de gás e tem espessura próxima à da camada nitretada. A temperatura ao atingir valores que diminuem a estabilidade dos nitretos, separa seus constituintes (ferro, cromo, nitrogênio) em soluções sólidas. Sendo a solubilidade do nitrogênio menor nas temperaturas utilizadas, a dissociação dos nitretos ocorre com maior facilidade que a difusão do nitrogênio, causando um aumento de concentração de nitrogênio até um valor crítico, não permitindo mais a dissolução no substrato, ocorrendo então a formação de poros. As trincas se originam da coalescência de alguns destes poros.

### 2.3 Corrosão

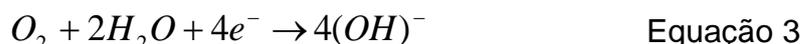
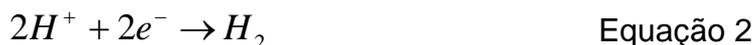
Corrosão é um tipo de degradação na qual os metais estão sujeitos quando expostos a ambientes agressivos. Essa degradação é definida como a reação

química ou eletroquímica entre o metal e o ambiente no qual está inserido, produzindo a deterioração do material e suas propriedades (ASM, 1992).

Para materiais metálicos o processo de corrosão, em ambientes aquosos ou outros líquidos ionicamente condutores, normalmente é eletroquímico. Segundo ASM Handbook (1992) esse processo de corrosão é uma reação química na qual há a transferência de elétrons de um material para outro. Os metais têm a tendência de ceder elétrons, sendo denominados de ânodos, numa reação mais conhecida como oxidação. A equação 1 mostra uma reação anódica genérica.



Os elétrons liberados no ânodo são transferidos para o catodo, outro material no mesmo ambiente que recebe os elétrons, numa reação conhecida como redução. Exemplos de reações catódicas são mostrados nas equações 2 e 3.



O processo de corrosão normalmente é visto como algo prejudicial ao material, mas nem sempre isso é verdade. O alumínio, por exemplo, é um elemento muito reativo e após um processo de polimento, por exemplo, o alumínio em contato com um meio oxidante (ex. atmosfera) sofre uma reação, transformando-se em óxido de alumínio. É este óxido o responsável pela interrupção do avanço corrosivo para o interior do metal, garantindo assim uma excelente durabilidade (PANOSSIAN, 1993). Esse mecanismo acontece de forma semelhante nos aços inoxidáveis. Por ter uma composição rica em cromo, o aço inoxidável em contato com um ambiente oxidante, forma uma camada passivadora de óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) muito fina que adere à superfície do metal, reduzindo a liberação de íons a níveis muito baixos.

De acordo com a forma em que a corrosão se manifesta, podemos classificá-la em dois grandes grupos: a corrosão uniforme e a localizada.

A corrosão uniforme, também conhecida como generalizada, ocorre em uma grande parte da superfície, ocasionando uma perda uniforme de espessura da peça.

Uma simples observação pode ser usada para acompanhar o processo de ataque ao material.

A corrosão localizada ocorre em locais preferenciais, sem grande perda de massa. Seu acompanhamento é complicado, tornando-o perigoso. Esse ataque localizado pode penetrar no interior do material, o qual além de diminuir a seção da peça no local, ainda cria uma zona de concentração de tensão. Os tipos de corrosão localizadas mais conhecidos são por pite e fresta.

### **2.3.1 Corrosão por Pite**

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada, onde pequenas cavidades iniciam a partir da superfície do material, geralmente na direção vertical. As cavidades podem ser pequenas no diâmetro em relação a sua profundidade, sendo difícil de mensurar e de comparar a extensão de profundidade do pite (FONTANA, 1986). Esta forma de corrosão é considerada mais perigosa que a corrosão generalizada, justamente devido às dificuldades de detecção e predição, além de muitas vezes serem camufladas por outro processo de corrosão existente simultaneamente. São mais comuns em metais formadores de películas passivas, cujas camadas, sob a ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados tornando-se regiões ativas e possibilitando o início de uma corrosão intensa.

Diferentes teorias e modelos explicam a quebra da película passiva e o início do ataque por pite, levando em conta algumas condições como: (1) presença de íons agressivos, como íons halogênicos, (2) exceder o potencial de corrosão, (3) presença de defeito localizado na superfície. Esses defeitos podem ser uma pequena variação na composição ou uma não uniformidades na estrutura metálica, inclusões não-metálicas ou por danos mecânicos ao filme passivante, citam-se trincas e arranhões (KHATAK e RAJ, 2002).

Após a quebra na camada passiva, uma célula eletroquímica é formada localmente. A pequena área do metal ativo é o ânodo e a porção de metal passivo age como cátodo. (ASM, 1992).

Assim que o pite é formado, ele pode continuar crescendo por um processo autocatalítico, no qual o próprio pite mantém as condições necessárias para continuar e estimular o processo corrosivo. O mecanismo de corrosão por pite de um metal genérico (M) exposto a uma solução aerada de NaCl é mostrado na Figura 9.

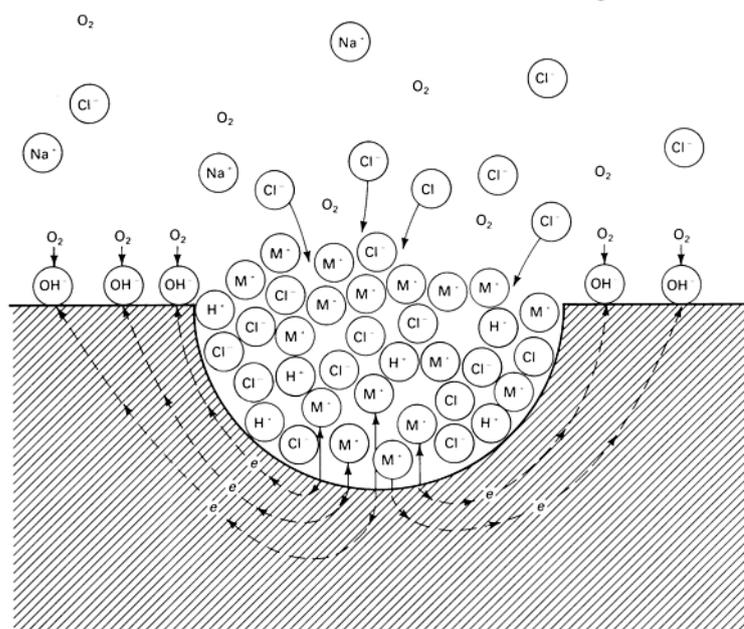


Figura 9 - Representação esquemática de corrosão por pite (ASM, 1992).

O pite ao iniciar a sua nucleação, provoca uma rápida dissolução do metal no seu interior, gerando um excedente de cargas positivas. Essas cargas favorecem o deslocamento de íons de cloreto para dentro do pite, mantendo assim o equilíbrio elétrico. Uma alta concentração de MCl dentro da cavidade do pite resulta na hidrólise da água e aumenta a concentração de íons de hidrogênio. Tanto os íons de hidrogênio como os de cloreto estimulam a dissolução da maioria das ligas metálicas. A alta concentração desses íons no interior do pite faz a solubilidade do oxigênio ser praticamente zero, portanto nenhuma reação de redução do oxigênio ocorre no interior do pite. Essa redução se desloca para a superfície adjacente e tende a suprimir a corrosão, por conseguinte protegendo a superfície do metal fora do pite (FONTANA, 1986).

### 2.3.2 Corrosão por Fresta

A corrosão por frestas também é uma forma de corrosão localizada e ocorre quando uma face metálica está a uma pequena distância de outra superfície. Esse afastamento é denominado de fresta e pode medir entre 0,1 e 100  $\mu\text{m}$ , de maneira que a solução aquosa penetre e fique estagnado nessa região (ASM, 1992).

O processo de corrosão por fresta inicia com reações de oxidação e redução ocorrendo dentro e fora da fresta simultaneamente. A reação redutora dentro da fresta cessa quando o oxigênio é consumido totalmente permitindo apenas a ocorrência da reação de oxidação do metal. Como resultado tem-se o aumento da concentração de íons metal e de cloretos dentro da fresta. A ocorrência do processo de oxidação dentro da fresta pode ser mantida pela proteção catódica resultante do aumento da redução do oxigênio na superfície adjacente a fresta. Esse mecanismo é mostrado esquematicamente na Figura 10.

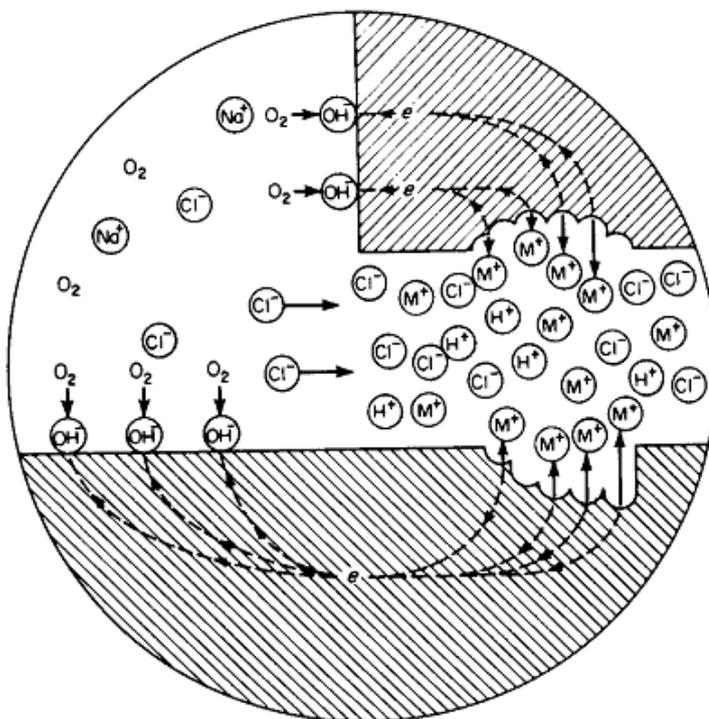


Figura 10 - Mecanismo da corrosão por fresta.  
(FONTANA, 1986).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado o material de estudo, o procedimento experimental utilizado em cada etapa relacionada ao processo de enriquecimento com nitrogênio, bem como as técnicas utilizadas para avaliar seu efeito na microestrutura, dureza e sua resistência à corrosão.

A Figura 11 mostra um fluxograma do procedimento experimental do presente trabalho.

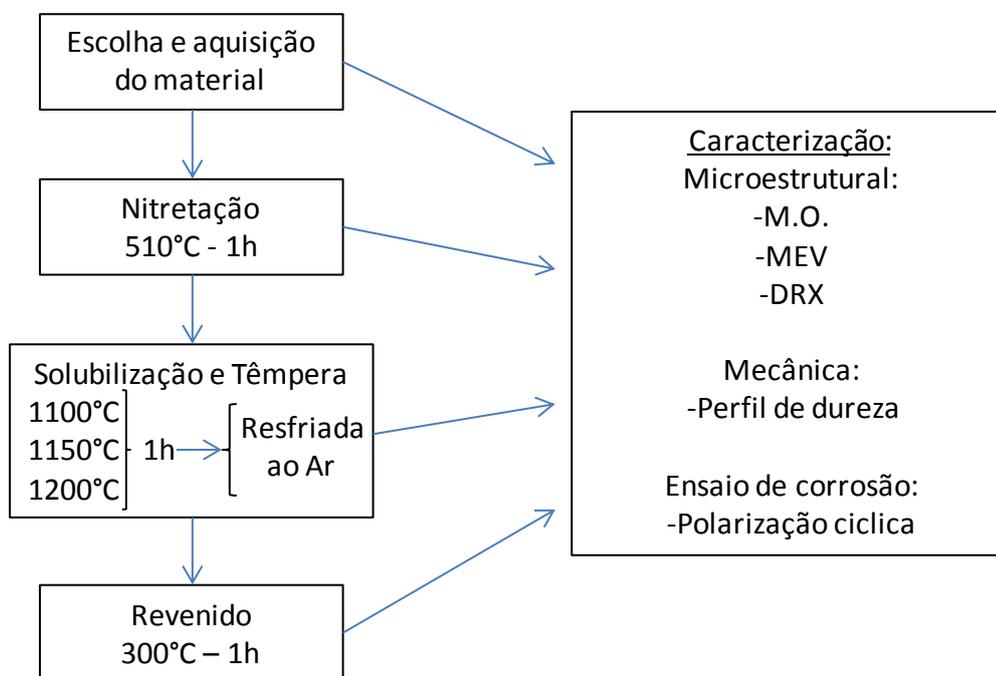


Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental do projeto.

#### 3.1 Materiais

A escolha do material foi determinada pela análise do diagrama de Schaeffler, apresentado na Figura 1. Partindo da ideia de obter martensita através da adição de nitrogênio em um aço inoxidável ferrítico, percebe-se que estes devem apresentar um valor de cromo equivalente entre 12 a 14% aproximadamente, além de baixo teor de carbono.

Dentre os aços inoxidáveis ferríticos comercialmente disponíveis o que melhor atende esses requisitos é o AISI 409. Fornecido pela empresa Tupper S/A na forma de chapa laminada a frio de 2,5 mm de espessura, o material apresenta microestrutura ferrítica e dureza de aproximadamente 160 HV, conforme mostra a Figura 12.

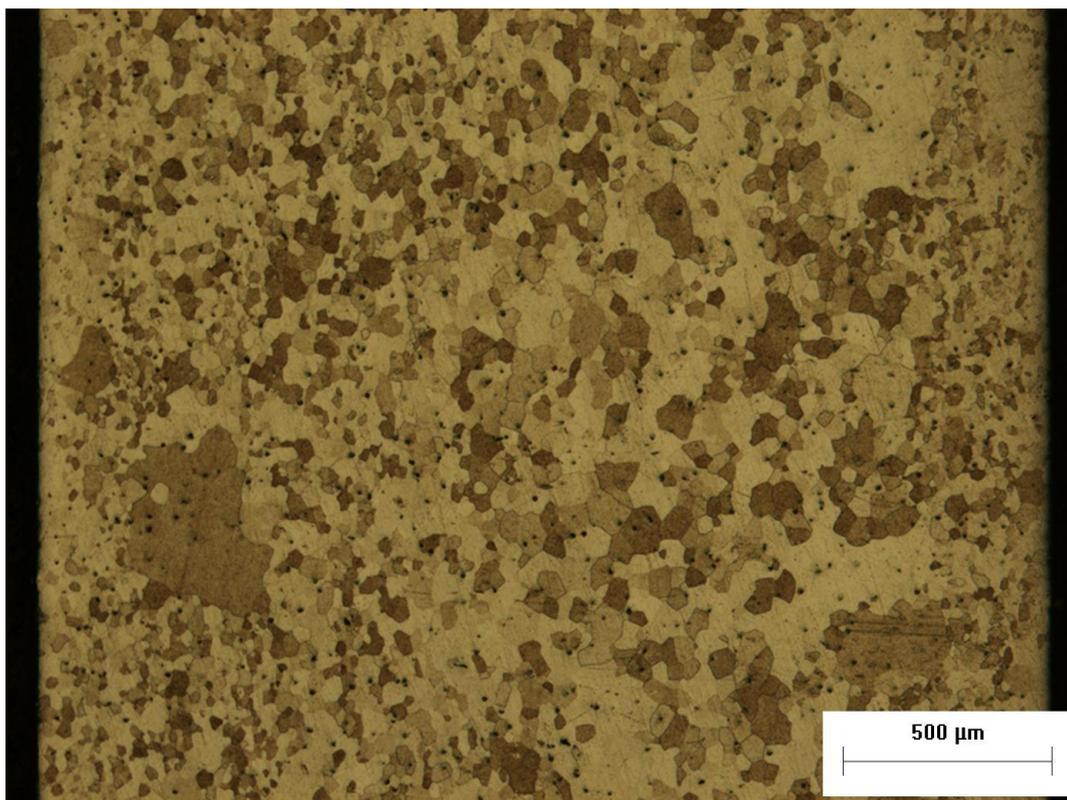


Figura 12 - Microestrutura do aço AISI 409 no estado de fornecimento, perpendicular à direção de laminação. (Ataque: Vilella)

A composição química do aço 409, avaliada por espectrometria de absorção atômica, é mostrada na Tabela 1. A análise foi realizada pela empresa Spectroscan.

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 409

Elementos (% em peso)							
Cr	Ni	C	Mn	Si	N	Mo	Nb
11,22	0,06	0,01	0,21	0,6	0,0	0,0	0,0

Usando as equações de DeLong *et al.*, (1956) apud ASM HANDBOOK (1993) os valores de cromo e níquel equivalentes resultam em:

- $Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb = 12,12$
- $Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30\%C + 30\%N = 0,465$

Esses valores foram plotados no diagrama de Schaeffler, localizando o ponto no campo Ferrita. Porém, no processo de SHTPN, com a adição de nitrogênio em solução sólida (não presente no material em estado de fornecimento) a microestrutura pode mudar de martensita mais ferrita para apenas martensita e se aumentar mais o teor de nitrogênio há a possibilidade de formação austenita+martensita e até mesmo apenas austenita pela elevação do teor de  $Ni_{eq}$ , conforme pode ser visualizados na Figura 13. Assumpção *et al.*, (2012) em estudos recentes comprovaram a formação de martensita após resfriamentos rápido, já que o nitrogênio permite a formação de austenita no aço ferrítico.

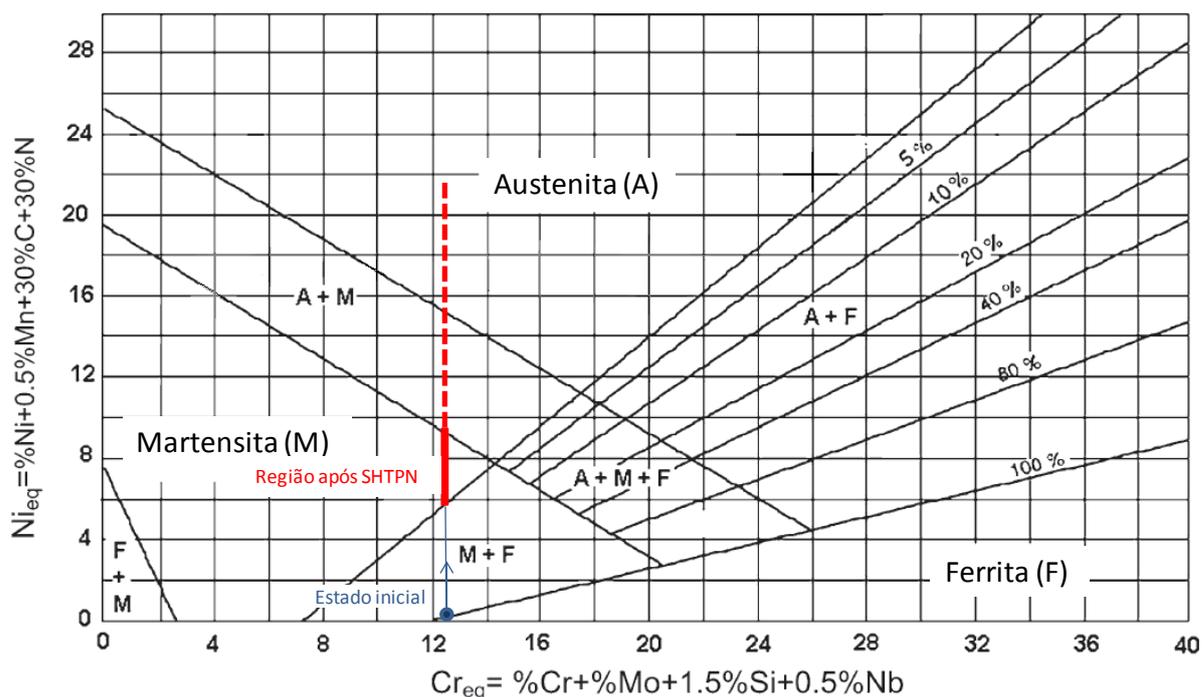


Figura 13 - Diagrama de Schaeffler, com a região de estrutura martensítica a ser obtida indicada, assim como o teor de cromo equivalente necessário.

Análise por Difração de Raio-X, também comprovam a fase ferrítica do material no estado de fornecimento, como pode ser visto pela presença dos picos dessa fase (ferro alfa) na Figura 14 abaixo.

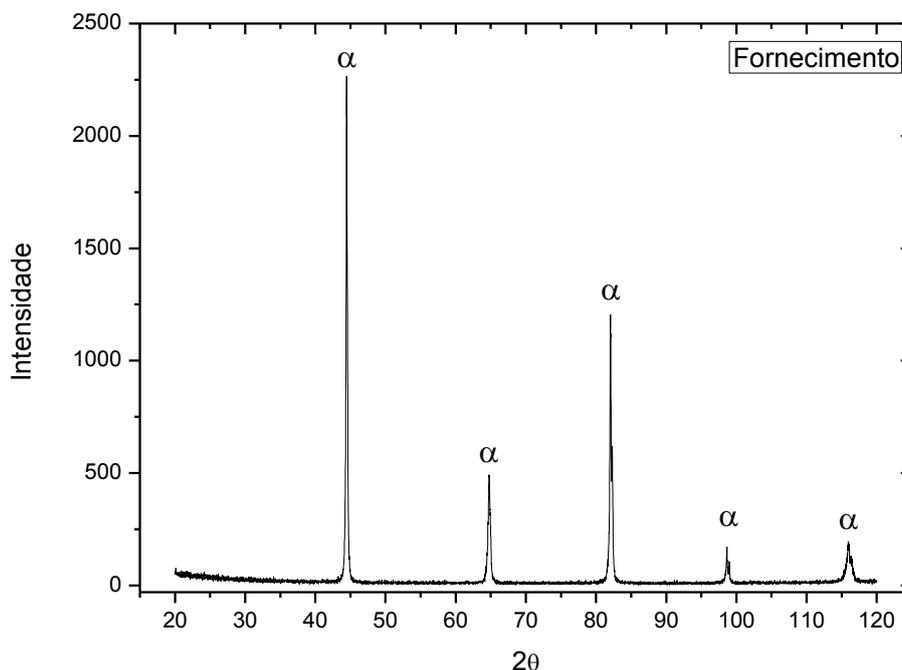


Figura 14 - Difratoograma do material no estado de fornecimento.  $\alpha$  indica os picos de difração de raio-X da ferrita.

A preparação das amostras consistiu em cortar a chapa em diversas amostras de dimensão 40X60 mm, as quais foram posteriormente retificadas pela empresa Matriz S/A, com intuito de eliminar riscos decorrentes do processo de laminação e defeitos geométricos, como empenamento, presentes no material fornecido.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Tratamento de SHTPN

#### 3.2.1.1. Nitretação

O processo de nitretação por plasma foi o utilizado para enriquecer a superfície do material com nitrogênio, de acordo com o processo do SHTPN e os parâmetros utilizados foram os mesmos utilizados por Tais (2008) e estão apresentados na Tabela 2.

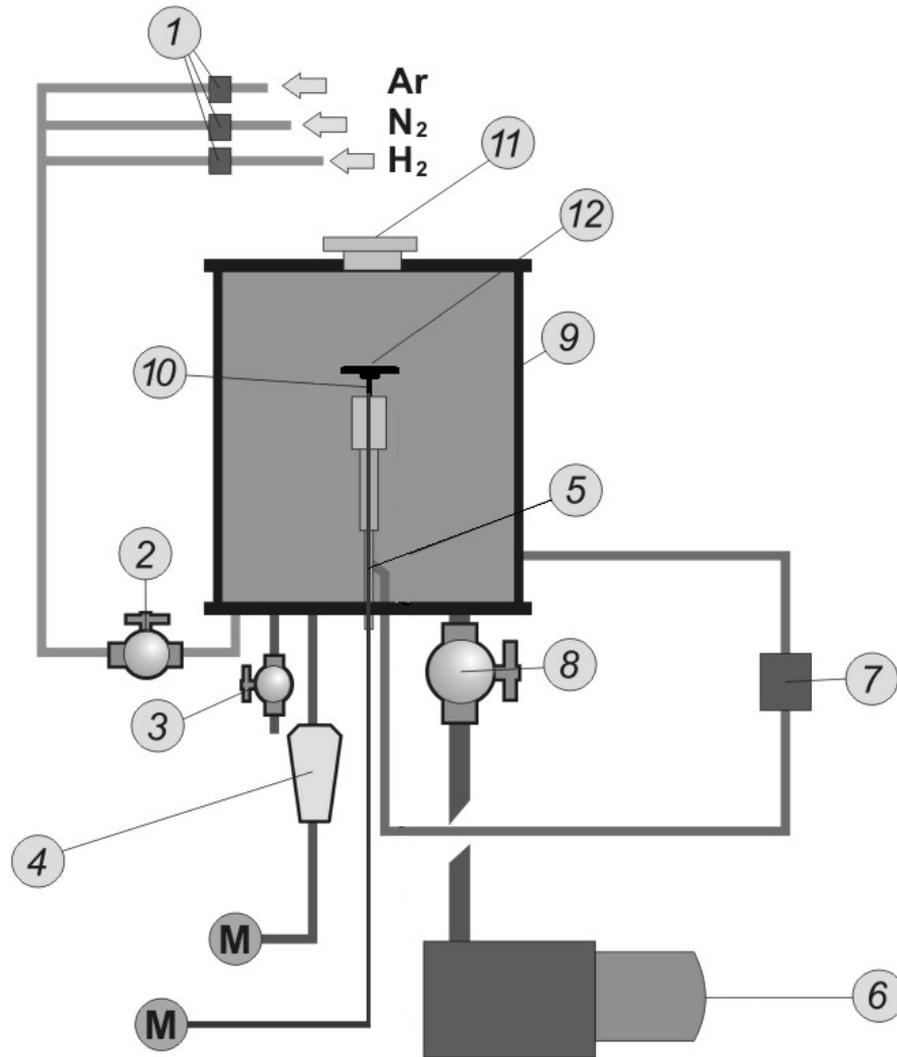
Tabela 2 - Parâmetros do tratamento de nitretação por plasma

Parâmetro	Sputtering	Nitretação por plasma
Temperatura T (°C)	160 ± 10	510 ± 10
T <sub>on</sub> (µs)	200 a 300	600 a 800
T <sub>off</sub> (µs)	800 a 900	300 a 400
Tensão (V)	400	600
Pressão (Torr)	1,5 ± 0,2	3,0 ± 0,2
Tempo (h)	1	2
Atmosfera gasosa	H <sub>2</sub>	80% N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub>

O reator utilizado para o processo de nitretação pertence ao laboratório de Plasma (LabPlasma) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e está esquematizado na Figura 15, sendo este, o mesmo utilizado por Reis (2007), Ital (2008), Reis, Maliska e Borges (2010) e Borges e Rocha (2011). A montagem experimental é composta por uma câmara, sistema de vácuo, sistema de alimentação de gases, termopar e fonte de tensão.

Os tratamentos seguiram o seguinte roteiro: As amostras previamente limpas com álcool em ultrassom por 30 minutos foram posicionada sob um suporte retangular dentro do reator na posição de cátodo com o lado retificado exposto à descarga. A seguir era feito o vácuo no reator até uma pressão de  $10^{-3}$  Torr (limite da bomba mecânica). Em seguida foram realizados os processos de limpeza por *Sputtering* e a nitretação conforme os parâmetros da Tabela 2.

Tanto para o *Sputtering* como para a nitretação, a descarga de plasma foi gerada por uma fonte de tensão pulsada com cinco níveis de tensão de saída, de 300 a 700 V, sendo utilizada uma tensão de 400 V para o processo de *Sputtering* e 600 V para a nitretação. A fonte pulsada possui controle de tempo de pulso ligado (T<sub>on</sub>) e tempo desligado (T<sub>off</sub>) e podem variar de 25 a 1000 µs, determinando o comprimento de onda da tensão aplicada na amostra. Através desse controle é possível ajustar a temperatura do processo. A alimentação de Hidrogênio (H<sub>2</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>) é feita por fluxímetros que permitem vazões de 500 cm<sup>3</sup>/min. Após a nitretação as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente dentro do reator e com este vedado, para não ocorrer a oxidação da superfície.



- |  |   |
|--|---|
| 01 - Fluxímetros                       | 07 - Fonte de tensão pulsada            |
| 02 - Válvula da entrada da mistura     | 08 - Válvula do controle do vácuo       |
| 03 - Válvula para quebra do vácuo      | 09 - Câmara de nitretação               |
| 04 - Medidor de pressão                | 10 - Porta amostra                      |
| 05 - Medidor de temperatura (termopar) | 11 - Janela para observação da descarga |
| 06 - Bomba mecânica                    | 12 - Amostra                            |

Figura 15 - Representação esquemática do reator de Plasma. As letras M representam multímetros acoplados aos sensores em questão, para a leitura dos parâmetros de trabalho. (Adaptado de Reis 2006)

### 3.2.1.2. Solubilização e Têmpera

As amostras nitretadas (N) foram tratadas pelo processo de solubilização, em um forno da marca EDG de atmosfera controlada de argônio, para evitar a contaminação com oxigênio e assim uma indesejada oxidação das amostras.

Novamente as amostras foram cortadas, agora com dimensões de 10 x10 mm, de modo a minimizar o empenamento. Esse corte foi realizado por uma máquina de corte metalográfico da marca Struers modelo Miniton, com disco abrasivo diamantado.

Três temperaturas foram utilizadas no tratamento de solubilização (1100, 1150 e 1200°C) com duração de 60 minutos, seguido do tratamento de têmpera com resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Essas condições foram identificadas como NS1, NS2 e NS3, conforme indicado na Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação da condição de solubilização e têmpera.

<b>Temperatura de solubilização e Têmpera</b>			
	1100°C	1150°C	1200°C
<b>Identificação</b>	NS1	NS2	NS3

O tratamento de solubilização e têmpera foi realizado seguindo os passos a seguir: Primeiramente introduzimos as amostras no forno e abrimos a refrigeração da vedação da porta, com esta fechada. Faz-se um vácuo até uma pressão de aproximadamente -700 mmHg (indicado no vacuômetro). Em seguida a câmara do forno é preenchida com argônio até a pressão atmosférica. A partir de então se inicia o aquecimento até a temperatura desejada na qual permanecerá durante todo o processo. O aquecimento irá aumentar a pressão do gás argônio no interior do forno, ajudando a evitar a entrada de oxigênio. Ao final as amostras são retiradas e resfriadas ao ar, realizando a têmpera.

### 3.2.1.3. Revenido

Para avaliar a influência do revenido nas amostras, fez-se um tratamento de revenido a uma temperatura de 300°C por um período de 60 minutos.

Utilizando o mesmo forno usado no processo de solubilização, as etapas de preparação e manuseio do forno foram os mesmos e a identificação das amostras revenidas foram indicada com a letra R nas condições NS1R, NS2R e NS3R, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Identificação das amostras após revenido.

Identificação	Temperatura de solubilização (temperatura Revenido)		
	1100°C (300°C)	1150°C (300°C)	1200°C (300°C)
	NS1R	NS2R	NS3R

### 3.2.2 Caracterização Microestrutural

Após cada processo de tratamento (nitretação, solubilização e têmpera e revenido) foi preparada uma amostra para análise da microestrutura. Estas foram cortadas transversalmente e embutidas a quente. Posteriormente lixadas progressivamente em granas 220, 320, 400, 600 e 1200. O polimento de desbaste durou 10 minutos, utilizando solução abrasivo de diamante 3 µm e álcool isopropílico como lubrificante. O polimento fino de acabamento durou 10 minutos, utilizando solução de diamante 1 µm como abrasivo e também álcool isopropílico como lubrificante.

Com a superfície devidamente polida e limpa, foi realizado o ataque químico por 60 segundos com imersão em reagente de Vilella, preparado conforme ASM HANDBOOK (2004). Essa etapa é essencial no prosseguimento das análises, evidenciando as microestruturas obtidas nos tratamentos.

Utilizando um microscópio ótico da marca Olympus modelo BX51M, foi possível visualizar a microestrutura obtida. Com o auxílio de uma câmera CCD Cool SNAP-prof da marca Media Cybernetics e software analisador de imagens Image-Pro Plus versão 4.0, foi possível capturar imagens e medir a espessura da camada de martensita formada e ao longo da amostra.

As amostras também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento EVO MA15 da marca Zeiss. As fases foram

analisadas por difração em raio X (DRX), usando o difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e ângulos variando de 20 a 120° .

### 3.2.3 Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica se deu por perfis de dureza, os quais foram determinados em escala de microdureza pelo durômetro Shimadzu HMV-2. Foram feitos ensaios de microdureza Vickers com carga 0,1 kgf e tempo de aplicação 10 s, a distâncias incrementais da superfície, definidas de acordo com a característica de cada camada.

O objetivo dos perfis de microdureza é a caracterização das camadas e associação com as fases formadas, temperatura de revenido e comportamento em desgaste.

### 3.2.4 Ensaio de Corrosão

Para cada condição do material desde o estado de fornecimento, passando pela nitretação por plasma, solubilização e têmpera nas temperaturas de 1100, 1150 e 1200 °C, e tratamento de revenido, foram realizados ensaios de corrosão de polarização cíclica, utilizando o potenciostato n-Stat da marca Iviun.

A preparação das amostras consistiu em uma remoção da camada de compostos e óxidos oriundos dos processos, medidos durante a caracterização microestrutural. Essa remoção foi feita manualmente usando lixas de granulometrias 220, 320, 400 e 600, com controle da medida da espessura usando um micrômetro digital.

Antes do posicionamento da amostra na célula de corrosão, esta ainda foi lixada em lixa 1200 e limpa com água destilada e álcool. A montagem da célula de corrosão pode ser visualizada esquematicamente na Figura 16, O eletrodo de referência usado foi o de Ag/AgCl saturado em KCl e o contra-eletrodo de grafite. A solução usada foi a de NaCl 0,5 M.

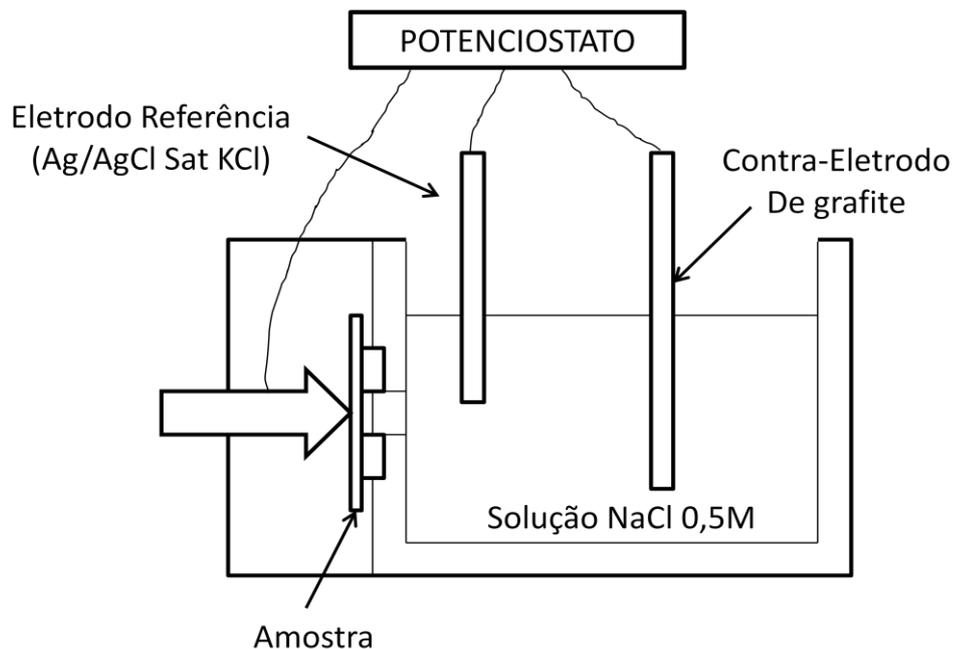


Figura 16 - Esquema da célula de corrosão.

O ensaio realizado foi o do método potenciodinâmico, precedido por uma medição do potencial de circuito aberto (OCP) realizado por 1h. O potencial de início da medição potenciodinâmica foi de -0,1 V e como limitante, para iniciar a volta da curva, seria um potencial de 1,5 V ou uma corrente de 5 mA/cm<sup>2</sup>. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s de acordo com a Norma.

Também foi realizado ensaios potencioestáticos com potencial constante de 200 mV em algumas amostras por um período de 10 minutos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, serão analisados os resultados que dizem respeito ao tratamento termoquímico de nitretação, incluindo análises de dureza, micrografia e medição das camadas nitretadas, identificação das fases presentes. Em sequência as mesmas análises serão feitas para o tratamento de solubilização e têmpera e o tratamento de Revenido. Por ultimo serão analisados os resultados do comportamento da resistência à corrosão.

### 4.1 Nitretação

O tratamento de nitretação por plasma seguiu a descrição da seção 3.2.1.1, que apresenta condições favoráveis a formação de uma camada espessa de nitretos como pode ser visto na Figura 17.

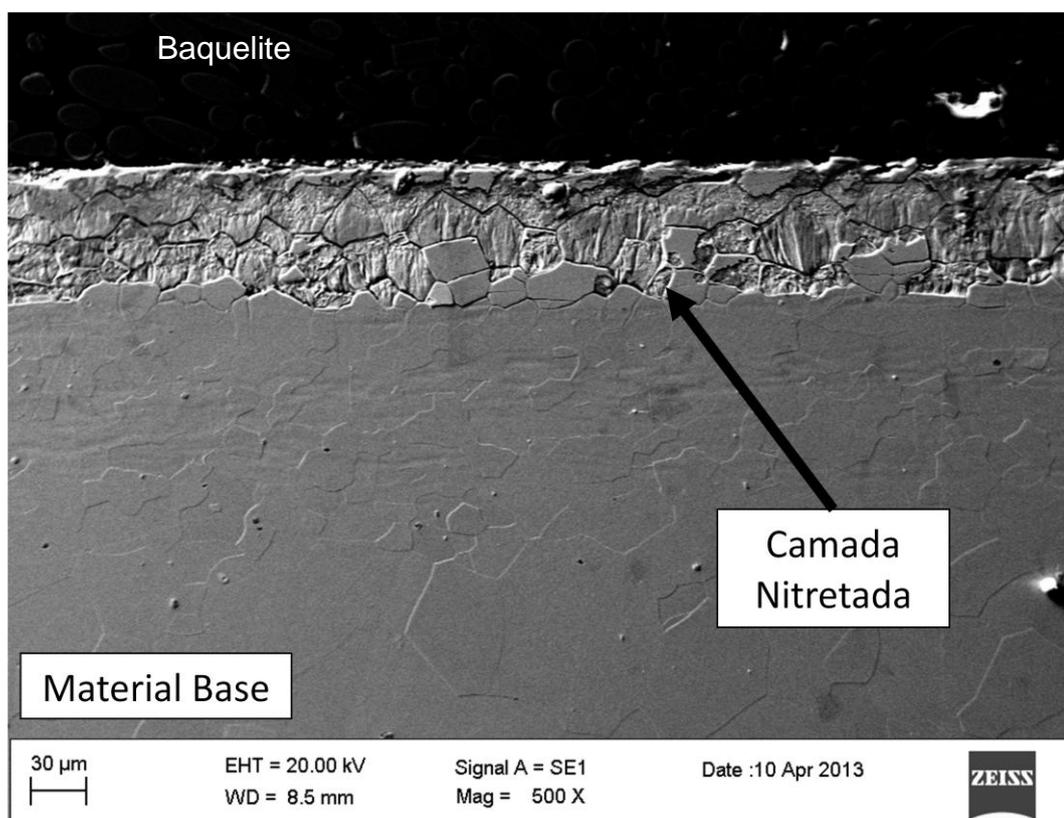


Figura 17 - Metalografia após o tratamento de nitretação, evidenciando a camada de compostos. (sem ataque)

Essa camada visível na Figura 17, com coloração cinza mais escuro, tem uma espessura média medida de  $67 \pm 7 \mu\text{m}$ . Essa variação da medida da espessura é decorrente da dispersão dos 5 ciclos de nitretações realizados.

O perfil de dureza é apresentado na Figura 18, também confirma a espessura da camada nitretada. Segundo a determinação de profundidade de camada de endurecimento apresentada pela norma DIN 50190, a qual especifica que a região considerada modificada é aquela que apresenta uma dureza de 50 HV acima da dureza da matriz. Desta forma a profundidade de endurecimento fica em torno de aproximadamente  $75 \mu\text{m}$ .

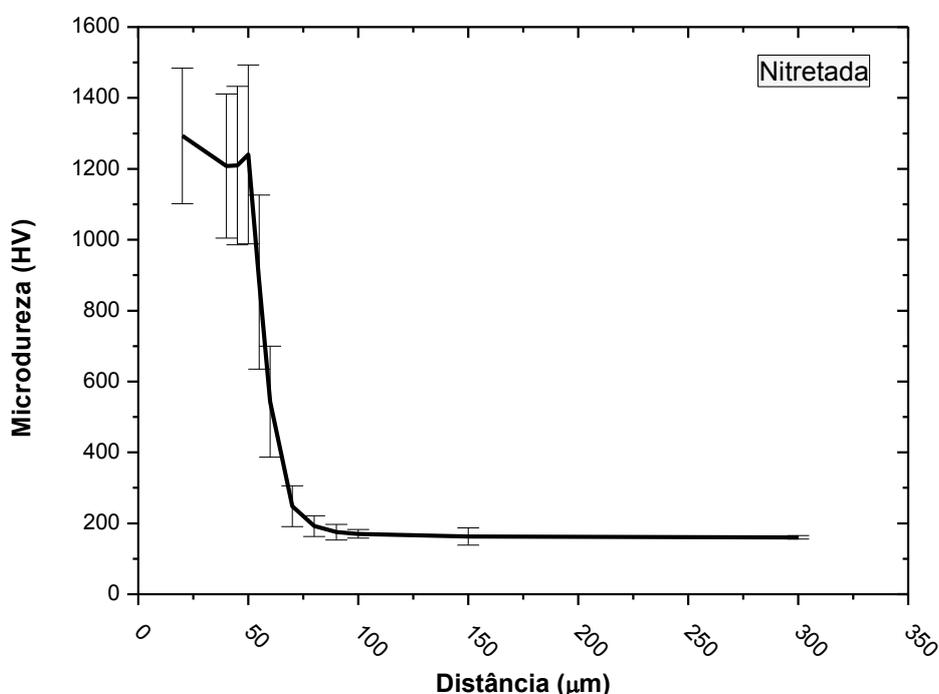


Figura 18 - Perfil de dureza Vikers em escala de microdureza da condição nitretada.

Pela análise do espectro de difração de raios-X, apresentado na Figura 19 pode-se verificar a presença de picos dos nitretos referentes às fases  $\text{CrN}$ ,  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) e  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Pode-se perceber que não há presença de picos referentes à fase de ferro alfa, sendo a nitretação efetiva em toda a superfície da amostra. A presença de diferentes tipos de nitretos se deve à temperatura de nitretação utilizada (Borgioli *et al.*, 2005).

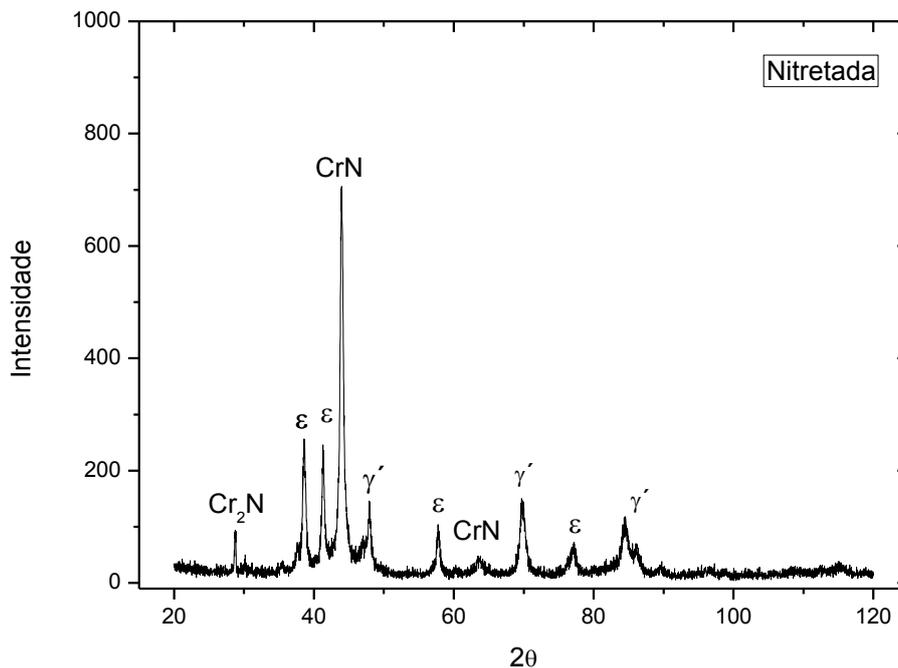


Figura 19 - Difratograma da condição nitretada.

#### 4.2 Solubilização e Têmpera

O processo de solubilização e têmpera permitiu a obtenção de uma camada com microestrutura martensítica. As profundidades são indicadas na Tabela 5 em função da temperatura do tratamento térmico de solubilização.

Tabela 5 - Profundidade da camada martensítica de acordo com a temperatura do tratamento.

Temperatura de Solubilização e Têmpera	1100°C	1150°C	1200°C
Profundidade média da Camada Solubilizada	615 ± 9 μm	661 ± 17 μm	682 ± 10 μm

As temperaturas utilizadas para a solubilização permitiram a difusão do nitrogênio presente na camada nitretada para o interior do material base na forma de solução sólida e o resfriamento rápido faz seu aprisionamento na rede cristalina favorecendo a formação da estrutura martensítica. Reis, Maliska e Borges (2011) resfriaram amostras do material ISO 5832-1 em água para evitar precipitação de nitretos. Entretanto as amostras de aço AISI 409 apresentam condições geométricas e dimensionais favoráveis para um resfriamento rápido ao ar, transformando a austenita em martensita.

Na Figura 20 é apresentada a microestrutura resultante do processo de SHTPN a uma temperatura de solubilização de 1100°C e têmpera ao ar. Houve formação completa e crescimento da martensita nos contornos de grão ferrítico, na transição com o material base.

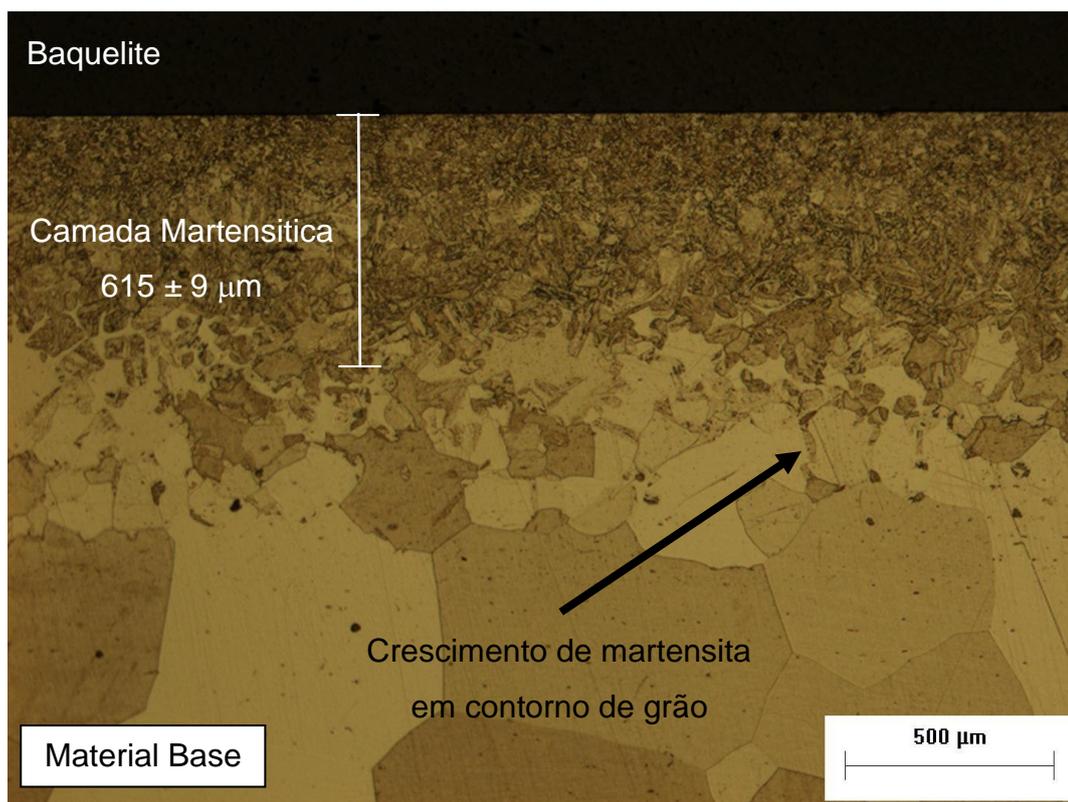


Figura 20 - Micrografia da camada solubilizada a 1100°C e temperada ao ar.  
(Ataque: Vilella)

Na Figura 21 é apresentada a microestrutura resultante do processo de SHTPN a uma temperatura de 1150°C. A característica da micrografia é semelhante a da Figura 20, diferenciando apenas por uma maior profundidade na qual se encontra a região de martensita, como visto na Tabela 5.



Figura 21 - Micrografia da camada solubilizada a 1150°C e temperada ao ar. (Ataque: Vilella)

Na Figura 22 é apresentada a micrografia da amostra solubilizada e temperada a 1200°C. Diferente das outras duas temperaturas, a martensita se apresenta em maior quantidade nos contornos de grão e nos contornos de grãos mais distantes da superfície, além de ilhas de martensita no centro de grãos ferríticos. Esse crescimento de martensita nos contornos de grãos esta associado à difusão de curto circuito, ou seja, ao maior coeficiente de difusão do nitrogênio em contorno de grão do que no volumétrico.

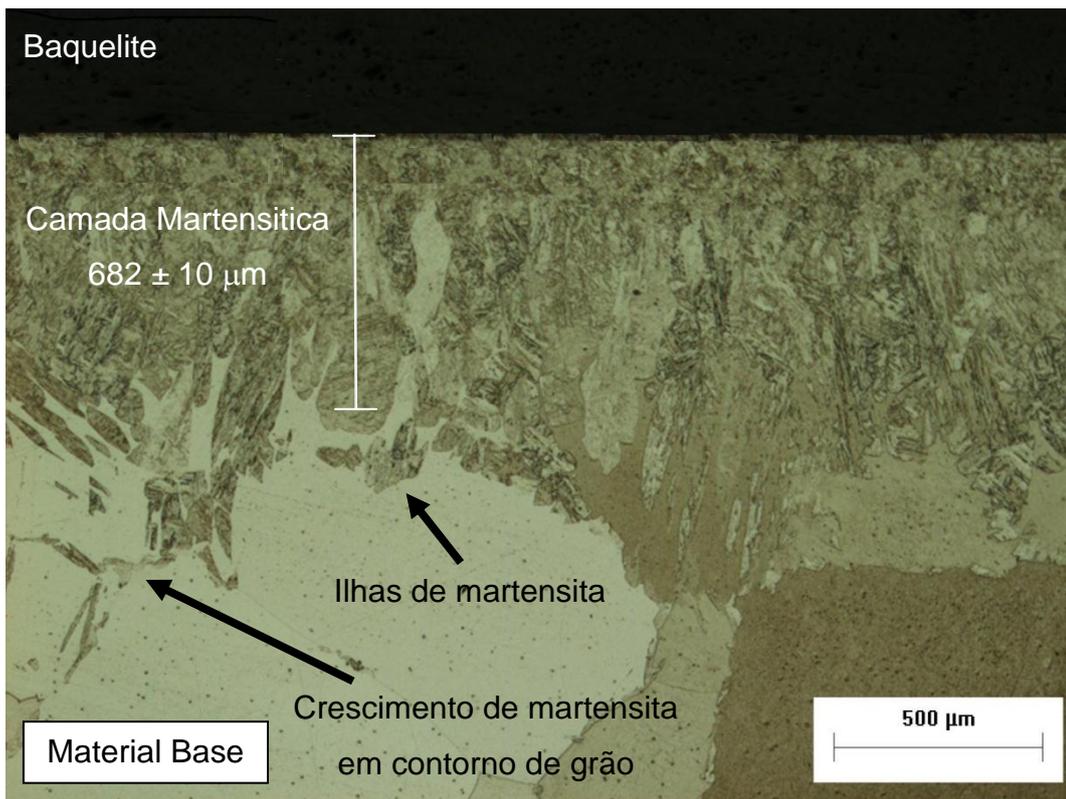


Figura 22 - Micrografia da camada solubilizada a 1200°C e temperada ao ar.  
(Ataque: Vilella)

Comparando as metalografias das Figura 20, Figura 21 e 22 com a condição de fornecimento apresentada na Figura 12, verifica que as temperaturas e tempos de solubilizações utilizadas durante o SHTPN produziram o crescimento dos grãos ferríticos, presentes no substrato. Isto ocorre devido aos altos teores de Cr que inibem a alotropia deste aço impedindo a formação de austenita à alta temperatura.

Os difratogramas das amostras após o tratamento de solubilização e têmpera apresentaram similaridades nas três condições. Conforme a Figura 23, nota-se apenas picos de fases alfa, os quais podem indicar a presença tanto de fase ferrítica quanto de fase martensítica. Os valores dos ângulos para cada pico, assim como suas fases correspondentes estão indicadas na Tabela 6.

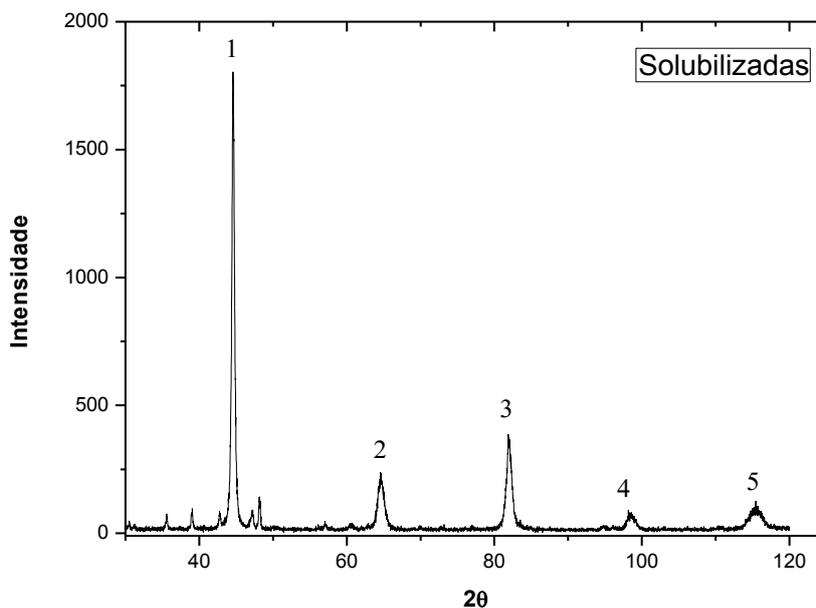


Figura 23 - Difratograma das condições solubilizadas e temperadas a 1100°, 1150° e 1200°C.

Tabela 6 - Fases identificadas nas amostras solubilizadas e temperadas a 1100°, 1150° e 1200°C, via DRX.

Pico	Ângulo (2 θ)	Fase Correspondente
1	44,53	Ferro α
2	68,84	Ferro α
3	82,28	Ferro α
4	98,63	Ferro α
5	115,84	Ferro α

Os perfis de microdureza das condições solubilizadas são apresentados na Figura 24. Pode ser observado que com o aumento da temperatura de solubilização e têmpera há um abaixamento no valor de pico da dureza e um aumento da profundidade de endurecimento. A curva preta (NS1) representa os resultados de dureza para a condição solubilizada a 1100°C e têmpera ao ar tem como valor

médio de pico 546 HV a aproximadamente 80  $\mu\text{m}$  da superfície. Os resultados para temperatura de solubilização de 1150°C e têmpera ao ar (NS2) é representada pela curva vermelha e tem o valor médio de pico de dureza de 536 HV, também a uma distância de 80  $\mu\text{m}$  da superfície. Para a temperatura de solubilização de 1200°C e têmpera ao ar (NS3) os resultados de dureza são representados pela curva azul e apresenta um patamar com valor médio de dureza de aproximadamente 470 HV, sendo este patamar mantido por quase 200  $\mu\text{m}$  da superfície.

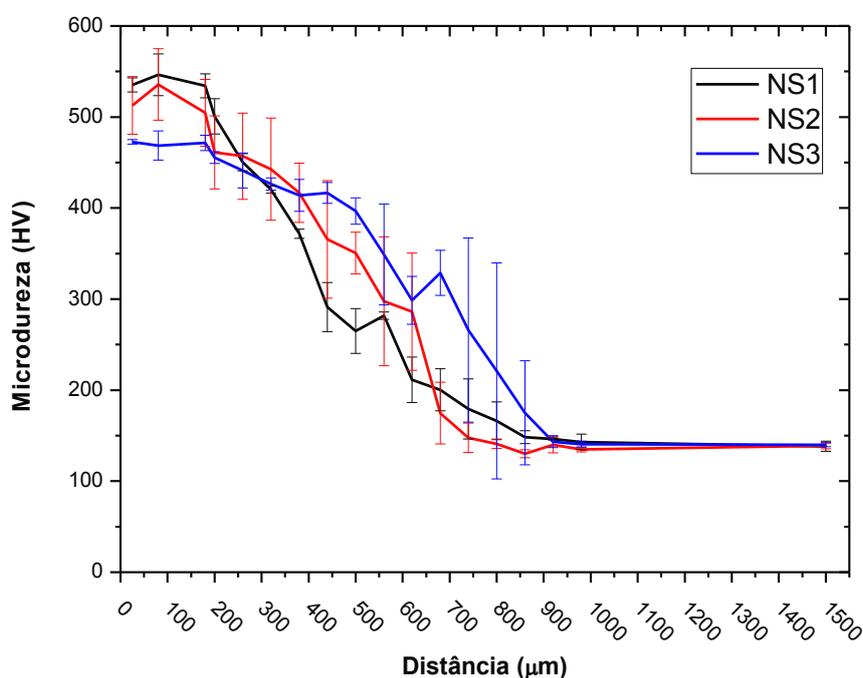


Figura 24 - Perfil de Microdureza nas condições solubilizadas a 1100°C (Preta), 1150°C (Vermelha) e 1200°C (Azul) e temperadas ao ar.

### 4.3 Revenido

O tratamento térmico de revenimento realizado após a solubilização e têmpera não apresentou mudanças significativas em suas microestruturas. Conforme podemos comparar a Figura 25, Figura 26 e Figura 27, que representam as condições de solubilização a 1100°C, 1150°C e 1200°C, têmpera ao ar seguido de revenimento a 300°C respectivamente, com as condições apenas solubilizadas e temperadas das Figura 20, Figura 21 e Figura 22.

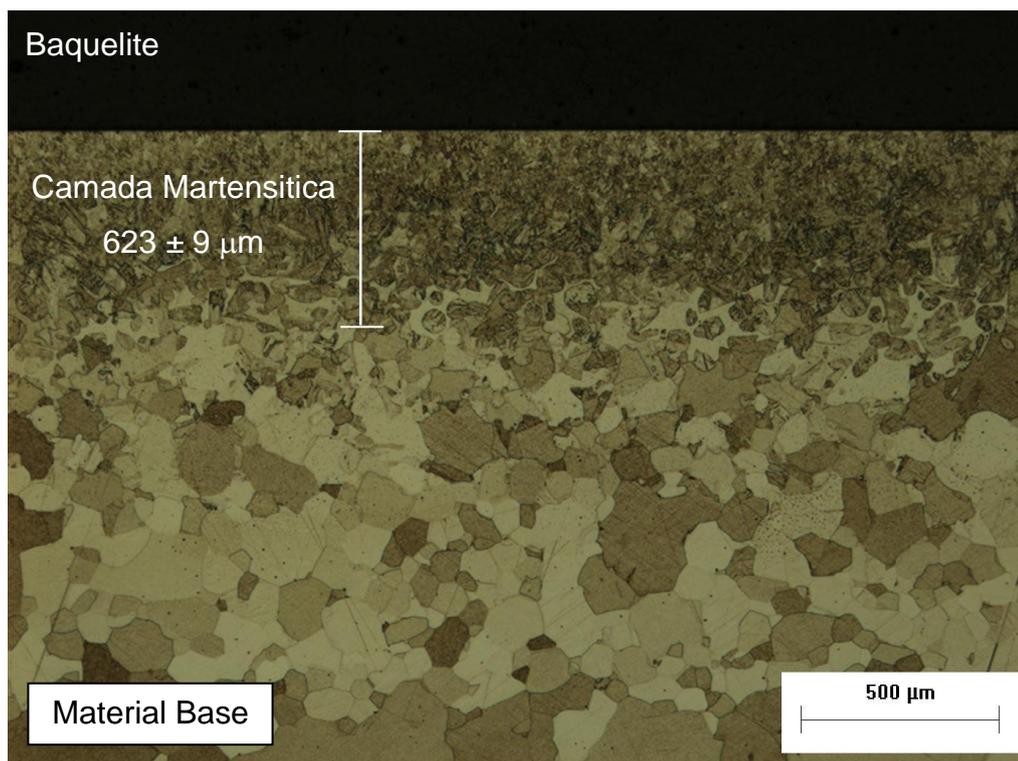


Figura 25 - Micrografia resultante do processo de solubilização a 1100°C, têmpera ao ar e revenida a 300°C. (Ataque: Vilella)

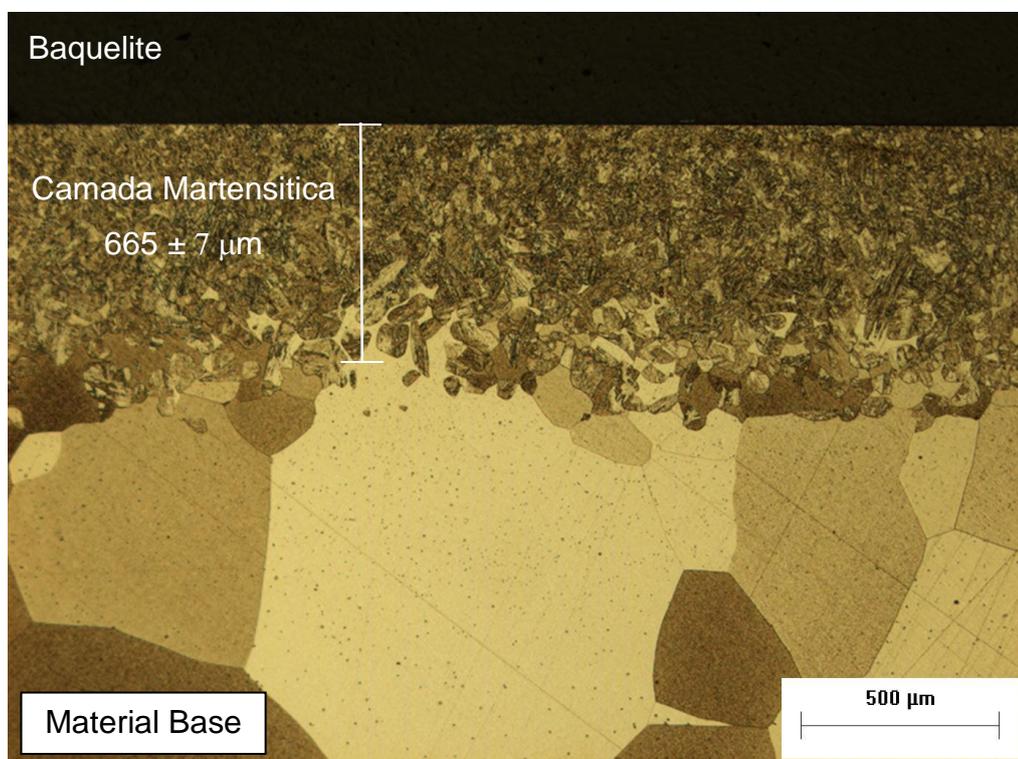


Figura 26 - Micrografia resultante do processo de solubilização a 1150°C, têmpera ao ar e revenida a 300°C. (Ataque: Vilella)

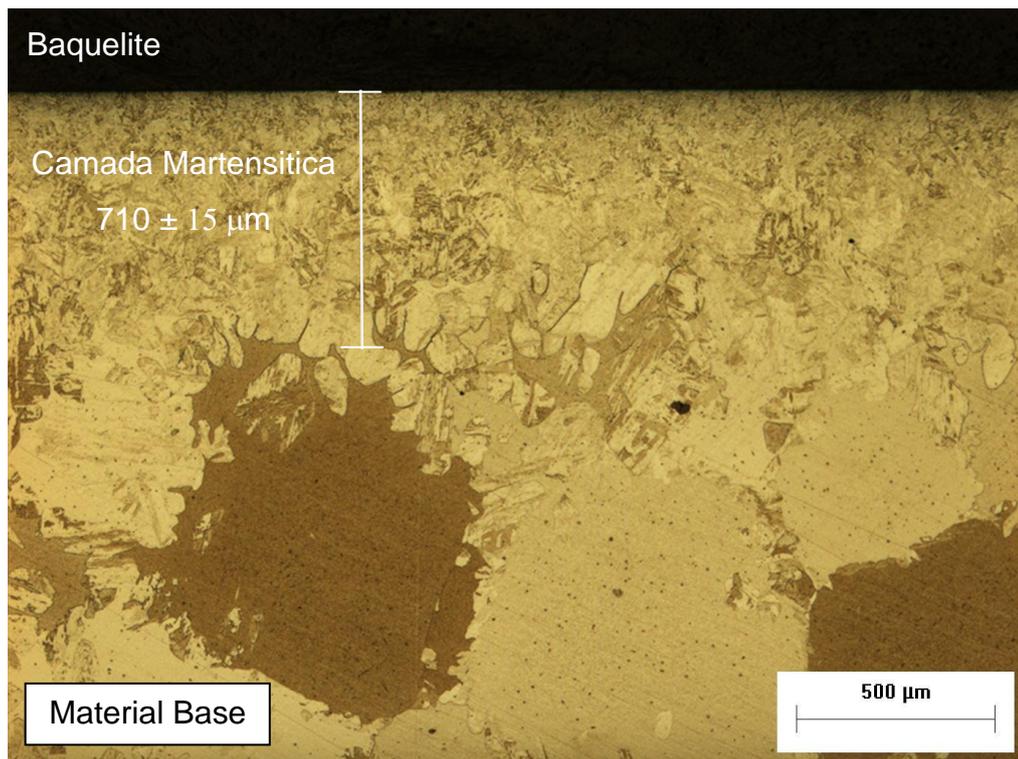


Figura 27 - Micrografia resultante do processo de solubilização a 1200°C, têmpera ao ar e revenida a 300°C. (Ataque: Vilella)

Os difratogramas das amostras após o tratamento de revenido apresentaram similaridade entre si. Os mesmos picos visualizados nos difratogramas das condições solubilizadas e temperadas foram identificados, aparecendo, portanto apenas a fase de ferro  $\alpha$ .

Pelo perfil de dureza resultante do revenimento mostrado na Figura 28, nota-se uma similaridade em comparação com a condição solubilizada e temperada. As pequenas variações de dureza, ainda estão dentro da faixa de erro das medidas.

Pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi encontrados indícios de precipitados em contornos de grão da austenita, que deu origem a microestrutura martensítica apresentada na região superficial (aproximadamente 14 µm) da amostra NS3R, conforme mostra a Figura 29.

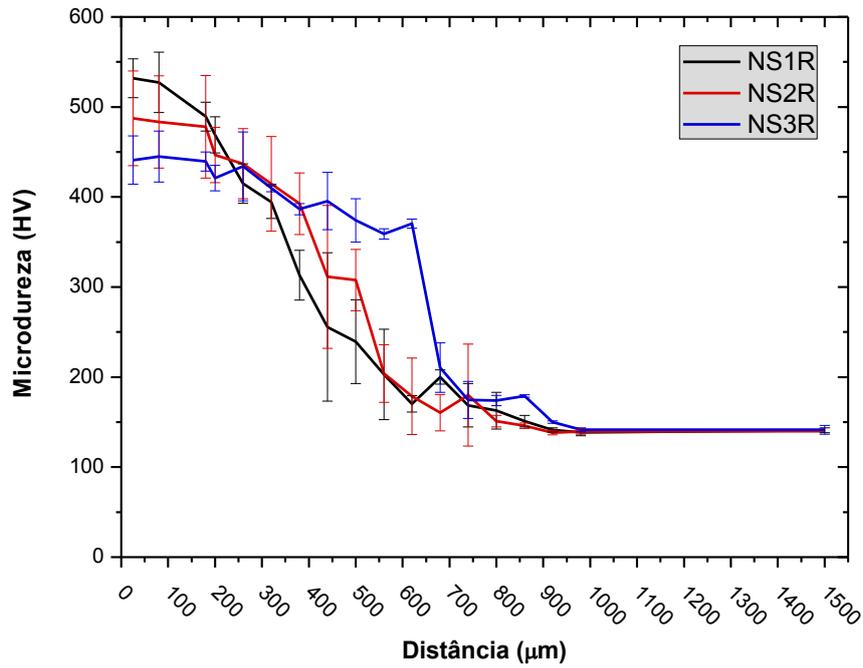


Figura 28 - Perfil de dureza das condições solubilizadas e revenidas.

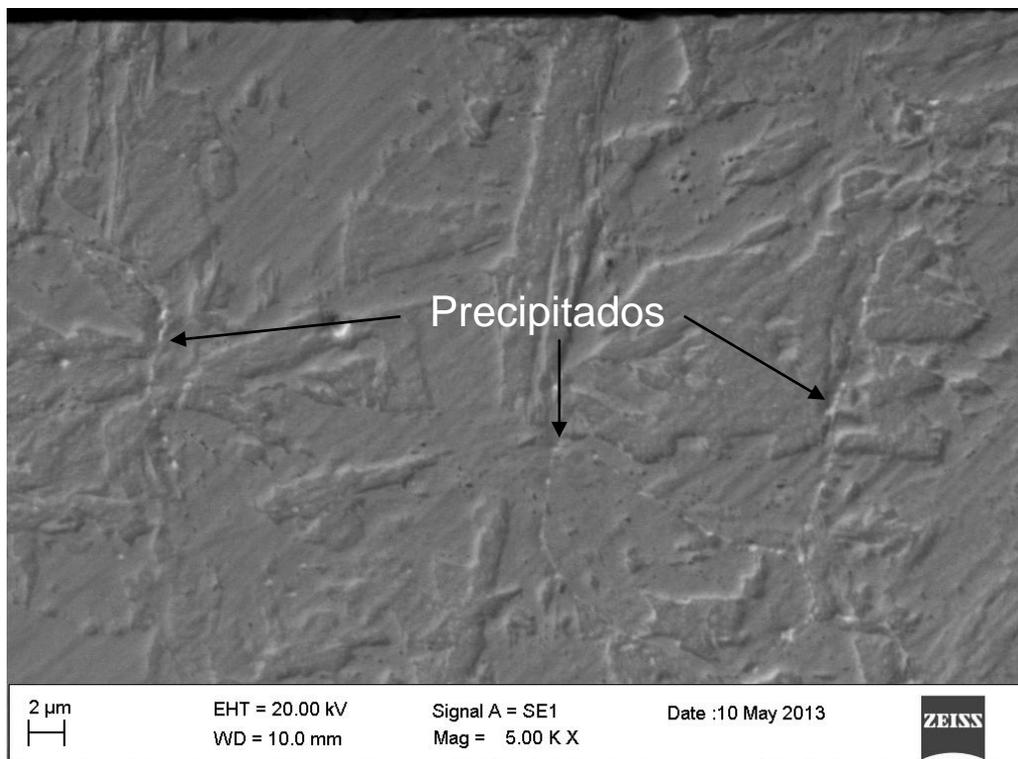


Figura 29 - Imagem de topo da amostra NS3R, indicando o aparecimento de precipitados.

Medidas com sonda EDS (espectroscopia de raios-X de energia dispersiva) foram realizadas sobre esses compostos. No entanto, não foi possível identificar alterações significativas na composição química dentre estas partículas e a matriz do material a sua volta, ou seja, não foi possível identificar a depleção de cromo próximo aos precipitados. Acredita-se que estes precipitados tratem-se de precipitados não dissolvidos durante a solubilização, desta forma não devem apresentar efeito significativos na resistência à corrosão. A utilização de outras técnicas de diagnósticos, como EBSD (difração de elétrons retroespalhados) ou MET (microscopia eletrônica de transmissão), é então necessária para determinar a natureza destes precipitados.

Imagens realizadas em outras amostras em outras condições de tratamento não apresentaram nada semelhante a tais precipitados. Exemplo pode ser visto na Figura 30.

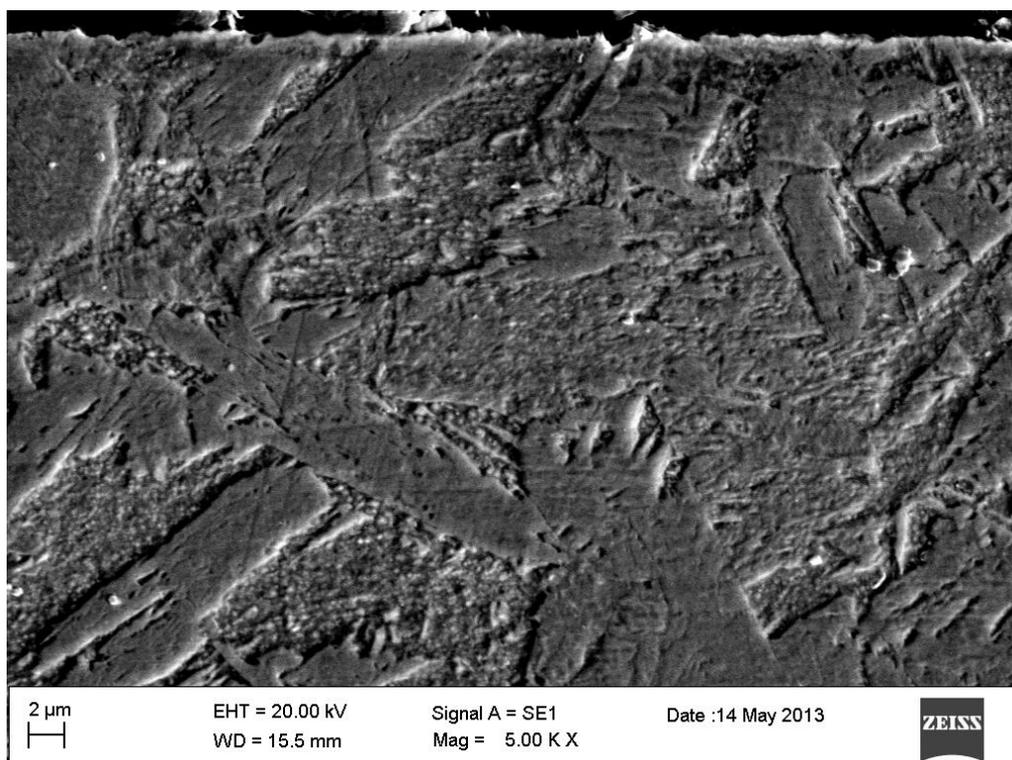


Figura 30 - Corte transversal da amostra NS3.

#### 4.4 Resistência à Corrosão

O comportamento quanto à corrosão foi avaliado por meio de curvas de polarização cíclica. O potencial de pite é normalmente considerado como sendo a interseção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento. Contudo, em alguns casos, mesmo ocorrendo à corrosão por pite, não se observa o aumento brusco da densidade de corrente, o que torna a determinação desse potencial extremamente difícil ou mesmo impossível (Wolyneec, 2003). Fato ocorrido para o material AISI 409 e visualizado nos resultados a seguir, que apresentam as curvas potenciodinâmicas cíclicas das condições estudadas, com o potencial na base NHE.

Essas curvas foram selecionadas dentre as condições tratadas, como sendo as mais representativas para cada grupo de tratamento, sendo uma boa aproximação para os valores médios dos resultados.

Na Figura 31 é apresentado o comparativo das curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas do estado de fornecimento (E.F.) e da condição nitretada.

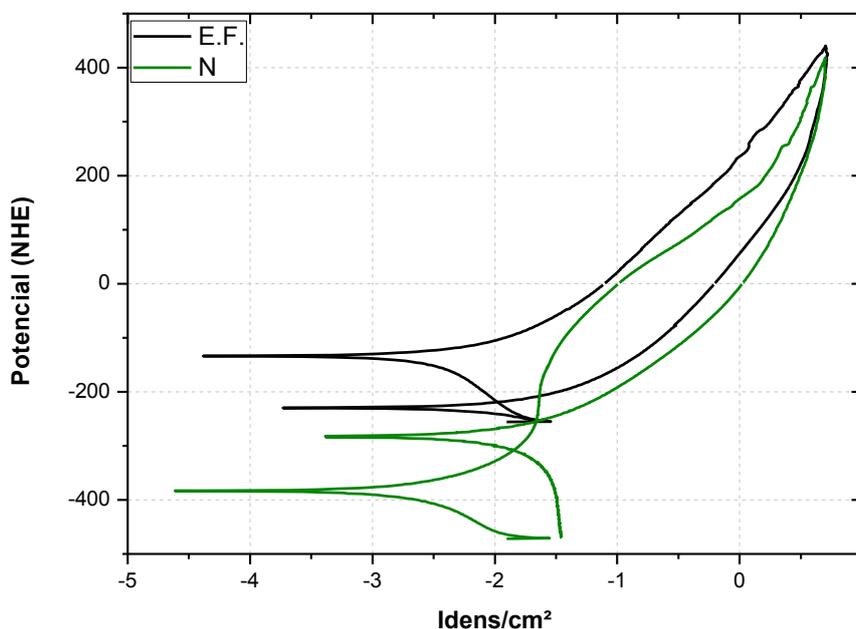


Figura 31 - Comparativo das curvas potenciodinâmicas no E.F. com a condição nitretada.

A condição nitretada (N) apresentou uma diminuição no potencial de corrosão em relação à amostra E.F. Essa redução de quase 3 vezes pode ser explicado pelo processo de nitretação que favorece a formação da camada de nitretos na superfície do material, gerando pilhas. Conforme visualizado pelo difratograma da Figura 19. Sendo o nitreto de cromo o responsável pelo empobrecimento de cromo formador da película passivadora do aço inoxidável e apresenta uma corrosão mais generalizada, como pode ser visualizado na Figura 32.

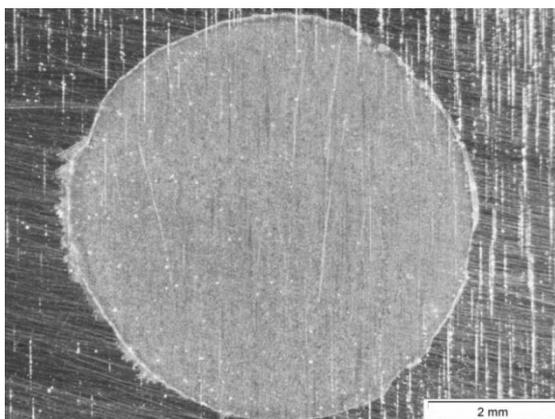


Figura 32 - Aspecto superficial da amostra Nitretada após o ensaio de corrosão.

As amostras solubilizadas e temperadas apresentaram similaridades entre si, como pode ser visto na Figura 33, diferenciando o valor do potencial de corrosão e apresentando valores mais nobres quando comparadas ao estado de fornecimento. A amostra NS3 apresentou um valor de potencial de corrosão (154,56 mV) mais nobre, dentre as amostras solubilizadas e temperadas. A amostra NS2, apresentou um valor de potencial de corrosão de -37,6 mV, valor melhor que o estado de fornecimento (-133,8 mV). A amostra NS1 apresentou um valor de potencial de corrosão de 45,4 mV, intermediária entre as outras condições solubilizadas e temperadas.

Na Figura 34 é apresentada as curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas, comparando o estado de fornecimento com as condições após o tratamento de revenido a 300°C. Assim como as amostras solubilizadas e temperadas, houve uma melhora na resistência à corrosão. A amostra NS1R, apresentou um potencial de corrosão de 51,9 mV. A amostra NS2R, com potencial de corrosão de 190,7 mV,

tem o melhor valor obtido de resistência à corrosão e a NS3R o menor valor, dentre as três (-69,8 mV).

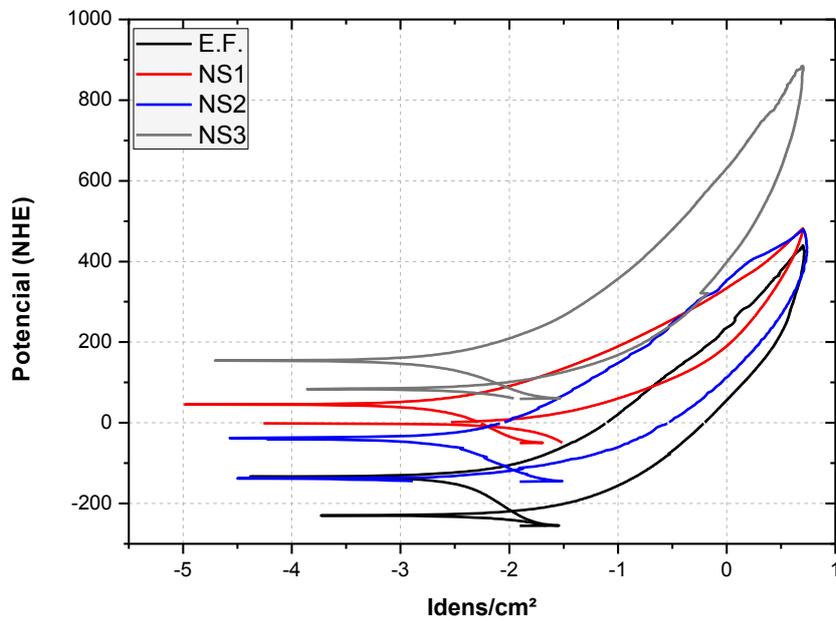


Figura 33 - Curvas potenciodinâmicas cíclicas. Comparação do E.F. com as condições NS1, NS2 e NS3.

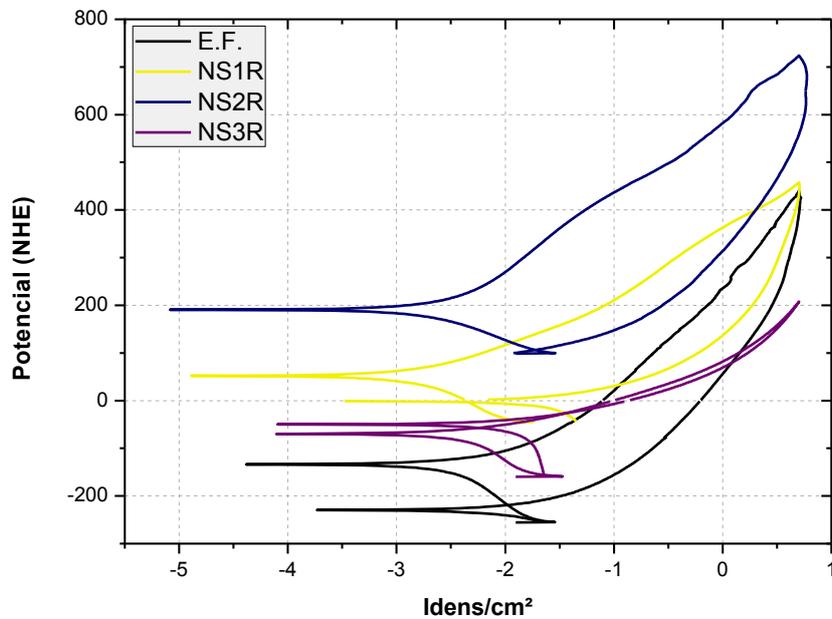


Figura 34 - Curvas potenciodinâmicas cíclicas. Comparativo de Estado de Fornecimento com as condições NS1R, NS2R e NS3R.

Tanto para as amostras que foram solubilizadas e temperadas, quanto para as que passaram pelo tratamento de revenido, os resultados apresentados quanto à resistência à corrosão não apresentam uma ligação com as temperaturas nas quais as amostras foram tratadas. A justificativa para uma possível discordância entre esses resultados pode ser as dispersões apresentadas para cada condição. Essas dispersões podem ser decorrentes da não homogeneidade das amostras. Acredita-se que um duplo tratamento, ou seja, a retempera possa melhorar estes resultados.

Após o ensaio de corrosão, no aspecto geral, as amostras apresentaram corrosão localizada do tipo pite e fresta, como pode ser visto na Figura 35.

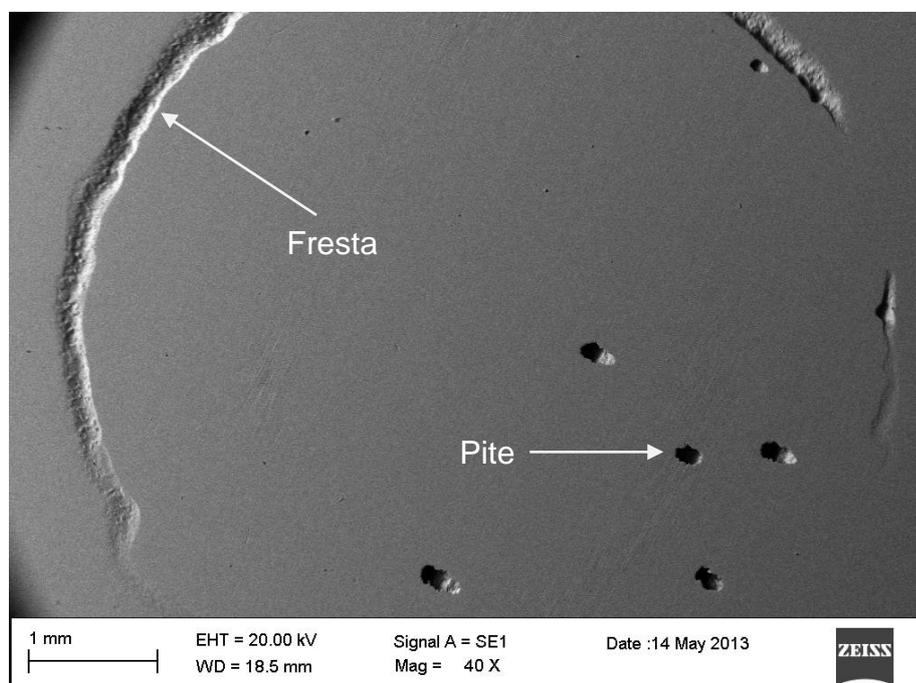


Figura 35 - Característica da corrosão por fresta e pite apresentada.

Na Figura 36 são plotados todas as curvas para comparação, mostrando que após o tratamento de SHTPN as curvas se deslocam para potenciais mais nobres, indicando melhora na resistência a corrosão.

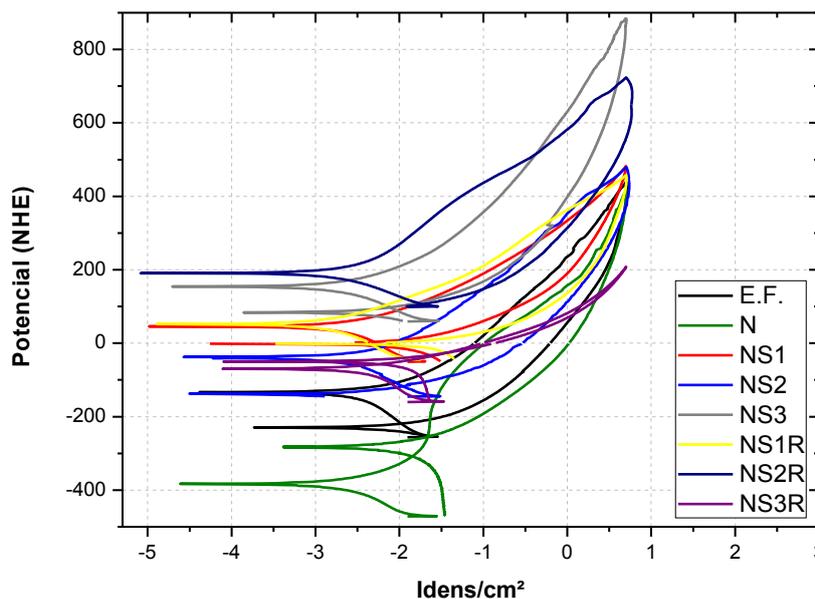


Figura 36 - Curvas potenciodinâmicas cíclicas.

De acordo com a Figura 36, foram extraídos os valores do potencial de corrosão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores do potencial de corrosão das amostras analisadas.

Amostra	E <sub>corr</sub> (mV)
Estado de Fornecimento	- 133,8
<b>Nitretada</b>	- 383,5
<b>NS1</b>	45,45
<b>NS2</b>	- 37,66
NS3	154,56
<b>NS1R</b>	51,95
<b>NS2R</b>	190,73
<b>NS3R</b>	- 69,88

Como o material não apresentou uma região de transpassivação, impossibilitando a determinação do potencial de pite, foram realizados alguns ensaios de corrosão potencioestáticos com valores de potencial definido em 200 mV, por um período de 10 minutos. A Figura 37 mostra uma curva potencioestática

representativa, na qual apresenta uma grande variação de corrente no início do ensaio, e que após alguns segundos, se estabiliza, tornando se quase linear até o final do ensaio.

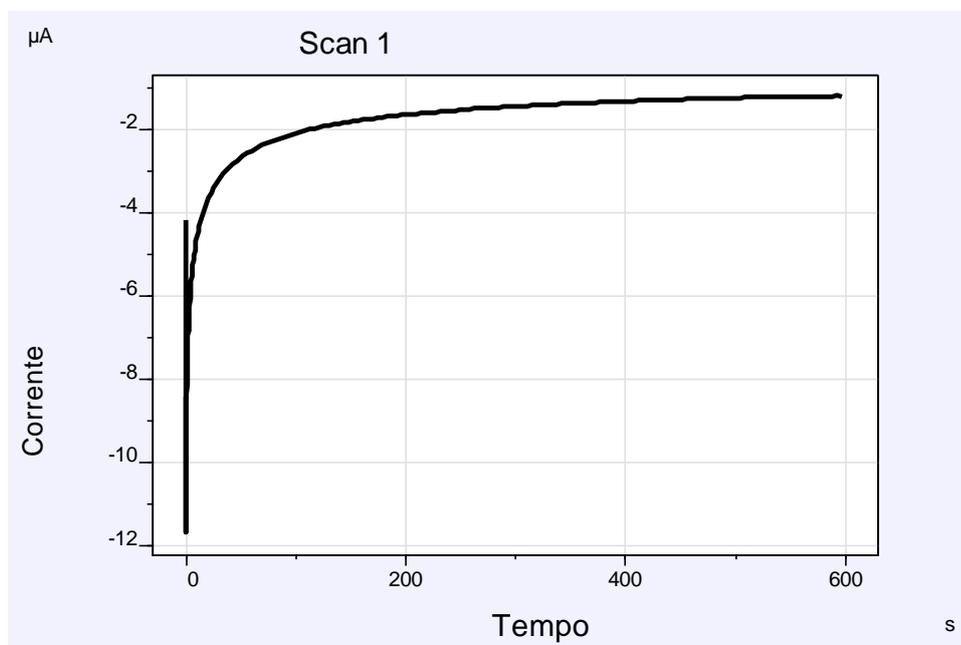


Figura 37 - Curva potencioestatica representativa.

As amostras que foram submetidas ao ensaio potencioestático não apresentaram corrosão em nenhum tipo, indicando que os potenciais de nucleação de pite e fresta estão acima desse valor.

## 5 CONCLUSÕES

O estudo do processo de SHTPN no aço inoxidável ferrítico 409, permitiu as seguintes conclusões:

- O tratamento térmico de SHTPN permitiu a introdução de nitrogênio em solução sólida na superfície do aço inoxidável AISI 409. Este nitrogênio estabilizou a fase austenita na temperatura de solubilização permitindo a formação de martensita de nitrogênio durante a tempera.
- Por meio do SHTPN foi possível obter-se camada martensíticas com profundidade entre 600 e 680  $\mu\text{m}$  e dureza de até 560 HV.
- O aço AISI 409 com ou sem tratamento não apresentou uma região de transpassivação definida impossibilitando assim a determinação do potencial de Pite.
- O tratamento de nitretação à plasma na temperatura de 510°C piorou a resistência à corrosão quando comparado com a condição de fornecimento. Isto ocorreu devido à presença de nitretos de cromo e das fases  $\epsilon$ ,  $\gamma'$ .
- O tratamento de SHTPN no aço AISI 409, melhorou a resistência à corrosão.
- O tratamento térmico de revenido após o processo de SHTPN não apresentou diferenças significativas na microestrutura do material tratado e nem em sua resistência a corrosão, apenas pequena diminuição no valor de dureza superficial.
- As amostras após o ensaio potencioestático realizado nos potenciais de 200 mV não apresentaram nenhum tipo de corrosão, sendo que o valor do potencial escolhido ainda está abaixo do potencial de iniciação da corrosão localizada (fresta ou pite).

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o resfriamento no processo de solubilização do tratamento de SHTPN do aço AISI 409, sem a presença de oxigênio.
- Fazer um tratamento de retempera após o processo de SHTPN.
- Utilizar o método de ensaio descrito na norma ASTM G150-99 (Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steel), para evitar a influência da corrosão por fresta.
- Melhorar a montagem experimental dos ensaios de corrosão potenciodinâmicos.
- Realizar ensaios de corrosão em diferentes soluções, tendo preferência às sulfonadas.
- Realizar ensaios potencioestáticos em diferentes potenciais para determinar o potencial de início de formação de pite.
- Realizar ensaios de voltametria cíclica.
- Realizar resfriamentos mais rápidos.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO**

**(SETEMBRO 2010 - MAIO 2013)**

ASSUMPÇÃO, R. L.; BORGES, P. C.; MARTINEZ, V. A.; SANTOS, L. O. **Martensita de nitrogênio obtida pelo processo de SHTPN em aços inoxidáveis ferríticos.** VII Congresso Nacional De Engenharia Mecânica, 2012.

## REFERÊNCIAS

ADCOCK, F. The effect of nitrogen on chromium and some iron-chromium alloys. **Journal of The Iron And Steel Institute**, v. 114, p. 117-126, 1926.

ALVES JR., C. **Nitreção à Plasma: Fundamentos e Aplicações**, Natal, Ed. UFRN, 2001.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). Metallography and Microstructures. in: **Metals Handbook**, v. 9., p.1534, 2004.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). Corrosion. in: **Metals Handbook**, v. 13, p. 243-244, 1992.

AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL (ASM). Heat Treating. in: **Metals Handbook**, v. 4, 1694-1704, 1991.

ASSUMPÇÃO, R. L.; BORGES, P. C.; MARTINEZ, V. A.; SANTOS, L. O. Martensita de nitrogênio obtida pelo processo de SHTPN em aços inoxidáveis ferríticos. **VII Congresso Nacional De Engenharia Mecânica**, 2012.

BABA, H., T. KODAMA, E, Y. KATADA. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, p. 2393-2407. 2002

BERNADELLI, E. A. **Tratamento concomitante de nitreção e envelhecimento a plasma do aço inoxidável 15-5 PH**. 2007. 127 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

BORGES P. C., ROCHA L. A., Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5 PH stainless steel part I. Improvement of the corrosion resistance, **Kovove Mater**, v. 49, p107-117, 2011.

BORGIOLI, F., FOSSATI, A., GALVANETTO, E., BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treat temperature. **Surface Coatind and Technology**, v. 200, p. 2474-2480. 2005.

BRUNATTO, S. F. **Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial de elementos de liga em decarga elétrica de cátodo oco**. 2000.190 f. Tese (doutorado). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

CARBÓ, H. M. **Aço Inoxidável: Aplicações e Especificações**. Núcleo Inox – Acesita, 2001.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York - EUA, ed. John Wiley & Sons, 1980.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: abm, 2002.

CHYOU, S. D., SHIH, H.C. Structure and electrochemical properties of plasmanitrided low alloy steel. **Material Science and Engineering**, p. 109-117, 1990.

DELONG WT, OSTROM GA, SZUMACHOWSKI ER .(1956) **weld j** 35:521

DEUTCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 50190, Teil 3: **Härtetiefe wärmebehandelter Teile Ermittlung der Nitrierhärtetiefe**, 1979

EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ion nitriding - part 1. **Heat Treatment of Metals**. p. 23-28, 1974a.

ESPY, R.H. Weldability of nitrogen-strengthened stainless steels. **Welding Journal**, p. 148-156, 1982.

FEICHTINGER, H. K.; STEIN, G. HNS-98, **Materials Science forum**, p. 261, 1999.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3ª ed., Mcgraw-Hill, 1986.

FU, W., Y. ZHENG, E X. HE. Resistance of a high nitrogen austenitic steel to cavitation erosion. **Wear**, p. 788-791, 2001

GARZÓN, C. M. & TSCHIPTSCHIN, A. P. Nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis. **Revista Matéria**, v. 10, n. 4, p. 502-525, 2005.

GARZÓN, C. M.; THOMAS, H.; SANTOS, J. F.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrated duplex stainless steel in substitute ocean water. **Wear**. v. 259, p. 145-153, 2005.

GAVRILJUK, V. G. & BERNS, H. High nitrogen steels. Berlin: **Springer – Verlag**, 1999.

GRAJALES, D.H.M. **Propriedades mecânicas e de superfície de aços inoxidáveis martensíticos de alto nitrogênio**. 2001. Dissertação (mestrado em engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.

HUNGRIA, V.; PINTO, R. A. **Desgaste por deslizamento da camada martensítica obtida pelo SHTPN no aço inoxidável ferrítico AISI 409**, Monografia (Graduação em Engenharia Industrial Mecânica) – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

ITAL, T. C. **Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5 PH**. 2008. 97 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

JEONG, K. K., H. K. YEONG, S. L. JONG, E Y. K. KYOO. Effect of chromium content on intergranular corrosion and precipitation of Ti-stabilized ferritic stainless steels. **Corrosion Science**, p. 1847-1852. 2010.

KHATAK, H. S.; RAJ, B. Corrosion of austenitic stainless steels: Mechanism, mitigation and monitoring. India: **Alpha Science International Ltd.**, 2002.

KOVACS W., RUSSELL W. **An introduction to ion nitriding: What is it?, Why is it used?** in: Spalvins, 1986.

LARISCH, B., BRUSKY, U., SPIES, H. J. Plasma nitriding of stainless steel at low temperature. **Surface & Coatings Technology**, p. 205-211, 1999.

LEE, T.H., HO, C.S., KIM, S.J. Effects of nitrogen on deformation-induced martensitic transformation in metastable austenitic Fe-18Cr-10Mn-N steels. **Scripta Materialia**, v. 58, p. 110-113, 2008.

LIANG, W. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. **Applied Surface Science**, p. 308-314, 2003.

LIANG, W., J. SHIJUN, E S. JUNCAI. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, p. 5067-5070, 2006.

MACHADO, I. F., PADILHA, A.F. Efeitos do nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos. in: **III Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável**. São Paulo, SP. Brasil, 1996.

MACHADO, I. F. **Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos – austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio**. 1999. 176 f. Tese (doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

NAKANISHI, T., T. TSUCHIYAMA, H. MITSUYASU, Y. IWAMOTO, E S. TAKAKI. Effect of partial solution nitriding on mechanical properties and corrosion resistance in a type 316l austenitic stainless steel plate. **Materials Science and Engineering**, p. 186-194, 2007.

OCHOA, D. M. L. **Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento**. 2997. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

RAWERS, J.C., N.A. GOKCEN, E R.D. PEHLKE. High nitrogen concentration in Fe-Cr-Ni alloys. **Metallurgical Transactions**, p. 73-82, 1993.

REIS, R. F. **Elevação do teor superficial de nitrogênio no aço inoxidável austenítico ISO 5832-1**. 2007. 272 f. Tese (Doutorado em Ciências). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

REIS, R. F., A. M. MALISKA, E P. C. BORGES. Nitretação a plasma do aço ISO 5832-1: Influência de temperaturas elevadas de processamento. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, p. 205-210, 2007.

REIS, R.F.I, A.M. MALISKA, E P.C. BORGES. Nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: Influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, p. 304-315, 2008.

REIS, R. F., MALISKA A. M., BORGES P. C. Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1. **J Mater Sci**, v. 46. p. 846-854, 2011.

SIMMONS, J. W., Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 207, p. 159-169, 1996.

UHLEMANN, M., SHEHATA, M.F., MUMMERT, K. Influence of hydrogen on material behavior of high nitrogen austenitic stainless steel. **Materials Science Forum**. p. 318-320, 1999.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

XI, Y.; LIU, D.; HAN, D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 2577-2583, 2008.