



NITRETAÇÃO E PÓS-OXIDAÇÃO A PLASMA PULSADO DE AÇOS BAIXA LIGA

Mayara Kelly Nunes Queiroz

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira de Materiais.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

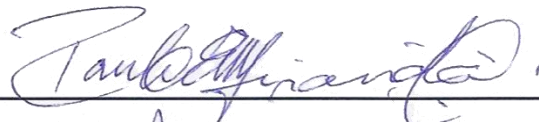
Rio de Janeiro
MARÇO/2014

NITRETAÇÃO E PÓS-OXIDAÇÃO A PLASMA PULSADO DE AÇOS BAIXA LIGA

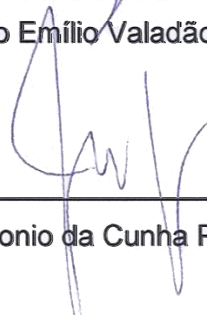
Mayara Kelly Nunes Queiroz

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA DE MATERIAIS.

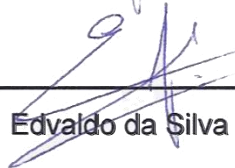
Examinado por:



Prof. Paulo Emilio Valadão de Miranda, D.Sc.



Prof. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.



Edvaldo da Silva Carreira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO de 2014

Queiroz, Mayara Kelly Nunes

Nitretação e pós-oxidação a plasma pulsado de aços baixa liga / Mayara Kelly Nunes Queiroz. – Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2014.

XX, 67 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 68 – 70.

1. Nitretação 2. Pós-Oxidação 3. Pulverização Catódica 4. Tratamento de superfície a plasma

I. de Miranda, Paulo Emílio Valadão da II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia de Materiais III. Nitretação e pós-oxidação a plasma pulsado de aços baixa liga.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein.

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho primeiramente à Deus, por ser essencial em minha vida, a luz que me mantém no caminho certo e que me traz a paz que preciso!

Agradeço especialmente ao professor Paulo Emílio, pela oportunidade oferecida de desenvolver esse e outros projetos no laboratório de hidrogênio – COPPE|UFRJ. Sou grata pela orientação que me auxiliou na vida acadêmica e profissional, estimulando o desejo de aprender intensamente cada vez mais.

Ao Rafael o, meu co-orientador e amigo, que me inspira por sua inteligência e me ajudou a concretizar esse projeto.

Ao professor Ponciano e ao Edvaldo, por aceitarem integrar a banca de avaliação do meu projeto de graduação e contribuírem com meu aprendizado.

Aos professores Rossana Thiré e Ericksson Almendra, que me forneceram oportunidades e me ajudaram a chegar ao fim do curso e ser engenheira.

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, à minha família, especialmente aos meus amados pais, Maria de Fátima e Torquato, que se dedicaram com afinco à minha educação, não importando o tamanho do sacrifício, e transmitindo sempre bons valores.

Ao André, sou grata pelo amor, carinho, compreensão, paciência, apoio e ânimo que sempre me ofereceu. Muito mais que um noivo, não existe palavra para descrever o que representa em minha vida! Sempre esteve ao meu lado, em todos os momentos, me encorajando quando necessário e é uma referência que tenho de força, inteligência, persistência, dedicação e luta para alcançar os objetivos. Essa conquista é nossa!

Às minhas tias, Marilene e Cilene, e aos meus sogros, Mara e André, que me acolheram nos momentos que precisei e estavam tão prontamente dispostos a me ajudar.

Foram tantas noites em claro estudando... Sem meus amigos a jornada seria muito mais árdua e nada divertida. Vivian, Leandro, Carol, Pedro e Denise, vocês

conseguem transformar os mais desesperadores momentos em algo bom e engraçado! Cada um, com suas características únicas, contribuíram para que me tornasse uma pessoa mais leve e melhor. A calma, a objetividade e a meditação; o bom humor, a alegria e as piadas nem sempre muito engraçadas; a energia e a elegância; o jeito sarcasticamente divertido... Tudo isso traz lembranças de uma “época” muito agradável! Obrigada pelo apoio e confiança! Muito bom ter a sorte de conhecê-los!

Bruna, obrigada pela força, carinho e preocupação! Nossa amizade foi além dos momentos difíceis da Residência Estudantil da UFRJ. Pretendo ouvir sempre “Amiiiiiiiiiga...”!

À equipe do LabH₂, que tornou meu dia-a-dia muito mais agradável, o trabalho mais fácil e o aprendizado mais intenso. Agradeço especialmente a Nicole, o Alzimar, a Cristiane e o George, que me ajudaram, a ultrapassar as dificuldades técnicas que surgiram ao final do projeto.

Ao Oswaldo, técnico do departamento de Metalurgia e Materiais da UFRJ, pelo bom trabalho desempenhado e dedicação em preparar minhas amostras.

A todas as pessoas que, de alguma forma, estiveram e estão próximos a mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

NITRETAÇÃO E PÓS-OXIDAÇÃO A PLASMA PULSADO DE AÇOS BAIXA LIGA

Mayara Kelly Nunes Queiroz

Março/2014

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Curso: Engenharia de Materiais

Esse trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de tratamento superficial de nitretação a plasma pulsado, seguido de pós-oxidação, em aços baixa liga. Tal procedimento é realizado com o objetivo de garantir proteção contra a corrosão e elevação da dureza superficial em relação a do metal de base, proporcionando maior vida em fadiga e maior resistência ao desgaste com o aumento da vida útil do material. O tratamento é realizado em um reator a plasma pulsado de fabricação própria, a baixas pressões e com fluxo de gases constante. Inicia-se o tratamento com pulverização catódica, para efetuar a limpeza da superfície das amostras, eliminando possíveis óxidos remanescentes. O material é nitretado para a formação de uma camada de nitretos de alta dureza, sendo pós-oxidado a plasma para formação de uma camada protetora de óxidos, preferencialmente de magnetita (Fe_3O_4). O trabalho proposto consiste na determinação dos parâmetros do plasma, como tempo, tensão, ciclo ativo, pressões dos gases, entre outros. As características microestruturais das camadas criadas com o tratamento foram determinadas por difração de raios X e análises metalográficas óptica e eletrônica de varredura. Verificou-se que a espessura da camada branca é de até 12 μm e da camada pós-oxidada de 1,5 a 2 μm , tendo sido encontrada a presença de magnetita.

Palavras-chave: Nitretação, pós-oxidação, plasma pulsado, proteção contra corrosão.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/EP/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

LOW ALLOY STEEL PULSED PLASMA NITRIDING AND POST OXIDATION

Mayara Kelly Nunes Queiroz

March/2013

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Course: Materials Engineering

The objective of the present work was the development of a pulsed plasma nitriding surface treatment, followed by post oxidation, applied in low alloy steel. The given procedure is made aiming corrosion protection and improvement of surface hardness relative to the base metal, enhancing its fatigue life cycle and wear resistance, resulting on a higher operating life. The surface treatment is realized in a pulsed plasma reactor of own manufacturing, at low pressures and constant gas flow, beginning with a cathode pulverization for surface cleaning to eliminate the presence of remaining oxides. The material is submitted to nitriding for the formation of a high hardness nitride layer, and then plasma post oxidized forming an oxide protective coating, preferably of magnetite (Fe_3O_4). The proposed work consists on the plasma parameters determination, such as time, stress, active cycle, gas pressure, among others. The formed coatings microstructural features were evaluated by x-ray diffraction and optical and scanning electron metallographic analysis. White coating with thickness up to 12 μm and post oxidized layer measuring between 1.5 and 2 μm were observed, as well as the presence of magnetite.

Keywords: Nitriding, post oxidation, pulsed plasma, corrosion protection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagens do reator em operação durante o processo de Pulverização Catódica	5
Figura 2 – Representação esquemática da configuração de um Reator: Anodo e Catodo. Adaptado de Alves Jr (2010).	5
Figura 3 – Etapas do tratamento a plasma.....	6
Figura 4 – Fenômenos decorrentes da pulverização catódica (Citado em CORDEIRO, 2010).	7
Figura 5 – Ilustração do mecanismo de nitretação a plasma (Fonte: http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/introducao_a_nitretacao.htm).	10
Figura 6 – Principais processos existentes para nitretação de aços em temperaturas inferiores a 600 °C. Adaptado de Alves Jr (2001).	11
Figura 7 – Diagrama de Fases Binário Fe-O indicando a porcentagem de oxigênio para a formação das fases. Adaptado de Kingery <i>et. al.</i> (1976).....	15
Figura 8 – Material nitretado e pós-oxidado. Adaptado de Hope (1998).....	16
Figura 9 – Imagem do reator de nitretação e pós-oxidação.....	18
Figura 10 – Imagem do tampo do reator e do porta – amostras.	19
Figura 11 – Configuração do reator a plasma pulsado.	20
Figura 12 – Imagem do projeto do reator a plasma pulsado (CORDEIRO, 2008).	20
Figura 13 – Obtenção de amostras do material de interesse para o tratamento.	22
Figura 14 – Amostras preparadas com as dimensões para (A) para ensaios de microdureza e microscopia e (B) para DRX.	22

Figura 15 – Sequencias de lixas d’água utilizadas na preparação das amostras.	22
Figura 16 – Representação esquemática da preparação das amostras utilizadas no tratamento de nitretação e pós-oxidação.....	23
Figura 17 – Imagens do disco do porta – amostras com as amostras devidamente posicionadas.....	24
Figura 18 – (A) Representação do efeito de borda na amostra; (B) e (C) Demonstração da região de sombra não pulverizada em duas pressões distintas (CORDEIRO, 2010).	25
Figura 19 – Representação esquemática de distribuição das amostras para os ensaios de Microscopia óptica, MEV e Microdureza transversal e superficial.	28
Figura 20 – Microestrutura obtida por microscopia óptica com aumento de 1000x de uma amostra do material como recebido.....	33
Figura 21 – Microestrutura obtida por MEV com aumento de 2000x de uma amostra do material como recebido.	33
Figura 22 – Espectro de EDS do aço base.....	34
Figura 23 – Difratoograma de Raios X na amostra de melhor condição após tratamento de nitretação.	38
Figura 24 – Função de identificação das fases pelo método de Rietveld de amostra nitretada.....	39
Figura 25 – Plotagem de gráfico de Tempo x Microdureza Superficial após tratamento de nitretação.	40
Figura 26 – Gráfico de Barras para as amostras N-01 e N-02 de Tempo x Microdureza Superficial após tratamento de nitretação.....	40
Figura 27 – Plotagem de gráfico de Temperatura x Espessura de camada nitretada.....	41

Figura 28 – Plotagem de gráfico de Temperatura x Microdureza Superficial após tratamento de nitretação.	42
Figura 29 – Plotagem de gráfico de microdureza transversal para a amostra nitretada N-02 em comparação com a amostra de aço como recebido.	42
Figura 30 – Plotagem de gráfico das microdurezas transversais de todas as amostras apenas nitretadas.	43
Figura 31 – Plotagem de gráfico de Espessura de camada branca x Microdureza Superficial em amostras nitretadas.	44
Figura 32 – Metalografia da amostra nitretada N-02 com aumento de 500x em microscópio óptico.	44
Figura 33 – Metalografia da amostra nitretada N-02 com aumento de 1000x em microscópio óptico.	45
Figura 34 – Compilação de metalografias obtidas no MEV, com aumento 2000x, das amostras nitretadas N-01,02, 03 e 04.	46
Figura 35 – Espectro de EDS da camada nitretada.	47
Figura 36 – Difratoograma de Raios X na amostra que apresentou pior resultado após tratamento de nitretação e pós-oxidação e não foi possível observar camada pós-oxidada (NP-01).	48
Figura 37 – Difratoograma de Raios X a amostra que apresentou melhor resultado após tratamento de nitretação e pós-oxidação (NP-05).	49
Figura 38 – Difratoograma de identificação das fases pelo método de Rietveld de amostra pós-oxidada.	50
Figura 39 – Plotagem de gráfico de colunas do tempo de pós-oxidação das amostras e a correspondente microdureza superficial.	51
Figura 40 – Plotagem de gráfico de temperatura de pós-oxidação das amostras e a correspondente microdureza superficial.	52

Figura 41 – Plotagem de gráfico de Temperatura x Espessura de camada pós-oxidada.....	53
Figura 42 – Plotagem de gráfico de colunas relacionando as espessuras de camadas em amostras pós-oxidadas.....	54
Figura 43 – Plotagem de gráfico de Espessura de camada de óxidos x Microdureza Superficial em amostras pós-oxidadas.	55
Figura 44 – Plotagem de gráfico de microdureza transversal para a amostra nitretada e pós-oxidada com maior espessura de camada branca e de óxidos (NP-05) em comparação com a amostra de aço como recebido.	56
Figura 45 – Espessura decrescente da camada de óxido formada no tratamento, onde “e” representa a espessura de camada de cada amostra e o índice, a sua identificação.	56
Figura 46 – Plotagem de gráfico das microdurezas transversais de todas as amostras pós-oxidadas.....	57
Figura 47 – Plotagem de gráfico das microdurezas transversais de todas as amostras tratadas.	57
Figura 48 – Plotagem de gráfico das microdurezas superficiais de todas as amostras.....	58
Figura 49 – Metalografia da amostra nitretada e pós-oxidada com aumento de 500x em microscópio óptico.....	60
Figura 50 – Metalografia da amostra nitretada e pós-oxidada com aumento de 1000x em microscópio óptico.....	60
Figura 51 – Metalografia da amostra nitretada e pós-oxidada com aumento de 2000x em microscópio óptico.....	61
Figura 52 – Compilação de metalografias obtidas no MEV, com aumento 2000x, das amostras pós-oxidadas NP-01,02, 03, 04 e 05 com superataque químico de nital a 2%.	62

Figura 53 – Medição de camada branca da amostra pós-oxidadas NP- 05 em metalografia obtida por MEV com aumento 2000x.....	63
Figura 54 – Medição de camada pós-oxidada da amostra NP- 05 em metalografia obtida por MEV com aumento 2000x.....	63
Figura 55 – Espectro de EDS da camada pós-oxidada.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras utilizadas em tratamentos de nitretação acrescido ou não de pós-oxidação.	23
Tabela 2 - Pressões parciais dos gases de nitretação em três condições experimentais distintas.	26
Tabela 3 - Pressões parciais dos gases de pós-oxidação em duas condições experimentais distintas.	27
Tabela 4 – Composição química do aço encontrada por FRX.....	31
Tabela 5 - Valores de microdureza Vickers, com carga de 100 g e tempo de 15 s para aplicação da carga no aço como recebido.	31
Tabela 6 – Composição Química do aço estudado e os requisitos da norma API 5CT para o aço P110.....	32
Tabela 7 – Limite de resistência a tração do aço estudado e os requisitos da norma API 5CT para o aço P110.	32
Tabela 8 – Porcentagem em peso e em átomos, obtida por EDS, dos elementos encontrados na amostra do aço base.	34
Tabela 9 - Temperaturas alcançadas nas de pulverizações catódicas em dois estágios.	35
Tabela 10 - Compilação das condições e resultados de nitretação obtidos nos artigos de referência.	36
Tabela 11 - Condições de nitretação e espessura de camada branca.	37
Tabela 12 - Condições de nitretação e resultados de amostras apenas nitretadas.....	37
Tabela 13 – Porcentagem das fases obtidas pelo refinamento de Rietveld de amostra nitretada.....	39

Tabela 14 – Porcentagem em peso e em átomos, obtida por EDS, dos elementos encontrados na camada nitretada.....	47
Tabela 15 - Condições de pós-oxidação e resultados das amostras com tratamento de nitretação e pós-oxidação.	48
Tabela 16 – Porcentagem das fases obtidas pelo refinamento de Rietveld de amostra nitretada.....	50
Tabela 17 - Resultados das amostras para tempo de pós-oxidação de 2h....	51
Tabela 18 - Resultados das amostras para tempo de pós-oxidação de 3h....	52
Tabela 19 – Compilação das condições e resultados de pós-oxidação obtidos nos artigos de referência.	59
Tabela 20 – Porcentagem em peso e em átomos, obtida por EDS, dos elementos encontrados na camada pós-oxidada.	64

LISTA DE SÍMBOLOS

H₂ – Gás Hidrogênio

Ar – Gás Argônio

N₂ – Gás Nitrogênio

O₂ – Oxigênio

Fe – Ferro

O – Oxigênio

N – Nitrogênio

Mn – Mangagês

Cu – Cobre

C – Carbono

Al – Alumínio

Mo – Molibidênio

Si – Silício

S – Enxofre

Cr – Cromo

P - Fósforo

Fe₂O₃ – Hematita

Fe₃O₄ – Magnetita

FeO – Óxido de Ferro

σ – Tensão limite de resistência a tração

α -Fe – (ou Fe α) Fase ferrita do ferro, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

ϵ -Fe₂₋₃N – Nitreto épsilon de ferro, onde a estequiometria pode ser Fe₂N ou Fe₃N

γ' -Fe₄N – Nitreto gama primo de ferro, mais tenaz e de menor dureza que o ϵ

e⁻ – Elétron

G⁰ – Átomo ou molécula do gás presente na câmara

G⁺ – Íon do gás presente na câmara

N-01, 02, 03 e 04 – Amostras apenas nitretadas

NP-01, 02, 03, 04 e 05 – Amostras nitretadas e pós-oxidadas

LISTA DE SIGLAS

DRX – Difração de Raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

N/I – Não Informado

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-x

IFP – Instituto de Física del Plasma

SCH – Schedule

ARBL – Aço Alta Resistência Baixa Liga

API – American Petroleum Institute

ISO – International Organization for Standardization

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Configuração do Reator e Formação do Plasma	4
2.2. Pulverização Catódica	6
2.3. Nitretação.....	8
2.4. Pós-Oxidação.....	14
3. OBJETIVO	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Reator a Plasma Pulsado.....	18
4.2. Procedimento Experimental.....	21
4.2.1. Escolha do Ciclo Ativo e da Frequência	21
4.2.2. Preparação de Amostras.....	21
4.2.3. Limpeza da Câmara do Reator.....	24
4.2.4. Procedimento Experimental de Pulverização Catódica.....	25
4.2.5. Procedimento Experimental de Nitretação.....	26
4.2.6. Procedimento Experimental de Pós-Oxidação	27
4.3. Análises Experimentais	28
4.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	29
4.3.2. Refinamento pelo método de Rietveld.....	29
4.3.3. Fluorescência de Raios X.....	30

4.3.4. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
4.3.5. Microdureza Vickers transversal e superficial.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Aço Como Recebido.....	31
5.2. Pulverização Catódica.....	34
5.3. Nitretação.....	35
5.4. Pós-Oxidação.....	47
6. CONCLUSÕES.....	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1. INTRODUÇÃO

Um grande problema inerente à metalurgia é a degradação de componentes de engenharia que podem fraturar em serviço de forma catastrófica. Problemas relacionados a fenômenos tais como corrosão, desgaste por abrasão e fadiga, são comumente causadores de acidentes e desastres. A barreira para a utilização de materiais ferrosos em aplicações onde o componente começa a degradar a partir de sua superfície, resultou no desenvolvimento da Engenharia de Superfícies no início da década de 80 (BELL, 1992, citado em TROTTA, 2000).

A Engenharia de Superfícies trata do desenvolvimento de novos materiais compostos por substrato e camada superficial, com combinações específicas e aprimoradas de propriedades físico-químicas e mecânicas. Com a transformação da superfície torna-se viável trabalhar com aços em aplicações e condições de serviço não suportadas apenas pelo metal base, sendo, por sua vez, economicamente favorável. Portanto, ao invés do desenvolvimento de um novo material, que constitui um processo com custo mais elevado, é possível adaptar materiais já existentes no mercado de acordo com as características desejadas (ZAMPRONIO, 1994). A modificação superficial de um material ferroso, aumentando sua resistência ao desgaste, à corrosão e à permeação do hidrogênio por difusão pode ser feita com tratamentos termoquímicos, como a nitretação e a pós-oxidação, que possibilitam um considerável aumento em sua resistência superficial (TROTTA, 2000).

A nitretação iônica a plasma foi patenteada em 1931 nos EUA por J. J. Egan e em 1932 na Suíça por Berghaus, mas foi utilizada comercialmente a partir dos anos 60 (SANTOS, 1987 e KURNEY, 1986, citado em ALVES JR, 2001). Sua aplicação na indústria resultou em pouca aceitação no mercado, pois demandava alto custo e existiam dificuldades técnicas durante a operação do equipamento, como aberturas de arcos elétricos e superaquecimento de partes das peças durante o tratamento. Esses problemas foram quase completamente solucionados com o avanço da eletrônica de potência e da microeletrônica. Atualmente, o reator de nitretação a plasma pode ter seu funcionamento regido uma fonte de tensão pulsante controlada por microcomputadores, onde é possível variar a temperatura do tratamento com a alteração do intervalo entre os pulsos, fixando-se os demais parâmetros (GRÜN, 1989, citado em ALVES JR, 2001). O controle da temperatura é independente com a fonte pulsada, o que não ocorre para o plasma com fonte de tensão DC (ALVES JR, 2001).

O tratamento de nitretação e pós-oxidação como técnica de modificação superficial com descarga luminescente é realizado com o aquecimento do material até uma determinada temperatura termodinamicamente favorável à difusão de uma espécie química para o interior do metal base, formando compostos. Para que isso ocorra, o meio no qual a peça está inserida deve ser rico em gases dos elementos químicos de interesse. Esses tratamentos termoquímicos podem ser aplicados em materiais como ferro fundido, aço carbono e aço ligado (PANG, 2013). O tratamento a plasma é mais eficiente em tempo e temperatura, devido a sua reatividade, menor consumo energético e de matérias primas (gases), constituindo um processo limpo para o meio ambiente e para saúde, com nenhum ou quase nenhum dejetos indesejados.

Durante o processo de nitretação iônica, a reação não ocorre apenas na superfície, como também abaixo dela, devido à difusão de átomos de nitrogênio em direção ao núcleo do material (SIRIN, 2008). Na amostra nitretada são observados nitretos γ' - Fe₄N e ϵ - Fe₂₋₃N na superfície do material (camada branca) e há uma região onde o nitrogênio encontra-se em solução sólida (zona de difusão) no aço. Os nitretos são responsáveis pelo aumento da dureza superficial do aço. A camada pós-oxidada, resultante da etapa de tratamento subsequente à nitretação, deve apresentar óxidos como Fe₃O₄ e Fe₂O₃ sobre a camada branca. Para que a pós-oxidação seja efetiva, é preciso produzir uma camada de óxido protetor constituída preferencialmente por magnetita (Fe₃O₄), visto que é uma fase mais densa e compacta.

Estudos prévios sobre nitretação desenvolvidos no laboratório de Hidrogênio – COPPE | UFRJ, possibilitaram aperfeiçoar as condições de tratamento. Os materiais nitretados a plasma pulsado em trabalhos anteriores foram: ligas de magnésio (COERDEIRO, 2008); aço duplex (COERDEIRO, 2010) e aço API 5L X-65, com barreira difusional à permeação de hidrogênio criada por nitretação iônica a plasma pulsado (ZAMPRONIO, 1995; TROTTA, 2000).

O trabalho proposto consiste na determinação dos parâmetros de funcionamento do plasma, como variáveis de controle (tempo, pressões parciais dos gases para cada etapa do tratamento, frequência e ciclo ativo da fonte) e de processo (temperatura, corrente e tensão aplicada). Somente o tempo de tratamento e a pressão parcial dos gases serão variados a fim de obter uma otimização do processo que resulte em máxima espessura de camada nitretada e pós-oxidada, com elevada dureza superficial e produzidas com baixa temperatura de tratamento. Estudos anteriores,

detalhados por Trotta (2000) e Cordeiro (2010), analisaram a influência da frequência e ciclo ativo da fonte durante a nitretação e na espessura de camada branca resultante.

É importante verificar as fases presentes após o tratamento de superfície, bem como constatar sua continuidade sobre a amostra e espessura por microscopia. Ensaios de microdureza superficial e transversal demonstram a diferença das propriedades mecânicas entre a superfície e o metal base.

Esse tratamento pode ser utilizado em peças onde é imprescindível resistir à corrosão e ao desgaste mecânico, mantendo a tenacidade do núcleo, como engrenagens, moldes e matrizes, tubulações de óleo e gás, componentes hidráulicos, aços ferramenta, entre outros. A aplicação na indústria de óleo e gás é interessante, pois pode levar à maior durabilidade das peças de difícil substituição devido à elevação da resistência ao desgaste e à oxidação. Para fluidos de produção que carregam partículas abrasivas, tais como areia e cascalho e que podem ocasionar a corrosão do duto, é interessante o tratamento na superfície interna da tubulação com a finalidade de resistir à abrasão, oxidação e fragilização por hidrogênio, pela severidade do meio dada a sua composição. O tratamento na parte externa de peças confere resistência a materiais que sofrem esforços cíclicos provenientes do meio externo.

As camadas formadas devem ser contínuas e uniformes na superfície, não são geradas distorções dimensionais ou geométricas na peça, pode ser aplicado em qualquer aço e preserva os tratamentos térmicos prévios no material e a dureza do núcleo (HAN, 2013). As características microestruturais das camadas criadas com o tratamento foram determinadas por difração de raios X, refinamento de Rietveld e análises metalográficas óptica e eletrônica de varredura. Além de dimensionar as camadas, a microscopia constata sua uniformidade ao longo da superfície da amostra. Por meio de microdureza Vickers, é feito um perfil de dureza das camadas de compostos até o metal base.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Configuração do Reator e Formação do Plasma

Antes de iniciar a abordagem aos tratamentos superficiais de nitretação e pós-oxidação, é necessário compreender o comportamento do plasma e a estrutura do reator, visando sua devida operação e obtenção do melhor resultado possível.

O plasma, também conhecido por descarga luminescente, consiste em um gás contendo espécies eletricamente carregadas (elétrons), neutras, íons negativos e positivos, átomos e moléculas (ALVES JÚNIOR, 2001). Tratamentos que envolvam sua utilização podem ser feitos em tempos reduzidos quando comparados aos que não se valem desse recurso. Isso ocorre devido à presença de espécies reativas como átomos/moléculas excitadas, átomos neutros e íons, que são obtidos pela constante ionização e neutralização do meio. A própria energia inerente ao plasma é suficiente para aquecer o material à temperatura desejada. Nesse processo são inseridos gases a baixas pressões que garantem um maior domínio dos parâmetros e, dessa forma, levam à reprodutibilidade do tratamento (NACHES, 2006).

É possível nitretar e pós-oxidar peças de dimensões variadas, com rugosidade e geometrias complexas, pois o plasma envolve o material, penetrando em suas reentrâncias e fornecendo um tratamento contínuo ao longo de toda a superfície externa em contato com o meio plasmático. A variação da pressão no interior da câmara do reator possibilita o controle da conformação do plasma, diminuindo seu volume em torno do catodo para pressões mais altas (ZAMPRONIO, 1995). A Figura 1 mostra a imagem da janela de observação do reator a plasma pulsado durante a etapa de pulverização catódica.



Figura 1 – Imagens do reator em operação durante o processo de Pulverização Catódica

Quanto à configuração do equipamento, no âmbito geral, o corpo do reator é o anodo em potencial terra e o porta-amostra, o catodo (TROTTA, 2000). As amostras são colocadas sobre o porta-amostras (Figura 2), em contato elétrico com o catodo.

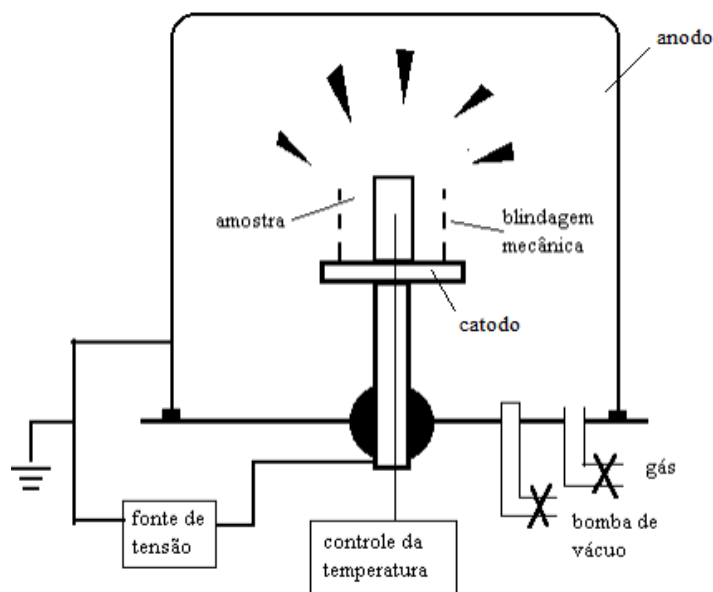


Figura 2 – Representação esquemática da configuração de um Reator: Anodo e Catodo. Adaptado de Alves Jr (2010).

Para qualquer procedimento no reator, é necessário fazer vácuo. Logo após, são inseridos gases em fluxo constante, dado pelo equilíbrio entre vazão de entrada e de saída pela ação da bomba de vácuo. Com a pressão estável, é aplicado um potencial entre o catodo e o anodo, que acelera as cargas livres presentes em pequenas quantidades em qualquer meio. Essas cargas aceleradas vão de encontro aos eletrodos

e colidem com as moléculas do gás da atmosfera do reator e, sendo suficiente a pressão e o potencial aplicado, são produzidos íons e elétrons como na Equação 1.



onde G^0 corresponde ao átomo ou molécula do gás presente na câmara e G^+ representa o íon desse gás.

Os íons positivos são acelerados em direção ao catodo e os elétrons em direção ao anodo. Os elétrons, por sua vez, acabam colidindo com outras moléculas de gás pelo caminho, resultando em mais íons e elétrons, gerando um processo contínuo e sustentável. As moléculas e átomos ionizados e excitados promovem a cor característica do plasma, cuja análise espectral pode ser usada para identificação dos elementos e espécies iônicas presentes. (ALVES JÚNIOR,2001).

O tratamento completo é composto por três etapas distintas e complementares (Figura 3), a pulverização catódica, a nitretação e a pós-oxidação, que são realizadas respectivamente nessa ordem. Cada etapa será detalhada individualmente.



Figura 3 – Etapas do tratamento a plasma.

2.2. Pulverização Catódica

Para que a nitretação seja bem sucedida, é associada a uma etapa prévia de pulverização catódica (*sputtering*), que remove impurezas superficiais e óxidos da peça, possibilitando um procedimento mais rápido e, como resultado, uma camada de nitretos mais homogênea e contínua. Sem a remoção desses óxidos, naturalmente existente em aços, o nitrogênio tem dificuldade em se difundir para o interior do material sólido da amostra, que é o objetivo do tratamento.

A pulverização catódica é feita em atmosfera que contém, normalmente, argônio e hidrogênio. É caracterizado pela incidência de partículas energéticas,

provenientes de um plasma, que são aceleradas contra um alvo sólido pela imposição de uma diferença de potencial. O alvo configura o catodo (amostra) e as partículas energéticas (gás ionizado), que constituem o plasma, vão de encontro ao catodo carregado negativamente. Para haver pulverização catódica no material, é preciso que a partícula incidente possua energia maior ou igual à energia de ligação do átomo superficial à amostra (ALVES JÚNIOR, 2001). Esse processo ocasiona colisões com os átomos da amostra e geram perturbações em sua superfície. Os fenômenos físicos ilustrados na Figura 4, decorrentes da pulverização catódica são:

- Cascata de colisões: ocorre pela transferência de momento da partícula incidente em contato com um átomo do alvo. Os átomos “atingidos” transferem energia para outros vizinhos, causando uma cascata de colisões;
- Emissão de fótons e elétrons secundários;
- Arrancamento de átomos neutros.

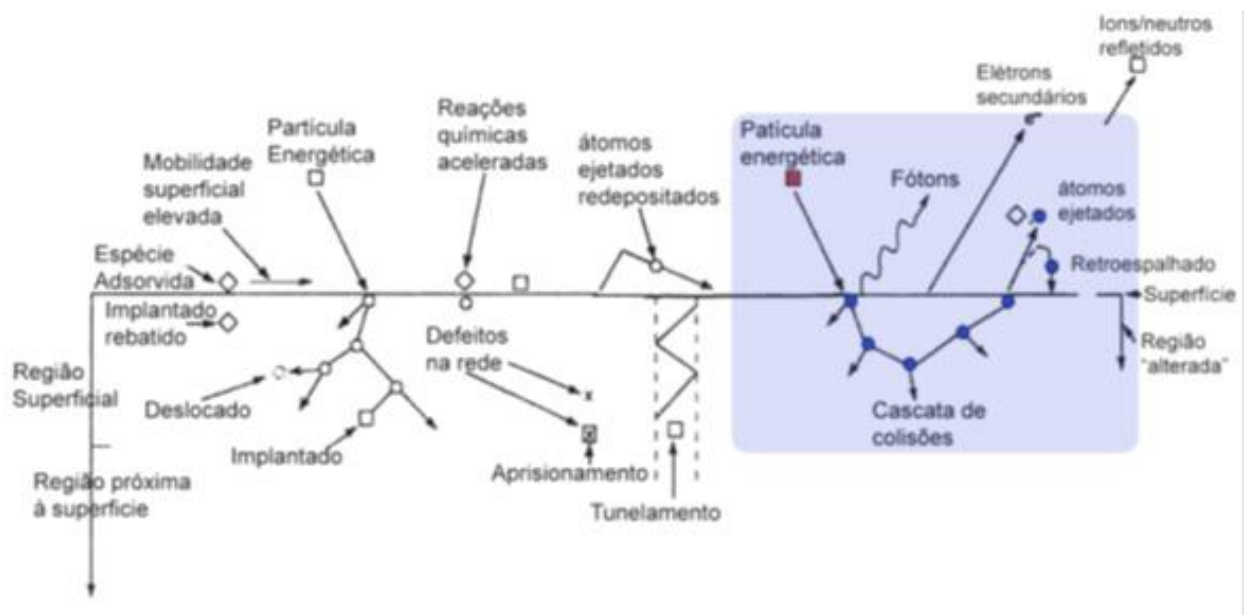


Figura 4 – Fenômenos decorrentes da pulverização catódica (Citado em CORDEIRO, 2010).

A taxa de pulverização catódica depende da relação entre as massas dos elementos envolvidos, visto que a transferência de energia deve ser a máxima possível do íon incidente para o átomo do substrato. Outro fator de influência complementar ao processo de limpeza por pulverização catódica consiste na escolha de átomos não reativos para evitar a reação química com a superfície do material quando seu íon interagir fisicamente ao colidir com a amostra. Na pulverização, a colisão dos íons com a superfície do material promove seu aquecimento e, pela agitação térmica, os átomos

são mais facilmente ejetados. Quanto mais elevada for a temperatura do catodo, esse fenômeno será facilitado (QUAST, 2001).

Portanto, para criação do plasma, devem ser utilizados, de preferência, gases inertes, como, por exemplo, o argônio (Ar). Uma vez que seus átomos possuem um núcleo pesado e, portanto, elevado momento de inércia, ao serem ionizados e acelerados contra a amostra, ocorre uma colisão mais efetiva e possibilita a ejeção de átomos neutros da superfície do metal. O átomo ejetado da superfície não sofre influência da diferença de potencial aplicada, desde que não seja ionizado pela colisão com um íon ou elétron presente na atmosfera do reator (TROTTA, 2000). Esse átomo é carregado pelo fluxo constante de saída de gases da câmara, por isso a importância em se trabalhar a baixas pressões. O argônio foi escolhido, pois possui a melhor relação, dentre os demais gases nobres, entre a massa de seus íons e a de átomos da superfície da amostra, velocidade com que incidem sobre o material e a força de ligação entre os átomos da rede cristalina, além de ser inerte e de custo relativamente reduzido.

Na pulverização catódica, a função do hidrogênio existente na mistura gasosa com argônio, é estabilizar o plasma. É utilizado para limpeza por produzir uma atmosfera redutora importante ao se trabalhar com aços. Como são altamente reativos, controlam o teor de óxidos existentes na superfície das ligas ferrosas submetidas ao tratamento em meio plasmático (ROVANI, 2010). Por possuir uma baixa energia de ionização, o hidrogênio facilmente perde seu elétron, aumentando o número de partículas carregadas (elétrons e prótons) presentes. Com isso, o plasma é realimentado energeticamente por aumentar o número de colisões e a taxa de ionização do gás.

2.3. Nitretação

A nitretação é um tratamento eficiente na melhoria das propriedades superficiais de metais ferrosos. Para esse processo, é utilizada uma mistura de gases geralmente composta por nitrogênio e hidrogênio, em proporções específicas (ALVES JÚNIOR, 2001).

O tratamento produz duas regiões na superfície da amostra, a mais interna é chamada de zona de difusão, a mais externa é a zona de compostos ou camada branca. A zona de difusão é formada pela solução sólida de átomos de nitrogênio na matriz e alguns precipitados de nitreto de ferro dispersos. A zona de compostos é constituída

pelas fases γ' - Fe_4N e ϵ - Fe_{2-3}N em uma matriz de ferro (ALVES JÚNIOR, 2001). Como provável resultado, há um aumento na dureza superficial e, conseqüentemente, na resistência ao desgaste e na vida em fadiga. Em certos casos, há a redução do coeficiente de atrito. Na literatura, estudos indicam que a nitretação a plasma pulsado pode aumentar significativamente a resistência à corrosão no que concerne ao potencial e densidade de corrente de corrosão, assim como a resistência à polarização (BASU, 2008). Isso ocorre pelas tensões compressivas existentes na superfície, decorrentes da camada de nitretos formada no aço e ao nitrogênio em solução sólida (ZAMPRONIO, 1995).

A colisão das partículas do plasma com os átomos da superfície do material provoca, além da vibração que leva à cascata de colisões, defeitos cristalinos como lacunas. Isso conduz a uma difusão mais rápida do nitrogênio na superfície e aumenta a profundidade da camada quanto maior for a energia do plasma (BERG, 2000). A entrada cada vez maior de nitrogênio nos interstícios leva a uma camada supersaturada, criando um gradiente de concentração como força motriz para a difusão em direção ao centro do material. Durante a nitretação, os processos importantes são a adsorção e difusão do átomo de nitrogênio em fase sólida (HAN, 2013).

Segundo Li (2014), com a nitretação surge um estado de tensões compressivas na superfície do material, devido à incorporação de átomos de nitrogênio que elevam a resistência ao desgaste do aço, aumentando, por sua vez, a dureza superficial. A dureza de um material nitretado é mais que 2,5x a dureza da matriz. Ao longo da zona de difusão, o perfil de dureza decai gradativamente, pela redução do teor de átomos de nitrogênio em solução sólida, como demonstrado na Figura 5.

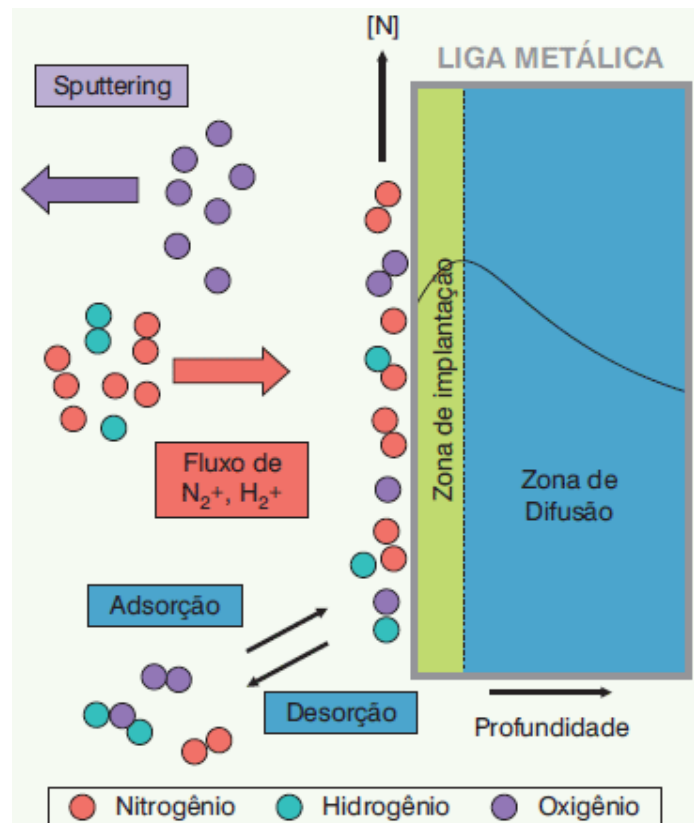


Figura 5 – Ilustração do mecanismo de nitretação a plasma (Fonte: http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/introducao_a_nitretacao.htm).

A pressão, para essa etapa do tratamento, necessita ser maior que a etapa preliminar de pulverização catódica, pois tem como objetivo a difusão do nitrogênio para dentro do material e não mais apenas a ejeção de átomos superficiais do catodo.

A temperatura é significativa para o sucesso do tratamento, visto que a difusão é um processo termicamente ativado. Com a elevação da pressão em um meio plasmático, a temperatura aumenta com mais facilidade devido a um número maior de colisões pela redução do livre caminho médio entre as partículas energéticas. O crescimento da camada nitretada é influenciado pela temperatura de nitretação e pelo tempo de tratamento e, com o aumento da temperatura é possível melhorar a cinética de difusão, tornando viável a redução do tempo de nitretação (LI, 2014). A diferença de potencial aplicada entre os eletrodos está compreendida entre os valores de 400 e 1200 V. Para o processo, o gás nitretante (mistura de N₂ e H₂) introduzido no interior da câmara do reator deve atingir uma pressão de trabalho de 1 à 20 torr (133 à 2666 Pa) (ALVES JR, 2001).

Existem diversos processos de nitretação com uso industrial. Os mais utilizados são: banho de sais fundidos, com mistura de sais de cianeto, e a nitretação gasosa, com grandes quantidades de amônia. Todos esses processos apresentam eficientes

resultados em termos de espessura de camada e dureza superficial, porém o tempo e a temperatura de tratamento são elevados, até 100 h e, em certos casos, a temperatura pode ultrapassar 550 °C, possibilitando alterações microestruturais no metal base. Outra desvantagem desses processos é a produção de resíduos e efluentes tóxicos, com risco de danos ao meio ambiente e à população. A Figura 6 apresenta um diagrama com os principais processos existentes de nitretação em aços a temperaturas inferiores a 600° C (ALVES JR, 2001).

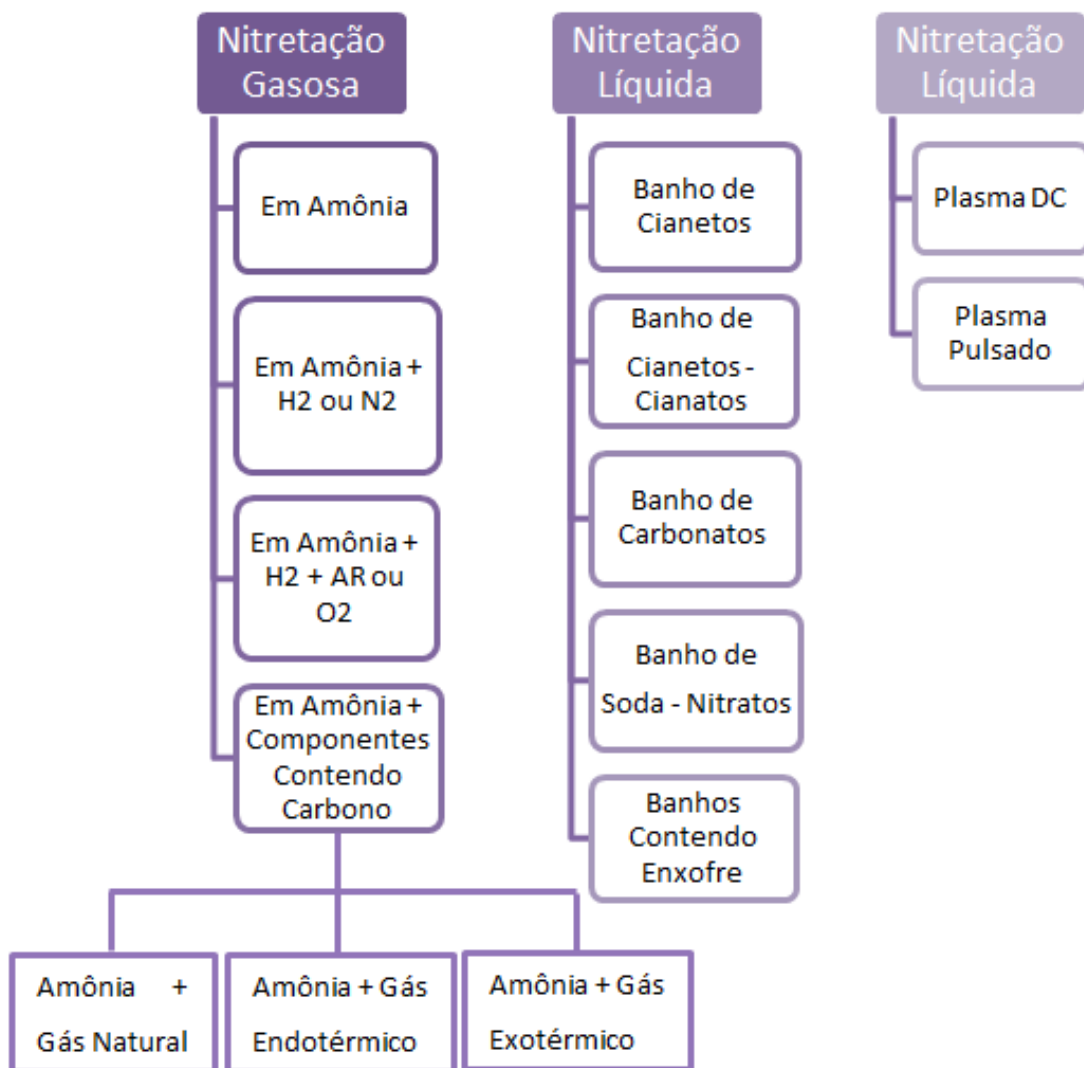


Figura 6 – Principais processos existentes para nitretação de aços em temperaturas inferiores a 600 °C. Adaptado de Alves Jr (2001).

Com o uso de uma fonte pulsada em vez da fonte de corrente contínua, é possível otimizar as condições para a formação de camadas nitretadas espessas com menor tempo e temperatura de tratamento. A fonte gera uma onda quadrada, com controle de frequência e de ciclo ativo, que é a porcentagem do tempo do ciclo que a tensão é aplicada. Um estudo de espectroscopia de plasma, realizado em parceria entre

o Laboratório de Hidrogênio – COPPE | UFRJ e o Laboratório de Física del Plasma da Universidade Nacional de Rosário (UNR), identificou que imediatamente após desligar a tensão no plasma, há um grande número de N^0 (nitrogênio atômico livre). Essa recombinação de íons para formar átomos de nitrogênio é responsável pela formação da camada de nitretada (TROTТА, 2000).

O advento da nitretação iônica a plasma pulsado, além do caráter ecológico, trouxe algumas vantagens sumarizadas a seguir:

- **Baixa temperatura de tratamento**

A nitretação pode ser realizada a partir de temperaturas baixas como $300^{\circ} C$, evitando distorções dimensionais normalmente causadas por tratamentos a temperaturas elevadas. Em peças que passaram por tratamento térmico prévio para endurecimento do núcleo no material, a baixa temperatura de nitretação preserva as características de dureza, provocando uma suave redução dessa propriedade quando comparada a um tratamento a altas temperaturas (ALVES JR, 2001).

- **Controle da camada**

A estrutura da camada pode ser controlada pelas variáveis de processo, com produção de camadas de nitretos que dependem da aplicação. Pode ser formada uma fina e tenaz camada monofásica de nitreto γ' , com espessura variando de 1 a 8 μm , ou uma camada monofásica ϵ com espessura entre 1 e 26 μm . (ALVES JR, 2001).

- **Tempo de tratamento inferior**

O tempo efetivo da nitretação a plasma é inferior aos demais processos utilizados para esse mesmo fim. A nitretação gasosa pode apresentar tempos de tratamento entre 40 e 60 h. Em contrapartida, na nitretação iônica obtém-se a mesma espessura de camada que no procedimento por meio gasoso em um tempo máximo de 20 h, utilizando a mesma temperatura de tratamento em ambos os casos. A taxa de nitretação acelerada ocorre devido à efetividade da transferência do nitrogênio do plasma à superfície do material (ALVES JR, 2001).

- **Uniformidade na espessura da camada**

O plasma é distribuído uniformemente sobre toda a superfície da peça, independente da distância entre eletrodos, portanto a espessura da camada formada é uniforme (ALVES JR, 2001).

- **Nitretação de partes da peça**

As regiões da peça onde a nitretação não é desejável podem ser protegidas com materiais isolantes ou com materiais metálicos que funcionam como uma máscara, evitando a nitretação no caso de isolantes, e nitretando preferencialmente em máscaras metálicas. Um exemplo de máscara de proteção utilizada normalmente, é o aço carbono comum com folga máxima em torno de 1 mm entre a peça a ser nitretada e a máscara (JONES, 1986, citado em ALVES JR, 2001).

- **Possibilidade de desnitretação**

É possível desnitretar um material através de um tratamento a plasma em atmosfera de hidrogênio em fluxo contínuo. O nitrogênio é retirado da peça pela formação de amônia que é levada para fora da câmara do reator (ALVES JR, 2001).

- **Mais Economia**

O consumo energético e de gás é menor que nos processos convencionais. A nitretação é feita a baixa pressão (1 a 20 torr), com vazão reduzida (menor que 25 sccm), diminuindo o consumo do gás, que por sua vez apresenta custo inferior quando comparado aos sais de cianetos utilizados em banho químico. A economia energética é decorrente do aquecimento localizado sobre o catodo, com tempo de tratamento reduzido e com temperaturas inferiores aos processos de nitretação convencionais. Com o plasma não existe a necessidade de aquecer as paredes refratárias como acontece nos fornos resistivos. O rendimento de um aquecimento por meio de um plasma pode chegar a 80%, pois a transferência de calor por condução e convecção é baixa. (PETITJEAN, 1982, citado em ALVES JR, 2001).

2.4. Pós-Oxidação

A etapa posterior à nitretação é a pós-oxidação, que resulta em uma camada superficial, aderida à camada branca, composta por uma fase de Fe_3O_4 (magnetita) ou Fe_2O_3 (hematita). Segundo a literatura, materiais pós-oxidados apresentam melhor resistência à corrosão quando comparados aos que foram submetidos apenas ao processo de nitretação. O tratamento superficial de pós-oxidação pode ser feito por métodos distintos: por meio gasoso, banho de sal ou a plasma. No tratamento a plasma, normalmente as temperaturas alcançadas estão compreendidas entre 350 °C a 500 °C aproximadamente e consegue-se uma camada de óxidos entre 0,5 μm e 3,5 μm . A atmosfera do reator deve conter a mistura gasosa de hidrogênio e oxigênio puro, ar ou vapor de água (ESFAHANI *et. al*, 2008).

Somente a magnetita é responsável por melhorar significativamente a resistência à corrosão e ter baixo coeficiente de atrito, pois possui estrutura compacta, densa e aderente (BIROL, 2010). A fase hematita é porosa, com baixa aderência e não é eficaz na proteção contra corrosão. A quantidade relativa entre essas duas fases de óxidos depende da temperatura e proporção de gases pós-oxidantes (LI *et. al.*, 2010). A resistência à corrosão de aço pós-oxidado foi descrita na literatura como maior do que a de cromo duro ou de aço niquelado (ESFAHANI *et. al*, 2008), além de apresentar redução do coeficiente de atrito e taxa de desgaste (ALSARAN *et. al*, 2004). Segundo Hope (1998), o efeito da oxidação confere maior resistência à fadiga, devido às tensões compressivas na camada de difusão de nitrogênio.

O trabalho visa determinar as pressões parciais dos gases inseridos, que no caso desta etapa do tratamento, é o hidrogênio e o oxigênio. Tendo em vista o Diagrama de Fases Fe-O da Figura 7, observa-se que, para obter preferencialmente a fase magnetita (Fe_3O_4), não se pode utilizar uma pressão parcial de O_2 elevada, caso contrário a formação de hematita será facilitada.

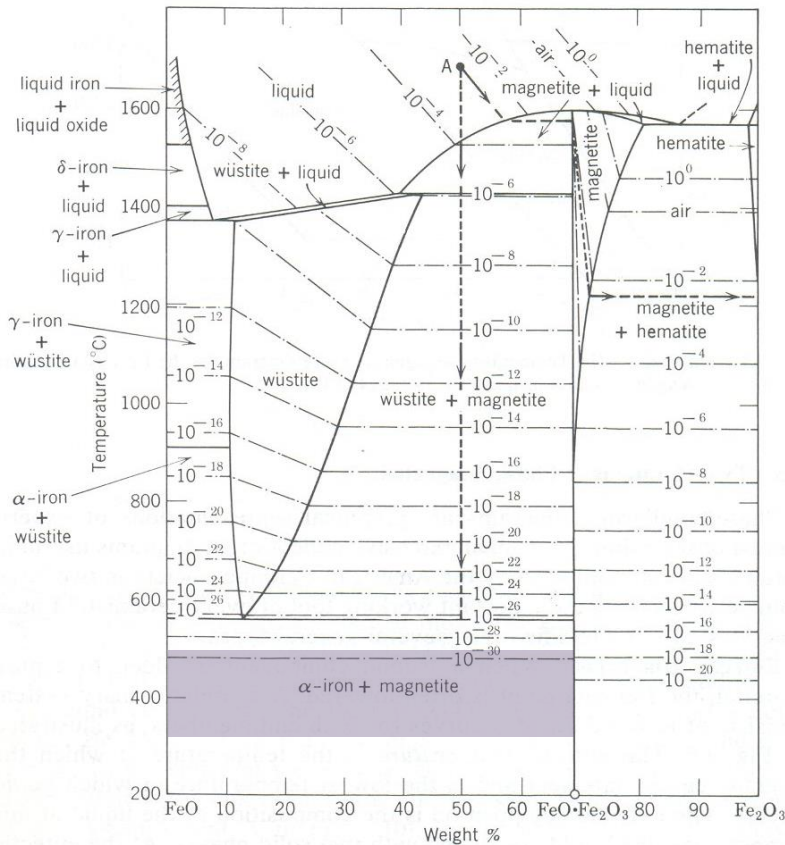


Figura 7 – Diagrama de Fases Binário Fe-O indicando a porcentagem de oxigênio para a formação das fases. Adaptado de Kingery *et. al.* (1976).

A camada pós-oxidada cresce em detrimento da nitretada e a magnetita nucleia e cresce mais facilmente na superfície de compostos ϵ do que da fase γ' , devido ao maior consumo de oxigênio da fase de óxido mais protetora (Fe_3O_4) (ESFAHANI *et. al.*, 2008). O ideal é que a camada nitretada contenha mais fase ϵ em comparação com a fase γ' .

A magnetita é produzida pela reação apresentada na Equação 2.



O oxigênio remove o ferro do nitreto e, como produto da reação, libera átomos de nitrogênio. Como vimos no tópico 2.3, a camada de nitretos possui elevada dureza, mas com o surgimento da camada de óxidos sobre ela, a dureza superficial do material diminui. Essa característica decorre da decomposição dos nitretos e é facilmente constatada pelo ensaio de microdureza. O átomo de nitrogênio proveniente dessa reação pode desadsorver à superfície ou difundir mais profundamente (BIROL, 2010), porém a magnetita apresenta características de barreira difusional por ser densa e compacta (ZLATANOVIC, 2003).

Parâmetros do tratamento, como tempo, temperatura e atmosfera, definem o tipo de óxido produzido – Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO . Como exemplo ilustrativo de amostra que sofreu tratamento de nitretação e pós-oxidação, a Figura 8 evidencia a dupla camada de compostos (camada branca e de óxidos). Na superfície, sobre a camada branca, encontramos a camada acinzentada de óxido - contraste visto em microscopia óptica. É notável que a fronteira nitreto/óxido está profundamente estruturada, o que significa que o óxido é fortemente aderente à camada branca (HOPE, 1998).

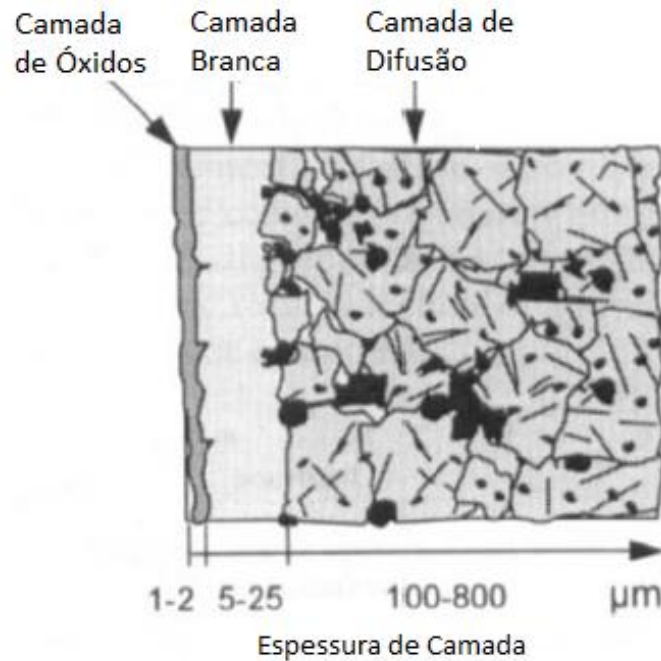


Figura 8 – Material nitretado e pós-oxidado. Adaptado de Hope (1998).

O aspecto físico característico de uma amostra pós-oxidada com camada livre de hematita é uma coloração preta, já uma amostra com camada de óxidos que contém uma porcentagem maior de hematita é identificada pela sua coloração azulada. Experimentalmente, Rovani *et. al.* (2010), observou essa diferença macrográfica, onde sua amostra tratada com atmosfera a 0 % de H_2 tinha tom azulado e a que possuía 25% H_2 , sem detecção de hematita na camada de óxidos, apresentava-se com cor preta em sua superfície. As amostras que sofrem apenas nitretação apresentam uma tonalidade acobreada.

3. OBJETIVO

Um dos fatores que impulsionou o presente estudo foi a utilização do tratamento de nitretação e pós-oxidação em componentes submersos, demandados pela indústria de óleo e gás. Esse tratamento de superfície pode ser aplicado em aços ferramenta, componentes de bomba hidráulica, entre outros (HOPE, 1998). O trabalho tem como objetivo um tratamento resistente à corrosão, aliado à redução do coeficiente de atrito e aumento das propriedades mecânicas superficiais do material, resultando em elevação da resistência ao desgaste (PANG, 2013).

A pós-oxidação, confere ao aço empregado uma maior proteção contra a corrosão quando comparado a um material apenas nitretado. Ocorre devido à formação de óxidos em sua superfície, como a magnetita, que possui essa propriedade devido à sua estrutura compacta.

De acordo com Cordeiro (2010), para a finalidade de aplicação em dutos de óleo e gás, é desejável que a camada nitretada tenha espessura em torno de 10 μm . Preferencialmente, deve-se encontrar magnetita na camada pós-oxidada que será formada sobre a nitretada. A proteção contra corrosão oferecida pela camada de óxidos está vinculada ao tipo de óxido formado e a espessura da camada.

O objetivo de um processo de pós-oxidação a plasma é a formação de uma camada de óxido livre de hematita. Mesmo com possíveis atmosferas diferentes, tais como O_2 , CO_2 e H_2O , com ou sem adição de H_2 ou Ar, a maioria é incapaz de alcançar uma camada pós-oxidada apenas com magnetita (ROVANI, 2010). A atmosfera escolhida foi uma mistura gasosa de H_2 e O_2 e se a camada for espessa o suficiente, acredita-se que as propriedades desejáveis resultantes do tratamento foram alcançadas.

Para avaliar a existência dessas camadas, além da microscopia é feita difração de raios X, bem como quantificar as fases presentes por refinamento de Rietveld. Pretende-se também obter valores elevados de microdureza superficial e verificar como se comporta em direção ao centro do metal base, pois uma vantagem desse processo é poder utilizar um material com uma superfície dura o suficiente para resistir à abrasão e com núcleo macio. Não concerne ao escopo do trabalho qualquer teste corrosivo ou de abrasão, ficando como uma sugestão para trabalhos futuros.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reator a Plasma Pulsado

O tratamento de nitretação e pós-oxidação foi realizado em um reator a plasma pulsado desenvolvido no Laboratório de Hidrogênio – COPPE | UFRJ, com atmosfera controlada, a baixas pressões e com fluxo de gases constante. A grande reatividade do nitrogênio e do oxigênio, por meio de um estado de plasma a baixas pressões, possibilitou um tempo de tratamento mais rápido e em temperaturas não muito elevadas, constituindo um método com maior aplicabilidade.

O reator (Figura 9) foi projetado no Laboratório de Hidrogênio, por Cordeiro (2008), com auxílio do *Instituto de Fisica del Plasma (IFP)*, da *Universidad Nacional de Rosario* da Argentina. É constituído por uma câmara cilíndrica, confeccionada em aço inoxidável AISI 316, correspondente ao anodo, cujo potencial é aterrado. Há duas janelas de observação na câmara, posicionada em lados opostos. Também ao corpo do reator, na parte inferior, foi acoplada uma bomba de vácuo. O medidor de pressão foi posicionado na altura do porta - amostras, com a finalidade de obter uma medição mais precisa.

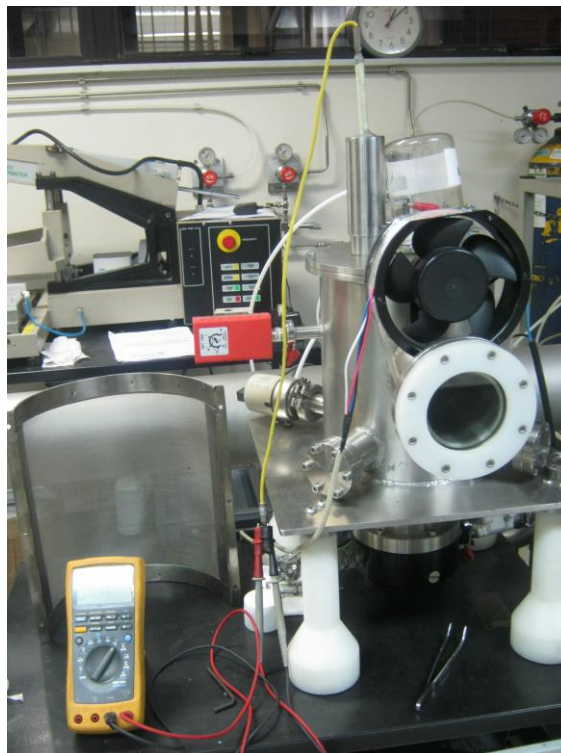


Figura 9 – Imagem do reator de nitretação e pós-oxidação.

O tampo do reator (parte do anodo) é conectado ao porta – amostras, que constitui o catodo, por meio de um passador elétrico onde é aplicado um potencial negativo. A função do passador elétrico é conduzir a corrente do plasma sem que haja curto-circuito, pois isola o catodo do anodo com um tubo de alumina e, ao mesmo tempo, mantém a vedação de alto vácuo. Essa configuração de porta - amostras traz versatilidade, pois podemos muda-lo de acordo com a geometria da amostra a ser tratada. A Figura 10 apresenta imagens do tampo do reator e do porta - amostras.

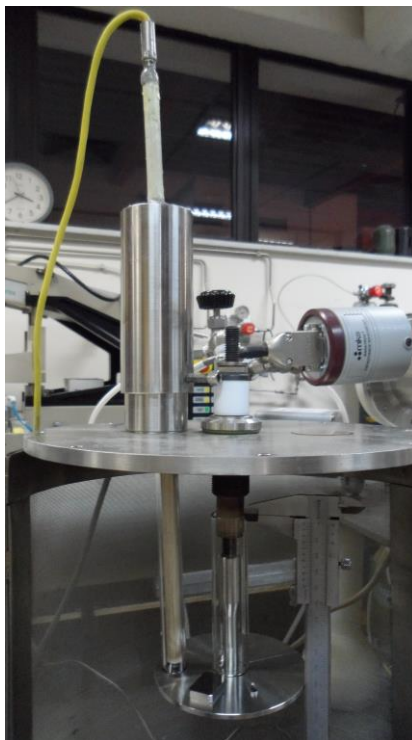


Figura 10 – Imagem do tampo do reator e do porta – amostras.

Para que tenhamos mais homogeneidade no fluxo, a entrada de gases está localizada no tampo do reator. A aferição da temperatura é feita pelo termopar, que tem suporte para encaixe no tampo. Para impedir a formação de plasma ao redor do termopar, ele é isolado em um tubo de alumina, ficando cerca de 1 cm de sua ponta em contato elétrico com o porta – amostras. Tubos de vidro de boro-silicato foram utilizados para evitar que o plasma se concentre em determinadas regiões (termopar e passador elétrico), provocando seu superaquecimento e gastos desnecessários de energia, assim como falta de homogeneidade do plasma sobre a amostra. A Figura 11 e a Figura 12 mostram imagens da configuração do reator em questão.

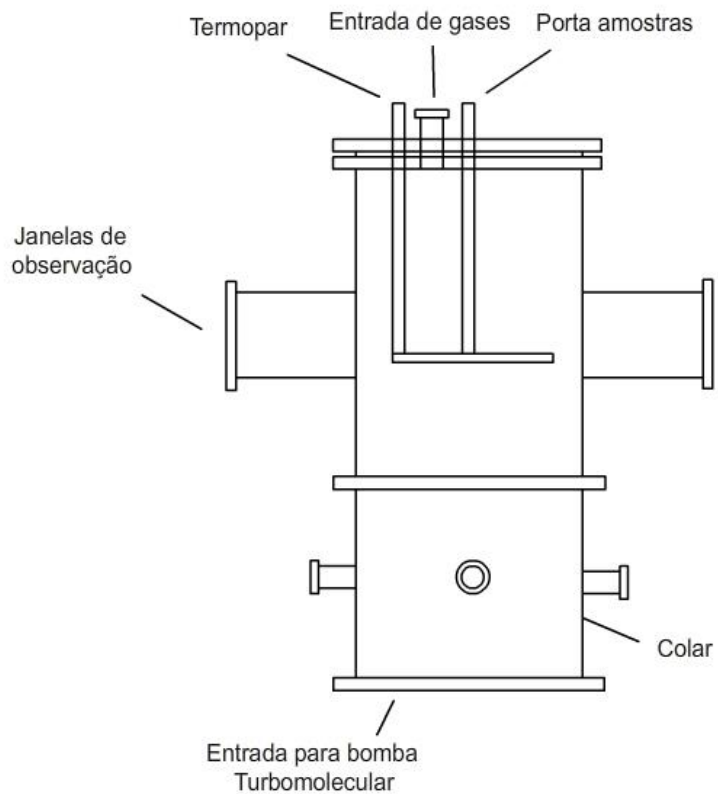


Figura 11 – Configuração do reator a plasma pulsado.

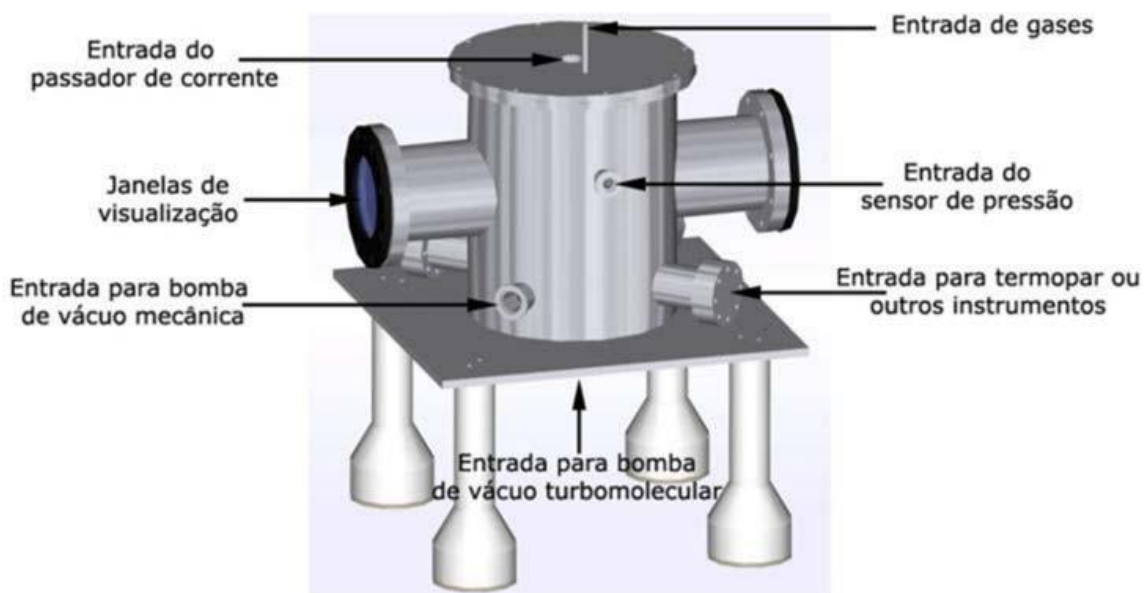


Figura 12 – Imagem do projeto do reator a plasma pulsado (CORDEIRO, 2008).

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1. Escolha do Ciclo Ativo e da Frequência

A pulverização catódica, nitretação e pós-oxidação a plasma pulsado foram realizadas a uma frequência de 500 Hz e ciclo ativo de 70%. Acredita-se que essa combinação de frequência e ciclo ativo para um plasma pulsado seja mais eficiente do que um plasma de corrente contínua ou com altas frequências e baixo ciclo ativo (TROTTA, 2000; CORDEIRO, 2010). Um ciclo ativo elevado faz com que, na maior parte do tempo, os íons sejam acelerados contra o catodo (material), favorecendo energeticamente o plasma pela elevação da temperatura, devido à colisão entre as partículas.

Com uma alta frequência, a duração do pulso é baixa, fazendo com que ocorram menos colisões no gás e, reduz a capacidade energética do sistema, visto que os íons são acelerados por um tempo curto. Com uma frequência menor, as partículas energéticas são aceleradas por um tempo maior, aumentando a taxa de ionização do plasma. Esses dois parâmetros foram testados por Cordeiro (2008, 2010) e Trotta (2000) e são fundamentais, visto que o reator não possui fonte de aquecimento externa.

4.2.2. Preparação de Amostras

Aços para aplicação em tubulações de óleo e gás, expostos a solicitações mecânicas e a ambientes corrosivos severos, necessitam de alta resistência, tenacidade a baixas temperaturas e boa soldabilidade. Nesse material, o teor reduzido de carbono é equilibrado pela adição de elementos de liga, com a finalidade de conferir as características citadas (CESCONETTO, 2012).

Nesse trabalho, a preparação das amostras é o primeiro procedimento a ser realizado. Consiste no corte de amostras em formato de um paralelepípedo, com dimensões de, aproximadamente, 15 x 10 x 05 mm, a partir de uma seção tubular do aço API 5CT P110, de acordo com a Figura 13. A seção tubular é proveniente de um duto para extração de petróleo, de aço baixa liga e alta resistência (ARBL), com diâmetro de 3" e SCH 40 (ASME B36.10). No entanto, as amostras utilizadas para a análise de difratografia de raios X (DRX), possuem dimensões de 10 x 05 x 01 mm como na Figura 14.

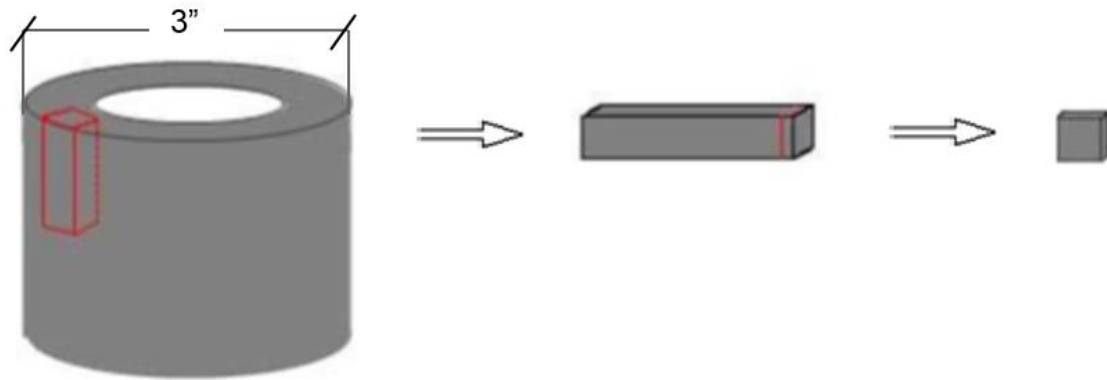


Figura 13 – Obtenção de amostras do material de interesse para o tratamento.

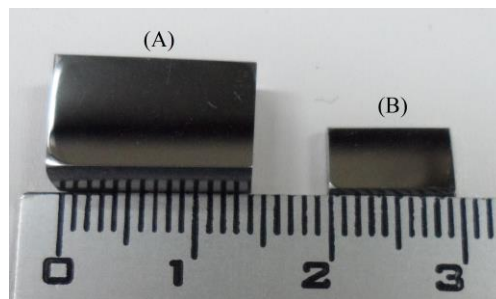


Figura 14 – Amostras preparadas com as dimensões para (A) para ensaios de microdureza e microscopia e (B) para DRX.

Posteriormente, as amostras passaram por uma sequencia de lixas d'água, identificadas abaixo, com suas correspondentes granulações:



Figura 15 – Sequencias de lixas d'água utilizadas na preparação das amostras.

Na etapa de polimento, foram utilizadas pastas de diamante com granulometrias de 6, 3 e 1 μm . Suas superfícies foram limpas em banho ultrassônico com álcool isopropílico e devidamente secas com soprador antes de serem colocadas no reator. A Figura 16 é uma representação esquemática do processo completo de preparação das amostras.

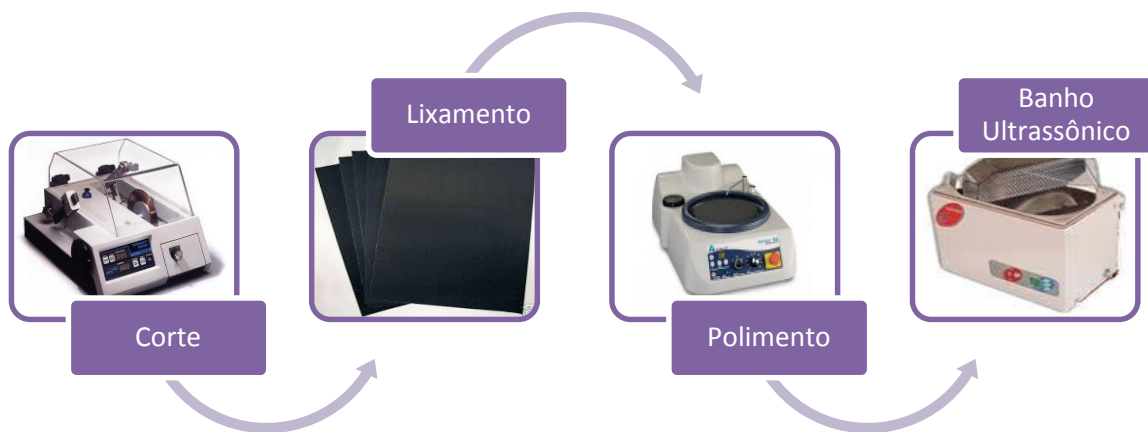


Figura 16 – Representação esquemática da preparação das amostras utilizadas no tratamento de nitretação e pós-oxidação.

No total, foram feitas nove amostras, das quais, quatro foram submetidas ao tratamento de nitretação e cinco à nitretação com pós-oxidação. A identificação das amostras e os tratamentos superficiais feitos constam na Tabela 1.

Tabela 1 – Amostras utilizadas em tratamentos de nitretação acrescido ou não de pós-oxidação.

Identificação da Amostra	Tratamento
N-01	Nitretação
N-02	Nitretação
N-03	Nitretação
N-04	Nitretação
NP-01	Nitretação e Pós-Oxidação
NP-02	Nitretação e Pós-Oxidação
NP-03	Nitretação e Pós-Oxidação
NP-04	Nitretação e Pós-Oxidação
NP-05	Nitretação e Pós-Oxidação

Concluída a limpeza, as peças foram apoiadas sobre o porta-amostras, a uma distância média entre sua borda e o isolamento de vidro feito na haste central, de acordo com a Figura 17.



Figura 17 – Imagens do disco do porta – amostras com as amostras devidamente posicionadas.

4.2.3. Limpeza da Câmara do Reator.

Com as amostras devidamente posicionadas no porta – amostras, o reator foi selado e foi imposto uma atmosfera de vácuo. O médio vácuo produzido pelo reator atende ao procedimento e não é necessário gerar um alto vácuo. O médio vácuo apresenta pressões de trabalho entre os valores de 1,33 Pa à 133 Pa. Este nível de vácuo permite as descargas elétricas luminescentes.

Uma vez que o sistema a plasma existente não faz um ultra vácuo, o oxigênio muitas vezes presente na atmosfera pode ser originado de gases adsorvidos nas paredes internas do reator, pequenos vazamentos e pulverização catódica sobre amostras anteriores (ALSARAN *et. al.*, 2004). Sendo assim, para realizar uma limpeza no interior da câmara são feitas consecutivas “lavagens” com argônio (Ar), a uma pressão de 4 Pa, para chegar ao vácuo desejado e mantê-lo com mais facilidade. Essa etapa consiste na inserção de argônio na câmara por 2 minutos, seguida de vácuo. Esse processo é repetido, em média, três vezes. A pressão final de trabalho a ser atingida após a última lavagem com Ar para aplicação em aços deve estar em torno de 2 Pa.

4.2.4. Procedimento Experimental de Pulverização Catódica.

Iniciou-se o tratamento proposto com a pulverização catódica, utilizando uma mistura gasosa composta por argônio e hidrogênio (H_2), a uma proporção de 1/1, com a finalidade de efetuar a limpeza da superfície das amostras e eliminar possíveis óxidos remanescentes. Sendo assim, foram inseridos os gases por meio da abertura de válvulas micrométricas, com as pressões parciais de: 25 Pa de H_2 e 25 Pa de Ar, totalizando uma pressão de 50 Pa. Quando a pressão estiver estável, é aplicado o potencial elétrico necessário à criação do plasma.

A pulverização catódica da maioria das amostras foi feita em dois estágios, para minimizar o efeito de borda (Figura 18), caracterizada pelo surgimento de regiões de sombra próximas às extremidades. O plasma é menos intenso nas bordas da amostra, causando ineficiência na pulverização catódica desta região. Dessa forma, realizar esse procedimento em dois estágios reduz a perda, pois ao mudar as condições de pressão, o plasma sofre alteração em sua configuração e a região de sombra é alterada (CORDEIRO, 2010).

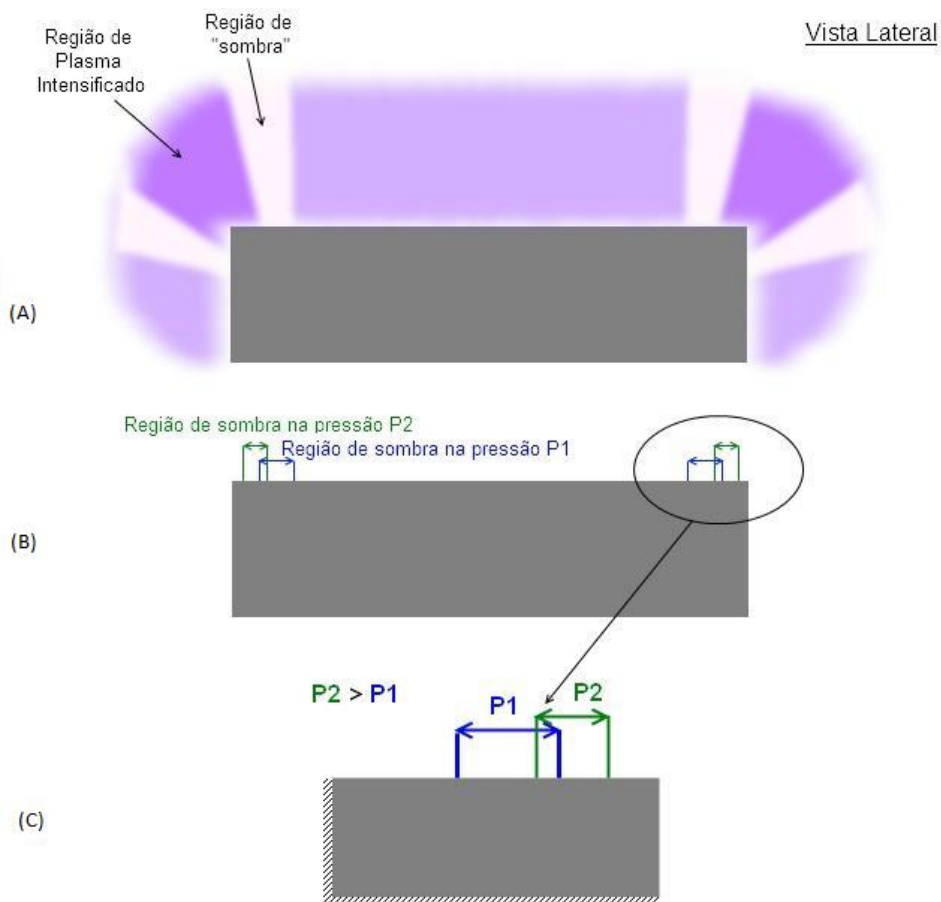


Figura 18 – (A) Representação do efeito de borda na amostra; (B) e (C) Demonstração da região de sombra não pulverizada em duas pressões distintas (CORDEIRO, 2010).

A geometria da amostra afeta a região de sombra e quando os cantos vivos da peça são arredondados, o efeito de borda é reduzido. O tempo do primeiro estágio é de 30 minutos. Em seguida, a válvula de saída de gases do reator é parcialmente fechada até que a pressão no interior da câmara alcance 100 Pa, caracterizando o segundo estágio da pulverização catódica, mantido por mais 30 minutos. O tempo total de duração dessa etapa é de uma hora.

4.2.5. Procedimento Experimental de Nitretação.

O material foi nitretado, em atmosfera controlada, com os gases hidrogênio (H₂) e nitrogênio (N₂) em proporção específica para formação de uma camada de nitretos de alta dureza. Foram testadas três condições de nitretação apresentadas na Tabela 2, porém optou-se pela primeira devido à estabilidade do plasma e trabalhos prévios (TROTTA, 2000; CORDEIRO, 2010).

Se a pressão parcial de hidrogênio for muito menor que a de nitrogênio, e sendo o núcleo do nitrogênio mais pesado, o fluxo de hidrogênio para a câmara é dificultado, pois ela possui uma única entrada de gás. Dessa forma, ocorre a obstrução da entrada de hidrogênio com um efeito de “cortina de ar”. Uma vez que o controlador de pressão indica apenas a pressão total do sistema, esta fica instável e necessita de diversos ajustes ao longo do tratamento.

Tabela 2 - Pressões parciais dos gases de nitretação em três condições experimentais distintas.

Condição Experimental	P _{H₂} [Pa]	P _{N₂} [Pa]	P _{Total} [Pa]	% H ₂	% N ₂
→ 1	200	500	700	28,6	71,4
2	120	680	800	15	85
3	150	600	750	20	80

Uma vez definida as pressões parciais utilizadas, após a pulverização catódica, o fluxo de argônio foi fechado e a pressão de hidrogênio foi ajustada para a pressão parcial da nova mistura gasosa. O fluxo de hidrogênio sofreu um aumento até atingir uma pressão de 200 Pa (28,57%) e foi adicionado 500 Pa de nitrogênio (71,43%), totalizando uma pressão de 700 Pa.

O tempo de nitretação estipulado para obter uma camada nitretada, de acordo com o objetivo é de 6 horas, porém foram feitos testes com tempos variados.

4.2.6. Procedimento Experimental de Pós-Oxidação

A última etapa do tratamento provoca a oxidação da amostra a plasma, expondo o material à presença de oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2), para a produção de uma camada protetora de magnetita (Fe_3O_4).

Segundo Esfahani *et. al.* (2008), a proporção de gases na atmosfera do reator, na qual foi encontrada maior quantidade de magnetita na pós-oxidação, foi de 1/1 de O_2/H_2 em um tratamento com temperatura de 450 °C e duração de 1h. É importante que a pressão parcial de O_2 não seja elevada, para que se forme uma quantidade maior de magnetita. Sob essa perspectiva, em uma das condições testadas utilizou-se baixa pressão de O_2 . É válido ressaltar que o transporte de oxigênio do meio até a superfície do aço é fundamental para a formação do óxido e, tendo uma atmosfera com baixa porcentagem desse gás, espera-se que a camada seja menos espessa. As duas condições reproduzidas para a pós-oxidação estão apresentadas na Tabela 3. Optou-se pela condição experimental 2, com proporção 1/1 de O_2/H_2 , no tratamento da maioria das amostras, pois apresenta bons resultados na literatura e demonstra ser uma condição eficiente nos experimentos de pós-oxidação realizados (ESFAHANI *et. al.*, 2008).

Tabela 3 - Pressões parciais dos gases de pós-oxidação em duas condições experimentais distintas.

Condição Experimental	P_{H_2} [Pa]	P_{O_2} [Pa]	P_{Total} [Pa]	% H_2	% O_2
1	890	110	1000	89	11
→ 2	430	430	860	50	50

Imediatamente após o término da nitretação, o tratamento prosseguiu com a pós-oxidação, onde foi fechada a válvula que regula o fluxo do N_2 . Ajustou-se a pressão parcial do H_2 , até obter no leitor de pressão 430 Pa (50%). Logo após a válvula do O_2 foi aberta e regulada até o medidor de pressão indicar 860 Pa (pressão total). Essa etapa dura de cerca de 3h e, transcorrido o tempo do procedimento, as válvulas dos gases (H_2 e O_2) foram fechadas e o plasma foi desligado. Aguardou-se até que o reator estivesse em uma temperatura inferior a 100 °C, em vácuo, para desligá-lo completamente e retirar as amostras para fazer as análises necessárias.

Nas etapas de pulverização catódica, nitretação e pós-oxidação, a cada instante, foram anotados os valores dos parâmetros que controlam o tratamento: tempo,

temperatura, pressão total, ciclo ativo, frequência, corrente e voltagem. Porém, somente a pressão, o tempo, o ciclo ativo e a frequência são variáveis controladas. A frequência e o ciclo ativo são determinados com base em trabalhos prévios e serão mantidos a valores fixos – ciclo ativo de 70% e frequência de 500Hz (TROTТА, 2000; CORDEIRO, 2010). As variáveis de processo são grandezas que alteram seu valor em função de outras variáveis. Nesse caso, as variáveis de processo são: temperatura, corrente e voltagem. A temperatura é uma consequência do grau ionização do plasma. A corrente e a voltagem são limitadas pela fonte e seus valores variam de acordo com a condição escolhida, pois são consequências da proporção dos gases na câmara.

4.3. Análises Experimentais

Uma das amostras contidas no reator foi reservada para realizar Difração de Raios X. Na outra, foi feito um corte transversal em Isomet® com disco de diamante, embutida em resina condutora, lixada, polida e atacada quimicamente com uma solução de Nital 2% para análise em microscópio óptico.

A amostra embutida, após a retirada do ataque químico com polimento, foi utilizada para obter metalografias por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e para o ensaio de microdureza transversal. Na metade não embutida cortada com a Isomet®, foram obtidas as microdurezas superficiais. O desenho esquemático que representa a distribuição das amostras para os ensaios é apresentado pela Figura 19.

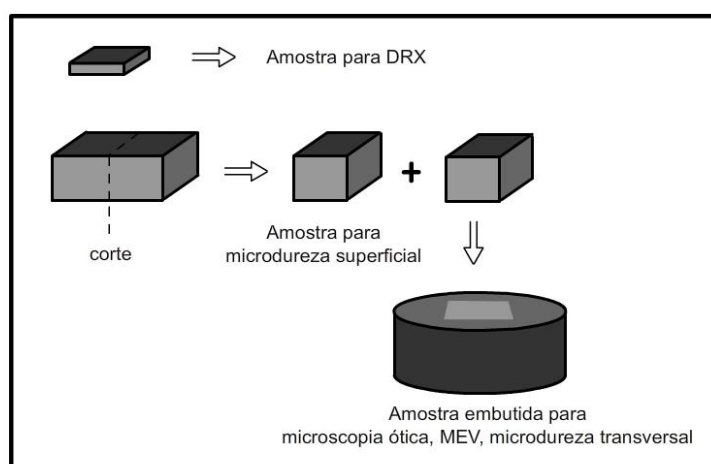


Figura 19 – Representação esquemática de distribuição das amostras para os ensaios de Microscopia óptica, MEV e Microdureza transversal e superficial.

Para verificar os elementos que compõem o material, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), que se baseia na detecção de fótons com energias correspondentes ao espectro de raios X, viabilizando a análise dos comprimentos de onda característicos dos elementos e efetua uma busca em um banco de dados que apresenta os possíveis átomos presentes no material. É feita uma contagem dos fótons que atingem o detector, podendo, em alguns, casos ser correlacionada com uma porcentagem daquele elemento na região escolhida para a análise (DEDAVID, 2007).

Para se conseguir um contraste entre as camadas nitretada e pós-oxidada em microscopia eletrônica de varredura (MEV) houve a necessidade de um superataque com Nital 2%, ao ponto de tornar-se inviável sua visualização no microscópio óptico, devido ao tempo maior de exposição da amostra à solução de ataque químico. As camadas e o metal base são atacados pela solução a diferentes taxas, o que cria suaves desníveis e resulta em problemas de foco uniforme nas imagens visualizadas em microscópio óptico.

As análises experimentais realizadas e suas especificações estão listadas nos tópicos a seguir.

4.3.1. Difração de Raios X (DRX)

- Equipamento: SHIMADZU LabX XRD-6000.
- Especificações: Radiação Cu-K α em varredura 2θ , de 20° até 90° e com passo de $0,05^\circ$.
- Finalidade: DRX para identificação das fases existentes nas amostras tratadas e refinamento pelo método de Rietveld para quantificação das fases presentes no material, identificadas por difração de raios X.

4.3.2. Refinamento pelo método de Rietveld

- Equipamento: Programa para realizar o refinamento e quantificação foi o FullProf (versão Abril-2013).
- Especificações: Função perfil utilizada para descrever os picos foi Lorentziana Modificada II.
- Finalidade: Refinamento e quantificação das fases presentes no material, identificadas por difração de raios X.

4.3.3. Fluorescência de Raios X

- Equipamento: Shimadzu, Modelo 800Hs2.
- Especificações: Tensão 20 a 40 Kev e o tubo de raios X utilizado é de Ródio.
- Finalidade: Avaliação quantitativa da composição química do aço como recebido.

4.3.4. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MEV)

- Equipamentos: Microscópio Óptico Invertido OLYMPUS® GX71 com captura de imagem pelo *software* Analysis e MEV com EDS.
- Especificações: Solução de nital a 2% para ataque químico a fim de observar a microestrutura em microscópio ótico, com tempo de exposição à solução por 15 s e superataque para o MEV, com tempo de exposição de 30 s.
- Finalidade: Análise morfológica da superfície transversal do corte, observação da uniformidade e dimensionamento de espessura das camadas produzidas em amostras tratadas. O EDS é utilizado para obter os elementos químicos presentes em uma determinada área do material.

4.3.5. Microdureza Vickers transversal e superficial

- Equipamento: Zwick I Roell Identec (Laboratório de Propriedades Mecânicas).
- Especificações: Carga de 100 g e tempo de aplicação de 15 s.
- Finalidade: Traçar um perfil de dureza, da camada pós-oxidada até o metal base, em amostra de corte transversal e obter a dureza superficial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Aço Como Recebido

Uma amostra do aço como recebido foi analisado por Fluorescência de Raios X a fim de obter a composição do aço. A Tabela 4 lista os elementos encontrados pela técnica e suas porcentagens. Os elementos e seus teores no material são condizentes com um aço baixa liga alta resistência, como esperado, com a exceção do carbono, não evidenciado possivelmente devido às limitações da técnica que apresenta dificuldade de detecção de elementos leves.

Tabela 4 – Composição química do aço encontrada por FRX.

Elemento	Teor (%)	Desvio Padrão
Fe	93,310	0,105
Mn	1,702	0,105
Si	0.381	0,103
Al	0.218	0,107
Mo	0.209	0,003
S	0.088	0,004
Cr	0.056	0,005
P	0.035	0,005

A média da microdureza do aço base, conforme observado na Tabela 5, é de $281,2 \pm 3,9$ HV, para uma carga de indentação de 100 g aplicada durante um intervalo de tempo de 15 s.

Tabela 5 - Valores de microdureza Vickers, com carga de 100 g e tempo de 15 s para aplicação da carga no aço como recebido.

Indentação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Microdureza (HV)	274	276	279	279	281	281	281	283	283	283	287	287
Média	281,2 HV											
Desvio Padrão	3,9 HV											

É possível obter o valor do limite de resistência à tração do aço de forma indireta. Existem diversos métodos propostos para estimar o valor dessa propriedade. Ao aplicar a Equação 3, calcula-se o valor da tensão dado a dureza Vickers do material (LEE, 2006). Portanto, o limite de resistência à tração teórico do material é $878,1 \pm 12,9$ MPa.

$$\sigma = 3,29HV - 47 \text{ [MPa]} \quad \text{para } HV \leq 445$$

Equação 3

onde HV é o valor da dureza Vickers do aço.

Com a composição química obtida por FRX, a dureza e a tensão limite de resistência à tração do material, foi possível classificá-lo como aço API 5CT P110 (*Specification for Casing and Tubing*), pela norma ISO 11960:2004, "*Petroleum and natural gas industries – Steel pipes for use as casing or tubing for wells*". Contrapondo na Tabela 6 as composições do aço P110, segundo os requisitos da norma API 5CT (2006), e do aço estudado, bem como o limite de resistência a tração na Tabela 7, verifica-se que especificação normativa se aproxima do material utilizado nesse trabalho. Na Tabela 6, a norma estabelece apenas limites máximos para os elementos Enxofre (S) e Fósforo (P) e, na Tabela 7, um valor mínimo para o limite de resistência a tração no aço P110.

Tabela 6 – Composição Química do aço estudado e os requisitos da norma API 5CT para o aço P110.

Composição Química (% em Massa)										
Requisitos da Norma	Mn	Mo	Cr	Ni	Cu	P	S	Si	Fe	Al ¹
	-	-	-	-	-	0,030 ²	0,030 ²	-	-	-
Aço Estudado	1,702	0,209	0,056	-	-	0,030 ³	0,088	0,381	93,310	0,218

Tabela 7 – Limite de resistência a tração do aço estudado e os requisitos da norma API 5CT para o aço P110.

Limite de Resistência a Tração (σ)	
Requisitos da Norma	862 Mpa ⁴
Aço Estudado	878,1 \pm 12,9 Mpa

¹ De acordo com a Norma API 5CT (2006) para tubulações, deve ser feita a uma prática de refino de grão. Para tanto, o aço deve conter um ou mais elementos para a refinação de grão, tais como o alumínio, o nióbio, titânio ou vanádio. No caso do material estudado há presença de alumínio.

² Valor máximo permitido pela norma API 5CT (2006).

³ Na Tabela 6 constam os valores médios dos elementos, apenas para o elemento fósforo (P) foi considerado o limite mínimo do intervalo de composição detectada por Fluorescência de Raios X, coincidindo com o valor máximo estipulado pela norma.

⁴ A norma API 5CT (2006) determina apenas o valor mínimo para o limite de resistência a tração do aço P110.

Por meio de microscopia óptica e MEV, na Figura 20 e Figura 21 podemos observar a metalografia do aço como recebido, antes de ser tratado. Observa-se nas micrografias uma estrutura fina de ferrita e perlita.



Figura 20 – Microestrutura obtida por microscopia óptica com aumento de 1000x de uma amostra do material como recebido.

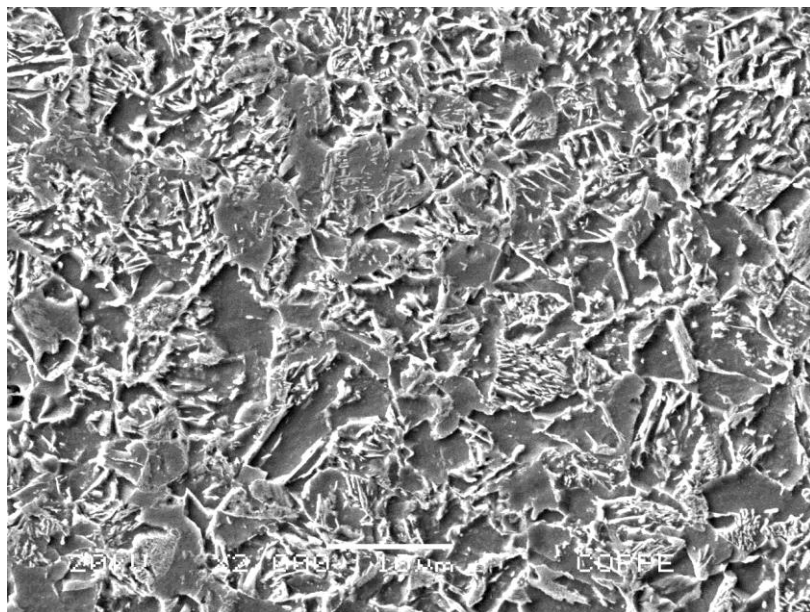


Figura 21 – Microestrutura obtida por MEV com aumento de 2000x de uma amostra do material como recebido.

O espectro de EDS de área, com aumento de 5000x, da Figura 22, indica os elementos de liga presentes no aço detectados. A Tabela 8 contém a porcentagem dos elementos encontrados no EDS. Como podemos observar, trata-se de uma liga Fe-C,

tendo o manganês como elemento de liga. O sinal do Cu possivelmente vem de contaminação a partir da baquelite condutora utilizada para embutir a amostra.

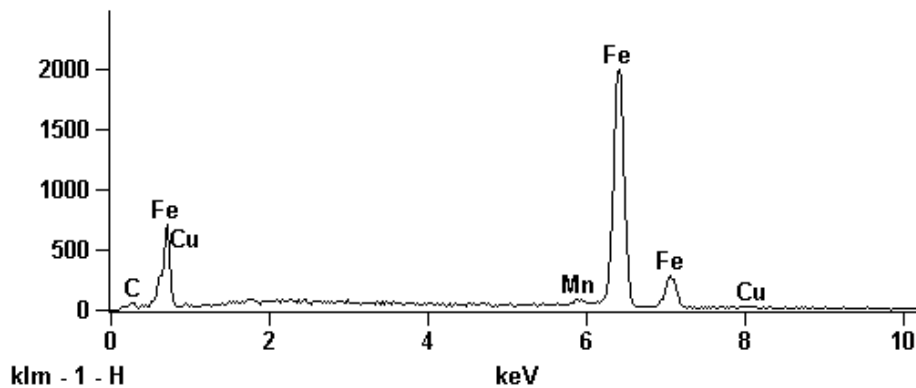


Figura 22 – Espectro de EDS do aço base.

Tabela 8 – Porcentagem em peso e em átomos, obtida por EDS, dos elementos encontrados na amostra do aço base.

	C	Mn	Fe
Peso %	8,29	1,76	89,96
Átomos %	29,57	1,37	69,05

5.2. Pulverização Catódica

A pulverização catódica foi feita em dois estágios, sendo o segundo marcado pela redução da vazão de saída de gases. O tempo total dessa etapa foi de 1h, com duração de 30 minutos para cada estágio. A Tabela 9 relaciona as temperaturas de pulverização catódica alcançadas em cada estágio e as porcentagens das pressões parciais de hidrogênio e argônio de todas as amostras que sofreram tratamento de nitreção, acrescido de pós-oxidação ou não.

Tabela 9 - Temperaturas alcançadas nas de pulverizações catódicas em dois estágios.

Amostra	Gases	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
		1º Estágio	2º Estágio
N-01	----	----	----
N-02	----	----	----
N-03	50%H2 + 50%Ar	154,7	----
N-04	50%H2 + 50%Ar	117,7	189,9
NP-01	50%H2 + 50%Ar	124,3	207,3
NP-02	50%H2 + 50%Ar	152,7	266,4
NP-03	50%H2 + 50%Ar	147,6	236,1
NP-04	50%H2 + 50%Ar	165,5	266,3
NP-05	50%H2 + 50%Ar	127,8	183,6

Com a redução do fluxo de saída de gás e consecutivo aumento da pressão do sistema, observou-se um aumento da temperatura iônica do plasma, tornando-o mais ionizado e ocasionando uma ejeção mais eficaz de átomos neutros, além de alterar sua configuração para modificar a região de sombra.

5.3. Nitretação

A Tabela 10 apresenta uma compilação das condições de tratamento e resultados encontrados em alguns artigos utilizados como referência. Segundo os autores Mahboubi *et. al.* (2005) e Abdalla *et. al.* (2006), a condição 75%N2 + 25%H2 formou camada espessa de nitretos, em torno de 10 µm, e com predominância de Fe₂-₃N. Cordeiro (2010) obteve uma camada branca de 13 µm com tempo e temperatura inferior aos citados anteriormente, com a atmosfera do reator contendo 28% de H2 e 72%de N2. Embora esta tenha sido a condição eleita para a nitretação em amostras pós-oxidadas, foi necessária a aplicação de alguns ajustes numéricos (arredondamento para número inteiro no leitor de pressão) a fim de otimizar a observação das pressões parciais. O ajuste percentual resultou em 28,6% de hidrogênio e 71,4% de nitrogênio.

Foram feitos testes com a condição determinada por Esfahani *et. al.* (2008), com 20%H2 + 80%N2. Uma terceira condição de atmosfera com 15%H2 + 85%N2 também foi testada. Somente a primeira possibilitou o controle dos parâmetros com mais estabilidade dos gases, alcançando alta temperatura e espessura de camada branca.

Tabela 10 - Compilação das condições e resultados de nitretação obtidos nos artigos de referência.

Artigo	Aço	Temperatura (°C)	Tempo (hh:mm)	Proporção	Espessura (µm)
ABDALLA, 2006	AISI 1020	600	00:30	75%N2 + 25%H2	10
ALSARAN, 2004	AISI 5140	500	04:00	40%N2 + 60%H2	5
BIROL, 2010	Ferramenta X32CrMoV33	N/I ⁵	N/I ⁵	N/I ⁵	6
CORDEIRO, 2010	Inox Duplex	325	02:00	72%N2 + 28%H2	6
CORDEIRO, 2010	Inox Duplex	330	00:45	72%N2 + 28%H2	5
CORDEIRO, 2010	Inox Duplex	345	00:45	72%N2 + 28%H2	13
CESCONETTO, 2012	API 5L X-70	440	01:00	10%N2 + 90%H2	0,9 ⁶
CESCONETTO, 2012	API 5L X-70	440	03:00	10%N2 + 90%H2	1,1 ⁶
CESCONETTO, 2012	API 5L X-70	440	05:00	10%N2 + 90%H2	1,8 ⁶
ESFAHANI, 2008	AISI 5115	550	05:00	80%N2 + 20%H2	N/I ⁵
HOPE, 1998	AISI 1035	570	05:00	N/I ⁵	N/I ⁵
LI, 2010	AISI 4140	540	04:00	N/I ⁵	8 a 10
MAHBOUBI, 2005	AISI 1045	550	05:00	75%N2 + 25%H2	10
TROTТА, 2000	API 5L X-65	400	03:45	80%N2 + 20%H2	1 a 2

O tempo de nitretação para obter uma camada branca espessa, dada a atmosfera criada no reator a plasma pulsado, é de 6h, a uma temperatura média de 302,3 °C. Os parâmetros de cada etapa realizada no tratamento de nove amostras constam na Tabela 11.

⁵ N/I = Não Informado. Valores não informados nos experimentos relatados no artigo a que está relacionado.

⁶ Valores não identificados pelo autor foram aferidos por método gráfico com base em metalografias disponíveis no artigo.

Tabela 11 - Condições de nitretação e espessura de camada branca.

Amostra	Gases	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Espessura de Camada (µm)
N-01	28,6%H ₂ + 71,4%N ₂	274,2	02:00	3,17 ± 0,41
N-02	28,6%H ₂ + 71,4%N ₂	297,0	05:30	5,44 ± 1,00
N-03	15%H ₂ + 85%N ₂	249,1	05:45	3,36 ± 0,80
N-04	20%H ₂ + 80%N ₂	272,4	05:45	5,50 ± 1,27
NP-01	20%H ₂ + 80%N ₂	265,1	05:40	5,16 ± 0,75
NP-02	20%H ₂ + 80%N ₂	307,9	06:27	4,83 ± 1,12
NP-03	20%H ₂ + 80%N ₂	253,3	05:30	4,07 ± 0,96
NP-04	28,6%H ₂ + 71,4%N ₂	337,9	06:00	5,06 ± 1,22
NP-05	28,6%H ₂ + 71,4%N ₂	300,1	06:02	10,95 ± 1,39

Os resultados de espessura de camada e microdureza superficial das amostras que foram submetidas apenas à nitretação, concatenados aos parâmetros de tratamento, encontram-se na Tabela 12. Os fatores como tempo, temperatura e pressões parciais estão interligados, portanto a alteração de um desses parâmetros pode modificar o quadro final, como é o caso das amostras N-02 e N-04, que possuem pressões parciais distintas. A condição de nitretação da amostra N-02 utilizada nas amostras submetidas à pós-oxidação possui atmosfera mais estável, porém as duas apresentaram bons resultados de espessura de camada branca. Para efeito de comparação, tomemos as amostras N-01 e N-02 da Tabela 12. A segunda possui a temperatura de trabalho mais elevada que a primeira e um tempo mais longo de tratamento, ocasionando um maior valor de microdureza superficial.

Tabela 12 - Condições de nitretação e resultados de amostras apenas nitretadas.

Amostr a	Temperatur a (°C)	Tempo (hh:mm)	Pressão (Pa)	Espessura de Camada (µm)	Microdureza Superficial (HV)
N-03	249,10	05:45	120H ₂ + 680N ₂	3,36 ± 0,80	745,9 ± 39,7
N-04	272,40	05:45	150H ₂ + 600N ₂	5,50 ± 1,27	778,2 ± 39,5
N-01	274,20	02:00	200H ₂ + 500N ₂	3,17 ± 0,41	633,6 ± 44,8
N-02	296,95	05:30	200H ₂ + 500N ₂	5,44 ± 1,00	792,7 ± 41,0

A condição de 200H₂ + 500N₂ (28,6%H₂ + 71,4%N₂) gera um plasma mais estável durante a operação do tratamento superficial, além de bons resultados de espessura de camada branca, como é possível verificar na amostra NP-05.

Com o DRX da amostra N-02, na Figura 23, podemos identificar os picos característicos dos compostos resultantes (Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N).

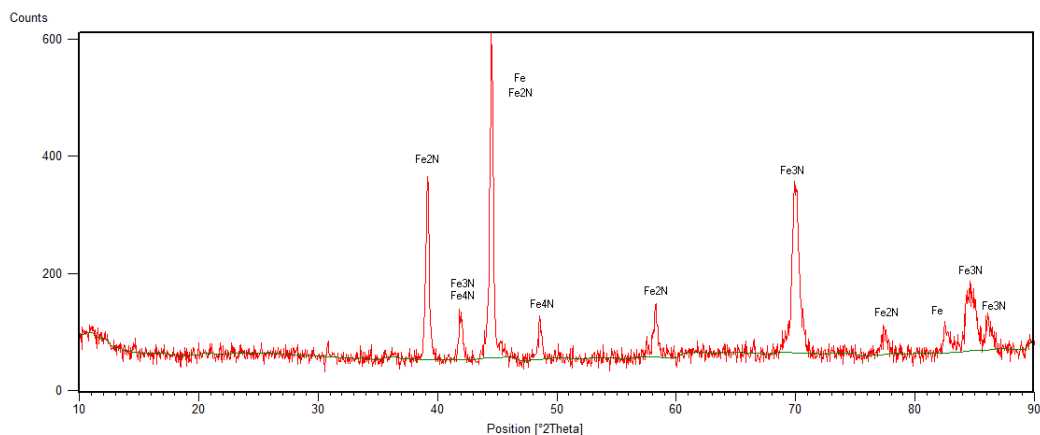


Figura 23 – Difratograma de Raios X na amostra de melhor condição após tratamento de nitretação.

O refinamento pelo método de Rietveld permite quantificar as fases presentes no material após o tratamento de nitretação, onde o teor das fases foi identificado no difratograma da Figura 24, descrito pela função perfil *Lorentziana Modificada II*, e listados na Tabela 13. Os R-fatores, indicadores da qualidade do refinamento, são: $R_p=9,62$; $R_{wp}=12,6$; $R_e=14,37$ e $\chi^2=2,07$.

Conforme desejado, há mais fase de nitreto ϵ - Fe_{2-3}N presente na camada do que α' - Fe_4N . De acordo com Esfahani *et. al.* (2008), a camada pós-oxidada cresce em detrimento da nitretada e a magnetita (Fe_3O_4) nucleia e cresce mais facilmente na superfície de compostos ϵ .

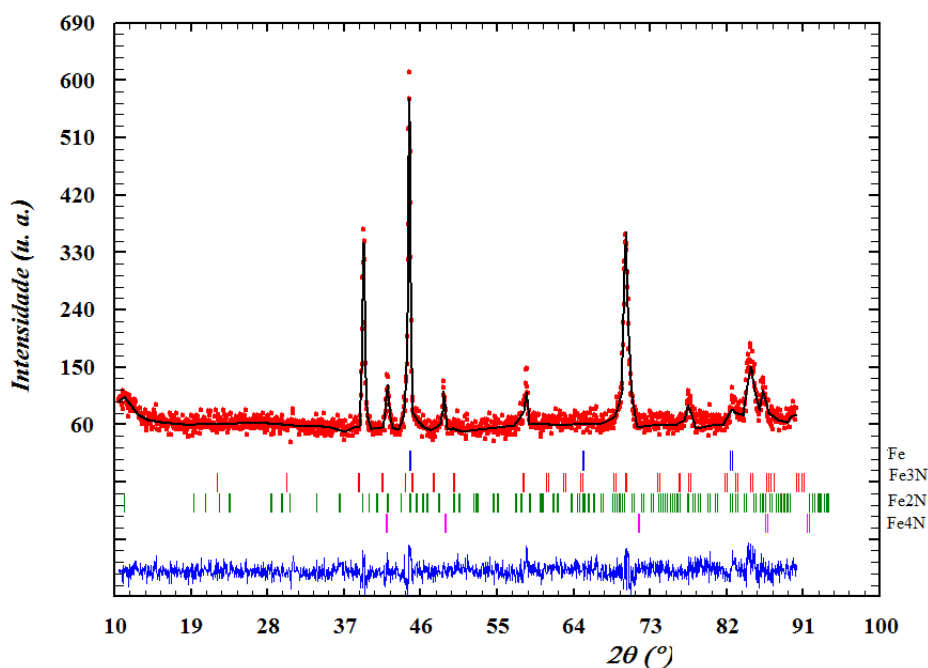


Figura 24 – Função de identificação das fases pelo método de Rietveld de amostra nitretada.

Tabela 13 – Porcentagem das fases obtidas pelo refinamento de Rietveld de amostra nitretada.

Fase	Teor (%)
Fe	12,74%
Fe ₃ N	10,97%
Fe ₂ N	71,63%
Fe ₄ N	4,66%

Foram plotados gráficos para visualizar mais facilmente a correlação entre os parâmetros medidos. Na Figura 25, observa-se que quanto mais elevado for o tempo de nitretação é possível obter uma espessura gradativamente maior de camada branca, dadas as mesmas condições de tratamento. As amostras N-03 e N-04 possuem valores menores que a N-02, mesmo com tempo de tratamento maior, pois suas temperaturas de nitretação são menores que as demais amostras.

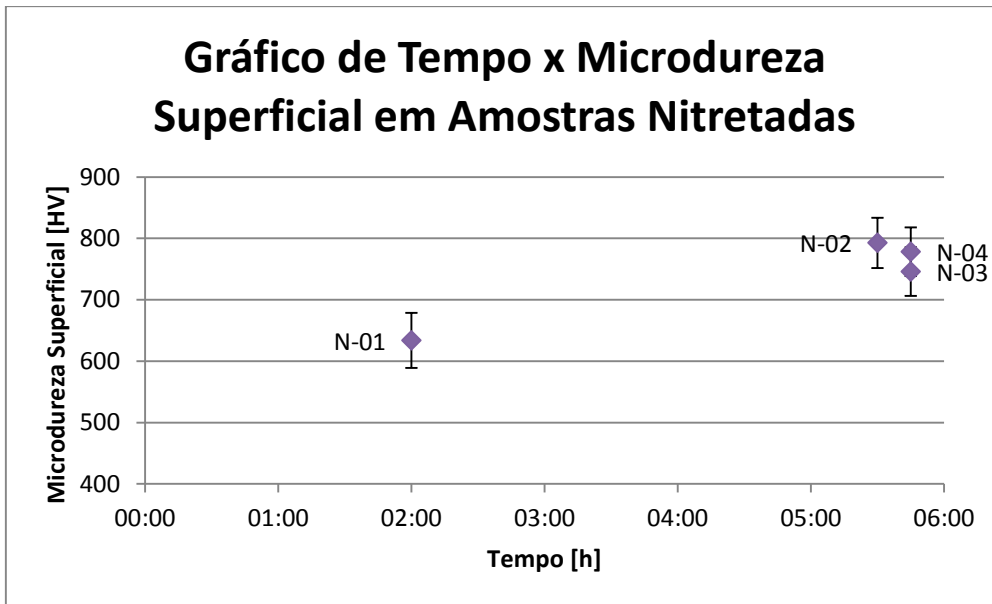


Figura 25 – Plotagem de gráfico de Tempo x Microdureza Superficial após tratamento de nitretação.

As amostras N-01 e N-02 possuem as mesmas pressões parciais de gases, porém diferem na duração do tratamento, a segunda possui maior espessura de camada branca, como pode ser visto na Figura 26 e na Tabela 12.

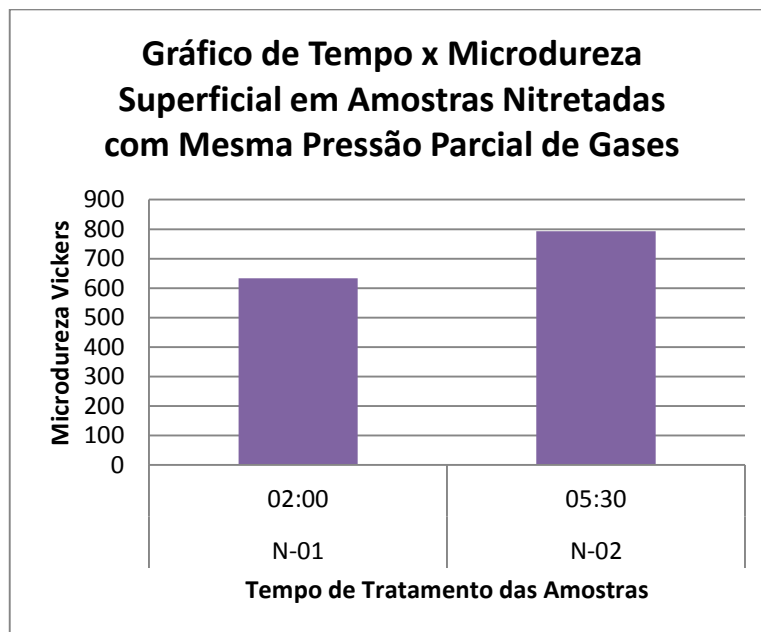


Figura 26 – Gráfico de Barras para as amostras N-01 e N-02 de Tempo x Microdureza Superficial após tratamento de nitretação.

Podemos concluir que, conforme a temperatura de tratamento é elevada, aumentará o coeficiente de difusão de nitrogênio no material e maior será a espessura de camada nitretada, resultando em valores mais altos de microdureza. Isso é mostrado na Figura 27, que relaciona temperatura x espessura de camada nitretada. A amostra

N-01 é a única que não possui aumento de espessura com a temperatura quando comparada às demais, devido ao seu tempo de tratamento, que foi de 2 h, enquanto as outras foram expostas à atmosfera nitretante por uma duração de 5:30 h ou 5:45 h.

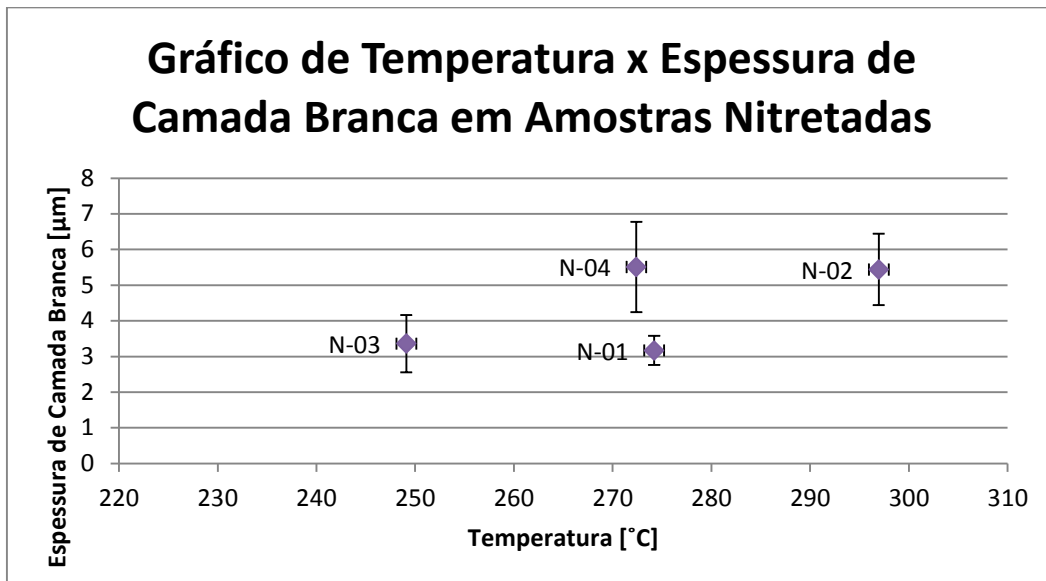


Figura 27 – Plotagem de gráfico de Temperatura x Espessura de camada nitretada.

Na Figura 28, o gráfico relaciona a temperatura de nitretação e a microdureza da Tabela 12. Foi constatado que o maior valor de microdureza obtido corresponde à maior temperatura, encontrada na amostra N-02 (296,05 °C - 792,70 HV). Quanto maior for a temperatura, há um aumento do número de colisões entre as partículas energéticas do plasma e a superfície do material. Com isso, cresce a taxa de difusão do nitrogênio no aço, resultando em uma camada de maior espessura e dureza. A amostra N-01 não segue o padrão, visto que sua espessura de camada formada é menor que as demais, devido ao menor tempo de tratamento desta amostra.

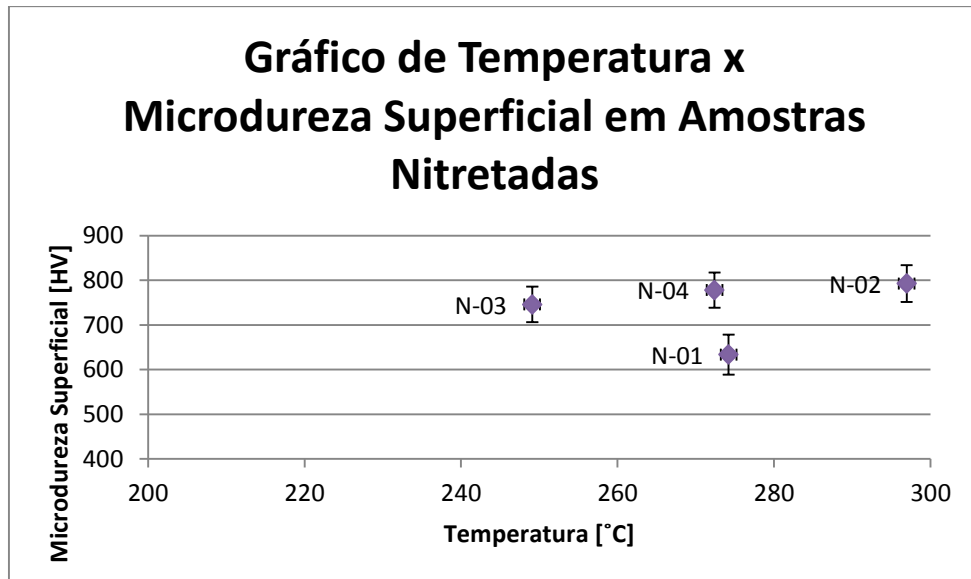


Figura 28 – Plotagem de gráfico de Temperatura x Microdureza Superficial após tratamento de nitretação.

A Figura 29 apresenta os valores de microdureza transversal da amostra N-02 e, observa-se que a dureza decresce ao longo do perfil da peça, de acordo com o esperado. A quantidade de átomos de nitrogênio em solução sólida, grande responsável pelo aumento dessa propriedade, reduz continuamente ao longo da zona de difusão em direção ao metal base.

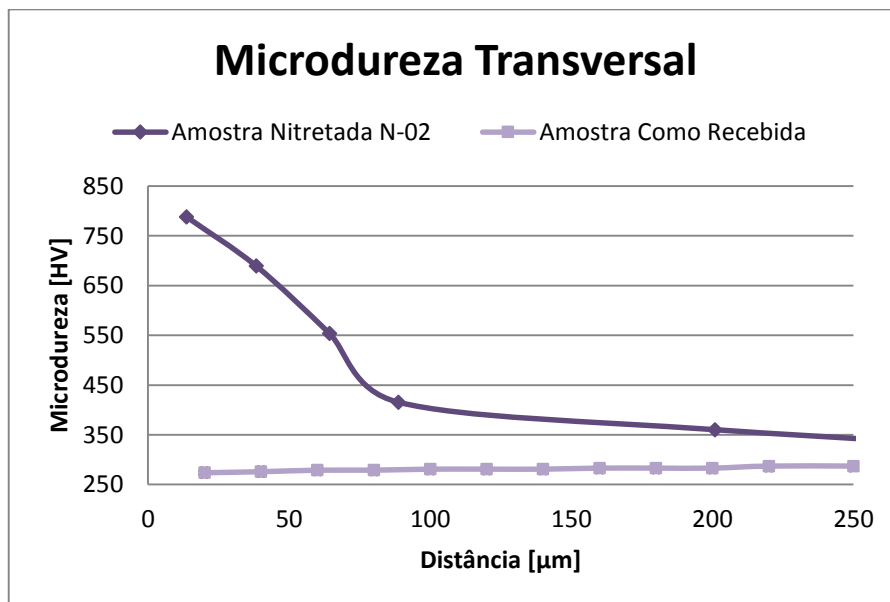


Figura 29 – Plotagem de gráfico de microdureza transversal para a amostra nitretada N-02 em comparação com a amostra de aço como recebido.

Na Figura 30, foram plotados todos os gráficos de microdurezas transversais das amostras submetidas apenas ao tratamento de nitretação. Pode-se verificar que a peça que possui dureza mais elevada ao longo de seu perfil é a N-02, com maior dureza

superficial, seguido da N-04, conforme esperado. Ambas possuem as camadas brancas mais espessas. Os menores valores de dureza transversal correspondem à peça N-01, fato coerente à sua menor dureza superficial e espessura de camada branca, devido ao tempo de tratamento reduzido.

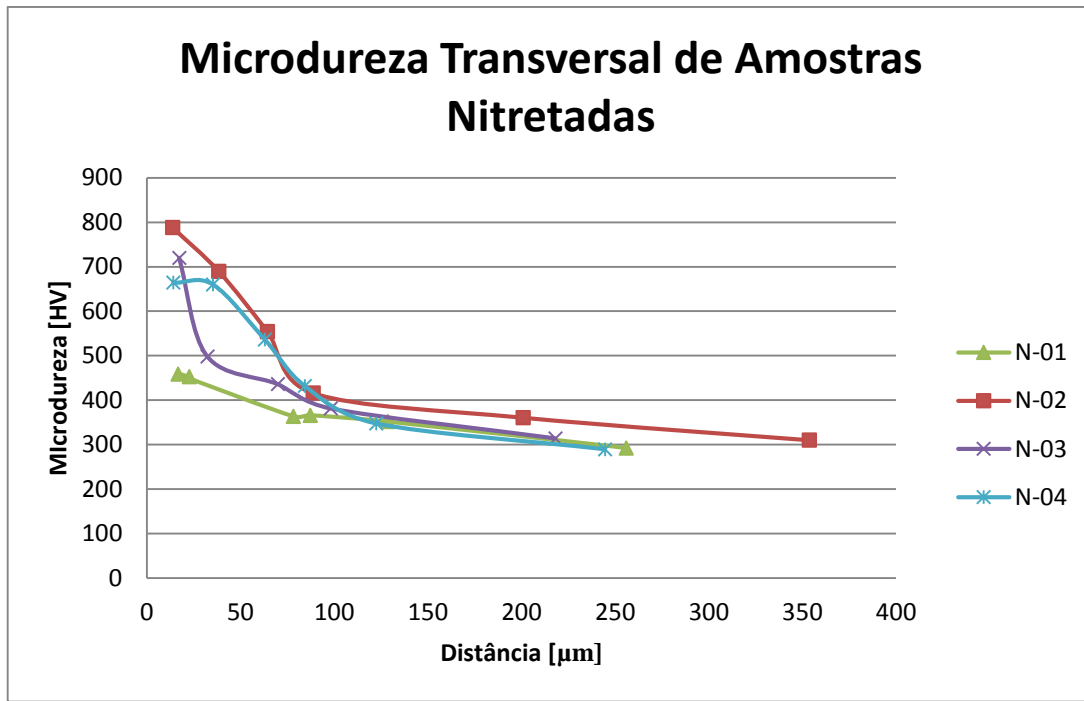


Figura 30 – Plotagem de gráfico das microdurezas transversais de todas as amostras apenas nitretadas.

A Figura 31 expressa um gráfico relacionando a espessura da camada branca e a microdureza superficial em amostras nitretadas. Conforme demonstrado, o aumento de espessura da camada nitretada resulta em maiores valores de dureza na superfície do material.

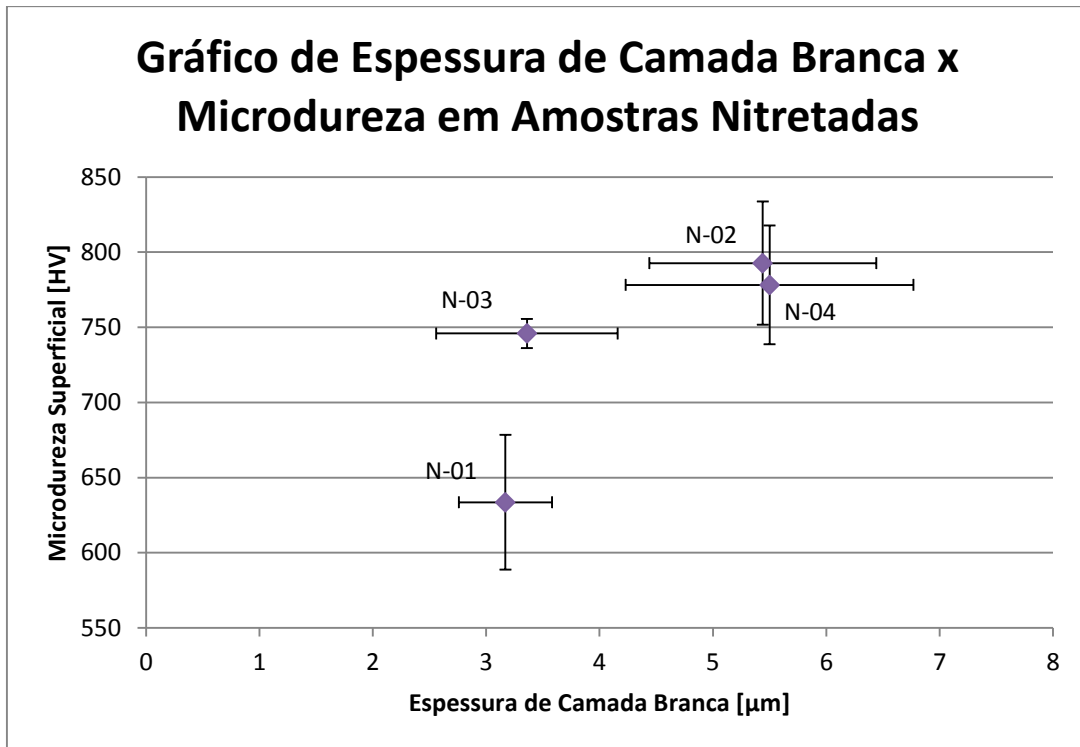


Figura 31 – Plotagem de gráfico de Espessura de camada branca x Microdureza Superficial em amostras nitretadas.

A Figura 32 é uma imagem de microscópio óptico com aumento de 500x e, a Figura 33 com aumento de 1000x. A camada nitretada contínua é facilmente identificada ao longo da superfície da amostra.

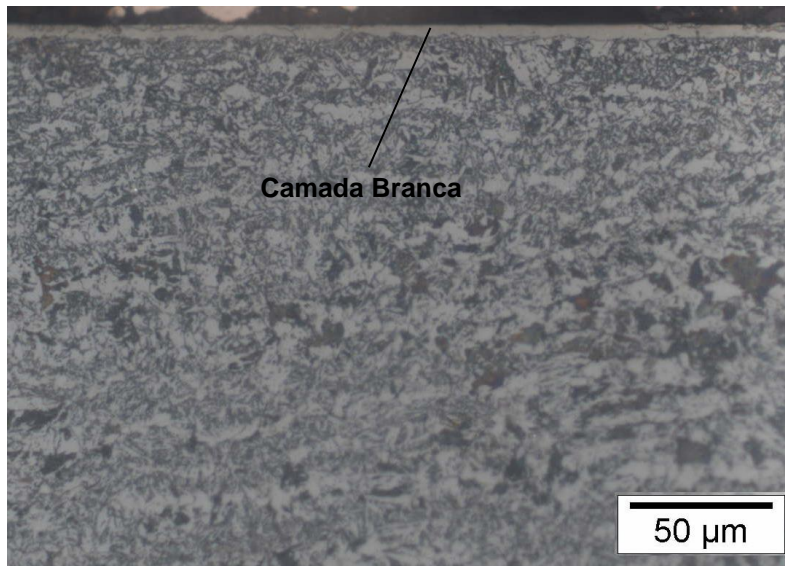


Figura 32 – Metalografia da amostra nitretada N-02 com aumento de 500x em microscópio óptico.

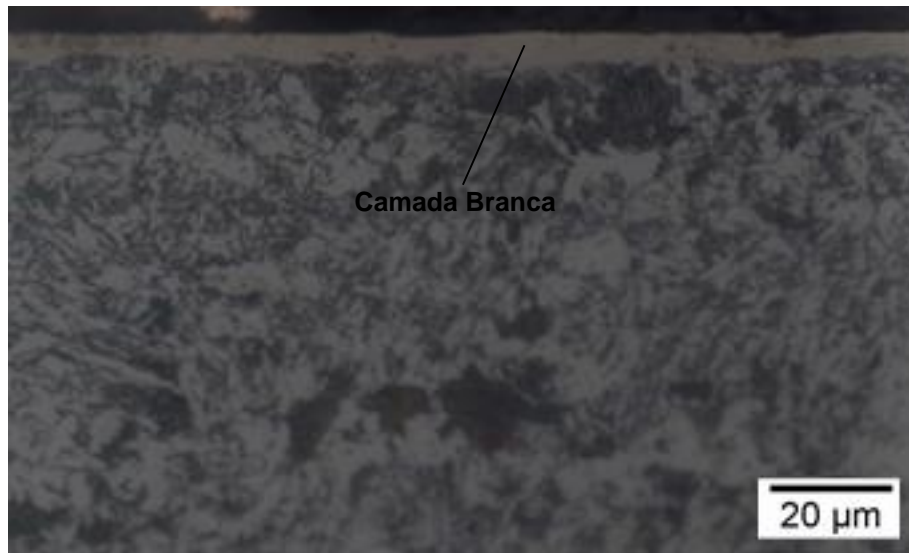


Figura 33 – Metalografia da amostra nitretada N-02 com aumento de 1000x em microscópio óptico.

A Figura 34 é uma compilação das metalografias de cada amostra submetida à nitretação, na qual é visível a diferença de espessura da camada branca. As amostras N-02 e N-04 possuem as maiores espessuras, conforme esperado, visto que apresentam temperatura e tempo de tratamento mais elevados. Todas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura e possuem o mesmo aumento (2000x) para efeito de comparação.

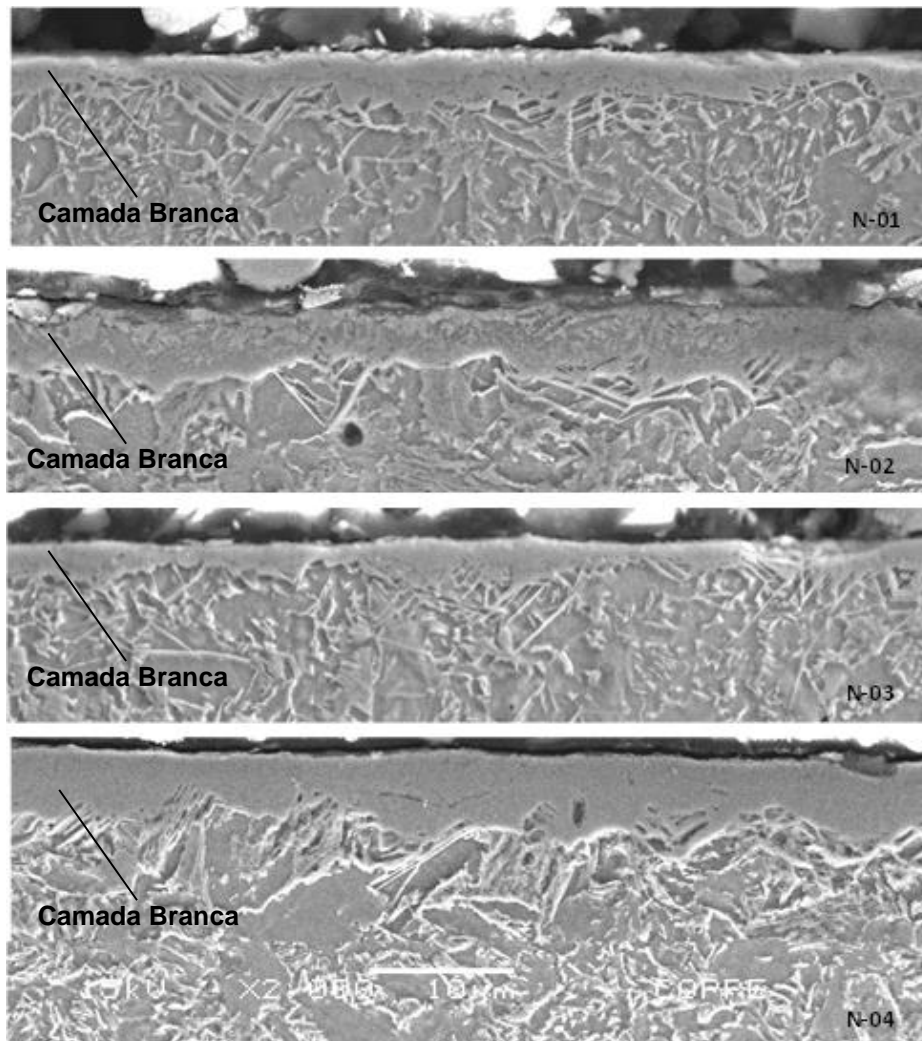


Figura 34 – Compilação de metalografias obtidas no MEV, com aumento 2000x, das amostras nitretadas N-01,02, 03 e 04.

A Figura 35 é o espectro de EDS da camada de branca e a Tabela 14 contém a porcentagem dos elementos encontrados. Vale notar que o EDS é uma técnica qualitativa, portanto os valores percentuais são comparativos, e não porcentagens reais. Constatamos a presença de: N, Fe, Mn, Cu e C. Átomos de Mn e Fe são provenientes do metal base. O Fe e o N integram a camada de compostos. O sinal do Cu possivelmente provém de contaminação de baquelite condutora utilizada para embutir da amostra, já que a mesma possui partículas de cobre para torna-la condutora elétrica.

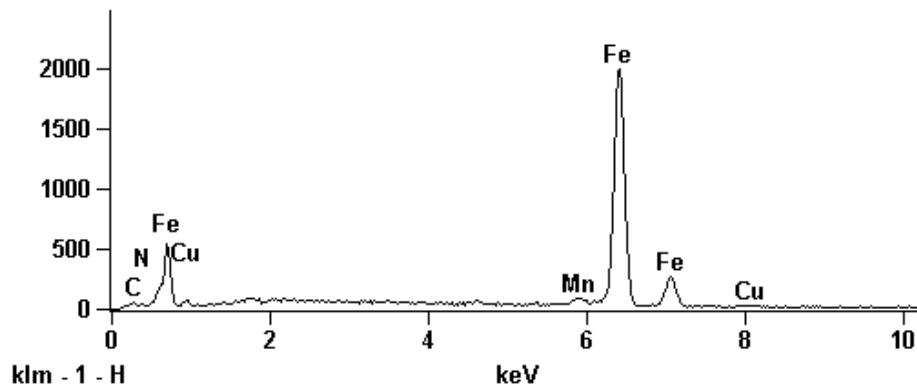


Figura 35 – Espectro de EDS da camada nitretada.

Tabela 14 – Porcentagem em peso e em átomos, obtida por EDS, dos elementos encontrados na camada nitretada.

	C	N	Mn	Cu	Fe
Peso %	9,45	4,09	2,10	2,12	82,24
Átomos %	30,00	11,12	1.46	56.15	1.27

5.4. Pós-Oxidação

A duração da técnica de pós-oxidação desenvolvida é de 3 h, a uma temperatura média de 285 ± 20 °C. Este valor encontra-se abaixo do obtido por Esfahani *et. al.* (2008), que foi de 450°C em seu tratamento com duração de 1 h. Portanto, o tempo de tratamento determinado deve compensar a temperatura inferior à literatura, visto que essa variável também interfere diretamente nos resultados. A temperatura não pode alcançar valores mais elevados devido à limitação de potência do equipamento, já que o aquecimento é feito exclusivamente pela interação dos íons do plasma com a superfície do catodo.

Os parâmetros do tratamento feito em cinco amostras (NP-01 a NP-05) constam na Tabela 15, assim como os resultados de espessuras das camadas e microdureza superficial.

Tabela 15 - Condições de pós-oxidação e resultados das amostras com tratamento de nitretação e pós-oxidação.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressão Parcial (Pa)	Microdureza Superficial (HV)	Espessura de Camada Branca (µm)	Espessura de Camada Pós-Oxidada (µm)
NP-01	180,4	02:00	890H2 + 110O2	794,3 ± 34,3	5,16 ± 0,75	Não observada
NP-03	259,2	02:00	430H2 + 430O2	798,0 ± 61,1	4,07 ± 0,96	0,58 ± 0,11
NP-04	280,2	03:00	430H2 + 430O2	717,8 ± 10,3	5,06 ± 1,22	0,63 ± 0,10
NP-02	294,6	02:00	430H2 + 430O2	668,7 ± 54,5	4,83 ± 1,12	0,92 ± 0,16
NP-05	304,5	03:00	430H2 + 430O2	773,7 ± 93,2	10,95 ± 1,39	1,83 ± 0,31

A amostra NP-01 não apresentou um tratamento eficiente e não houve formação de camada de óxidos significativa. Portanto, não foi possível visualizá-la em microscopia óptica, mas seu DRX, na Figura 36, indica a existência de traços de óxido de ferro. Por ser inviável sua observação em microscopia, essa camada deve possuir uma espessura ínfima, que pode ter se perdido durante o corte e preparação da amostra, ou mesmo possuir pontos de óxidos dispersos em sua superfície. No difratograma, a predominância é do nitreto ϵ - Fe₃N compondo a camada branca.

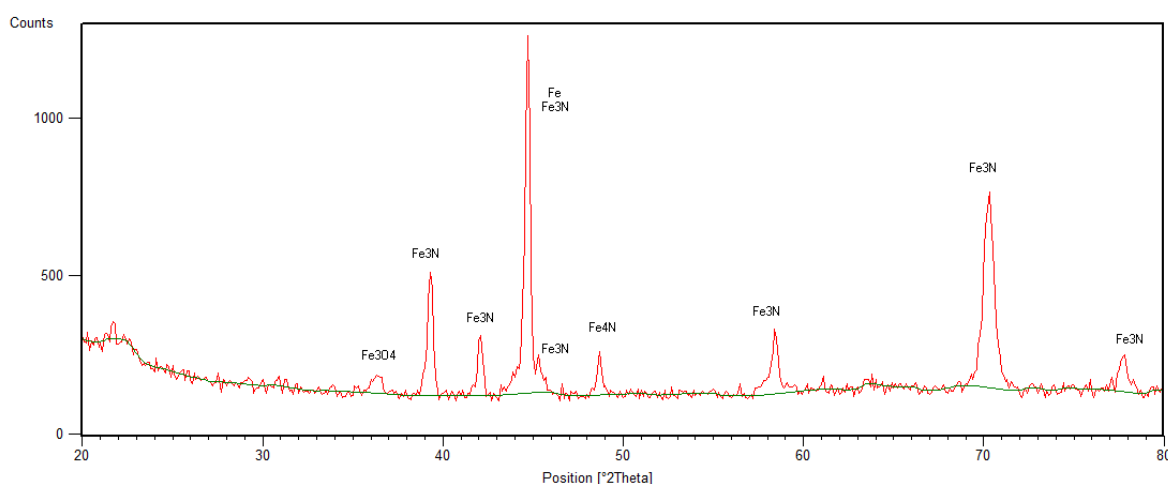


Figura 36 – Difratograma de Raios X na amostra que apresentou pior resultado após tratamento de nitretação e pós-oxidação e não foi possível observar camada pós-oxidada (NP-01).

Como demonstrado na Figura 37, a amostra que apresentou o melhor resultado de espessura de camada, tem em seu DRX os picos característicos dos nitretos e óxidos esperados. Os nitretos existentes são: ϵ - Fe₃N e γ' - Fe₄N. A fase de óxido detectada nessa análise foi a magnetita (Fe₃O₄), conforme desejado, conferindo ao aço potencialmente mais resistência à corrosão devido à sua estrutura mais densa e compacta.

Com o incremento no intervalo de tempo de pós-oxidação, a quantidade de óxidos aumenta e, como abordado por Alsaran *et. al.* (2004), um acúmulo de átomos livres de nitrogênio, decorrentes da decomposição dos nitretos, pode se recombinar com o nitreto ϵ e produzir γ' . Isso é provável, pois a camada de óxido constitui uma barreira que pode impedir o átomo de nitrogênio ser liberado e carregado para fora do reator pelo fluxo constante de saída de gases. A temperatura elevada também estimula a difusão do nitrogênio atômico para o interior do material, onde sua concentração é menor que na superfície.

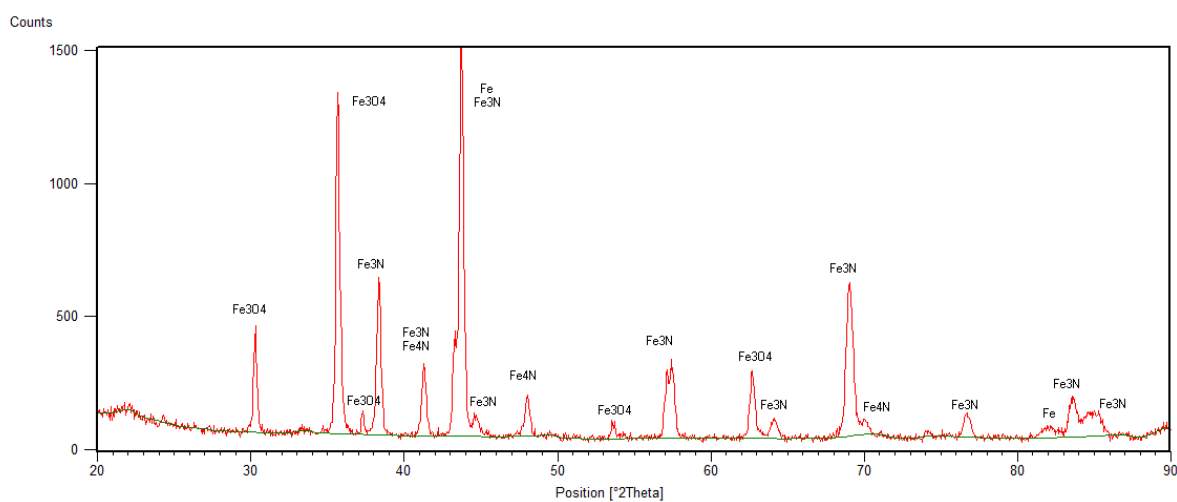


Figura 37 – Difratoograma de Raios X a amostra que apresentou melhor resultado após tratamento de nitretação e pós-oxidação (NP-05).

O refinamento pelo método de Rietveld permite quantificar as fases presentes no material pós-oxidado, onde o teor das fases foi identificado no difratograma da Figura 38, descrito pela função perfil *Lorentziana Modificada II*, e listados na Tabela 16. Os R-fatores, indicadores da qualidade do refinamento, são: $R_p=8,05$; $R_{wp}=10,4$; $R_e=9,76$ e $\chi^2 = 2,53$. Conforme desejado, dentre os óxidos que poderiam se formar, há predominância da fase de Fe₃O₄.

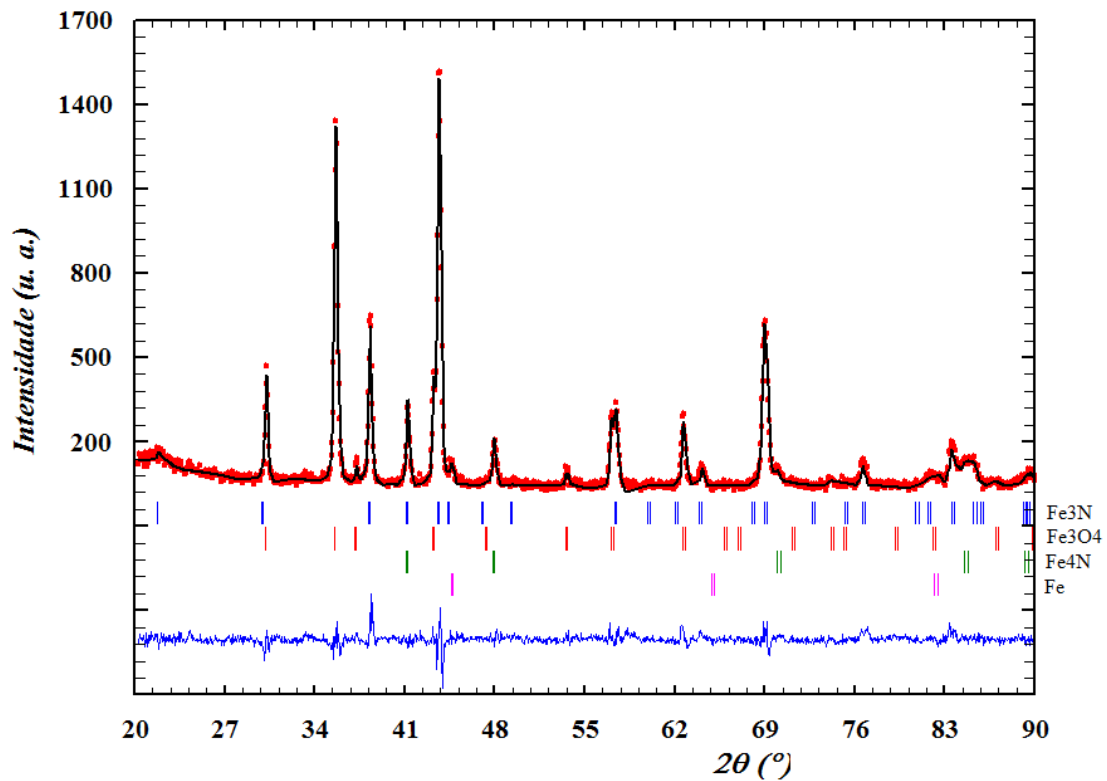


Figura 38 – Difratoograma de identificação das fases pelo método de Rietveld de amostra pós-oxidada.

Tabela 16 – Porcentagem das fases obtidas pelo refinamento de Rietveld de amostra nitretada.

Fase	Teor (%)
Fe₃N	42,34%
Fe₃O₄	47,27%
Fe₄N	8,17%
Fe	2,22%

Foram plotados os gráficos da Figura 39 à Figura 48 para visualizar mais facilmente a correlação entre os parâmetros medidos, como tempo ou temperatura de pós-oxidação e as características resultantes, como espessura de camada e microdureza. Quanto maior o tempo de tratamento ou a temperatura, dadas as mesmas condições de operação, menor será microdureza obtida para um material nitretado e pós-oxidado. Isso é reflexo da espessura da camada pós-oxidada que cresce em detrimento da camada de nitretada. Sendo assim, materiais com camada de óxidos mais espessa, tende a apresentar menor valor de dureza superficial. A amostra NP-01 possui dureza superficial elevada, pois não apresenta camada de óxidos.

No gráfico plotado na Figura 39, comparando as amostras NP-03 e NP-04 ou NP-5, visto que foram submetidas ao tratamento com a mesma proporção de gases, observamos que as últimas amostras possuem a dureza superficial menor e a espessura de camada de óxidos maior, decorrente de um incremento no tempo de pós-oxidação. A amostra NP-02 não pode ser comparada com as demais nesse gráfico devido à influência do aumento da temperatura preponderante ao tempo, que gerou uma camada de óxidos mais espessa do que as amostras NP-03 e 04.

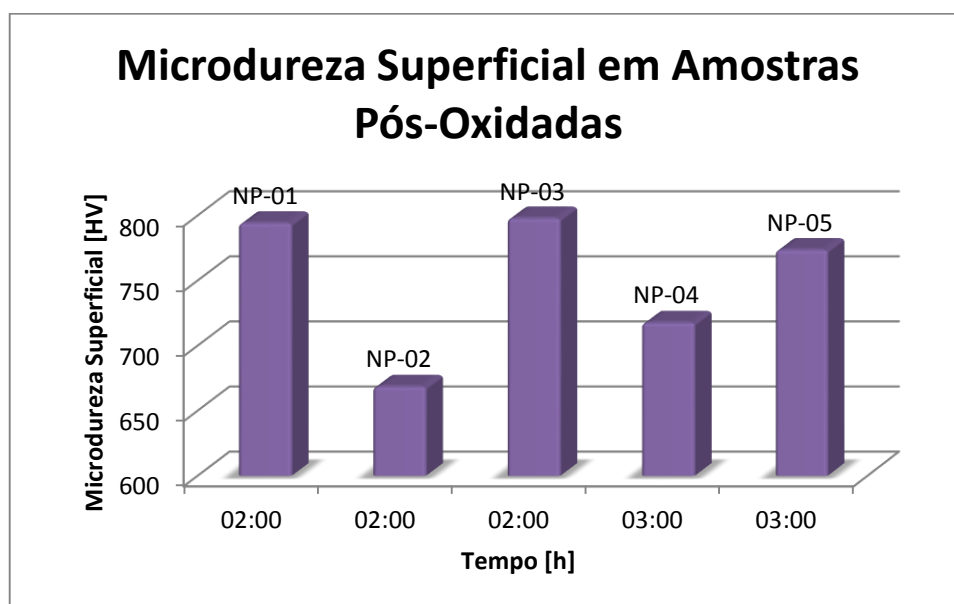


Figura 39 – Plotagem de gráfico de colunas do tempo de pós-oxidação das amostras e a correspondente microdureza superficial.

Na Tabela 17, das amostras com tempo de tratamento de 2h (NP-01, 02 e 03), observamos que ao elevar a temperatura, a camada de óxido obtida apresenta-se com espessura e valores reduzidos de dureza superficial, bem como a dureza máxima do seu perfil de dureza. A NP-01 não possui camada de óxido devido à ineficiência do tratamento na condição de operação feita.

Tabela 17 - Resultados das amostras para tempo de pós-oxidação de 2h.

Amostra	Temperatura de Pós-Oxidação (°C)	Microdureza Superficial (HV)	Espessura de Camada Pós-Oxidada (µm)
NP-04	280,2	717,8 ± 10,3	Não observada
NP-03	259,2	798,0 ± 61,1	0,58 ± 0,11
NP-02	294,6	668,7 ± 54,5	0,92 ± 0,16

Dentre as amostras com 3h de pós-oxidação (NP-04 e 05) da Tabela 18, não é possível compará-las quanto à temperatura e a dureza superficial, mas observamos que, com o aumento da temperatura, encontramos uma espessura de camada de óxido maior na NP-05. Se contraposto com a dureza, vemos que essa peça apresenta um valor mais alto que a NP-04, possuindo camada de óxido mais espessa. Seu elevado valor de microdureza é decorrente da espessura de camada branca, muito superior às demais amostras.

Tabela 18 - Resultados das amostras para tempo de pós-oxidação de 3h.

Amostra	Temperatura de Pós-Oxidação (°C)	Microdureza Superficial (HV)	Espessura de Camada Pós-Oxidada (µm)
NP-04	180,4	668,7 ± 54,5	0,92 ± 0,16
NP-05	304,5	773,7 ± 93,2	1,83 ± 0,31

A Figura 40 mostra a dependência da temperatura no tratamento. A linha de tendência evidencia que, quanto maior a temperatura na etapa de pós-oxidação, menor a microdureza superficial devido à maior espessura de camada de óxidos.

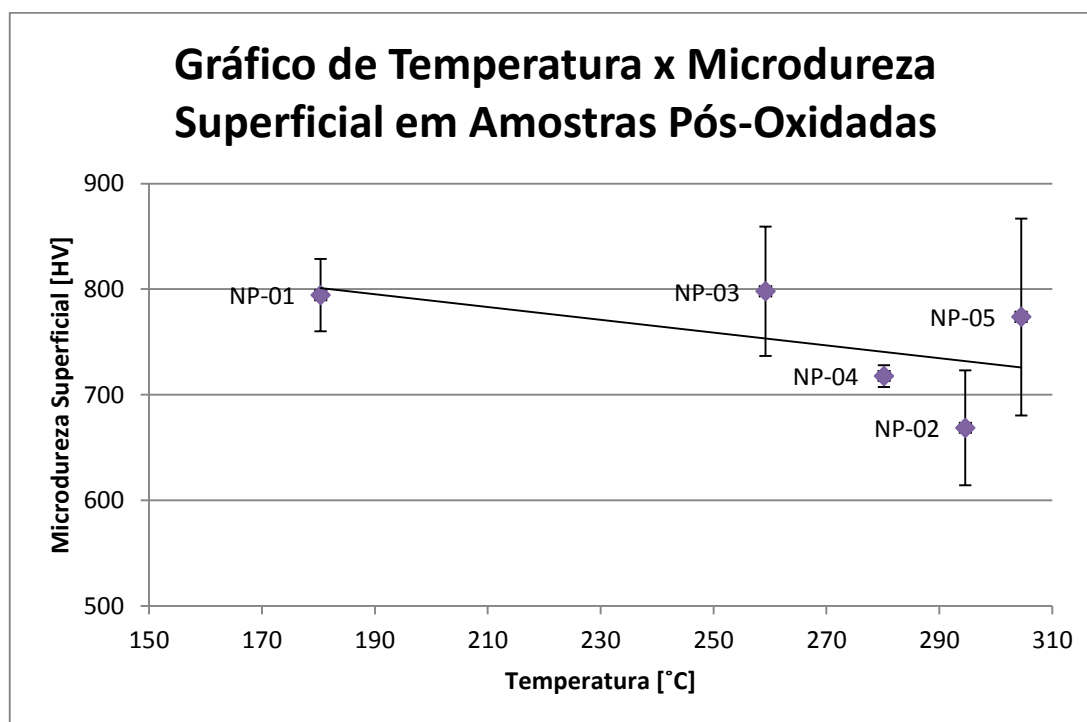


Figura 40 – Plotagem de gráfico de temperatura de pós-oxidação das amostras e a correspondente microdureza superficial.

Um gráfico relacionando a espessura de camada de óxido e a temperatura foi plotado na Figura 41 e demonstra que o aumento da temperatura é importante na obtenção de camadas mais espessas. A amostra NP-03 possui espessura de camada

de óxidos menor que a NP-02 para o intervalo de tempo de pós-oxidação de 2 h e proporções 1/1 de gases O_2/H_2 , o que condiz com sua temperatura inferior durante o tratamento. A mesma análise é válida para o intervalo de tempo de 3 h de tratamento, que é o caso das amostras NP-04 e NP-05. A segunda amostra apresentou temperatura mais elevada, portanto possui maior espessura de camada de óxidos.

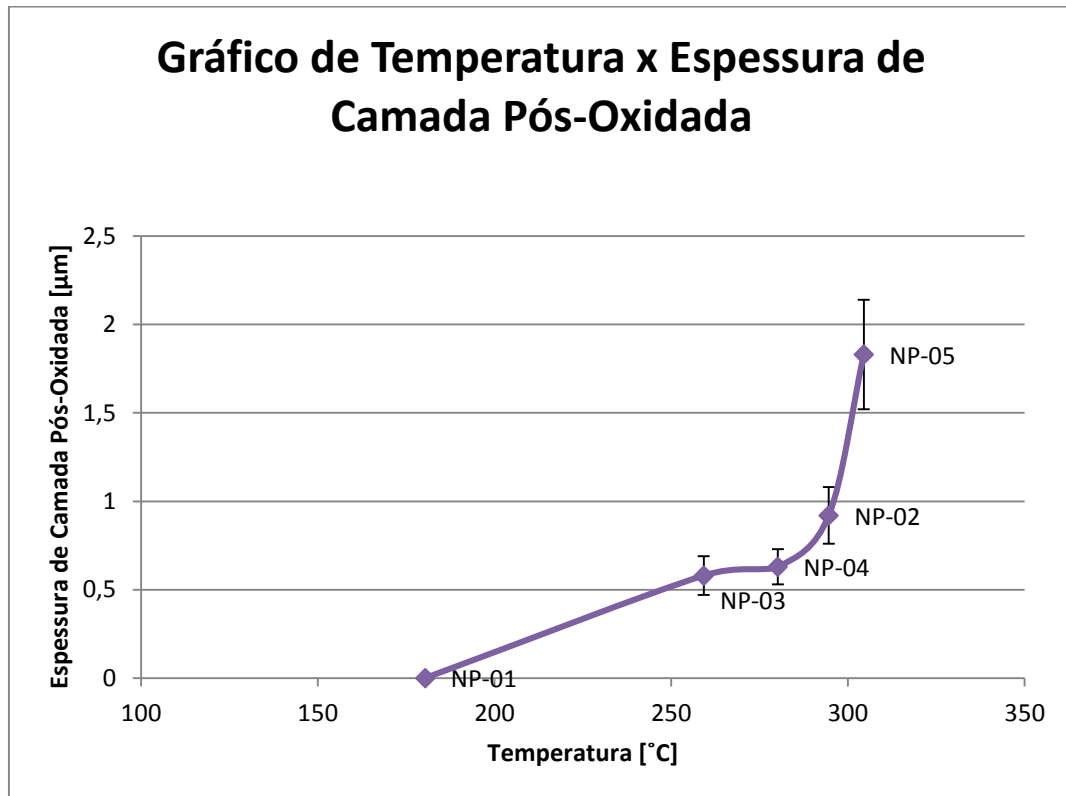


Figura 41 – Plotagem de gráfico de Temperatura x Espessura de camada pós-oxidada.

A Figura 42 constitui um gráfico de colunas que correlaciona as espessuras de camadas nitretadas e de óxidos em amostras pós-oxidadas e assinala as temperaturas das etapas de nitretação e pós-oxidação. Se a temperatura fosse um parâmetro constante em cada etapa do tratamento, se esperaria uma espessura única de camada branca. Sendo assim, ao aumentar a espessura das camadas de óxidos pela elevação do tempo ou da temperatura de pós-oxidação, poderia ser observada uma redução gradativa da camada branca à medida que aumentasse a formação de óxidos. Não foi possível verificar tal fato, visto que a temperatura é consequência das condições do plasma, que pode sofrer variações apenas por não ter como controlar o fluxo de gases individualmente no equipamento existente. Há a necessidade de inserir fluxímetros nas linhas de cada gás utilizado para efetuar um melhor controle dos parâmetros durante o tratamento.

Espessura das Camadas Formadas em Amostras Pós-Oxidadas

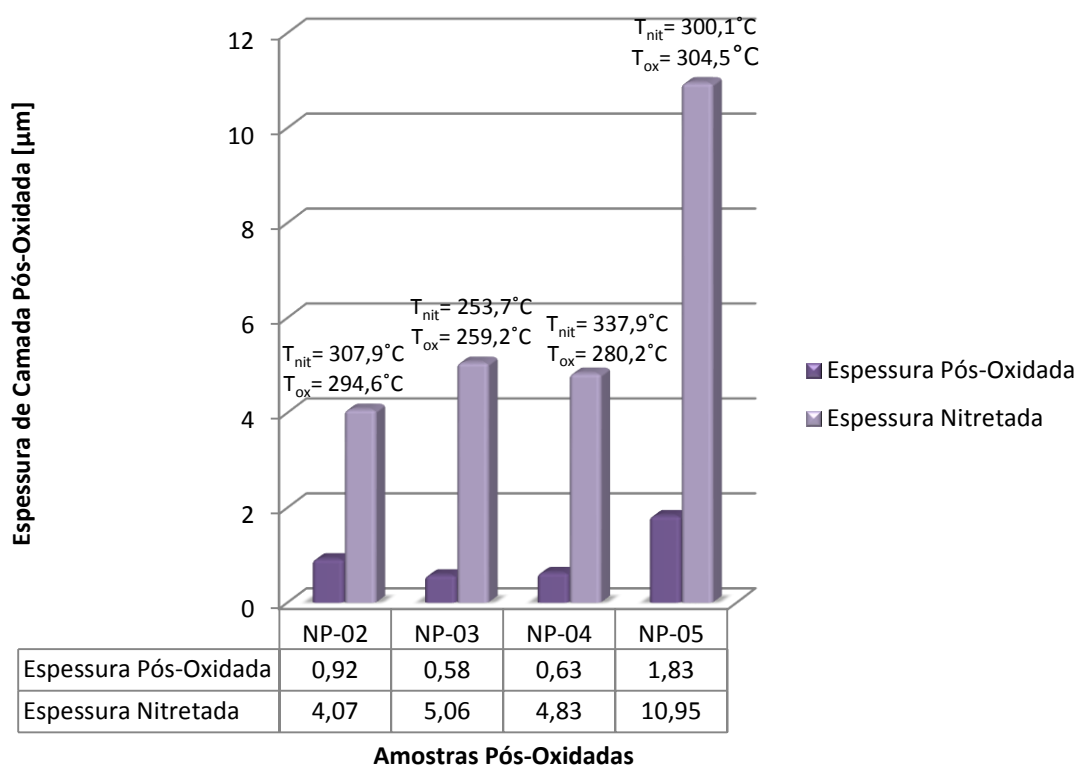


Figura 42 – Plotagem de gráfico de colunas relacionando as espessuras de camadas em amostras pós-oxidadas.

A Figura 43 relaciona a espessura da camada de óxidos e a microdureza superficial em amostras pós-oxidadas. Conforme demonstrado graficamente, o aumento da espessura de camada pós-oxidada resulta em valores de dureza cada vez menores na superfície do material, com exceção da amostra NP-05, pois apresenta uma camada de nitretos com espessura significativamente maior em comparação com as demais amostras. A espessura da camada de nitretos da amostra NP-05 é aproximadamente o dobro das outras amostras analisadas.

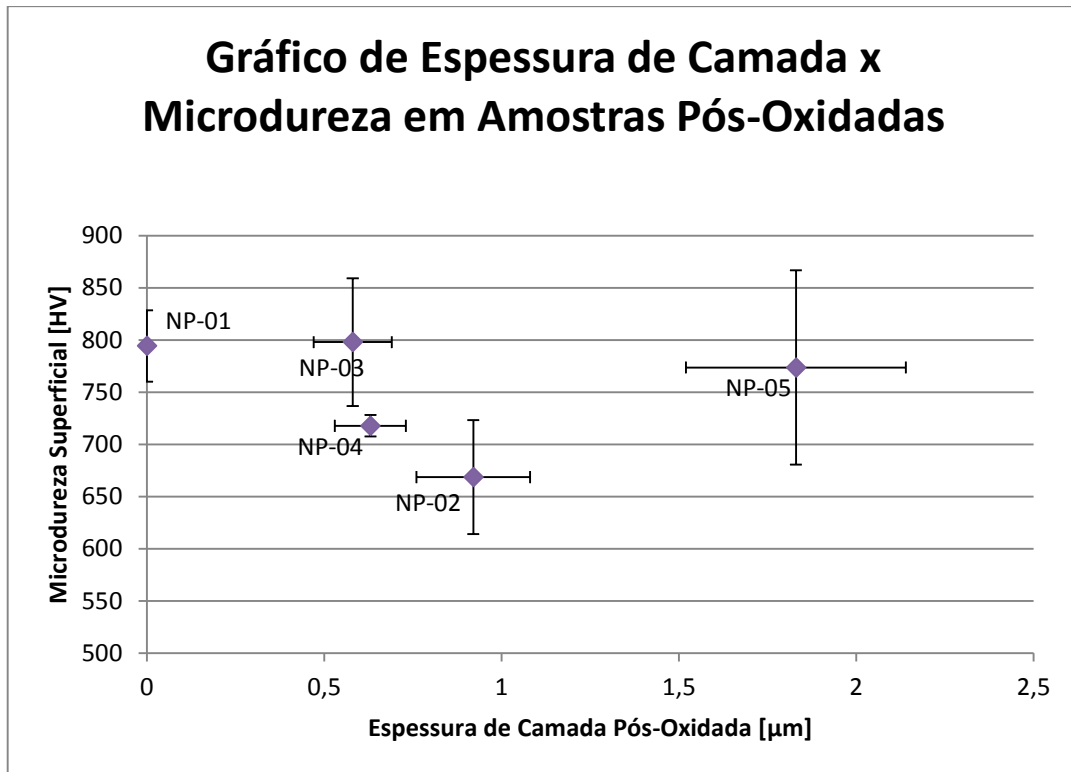


Figura 43 – Plotagem de gráfico de Espessura de camada de óxidos x Microdureza Superficial em amostras pós-oxidadas.

A Figura 44 apresenta os valores de microdureza transversal da amostra NP-05, comparado com a dureza encontrada no aço como recebido e na amostra N-02. Observa-se que sua dureza decresce ao longo do perfil e há aumento dessa propriedade em relação ao metal base e à amostra N-02, de acordo com o esperado.

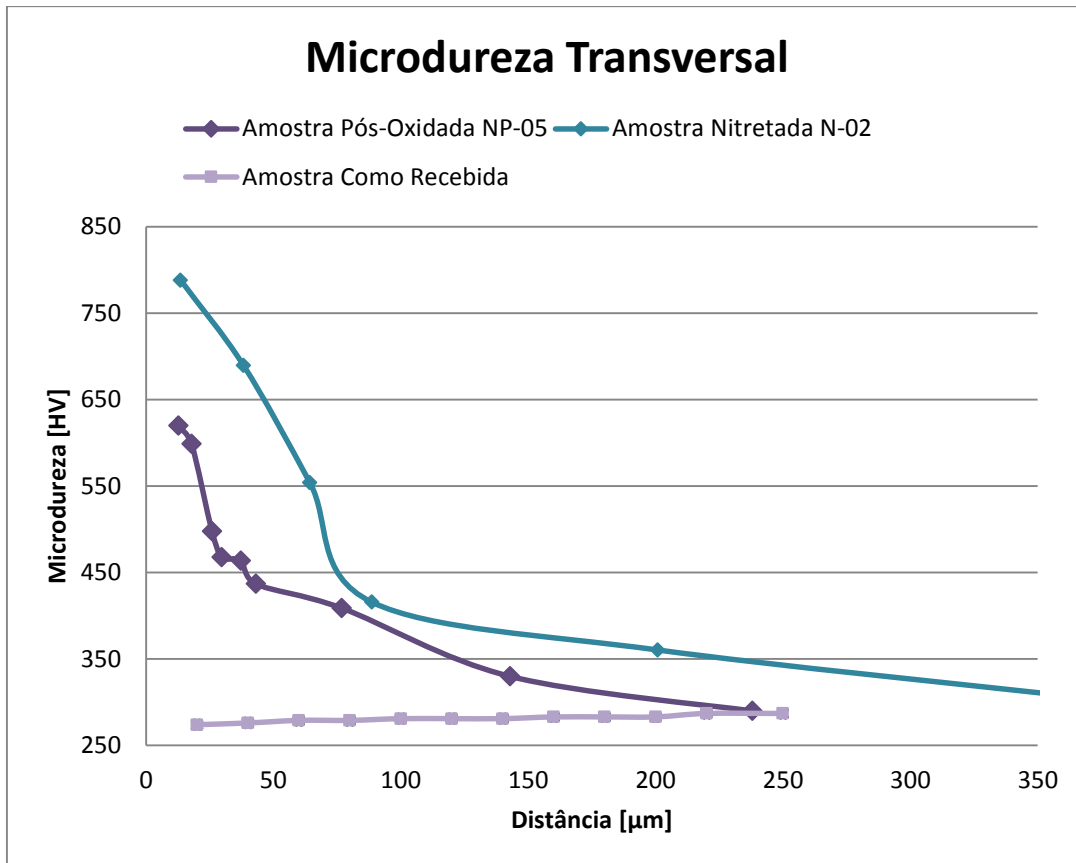


Figura 44 – Plotagem de gráfico de microdureza transversal para a amostra nitretada e pós-oxidada com maior espessura de camada branca e de óxidos (NP-05) em comparação com a amostra de aço como recebido.

A espessura da camada de óxido decresce na ordem das amostras identificadas na Figura 45. A Figura 46 contém todos os perfis de microdureza transversal para as amostras pós-oxidadas. A amostra NP-01, como não há camada pós-oxidada, possui um perfil com durezas mais elevadas. Conforme a espessura da camada de óxidos aumenta, a dureza máxima do perfil da amostra correspondente diminui. A Figura 47 apresenta as microdurezas transversais de todas as amostras tratadas. As amostras N-01, 02, 03 e 04 foram submetidas apenas à nitretação e a NP-01, 02, 03, 04 e 05 à pós-oxidação.



Figura 45 – Espessura decrescente da camada de óxido formada no tratamento, onde “e” representa a espessura de camada de cada amostra e o índice, a sua identificação.

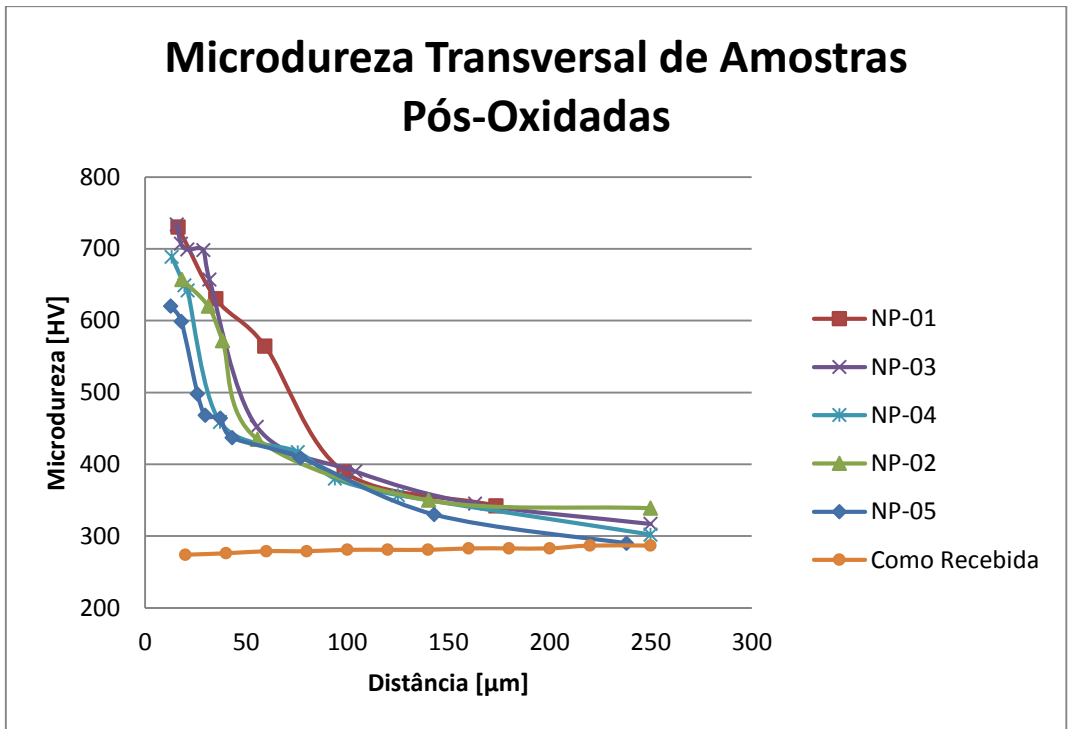


Figura 46 – Plotagem de gráfico das microdurezas transversais de todas as amostras pós-oxidadas.

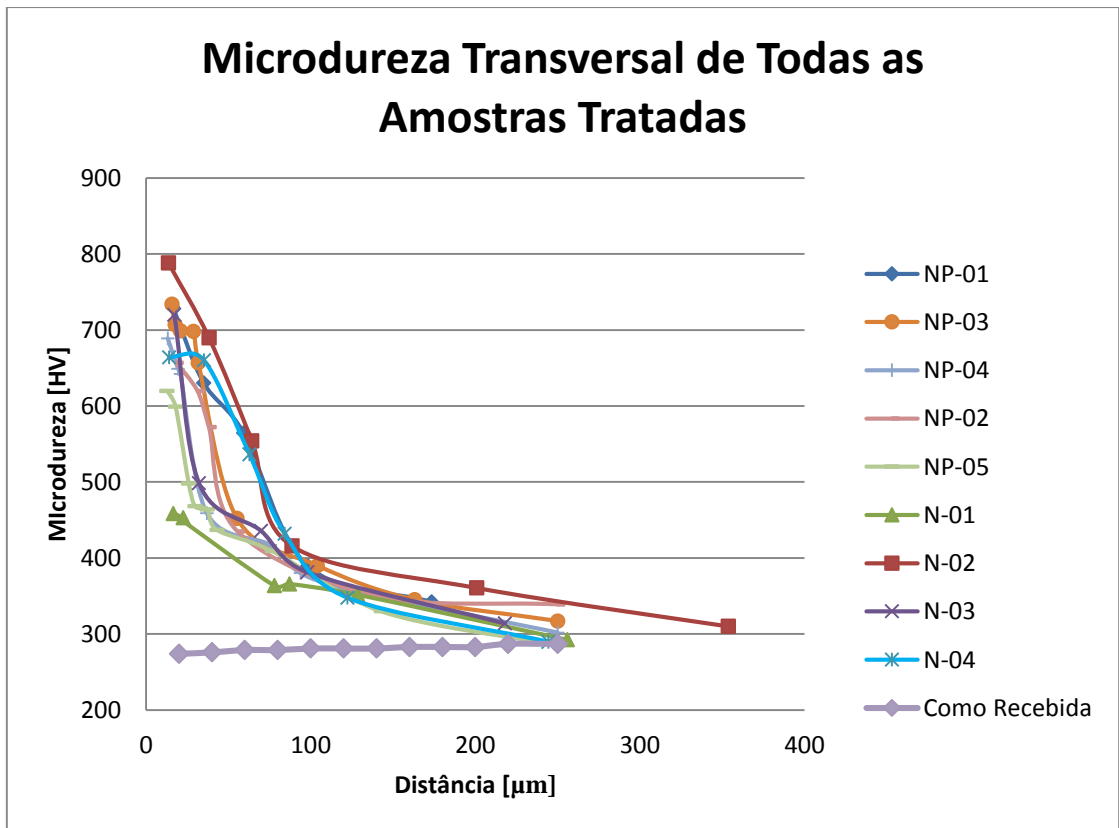


Figura 47 – Plotagem de gráfico das microdurezas transversais de todas as amostras tratadas.

No gráfico de colunas da Figura 48, verifica-se que as amostras nitretadas possuem valores de dureza maior que as pós-oxidadas. A menor dureza superficial é a N-01, que possui uma camada branca fina em comparação com as outras. A amostra pós-oxidada NP-03 é constituída por uma camada de óxido pouco espessa, o que interferiu na indentação que pode ter alcançado sua camada de nitretos durante o ensaio e fornecido valores mais altos de dureza. Essa interferência vem do fato que a penetração do indentador, mesmo quando rasa o bastante para não ultrapassar a camada pós-oxidada, mede a resistência à deformação do material abaixo, onde se encontra a camada de nitretos. A amostra NP-05 encontra-se também com valor elevado, por possuir uma camada nitretada consideravelmente espessa em comparação com todas as demais amostras.

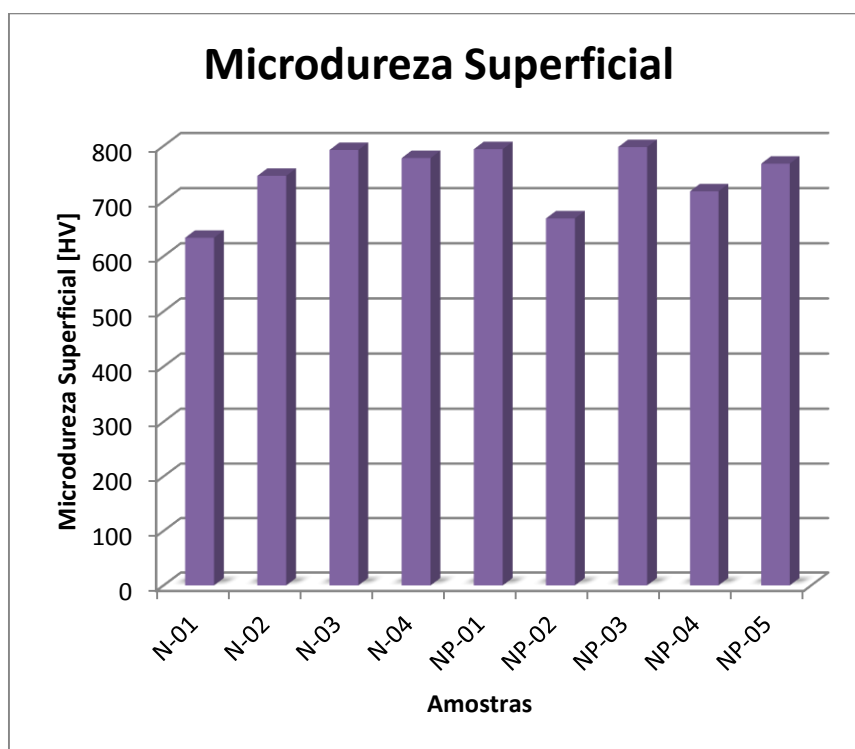


Figura 48 – Plotagem de gráfico das microdurezas superficiais de todas as amostras.

A predominância de magnetita indica que a composição de gases escolhida forneceu bons resultados. A atmosfera de H_2 e O_2 com pressões parciais na proporção de 1/1, confirmou o resultado obtido por Esfahani *et. al.* (2008), descrito como a melhor composição encontrada. Foi indicada uma faixa de tratamento de 350 °C a 500 °C, na qual utilizou uma temperatura de 450 °C em seu procedimento experimental com duração de uma hora. Na Tabela 19 foram listados os resultados encontrados nos artigos de referência. Como a temperatura de operação para pós-oxidação era inferior

à dos artigos, para compensar, essa etapa do procedimento teve um tempo total de 3 h, apresentando um ótimo resultado de espessura de camada.

Tabela 19 – Compilação das condições e resultados de pós-oxidação obtidos nos artigos de referência.

Artigo	Proporção O ₂ /H ₂	Temperatura (°C)	Espessura (µm)	Tempo (hh:mm)	Composição
ESFAHANI, 2008	1/1	450	1,4	01:00	Predominantemente Fe ₃ O ₄
	3/1	450	1,7	01:00	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
	1/0	450	1,9	01:00	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
BIROL, 2010	N/I ⁷	500	3,0	03:00	Predominantemente Fe ₃ O ₄
ALSARAN, 2004	N/I ⁷	500	0,3 a 0,35	00:15	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
	N/I ⁷	500	0,35 a 0,4	00:30	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
	N/I ⁷	500	0,5 a 0,7	01:00	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
HOPE, 1998	N/I ⁷	520	1,0 a 3,0	01:00	Predominantemente Fe ₃ O ₄
LI, 2010	N/I ⁷	350	0,2 a 0,4	02:00	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
	N/I ⁷	400	0,8 a 1,0	02:00	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
	N/I ⁷	450	1,2 a 1,5	02:00	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
	N/I ⁷	500	2,0 a 2,5	02:00	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
MAHBOUBI, 2005	1/2,5	500	1,2	01:00	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃
ABDALLA, 2006	1/9	600	N/I ⁷	00:30	Fe ₃ O ₄ e Fe ₂ O ₃

Como visualizado no diagrama de fases binário Fe-O da Figura 7, dada a proporção e mantendo a temperatura de tratamento na faixa de 300 °C a 500 °C, o composto obtido é a magnetita. Experimentalmente, a amostra NP-05 confirma essa informação, com temperatura de pós-oxidação de 304,5 °C.

As micrografias abaixo são da peça com melhor resultado até o momento (NP-05). Verificou-se que a espessura da camada branca foi de até 12 µm, com uma média de 10,95 ± 1,39 µm. A camada pós-oxidada teve espessuras que variaram entre 1,5 a 2,0 µm ao longo da amostra, com uma média de 1,83 ± 0,31 µm, onde foi evidenciada a presença de magnetita (Fe₃O₄) pelo DRX. As Figuras 49, 50 e 51 são metalografias por microscopia óptica, em que foi utilizado o software “analysis” para medição simultânea das espessuras das camadas.

⁷ N/I = Não Informado. Valores não informados nos experimentos relatados no artigo a que está relacionado

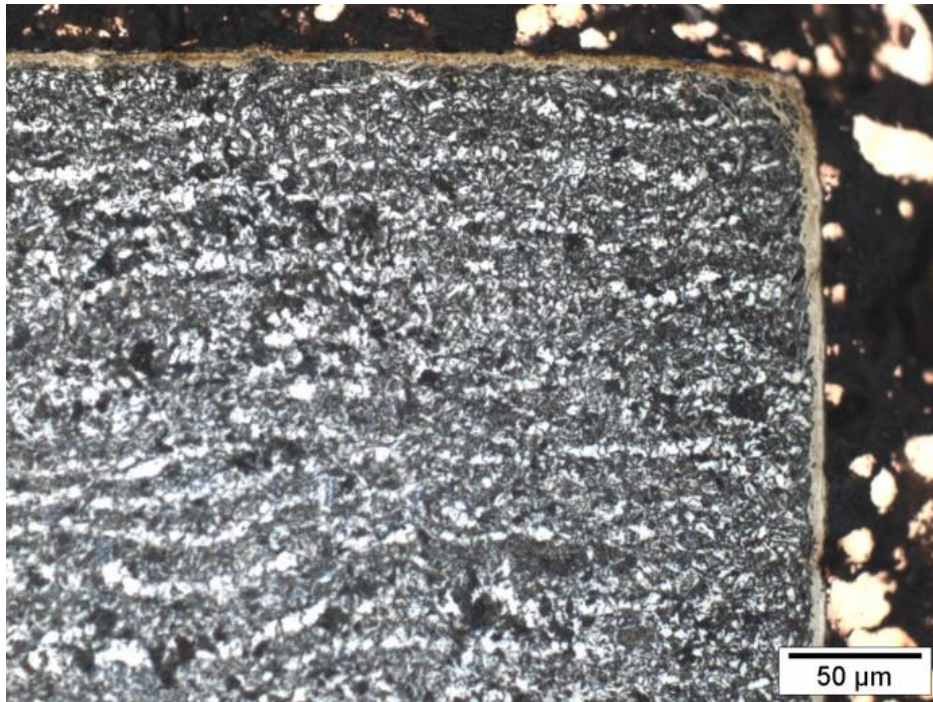


Figura 49 – Metalografia da amostra nitretada e pós-oxidada com aumento de 500x em microscópio óptico.

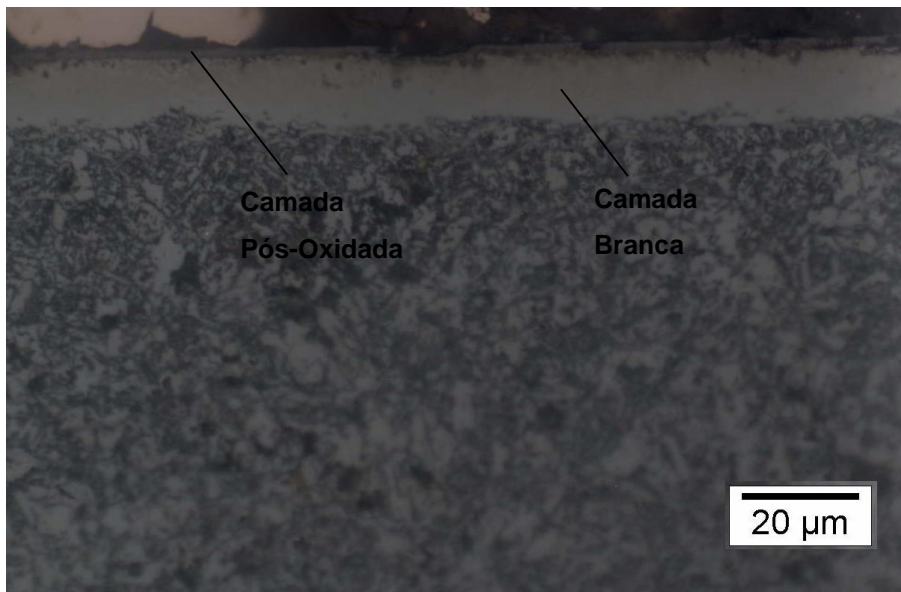


Figura 50 – Metalografia da amostra nitretada e pós-oxidada com aumento de 1000x em microscópio óptico.

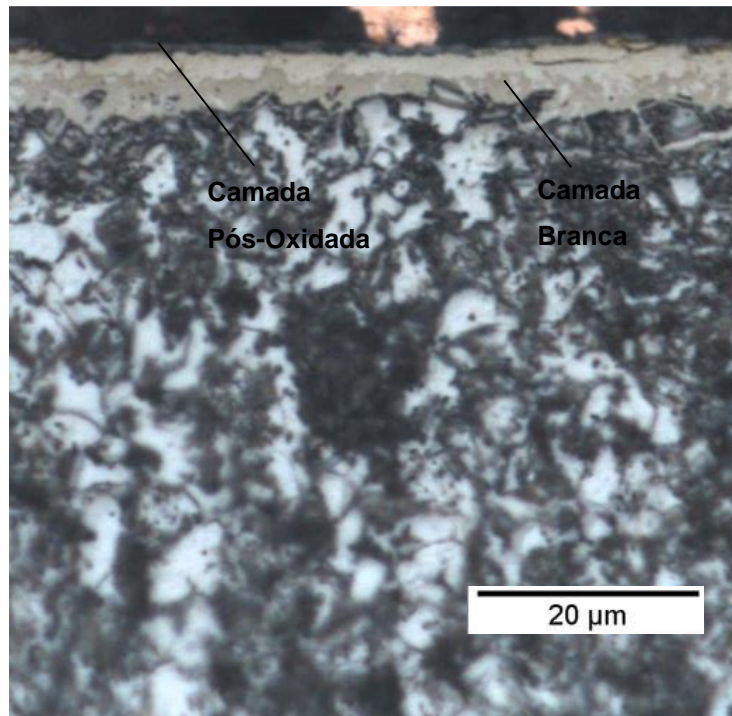


Figura 51 – Metalografia da amostra nitretada e pós-oxidada com aumento de 2000x em microscópio óptico.

As imagens de MEV com aumento de 2000x correspondem à Figura 52, com uma compilação das metalografias das amostras NP-01, NP-02, NP-04 e NP-05. É nítida a diferença de espessura das camadas de tratamento da amostra NP-05 para as demais. Na microscopia eletrônica de varredura, de acordo com a Figura 53 e a Figura 54, foi aferida a espessura da camada branca e da pós-oxidada da amostra NP-05.

A Figura 55 apresenta a análise de EDS da camada pós-oxidada, indicando os elementos presentes na região selecionada. Na Tabela 20 está listada a porcentagem em peso e em átomos, obtida por EDS, dos elementos encontrados na camada pós-oxidada. Átomos de carbono e silício estão presentes como impurezas decorrentes da etapa de preparação de amostras em lixadeira e politriz.

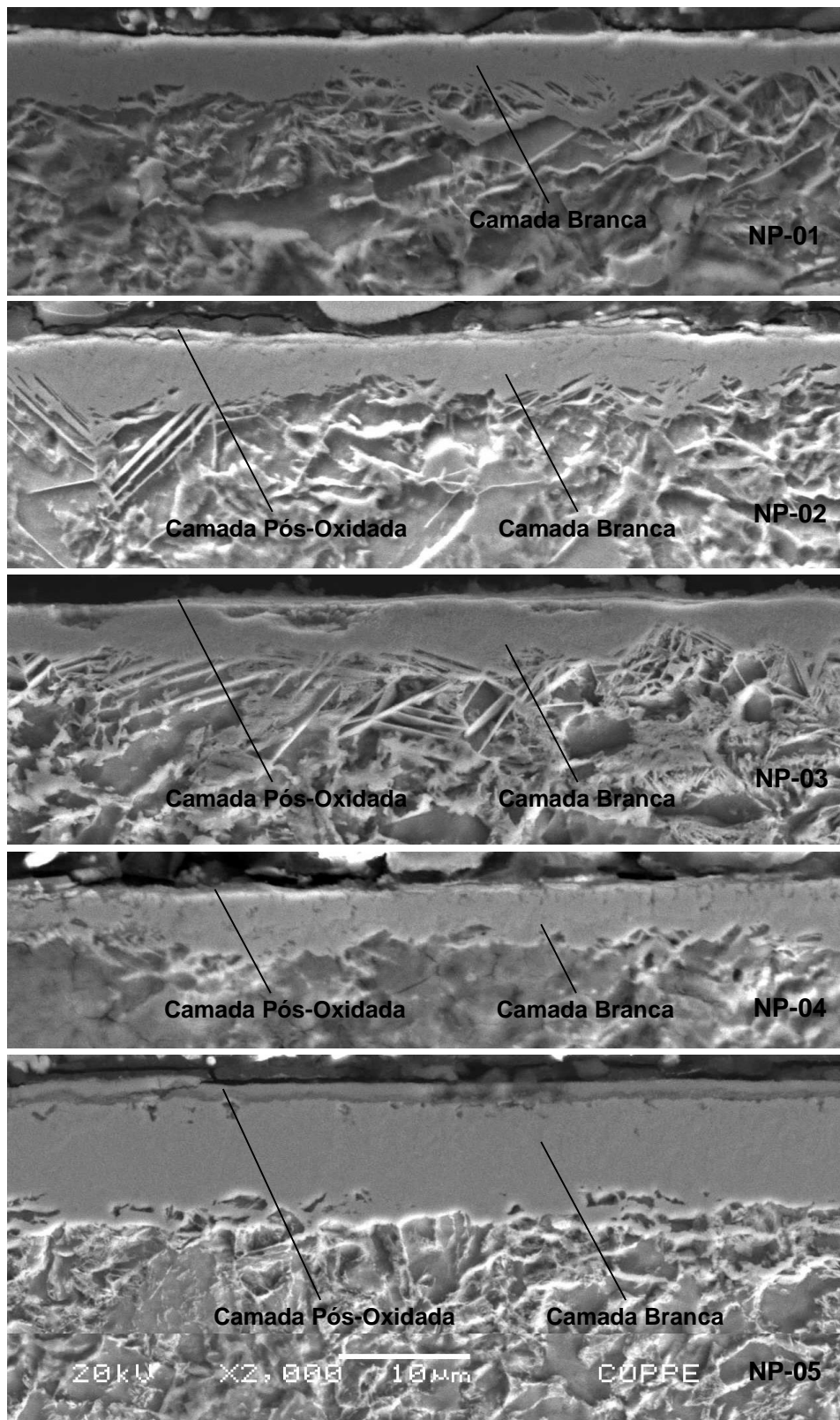


Figura 52 – Compilação de metalografias obtidas no MEV, com aumento 2000x, das amostras pós-oxidadas NP-01,02, 03, 04 e 05 com superataque químico de nital a 2%.

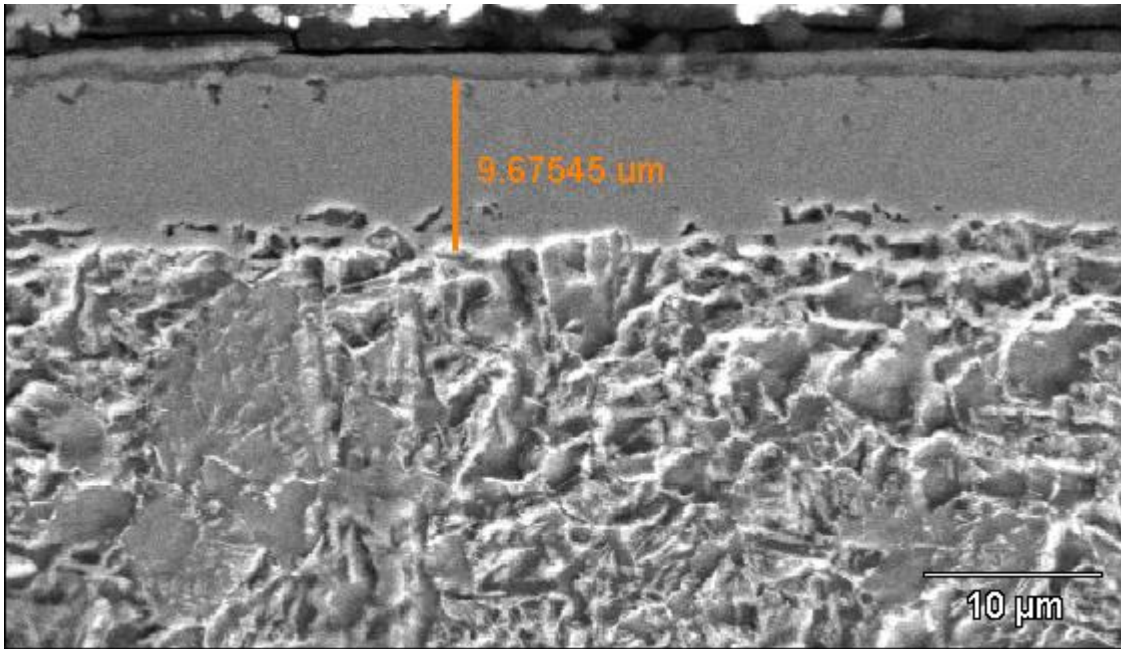


Figura 53 – Medição de camada branca da amostra pós-oxidada NP- 05 em metalografia obtida por MEV com aumento 2000x.

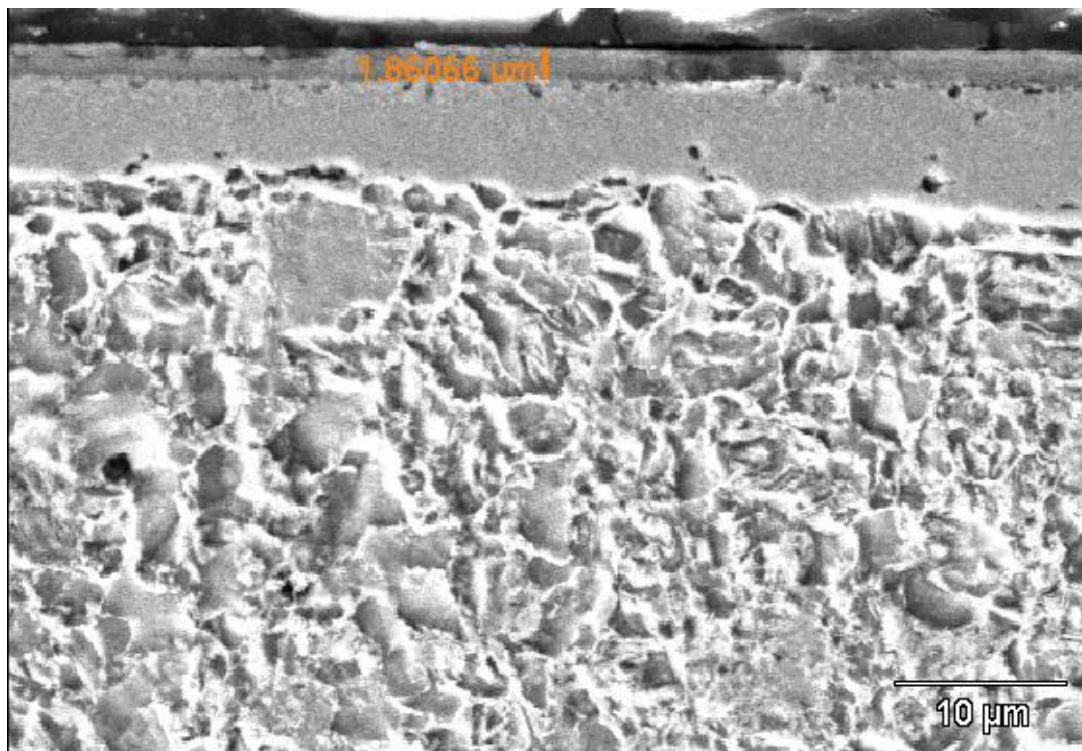


Figura 54 – Medição de camada pós-oxidada da amostra NP- 05 em metalografia obtida por MEV com aumento 2000x.

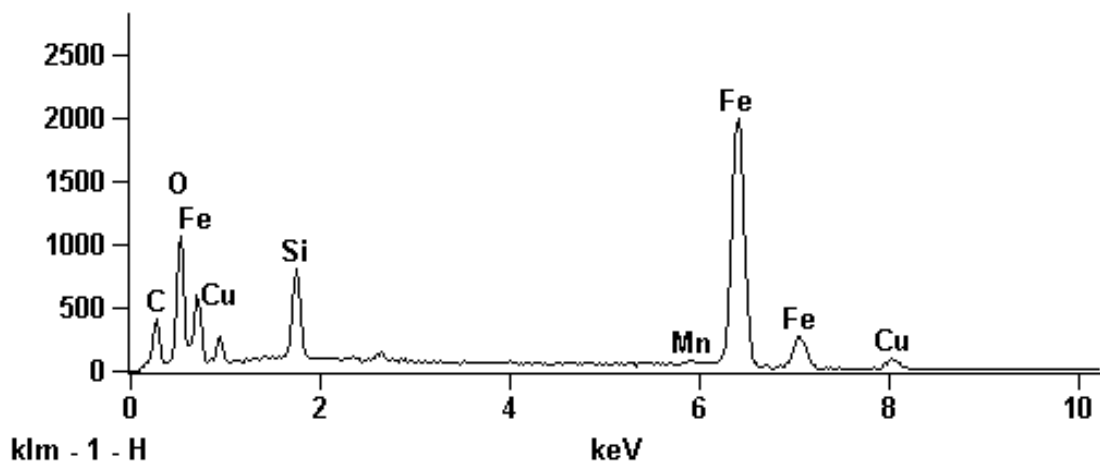


Figura 55 – Espectro de EDS da camada pós-oxidada.

Tabela 20 – Porcentagem em peso e em átomos, obtida por EDS, dos elementos encontrados na camada pós-oxidada.

Amostra Pós-Oxidada	C	O	Si	Mn	Fe	Cu
Peso %	31,03	23,65	3,21	1,17	38,64	2,31
Átomos %	52,41	29,98	2,32	0,52	14,03	0,74

6. CONCLUSÕES

A possibilidade de controlar os parâmetros durante o procedimento é uma vantagem do processo a plasma, garantindo a manutenção dos resultados. Com o desenvolvimento do trabalho, podemos concluir que:

- O procedimento apresentou eficiência na formação das camadas nitretadas e pós-oxidadas, evidenciando um efetivo tratamento termoquímico de superfície;
- O aumento do tempo ou temperatura de tratamento resulta em espessuras maiores de camada branca e pós-oxidada. As espessuras das camadas e os resultados de microdureza superficial e transversal condizem com o esperado, sendo os resultados obtidos comparáveis ou até superiores aos reportados na literatura, dado a temperatura inferior utilizada neste trabalho e a dependência exponencial da difusão com esse parâmetro;
- A dureza superficial cresce com o aumento da espessura da camada branca e diminui com o aumento da pós-oxidada. Essa propriedade sofre um aumento potencial maior que 2,5x o valor da dureza do aço como recebido;
- As camadas visualizadas por microscopia óptica e MEV, acima de um tamanho crítico.

Nitretação:

- Pode-se observar que a proporção de gases para a nitretação que gera a maior camada branca e mantém o plasma estável é 28,6% H_2 e 71,4% N_2 .
- Em amostra apenas nitretada obteve-se uma espessura de camada branca de $5,4 \pm 1,0 \mu m$ a uma temperatura de tratamento de 300 °C. Como consequência, a microdureza superficial é de $792,7 \pm 41,0 HV$;
- A máxima espessura de camada de nitretos encontrada em amostra pós-oxidada é de $10,95 \pm 1,39 \mu m$.
- Detectou-se a presença de compostos como nitretos γ' - Fe_4N e ϵ - $F_{2-3}N$ por difração de raios X e o refinamento de Rietveld indica a predominância da fase ϵ ;

Pós-Oxidação:

- No tratamento superficial de pós-oxidação, é possível verificar que a proporção de gases na câmara de 111 de O₂|H₂ resulta em camadas espessas, conforme dados da literatura.
- A máxima espessura camada pós-oxidada encontrada é de $1,83 \pm 0,31 \mu\text{m}$, produzida a uma temperatura de tratamento de $304,5 \text{ }^\circ\text{C}$. A microdureza superficial para essa camada é de $773,7 \pm 93,2 \text{ HV}$;
- Constatou-se na prática, como desejado, que os padrões de difração de raios X contêm compostos de ferro, tais como o nitreto (γ' - Fe₄N e ϵ - F₃N) e óxido de ferro (Fe₃O₄), bem como o original α -Fe (ferrita), que foram quantificados pela técnica de refinamento de Rietveld;
- A camada pós-oxidada contínua e uniforme é facilmente identificada por microscopia óptica e eletrônica de varredura, quando acima de um tamanho crítico. De acordo com o DRX, foi encontrada a presença predominante de magnetita (Fe₃O₄), que provavelmente conferirá a característica de proteção contra corrosão ao material.

Com isso, o objetivo almejado de otimização do processo para produzir camadas de nitretos e óxidos com espessuras consideráveis e elevados valores de microdureza superficial, por meio de uma temperatura de tratamento reduzida e inferior a outros estudos aqui apresentados, foi alcançado.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Atualmente, o reator trabalha com uma fonte recém-projetada de maior potência e é necessária uma nova análise para verificar os resultados obtidos com a condição de operação do melhor procedimento (amostra NP-05). É preciso, repetir os testes para adaptar a operação com a nova fonte do reator. Por ser mais potente, poderemos aumentar a temperatura e reduzir o tempo de nitretação e pós-oxidação, que são procedimentos consecutivos e sem pausa.

Para aprimorar o trabalho e dar continuidade aos estudos, é desejável efetuar alguns ensaios ou procedimentos, como:

- Novos tratamentos para certificar a reprodutibilidade das condições dos procedimentos descritos:
 - Nitretação - 28,6% H_2 + 71,4% N_2 ;
 - Pós-oxidação - 50% H_2 + 50% O_2 .

Com uma fonte de maior potência, atualmente existente e operante no laboratório, torna-se viável a redução do tempo total de operação, que no presente trabalho foi de 10h corridas de tratamento, desconsiderando o tempo necessário à preparação das amostras e limpeza da atmosfera do reator:

- Ensaio de microabrasão para verificar a resistência à abrasão pela taxa de desgaste superficial do material como recebido, nitretado e depois de ser submetido à pós-oxidação.
- Teste de polarização anódica em meio ácido e neutro em amostras como recebida, apenas nitretada e com nitretação e pós-oxidação.
- Ensaio Nace para avaliar o comportamento do material quando submetido à fragilização por hidrogênio e corrosividade de derivados do petróleo.
- Tratamento de nitretação e pós-oxidação em amostras jateadas para observar a continuidade e formação de camadas em superfícies irregulares.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A. J.; BAGGIO-SCHEID, V. H. Tratamentos Termoquímicos a Plasma em Aços Carbono. *Corros. Prot. Mater*, v. 25, n. 3, 2006.

ALSARAN, A.; ALTUN, H.; KARAKAN, M.; ÇELIK, A. Effect of post-oxidizing on tribological and behavior of plasma nitride AISI 5140 steel. *Surface and Coatings Technology* 2004; 176: 344–348.

ALVES JR, C. Nitretação a plasma – Fundamentos e Aplicações. 1 ed, Natal, EDUFRN, 2001.

ASME Code for Pressure Piping, B31 ASME B31.3-2010, American Petroleum Institute, Janeiro 2012.

BASU, A. [et. al.]. Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding. *Material Letters*, 2008; v.62, iss.17-18, p.3117–3120.

BERG, M. [et. al.]. On plasma nitriding of steels. *Surface and Coatings Tecnology* 2000; 124: 25–31.

BIROL, Y. Effect of post-oxidation treatment on thermal fatigue behaviour of plasma nitride hot work tool steel at elevated temperatures. *Surface & Coatings Technology* 2010.

CESCONETTO, M. da C. R. L.; FRANCO JR, A. R.; VIEIRA, E. A. Influência da Nitretação a Plasma na Resistência ao Desgaste Microabrasivo do Aço API 5L X–70. II Workshop de Ciência e Tecnologia em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do PROPEMM – IEFS, Vitória, 2012.

CORDEIRO, R. C., Nitretação Iônica por Plasma Pulsado de Aços Inoxidáveis Duplex, Tese de Mestrado, Coppe - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CORDEIRO, R. C. Projeto, construção e operação de reator para tratamentos superficiais de metais, Projeto de Graduação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicação e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

ESFAHANI, A.; SOHI, M. H.; RASSIZADEHGHANI, J.; MAHBOUBI, F. Effect of treating atmosphere in plasma post-oxidation of nitrocarburized AISI 5115 steel. *Vacuum* 2008; 82: 346–351

HAN, L.; DAI, J. T.; HUANG, X. R.; ZHAO, C. Study on the fast nitriding process of active screen plasma nitriding. *Physics Procedia*, 2013; 50: 94–102.

HOPE, S. Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburizing and oxidizing. *Surface and Coatings Technology* 1998; 98: 1199–1204.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Ceramic Phase-Equilibrium Diagrams. In: *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley & Sons, 1976. 269-319.

LEE, K.; SONG J. Estimation methods for strain-life fatigue properties from hardness. *International Journal of Fatigue* 2006; 28: 386–400.

LI, Y.; WANG, Z.; WANG, L. Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time. *Applied Surface Science*, 2014; 298: 243–250.

LI, Y.; WANG, L.; ZHANG, D.; SHEN, L. Improvement of corrosion resistance of nitrided low alloy steel by plasma post-oxidation. *Applied Surface Science* 2010; 256: 4149–4152.

MAHBOUBI, F.; FATTAH, M. Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel. *Vacuum* 2005; 1-6.

NACHES, J. L. Modificación superficial de aceros mediante nitruración iónica y circulación de corrientes a bajas frecuencias, Tese de Doutorado, UNR, Rosário, Argentina, 2006.

PANG, G. X.; LI, Z. L.; CHEN, Z. Y. Research on ion nitriding temperature effect on wear resistance of Cr12MoV steel. *Physics Procedia*, 2013; 50: 120–123.

QUAST, M. [et. al.]. In situ and ex situ examination of plasma assisted nitriding of aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology* 2001; v.135, iss.2-3, p.238–249.

ROVANI, A.C. [et. al.]. Effect of hydrogen on plasma post-oxidation of ferrous alloys. *Scripta Materialia* 2010; 62: 863–866.

SIRIN, S. Y.; SIRIN, K.; KALUC, E. Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel. *Materials Characterization*, 2008; 59: 351–358.

Specification for Casing and Tubing, API Specification 5CT / ISO 11960, American Petroleum Institute, Janeiro 2006

TROTTA, B. P. Barreiras de Difusão para o Hidrogênio em Aço API 5L X-65 Criadas por Nitretação Iônica por Plasma Pulsado, Tese de Mestrado, Coppe - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

ZAMPRONIO, M. A.; CABO A.; BOTT, A.; MIRANDA, P. E. V. Surface Engineering to Extend Service Life: New Uses for Traditional Steels. In: *Proceedings of the IEV94 International Congress*, p. 253 – 256, Buenos Aires, 29 junho – 1 julho, Argentina, 1994.

ZAMPRONIO, M. A. Revestimentos Superficiais em Aços para Limitar a Contaminação por Hidrogênio, Tese de Doutorado, Coppe - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

ZLATANOVIC, M.; POPOVIC, N.; BOGDANOVIC, Z.; ZLATANOVIC S. Pulsed plasma-oxidation of nitrated steel samples. *Surface & Coatings Technology* 2003.