



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MESTRADO PROFISSIONAL EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ÂNGELO JEREZ CHAVES

**Caracterização da microestrutura, dureza e resistência a corrosão  
da camada nitretada do aço AISI 4340 após tratamento de  
nitretação a gás.**

Itajubá, abril de 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MESTRADO PROFISSIONAL EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ÂNGELO JEREZ CHAVES

**Caracterização da microestrutura, dureza e resistência a corrosão  
da camada nitretada do aço AISI 4340 após tratamento de  
nitretação a gás.**

Dissertação submetida ao programa de pós-graduação em engenharia de materiais – mestrado profissional, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em engenharia de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Geovani Rodrigues  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Silmara Cristina  
Baldissera Kabayama

Itajubá, abril de 2024

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Ronaldo e Shirley,

Aos meus irmãos Luciano e Leandro

À minha esposa Danielle

À minha filha Luísa

Aos que me apoiaram nesta jornada

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pelas oportunidades, por me iluminar em minhas escolhas.

Aos meus pais Ronaldo e Shirley, pelo amor incondicional, valores e incentivos que me deram ao longo da vida.

Aos meus irmãos, Luciano e Leandro, pelo exemplo, motivação e amizade.

A minha esposa Danielle pelo companheirismo, incentivo e compreensão em todos os momentos.

Ao meu orientador, prof. Dr. Geovani Rodrigues, e a coorientadora prof. Dr. Silmara Cristina Baldissera Kabayama por todo suporte, orientação, e disponibilidade em me auxiliar na realização dos ensaios e desenvolvimento desse trabalho.

A equipe do laboratório de metalurgia e matérias do IEM da UNIFEI e a equipe do laboratório metalográfico da MAHLE, pelo suporte na realização dos ensaios.

A MAHLE por possibilitar a realização desse trabalho em conjunto com as atividades regulares assim como fornecimento das amostras e disponibilizar a estrutura para a realização dos ensaios.

A todos os professores que durante o mestrado se propuseram a compartilhar um pouco do conhecimento e auxiliaram em meu desenvolvimento.

## RESUMO

O AISI 4340 é um aço com baixo teor de elementos de liga amplamente utilizado em elementos de máquinas devido suas propriedades de elevada resistência mecânica, boa usinabilidade, temperabilidade e custo acessível. Porém, possui baixa resistência a corrosão quando comparado com aços inoxidáveis. O objetivo deste trabalho foi verificar a melhora da resistência a corrosão do aço AISI 4340 após o tratamento térmico de têmpera, nitretação a gás e a combinação dos dois tratamentos. Para estabelecer um parâmetro de comparação, o aço inoxidável AISI 304 foi avaliado no estado recozido. O tratamento de tempera foi realizado a 870°C em óleo e o revenimento a 400°C por duas horas. Por sua vez, o tratamento de nitretação se deu em um ciclo de duplo estágio, sendo o primeiro a uma temperatura de 500°C por quatro horas e o segundo estágio a 575°C por quatro horas. As caracterizações microestruturais das amostras antes e após os tratamentos foram realizadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX). As espessuras das camadas formadas foram identificadas por meio das micrografias e pela análise da curva de microdureza. A resistência a corrosão foi avaliada pelas curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas nos ensaios em solução de 3,5% de NaCl com parâmetros de varredura de -1 a 1 Volt utilizando eletrodo de prata como referência. Os resultados mostraram que a espessuras efetiva da camada nitretada foi de aproximadamente 360µm e a espessura da camada de composto de 13,5µm. A dureza obtida na superfície das amostras foi em média 670HV, com uma diferença de que nas amostras somente nitretadas a dureza decai rapidamente no sentido perpendicular à superfície, em direção ao núcleo do material. O tratamento exclusivo de nitretação resultou na melhora da resistência à corrosão, pois o potencial de corrosão passou de -0,62 V da amostra como recebida para -0,39 V, enquanto a densidade de corrente caiu de  $1 \times 10^{-6}$  para  $2 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>.

**Palavras-chave:** AISI 4340; Nitretação a gás; Resistência a corrosão; Curva de polarização potenciodinâmica.

## ABSTRACT

The AISI 4340 is a low-alloy steel widely used in machine components due to its properties of high mechanical strength, good machinability, hardenability, and affordable cost. However, it has low corrosion resistance when compared to stainless steels. The objective of this work was to verify the improvement of the corrosion resistance of AISI 4340 steel after the heat treatment of quenching, gas nitriding, and the combination of both treatments. To establish a comparison parameter, the stainless steel AISI 304 was evaluated in the annealed state. The quenching treatment was carried out at 870°C, and the tempering at 400°C for two hours. The nitriding treatment occurred in a double-stage cycle, with the first stage at a temperature of 500°C for four hours and the second stage at 575°C for four hours. Microstructural characterizations of the samples before and after the treatments were evaluated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). The thicknesses of the formed layers were identified through micrographs and microhardness curve analysis. Corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarization curves obtained in tests in a 3.5% NaCl solution with scan parameters from -1 to 1 Volt using a silver electrode as reference. The results showed that the nitriding treatment significantly increases corrosion resistance and surface hardness. The effective thickness of the nitrided layer was approximately 360  $\mu\text{m}$ , and the thickness of the compound layer was 13.5  $\mu\text{m}$ . The hardness obtained on the surface of the samples was on average 670 HV, with the difference that in samples solely nitrided, the hardness rapidly decreases in the direction perpendicular to the surface, towards the material core. The exclusive nitriding treatment was the one that most improved corrosion resistance. The corrosion potential shifted from -0.62 V from the as-received sample to -0.39 V, while the current density dropped from  $1 \times 10^{-6}$  to  $2 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** AISI 4340; Gas nitriding; Corrosion resistance; Potentiodynamic polarization curve.

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO .....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 O aço AISI 4340.....	5
3.1.1 Propriedades do aço AISI 4340.....	5
3.1.1 Tratamento de têmpera e revenimento do aço AISI 4340.....	6
3.2 O aço AISI 304.....	9
3.3 Tratamento térmico de nitretação .....	10
3.3.1 Processos de nitretação.....	14
3.3.2 Prática da nitretação a gás. ....	16
3.3.3 Fases formadas na nitretação.....	18
3.3.4 Camadas formadas na nitretação.....	26
3.4 Corrosão .....	33
3.4.1 Corrosão por pite.....	36
3.4.2 Teste de corrosão eletroquímica.....	37
3.4.1 Passivação .....	40
3.4.2 Taxa de corrosão: .....	41
3.5 Estudos de tratamentos termoquímicos do AISI 4340 .....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1 Preparação das Amostras.....	53
4.2 Tratamento térmico de têmpera e revenimento .....	54
4.3 Tratamento térmico de nitretação a gás .....	54
4.4 Avaliação de composição química .....	56
4.5 Preparação metalográfica. ....	56
4.6 Ensaio de dureza e microdureza. ....	57
4.7 Análise de microscopia ótica. ....	58
4.8 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura. ....	58
4.9 Análise de composição com módulo EDS .....	59

4.10	Análise por Difractometria de raios X .....	59
4.11	Ensaio de corrosão .....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61
5.1	Avaliação de composição química do aço AISI 4340.....	61
5.2	Medidas de dureza .....	62
5.3	Caracterização microestrutural por microscopia ótica. ....	65
5.4	Medições de espessura da camada de composto por microscopia eletrônica.....	72
5.5	Avaliação da composição química da camada nitretada por EDS. ....	74
5.6	Análises de difratometria de raios X .....	77
5.7	Análise das curvas de polarização. ....	80
5.8	Análise por microscopia ótica do modo de corrosão.....	82
5.9	Análise por microscopia eletrônica de varredura e EDS do pite. ....	86
6	CONCLUSÃO.....	87
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações por ano com palavras-chaves “Nitriding AND Corrosion resistance AND AISI 4340” .....	2
Figura 2: Micrografia ótica do aço AISI 4340 (a) temperado em óleo e (b) temperado em óleo e revenido a 300 °C por 2 horas.....	7
Figura 3: Diagrama de transformação por resfriamento contínuo para o aço AISI 4340. ....	7
Figura 4: Curva de revenimento do aço AISI 4340.....	9
Figura 5: Curva de variação mássica na nitretação de um aço ISSO 5832-1 .....	12
Figura 6: Perfil de dureza após nitretação para diferentes aços. ....	13
Figura 7: Curvas de polarização potencial-dinâmica de um aço AISI P20 sobre diferentes tratamentos termoquímicos. ....	15
Figura 8: Representação esquemática de um forno vertical. ....	17
Figura 9: Representação esquemática da difusão intersticial. ....	19
Figura 10: Diagrama de Lehrer. ....	20
Figura 11: Secção isotérmica do diagrama ternário de fases Fe-C-N. ....	21
Figura 12: Efeito dos elementos de liga na profundidade após 8 horas de nitretação gasosa a 520°C em aço SAE 1035. ....	22
Figura 13: Influência dos elementos de liga na dureza da camada nitretada do aço SAE 1035 a 520°C por 8 horas .....	25
Figura 14: Camadas típicas da nitretação .....	26
Figura 15: Demonstração esquemática da formação microestrutural progressiva da camada de composto até formação da camada nitretada sobre a fase $\alpha$ -Fe.....	27
Figura 16: Fases formadas na nitretação de um aço puro: Nitretação a 560°C por 20 horas. Ataque com Nital 1%. ....	28
Figura 17: Representação do processo de corrosão de um metal em uma gota salina. ....	34
Figura 18: Pilha eletroquímica de eletrodo de ferro e cobre. ....	34
Figura 19: Representação esquemáticas de corrosão por pite e foto real de corrosão por pite em torno de cordão de solda.....	36
Figura 20: Processo auto catalítico em corrosão por pite.....	37

Figura 21: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET- Eletrodo de trabalho; ER – Eletrodo de referência; CE – Conta eletrodo. ....	38
Figura 22: Curva de polarização de corrosão simples obtida em um potenciostato.....	39
Figura 23: Curva potenciodinâmica para corrosão passiva. ....	39
Figura 24: Curva de polarização para um metal com transição ativa-passiva.....	40
Figura 25: Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico $E \times \log  i $ . ....	43
Figura 26: Relação da espessura da camada de composto e dureza superficial X tempo de nitretação para o aço AISI 4340 em diferentes temperaturas. ....	44
Figura 27: Perfil de microdureza do aço AISI 4340 em diferentes parâmetros de processo. ..	45
Figura 28: Micrografia em MEV, microdureza e análise EDS amostra AISI 4340 nitretada. .	45
Figura 29: Difratoograma de raios X da superfície nitretada do aço AISI 4340 nas seguintes condições: (a) 500°C, 2 horas, (b) 500°C, 16 horas, (c) 540°C, 2 horas, (d) 540°C, 16 horas:	47
Figura 30: Difratoograma na superfície nitretada e do substrato em 350µm de profundidade de um aço AISI 4340 após nitretação.....	47
Figura 31: Difratoogramas de raios X do aço AISI 4340 como recebido (a), nitretado (b) e com a camada de composto removida por polimento(c).....	48
Figura 32: Micrografia obtida por MEV da camada de composto após nitretação a 450oC do aço AISI 4340.....	50
Figura 33: Curva de polarização para tratamentos duplex em aço AISI 4340. ....	50
Figura 34: Micrografia ótica de aço AISI 4340 com cobertura de DLC após dois ciclos de ensaio Kestenich. (a) micro trinca, (b) deplacamento da camada DLC .....	51
Figura 35: Fluxograma do trabalho realizado.....	52
Figura 36: Desenho técnico para fornecimento das amostras e amostra fornecida. ....	53
Figura 37: Forno e tanque de óleo para tratamento térmico de tempera e revenimento .....	54
Figura 38: Forno de nitretação NITREX. ....	55
Figura 39: Parâmetros de processo do tratamento de nitretação gasosa.....	55
Figura 40: Equipamentos do laboratório metalográfico da MAHLE. (a) Corte de amostra, (b), prensa compactadora para embutimento. ....	57
Figura 41: Durômetro digital Pantec (a) e Microdurômetro Mitutoyo HM (b).....	58

Figura 42:Potenciostato Metrohm e aparato de ensaio.....	60
Figura 43: Perfil de microdureza do aço AISI 4340 nitretado com e sem tratamento prévio de têmpera e revenimento.....	63
Figura 44: Micrografia do aço AISI 304 (grupo A).500x em M.O, reagente ácido acético ...	65
Figura 45: Micrografia ótica AISI 4340 como recebido (grupo B). Nital 3%, 1000x .....	66
Figura 46: Micrografia ótica AISI 4340 temperado e revenido (grupo C). Nital 3%, 500x ....	67
Figura 47: Micrografia ótica AISI 4340 temperado e nitretado (Grupo D). Nital 3%, 500x. ..	68
Figura 48: Micrografia ótica AISI 4340 temperado e nitretado (Grupo D). Picral 3%, 50x....	69
Figura 49: Micrografia ótica do AISI 4340 nitretado. Reagente Nital 3%, 500x.....	70
Figura 50: Micrografia ótica do aço AISI 4340 nitretado. Reagente Picral, 50x.....	71
Figura 51: Micrografia em MEV da camada de composto da amostra do grupo D, 1500x.....	72
Figura 52: Micrografia em MEV do aço AISI 4340 somente nitretado. Reagente químico Picral, ampliação 1500x.....	73
Figura 53: Avaliação pontual de composição química da camada de composto. ....	74
Figura 54: Mapeamento com EDS de composição química da camada nitretada da amostra do grupo D. Ampliação 5000x. (a) região avaliada, (b) mapeamento combinado, (c) carbono, (d), nitrogênio, (e) cromo, (f) molibdênio.....	75
Figura 55: Mapeamento com EDS de composição química da camada nitretada da amostra do grupo E. Ampliação 5000x. (a) região avaliada, (b) mapeamento combinado, (c) carbono, (d), nitrogênio, (e) cromo, (f) molibdênio.....	77
Figura 56: Difratoogramas de raios x das amostras de aço AISI 4340 .....	78
Figura 57: Curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras do aço AISI 304 e AISI 4340 com diferentes tratamentos térmicos. ....	81
Figura 58: Corrosão amostra grupo A. Ampliação a)50x, b) 500x em M.O.....	82
Figura 59: Corrosão amostra grupo B. Ampliação a)50x, b)500x em M.O.....	83
Figura 60: Corrosão amostra grupo C. Ampliação a)50x, b)500x em M.O.....	83
Figura 61: Corrosão amostra grupo D. Ampliação a)50x, b)500x em M.O.....	84
Figura 62: Corrosão amostra grupo E. Ampliação a)50x, b)500x em M.O. ....	84
Figura 63: Profundidade corrosão amostra grupo D. Ampliação 200x.....	85

Figura 64: Profundidade corrosão no aço AISI 4340 nitretado.....	85
Figura 65: Composição química sobre um pite no aço AISI 4340 temperado e nitretado.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição do aço AISI 4340. Percentuais em massa.....	5
Tabela 2: Propriedades do aço AISI 4340 e AISI 304 .....	6
Tabela 3: Influência da temperatura de revenimento nas propriedades mecânicas típicas de um aço AISI 4340 temperado em óleo a 845°C.....	8
Tabela 4: Composição química do aço AISI 304. Percentuais em peso. ....	10
Tabela 5: Estrutura cristalina e composição das fases no sistema Fe-N-C .....	21
Tabela 6: Coeficiente de difusão calculado por elementos em temperatura de nitretação.....	24
Tabela 7: Influência dos parâmetros de processo e material na nitretação. ....	25
Tabela 8: Fórmula de Harris para aço nitretado puro,.....	31
Tabela 9: Seleção de reagente para inspeção laboratorial ótica. ....	32
Tabela 10: Planos de difração das fases no aço nitretado.....	46
Tabela 11: Grupo de amostras e tratamentos realizados .....	53
Tabela 12: Análise de composição química do aço AISI 4340 como recebido. ....	61
Tabela 13: Análise por EDS da composição química do grupo D e E.....	61
Tabela 14: Microdureza do aço AISI 304 (Grupo A) e AISI 4340 como recebido (Grupo B)	62
Tabela 15: Dureza do aço AISI 4340 temperado e revenido (Grupo C) .....	62
Tabela 16: Espessura efetiva e totais das camadas nitretadas e respectivas durezas. ....	64
Tabela 17: Composição química pontual na amostra do grupo D.....	74
Tabela 18: Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) obtidos das curvas de polarização.....	81

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\frac{dc}{dx}$ – Gradiente de concentração	HB – Dureza Brinell
$\Delta E$ – Variação de potencial [Volt]	HRc – Dureza Rockwell C
$\Delta i$ – Variação de corrente [A]	HV – Dureza Vickers
a – Massa molar	$i^*$ - Corrente de corrosão [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
$b_a$ - Declive de Tafel anódica [mV/década]	$i_a$ – Corrente anódica
$b_c$ - Declive de Tafel catódica [mV/década]	$i_c$ – Corrente catódica
BSE – Elétrons retroespalhados	J – Fluxo de difusão
$c(x,t)$ – concentração intersticial	K – Fator de temperatura
$c_0$ – Concentração superficial	MEV – Microscopia eletrônica de varredura
CDP – Corpo de prova	MO – Microscopia ótica
CFC – Estrutura Cúbica de face centrada	n – Número de oxidação
D – Coeficiente de difusão	NK – Potencial nitretante
d – Densidade [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Q – Energia de ativação
$D_0$ – Coeficiente de difusão inicial	R – Constante universal dos gases
DLC – Carbono como diamante ( <i>Diamond like carbon</i> )	$R_p$ – Resistência a polarização [Ohm]
$E^*$ – Potencial de corrosão	$R_p$ – Resistência a polarização [Ohm]
EDS – Espectroscopia por dispersão de energia	SE1 – Elétrons secundários
$E_{pp}$ – Potencial de passivação primário	TC - Taxa de corrosão [mm/ano]
$E_r$ – Potencial de ruptura	TCC – Tetragonal de corpo centrado
EW - Peso equivalente da espécie corroída em grama	TRC Taxa de resfriamento crítica
F - Constante de Faraday (96.500 C/mol).	TTT – Diagrama transformação-tempo-temperatura
f – Fração molar	x – Profundidade superficial
	$\gamma'$ - Fase gama linha
	$\varepsilon$ – Fase épsilon

# 1 INTRODUÇÃO

A escolha de um material para ser utilizado como elemento de máquina depende do balanço das propriedades mecânicas necessárias para a aplicação, como resistência mecânica, resistência a fadiga e a corrosão. Associados a essas propriedades, os materiais devem atender requisitos de custo e viabilidade de fabricação. Em máquinas operatrizes, como retíficas e centros de usinagem por exemplo, é comum a necessidade de refrigeração para lubrificação e controle da temperatura na região de corte. Nestas aplicações faz-se necessário o uso de materiais com elevada resistência mecânica e resistência a corrosão. (Budynas, et al., 2011 e Ashby, 2012).

Neste contexto o aço AISI 4340 é largamente empregado em elementos de máquinas por atender os requisitos de elevada resistência mecânica (limite de resistência a tração de 1.760Mpa), boa resistência a fadiga, usinabilidade, temperabilidade e bom custo-benefício. É frequentemente aplicado em condições severas como eixos virabrequins e comando de válvulas. Pode ser fornecido no estado normalizado, recozido, podendo atingir dureza de 486HB quando temperado. Entretanto, o aço AISI 4340 apresenta baixa resistência à corrosão quando comparado aos aços inoxidáveis (Budynas, et al., 2011; Campos, et al., 2020).

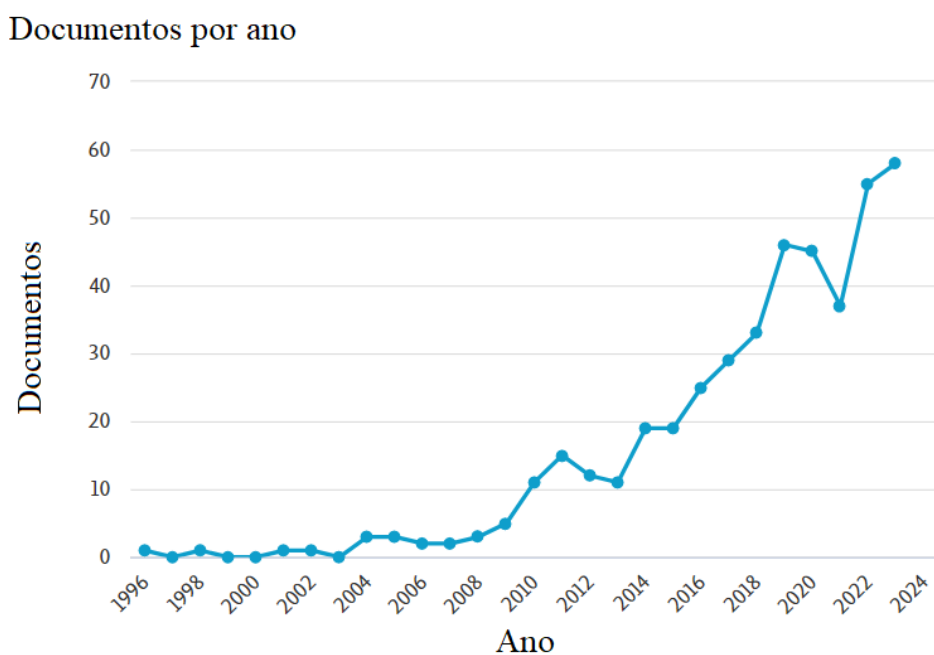
Para melhorar a resistência à corrosão, é possível realizar tratamentos termoquímicos, viabilizando a aplicação desses materiais em ambientes onde previamente não seria indicado. Um tratamento aplicado para aumento da resistência a corrosão e/ou desgaste nos aços carbono é a eletrodeposição de cromo sobre a superfície da peça, entretanto este tratamento tem caído em desuso por restrições ambientais devido ao uso de cromo hexavalente, cancerígeno e poluente, durante o processo, como aponta Oliveira, et al. (2009). Como alternativa, nos últimos anos, tem-se disseminado a aplicação de tratamentos termoquímicos de nitretação e aplicação de DLC (*Diamond like carbon*) (Campos, et al., 2020).

A aplicação de filme fino de carbono amorfo tipo diamante, (DLC – *Diamond like carbon*) confere excelentes propriedades tribológicas ao aço tratado, porém requer cuidados com problemas de adesão da camada devido a diferença no coeficiente de dilatação térmica da camada formada e do substrato, o que gera tensões, somado a isso é um processo oneroso e que requer equipamentos de elevado custo (Campos, et al., 2020 e Oliveira, 2005).

O tratamento de nitretação, por sua vez, consiste em difundir nitrogênio na camada superficial do material, em temperaturas próximas aos 500°C. O processo divide-se em três etapas, a formação de nitrogênio atômico, adsorção dos átomos na superfície e por último a difusão dos átomos absorvidos para o interior do substrato. O nitrogênio difundido forma nitretos e carbonitretos que elevam a resistência superficial do material, reduzindo o coeficiente de atrito, elevando a resistência ao engripamento e ao desgaste devido a elevação da dureza superficial pela formação de tensões residuais compressivas (Dossett, et al., 2013).

A aplicação do tratamento de nitretação a gás, é uma técnica desenvolvida a mais de 100 anos e difundiu-se devido a facilidade de aplicação do processo, baixo custo de implementação e operação e ao aumento dos requisitos mecânicos dos componente da indústria, com destaque para peças que trabalham em elevadas temperaturas. Como exemplo da crescente aplicação dessa tecnologia tem-se na Figura 1 o número de publicações por ano listados na base de dados da SCOPUS, 2024 que estão relacionadas com o tema de tratamento de nitretação, corrosão e o aço AISI 4340. Nota-se um aumento no número de publicações a partir de 2010, com pequeno declínio em 2021 possivelmente relacionado à pandemia COVID 19 (Diehl, et al., 2017).

Figura 1: Número de publicações por ano com palavras-chaves “Nitriding AND Corrosion resistance AND AISI 4340”



Fonte: Adaptado de *SCOPUS Analyze search results, 2024*



Neste contexto, a aplicação do tratamento de nitretação a gás sobre o aço AISI 4340 a fim de elevar sua resistência a corrosão para que o mesmo possa ser aplicado em ambiente corrosivos é uma alternativa ao uso dos aços inoxidáveis.

Como exemplo de aço inoxidável, AISI 304 é facilmente encontrado no mercado e comumente empregado em equipamento para processamento de alimentos, ornamentação e aplicações onde requer resistência à corrosão. Embora apresente excelente propriedade de resistência a corrosão, apresenta menor usinabilidade e maior custo devido ao alto teor de liga, quando comparado ao AISI 4340. Como todo aço inoxidável austenítico, o AISI 304 é não magnético e não endurecíveis por tempera e caracteristicamente apresenta uma peculiaridade de elevar significativamente a dureza quando encruados.

No presente trabalho será realizado um estudo de caracterização da camada nitretada do aço AISI 4340 após nitretação a gás com e sem tratamento prévio de têmpera e revenimento, assim como quantificar a resistência a corrosão para comparar com o material base e com o aço inoxidável AISI 304.

## **2 OBJETIVO**

O objetivo desse trabalho foi avaliar a microestrutura, a dureza e a resistência à corrosão da camada nitretada do aço AISI 4340 após tratamento termoquímico de nitretação a gás com e sem tratamento prévio de têmpera e revenimento. Para fins de comparação, será avaliada também a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304 recozido, devido sua frequente aplicação e elevado custo.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 O aço AISI 4340

#### 3.1.1 Propriedades do aço AISI 4340

O aço AISI 4340 apresenta de 0,38 a 0,43% de carbono em composição mássica, sendo assim um aço hipoeutetóide. Em temperatura ambiente e no estado recozido, as fases presentes são ferrita ( $\alpha$ ) e cementita ( $Fe_3C$ ), dispostas na forma lamelar denominada perlita. Por conter menos que 5% em peso de elementos de liga é considerado um aço com baixo teor de elementos de liga. A Tabela 1 lista os elementos de liga presentes e as respectivas porcentagens de cada na composição do aço. (Totten, 2007)

Tabela 1: Composição do aço AISI 4340. Percentuais em massa.

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>
0.38 a 0.43	0.6 a 0.8	0.035	0.040	0.15 a 0.35	1.65 a 2.0	0.7 a 0.9	0.2 a 0.3

Fonte: ASTM-A29, 2006

Os elementos de liga, quando presentes nos aços, formam soluções sólidas substitucionais ou intersticiais na matriz cristalográfica, que deformam a rede cristalina e geram tensões internas. Ademais ocorre a combinação entre os elementos de liga, podendo formar carbeto, sulfeto e inclusões. Esses mecanismos de interação dos elementos de liga com o material base e entre eles fazem com que a energia necessária para deformar o material por deslocamento de uma discordância seja maior do que em um material puro, por consequência há um aumento de resistência mecânica. Dessa forma, o aço AISI 4340 apresenta elevada resistência mecânica (limite de resistência a tração de 1760Mpa), o que possibilita seu uso em projetos de estruturas com peso reduzido e resistência equivalente quando comparado ao uso de aço carbono comum (Barros, et al., 2015; Vieira, 2012; Campos, et al., 2020,).

O aço AISI 4340 é encontrado comercialmente no estado recozido, normalizado ou beneficiado. A Tabela 2 lista algumas propriedades do AISI 4340 em função do estado que se encontra, e do aço inoxidável AISI 304 para fins comparativos. Nota-se que o aço AISI 4340 apresenta maior resistência mecânica em todos os estados do que o aço inoxidável 304. Quando temperado e revenido essa diferença pode ultrapassar três vezes para o limite de resistência a

tração. Ademais, o aço AISI 4340 apresenta maior estabilidade dimensional por variação de temperatura e melhor condutividade térmica do que o aço inoxidável AISI 304.

Tabela 2: Propriedades do aço AISI 4340 e AISI 304

Propriedade	Unidade	AISI 4340			AISI 304 (recozido)
		Recozido (815°C)	Normalizado (870°C)	Temperado e revenido (315 °C)	
Modulo de elasticidade	GPa		207		193
Coefficiente de Poisson	-			0,3	
Limite de escoamento	Mpa	472	862	1620	205
Limite de resistência a tração	Mpa	745	1280	1760	515
Alongamento Percentual	-	22	12,2	12	40
Coefficiente de expansão térmica	$10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$		12.3		17,2
Condutividade térmica	W/m . K		51,9		16,2
Calor específico	J/Kg . K		486		500
Resistividade elétrica	$\Omega\cdot\text{m}$		$2,48 \times 10^{-7}$		$7,2 \times 10^{-7}$
Massa Específica	$\text{g}/\text{cm}^3$		7,85		8,0

Fonte: Adaptado de Callister, et al., 2016.

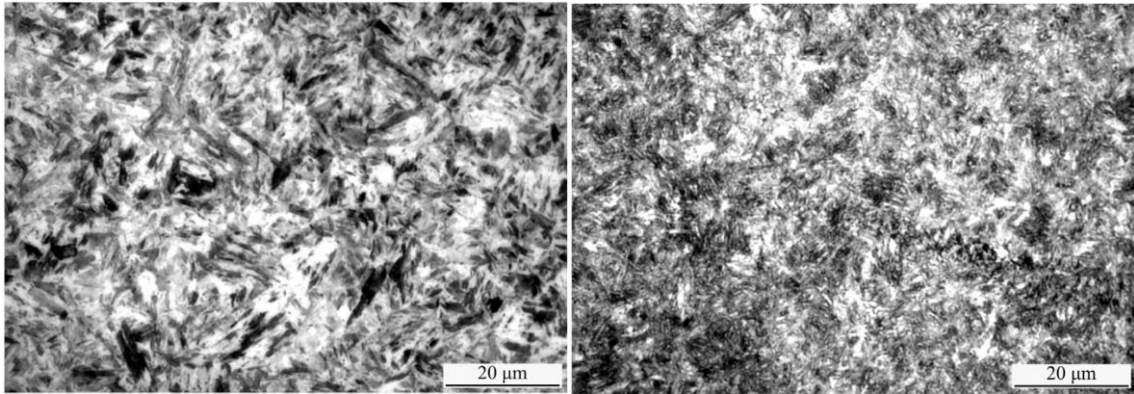
### 3.1.1 Tratamento de têmpera e revenimento do aço AISI 4340

O aço AISI 4340 é comumente temperado e revenido para a aplicação final. Este tratamento é largamente empregado devido sua facilidade de realização e expressivo aumento das propriedades mecânicas, como mostrado na Tabela 2. Na Figura 2 observa-se as estruturas martensíticas em uma micrografia do aço AISI 4340 após o tratamento de têmpera (a) e após tratamento de têmpera e revenimento (b). Observa-se que a martensita apresenta uma granulometria refinada após o revenimento (fase escura) e encontra-se difundida em ferro  $\alpha$  + Cementita (fase clara).

Para a determinação dos parâmetros para o tratamento de têmpera é recorrente o uso de diagramas TRC (diagrama de transformação por resfriamento contínuo) para identificar a taxa

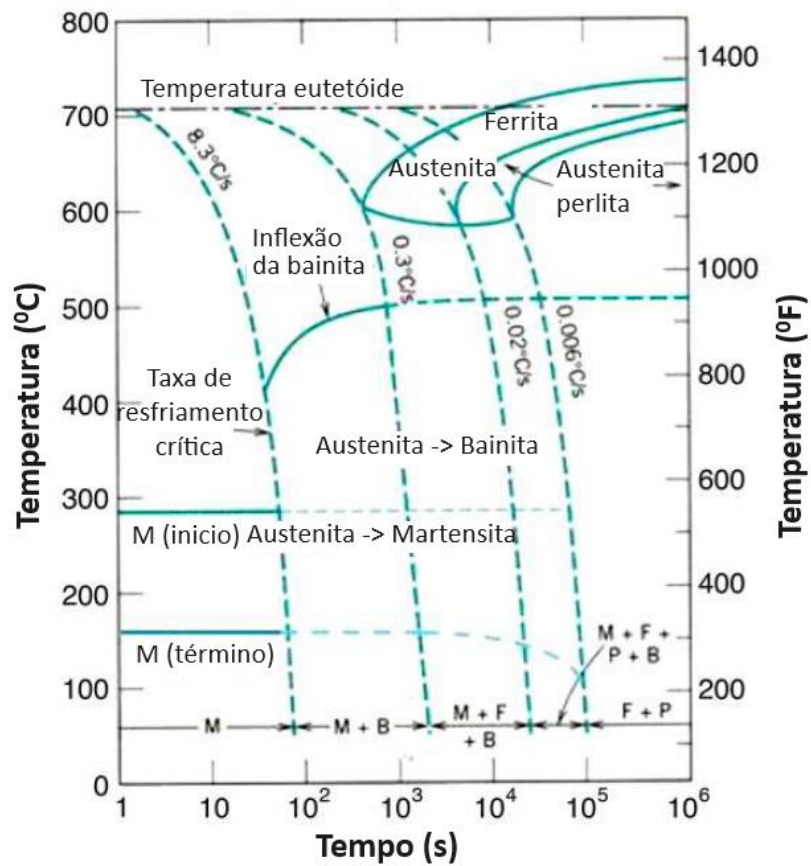
de resfriamento crítica para que se obtenha a martensita. A Figura 3 é o diagrama TRC do aço AISI 4340.

Figura 2: Micrografia ótica do aço AISI 4340 (a) temperado em óleo e (b) temperado em óleo e revenido a 300 °C por 2 horas.



Fonte: Singh, et al., 2017

Figura 3: Diagrama de transformação por resfriamento contínuo para o aço AISI 4340.



Fonte: Adaptado de Bhattacharya, et al., 2011

A primeira linha tracejada da esquerda para a direita, identificada por “taxa de resfriamento crítica”, de 8,3°C/s, indica a velocidade mínima que se pode resfriar a peça até a temperatura de 60°C para que a fase formada seja exclusivamente martensita. As linhas tracejadas mais à direita representam taxas de resfriamento mais lentas e levam a formação de outras fases além da martensita, como a bainita e ferrita (Totten, 2007).

A martensita é uma microestrutura monofásica metaestável resultante de um resfriamento rápido que impede a difusão do carbono. Nesta transformação de fase da austenita para martensita ocorre um pequeno deslocamento dos átomos de forma que a estrutura CFC da austenita passa por uma transformação alotrópica para martensita tetragonal de corpo centrado (TCC). Os átomos de carbono passam a ocupar o centro da célula unitária e apresentam um comportamento intersticiais, gerando uma solução sólida supersaturada. A densidade da austenita é maior que a martensita, de forma que durante a transformação o material passa por uma expansão volumétrica que gera tensões internas e podendo causar trincas, especialmente quando o teor de carbono é maior que 0.5%. Por não haver difusão do carbono, a velocidade de transformação da martensita ocorre a velocidade do som no interior da matriz austenítica, sendo seu tempo considerado ínfimo, motivo pelo qual a linha de transformação da martensita no diagrama TTT é horizontal (Totten, 2007 e Oliveira, et al., 2019).

Tabela 3: Influência da temperatura de revenimento nas propriedades mecânicas típicas de um aço AISI 4340 temperado em óleo a 845°C.

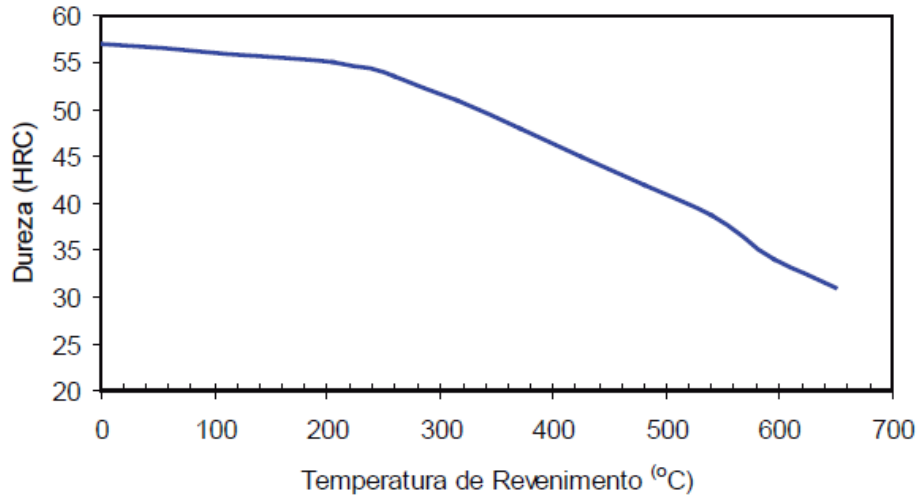
Temperatura revenimento [°C]	Resistência à tração [Mpa]	Tensão de Escoamento [Mpa]	Alongamento em 50mm [%]	Redução de área [%]	Dureza [HRc]
205	1980	1860	11	39	53
315	1760	1620	12	44	50
425	1500	1365	14	48	46
540	1240	1160	17	53	39
650	1020	860	20	60	31
705	860	740	23	63	24

Fonte: Barros, et al., 2015.

Para mitigar os efeitos da elevada dureza e fragilidade, as peças temperadas devem ser submetidas ao processo de revenimento para aliviar as tensões internas, aumentando a ductilidade. A temperatura e tempo do processo de revenimento irá determinar a dureza final obtida no material. A Tabela 3 lista as propriedades mecânicas esperadas em função de diversas temperaturas de revenimento e a Figura 4 um gráfico relacionando a dureza esperada em função

da temperatura de revenimento. Vale ressaltar que temperaturas de revenimento baixas, entre 230 e 370°C, devem ser evitadas pois permitem a ocorrência de fragilidade ao revenido, comprometendo a aplicação da peça (Oliveira, et al., 2009).

Figura 4: Curva de revenimento do aço AISI 4340.



Fonte: GGD METALS, 2020

### 3.2 O aço AISI 304

Para fins comparativos de resistência à corrosão, uma amostra de aço AISI 304 também foi submetida ao mesmo ensaio de corrosão. O aço AISI 304 é um aço inoxidável classificado como austenítico, constituído de liga de ferro-cromo-níquel, e comumente empregado em equipamento para processamento de alimentos, ornamentação e aplicações onde requer resistência à corrosão. Por ser amplamente aplicados, é facilmente encontrado no mercado. Em contrapartida, seu custo é elevado devido ao alto teor de liga, o que encarece seu processamento (Aguilar, 2012).

Embora apresentem elevada resistência à corrosão, os aços inoxidáveis são comumente sujeitos a corrosão localizada devido a precipitação de constituintes nos contornos de grão, o que leva ao empobrecimento de cromo em regiões localizadas e conseqüente maior susceptibilidade à ocorrência de corrosão por pite. (Souza, et al., 2009)

Caracteristicamente o aço AISI 304 é não magnético e não endurecível por tempera, como todos os aços inoxidáveis austeníticos. Apresenta uma peculiaridade de elevar

significativamente a dureza quando encruado. A Tabela 4 lista a composição química do AISI 304.

Tabela 4: Composição química do aço AISI 304. Percentuais em peso.

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>
0.08	2.0	0.045	0.03	1.0	8.0 a 10.5	18.0 a 20.0

Fonte: (Totten, 2007)

Nota-se o alto teor de cromo e níquel, sendo os principais elementos de liga que conferem a característica de resistência à corrosão ao aço. A porcentagem de carbono também é baixa, o que é desejável nos aços inoxidáveis para se evitar a possibilidade de fragilização. A presença do cromo em teores acima de 23% leva a formação da fase alfa linha e sigma. No AISI 304, por apresentar um teor de cromo abaixo de 23%, é esperado encontrar a ferrita (Ferro alfa) como fase predominante em estado de equilíbrio. (Totten, 2007).

### 3.3 Tratamento térmico de nitretação

Nitretação é um tratamento termoquímico que objetiva melhorar as propriedades mecânicas do material, como resistência ao desgaste abrasivo, resistência a corrosão, à fadiga, elevar a dureza e reduzir o coeficiente de atrito. Essas alterações de propriedades são obtidas por meio de difusão de nitrogênio na camada superficial do substrato, até determinada profundidade, formando nitreto e carbonitretos que precipitam e deformam o reticulado cristalino. A camada formada no tratamento de nitretação pode ser subdivida em camada de composto na superfície e camada de difusão. A camada de composto é constituída por nitretos de ferro  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N, enquanto a camada de difusão contém nitretos dos elementos de liga presentes no substrato, como CrN e AlN e solução supersaturada intersticial de nitrogênio na matriz metálica. Em linhas gerais é possível afirmar que a camada de composto é responsável por alterar as propriedades tribológicas, resistência a corrosão e resistência ao desgaste, e que a camada de difusão influencia nas propriedades de resistência a fadiga e desgaste (Somers, 2013; Abdalla, 2010; Davis, 2002; Dossett, et al., 2013).

A tecnologia de nitretação foi desenvolvida a partir de estudos em busca de alternativa ao tratamento de carbonetação para evitar a deformação nas peças. Adolph Machlet em 1908, nos EUA, e posteriormente Adolph Fry em 1922, na Alemanha, foram dois metalurgistas



pioneiros nos estudos deste processo. Machlet constatou por meios experimentais a alta solubilidade de nitrogênio no aço, e que mesmo no aço de baixo carbono ou baixa liga, ocorria a formação de uma camada externa dura e com elevada resistência à corrosão. Para controlar a dissociação da amônia, Machlet utilizou gás de hidrogênio. Fry, por sua vez, criou a patente do processo de nitretação a gás de estágio simples e adicionalmente, participou do desenvolvimento dos primeiros aços com composição química específica destinadas ao tratamento de nitretação, sobre a marca Krupp Steel Works, denominados de Nitralloy. Seu estudo conclui que aços que contêm cromo, molibdênio, alumínio e vanádio formam nitretos estáveis que conferem alta dureza superficial (Totten, 2007; Pye, 2003).

A difusão de nitrogênio cria tensões internas que dificulta a movimentação de discordância, aumentando a resistência naquela região e dificultando a formação de micro trincas (Sirin, et al., 2007). Em contrapartida, o gradiente das tensões residuais compressivas, entre a camada superficial formada e o núcleo podem levar a formação de trincas entre as camadas. As peças com elevados teores de liga sofrem mais com esse efeito devido ao maior gradiente de dureza causado pela precipitação dos nitretos. Outros fatores contribuem para a ocorrência de trincas após o tratamento, como existência de cantos vivos, pontos de acúmulo de tensão, decarbonetização excessiva, formação de camada branca muito elevada ou tratamento térmico anterior inadequado (Piccilli, 2009).

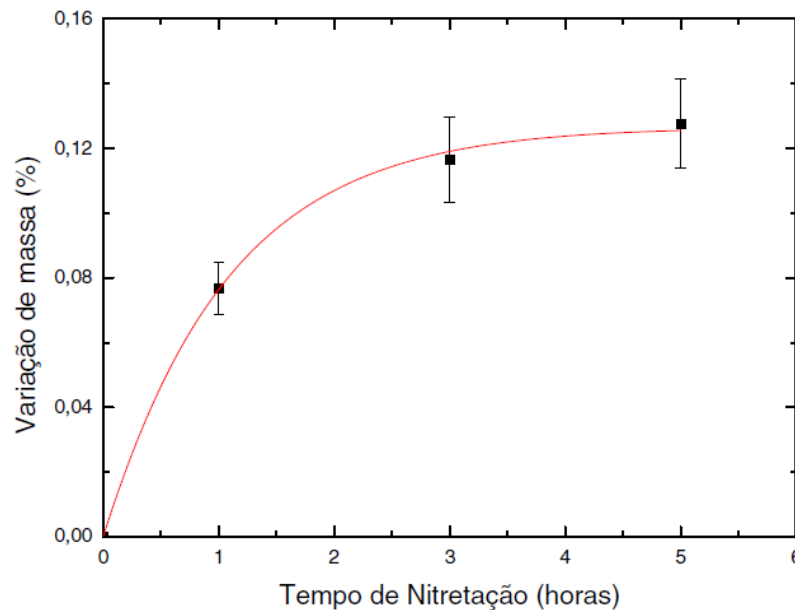
Uma das vantagens da nitretação é a temperatura máxima atingida ser inferior a temperatura eutetoide do diagrama de Fe-N, (575°C). Assim não há transformação da ferrita em austenita e evita-se as distorções geradas pela transformação de fase devido a diferença de volume unitário. Somado a isso, a ausência de tratamentos posteriores minimiza a probabilidade de deformação, favorecendo o processo de nitretação em peças com seções transversais finas (Totten, 2007).

Para garantir que não ocorram deformações durante o tratamento é necessário garantir que a peça não tenha tensões residuais, por meio de alívio de tensões em uma temperatura acima da temperatura de nitretação.

A adição de átomos de nitrogênio gera um aumento da massa e do volume da peça, porém o incremento chega ao máximo em 0,13%, sendo para a maioria das aplicações desconsiderado (Pye, 2003). Um estudo da variação percentual da massa em função de diferentes tempos de nitretação de um aço ISO 5832-1 foi realizado por Dos Reis et. al. (2008)

e o gráfico é mostrado na Figura 5. Nota-se que o aumento mássico ocorre de forma acentuada nas primeiras horas de tratamento, reduzindo seu gradiente ao longo do tratamento. Isso pode ser explicado pelo aumento da dificuldade de penetração do nitrogênio adicionais com a saturação do nitrogênio na superfície do substrato.

Figura 5: Curva de variação mássica na nitretação de um aço ISSO 5832-1



Fonte: Dos Reis et al., 2008

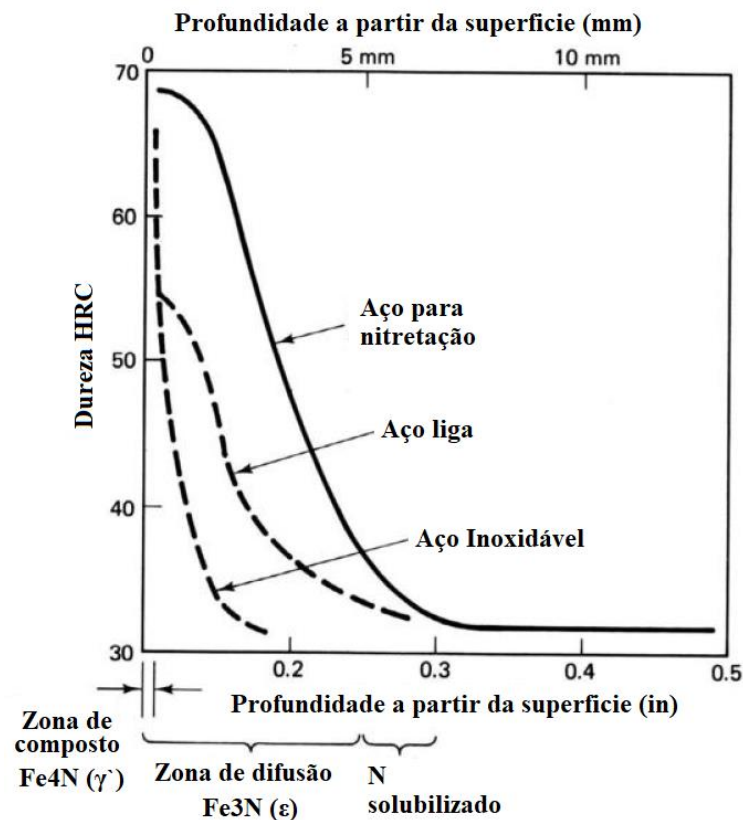
A nitretação pode ser aplicado em aços carbono, aços liga e aços inoxidáveis. A aplicação em aço carbono sem elementos de liga é evitada devida a inexistência de elementos de liga para formarem os nitretos. Na ausência dos elementos de liga, a formação exclusiva de nitretos de ferros gera um gradiente de dureza elevado entre a superfície e o núcleo do material, podendo causar deslocamento da camada.

Na maioria das aplicações a nitretação melhora as propriedades mecânicas, porém o processo em aços inoxidáveis pode causar uma queda na resistência a corrosão devido à formação de nitreto de cromo nas camadas superficiais, empobrecendo as regiões adjacentes de cromo, e comprometendo a capacidade de formar a camada apassivadora nesta região. Soluções alternativa para elevar a resistência ao desgaste sem comprometer sua resistência a corrosão nos aços inoxidáveis foram estudadas por Oliveira (2005), por meio de tratamento de nitretação a plasma. Esse efeito de queda de resistência a corrosão nos aços inoxidáveis pode ser mitigado pelo correto processamento no tratamento de nitretação, de forma a propiciar a formação de uma fase supersaturada de nitrogênio denominada de fase S, ou austenita expandida. Outros

trabalhos realizados por Dos Reis, Maliska e Borges (2008) e Souza, et al., (2009) também avaliam a influência dos parâmetros de nitretação na formação dessa fase.

Aços como Nitralloy 135M, Nitralloy N, AISI 4140, AISI 4340, AISI 4330M apresentam teor de liga inferior a 5% e foram desenvolvidos especialmente para serem utilizados em tratamentos de nitretação, por conterem elementos formadores de nitretos estáveis, como alumínio, cromo, vanádio e molibdênio. Quanto maior a presença de elementos de liga, menor a espessura da camada formada devido a dificuldade de difusão do nitrogênio. A Figura 6 são perfis de dureza de diferentes aços. Observa-se que os aços liga e aços inoxidáveis apresentam uma profundidade da camada nitretada inferiores ao aço para nitretação, devido ao maior teor de elementos de liga.

Figura 6: Perfil de dureza após nitretação para diferentes aços.



FONTE: Adaptado de Budinski, 1988

Outras características do substrato além da composição química influenciam diretamente a espessura e propriedades da camada formada, como a porosidade e processamento prévio. Os parâmetros do processo de nitretação também desempenha influência direta, como duração do tratamento, temperatura e atmosfera nitretante. Esses fatores e suas

influências serão detalhados na sequência deste trabalho (Farazmand, et al., 2018; Gobbi, 2009; Budinski, 1988; Pye, 2003).

Como exemplo dos benefícios da nitretação, Basu, et. al. (2008), estudaram a melhoria da resistênica a corrosão de um aço SAE 52100 variando a temperatura e tempo de nitretação a plasma. Concluíram que as menores taxas de corrosão ocorrem nas amostras que foram nitretadas em temperaturas mais elevadas e por mais tempo, neste estudo em específico a 560°C por 5 horas para atingir uma taxa de corrosão de  $2,1 \times 10^{-3}$  mm/ano frente aos  $550,2 \times 10^{-3}$  mm/ano da amostra sem tratamento.

### **3.3.1 Processos de nitretação.**

Existem três processos usuais de nitretação: Nitretação líquida, nitretação iônica e nitretação a gás. A nitretação a gás é o processo mais comum e que será utilizado nos ensaios deste trabalho. (Budinski, 1988).

O processo de nitretação líquida, ou também denominado banho de sal, permite a realização do tratamento de forma rápida em temperatura de 500°C a 575°C. Pode ser empregado em aços carbono sem elementos de liga e consiste em fundir sais de sódio, 60 a 70% em massa, e sais de potássio, 30 a 40% para imergir a peça a ser tratada mantendo a temperatura elevada. A espessura da camada de composto formada (camada branca) chega 0,015mm e não apresenta aumento significativo de dureza. A maior vantagem do processo de nitretação líquida é a formação de uma camada com elevada resistênica ao desgaste e corrosão, assim como apresentar características única desse processo de elevada resistênica ao engripamento (Dossett, et al., 2013).

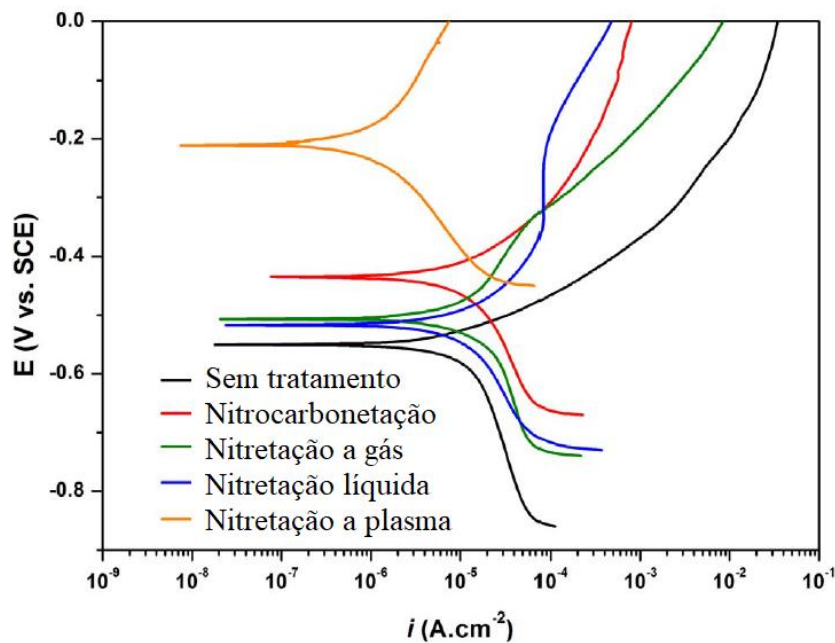
A nitretação iônica, também denominada plasma-nitretação, utiliza descarga elétrica para promover a formação de nitrogênio nascente na superfície do aço. Entre todos os processos de nitretação, este é o mais recente. Ocorre sobre alta tensão, podendo chegar a 1.000V, para que o gás constituído de nitrogênio, hidrogênio e metano seja ionizado. Os íons gerados colidem com a superfície da peça para que ocorra a absorção do nitrogênio e posterior difusão em direção ao centro da peça. O processo consiste em uma pilha, na qual a peça, eletricamente isolada no centro da câmara é o catodo, e o forno o anodo. Sua maior vantagem é o elevado controle do fornecimento de nitrogênio nascente para a peça e formação de camada mais

profundas para um mesmo tempo de tratamento quando comparado com a nitretação a gás (Farazmand, et al., 2018).

A nitretação a plasma é onerosa devido ao maior custo dos equipamentos necessários quando comparada com a nitretação a gás, e há desvantagem, como falta de homogeneidade de temperatura em peças de geometrias complexas e dificuldade de reprodutividade do tratamento. (Skonieski, 2008; Picilli, 2009; Diehl, 2017).

A nitretação a gás, por sua vez, consiste em três etapas. A primeira é a formação de nitrogênio pela decomposição química da amônia, a segunda é a adsorção dos átomos de nitrogênio na superfície da peça, e a terceira etapa é a difusão dos átomos adsorvidos para o interior do substrato, a partir da superfície. Segundo Pye, (2003), a nitretação é um processo demorado, podendo chegar a 90 horas, e a espessura da camada formada em 1,0mm. A dureza superficial pode chegar a 1.100 HV e a nitretação a gás é aplicada em aços que contenham elementos de liga, como alumínio, cromo, vanádio e molibdênio, por formarem nitretos estáveis que potencializam a melhora das propriedades mecânicas. O processo pode ser realizado em um estágio simples ou estágio duplo, a depender das espessuras e características das camadas desejadas.

Figura 7: Curvas de polarização potencial-dinâmica de um aço AISI P20 sobre diferentes tratamentos termoquímicos.



Fonte: Boztepe, et al., 2018

Com a proposta de comparar os diversos tratamentos térmicos, um estudo realizado por Boztepe, et al., (2018) avalia a resistência a corrosão de um aço para molde AISI P20 e mostra visualmente o efeito de cada tratamentos sobre o material. Seu estudo considerou o tratamento de nitrocarbonetação, nitretação a gás, nitretação líquida e a plasma. As curvas de polarização obtidas de um ensaio de resistência a corrosão podem ser verificadas na Figura 7. O tratamento de nitretação a plasma resultou em um potencial mais alto para uma menor corrente, isso indica uma maior resistência a corrosão, seguido da nitrocarbonetação e nitretação a gás. Com a nitretação a gás foi observado o surgimento de poros na camada de composto, criando pares galvânicos na superfície que favorecem a corrosão.

### **3.3.2 Prática da nitretação a gás.**

O processo de nitretação a gás requer equipamentos de alta tecnologia e na maioria das vezes é realizado por empresas especializadas que disponham dos mesmos. Uma das fabricantes é a Nitrex Metal Inc, que utiliza o processo próprio denominado de Nitreg-S®. O equipamento é constituído pelo forno, painel de comando, analisador de gases, e um controlador computadorizado (Piccilli, 2009).

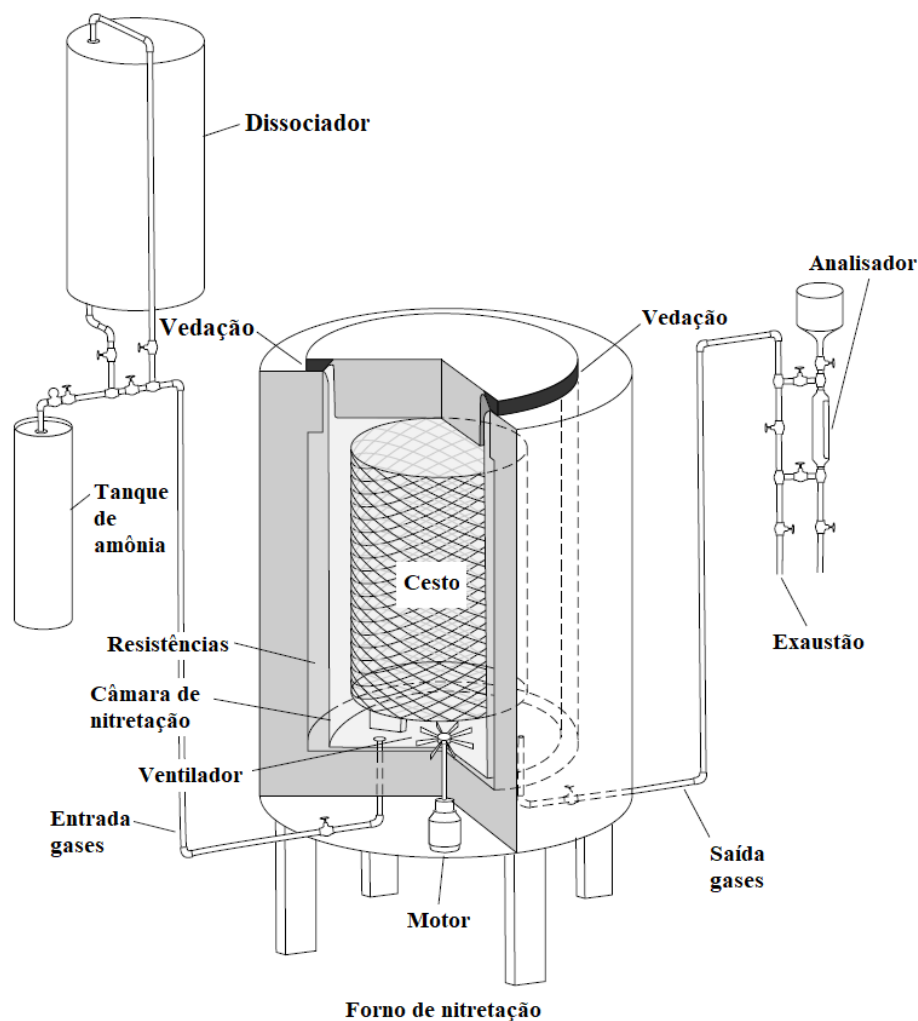
Na Figura 8 é apresentado esquematicamente um forno vertical e seus principais componentes. O tanque de amônia comumente é alojado em uma área externa e ventilada para redução de risco em caso de vazamento. As linhas de entrada e saída de gases contêm válvulas para controle de pressão e vazão dos gases. As resistências são estrategicamente posicionadas a fim de garantir um aquecimento regular de toda retorta, e trabalham em conjunto com o sistema de medição de temperatura de forma redundante para segurança do equipamento. Ao centro da câmara está o cesto onde é depositado as peças a serem tratadas. Vale ressaltar a importância das vedações para impedir o vazamento da amônia, por ser tóxico e altamente inflamável (Pye, 2003).

O controle da temperatura dentro do forno deve ser mantido no valor estipulado com uma variação máxima de +/- 5°C. Há um termopar para aferir a temperatura da câmara e outro para as resistências, que não devem estar em uma temperatura acima de 15°C em relação ao *set-point* do tratamento. O ventilador interno garante a mistura dos gases e a homogeneidade da temperatura dentro da retorta.

O analisador de dissociação da amônia, que na Figura 8 é representado por um sistema de válvulas e um visualizador em forma de pipeta, fornece um meio de controle simples da dissociação da amônia. Nos fornos modernos esse sistema é substituído por analisadores de gases digitais.

Na exaustão dos gases há um queimador, onde uma chama alimentada por um combustível externo garante a queima completa da amônia. É fundamental que o queimador seja monitorado por segurança, para que em caso de falha o local seja evacuado imediatamente.

Figura 8: Representação esquemática de um forno vertical.



Fonte: Adaptado de Pye, 2003

Para garantir a estabilidade do processo, os fornos contêm sistema de circulação forçada, são projetados em material Inconel, inerte à amônia, e utilizam adicionalmente materiais refratários, reduzindo assim as perdas por dissipação térmica. Independente da qualidade do material inoxidável utilizado, com o uso do forno ocorre a quebra da camada apassivadora,

permitindo que o nitrogênio nascente difunda nas paredes da câmara. Isso leva a um aumento da dificuldade de controle da dissociação da amônia. Para solucionar esse efeito os fornos devem passar por um processo de regeneração, na qual o mesmo é aquecido a 900°C com a câmara vazia por algumas horas, levando a uma “queima” do nitrogênio e formação de uma nova camada apassivadora nas paredes internas do forno (Pye, 2003).

Os parâmetros de processo utilizado e os dados coletados pelos sensores durante o tratamento devem ser armazenados para fins de controle e rastreabilidade. A seguir é listado os principais parâmetros do processo que devem ser controlados segundo Pye (2003) e Picilli (2009).

- Temperatura
- Controle de processo
- Tempo
- Fluxo de gases
- Concentração dos gases.
- Histórico de manutenção da câmara.

### 3.3.3 Fases formadas na nitretação.

Na nitretação a gás, o nitrogênio é obtido dentro da câmara de atmosfera controlada pela dissociação da amônia, conforme reações (3.1), (3.2) e (3.3).



A amônia em temperaturas elevadas apresenta um comportamento instável, dissociando-se, conforme reação (3.1), sobre a superfície das peças e liberando nitrogênio ativo (nascente). Como o nitrogênio e o hidrogênio atômicos (nascente) também são instáveis sozinhos, parte se agrupam com outros átomos e formam moléculas conforme reações (3.2) e (3.3) e outra fração se difunde no material em quantidade e velocidade diretamente proporcionais a temperatura.

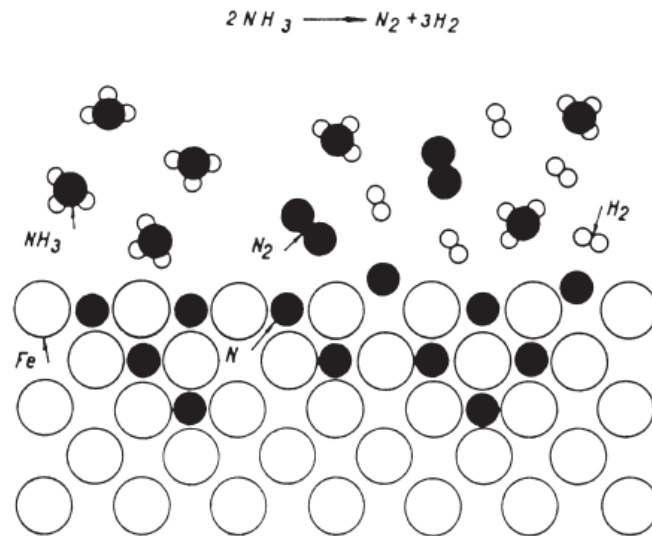
O aprisionamento do hidrogênio na matriz do aço é prejudicial e pode levar a fragilização por hidrogênio, efeito estudado por Johnson em 1875, como cita Bhadeshia, (2015).



Porém esse efeito só ocorre em temperaturas abaixo de 300°C, visto que acima desse valor a energia de ativação para a recombinação dos átomos nascentes de hidrogênio é menor que a energia necessária para aprisionamento do átomo na matriz, como concluiu o estudo de Kiuchi e McLellan (1982). Com isso, durante o tratamento de nitretação, com temperaturas na ordem de 500°C, logo após a dissociação da amônia os átomos de hidrogênio já se recombinam formando moléculas de H<sub>2</sub> antes que se difundam na matriz do aço.

Processo análogo ocorre com os átomos de nitrogênio nascentes, porém devido ao gradiente de concentração o nitrogênio se difunde para o interior, onde devido a afinidade com o ferro e demais ligas presentes, formam nitretos que precipitam no metal base. A Figura 9 apresenta esquematicamente a dissociação da amônia e a difusão do nitrogênio nascente na matriz (Pye, 2003). Este processo é controlado através do potencial nitretante da atmosfera, assegurando estabilidade e repetibilidade ao processo (Davis, 2002).

Figura 9: Representação esquemática da difusão intersticial.



Fonte: Pye, 2003

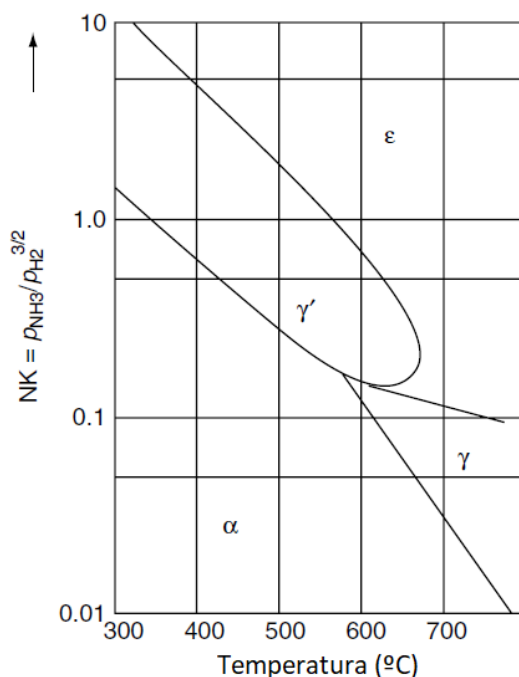
A capacidade nitretante de uma atmosfera é definida pelo grau de dissociação da amônia, e é mantida constante durante o processo como meio de controle, salvo alteração intencional como nos processos de duplo estágio. Seu controle segue a equação (3.4). Por meio de adição de hidrogênio na câmara é possível alterar a pressão parcial do mesmo, e consequentemente a dissociação da amônia. O controle da taxa de dissociação é feito para garantir a efetividade do processo, de forma que comumente a porcentagem de amônia nos fornos varia de 20% a 50% de fração volumétrica (Piccilli, 2009; Dossett, et al., 2013)

$$NK = \frac{\rho_{NH_3}}{(\rho_{H_2})^{3/2}} \quad (3.4)$$

A combinação de controle da capacidade nitretante associado ao controle de temperatura permite controlar a microestrutura formada. O tratamento em temperaturas menores associado a tempos mais curtos evita o crescimento dos precipitados ou a coalescência entre eles, de forma que estes se mantêm finos e pequenos, distorcendo menos a matriz e conseqüentemente gerando menores tensões internas. Em contrapartida a dureza final da peça será menor, assim como sua resistência mecânica (Piccilli, 2009).

Conforme diagrama de Lehrer, Figura 10, é possível prever a microestrutura que será formada, em função do potencial nitretante e da temperatura.

Figura 10: Diagrama de Lehrer.

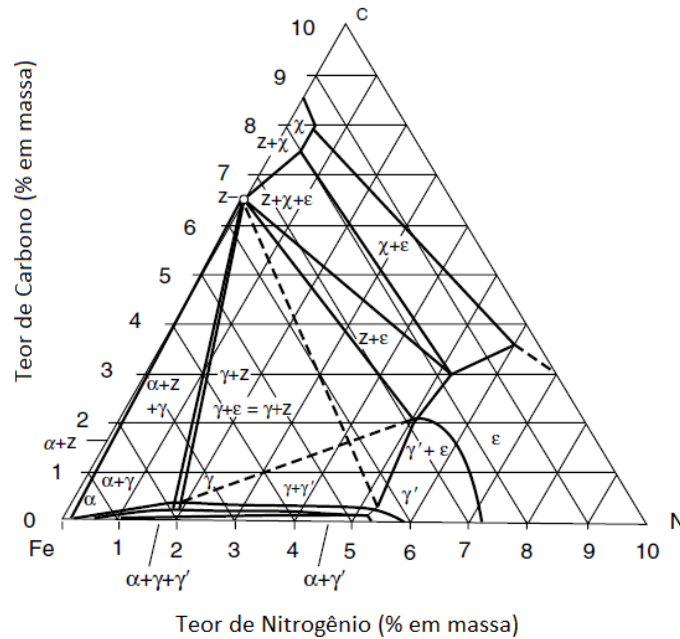


Fonte: Adaptado de Totten, 2007

Em baixos potenciais nitretante as fases formadas seguem o diagrama de ferro-carbono, pois o pouco nitrogênio difundido não chega a alterar a microestrutura do aço, mantendo-se a fase alfa e gama na forma simples em função da temperatura. Ao elevar o potencial nitretante, o aumento da concentração de nitrogênio difundido leva a formação da fase gama linha ( $\gamma'$ ) e épsilon ( $\epsilon$ ) a depender da temperatura. Em condições de equilíbrio a combinação de temperatura e potencial nitretante definem a solubilidade no nitrogênio no substrato e conseqüentemente as

fases formadas. A Figura 11 é uma secção isotérmica do diagrama ternário ferro-carbono-nitrogênio, e indica quais as fases esperadas em função da participação mássica de cada elemento. Algumas características de cada fase são listadas na Tabela 5 (Gobbi, 2009; Sirin, et al., 2011; Dossett, et al., 2013; Davis, 2020; Oliveira, 2005).

Figura 11: Secção isotérmica do diagrama ternário de fases Fe-C-N.



Fonte: Adaptador de Totten, 2007.

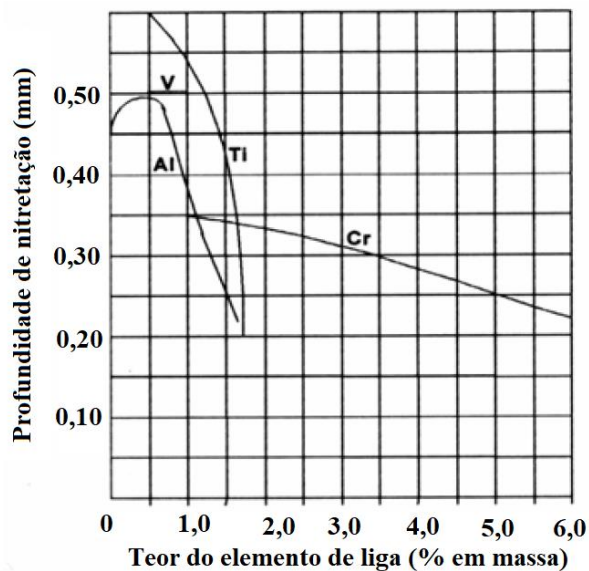
Tabela 5: Estrutura cristalina e composição das fases no sistema Fe-N-C

Fase	Notação	Rede Bravais	Solubilidade N (% at.)	Solubilidade N (% w)
Ferrita ( $\alpha$ )	Fe[N]	CCC	< 0,40	0,1
Austenita ( $\gamma$ )	Fe[N]	CFC	< 10,3	2,8
Martensita ( $\alpha'$ )	Fe[N]	TCC	2,60	
$\alpha''$	Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	N intersticial octaédrico	~12,5	2,8
$\gamma'$	Fe <sub>4</sub> N <sub>1-x</sub>	CFC	19,4 – 20	5,88
$\epsilon$	Fe <sub>3</sub> N <sub>1-x</sub>	Hexagonal compacta	15,0 – 33	7,5 – 11
$\zeta$	Fe <sub>2</sub> N	N-C intersticial octaédrico	33,3	11,4
		Ortorrômica		

Fonte: Adaptada de Dossett, et al., 2013 e Oliveira, 2005.

A Figura 11 apresentada anteriormente é uma secção de um diagrama de um aço carbono sem elementos de liga. Quando há outros elementos além do carbono e ferro no substrato, esses irão influenciar a formação das fases em relação ao diagrama ternário, pois apresentam o potencial de formar nitretos. Elementos como cromo, alumínio, vanádio e molibdênio são os principais influenciadores da nitretação. Quanto maior a concentração de elementos de liga, mais lenta é a velocidade de difusão do nitrogênio. A Figura 12 mostra o impacto de alguns elementos de liga sobre a profundidade da nitretação.

Figura 12: Efeito dos elementos de liga na profundidade após 8 horas de nitretação gasosa a 520°C em aço SAE 1035.



Fonte: Gobbi, 2009.

O aumento da quantidade de elementos de liga causa uma redução da profundidade da camada nitretada. Isso ocorre devido a formação de nitretos que dificultam a difusão do nitrogênio para as camadas mais profundas da peça. Uma exceção é a presença do alumínio em baixas porcentagem, até 0,6% aproximadamente, que favorece a difusão do nitrogênio, permitindo a formação de uma camada de difusão mais espessa. A alta concentração de cromo em aços inoxidáveis dificulta a nitretação devido a formação de óxido de cromo que age como barreira para a difusão do nitrogênio (Davis, 2002).

O processo de difusão dos elementos de liga pode ser descrito pela lei de Fick, (3.5)

$$J \rightarrow -D \frac{dc}{dx} \quad (3.5)$$

Onde:

J – Fluxo do elemento sendo difundido [mol/m<sup>2</sup>s]

D – Coeficiente de difusão do elemento [m<sup>2</sup>/s]

$\frac{dc}{dx}$  – Gradiente de concentração [1/m<sup>3</sup>]

Ao considerar a mudança diferencial da concentração por fração de tempo, a primeira lei de Fick é reescrita conforme equação (3.6), segunda lei de Fick.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3.6)$$

O coeficiente de difusão D é dado pela seguinte equação, (3.7).

$$D = D_0 \exp \left[ \frac{-Q}{(RT)} \right] \quad (3.7)$$

Onde:

D<sub>0</sub> – Coeficiente de difusão inicial [m<sup>2</sup>/s]

Q – Energia de ativação [J]

R – Constante universal dos gases [J/mol K]

T – Temperatura em Kelvin [K]

Combinando as equações, é possível calcular a concentração intersticial de um elemento depois de um tempo t na profundidade x, mantendo-se a concentração (c<sub>0</sub>) do elemento na superfície constante, pela equação (3.8)

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right] \quad (3.8)$$

Onde:

c(x,t) – concentração intersticial

c<sub>0</sub> – Concentração superficial [m]

x – Profundidade superficial [m]

D – Coeficiente de difusão [m<sup>2</sup>/s]

$\sqrt{4Dt}$  - Comprimento de difusão

erfc – Função complementar de erro de Gauss

Assim, a propagação da camada de difusão e sua espessura é determinada pelo tempo, temperatura e solubilidade do nitrogênio naquela temperatura. Este equacionamento é relevante para a determinação da camada de difusão. Na camada de composto, devido a abundância de

nitrogênio próximo a superfície, o coeficiente de difusão apresenta menor influência. (Dossett, et al., 2013).

A Tabela 6 lista o coeficiente de difusão de alguns elementos químicos na temperatura de 500°C e 595°C. A razão  $D_E/D_N$  indica o coeficiente de difusão relativo do elemento em relação ao nitrogênio na fase alpha. Vale ressaltar que a difusão do nitrogênio é muito maior na fase alpha do que nas demais fases.

Tabela 6: Coeficiente de difusão calculado por elementos em temperatura de nitretação.

Elemento	Fase do aço	$D, \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$		$D, \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	
		500 °C (930 °F)		595 °C (1105 °F)	
H	$\alpha$	$3.03 \times 10^{-4}$	5084	$3.72 \times 10^{-4}$	1603
	$\Gamma$	...	...	$1.31 \times 10^{-5}$	76,036
C	A	$4.14 \times 10^{-8}$	0.695	$1.73 \times 10^{-7}$	0.75
	$\Gamma$	...	...	$9.78 \times 10^{-10}$	5.696
N	A	$5.95 \times 10^{-8}$	1	$2.32 \times 10^{-7}$	1
	$\Gamma$	$3.03 \times 10^{-4}$	...	$1.72 \times 10^{-10}$	1
	Fe <sub>4</sub> N- $\gamma'$	$3.98 \times 10^{-10}$	0.0067	...	...
	Fe <sub>2-3</sub> NC- $\epsilon$	$9.96 \times 10^{-11}$	0.0017	...	...
Al	$\Gamma$	...	...	$8.30 \times 10^{-13}$	$4.8 \times 10^{-3}$
Si	A	$1.62 \times 10^{-18}$	$2.73 \times 10^{-11}$	$1.30 \times 10^{-16}$	$5.59 \times 10^{-10}$
	$\Gamma$	...	...	$4.94 \times 10^{-16}$	$2.88 \times 10^{-6}$
Ti	A	$5.71 \times 10^{-17}$	$9.60 \times 10^{-10}$	$3.88 \times 10^{-15}$	$1.67 \times 10^{-8}$
	$\Gamma$	...	...	$1.16 \times 10^{-16}$	$6.77 \times 10^{-7}$
Cr	A	$3.06 \times 10^{-17}$	$5.14 \times 10^{-10}$	$2.05 \times 10^{-15}$	$8.82 \times 10^{-9}$
	$\Gamma$	$3.61 \times 10^{-14}$	...	$4.23 \times 10^{-15}$	$2.46 \times 10^{-5}$
Co	A	$4.54 \times 10^{-18}$	$7.63 \times 10^{-11}$	$3.05 \times 10^{-16}$	$1.31 \times 10^{-9}$
	$\Gamma$	...	...	$3.69 \times 10^{-20}$	$2.15 \times 10^{-10}$
Mo	A	$1.67 \times 10^{-16}$	$2.81 \times 10^{-9}$	$1.02 \times 10^{-14}$	$4.39 \times 10^{-8}$
	$\Gamma$	...	...	$9.41 \times 10^{-17}$	$5.48 \times 10^{-7}$
W	A	$2.09 \times 10^{-23}$	$3.51 \times 10^{-16}$	$3.29 \times 10^{-21}$	$1.42 \times 10^{-14}$
	$\Gamma$	...	...	$1.83 \times 10^{-24}$	$1.07 \times 10^{-14}$
Fe	A	$3.33 \times 10^{-17}$	$5.60 \times 10^{-10}$	$1.97 \times 10^{-15}$	$8.46 \times 10^{-9}$
	$\gamma$	$1.04 \times 10^{-19}$	...	$1.03 \times 10^{-17}$	$5.98 \times 10^{-8}$

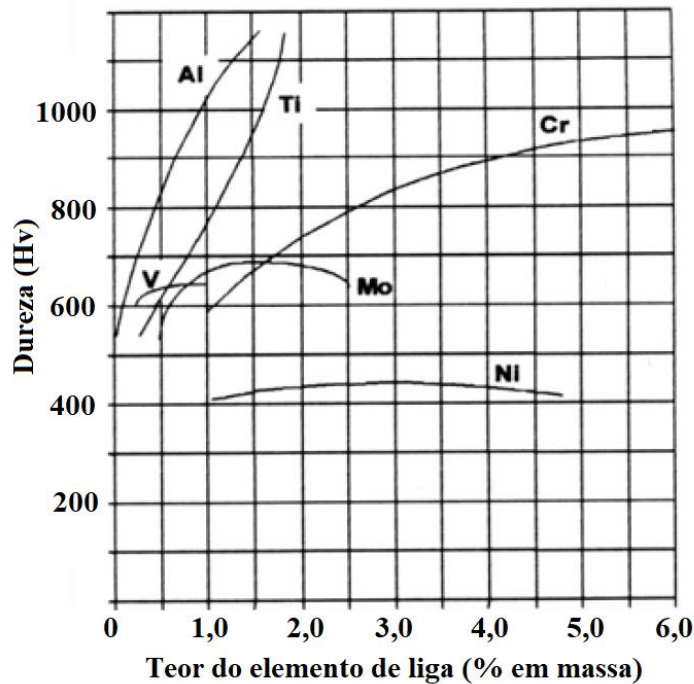
Fonte: Adaptado de Dossett, et al., 2013

A presença de elementos de liga também altera significativamente a dureza da camada nitretada final. A Figura 13 mostra graficamente o efeito dos elementos de liga sobre a dureza da camada nitretada de um aço SAE 1035.

Observa-se que a presença de alumínio, titânio e cromo são os elementos que mais influenciam na dureza final da camada nitretada. A presença de cromo em concentrações a partir de 0,9% favorece a formação de nitretos de cromo, que eleva significativamente a dureza superficial do material, e conseqüentemente a resistência ao desgaste. (Gobbi, 2009)

Visando demonstrar a influência dos parâmetros de processamento e condições do substrato com o resultado da nitretação, Dossett, et al., (2013) compilou a Tabela 7. Observa-se que quando a microestrutura do material no estado inicial é normalizada a dureza da camada de composto é maior.

Figura 13: Influência dos elementos de liga na dureza da camada nitretada do aço SAE 1035 a 520°C por 8 horas



Fonte: Gobbi, 2009

Tabela 7: Influência dos parâmetros de processo e material na nitretação.

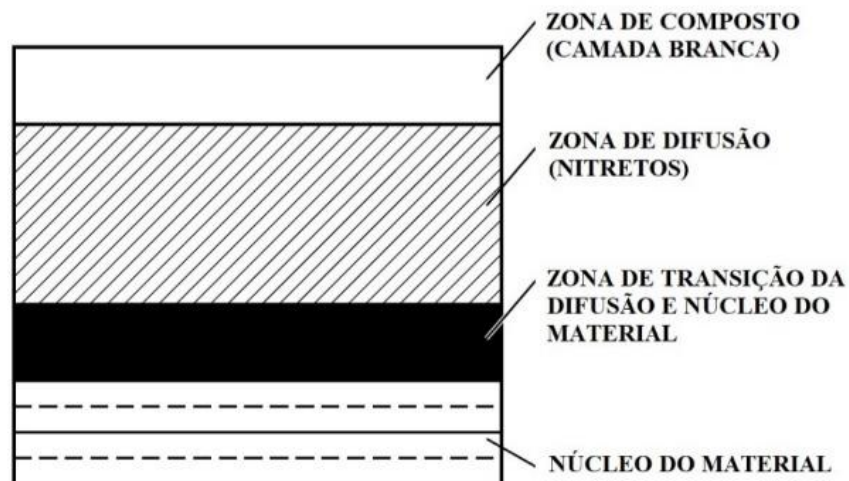
	Espessura camada de composto	Dureza superficial	Espessura camada total
<b>Processo</b>			
> temperatura	↑ ↑	= ↓	↑
> Tempo de nitretação	↑	= ↓	↑
> Potencial Nitretante	↑ ↑	=	=
<b>Composição Material</b>			
> Concentração Cr	= ↓	↑	↓ ↓
> Concentração Al	↓	↑ ↑	= ↓
> Concentração C	= ↑	↓	= ↓
<b>Estrutura do Material</b>			
Normalizado	=	= ↑	=
Temperado	=	↓	=

Fonte: Adaptada de Dossett, et al., 2013

### 3.3.4 Camadas formadas na nitretação.

O processo de nitretação cria duas camadas na superfície do material, sendo uma camada fina e externa na superfície do material, denominada de composto, e uma camada espessa denominada de camada de difusão, imediatamente abaixo da camada de composto. A Figura 14 tem-se uma representação esquemática das camadas formadas.

Figura 14: Camadas típicas da nitretação



Fonte: Adaptado de Pye, 2003

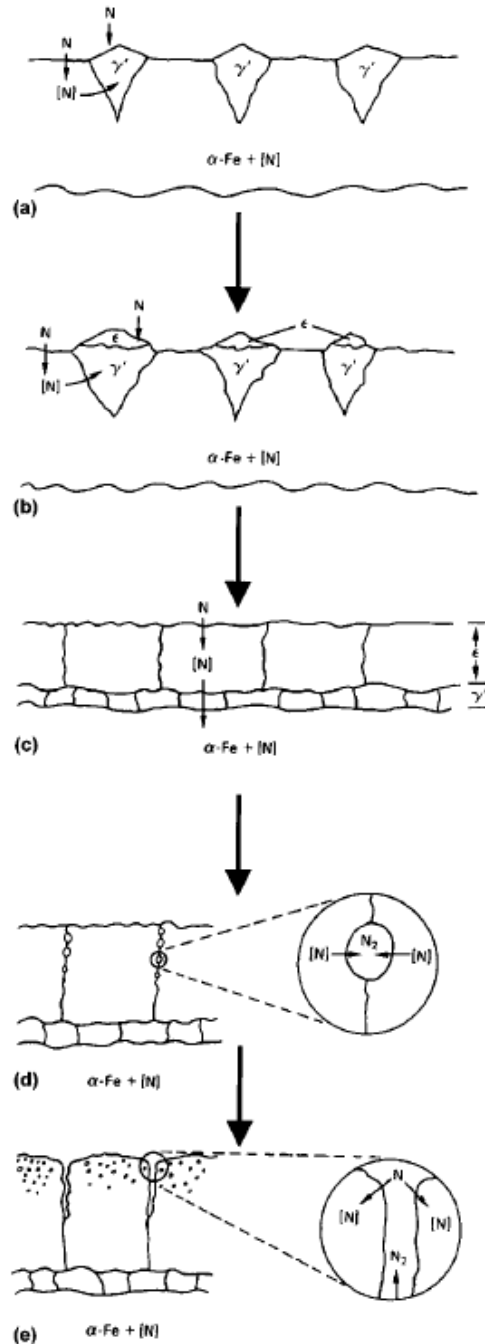
A relação entre a taxa de dissociação de nitrogênio e a demanda por nitrogênio gerada pelo processo de difusão determina a formação das camadas. Quando a disponibilidade de nitrogênio é abundante, ocorre a nucleação e crescimento de nitretos de ferro na superfície do material, formando a camada de composto. Quando a disponibilidade de nitrogênio é menor do que é possível solubilizar, há formação apenas de uma solução sólida de nitrogênio no substrato e precipitados coerentes. Tipicamente isso ocorre nas camadas mais profundas, formando a camada de difusão. O processo descrito é representado esquematicamente na Figura 15.

O início da formação da camada ocorre no momento de saturação da concentração de nitrogênio difundido na fase ferrítica, dando origem a fase  $\gamma'$ , Figura 15 (a). Na sequência ocorre o crescimento da fase  $\gamma'$  pela absorção do nitrogênio da camada ferrítica. O nitrogênio não é absorvido diretamente da superfície pois a difusão do nitrogênio pela ferrita é maior do que na fase gamma linha. A nucleação da fase  $\epsilon$  sobre a fase  $\gamma'$  ocorre antes ou depois do completo fechamento das nucleações da fase  $\gamma'$  na superfície do substrato, dependendo do potencial nitretante e da temperatura. Uma vez que não há mais  $\alpha$ -Fe na superfície a difusão do nitrogênio



para o interior do material ocorre exclusivamente através da fase  $\epsilon$  e  $\gamma'$ , Figura 15 (c) (Dossett, et al., 2013).

Figura 15: Demonstração esquemática da formação microestrutural progressiva da camada de composto até formação da camada nitretada sobre a fase  $\alpha$ -Fe

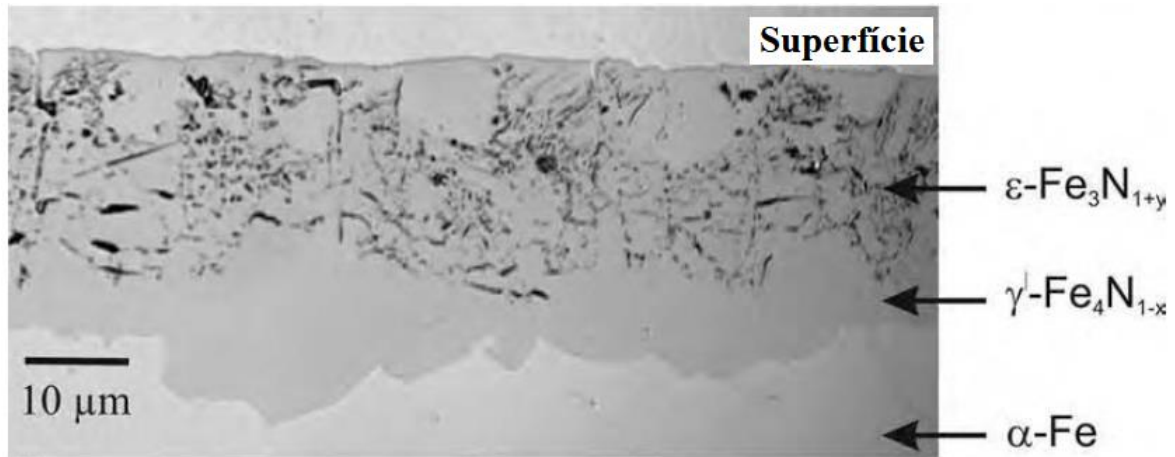


Fonte: Dossett, et al., 2013

Os nitretos logo abaixo da camada formada não se encontram em equilíbrio termodinâmico, sendo comum a decomposição em Fe e  $N_2$ , o que leva a formação de poros,

principalmente na região mais antiga da camada de composto, como mostra a Figura 15 (d) e (e) (Dossett, et al., 2013). Na Figura 16, micrografia ótica de um aço carbono nitretado, é possível visualizar os poros formado, sendo os pontos e linhas escuros na região mais externa da camada nitretada.

Figura 16: Fases formadas na nitretação de um aço puro: Nitretação a 560°C por 20 horas. Ataque com Nital 1%.



Fonte: Adaptado de Dossett, et al., 2013

Há três mecanismos que regem o crescimento da camada nitretada. Como estes processos ocorrem simultaneamente, para que ocorra o aumento da espessura da camada, o balanço da difusão do nitrogênio entre os mecanismos deve ser positivo. Os processos são:

- Dissociação da amônia e difusão do nitrogênio nascentes na superfície do substrato.
- A recombinação do nitrogênio difundido, formando N<sub>2</sub>, na interface da superfície com a atmosfera nitretante causando a remoção do nitrogênio do substrato.
- Processo de difusão do nitrogênio para o substrato.

A formação da camada de difusão, passa por processos diferentes se o substrato é aço puro ou ligado. Quando é um aço puro, na temperatura do tratamento o nitrogênio se mantém solubilizado na matriz α-Fe e no momento do resfriamento ao final do tratamento ocorre a precipitação do nitrogênio formando a fase γ'-Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>. Em alguns casos de supersaturamento, ocorre também a formação da fase γ''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. (Dossett, et al., 2013)

Em aços ligados, os elementos de liga formam nitretos que precipitam na camada de difusão de acordo com a afinidade com a matriz ferrítica e o nitrogênio difundido. Elementos

com interações fracas precipitam em taxas iguais ao longo da profundidade do nitrogênio difundido, enquanto elementos de liga que formam ligações fortes precipitam nas regiões de maior concentração de nitrogênio, ou seja, mais próximos da superfície do substrato. (Dossett, et al., 2013)

- **Camada de compostos**

A camada de composto, ou também denominada camada branca, é a camada superficial formada por nitretos de ferro,  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ) e  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ). Sua denominação tem origem na aparência branca que apresenta em análise metalográfica ótica após ataque químico com reagente “Nital”, devido a não reação com o ácido com os nitretos durante o ataque químico (Boztepe, et al., 2018).

A camada branca é composta por dois tipos de nitreto de ferro: Nitreto épsilon ( $\epsilon$ ) e nitreto Gama Linha ( $\gamma'$ ). Quando ambas as fases estão presentes na camada branca, ela é chamada de camada de fase dupla, sendo frágil por apresentar fraca adesão entre as duas fases e pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica, gerando tensões internas no material. Comumente a melhora na tribologia do material e aumento da resistência à corrosão são resultados da formação da camada de composto (Gobbi, 2009; Sirin, et al., 2011; Boztepe, et al., 2018).

A espessura da camada branca pode variar de 0,001 a 0,03 mm, e frequentemente representa 10% de toda espessura da camada nitretada. A dureza da camada de composto pode chegar a 570 Hv (0,02). Uma característica da camada branca é a existência de poros que podem ser preenchidos com inibidores de corrosão através de um processo de imersão, causando um aumento na resistência a corrosão da superfície do material. A dureza da camada branca é uma propriedade predominante na resistência ao desgaste, mais que a espessura (Diehl, 2017; Gobbi, 2009; Sirin, et al., 2011, Sirin, et al., 2012)

A presença predominante da fase  $\epsilon$  tem forte relação com o aumento da resistência a corrosão. Em um estudo conduzido por Díaz-Guillén et al. (2013), de nitretação a plasma de um aço AISI D2 em diversas temperaturas, foi constatado que os ensaios conduzidos em temperatura mais elevadas propiciaram a formação predominante de fase  $\gamma'$ , e os ensaios de corrosão para estes materiais apresentaram uma resistência inferior aos ensaios que propiciaram a formação da fase épsilon ( $\epsilon$ ).

Embora a camada de composto eleve a resistência à corrosão, se sua espessura for excessiva pode ocorrer quebra da mesma devido a propagação de defeitos de forma frágil. Quando se deseja reduzir a espessura da camada de composto, pode-se utilizar o processo duplo estágio, denominado processo Floe, ou alternativamente realizar um tratamento subsequente de deposição de filme DLC (*Diamond like carbon*) (Campos, et al., 2020)

O processo duplo estágio foi criado por Carl F. Floe na tentativa de reduzir a espessura da camada de composto. Seu processo é ainda hoje reconhecido como processo Floe e consiste em uma etapa de nitretação a uma temperatura próxima a 500°C com 15% a 30% de dissociação de amônia (equivalente a uma atmosfera que contenha de 70 a 85% de amônia), seguido por uma etapa de temperatura de 560°C com dissociação elevada para 75 a 85% (equivalente a uma atmosfera que contenha de 15 a 25% de amônia). Na primeira etapa ocorre a formação de uma camada de composto rica em nitrogênio, enquanto a segunda promove a difusão do nitrogênio no substrato, reduzindo a espessura da camada branca. (Pye, 2003)

- **Camada de difusão**

A camada formada logo abaixo da camada branca é denominada de camada de difusão. Tipicamente a camada de difusão contém nitretos tipo gama linha (agulhas), nitretos de alumínio, cromo, vanádio, molibdênio e tungstênio, e nitrogênio solubilizado na matriz ferrítica. Sua profundidade pode alcançar 1mm e é a principal responsável pela melhoria da propriedade mecânica de resistência a fadiga do material. (Gobbi, 2009; Davis, 2002)

- **Espessura da camada.**

A espessura das camadas é uma função do tempo, temperatura e pressão da atmosfera nitretante. A proporção das fases que compõem as camadas está intimamente relacionada a composição química do substrato, de forma que a composição de carbono altera a proporção de fase  $\gamma'$  e fase  $\epsilon$ . Um aço com 0,4% de carbono apresenta razão iguais entre as duas fases. Concentrações maiores de carbono leva a formação de mais fase  $\epsilon$  enquanto concentrações menores favorece a formação de fase  $\gamma'$ .

Uma forma empírica simplificada de determinar a espessura da camada nitretada é fornecida pela Equação de Harris, (3.9). O Fator de temperatura K é tabelado em função da temperatura.

$$\text{Espessura Camada} = K \sqrt{t} \quad (3.9)$$

Tabela 8: Fórmula de Harris para aço nitretado puro,

Temperatura [°C]	Fator K
460	0,00221
470	0,00233
475	0,00259
480	0,00289
500	0,00300
510	0,00330
515	0,00350
525	0,00370
540	0,00380

Fonte: Adaptado de Totten, 2007

Nos estudos conduzidos por Farazmand, et al., 2018 foi identificado que a espessura da camada de difusão está mais relacionada ao tempo de nitretação, enquanto que a espessura da camada de composto foi mais influenciada pela temperatura do tratamento. Ademais Farazmand, et al. avaliou por meio de difratometria as fases formadas em função da temperatura e tempo de um aço sinterizado. Em temperaturas baixa (470°C) e 6 horas de tratamento a proporção de fase  $\epsilon$  foi maior que fase  $\gamma'$ . A proporção se inverte ao elevar a temperatura do tratamento para 570°C. Farazmand M. H. concluiu em seu trabalho que a nitretação de um material sinterizado produz peças com elevada resistênica a corrosão e desgaste, devido a melhor difusão do nitrogênio pelos poros do material, facilitando a formação da camada de difusão.

Em linhas gerais, tratamentos em temperaturas mais elevadas e por mais tempo causam um aumento no tamanho dos precipitados e camadas de difusão mais profundas, conseqüentemente uma menor dureza superficial e menor resistênica ao desgaste. (Sirin, et al., 2011).

Na prática, a medição da espessura da camada nitretada pode ser realizada a partir da avaliação da dureza na seção perpendicular da superfície nitretada ou a partir de avaliação ótica para identificar a camada de composto.

Na nitretação, como ocorre um gradiente do nitrogênio adicionado, há um gradiente de dureza associado. É recorrente estabelecer o valor de dureza do núcleo acrescido de 50HV como valor de dureza de referência para definir a espessura da camada efetiva (Dossett, et al., 2013).

Outros estudos podem considerar a espessura total da camada como referência. Nesses casos a espessura é definida na profundidade onde as propriedades do núcleo e da camada são iguais. A determinação da espessura por microdureza é o método mais aplicado para medições de camadas finas, (<0,25mm), como na nitretação. As medições de microdureza devem seguir os procedimentos estabelecidos na norma ASTM E384.

O método de avaliação óptico também é largamente empregado, e pode ser por análise macroscópica ou microscópica. Na análise microscópica a amostra deve ser polida e atacada quimicamente para revelar os constituintes da camada em específico. Um ataque recorrente é o uso de nital de 2 a 5%, ou em alguns casos o uso de nital concentrado, 25%, por 30 segundos seguido de imersão em picral concentrado e posterior enxague em álcool e secagem com soprador (Dossett, et al., 2013).

Para visualizar a composição da camada de composto deve-se utilizar o ataque especial de Murakami (20gmKOH, 20gK<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> em 100mL de água) a 80°C. Com este ataque a fase épsilon da camada de composto apresenta coloração marrom enquanto a fase gama linha se branca. A Tabela 9 lista os reagentes mais recorrentes utilizados na avaliação das camadas nitretadas.

Tabela 9: Seleção de reagente para inspeção laboratorial ótica.

Reagente	Composição	Concentração	Aplicação	Comentário
Nital	Etanol Ácido nítrico	100mL 1-10mL	Imersão por até 2 minutos	Reagente mais comum para aço carbono e ligas.
Murakami	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> KOH Água	10g 10G 100mL	Misturar KOH e água e posteriormente K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Utilizado para aço com cromo e ligas. Revela os carbonetos em aços e fofo.
Murakami modificado	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> Potássio Água hydrogenada	30g 30G 150mL	De 1 segundo a vários minutos Imersão ou esfregação	Misturar KOH e água e posteriormente K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>
Reagente colorante	Ácido hidrocloreídrico Ácido Selenico Alcool etílico	20-30mL 1-3 mL 100mL	Imersão em temperatura ambiente de 1 a 4 minutos	Colore o carbonetos e a fase gama linha em aços resistentes ao calor
Reagente colorante	Bifloreto de amônia Metabisulfeto de potássio Água	20g 0,5g 100mL	Imersão em temperatura ambiente de 1 a 2 minutos	Colore a aços inoxidáveis austeníticos e soldas

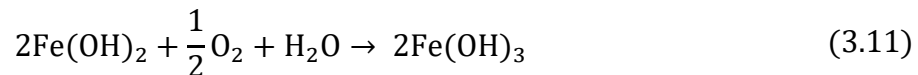
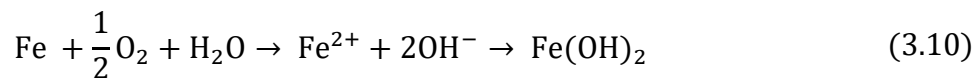
Fonte: Adaptada de Dossett, et al., 2013

### 3.4 Corrosão

Gentil (2011) define corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não, a esforços mecânicos. Callister (2016) por sua vez define como o ataque destrutivo e não intencional de um metal. Os mecanismos de corrosão podem ser classificados em corrosão em meio aquoso, representando aproximadamente 90% da incidência de corrosão, oxidação e corrosão quente (8%), corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%). A corrosão em meio aquoso pode ser compreendida pela dinâmica eletroquímica das reações envolvidas (Wolyneec, 2002).

O processo de corrosão depende não somente do material, mas também do meio e condições operacionais da aplicação. Mesmo materiais resistentes a corrosão, como aço inoxidável, alumínio, titânio entre outros, sofrem degradação quando expostos a determinados meios, como íons de cloreto, mercúrio ou ácido fluorídrico respectivamente.

Embora popularmente conhecido como corrosão, o processo de degradação de um material está sempre associado a corrosão de um elemento e a redução de outro. A esses dois processos dar-se o nome de oxirredução. O elemento que oxida é denominado de substância redutora ou agente redutor, enquanto o elemento que reduz é denominado de substância oxidante. Os metais caracteristicamente apresentam elétrons excedentes na camada de valência, e quando reagem tem a tendência a perdê-lo, oxidando-se. Como exemplo o aço quando imerso em água sofre a oxidação conforme a reação (3.10). O processo consiste em duas etapas e o produto  $2\text{Fe}(\text{OH})_3$  é a conhecida ferrugem. (Gentil, 2011 e Morona, 2007).

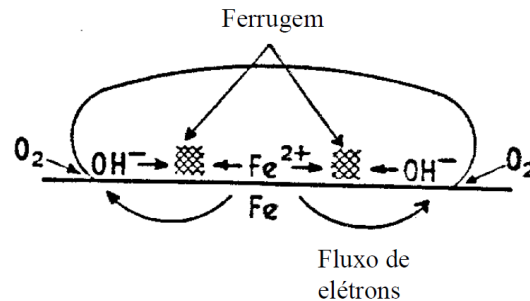


A experiência de Evans, citada por Wolyneec (2002), analisa o processo de corrosão metálica descrito anteriormente em uma gota de água salina sobre uma superfície de aço, e é representado esquematicamente na Figura 17.

Ao centro da gota tem-se a formação de íons de ferro, tratando-se da reação anódica, (oxidação). Os elétrons liberados deslocam-se através do metal, formando uma corrente da região anódica para a região catódica, localizada nas extremidades da gota onde ficam

concentradas os íons hidroxila. Estas reações, de natureza eletroquímica, constituem em reações básicas do processo corrosivo dentro da gota salina.

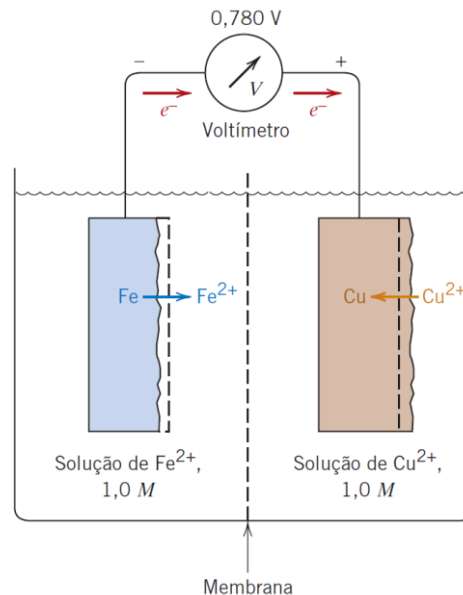
Figura 17: Representação do processo de corrosão de um metal em uma gota salina.



Fonte: Woly nec, 2002

Ao extrapolar o experimento de corrosão em uma gota salina para uma pilha eletroquímica, tem-se a separação das regiões anódicas e catódicas em anodos independentes. O meio salino representa a solução eletrolítica e o fluxo de elétrons que ocorre internamente passar pelo voltímetro afim de medição da tensão criada. A Figura 18 é um esquema de uma pilha de ferro cobre.

Figura 18: Pilha eletroquímica de eletrodo de ferro e cobre.



Fonte: Callister, 2016.

Em uma pilha a combinação de cada elemento metálico estabelece uma diferença de potencial entre o metal e a solução e conseqüentemente haverá uma corrente de elétrons se um circuito externo for fechado, tendo origem do elemento que oxidou em direção ao elemento que



está sofrendo redução, ao mesmo tempo que ocorre uma passagem de íons pela membrana que separa as soluções das pilhas. Na pilha de ferro-cobre o ferro sofre corrosão enquanto o cobre reduz por meio de eletrodeposição. Ao mensurar a tensão gerada entre os metais encontra-se 0,78V. Essa tensão depende dos materiais e pode ser calculada conhecendo-se o potencial de eletrodo de cada elemento independente.

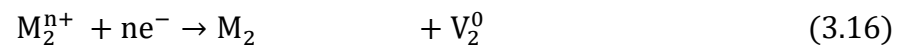
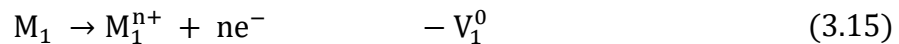
Os equacionamentos das reações de redução e oxidação quando somados resultam em um balanço estequiométrico de elétrons e de elementos químicos. A equação (3.12) representa de forma genérica o processo de formação dos íons metálicos para um metal M que sofre ataque em um meio corrosivo. Nesta situação o metal sofreu oxidação pois perdeu elétrons e o estado de valência aumentou, passando para +2 (Oliveira, 2005).



A equação (3.13) equaciona a redução do íon  $H^+$ . A soma das duas equações para compor a equação global de oxirredução resulta na equação (3.14).



Conhecendo o valor de potencial padrão de eletrodo de cada semi-reação da pilha é possível determinar o potencial de pilha da combinação de qualquer elemento. As equações (3.15), (3.16) e (3.17), indicam as reações de semi-pilha e a soma resultante, enquanto a equação (3.18) indica o potencial resultante da pilha, qual ocorre oxidação de um metal  $M_1$  e a redução de um metal  $M_2$ . Se  $\Delta V^0$  for positivo a reação ocorre espontaneamente.



Em situações reais, o potencial da pilha dependerá de outros fatores como temperatura, concentração da solução e pureza dos materiais. A equação de Nernst, equação (3.19) fornece o potencial de pilha considerando essas variáveis de concentração das soluções e temperatura.

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \quad (3.19)$$

Onde:

R - Constante dos gases.

N - Número de elétrons em cada uma das reações de semi-pilha.

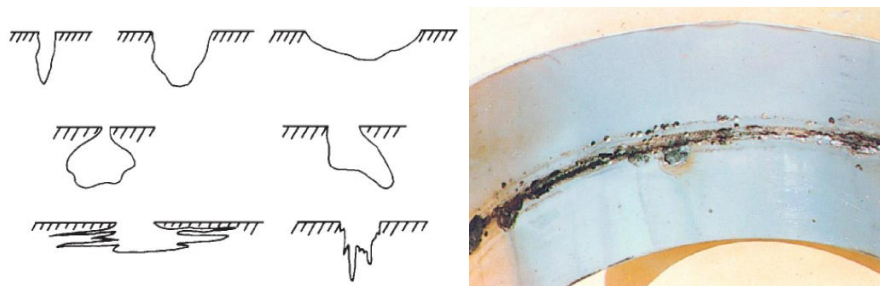
F - Constante de Faraday (96.500 C/mol).

### 3.4.1 Corrosão por pite.

A classificação da corrosão pode ser feita conforme a forma como ocorre ou em função da morfologia. Para os metais os seguintes modos de corrosão são de maior relevância: Uniforme, galvânica, em frestas, por pites, intergranular, corrosão seletiva, corrosão erosão, e corrosão sob tensão.

Entre as formas de corrosão acima listadas, a corrosão por pite é relevante para este trabalho por ser recorrente em aços com tratamentos superficial, como a nitretação. A corrosão por pite compartilha o mesmo princípio de ocorrência da corrosão em frestas, porém de forma muito localizada, onde há a formação de “buracos” que penetram a partir da superfície em uma direção perpendicular. Caracteristicamente formam bolsões que fragilizam o interior do material, mas mantendo a integridade da superfície, sendo assim muitas vezes não identificada. Nos materiais com tratamentos superficiais, a corrosão se inicia em falhas na superfície e se propaga sobre a camada de revestimento, sem aparentemente degradar a superfície. Como o processo de corrosão se inicia em imperfeições superficiais do material, um melhor acabamento melhora a resistência a corrosão por pites. A Figura 19 representa esquematicamente as diversas geometrias que os bolsões podem formar e junto uma foto de uma corrosão próximo a um cordão de solda. (Nery, et al., 2010, Gentil, 2011 e Stansbury, et al., 2000).

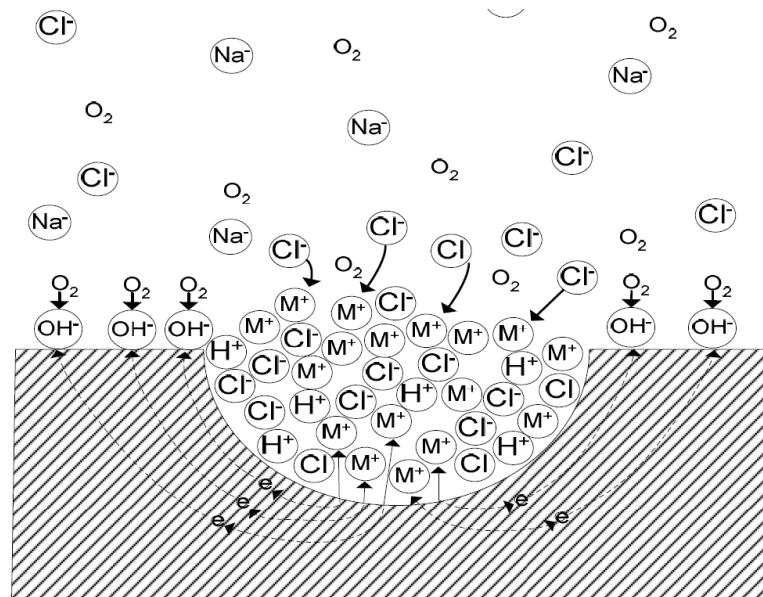
Figura 19: Representação esquemáticas de corrosão por pite e foto real de corrosão por pite em torno de cordão de solda.



Fonte: Gentil, 2011

A dinâmica da corrosão por pite de um metal M em um meio salino é representada na Figura 20. Primeiramente ocorre a quebra da passividade no ponto de imperfeição superficial, formando uma célula eletrolítica. Por efeito galvânico, a diferença de potencial entre ânodo e o catodo faz com que a dissolução anódica seja bem acentuada, originando alta densidade de corrente. A dissolução do material eleva a concentração de cargas positivas, causando uma migração de íons cloreto para manter a neutralidade. A elevada concentração de íons cloreto dentro da região promove a formação de MCl e a hidrólise do MCl causa um aumento da concentração de  $H^+$  e conseqüentemente eleva a acidez localizada. O aumento da acidez dentro do pite reduz a solubilidade do  $O_2$ , forçando a redução do oxigênio a ocorrer nas regiões adjacentes do pite. Esse processo de redução do pH dentro do “bolsão” do pite potencializa o processo de corrosão nesta região, motivo pelo qual a corrosão por pite é considerada uma reação anódica autocatalítica (Morona, 2007).

Figura 20: Processo auto catalítico em corrosão por pite.



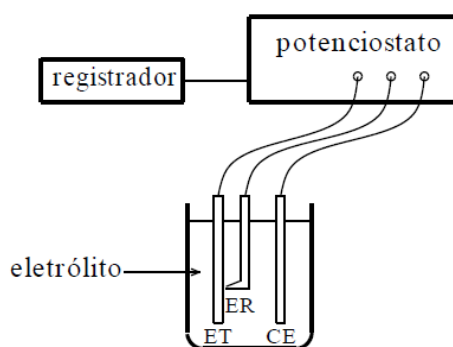
Fonte: Fontana, 1986.

### 3.4.2 Teste de corrosão eletroquímica

No teste de corrosão eletroquímica utiliza-se um potenciostato como fonte externa de aplicação de tensão (ou variação de tensão) em um eletrodo de trabalho mergulhado em um eletrólito. A tensão aplicada força a interface metal-eletrólito além do estado de equilíbrio, causando uma corrente elétrica que é medida e registrada para determinar o comportamento da corrosão metálica ou estimar a resistência a corrosão. A Figura 21 indica a esquematicamente

o arranjo para realização do ensaio. O eletrodo de referência localiza-se dentro de um capilar de Luggin, com extremidade capilar mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho para evitar distúrbios no fluxo de corrente entre os dois. É recorrente o uso de eletrodo de prata-cloreto de prata como eletrodo de referência, com vantagens devido sua pequena dimensão na forma de um fio fino e dispensar a ponte salina desde que haja íons cloreto na solução. O contra eletrodo age como um fusível de proteção ao sistema caso a oxidação não ocorra no eletrodo de trabalho.

Figura 21: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET- Eletrodo de trabalho; ER – Eletrodo de referência; CE – Conta eletrodo.

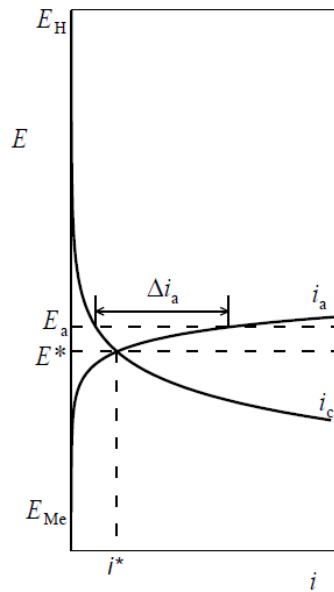


Fonte: Woly nec, 2002

O registro da corrente em função da tensão imposta sobre o eletrodo de trabalho fornece os dados da curva de polarização (Figura 22). Essa curva representa a polarização do efeito global de todas as reações que ocorreram simultaneamente sobre o eletrodo. Quando a corrente anódica  $i_a$  se igualar a corrente catódica  $i_c$ , tem-se o potencial de corrosão  $E^*$ . Neste potencial o aparelho não detecta nenhuma corrente, pois a reação encontra-se em equilíbrio. Quanto um potencial  $E_a$  maior que  $E^*$  é aplicado,  $i_a$  supera em magnitude o valor de  $i_c$  e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença ( $\Delta i_a$ ). De forma análoga, num potencial  $E_c$  menor que  $E^*$ ,  $i_c$  supera em magnitude o valor de  $i_a$  e o potenciostato supre e registra a diferença ( $\Delta i_c$ ). (Woly nec, 2002).

A curva de polarização pode ser obtida pelo método potenciostático ou pelo método potenciocinético (ou potenciodinâmico). No método potencioestático valores discretos de tensão são aplicados e os correspondentes valores de correntes registrados. No método potenciodinâmico varia-se continuamente o potencial de eletrodo  $E$  e registra-se a variação de corrente  $\Delta i$ . O declive da reta de variação do potencial de eletrodo com o tempo representa a velocidade de varrimento, expressa em mV/min. (Woly nec, 2002)

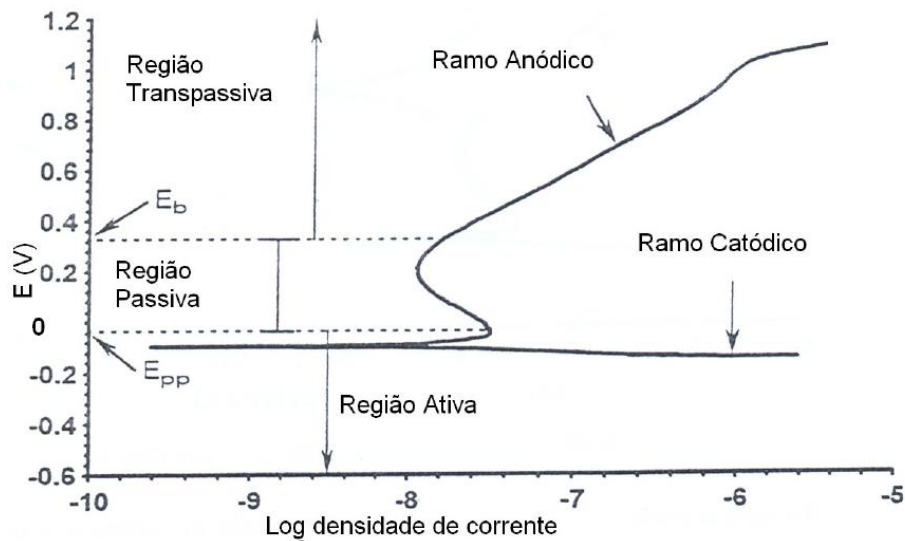
Figura 22: Curva de polarização de corrosão simples obtida em um potenciostato.



Fonte: Wolyne, 2002

A Figura 23 é uma curva potenciodinâmica para corrosão passiva. O potencial de passivação primário, indicado por  $E_{pp}$  é o potencial a partir do qual a corrente sofre um decréscimo ou se torna constante. Ao elevar mais o potencial encontra-se o potencial de ruptura,  $E_r$  quando a corrente volta a aumentar, indicando o fim da passivação do material. A região passiva fica contida entre  $E_r$  e  $E_{pp}$ . A região com potenciais maiores denomina-se região transpassiva.

Figura 23: Curva potenciodinâmica para corrosão passiva.



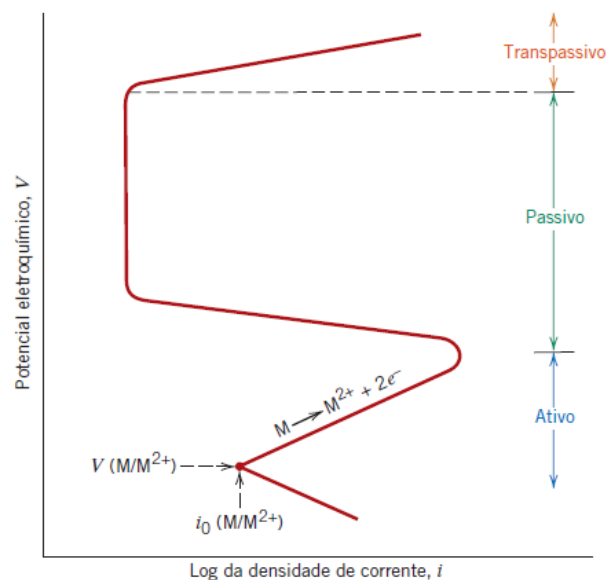
Fonte: Morona, 2007

### 3.4.1 Passivação

Passivação é um fenômeno de redução da velocidade de corrosão devido a perda da reatividade química em certas condições, passando a comporta-se de forma similar a um metal inerte. Uma explicação é a redução da energia livre de Gibbs associada a passagem de um metal ou liga do estado metálico para os produtos da corrosão, que formam filmes depositados na superfície do material e impedindo o contato do meio corrosivo com o substrato (Fontana, 1987).

Os materiais que contêm cromo, níquel, titânio entre outras ligas apresentam característica de passividade. No caso de aços inoxidáveis, o elevado teor de cromo na composição do metal causa uma absorção do gás oxigênio e a formação do filme passivo de espessura aproximada de 30 a 50 angstrom. A formação do filme passivo ocorre pela reação com a água, formando um oxihidróxido de metais Cr e Fe e apresentam estrutura amorfa. Em presença de determinados ânions, como cloreto, os metais perdem a passividade acima de certo potencial, chamado de potencial de pite. (Tridapalli, 2011).

Figura 24: Curva de polarização para um metal com transição ativa-passiva.



Fonte: Callister, 2016

Na Figura 24 está representado uma curva típica de material com característica apassivadora. Em baixas tensões o metal apresenta característica ativa, sofrendo corrosão a uma taxa mais elevada. Ao elevar a tensão ocorre a formação de uma camada apassivadora que

protege o próprio material. Neste ponto a taxa de corrosão diminui significativamente, refletindo na queda da densidade de corrente e o gráfico marca essa região como passivo. Em uma sobretensão mais elevada ocorre a quebra do filme apassivador e o substrato volta a ficar exposto ao ambiente, elevando a taxa de corrosão, atingindo a região denominada de transpassiva. Esse momento de quebra do filme passivo e retorno da corrosão pode originar pites de corrosão e a camada passiva torna-se instável. (Lacerda, 2015).

### 3.4.2 Taxa de corrosão:

Conhecer a velocidade com que a reação de corrosão ocorre em um material tem maior relevância do que apenas seu potencial de eletrodo e semi-pilha. A taxa de corrosão irá determinar a frequência com que uma infraestrutura ou peça deve ser inspecionado ou substituída. A taxa de corrosão pode ser calculada com a equação (3.20) ou a partir dos seguintes dados da curva de polarização: Corrente de corrosão em circuito aberto ( $i^*$ ), resistência a polarização ( $R_p$ ), contantes de Tafel anódica ( $b_a$ ) e catódica ( $b_c$ ). (Wolyneq, 2002 e Morona, 2007)

$$TC = 3,268 \frac{i^* * EW}{d} \quad (3.20)$$

Onde:

TC - Taxa de corrosão em mm/ano  
 $i^*$  - Corrente de corrosão em  $\mu A/cm^2$   
 EW - Peso equivalente da espécie corroída em grama  
 d – Densidade da espécie corroída em  $g/cm^3$

O peso equivalente é pré-definido e dependente do material e sua composição química, e é dado pela soma do número fracionário de equivalentes de todos os elementos do material, conforme equação (3.21)

$$EW = N_{EQ^{-1}} = \left( \sum \frac{f_i n_i}{a_i} \right)^{-1} \quad (3.21)$$

Onde:

$N_{EQ^{-1}}$  – Número total de equivalentes em gramas  
 f – Fração molar  
 n – Número de oxidação  
 a – Massa molar

A corrente de corrosão pode ser calculada pela equação (3.22)

$$i^* = \frac{b_a b_c}{2,303 R_p} \quad (3.22)$$

Onde:

$i^*$  - Corrente de corrosão em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$   
 $b_a$  - Declive de Tafel anódica mV/década  
 $b_c$  - Declive de Tafel catódica mV/década  
 $R_p$  - Resistência a polarização em Ohm

E a resistência a polarização pela equação (3.23)

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (3.23)$$

Onde:

$R_p$  - Resistência a polarização em Ohm  
 $\Delta E$  - Variação de potencial  
 $\Delta i$  - Variação de corrente

Outro modo de calcular a taxa de corrosão é a partir da equação de Wagner-Traud, (3.24). Esta equação fornece valores corretos quando as porções das curvas que definem o potencial de corrosão,  $E^*$ , e respectiva corrente,  $i^*$ , no diagrama  $E \times \log |i|$  são retas. Possibilitando a fácil determinação dos declives de Tafel a partir de um par de valores ( $\Delta E, \Delta i$ ), conforme Figura 25.

$$\Delta i = i^* \left[ \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (3.24)$$

Onde:

$\Delta i$  - Diferença entre densidade de corrente anódica e catódica ( $i_a - i_c$ )  
 $i^*$  - Corrente de corrosão  
 $\Delta E$  - Diferença entre potencial de corrosão anódica ( $E_a - E^*$ )  
 $b_a$  - Declive de Tafel anódica  
 $b_c$  - Declive de Tafel catódica

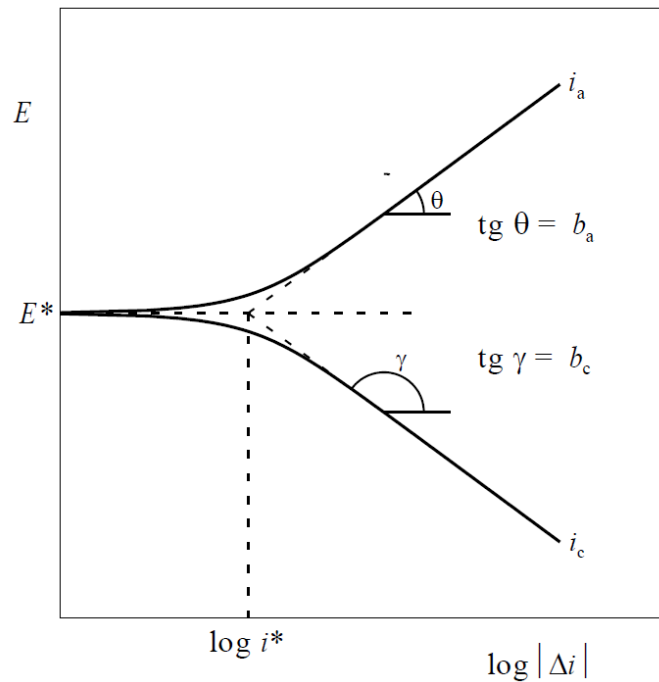
Para valores  $|\Delta E| > 30\text{mV}$  uma das exponenciais se torna desprezível em relação as outra e a equação de Wagner-Traud aproxima-se da equação de Tafel, conforme equação (3.25) e (3.26), sendo o cálculo da corrente de corrosão ( $i^*$ ) por essas equação denominado método de extrapolação da reta de Tafel.



$$\Delta E_a = b_a \log \frac{\Delta i_a}{i^*} \quad (3.25)$$

$$\Delta E_c = b_c \log \frac{\Delta i_c}{i^*} \quad (3.26)$$

Figura 25: Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico E x log |i|.



Fonte: Woly nec, 2002

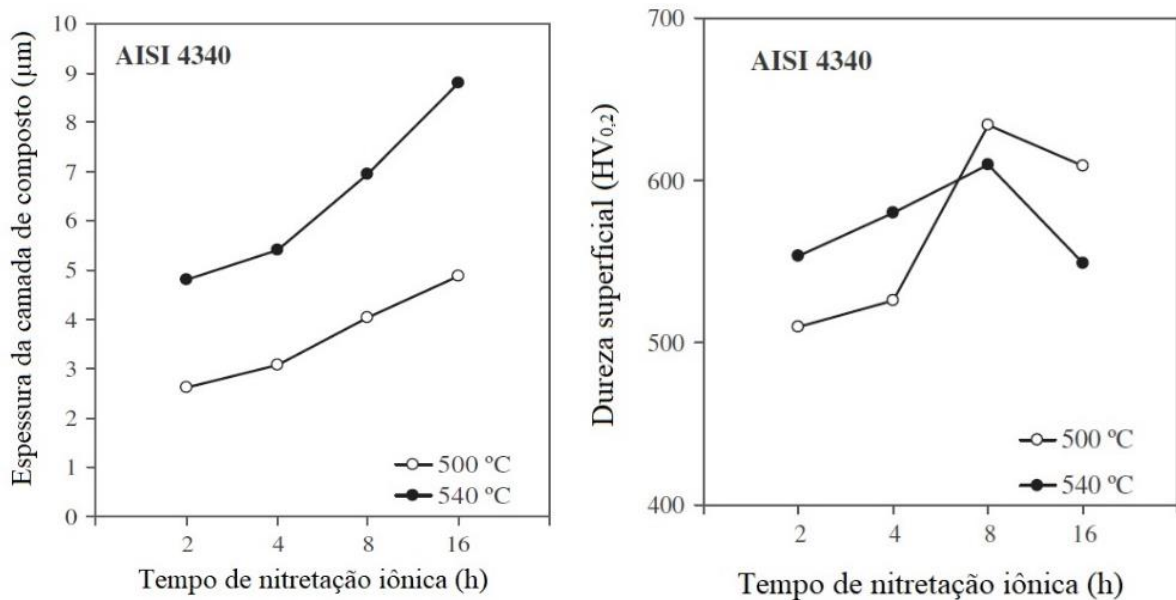
O método de extrapolação de Tafel pode apresentar limitações de aplicações em materiais que não apresentam trechos lineares bem definidos nas curvas de polarização, sendo nestes casos necessário a aplicação de outros métodos, como compensação da queda ôhmica, método de polarização linear ou método dos três pontos. (Woly nec, 2002).

### 3.5 Estudos de tratamentos termoquímicos do AISI 4340

A fim de aprimorar as propriedades dos aços, tratamentos adicionais ao simples tratamento de têmpera e revenimento são aplicados no meio acadêmico e industrial. Entre os tratamentos, podemos destacar a nitretação, nitrocarbonetação e aplicação de camada de DLC (*diamond like carbon*).

Para o aço AISI 4340 em particular, Sirin, et al, (2011) realizou um estudo e avaliou o efeito do tempo e da temperatura de nitretação iônica. Seu objetivo foi identificar a relação entre os parâmetros de processo que garantem a maior dureza da camada formada e a maior profundidade. Como pode ser observado nos gráficos da Figura 26, Sirin concluiu que o aumento do tempo de nitretação eleva a espessura da camada de composto e que a dureza da camada superficial, por sua vez, elevou-se até 8 horas de tratamento, a partir do qual decaiu. A queda da dureza foi justificada devido a coalescência dos precipitados que ocorre em longos períodos de tratamentos.

Figura 26: Relação da espessura da camada de composto e dureza superficial X tempo de nitretação para o aço AISI 4340 em diferentes temperaturas.



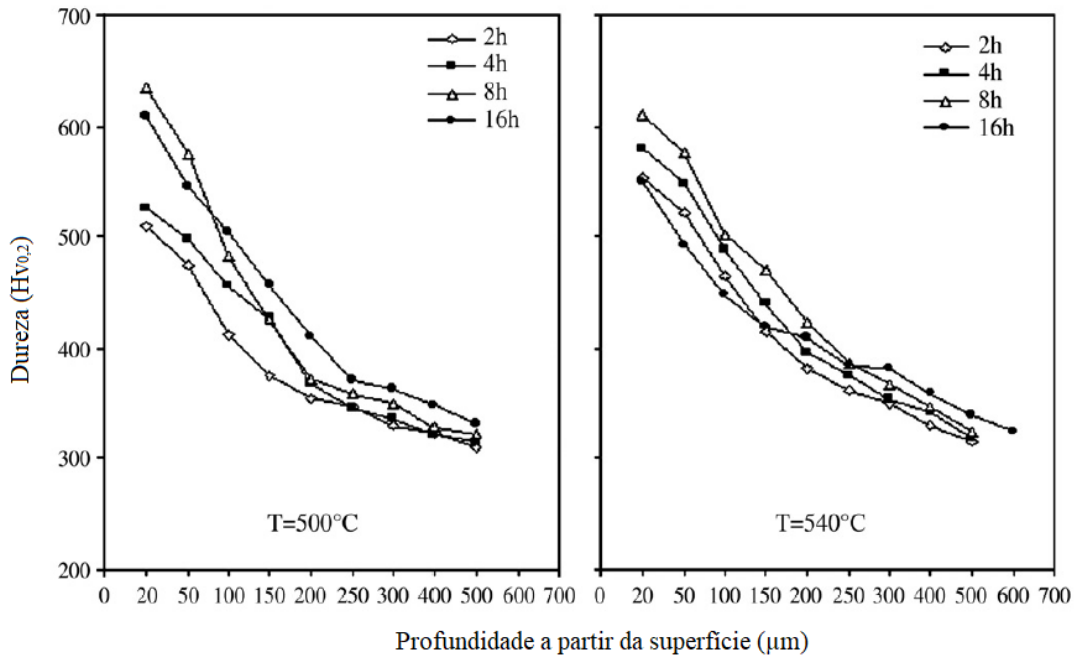
Fonte: Adaptado de Sirin, et al., 2011

No mesmo estudo foi avaliado o perfil de microdureza da camada nitretada, Figura 27, e as fases formadas após cada tratamento, Figura 29. Sirin, et al., (2011) observou que em temperaturas menores o tempo de nitretação causa uma maior influência na dureza da camada formada, e justificou esse fato pela diferença dos coeficientes de difusão em temperaturas distintas. Quanto mais longo for o tratamento, maiores serão as durezas na superfície, mantendo-se a dureza no núcleo pouco alterada.

Outros trabalhos realizados com o aço AISI 4340 apresentaram resultados semelhantes, como exemplo, Jebaraj, et al., (2014) realiza um estudo teórico e prático da difusão do nitrogênio no aço AISI 4340 após nitretação a plasma e remoção da camada de composto. Os

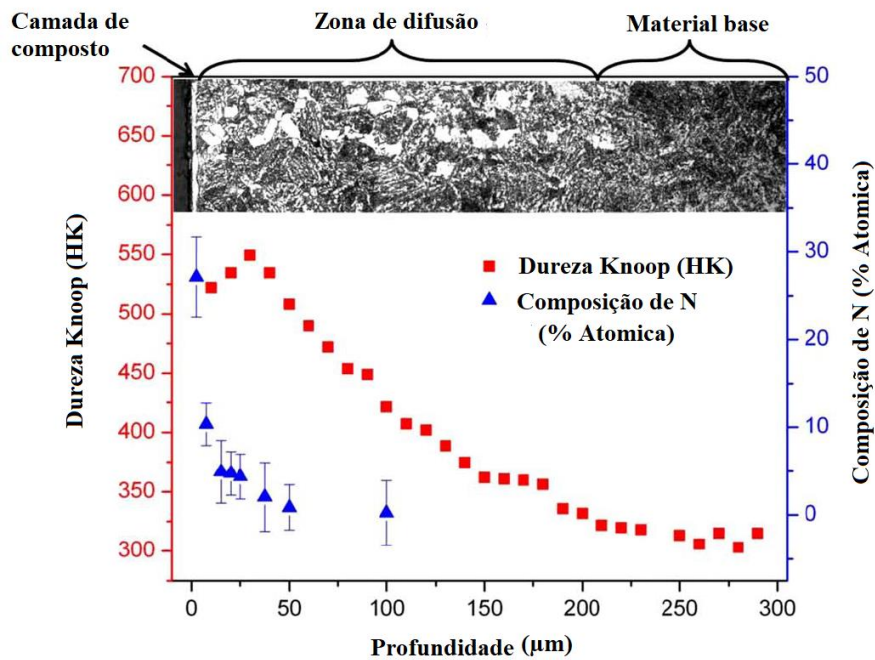
perfil de microdureza identificado por Jebaraj e as proporções dimensionais da espessuras das camadas formadas são similares ao identificado por Sirin, como pode se ridentificado na Figura 28.

Figura 27: Perfil de microdureza do aço AISI 4340 em diferentes parâmetros de processo.



Fonte: Adaptado de Sirin, et al., 2011

Figura 28: Micrografia em MEV, microdureza e análise EDS amostra AISI 4340 nitretada.



Fonte: Adaptado de Jebaraj, et al, 2014

Para avaliação das fases formadas após o tratamento de nitretação é necessário realizar um ensaio de difração de raios X. As fases são determinadas conforme a posição dos picos de intensidade do difratograma gerado. A Tabela 10 lista os planos de difração das três fases possíveis em uma amostra de aço nitretado. Ferro alfa,  $\alpha$ -Fe, nitreto gama linha,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e o nitreto épsilon  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N.

Tabela 10: Planos de difração das fases no aço nitretado.

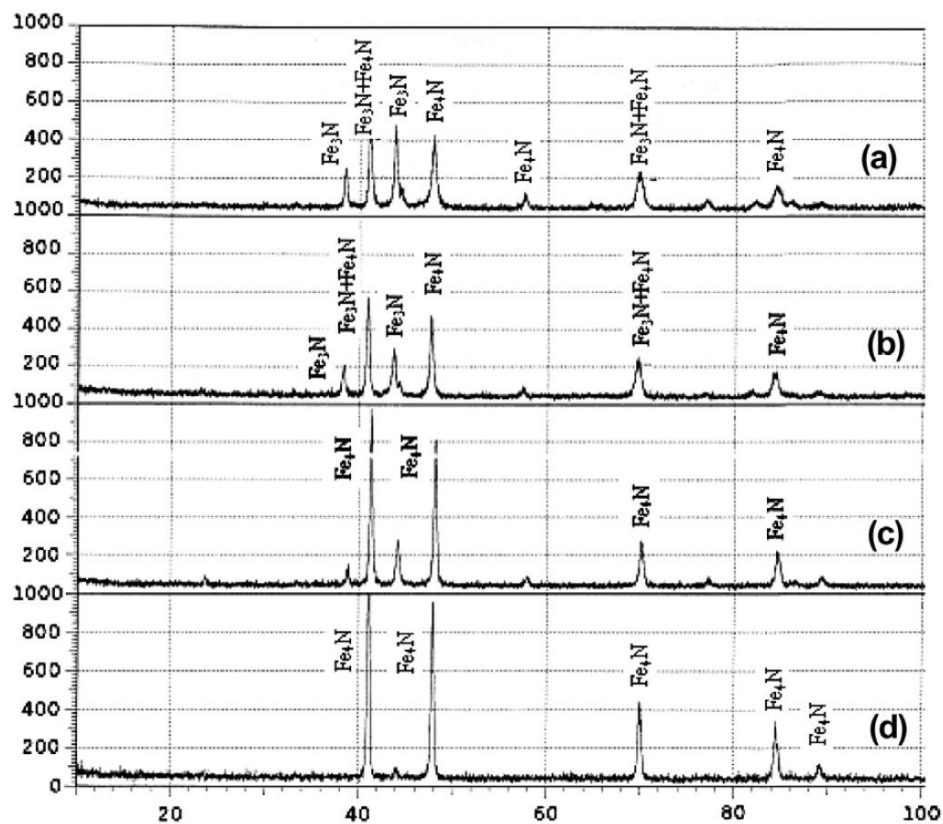
Fase	2 $\theta$	Plano {hkl}	Intensidade I/II [%]	Comentários
$\alpha$ - Fe	68,83	110	100	Sobreposto com {101} – $\epsilon$
	106,11	200	20	Pode ser medido
	156,39	211	30	Sobreposto com {200} – $\epsilon$
$\gamma'$ = Fe <sub>4</sub> N	63,04	111	100	Sobreposto com {002} – $\epsilon$
	74,27	200	77	Pode ser medido
	117,24	220	20	Sobreposto com {110} – $\epsilon$
$\epsilon$ – Fe <sub>2,3</sub> N	58,66	110	100	Pode ser medido
	63,22	002	100	Sobreposto com {111} – $\gamma'$
	67,57	101	100	Sobreposto com {110} – $\alpha$
	92,18	102	100	Pode ser medido
	117,48	110	100	Sobreposto com {220} – $\gamma$
	137,27	103	100	Pode ser medido
	156,49	200	60	Sobreposto com {211} – $\alpha$

Fonte: Adaptado de Diehl (2017)

Nos estudos de Sirin de avaliação das fases, ele identificou  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N na camadas de composto de todas as amostras, independente do tempo e temperatura. A proporção da fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N em relação a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N e a espessura da camada aumentou com o aumento do tempo de tratamento para a temperatura de 500<sup>0</sup>C. Outros autores, como Zhong, et al., (2016) e Jebaraj, et al., (2014) avaliaram as fases formadas em diferentes profundidades da amostra, por meio da remoção da camada de composto, para avaliar as fases na camada de difusão e no substrato do material.

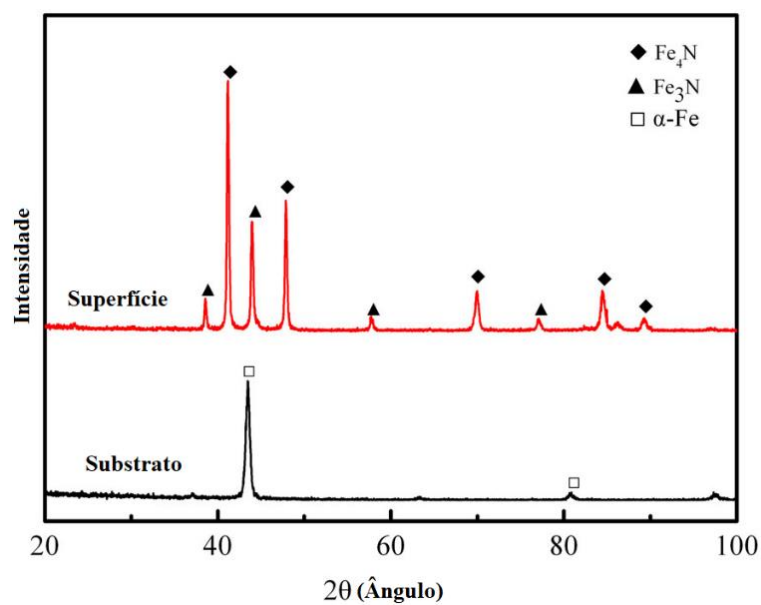
No tratamento térmico realizado por Zhong, et al., (2016) de nitretação a plasma do AISI 4340, as amostras foram nitretadas por 6 horas em 550<sup>0</sup>C. A microdureza superficial foi elevada de 305 HV<sub>0,1</sub> para 770HV<sub>0,1</sub>. Entre as fases formadas, foi predominante a fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e baixa quantidade de  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N. No substrato foi mantido a fase ferrítica. (Figura 30).

Figura 29: Difratoograma de raios X da superfície nitretada do aço AISI 4340 nas seguintes condições: (a) 500°C, 2 horas, (b) 500°C, 16 horas, (c) 540°C, 2 horas, (d) 540°C, 16 horas:



Fonte: Sirin, et al., 2007.

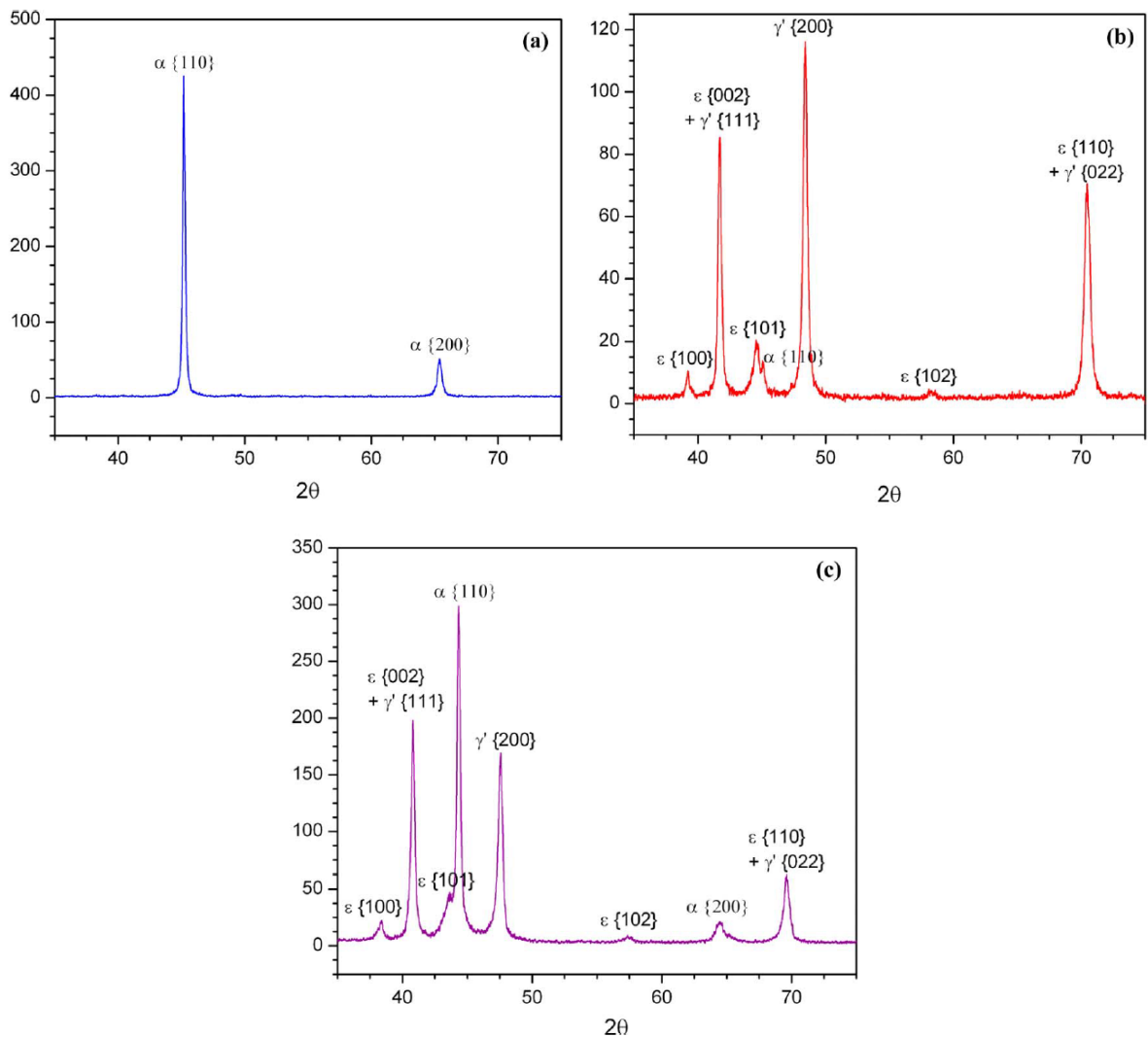
Figura 30: Difratoograma na superfície nitretada e do substrato em 350μm de profundidade de um aço AISI 4340 após nitretação.



Fonte: Adaptado de Zhong, et al., 2016.

De forma similar, o estudo de Jebaraj, et al., (2014) nitretou as amostras a plasma em temperatura de 515°C, porém para a análise de raios X, foi removido apenas a camada de composto, expondo a camada de difusão. Jebaraj confirmou a presença majoritária da fase ferrita na amostra sem tratamento, Figura 31(a). Posteriormente identificou uma alta participação das fases  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N na camada de composto, Figura 31(b), somado a uma menor quantidade da fase  $\alpha$ -ferrita. Ao remover a camada de composto, a fase ferrita aumenta sua representatividade, mas ainda há quantidades significativas das fases  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N (Figura 31(c)).

Figura 31: Difratoogramas de raios X do aço AISI 4340 como recebido (a), nitretado (b) e com a camada de composto removida por polimento(c).



Fonte: Jebaraj, et al., 2014

Outro estudo desenvolvido por Campos, et. al. (2020), avaliou o efeito de diferentes tratamentos termoquímicos sobre a resistência à corrosão e ao desgaste do aço AISI 4340. Campos considerou o material matriz, tratamento de nitro-carbonetação, nitretação a plasma, deposição de DLC, tratamento duplex de nitro-carbonetação + deposição de DLC e nitretação + deposição de DLC. Campos conclui que os tratamentos de nitro-carbonetação em temperaturas mais elevadas geram camada de composto mais espessa, porém com poros e presença de trincas, o que compromete a resistência a corrosão do material. A explicação para esse efeito foi a difusão do carbono, que age como estabilizador na formação da fase  $\epsilon$ , devido sua maior solubilidade nesta fase do que na fase  $\gamma'$ , favorecendo sua formação. As amostras que passaram por tratamento de nitretação formaram camadas de composto mais finas e uniformes.

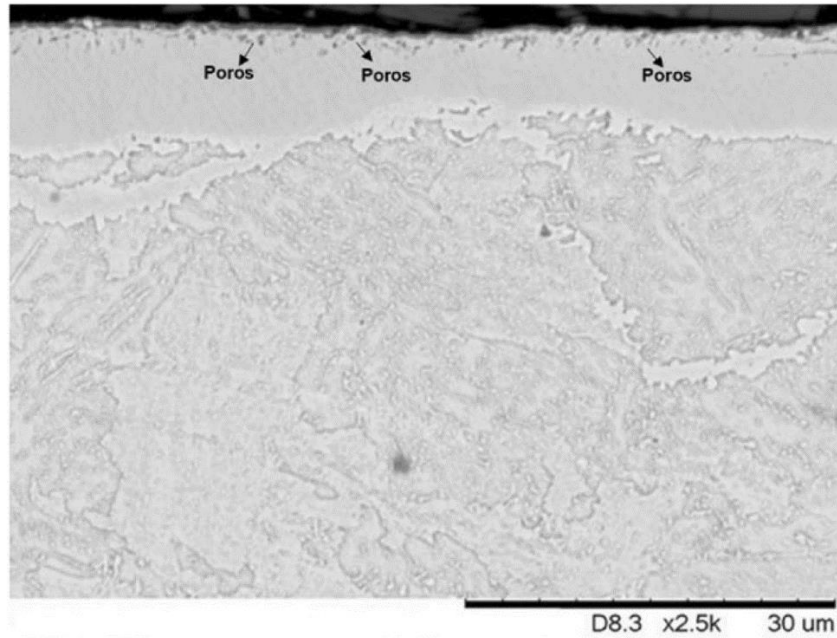
Os ensaios de desgaste realizados por Campos constataram que todos os tratamentos promoveram um aumento da resistência ao desgaste, com destaque para o tratamento duplex de nitrocarbonetação realizado em 450°C seguido de deposição de DLC. Campos ressalta que é errôneo associar de forma direta a dureza superficial à resistência ao desgaste. A fase  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N apresenta melhor resistência ao desgaste do que a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N, embora a fase  $\epsilon$  apresente maior dureza. (Zhong, et al., 2016). A Figura 32 mostra o aço AISI 4340 após o tratamento de nitretação a uma temperatura de 450°C. Nota-se a divisão da camada de composto e a formação de poros na camada mais externa da camada de composto. As trincas e poros são prejudiciais, pois no uso do material em condições de atrito e desgaste podem causar falhas de deslocamento, aumentando a severidade do desgaste. Assim o controle da espessura e porosidade da camada de composto é crítica em aplicações onde a resistência ao desgaste é um parâmetro importante. (Campos, et al., 2020)

Campos et. al., (2020) também avaliou a resistência a corrosão após cada um dos tratamentos realizados, Figura 33, e conclui que o tratamento duplex de nitrocarbonetação associado a deposição de DLC criou as melhores condições para o aumento a resistência a corrosão quando realizado em temperatura de 450°C uma vez que apresentou o maior potencial de corrosão ( $E^*$ ) e menores densidade de corrente ( $i^*$ ). Este resultado deve-se pela formação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N característica desse tratamento, uma vez que a fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N apresenta maior resistência a corrosão.

Mesmo o DLC sendo uma camada fina, sua presença já impacta de forma positiva as propriedades do material. Por outro lado, devido à baixa espessura, qualquer defeito presente

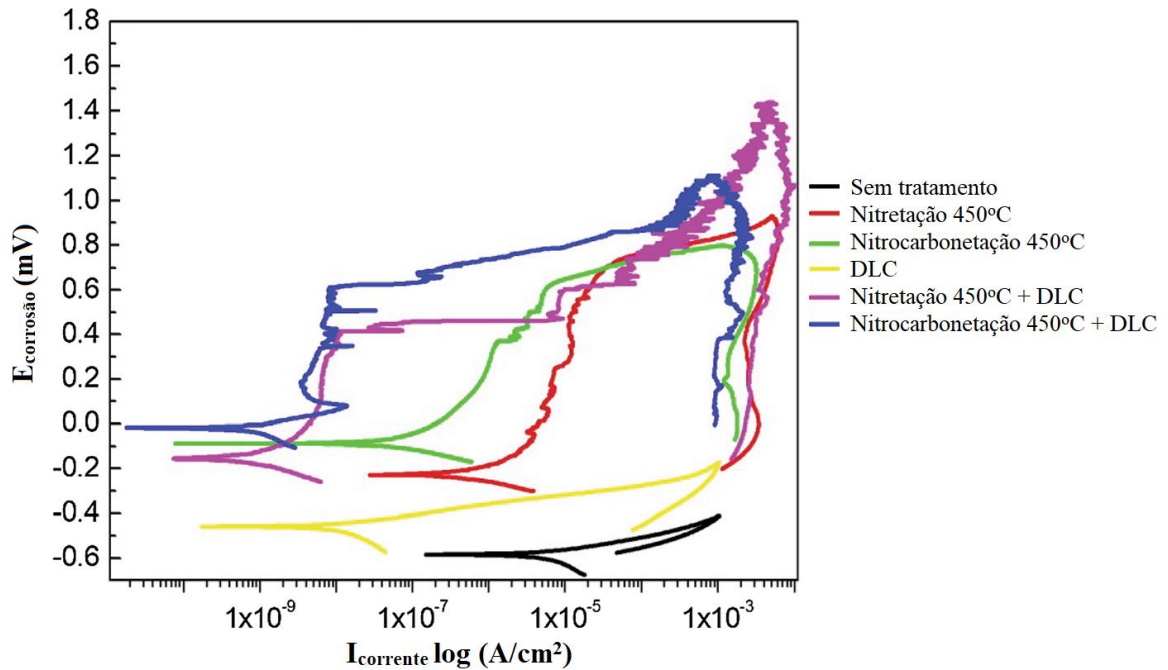
na camada já reduz drasticamente a resistência a corrosão, pois propicia a formação de corrosão localizada e corrosão por pite, que se propaga por baixo da camada de DLC.

Figura 32: Micrografia obtida por MEV da camada de composto após nitretação a 450oC do aço AISI 4340



Fonte: Campos, et al., 2020.

Figura 33: Curva de polarização para tratamentos duplex em aço AISI 4340.



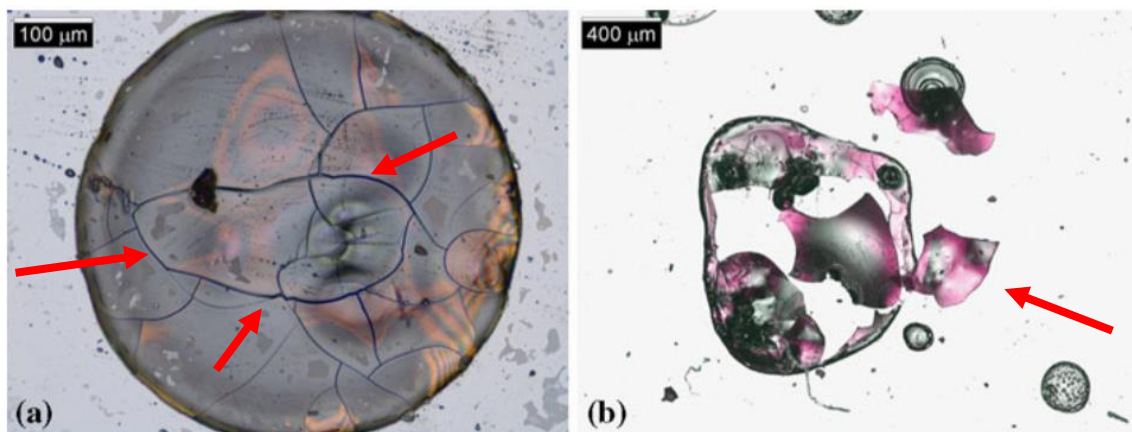
Fonte: Adaptado de Campos et. al., 2020.



Na avaliação da corrosão sofrida pelas amostras nos ensaios de polarização cíclicas de Campos et. al., (2020), foi identificado pites nas camadas interna com formato radial na superfície, assim como nos estudos de Sirin, et al., (2007) e Nery (2010).

No estudo desenvolvido por Nery, et al., (2010), foi avaliado o impacto da aplicação de camada de DLC sobre a resistência a corrosão do aço AISI 4340. Seu procedimento consistiu em avaliar a corrosão em atmosfera salina de 5%NaCl e atmosfera ácida, ensaio de Kesternich, medição da polarização potenciodinâmica e ensaio de névoa salina. Nery concluiu que a corrosão por micro pites ocorre na camada de DLC e que a redução da porosidade da camada é um meio de reduzir a ocorrência da corrosão neste material com esse tratamento. A Figura 34 mostra os pontos de corrosão sobre o aço AISI 4340 com revestimento de DLC após dois ciclos de ensaio Kesternich. A medida que o material é ensaiado ocorreu a degradação da camada de revestimento e os potenciais de pite decaíram. (Nery, et al., 2010).

Figura 34: Micrografia ótica de aço AISI 4340 com cobertura de DLC após dois ciclos de ensaio Kesternich. (a) micro trinca, (b) deplacamento da camada DLC

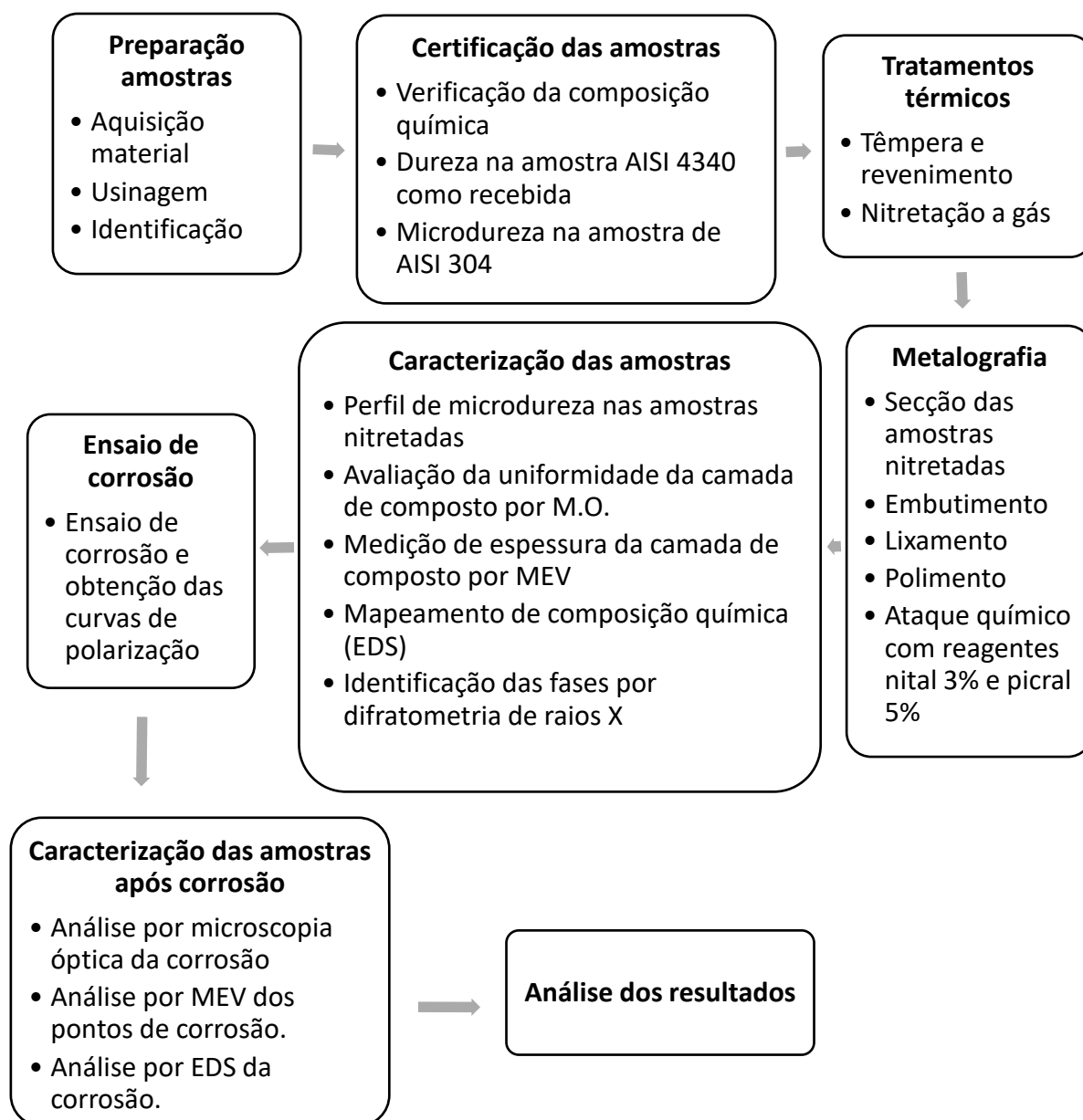


Fonte: Nery, et al., 2010

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as atividades realizadas para o desenvolvimento deste trabalho podem ser identificadas no fluxograma da Figura 35.

Figura 35: Fluxograma do trabalho realizado.



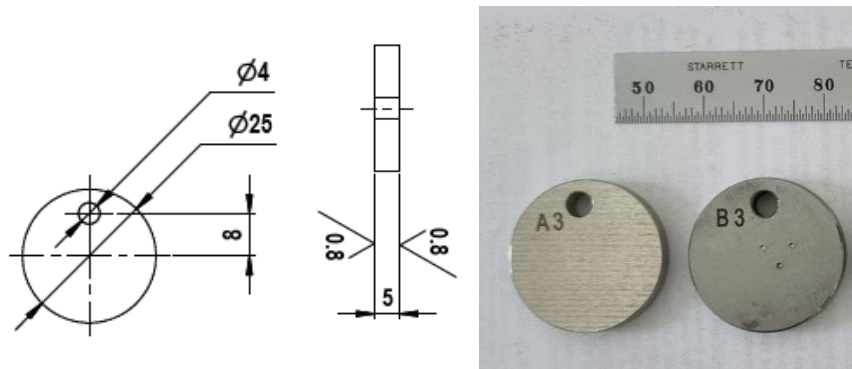
Fonte: Autor

#### 4.1 Preparação das Amostras

Os aços utilizados neste trabalho foram o AISI 4340 e AISI 304, ambos doados pela empresa MAHLE já nas dimensões solicitadas conforme desenho técnico da Figura 36 e no estado recozido. As faces laterais superior e inferior foram retificadas para melhor acabamento superficial conforme solicitação do desenho de fornecimento das amostras.

Ao todo foram fornecidos 14 corpos de prova (CDP) de AISI 4340 e 4 CDPs do aço AISI 304. Para identificação, os CDP foram gravados a laser com o equipamento Inova Laser Smart, disponibilizado pela MAHLE, em 4 grupos com 3 elementos cada.

Figura 36: Desenho técnico para fornecimento das amostras e amostra fornecida.



Fonte: Autor

Os grupos A e B correspondem as amostras de AISI 304 e AISI 4340, respectivamente, e destinaram-se para avaliação do material como recebido. Os corpos de prova que constituem os grupos C, D e E são constituídos exclusivamente de AISI 4340, submetidos à diferentes tratamentos térmicos. A Tabela 11 identifica os grupos, materiais e quais tratamentos foram realizados em cada grupo.

Tabela 11: Grupo de amostras e tratamentos realizados

<b>Grupo</b>	<b>Material</b>	<b>Tratamento térmico realizado</b>
A	AISI 304	Nenhum - Como recebido
B	AISI 4340	Nenhum - Como recebido
C	AISI 4340	Tempera + Revenimento
D	AISI 4340	Tempera + Revenimento + Nitretação
E	AISI 4340	Nitretação

Fonte: Autor

## 4.2 Tratamento térmico de têmpera e revenimento

Estes tratamentos foram realizados com auxílio dos laboratórios da empresa MAHLE. As peças foram aquecidas a 870°C e mantidas por 45 minutos para homogeneização da temperatura, em atmosfera ambiente, em um forno da fabricante AMPLITHERM, modelo K400BMT (Figura 37). A têmpera foi realizada em óleo Thermisol Cent 666L, no tanque adjacente ao forno.

Subsequentemente as amostras do grupo C e D foram revenidas por 2 horas a uma temperatura de 400°C, em atmosfera ambiente visando a formação de martensita revenida com dureza de 45 a 48 HRC.

Figura 37: Forno e tanque de óleo para tratamento térmico de tempera e revenimento



Fonte: Autor

## 4.3 Tratamento térmico de nitretação a gás

O tratamento térmico de nitretação a gás foi realizado no equipamento disponibilizado pela empresa MAHLE e consiste em um forno da marca Nitrex, similar ao da Figura 38, nas amostras do grupo D e E.

As etapas do processo de nitretação e os parâmetros de temperatura, tempo e dissociação da amônia utilizados no tratamento são apresentados no gráfico da Figura 39. Na fase inicial ocorre a injeção de amônia contínua para expulsar todo os gases presentes anteriormente, assegurando a quantidade ideal de amônia no processo durante a etapa de aquecimento.

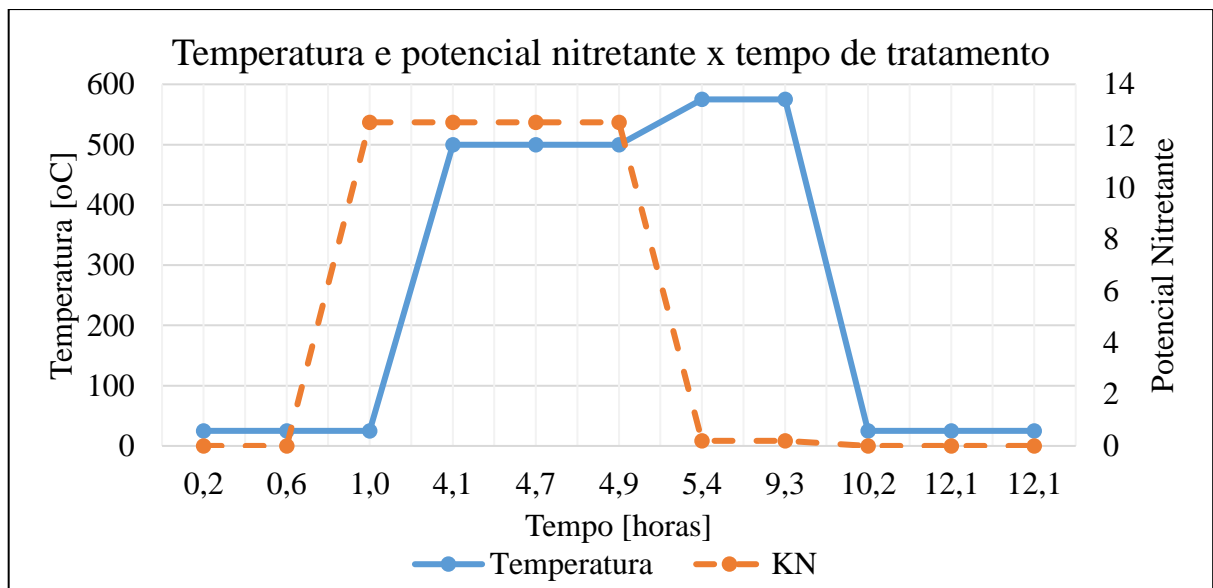
Figura 38: Forno de nitretação NITREX.



Fonte: NITREX, 2023

As amostras foram tratadas em um ciclo de duplo estágio, que consiste em uma etapa principal que ocorre a 500°C com uma atmosfera com potencial nitretante de  $KN = 12,53$ , e uma segunda etapa na qual elevou-se a temperatura do forno para 575°C e reduziu-se a capacidade nitretante para  $KN = 0,2$  favorecendo o aumento da camada de difusão e redução da camada de composto.

Figura 39: Parâmetros de processo do tratamento de nitretação gasosa.



Fonte: Autor

#### **4.4 Avaliação de composição química**

A fim de certificar que o aço AISI 4340 fornecido para os ensaios atende as especificações, foi utilizado o equipamento espectrômetro óptico ARL 4460 OES da marca Thermo Scientific, do laboratório de análises químicas da MAHLE.

Complementarmente, durante a caracterização das amostras do grupo B no MEV, foi utilizado EDS para verificação da composição química pontual.

#### **4.5 Preparação metalográfica.**

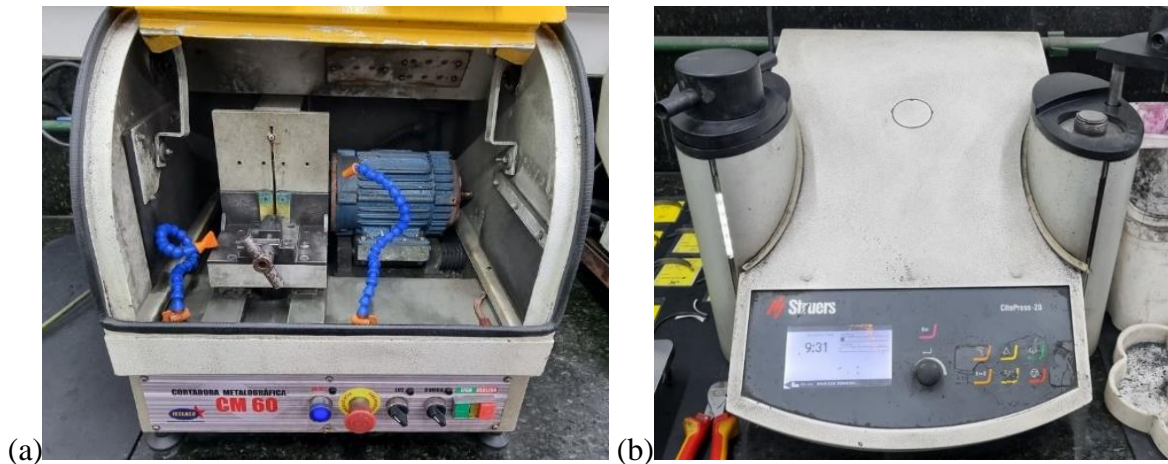
O aço inoxidável AISI 304. (grupo A) teve a face externa superior lixada e polida no equipamento da marca Struers TegraForce-5, do laboratório metalográfico da MAHLE, na sequência de lixas: #120, #140, #600 e 1200#. No polimento foi utilizada solução de alumina tipo 2. Posteriormente a face foi atacada com o ácido acético (composto por 15ml HCl, 10ml de ácido acético e 3 gotas de glicerina). para revelar a microestrutura.

O aço AISI 4340 como recebido (grupo B) e a amostra temperada e revenida (grupo C) receberam a mesma preparação do aço inoxidável. Lixamento da face lateral com lixas #120, #140, #600 e 1200#. No polimento foi utilizada solução de alumina tipo 2. O ataque realizado em ambas as amostras foi com reagente Nital 3% (.

As amostras do grupo D (temperada, revenida e nitretada) e grupo E (somente nitretada) tiveram suas microestruturas avaliadas na secção transversal para verificar as camadas nitretadas formadas. Para tal, as amostras foram seccionadas na cortadora metalográfica CM60 (Figura 40) e posteriormente embutidas em resina epoxi (EpoMET F, código 20-3381-070) no equipamento Struers modelo CitoPress-20 (Figura 40), ambos pertencentes ao laboratório de metalografia da MAHLE. Na sequência as amostras foram lixadas com a sequência de lixas #120, #140, #600 e 1200#, polidas com solução de alumina tipo 2 e posteriormente a face embutida atacada com o reagente Nital 3% para revelar a microestrutura da camada de composto.

Na sequência após avaliação das amostras no microscópio ótico, para revelar a camada de difusão, as amostras do grupo D e E passaram por nova preparação metalográfica. As amostras foram novamente lixadas e polidas, na mesma sequência de lixas utilizada anteriormente, e atacadas com reagente Picral.

Figura 40: Equipamentos do laboratório metalográfico da MAHLE. (a) Corte de amostra, (b), prensa compactadora para embutimento.



Fonte: Autor

#### 4.6 Ensaio de dureza e microdureza.

As medições de dureza Brinell foram realizadas no laboratório de metrologia da empresa MAHLE com durômetro da marca PANAMBRA, modelo Pantec RBSM-D. As medições foram realizadas conforme orientações indicadas na norma ASTM E18-11 (2012). Uma amostra do aço AISI 4340 somente temperada e revenida (grupo C) foi destinada para as medições de dureza Brinell

As amostras dos grupos A (AISI 304), B (AISI 4340 como recebido), D (AISI 4340 temperado + nitretado) e E (AISI 4340 nitretado) tiveram sua dureza quantificada pela medida de microdureza Vickers conforme norma ASTM-E92 (2016). A amostra de aço inoxidável e do aço AISI 4340 como recebido tiveram a microdureza medida na face lateral. Para as amostras nitretadas, a microdureza foi medida na secção transversal em diversas profundidades em relação a face externa.

O equipamento utilizado para avaliar a microdureza foi o microdurômetro da marca Mitutoyo, modelo HM do laboratório de materiais e metalurgia da MAHLE, (Figura 41). A carga utilizada de 200gf, o tempo médio de indentação de 15 segundos e a escala Vickers com espaçamento entre as indentações de 0,02mm

Figura 41: Durômetro digital Pantec (a) e Microdurômetro Mitutoyo HM (b)



Fonte: Autor

#### **4.7 Análise de microscopia ótica.**

As imagens óticas foram obtidas em microscópio marca Leica® modelo DMI5000 M, disponibilizado pela MAHLE.

As amostras nitretadas, grupo D e grupo E foram avaliadas no microscópio ótico em dois momentos distintos, após o ataque com reagente Nital 3% para identifica a camada de composto e após o ataque com reagente Picral, para visualização da camada de difusão. A avaliação da secção transversal permite a visualização da uniformidade das camadas.

#### **4.8 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.**

Os ensaios no MEV foram realizados com as amostras previamente preparadas para a avaliação no microscópio ótico.

As micrografias eletrônicas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss® modelo EVO/MA15, equipamento pertencentes ao laboratório LCE da UNIFEI (Laboratório de Caracterização Estrutural da UNIFEI). As imagens foram geradas pelo modo de elétrons secundários (SE1) e pelo modo elétrons retroespalhados (BSE). A



diferença de potencial aplicada no gerador de elétrons foi de 15,0 kV e a ampliação utilizada de 1.500 X. A visualização da espessura da camada nitretada nas amostras D e E foram possíveis nas imagens obtidas por BSE.

#### **4.9 Análise de composição com módulo EDS**

O equipamento de EDS utilizado nos ensaios, modelo XFlash 6|100 da marca Bruker, também pertence ao laboratório LCE da UNIFEI.

Utilizou-se o módulo EDS para gerar o mapa de composição química a fim de avaliar uma determinada área de cada uma das amostras. Realizou-se também avaliações pontuais quando pertinente. Por fim, foi realizado um mapeamento de composição nas camadas nitretadas, para melhor visualização da alteração da concentração de cada elemento.

#### **4.10 Análise por Difratoimetria de raios X**

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada a identificação das fases de um elemento de cada grupo, sempre sobre a superfície externa do material. O equipamento utilizado foi da marca Malvern Panalytical, modelo X'Pert Pro, com varredura de 20° a 100 graus, passo de 0,02° e tempo de 2,0 segundos por passo. O equipamento pertence ao LCE da UNIFEI. As fases foram identificadas por comparação dos difratogramas obtidos com os identificados na literatura.

#### **4.11 Ensaios de corrosão**

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas com o uso do equipamento da marca Metrohm, modelo Autolab PGSTAT302N (Figura 42), em conjunto com o software NOVA 2.1.4, disponíveis no laboratório de química da UNIFEI. O meio utilizado como eletrólito foi solução 3,5% de NaCl e os parâmetros utilizados para geração das curvas de polarização potenciodinâmica ( $E$  x  $\text{Log}(i)$ ) foram: Taxa de varredura de 0,01V/s e varredura de

-1V a 1 Volt. Foi utilizado fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de prata (Ag/AgCl) como referência.

Figura 42: Potenciostato Metrohm e aparato de ensaio.



Fonte: Autor

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados são apresentados na mesma sequência de realização dos experimentos para melhor compressão do trabalho realizado.

### 5.1 Avaliação de composição química do aço AISI 4340.

O aço AISI 4340 como recebido teve a composição química avaliada no equipamento espectrômetro óptico ARL 4460 OES da marca Thermo Scientific, do laboratório de análise químicas da MAHLE. Os valores encontrados e listados na Tabela 12 indicam que a amostra fornecida está conforme o especificado na norma ASTM-A29 (2006), sendo assim de fato um aço AISI 4340.

Tabela 12: Análise de composição química do aço AISI 4340 como recebido.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
<b>Referência</b>	0.38 a	0.6 a	0.035	0.040	0.15 a	1.65 a	0.7 a	0.2 a
<b>ASTM-A29</b>	0.43	0.8	0.035	0.040	0.35	2.0	0.9	0.3
<b>Valor identificado</b>	0,405	0,729	0,011	0,007	0,257	1,701	0,816	0,257

Fonte: Autor

Em um segundo momento, com uso do módulo EDS no microscópio eletrônico de varredura, a composição química das amostras do grupo D e E também foram verificadas por simples conferência. Os resultados encontrados podem ser verificados na Tabela 13.

Tabela 13: Análise por EDS da composição química do grupo D e E

Elemento	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
<b>Referência ASTM-A29</b>	0.6 a	0.035	0.040	0.15 a	1.65 a	0.7 a	0.2 a
<b>AISI 4340</b>	0.8	0.035	0.040	0.35	2.0	0.9	0.3
<b>Grupo D</b>	1,02	-	-	0,31	2,0	0,88	0,42
<b>Grupo E</b>	1,0	-	-	0,33	1,9	0,82	0,40

Fonte: Autor

Os valores encontrados no módulo EDS apresentam uma discrepância dos valores obtidos no espectrômetro. Isso pode ser explicado pelas limitações que o módulo EDS apresenta na identificação de elementos de menor peso atômico, o que pode gerar identificação automática errônea de elementos inexistentes na amostra.

## 5.2 Medidas de dureza

Os valores de dureza medidos das amostras como recebido é apresentado na Tabela 14.

Tabela 14: Microdureza do aço AISI 304 (Grupo A) e AISI 4340 como recebido (Grupo B)

<b>Amostra</b>	1	2	3	4	5	Valor Médio [HV]
<b>Grupo A</b>	199,9	196,8	197,8	193,2	191,2	195,8
<b>Grupo B</b>	238,9	235,6	227,3	234,7	239,3	235,2

Fonte: Autor

A dureza Vickers na literatura para o aço inoxidável AISI 304 varia entre 140 HV até 223 HV. Essa grande variação pode ser explicada pelo endurecimento por encruamento característico dos aços inoxidáveis austeníticos. Nestas condições o valor médio de 195,8 HV mensurado na amostra desse trabalho estão de acordo com o esperado para o material e seu estado (Baumeister, 1978; Lemos, 2012 e Saefuloh, 2019).

Ao considerar o aço AISI 4340, sua dureza identificada na literatura fica entre 210 HV e 254 HV. Assim, é possível concluir que a dureza medida na amostra do aço AISI 4340 como recebida, de 235,2 HV está condizente com o esperado para o material e seu estado (Budynas, et. al., 2011; Totten, 2007 e Sirin, et al., 2012).

Após o tratamento de têmpera e revenimento a dureza do material foi alterada e os novos valores aferidos estão listados na Tabela 15. Os valores encontrados estão em conformidade com a dureza esperada de 46 HRC (475 HV) para o tratamento de revenimento realizado a 400°C por 2 horas, como apresentado na Figura 4 no capítulo 3.

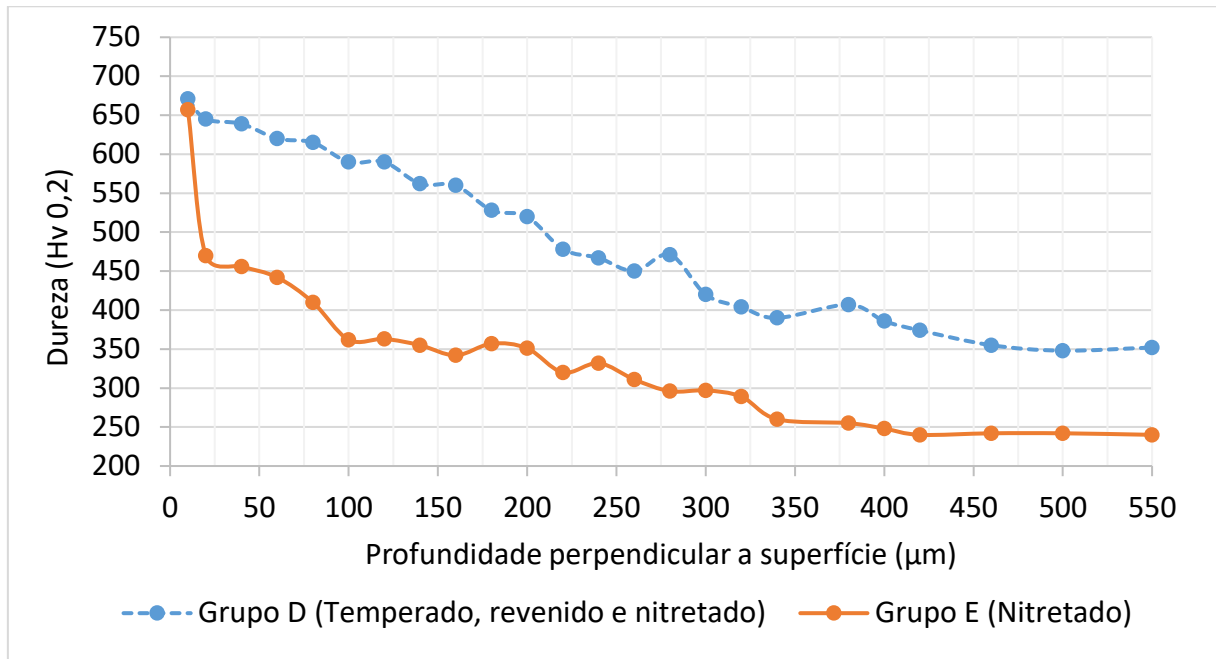
Tabela 15: Dureza do aço AISI 4340 temperado e revenido (Grupo C)

<b>Amostra</b>	1	2	3	4	5	Valor Médio HRC [HV]
<b>Grupo C</b>	46	47	49	48	48	47,6 [475]

Fonte: Autor

Para as amostras nitretadas (grupo D e E), foi realizado medições de microdureza Vickers em diferentes profundidades para identificação do gradiente de dureza na direção perpendicular à face nitretada e a espessura da camada de difusão. O perfil de microdureza em função da profundidade é apresentado no gráfico da Figura 43.

Figura 43: Perfil de microdureza do aço AISI 4340 nitretado com e sem tratamento prévio de têmpera e revenimento.



Fonte: Autor

Nota-se que o valor da dureza na profundidade de 10µm é muito próximo para as duas amostras, sendo aproximadamente 680HV para o grupo D e 660HV para a amostra do grupo E. Esta similaridade deve-se a presença de camada branca composta predominantemente pela fase  $\epsilon$  e fase  $\gamma'$ , de elevada dureza, em ambas as amostras. A análise de difratometria de raios X realizada confirma a presença da fase  $\gamma'$ , o que será apresentado com mais detalhe na sequência.

O valor da dureza superficial próximo a 680HV<sub>0,2</sub> para o grupo D está abaixo do indicado nos estudos de Mittemeijer, 2013, no qual para o aço AISI 4340 a dureza superficial especifica uma faixa de 700 a 850HV quando nitretado a temperatura próxima a 500°C. Por outro lado, o valor de dureza é similar ao encontrado por Diehl (2017), em seu estudo de variação de tempo de nitretação e dureza média superficial, no qual para um tratamento de nitretação em 2 horas a dureza atingiu 728Hv, e para nitretação de 6 horas foi de 567HV. Vale ressaltar que a nitretação realizada neste trabalho utiliza um ciclo de duplo estágio, no qual devido ao aumento da temperatura e redução da capacidade nitretante da atmosfera no segundo estágio leva a uma redução da dureza superficial devido a transformação da fase  $\epsilon$  em fase  $\gamma'$ .

A partir de aproximadamente 20µm a dureza do material apenas nitretado sofre uma queda abrupta enquanto a amostra temperada e nitretada apresenta um gradiente suavizado.

Este efeito deve-se a diferença de dureza da fase martensítica e a dureza da ferrita no núcleo de cada uma das amostras.

A medição da espessura efetiva e espessura total da camada de difusão é realizada a partir da curva de perfil de microdureza, como determina a norma SAE J423. A espessura efetiva é definida como a profundidade na qual a dureza identificada é aproximadamente 10% superior a dureza do núcleo, para aço com 0,3 a 0,4% de carbono. A espessura total da camada é dada pela profundidade do ponto a partir do qual a dureza aferida é a mesma dureza do núcleo do material. Visualmente no gráfico de perfil de microdureza, essa profundidade pode ser identificada como o primeiro ponto onde a dureza se estabiliza. Essa técnica se faz necessária uma vez que por análise metalográfica a camada de difusão apresenta um gradiente de difusão que impede a identificação nítida de uma interface entre a região onde o nitrogênio difundiu e o substrato. (Diehl, 2017, Dossett, et al., 2013).

A Tabela 16 lista os valores de dureza do núcleo, a espessura efetiva e a espessura total da camada nitretada das amostras do grupo D (Temperado, revenido e nitretado) e grupo E (nitretado).

Tabela 16: Espessura efetiva e totais das camadas nitretadas e respectivas durezas.

<b>Grupo</b>	<b>Dureza núcleo [HV]</b>	<b>Dureza na profundidade da espessura efetiva [HV]</b>	<b>Espessura efetiva [μm]</b>	<b>Espessura total da camada [μm]</b>
<b>Grupo D</b>	350	385	380	500
<b>Grupo E</b>	240	264	340	420

Fonte: Autor

Observa-se que a dureza do núcleo do grupo D (amostra temperada, revenida e nitretada) de 350HV é levemente inferior a dureza de 47,6HRC (aproximadamente 475HV) aferida na amostra do grupo C. Essa queda na dureza do núcleo do material pode ser explicada por um efeito de revenimento secundário que o tratamento de nitreção impôs ao material, devido a temperatura ser mantida próxima aos 500°C por aproximadamente cinco horas.

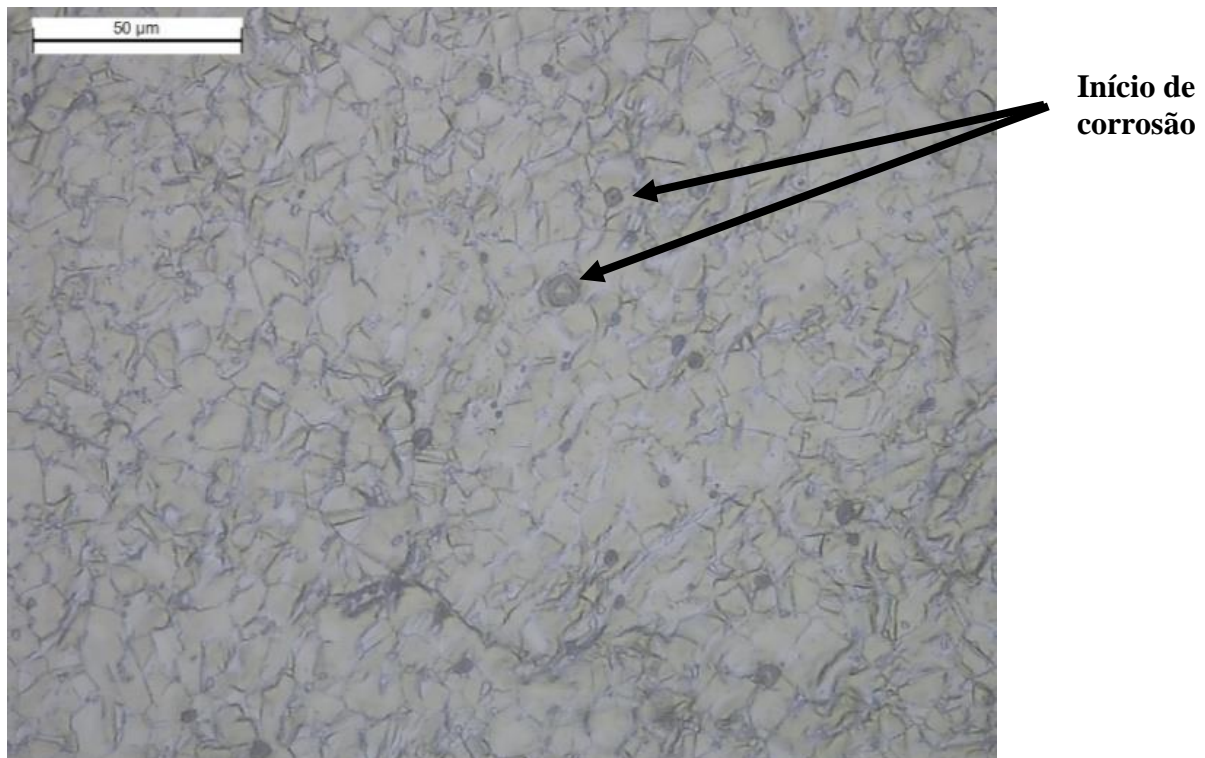
Para a amostra do grupo E (nitretada) a espessura efetiva da camada de difusão medida foi de 340μm. Observa-se que a profundidade da camada nitretada é aproximadamente 11% menor que na amostra temperada.

Os valores de dureza do núcleo das amostras do grupo D e grupo E são compatíveis com os valores encontrados por Sirin, et al., 2012, e as espessuras das camadas de difusão também são condizentes com as espessuras de camadas medidas por Campos et. al., (2020) nos tratamentos de nitrocementação a plasma do aço AISI 4340, onde a profundidade da camada de difusão chegou a 389,2 $\mu$ m no tratamento a 500°C. No ensaio realizado por Diehl (2017), no tratamento por 6 horas a espessura da camada nitretada foi de 340  $\mu$ m.

### 5.3 Caracterização microestrutural por microscopia ótica.

Na Figura 44 há duas micrografias do aço AISI 304 no estado como-recebido (grupo A). As imagens foram obtidas por microscopia ótica (a) e por MEV (b). Ambas as imagens são da face atacada com ácido acético e revelam a microestrutura austenítica.

Figura 44: Micrografia do aço AISI 304 (grupo A).500x em M.O, reagente ácido acético



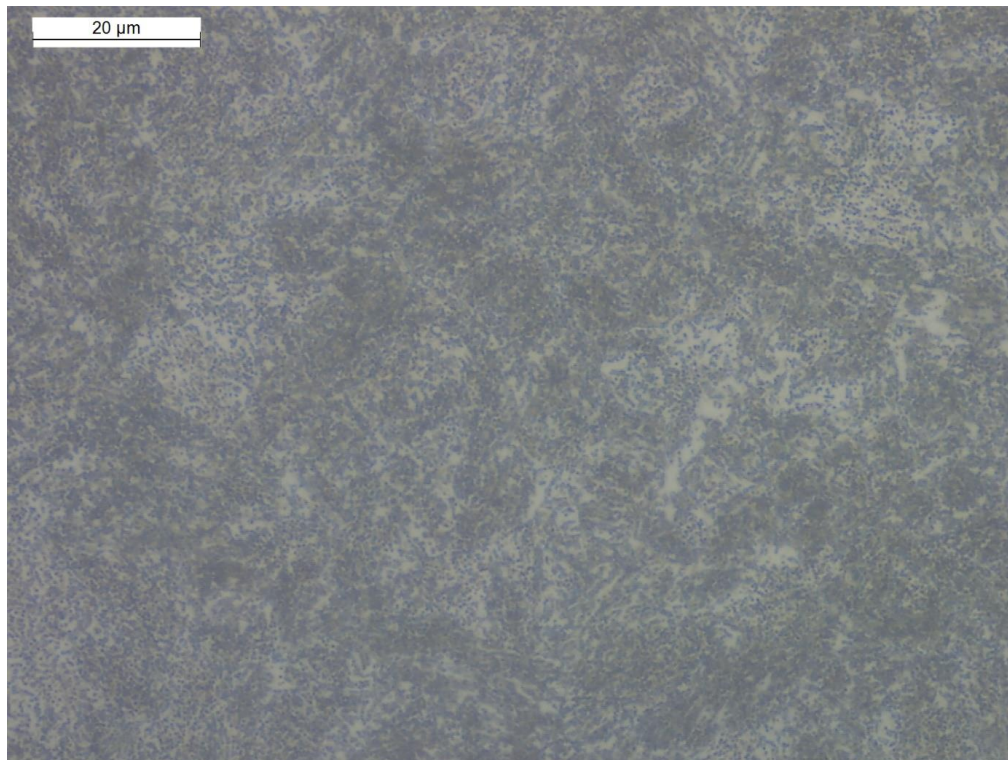
Fonte: Autor

É possível observar na Figura 44 (a) os contornos de grãos com tonalidade escura. As manchas circulares indicadas nas setas são pontos de início de corrosão devido a preparação da amostra. Em aplicações práticas esses pontos dão origem aos pites, modo de corrosão característicos dos aços austeníticos. É possível afirmar que a amostra apresenta uma estrutura

solubilizada, ou seja, não ocorreu a precipitação dos carbonetos de cromo nos contornos de grão de forma acentuada, o que comprometeria a resistência a corrosão do material. Nesta condição os carbonetos de cromo teriam uma aparência escura de forma acentuada nos contornos de grão, o que não se nota na micrografia analisada.

Uma amostra do grupo B, aço AISI 4340 como recebido, também foi preparado e atacado com reagente Nital 3%. A micrografia obtida por M.O. com ampliação de 1000X é apresentada na Figura 45. É possível observar a fase ferrítica (clara) e fase perlita (escura) distribuídas de forma homogênea na amostra como esperado para o aço recozido.

Figura 45: Micrografia ótica AISI 4340 como recebido (grupo B). Nital 3%, 1000x

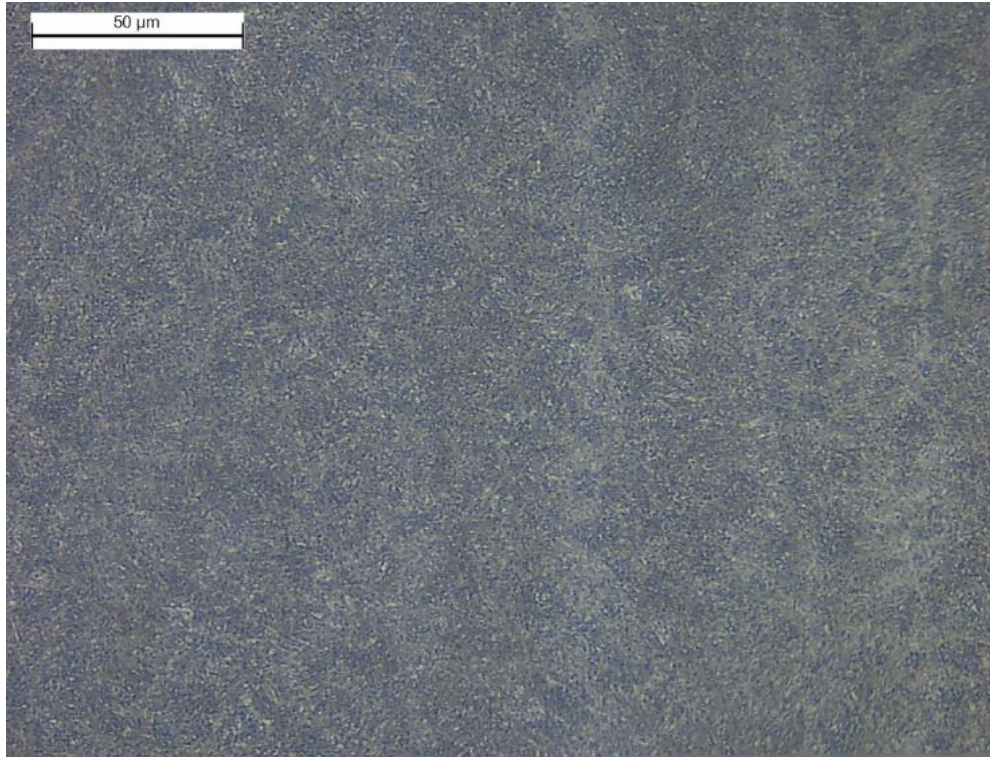


Fonte: Autor

A amostra do grupo C foi avaliada por microscopia ótica após preparação com reagente Nital 3%. A micrografia da Figura 46 mostra que o tratamento de têmpera e revenimento levou a formação de uma estrutura martensítica refinada e homogênea, onde é possível identificar a martensita revenida, fase escura, e ferro  $\alpha$  + cementita (fase clara).



Figura 46: Micrografia ótica AISI 4340 temperado e revenido (grupo C). Nital 3%, 500x

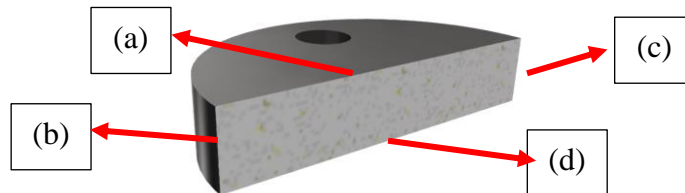
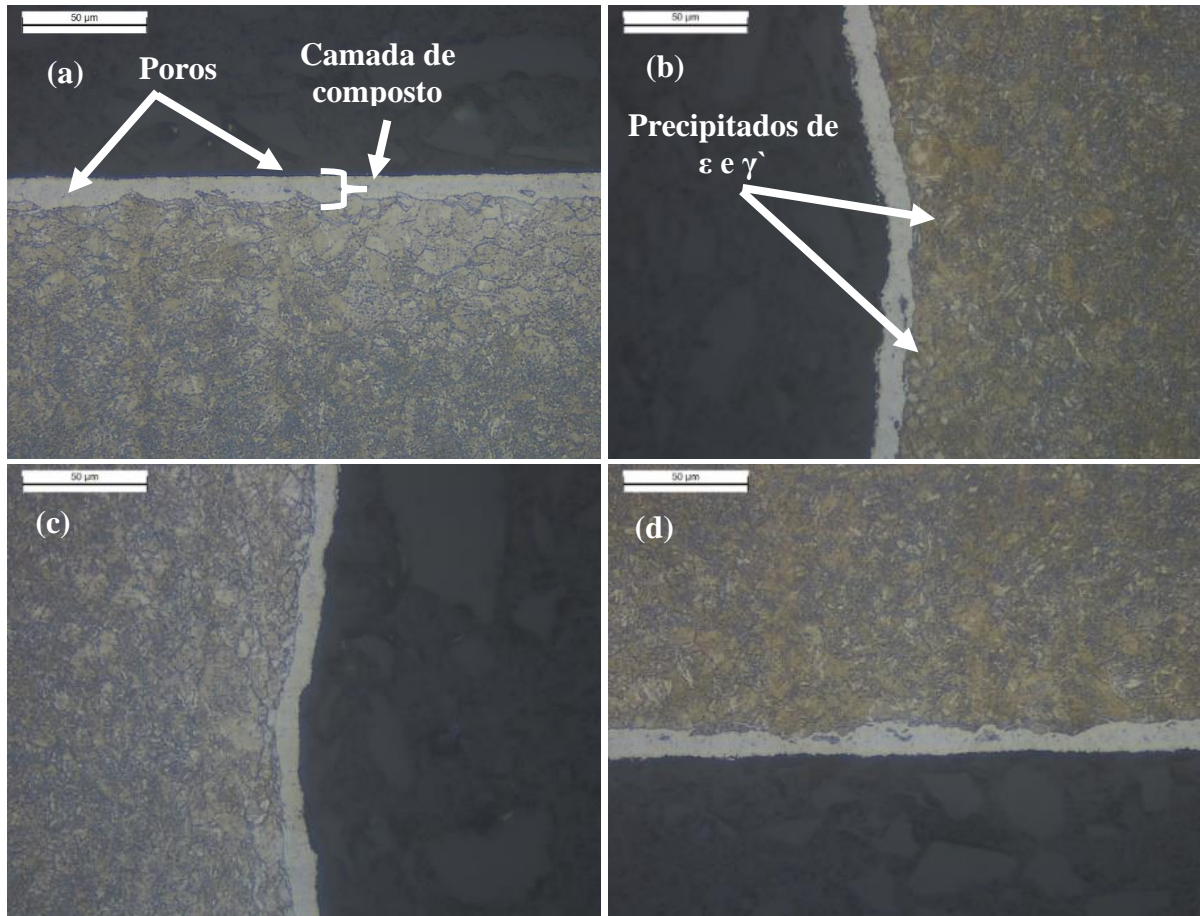


Fonte: Autor

A Figura 47 mostra a micrografia das quatro faces nitretadas da secção transversal da amostra do aço AISI 4340 temperado, revenido e nitretado (Grupo D), quando atacada com nital 3% para visualização da camada de composto.

Pela Figura 47 é possível observar que a região indicada como camada de composto, ou também denominada de camada branca, é homogênea e não apresenta trincas. Há poros, porém em baixa quantidade. Na camada branca é esperado encontrar precipitados de nitreto de ferro,  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ) e  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ ), porém a confirmação dessas fases só será possível em análise posterior com ensaio de difratometria de raios X. É possível observar também, na Figura 47, que abaixo da camada de composto ainda há pequenas regiões mais claras, com coloração similar a encontrada na camada de composto. Essas regiões são precipitados de nitreto de ferro,  $\epsilon$  ou  $\gamma'$  difundidos na camada de difusão. Sua incidência é maior próxima da superfície, assim como os tamanhos dos precipitados, que diminuem na direção do núcleo do material. Nas micrografias Figura 47 (b), (c) e (d) é possível avaliar a uniformidade da camada de composto em toda secção transversal, comprovando que a nitretação ocorreu uniformemente em toda a amostra.

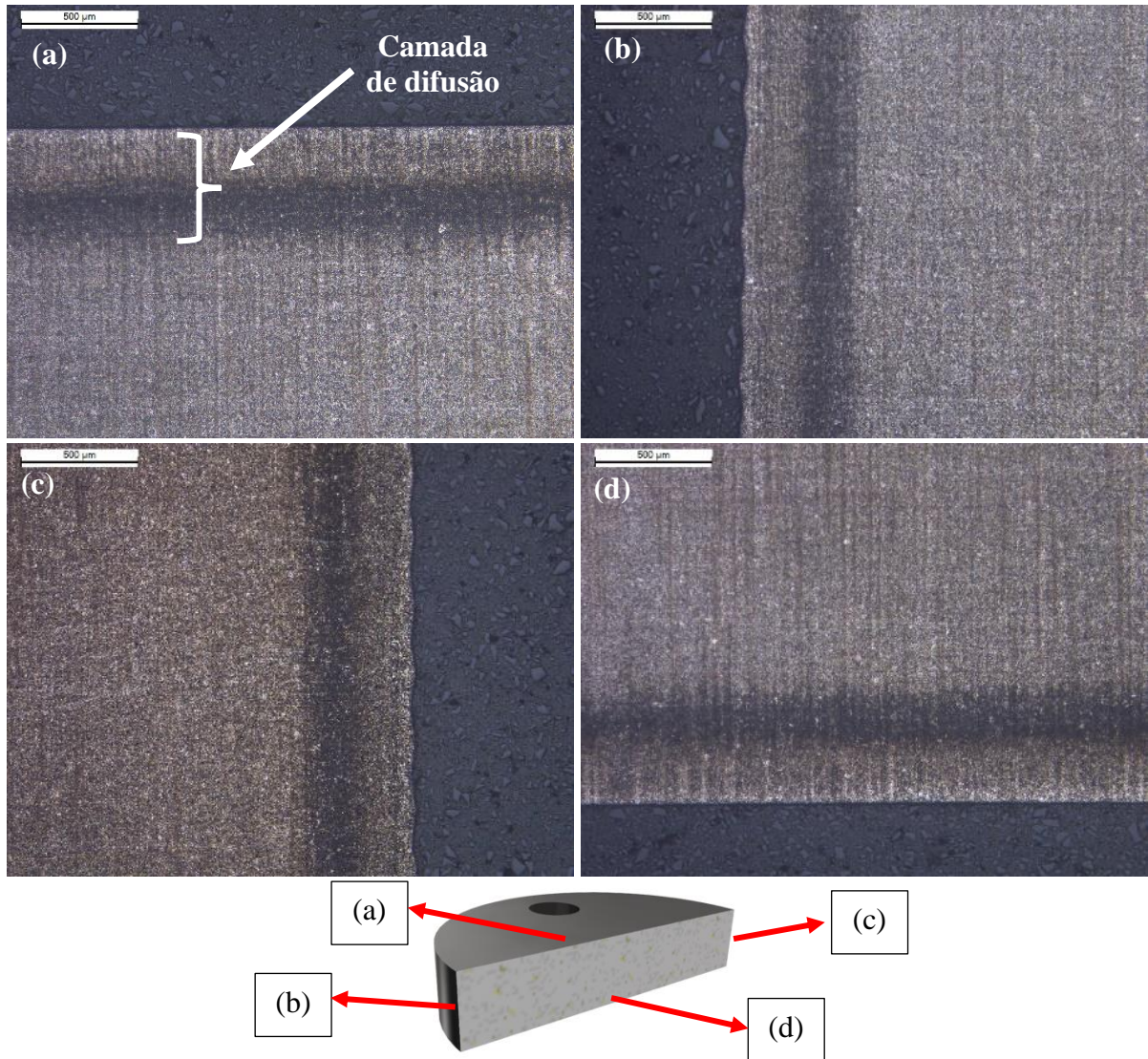
Figura 47: Micrografia ótica AISI 4340 temperado e nitretado (Grupo D). Nital 3%, 500x.



Fonte: Autor

Para avaliar a camada de difusão, a amostra do grupo D foi novamente lixada e polida. O reagente utilizado para identificar os carbonetos foi o Picral, e a micrografia obtida pode ser visto na Figura 48. Na camada de difusão é possível observar uma granulometria da microestrutura mais fina. A região mais escura deve-se aos carbonetos que reagiram com o ácido pícrico. Pela micrografia não é possível identificar uma interface nítida entre a camada de difusão e o substrato, corroborando com o fato que na camada de difusão ocorre um decaimento do gradiente de difusão do nitrogênio e conseqüente formação de nitretos.

Figura 48: Micrografia ótica AISI 4340 temperado e nitretado (Grupo D). Picral 3%, 50x.

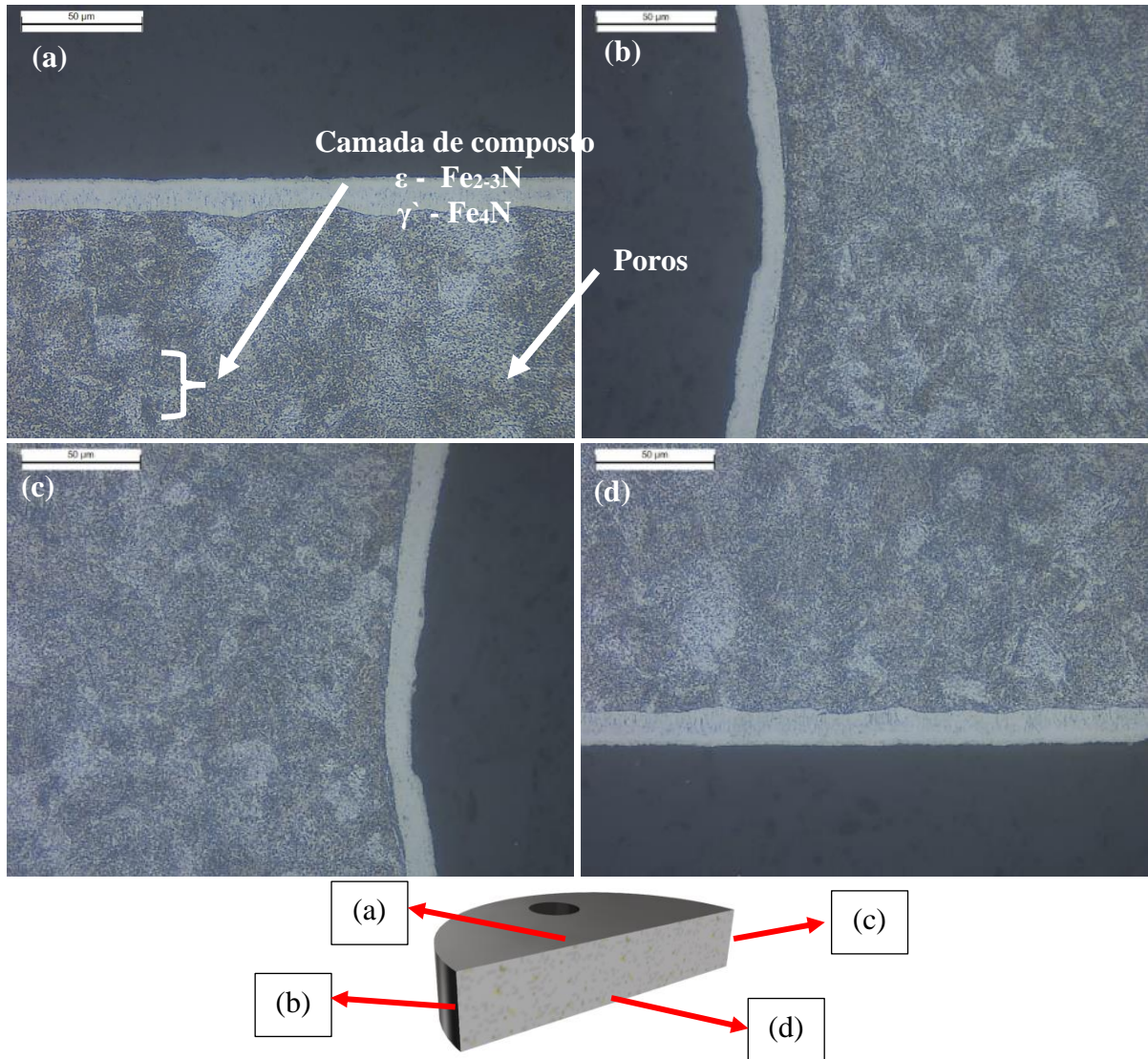


Fonte: Autor

Por último, uma amostra do grupo E, AISI 4340 nitretado, foi avaliada por microscopia ótica e a micrografia pode ser visualizada na Figura 49 após preparação com reagente Nital 3%.

É possível observar que a espessura da camada de composto é maior do que a espessura identificada na amostra que passou pelo tratamento de têmpera previamente (Figura 47). Essa característica pode indicar maior difusão do nitrogênio na ferrita do que na martensita. Também é possível observar a ocorrência de poros em maior quantidade do que na amostra temperada, provavelmente associada a transformação da fase épsilon em gama linha, causando recombinação de átomos de nitrogênio em moléculas em alta pressão. (Fenili, et al., 2017).

Figura 49: Micrografia ótica do AISI 4340 nitretado. Reagente Nital 3%, 500x.

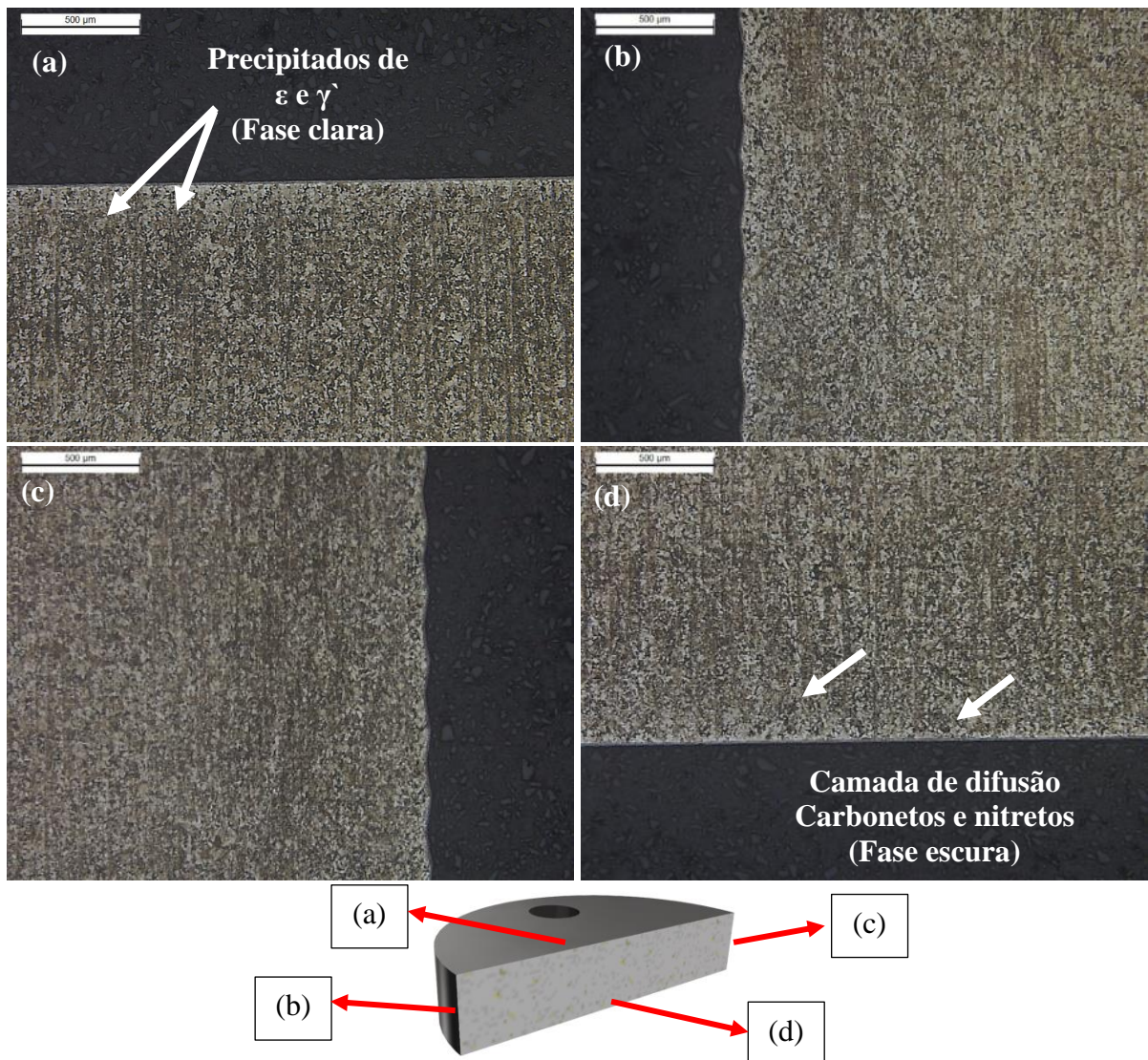


Fonte: Autor

A presença de poros na região externa da camada de composto na Figura 49 pode ser explicada pela teoria da pressão, na qual a recombinação de nitrogênio na fase épsilon leva a formação das bolhas. A maior difusão do nitrogênio na fase ferrítica favorece o saturamento do mesmo e por consequência a formação da fase épsilon, o que pode justificar a maior ocorrência de poros na amostra nitretada do que na amostra temperada, revenida e nitretada, mostrada na Figura 47. Ademais, observa-se uma maior regularidade da interface entre a camada de composto e a camada de difusão e uma menor ocorrência de precipitados de nitreto de ferro abaixo da camada de composto, como ocorreu na amostra do grupo D.

Para avaliar a camada de difusão, a amostra do grupo E também foi novamente lixada e polida. O reagente utilizado para identificar os carbonetos foi o Picral, e a micrografia obtida pode ser visto na Figura 50. Na camada de difusão é possível observar uma maior granulometria da microestrutura, diferente da micrografia da Figura 48 da amostra do grupo D. Os grãos com coloração mais escura são carbonetos que reagiram com o ácido pícrico, enquanto os grãos mais claros provavelmente são precipitados de nitretos de ferro. A matriz ferrítica da amostra sem têmpera permitiu a formação de grão maiores do que na amostra temperada, o que facilita a identificação das fases na micrografia.

Figura 50: Micrografia ótica do aço AISI 4340 nitretado. Reagente Picral, 50x.



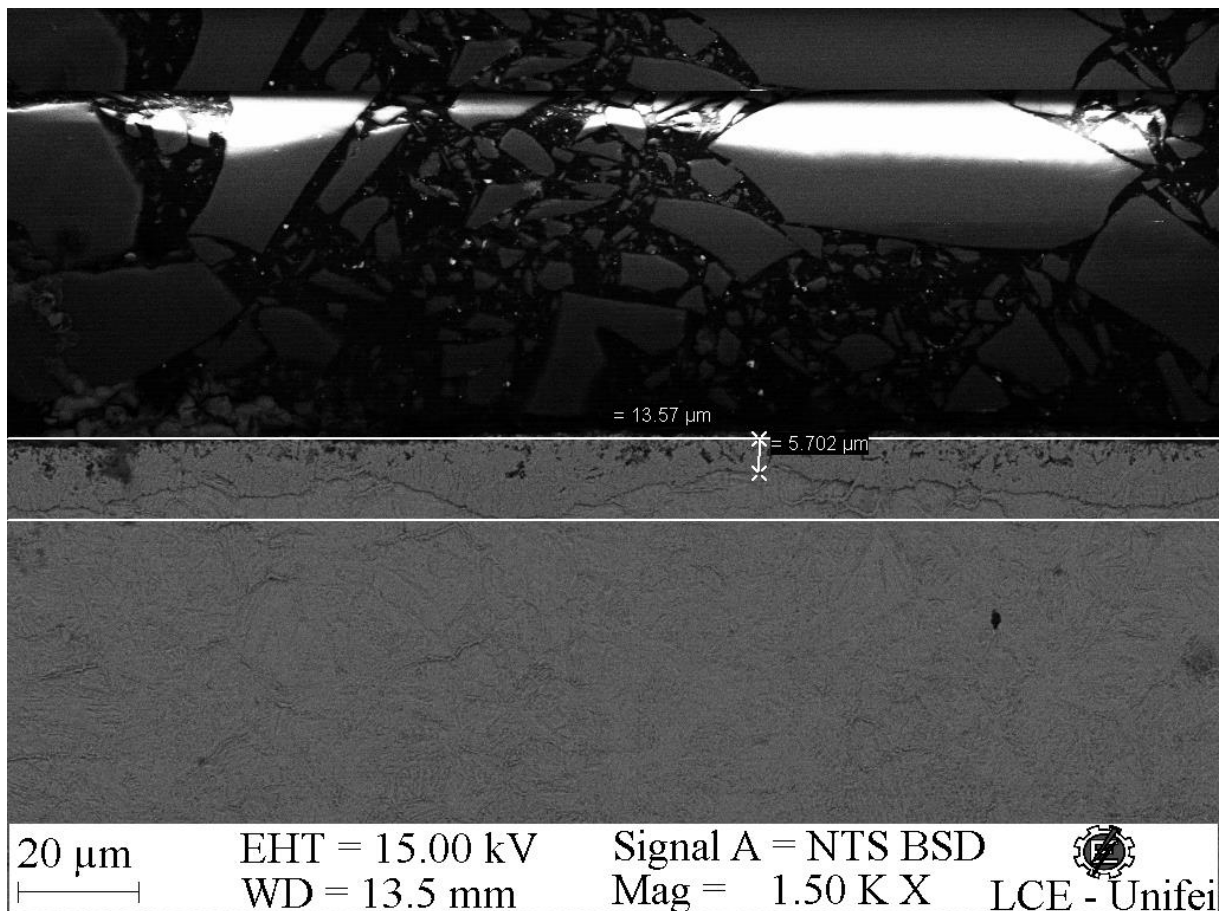
Fonte: Autor

#### 5.4 Medições de espessura da camada de composto por microscopia eletrônica.

Para realizar a medição de espessura da camada de compostos das amostras nitretadas, grupo D e grupo E, foi utilizado o MEV com ampliação de 1500x e radiação BSD, de forma a possibilitar a visualização da camada de composto de forma mais nítida possível.

Para a amostra do grupo D, AISI 4340 temperado, revenido e nitretado, a menor espessura aferida foi de 5,7  $\mu\text{m}$ , e a maior de 13,57  $\mu\text{m}$ , conforme Figura 51. É possível observar uma variação significativa da espessura ao longo da superfície.

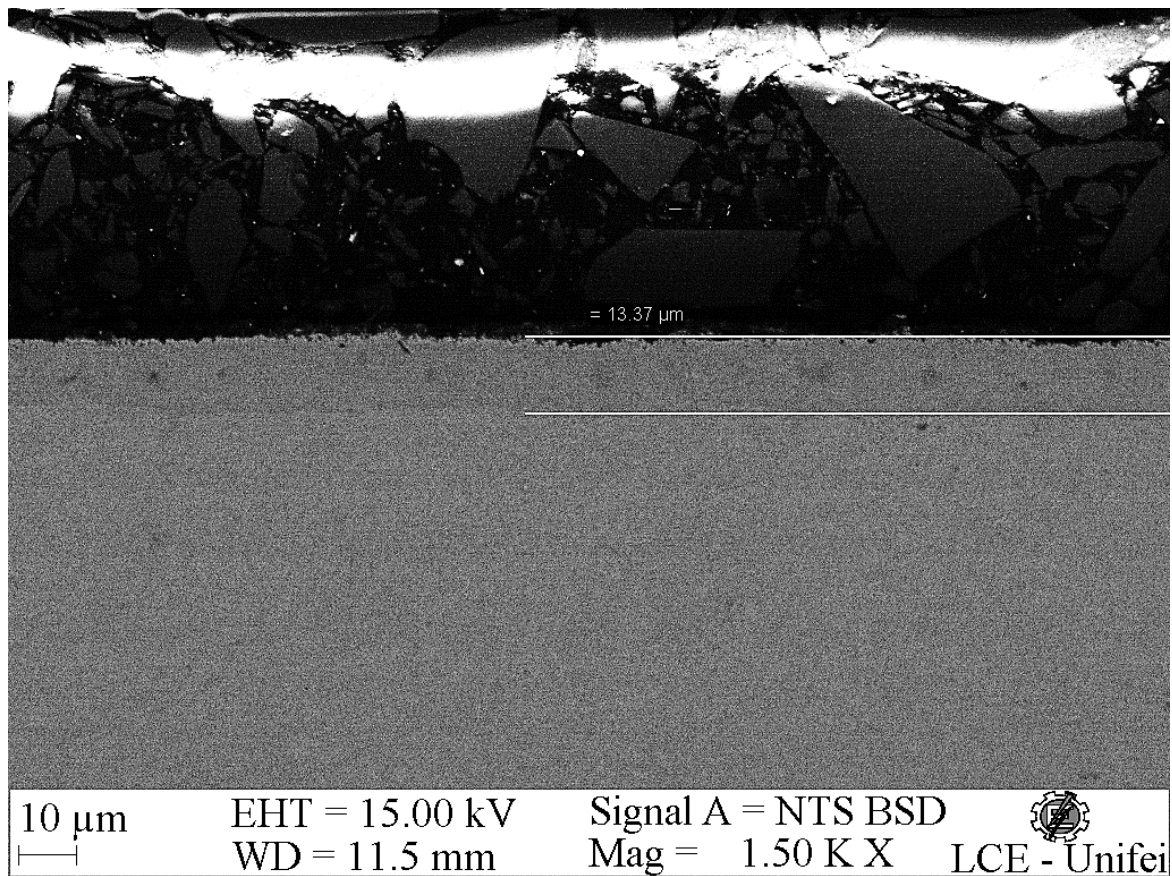
Figura 51: Micrografia em MEV da camada de composto da amostra do grupo D, 1500x.



Fonte: Autor

De forma análoga, a amostra do grupo E, AISI 4340 nitretada, foi avaliada no MEV, com uma ampliação de 1500x, para realização da medição da espessura da camada de composto. A Figura 52 mostra a micrografia obtida. O valor aferido foi de 13,37  $\mu\text{m}$ . Vale observar a maior regularidade na espessura da camada na amostra do grupo E do que foi identificada na amostra do grupo D.

Figura 52: Micrografia em MEV do aço AISI 4340 somente nitretado. Reagente químico Picral, ampliação 1500x.



Fonte: Autor

A espessura média de camadas de composto para a amostra do grupo D foi de aproximadamente 9,6µm enquanto para a amostra do grupo E, devido a maior homogeneidade, foi de aproximadamente 13,3 µm. Essas espessuras representam 2,5% e 3,9% da espessura efetiva para as amostras D e E respectivamente. (Tabela 16). Podemos concluir, que a amostra somente nitretada formou uma camada de composto proporcionalmente mais espessa do que na amostra que passou pelo tratamento prévio de têmpera e revenimento. As porcentagens encontradas são menores que a citada por Diehl, 2017, de 10%. Os valores abaixo da referência da literatura podem ser explicados pelo segundo estágio do processo FLOE durante a nitretação, onde a elevada temperatura com baixo potencial nitretante favorece a difusão do nitrogênio para o interior do substrato, reduzindo a camada de composto e aumentando a camada de difusão.

### 5.5 Avaliação da composição química da camada nitretada por EDS.

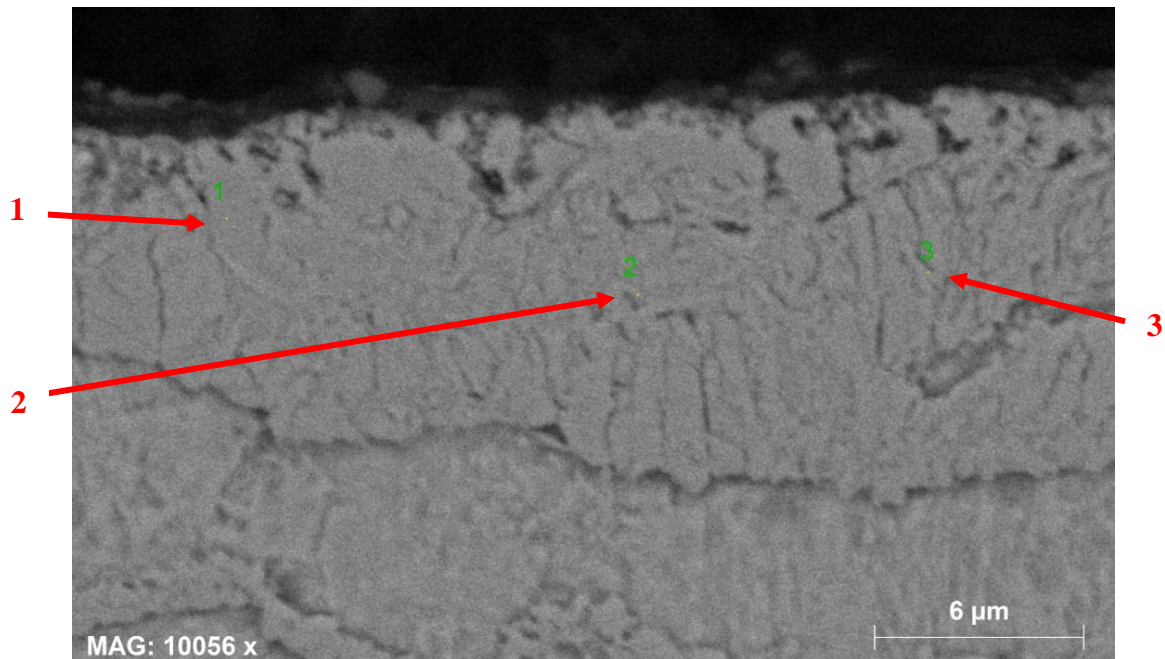
Para confirmar presença do nitrogênio na camada de composto da amostra do grupo D foi feito uma avaliação de composição pontual. Os valores são listados na Tabela 17 conforme posição dos pontos mostrados na Figura 53. A porcentagens apresentadas não representam a realidade devido a imprecisão do módulo EDS em avaliar elementos com baixo peso atômico, sendo assim apenas um valor de referência.

Tabela 17: Composição química pontual na amostra do grupo D

Ponto	N	Si	Fe
1	6,07	0,43	86,73
2	5,92	-	85,85
3	5,97	-	85,01

Fonte: Autor

Figura 53: Avaliação pontual de composição química da camada de composto.



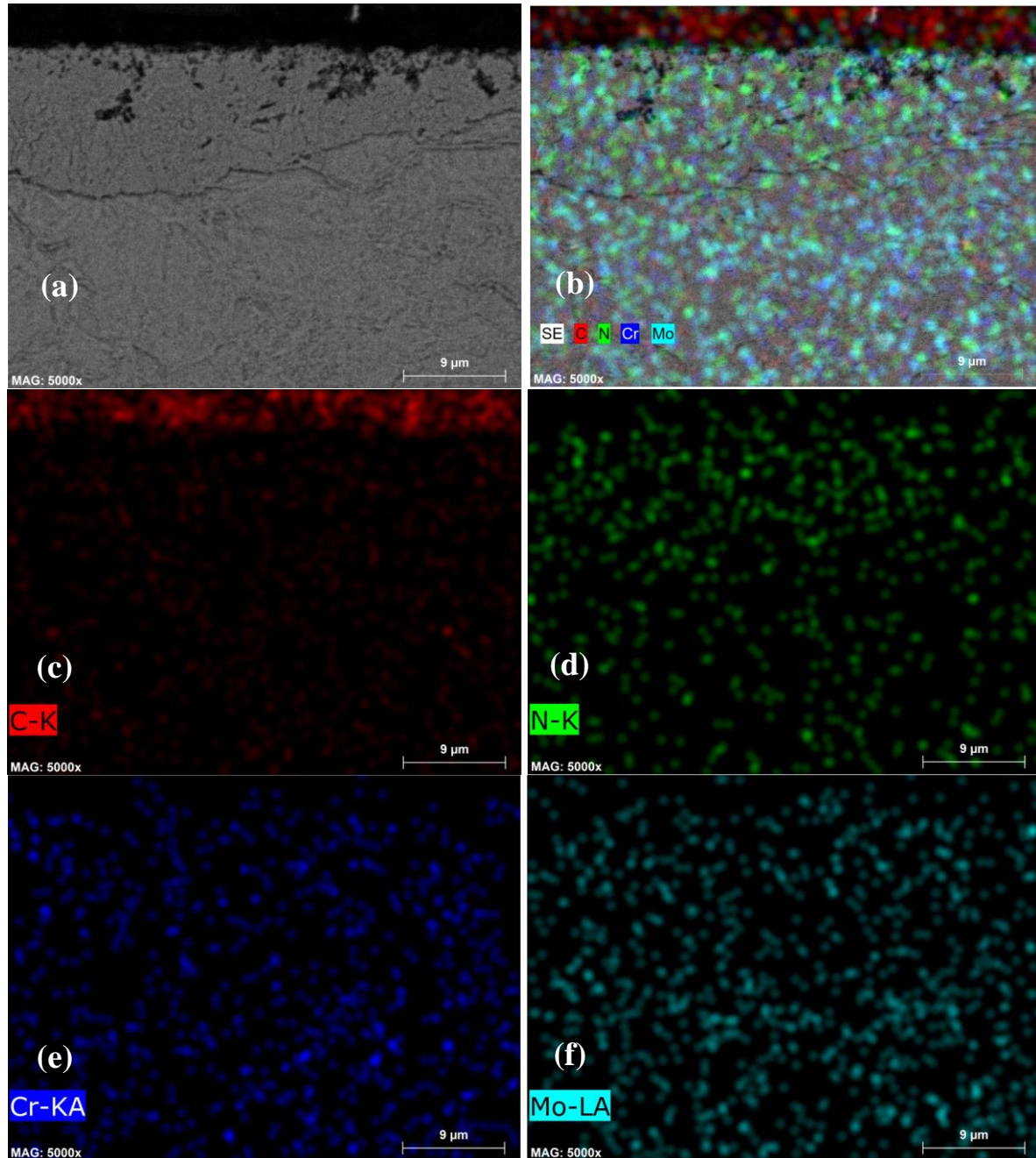
Fonte: Autor

Para melhor visualização da variação da composição química em toda camada nitretada, foi realizado o mapeamento sobre uma região de forma a abranger a camada de composto e parte da camada de difusão.

As imagens do mapeamento realizado na amostra do grupo D (AISI 4340 temperado, revenido e nitretada), podem ser vistas na Figura 54.



Figura 54: Mapeamento com EDS de composição química da camada nitretada da amostra do grupo D. Ampliação 5000x. (a) região avaliada, (b) mapeamento combinado, (c) carbono, (d), nitrogênio, (e) cromo, (f) molibdênio.



Fonte: Autor

Ao analisar as imagens dos elementos independentes é possível observar uma grande concentração de carbono na faixa superior da imagem Figura 54 (c). Isso deve-se a interferência da resina epóxi do embutimento da amostra e deve ser desconsiderada. Os demais pontos vermelhos difusos na imagem (c), referente ao carbono, podem ser devido a formações de carbonetos, sejam de nitrogênio ou de outros elementos presentes no substrato.

Na Figura 54 (d), relativa ao elemento nitrogênio, é possível observar uma maior concentração do mesmo na região superior da amostra, ou seja, na camada de composto. Nas regiões mais profundas em relação a superfície nitretada a concentração diminui, como esperado na região de difusão. Isso comprova a difusão do nitrogênio no material.

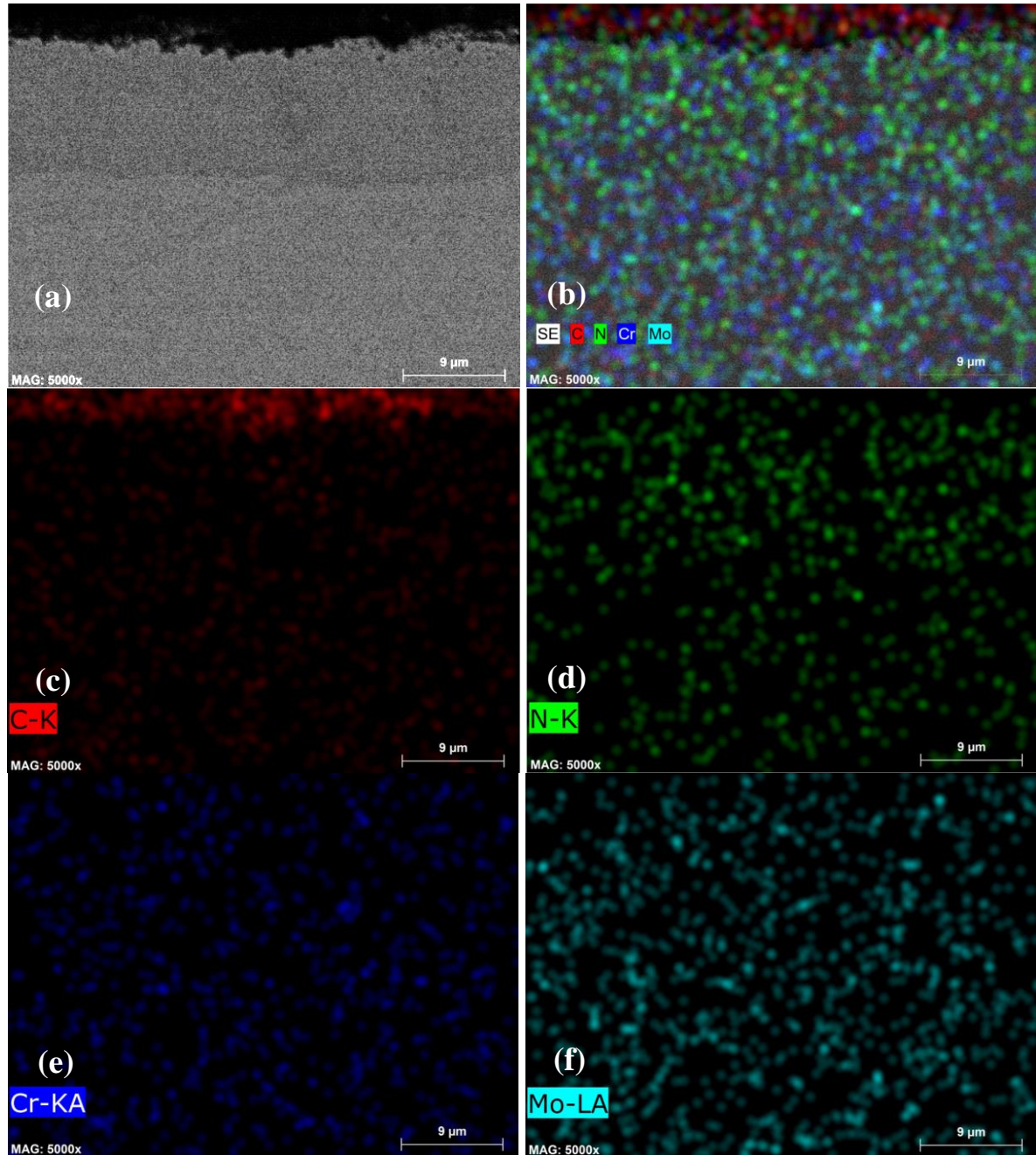
A avaliação dos elementos de liga cromo e molibdênio, Figura 54 (e) e Figura 54 (f), indicam uma homogeneidade destes elementos entre a camada de composto e camada de difusão. Também é possível observar pequenas aglomerações destes elementos, provavelmente associado a formação dos nitretos de cromo e nitretos de molibdênio. O processo de formação desses nitretos deve-se a precipitação do nitrogênio nos contornos de grão devido à queda da solubilidade no momento de resfriamento, após a nitretação.

A mesma análise de mapeamento com auxílio do módulo EDS foi realizada na amostra do grupo E, AISI 4340 nitretada. As imagens podem ser vistas na Figura 55.

De forma similar, na Figura 55. (c), relativo aos elementos carbono, temos a interferência do epóxi do embutimento que deve ser desconsiderado. As Figura 55.(d) mostra a maior concentração de nitrogênio na camada de composto, com uma redução na região mais profunda da amostra, na camada de difusão.

Os elementos cromo e molibdênio, Figura 55. (e) e Figura 55. (f) respectivamente, apresentam a mesma característica do observado na amostra do grupo D. Uma distribuição uniforme, com pequenas aglomerações possivelmente associadas a formações de nitretos de cromo e nitretos de molibdênio.

Figura 55: Mapeamento com EDS de composição química da camada nitretada da amostra do grupo E. Ampliação 5000x. (a) região avaliada, (b) mapeamento combinado, (c) carbono, (d), nitrogênio, (e) cromo, (f) molibdênio.



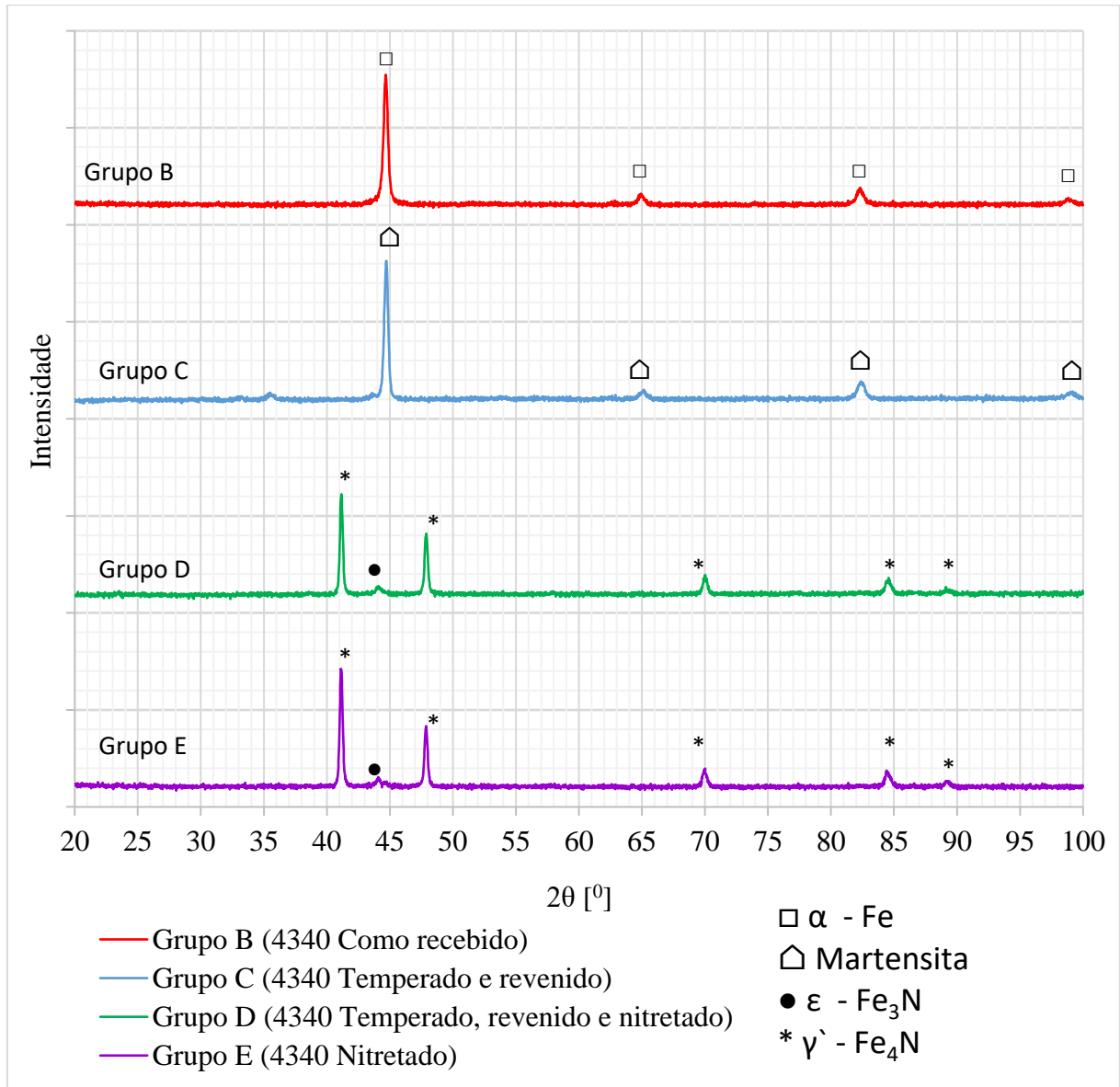
Fonte: Autor

## 5.6 Análises de difratometria de raios X

Para identificar as fases presentes na superfície das amostras foi realizado medidas de difratometria de raios X. Os ensaios foram realizados no laboratório LCE-UNIFEI com

equipamento da marca Malvern Panalytical, varredura de 10 a 100°, passo de 0,02° e tempo de 2 segundos. Os difratogramas obtidos das amostras do grupo B, C, D e E são mostrados na Figura 56. As medidas de difração de raios X foram realizadas com feixe incidente na superfície da amostra na forma *bulk*, assim as fases identificadas nos difratogramas correspondem às fases existentes na superfície das amostras.

Figura 56: Difratogramas de raios x das amostras de aço AISI 4340



Fonte: Autor

O difratograma da amostra do grupo B, do aço AISI 4340 como recebido, apresentou pico de intensidade principal em aproximadamente em 44,5° e picos secundários em 65° e 82,5°. Esse perfil condiz com a presença da fase  $\alpha$ -Fe, assim como reportado nos trabalhos de Zhong, et al., (2016) e Sirin, et al., (2007) e Bhattacharya, et al., 2011.

A amostra do grupo C, do aço AISI 4340 temperado e revenido, apresentou picos nas mesmas angulações da amostra B, porém aqui são referentes a fase martensítica, assim como observado no estudo de Bhattacharya, et al., 2011. Vale observar a presença de um pequeno pico não identificado próximo a  $36^\circ$ . Não é possível identificar a fase correspondentes devido sua baixa intensidade e inexistência de picos secundários, porém em trabalho realizado por Muthu S.M et al, 2021, de avaliação em um aço AISI 4340, foi observado pico nesta mesma posição, aproximadamente  $36^\circ$ , relativo à presença de óxido de cromo.

Ao avaliar a amostra do grupo D, AISI 4340 temperado, revenido e nitretado, é possível observar a presença da fase gama linha predominantemente, cujo pico principal está em aproximadamente  $42^\circ$  e os secundários em  $48^\circ$ ,  $70^\circ$  e  $84^\circ$ . Também é possível observar um pico de baixa intensidade em aproximadamente  $44^\circ$ , provavelmente associado a fase épsilon. Vale observar que não há picos remanescentes da fase alpha, presentes na amostra do grupo B e C. Isso indica que o tratamento de nitretação causou uma transformação completa dessa fase.

A avaliação do difratograma da amostra do grupo E indica as mesmas alterações que ocorreu com o grupo D. Picos de maior intensidade da fase gama linha, pequena presença da fase épsilon e completo desaparecimento da fase alpha. Vale observar que a intensidade dos picos da fase gama linha são maiores do que o observado na amostra do grupo D. Este fato pode ser explicado devido a maior espessura da camada de composto na amostra do grupo E.

Uma explicação para a baixa intensidade da fase épsilon está no tratamento de nitretação de duplo estágio realizado nas amostras. O segundo estágio do tratamento favorece a transformação da fase épsilon formada no primeiro estágio em fase gama linha e em nitretos (Dossett, et al., 2013) Porém, embora no ensaio não foi identificado a fase épsilon em uma fração significativa na superfície da amostra, não é possível afirmar que não exista esta fase na camada de composto em regiões mais profundas. Como exemplo, o estudo realizado por Zhong, et al., (2016) mostra que há alteração nos difratogramas quando uma amostra do aço AISI 4340 nitretado passa por um ensaio de desgaste com disco abrasivo e de forma similar o estudo de Jebaraj, et al., (2014), ao remover a camada de composto. A remoção da camada superficial expõe a fase alfa nas regiões mais profundas da camada nitretada e que antes não era identificada no difratograma.

Com esses resultados é possível afirmar que o tratamento de nitretação promove a alteração das fases superfície do material, independentemente de o substrato passou pelo

tratamento de têmpera e revenimento previamente ou não. A amostra do grupo E, apresentou uma representação da fase gama linha mais acentuada do que a amostra do grupo D. Esse fato corrobora com a espessura da camada de composto mais uniforme identificada nessa amostra assim como uma dureza levemente inferior, uma vez que a fase gama linha é menos “dura” do que a fase épsilon, como indica Dossett, 2013.

### **5.7 Análise das curvas de polarização.**

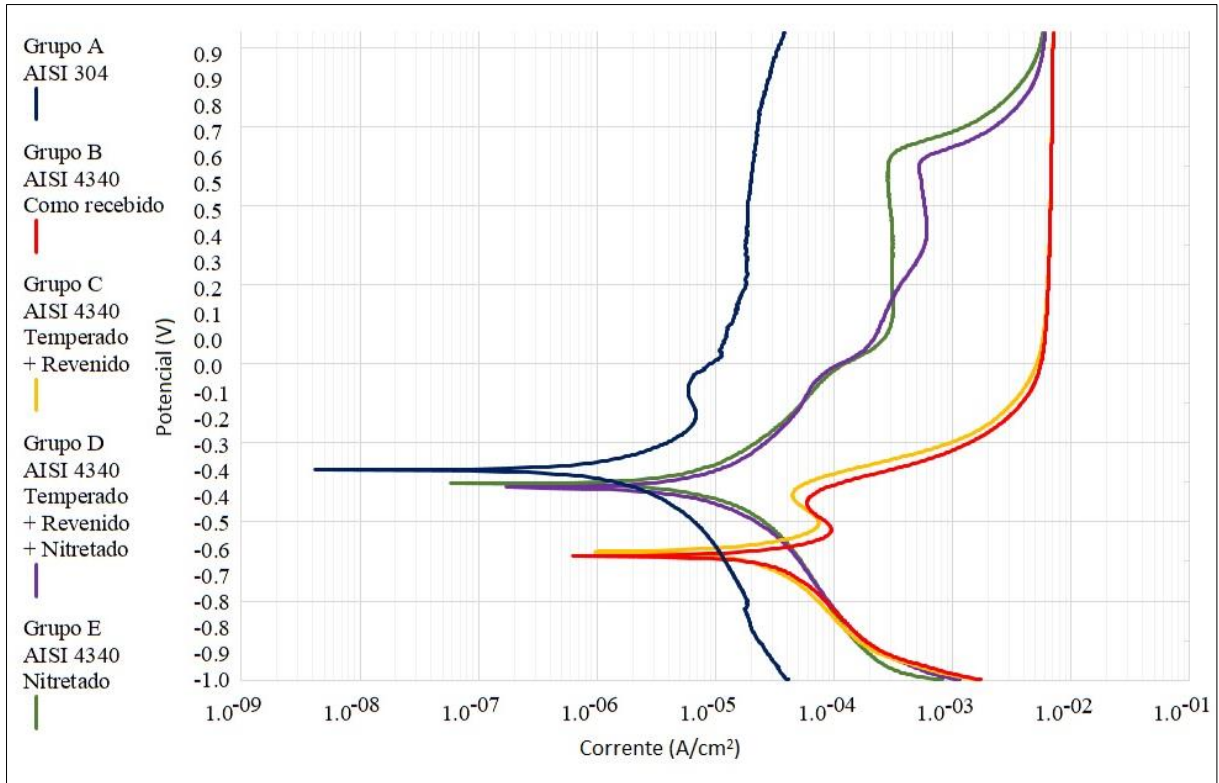
As curvas de polarização de todas as amostras foram combinadas para facilitar a comparação entre as amostras e são apresentadas no gráfico da Figura 57, onde é possível identificar os potenciais de corrosão ( $E^*$ ) e a densidade de corrente de cada uma das amostras. Os valores identificados são apresentados na Tabela 18 em ordem decrescente do potencial de corrosão, visto que valores mais positivos indicam uma maior resistência a corrosão do material. Nota-se que os valores das densidades de corrente são menores nos materiais que apresentaram os maiores potenciais de corrente. A densidade de corrente representa a velocidade com que a corrosão ocorre no material, assim é esperado que os materiais que apresentam maiores resistência a corrosão também apresentem menores velocidades de corrosão. (Wolyneq, 2002).

A análise dos resultados indica que o tratamento exclusivo de têmpera e revenimento não aprimoras as propriedades de resistência a corrosão em relação ao aço no estado recozido. O potencial de corrosão e a densidade de corrente, assim como os perfis das curvas de polarização dos dois materiais são muito próximas e coincidem com os valores encontrados na literatura, como no trabalho de Campos et. al., (2020) ( $E^*$  de -0,58 V e densidade de corrente  $9 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>)

As amostras que passaram pelo tratamento de nitretação apresentaram um potencial de corrosão superior às amostras sem esse tratamento. O potencial de corrente passou de -0,62V para -0,4V, aproximadamente. A densidade de corrente sofreu uma queda de aproximadamente  $1 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> para  $2 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> na amostra apenas nitretada (grupo E) e  $7 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> na amostra temperada e nitretada (grupo D). Os melhores aprimoramentos de propriedades na amostra do grupo E podem ser justificadas pela formação da camada de composto (camada branca) mais espessa e uniforme nesta amostra do que na amostra do grupo D, uma vez que a

camada de composto é a responsável por alterar as propriedades tribológicas do material e o aumento da resistência a corrosão (Gobbi, 2009; Sirin, et al., 2011; Boztepe, et al., 2018)

Figura 57: Curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras do aço AISI 304 e AISI 4340 com diferentes tratamentos térmicos.



Fonte: Autor

Tabela 18: Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) obtidos das curvas de polarização.

Amostra	Potencial de corrosão [V]	Densidade de corrente [ $A/cm^2$ ]
AISI 304	-0,35	$3 \times 10^{-8}$
AISI Nitretado	-0,39	$2 \times 10^{-7}$
AISI 4340 Temperado, revenido e nitretado	-0,41	$7 \times 10^{-6}$
AISI 4340 Temperado e revenido	-0,61	$9,5 \times 10^{-5}$
AISI 4340 Como recebido	-0,62	$1 \times 10^{-6}$

Fonte: Autor

Com esses resultados é possível afirmar que o tratamento de nitretação melhora significativamente a resistência a corrosão do substrato. Quando comparado com o aço inoxidável AISI 304, as propriedades de resistência a corrosão ainda são inferiores, em especial

em relação a densidade de corrente, uma vez que os potenciais de corrosão ficaram mais próximos. Isso indica que a amostra nitretada terá o início do processo de corrosão em um momento similar ao do aço inoxidável, porém, a maior densidade de corrente indica que esse processo de corrosão irá ocorrer em uma velocidade maior do que no aço inoxidável.

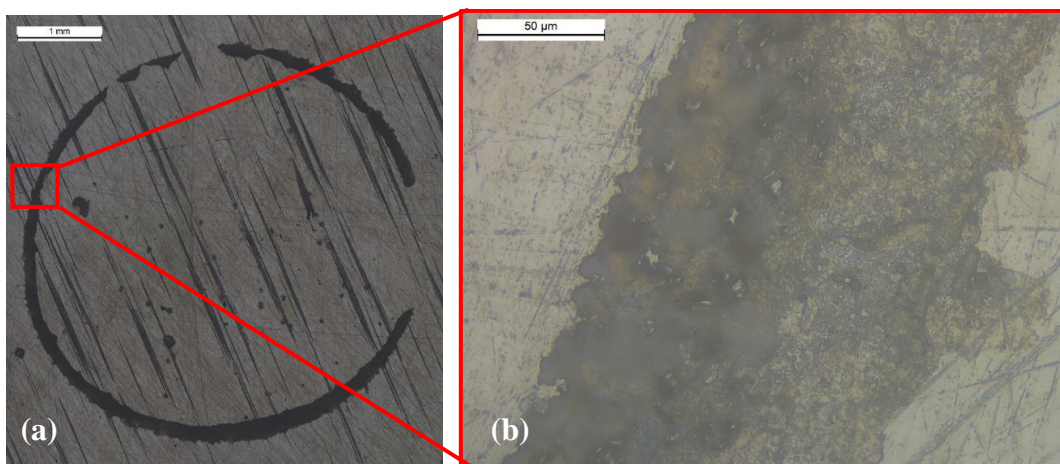
### 5.8 Análise por microscopia ótica do modo de corrosão.

A análise preliminar do modo de corrosão que as amostras sofreram foram baseadas nas micrografias obtidas por microscópio óptico, mostradas nas Figura 58 até 63.

A micrografia obtida da amostra do aço inoxidável, grupo A, e mostrada na Figura 58. Observa-se que a amostra sofreu uma corrosão por fresta na interface da amostra e do porta amostras. Há também alguns pontos de corrosão localizados no centro. Essas características levam a concluir que ocorreu uma corrosão por fresta associado a pouco pontos de corrosão por pite no centro da amostra, assim como os resultados obtidos por Morona (2007).

A Figura 59 é a micrografia da amostra do grupo B, AISI 4340 como recebido. Nota-se que a corrosão ocorreu de forma uniforme sobre toda superfície exposta a solução eletrolítica durante o ensaio. Na micrografia (b) é possível observar a formação da ferrugem de forma regular e igualmente espaçada sobre a superfície.

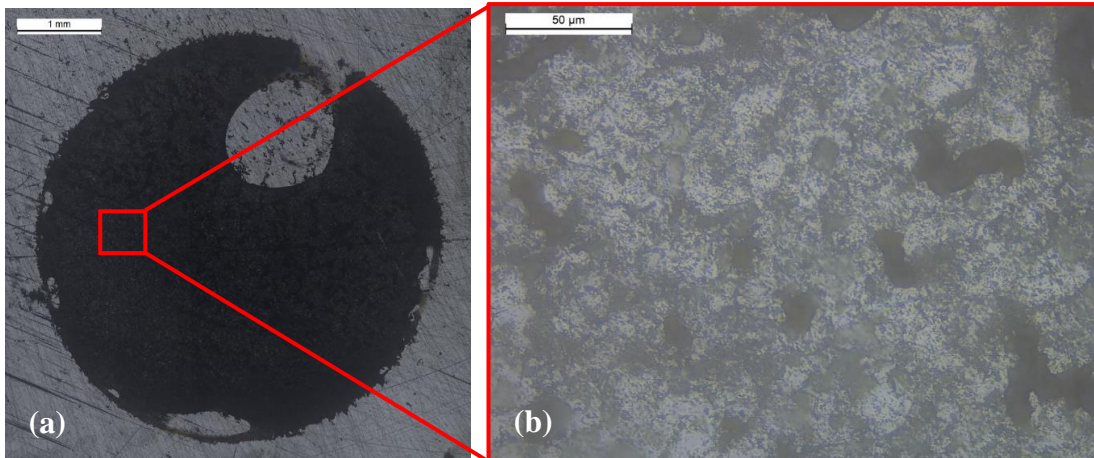
Figura 58: Corrosão amostra grupo A. Ampliação a)50x, b) 500x em M.O.



Fonte: Autor



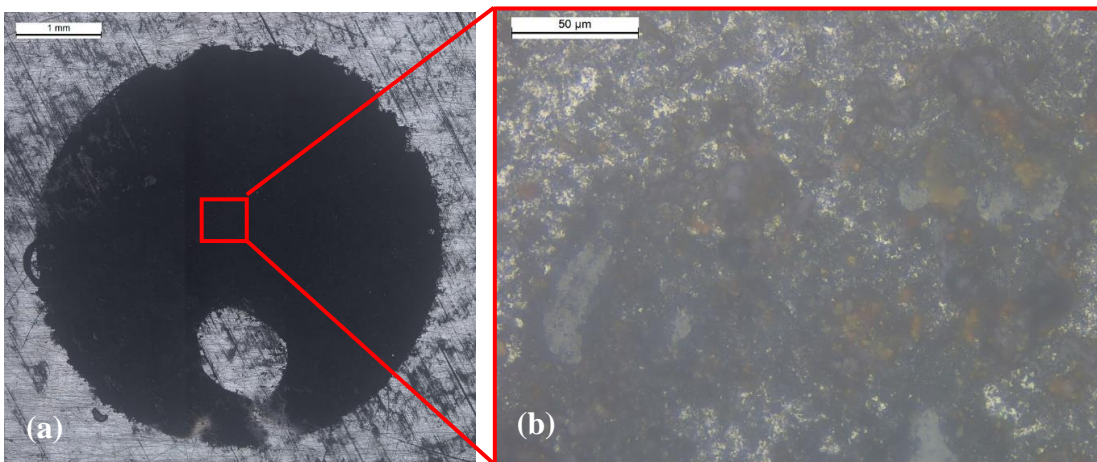
Figura 59: Corrosão amostra grupo B. Ampliação a)50x, b)500x em M.O.



Fonte: Autor

A Figura 60 é a micrografia da amostra do grupo C, AISI 4340 temperado e revenido. Nesta micrografia é possível observar o mesmo padrão de corrosão visto na Figura 59, uniforme e regular sobre a superfície. Vale o observar que na micrografia (b) observa-se uma maior intensidade de corrosão que que visto na amostra do grupo B.

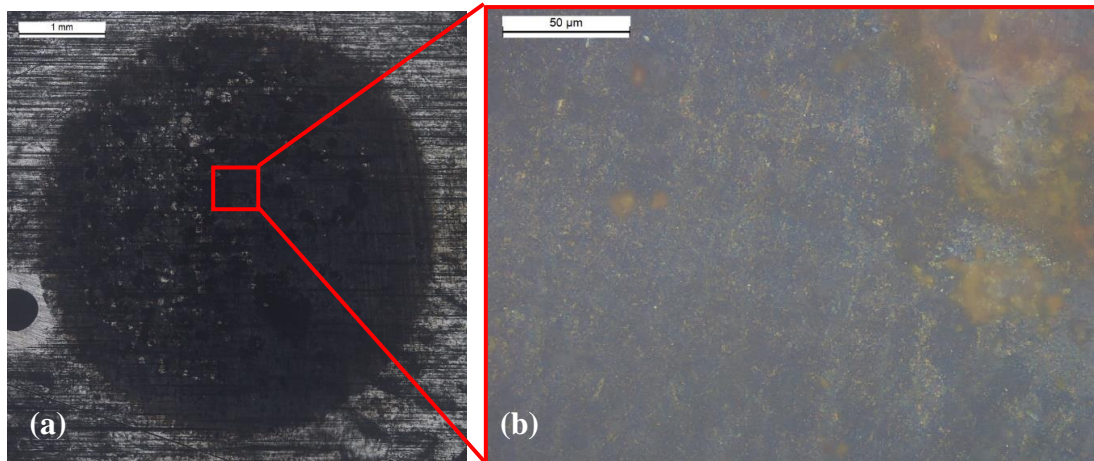
Figura 60: Corrosão amostra grupo C. Ampliação a)50x, b)500x em M.O.



Fonte: Autor

A micrografia da amostra do grupo D, AISI 4340 temperado, revenido e nitretado pode ser visto na Figura 61. É possível observar na figura (a) que há pontos onde não ocorreu a corrosão. A Figura 61 (b), de maior ampliação, mostra uma corrosão uniforme e que cobre toda superfície. É possível também observar na região direita superior da micrografia uma maior ocorrência de corrosão.

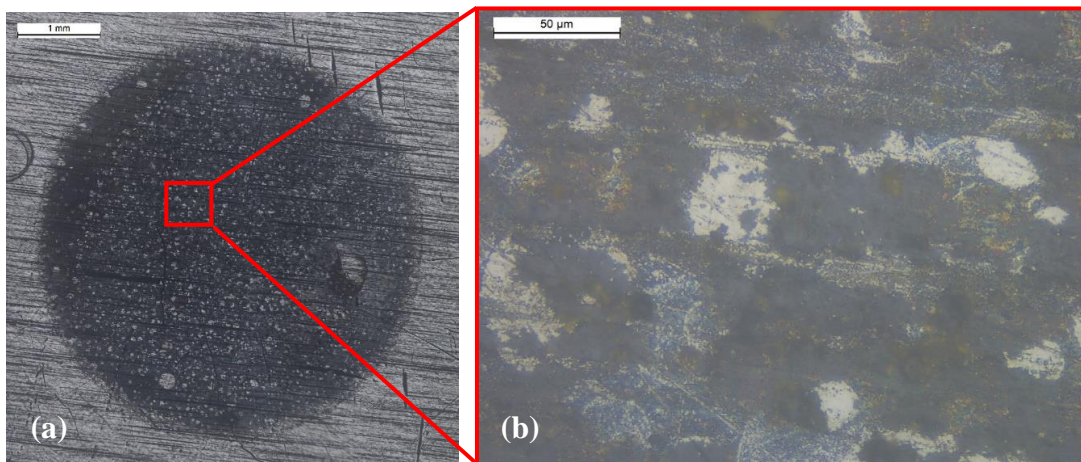
Figura 61: Corrosão amostra grupo D. Ampliação a)50x, b)500x em M.O.



Fonte: Autor

A última amostra a ser avaliada pertence ao grupo E. A micrografia obtida é mostrada na Figura 62. Observa-se a ocorrência da corrosão em menor intensidade do que nas demais amostras. Há diversos pontos onde sobre a superfície onde a amostra não foi corroída. Na figura (b) esses pontos apresentam coloração clara.

Figura 62: Corrosão amostra grupo E. Ampliação a)50x, b)500x em M.O.

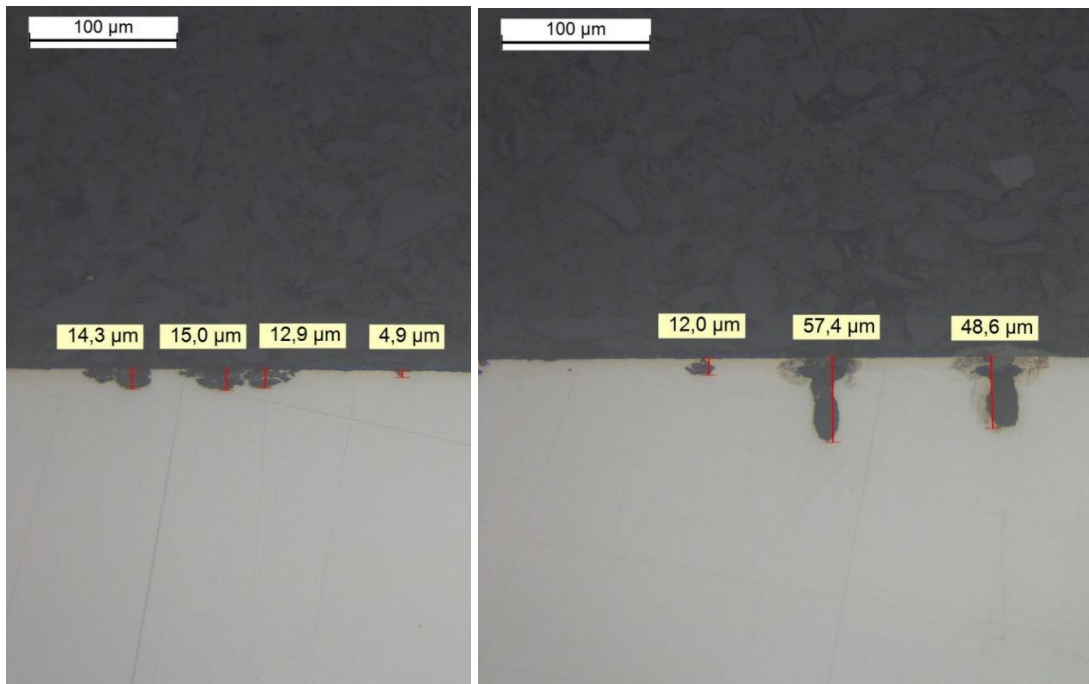


Fonte: Autor

A análise superficial das amostras após o ensaio de corrosão indica que as amostras sem o tratamento de nitretação sofreram uma corrosão de forma mais interna e uniforme sobre toda superfície, apresentando uma coloração mais escura em toda região atacada (Figura 59 e Figura 60). As amostras nitretadas, por sua vez, apresentaram ponto sobre a superfície que aparentemente não sofreram corrosão, em especial a amostra do grupo E. A análise visual das amostras leva a conclusão de que a amostra do grupo E, AISI nitretada, foi a que menos sofreu com a corrosão.

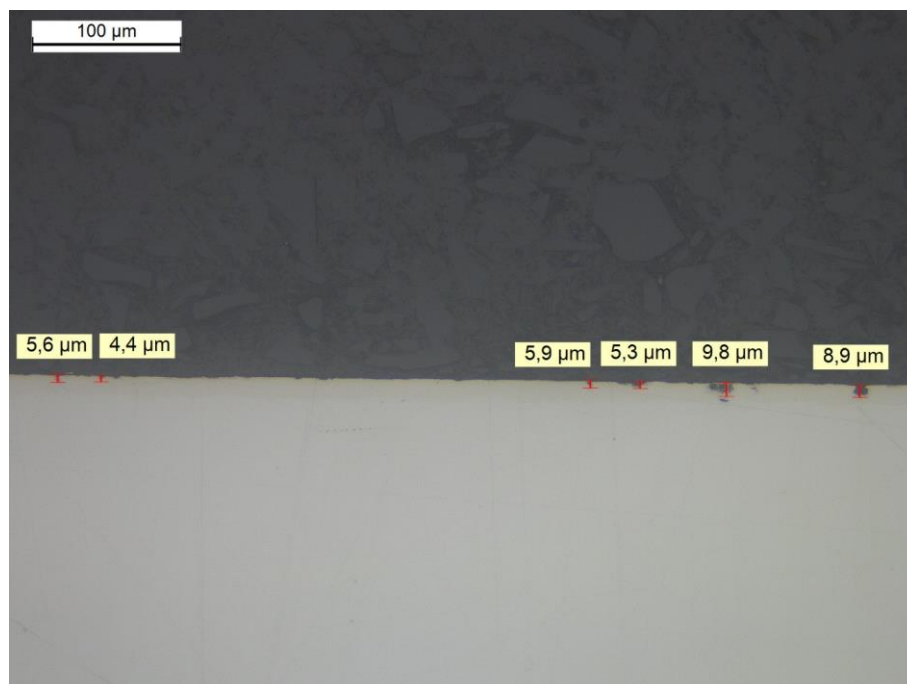
A fim de avaliar o modo de corrosão na camada nitretada, as amostras do grupo D e E foram seccionadas sobre a região oxidada e a secção transversal embutida em resina epóxi e preparada para a análise em M.O.

Figura 63: Profundidade corrosão amostra grupo D. Ampliação 200x.



Fonte: Autor

Figura 64: Profundidade corrosão no aço AISI 4340 nitretado.



Fonte: Autor

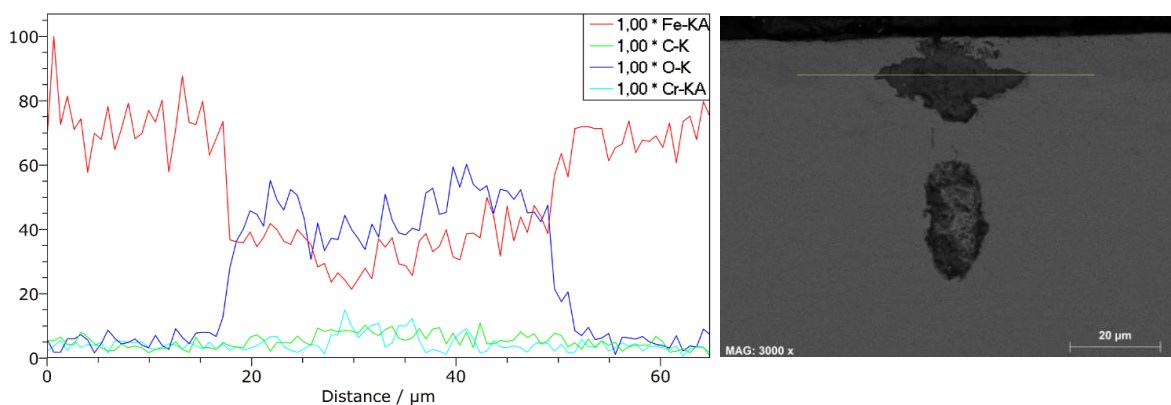
A Figura 63, obtida por M.O com ampliação de 200x, é do grupo D, AISI 4340 temperado, revenida e nitretada, e mostra duas regiões onde ocorreu a formação de pites com profundidade que chegam a 57 $\mu$ m. Essa profundidade chega a ultrapassar a camada de composto.

De forma similar, a análise da amostra do grupo E pode ser vista na Figura 64. A amostra corroída apresentou o mesmo modo de corrosão, pites. Diferentemente da amostra D, a profundidade dos pites formados não ultrapassou a espessura da camada de composto na região avaliada. Isso pode justificar a menor profundidade dos pites formados, uma vez que a região da camada de composto é a que apresenta a maior resistência a corrosão. Uma vez rompida essa barreira, a corrosão se propaga de forma mais rápida.

### 5.9 Análise por microscopia eletrônica de varredura e EDS do pite.

Com a finalidade de observar o efeito da corrosão sobre a composição química localizada, foi utilizado o módulo EDS para realizar uma análise linear sobre um pite. O gráfico da composição química de Fe, C, O e Cr podem ser vistos na Figura 65. Como esperado, sobre o pite há um aumento da concentração de oxigênio e uma queda na participação relativa do ferro.

Figura 65: Composição química sobre um pite no aço AISI 4340 temperado e nitretado.



Fonte: Autor

## 6 CONCLUSÃO

Os ensaios realizados levam a conclusão de que a nitretação associado ao tratamento prévio de têmpera e revenimento é o que propicia o maior aumento da dureza superficial e a formação da camada nitretada mais espessa. As medições realizadas no grupo D, mostraram uma elevação da dureza de 235,2 HV para 680HV<sub>0,2</sub>, associado a uma curva de dureza com perfil de decaimento suavizado. A amostra somente nitretada apresentou uma dureza de 660HV<sub>0,2</sub>, porém com uma queda acentuada no perfil de dureza. Quanto as espessuras das camadas formada, as medições indicaram para a amostra D um valor de 13,57µm de camada de composto e 380µm de espessura efetiva total, frente a 13,37µm e 340µm respectivamente para a amostra E. Esta diferença pode estar associada a diferentes coeficientes de difusão do nitrogênio na ferrita e na martensita.

A avaliação da microestrutura permitiu concluir que o tratamento realizado levou a formação predominante da fase gama linha em todas as amostras nitretadas, provavelmente devido ao processo Floe realizado.

É possível concluir também que o tratamento de nitretação do aço AISI 4340 sem nenhum tratamento prévio foi o que melhor aprimorou a propriedade de resistência a corrosão. O potencial de corrosão passou de -0,62V da amostra como recebida para -0,39V após o tratamento, enquanto a densidade de corrente caiu de  $1 \times 10^{-6}$  para  $2 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>. Este resultado pode estar associado à formação da camada de composto mais uniforme do que no aço que passou pelo tratamento térmico de têmpera e revenimento prévio.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdalla, et al. 2010.** Estudo de fluência em aços 4340 com diferentes microestruturas e tratamento de carbonitreção a plasma. *19 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão.* 2010.
- Aguiar, D. J. M. 2012.** Estudo da formação e reversão de Martensita induzida por deformação na austenita de dois aços inoxidáveis duplex. *Tese de doutorado, São Paulo.* 2012.
- Ashby, Michael. 2012.** Seleção de Materiais no Projeto Mecânico. *Elsiever, Rio de Janeiro.* 2012.
- ASTM-A29. 2006.** Standard Specification for Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot-Wrought, General Requirements for. 2006.
- ASTM-E92. 2016.** Standard test methods for vickers hardness and knoop hardness of metallic materials. *ASMT International, 4ed, V03.01,.* 2016.
- Barros, R. A., et al. 2015.** Caracterização de um aço SAE/AISI 4340 com diferentes microestruturas. *Revista Base. Apli. Vac., Campinas.* 2015.
- Basu, A., et al. 2008.** Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding. *Materials Letters, India.* 2008.
- Baumeister, T. 1978.** Mark's Standard Handbook for Mechanical Engineers. 1978.
- Bhattacharya, S., et al. 2011.** Microstructura evolution of AISI 4340 steel during direct metal deposition process. 2011.
- Boztepe, E., et al. 2018.** A comparative investigation of the corrosion and tribocorrosion behaviour of nitrocarburized, gas nitrided, fluidized-bed nitrided, and plasma nitrided plastic mould steel. *Surface & coatings Technology.* 2018.
- Budinski, Kenneth G. 1988.** Surface Engineering for wear resistance. *Prentice-Hall.* 1988.
- Budynas, R. G. e Nisbett, J.K. 2011.** Shigley's Mechanical Engineering Design. 2011.
- Callister, W. D. e Rethwisch, D. G. 2016.** Ciência e engenharia de materiais. *LTC, Utah.* 9 ed, 2016.
- Campos, L. A. P., et al. 2020.** Evaluation of nitriding, nitrocarburizing, organosilicon interlayer, diamond-like carbon film and duplex plasma treatment in the wear and corrosion resistance of AISI 4340 steel. *Journal of Material Engineering and Performance. Published online.* 2020.

- Chiaverini, V. 2008.** *Aços e Ferros Fundidos*. São Paulo : Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.
- Davis, J.R. 2002.** *Surface hardening of steels*. s.l. : ASM International, 2002. 10.1361.
- Díaz-Guillén, J.C., et al. 2013.** Electrochemical corrosion performance of AISI D2 tool steel surface hardened by pulsed plasma nitriding. *Internation Journal of electrochemical science*,. 2013.
- Diehl, I.L. 2017.** Análise de camadas obtidas por nitretação gasosa controlada nos aços SAE H13 e SAE 4140. *Dissertação de mestrado em engenharia, Porto Alegre*,. 2017.
- Diehl, I.L. e Rocha, A.S. 2017.** Propriedades do aço 4340 nitretado a gás. *Revista Matéria*,. 2017.
- Dos Reis, R.F., Maliska, A.M. e Borges, P.C. 2008.** Nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: Influência do tempo de tratamento. *Revista Matéria, v.13, n.2*. 2008.
- Dossett, J. e Totten, G.E. 2013.** Steel Heat Treating Fundamentals and Processes. *ASM Handbook, Volume 4A*,. 2013.
- Farazmand, M.H., Khorsand, H. e Ebrahimnezhad-Khaljiri, H. 2018.** The effect of the plasma-nitriding process on the structure and wear properties of the sintered low alloy steel. *Metallography, Microstructure, and analysis*,. 2018.
- Fenili, C.P., et al. 2017.** Corrosion resistance of low-carbon steel modified by plasma nitriding and diamond-like carbon. *Diamond & Related Materials 80*,. 2017.
- Fontana, M. G. 1987.** *Corrosion engineering*. 1987.
- Gentil, V. 2011.** *Corrosão*. 6. s.l. : LTC, 6 ed, 2011.
- GGDMETALS. 2020.** Catálogo técnico - Informações completas sobre as ligas. 2 ed. 2020.
- Gobbi, V.J. 2009.** Influência da nitretação a plasma na resistência ao desgaste microabrasivo do aço ferramenta AISI D2. *Dissertação de mestrado ciências mecânicas, Brasília*. 2009.
- Jebaraj, J.J.M., et al. 2014.** Effect of nitriding on the hydrogen diffusion coefficient through AISI 4340. *Journal of the electrochemical society*. 2014.
- Kiuchi, K. e McLellan, R.B. 1982.** The solubility and difussivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. *Acta Metall, Vol 31, No7, Houston*. 1982.
- Lacerda, J.C. 2015.** Comportamento em fadiga e corrosão de um aço UNS S31803 com diferentes frações de ferrita-austenita. *Tese de doutorado em engenharia de materiais, Ouro Preto*,. 2015.

**Lemos, G.V.B., et al. 2012.** Avaliação da corrosão do aço inoxidável AISI 304 nitretado a gás. *67 Congresso ABM.*, 2012.

**Morona, M.T. 2007.** Ensaio eletroquímico e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1. *Dissertação de mestrado em engenharia de materiais, Curitiba.* 2007.

**Nery, R.P.O.S., Bonelli, R.S. e Jr, S.S. Camargo. 2010.** Evaluation of corrosion resistance of diamond-like carbon films deposited onto AISI 4340 steel. *Metallurgy and Material Engineering, Rio de Janeiro,* . 2010.

**NITREX. 2023.** <https://www.nitrex.com/en/solutions/furnaces-technologies/nitriding-nitrocarburizing/turnkey-installations/nx-pit-type-series/>. 2023.

**Oliveira, A.M. 2005.** Nitretação e carbonitretação por plasma em aços inoxidáveis e suas influências nas resistências à corrosão e ao desgaste. *Tese de doutorado em ciência e engenharia de materiais, São Carlos.*, 2005.

**Oliveira, A.R., Araújo, I.C. e Silva, G. 2009.** Influência da temperatura no revenimento do aço SAE 4340. *IX Encontro latino Americano de pós-graduação, São José dos Campos.*, 2009.

**Oliveira, R.C.L.M., et al. 2019.** Comparative analysis between quenching and partitioning versus quenching and tempering for SAE 4340. *Revista Matéria, V.24 N03.* 2019.

**Picilli, M.R. 2009.** Otimização do processo de nitretação gasosa na redução de trincas em anéis de pistão para motores de combustão interna. *Dissertação de mestrado em ciências em engenharia de produção, Itajubá.*, 2009.

**Pye, D. 2003.** *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing.*, s.l. : ASM International, 2003.

**S. M., Muthu, et al. 2021.** Improvement of hot corrosion resistance of dissimilar weldments by. *International Conference on Design, Automation, and Control.* 1123, 2021.

**Saefuloh, I., et al. 2019.** The study of corrosion behavior and hardness of AISI stainless steel 304 in concentration of chloride acid solution and temperature variations. *Journal of Physics: Conference Series.* 2019.

**SCOPUS Analyze search results.** Analyze search results. *SCOPUS.* [Online] [Citado em: 18 de Janeiro de 2024.] <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic&zzone=header&origin=#basic>.



- Sirin, S.Y. e Kaluc, E. 2011.** Structural surface characterization of ion nitrided AISI 4340 steel. *Materials and Desing*, 36,. 2011.
- Sirin, S.Y., Sirin, K. e Kaluc, E. 2007.** Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel. *Materials Characterization*, 58,. 2007.
- . **2012.** Influence of initial conditions on the mechanical behavior of the ion nitrided AISI 4340. *Materials Science & Engineering A 564*,. 2012.
- Skonieski, A.F.O. 2008.** Influência da mistura gasosa nos processo de nitretação e nitrocarbonetação a plasma do aço AISI 4140. *Dissertação de mestrado em engenharia, Porto Alegre*,. 2008.
- Somers, M.A.J. 2013.** Nitriding and nitrocarburizing: Status and future challenges. *Heat Treat & Surface Engineering Conference & Expo, Chennai, India*. 2013.
- Souza, D.A., et al. 2009.** Nitretação a plasma dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L: Efeito do tempo na formação da fase S e dos nitretos de cromo. *Revista Brasileira de aplicações de vácuo*, V28, N3-4, Vitória, . 2009.
- Stansbury, E.E. e Buchanan, R.A. 2000.** *Fundamentals of Electrochemical corrosion*. s.l. : ASM International - The Materials Information Society,, 2000.
- Totten, G.E. 2007.** *Steel Heat Treatment - Metallurgy and Technologies*. Portland : CRC Press, 2007.
- Tridapalli, C.W. 2011.** Estudo comparativo de metodologias de ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço Inox AISI 430 e AISI 304. *Dissertação de metrado em engenharia química, Florianópolis*, . 2011.
- Vieira, L.F.S. 2012.** Comportamento mecânico do aço AISI 4340 revestido com WC-CrC-Ni; Wc-10Ni; Ni-20Cr; Ni-Cr-B-Si-Fe; Cr3C2-NiCr pelo processo HVOF. *Tese de doutorado em engenharia mecânica, Guaratinguetá*,. 2012.
- Wolynec, S. 2002.** *Técnicas eletroquímicas corrosão*. São Paulo : Edusp, 2002.
- Zhong, H., et al. 2016.** Tribological properties of plasma nitrided AISI 4340 steel in vacuum. *Material Science and Technology*, V22, No4,. 2016.