

RESEARCH ARTICLE

OPEN ACCESS

## NITRETAÇÃO DE AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO (AISI 4120) POR DESCARGA LUMINOSA

\*Silvio Luiz Rutz da Silva and Wendell Pereira Machado

Departamento de Física – Universidade Estadual de Ponta Grossa

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received 11<sup>th</sup> June, 2022  
Received in revised form  
17<sup>th</sup> July, 2022  
Accepted 03<sup>rd</sup> July, 2022  
Published online 30<sup>th</sup> August, 2022

#### Key Words:

Aços inoxidáveis; Propriedades mecânicas;  
Propriedades tribológicas; Nanoindentação.

#### \*Corresponding author:

Silvio Luiz Rutz da Silva

### ABSTRACT

In the present work was investigated nanoscale tribo-mechanical properties of martensitic stainless steel (AISI 420) subjected to nitriding by glow discharge (DL). Martensitic steels have been previously heat-treated in 1025 °C with subsequent rapid cooling in oil. The samples have been nitrided using the following parameters of temperature (°C) – time (h): 350/6, 400/6 e 450/6. The treatments were held in atmospheres of N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in the proportions of 20%-80% (in volume). For the characterization of the samples were employed the techniques of x-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), atomic force microscopy (AFM) and Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS). The nano scratch resistance and the mechanical properties were evaluated by instrumented indentation (II). To the samples treated by DL the temperature influences the formation of different stages ( $\gamma$ N or  $\alpha$ N,  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub> + xN, CrN). In the treatments carried out at low temperature (350 °C) the predominant phases formed was  $\gamma$ ' and  $\epsilon$ , due to difference in solubility and diffusivity of nitrogen in the martensite phases. Nitriding treatments cause the effect of chromium depletion in the temperature of 450 °C. The scratch resistance of modified surfaces increases to any conditions of treatment. Samples treated by the DL technique proved to be adequate to improve the properties of the studied steels.

Copyright © 2022, Silvio Luiz Rutz da Silva and Wendell Pereira Machado. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Citation: Silvio Luiz Rutz da Silva and Wendell Pereira Machado, 2022. "A gamificação como estratégia de saúde bucal em idosos: relato de experiência", International Journal of Development Research, 12, (08), 58290-58296.

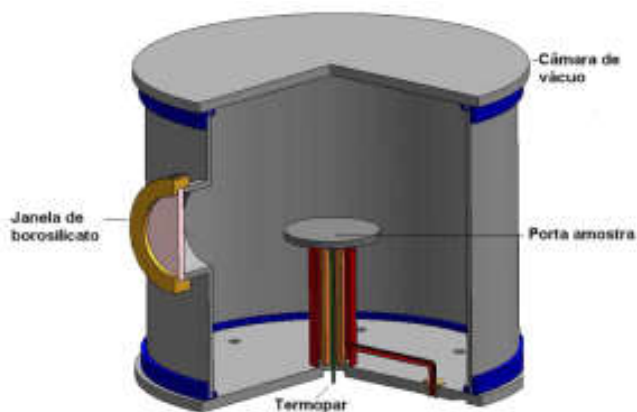
## INTRODUCTION

Aços inoxidáveis baseiam-se em sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni constituindo-se em um grupo de aços de alta liga onde o cromo é considerado o elemento constituinte mais importante, pois tem fundamental importância no seu caráter inoxidável. Para ser considerado inoxidável o aço deve ter um mínimo de 10,5 % em peso de cromo, que é a menor porcentagem de cromo necessária para a formação de uma camada superficial, estável e passiva de óxidos de cromo, que protege as camadas superficiais da corrosão (CHIAVERINI, 1990; LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Devido a resistência à corrosão e ao alto potencial para aplicações tecnológicas foram desenvolvidos aços inoxidáveis com diferentes composições químicas que são usualmente classificados, de acordo com a microestrutura que apresentam em temperatura ambiente, como: martensíticos; ferríticos; e austeníticos. Existem ainda os aços inoxidáveis: endurecíveis por precipitação, duplex, superduplex, superausteníticos, superferríticos e supermartensíticos. Os aços inoxidáveis duplex contêm ~50 % de fase austenita e ~50 % de fase ferrita e os endurecíveis por precipitação são assim chamados devido à formação de precipitados e ao endurecimento obtido pelo tratamento térmico de envelhecimento (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Os aços inoxidáveis podem apresentar as seguintes fases: a austenita (fase  $\gamma$ ), a ferrita (fase  $\alpha$ ) e a martensita (fase  $\alpha'$ ).

**Aços Inoxidáveis Martensíticos:** Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas ferro-cromo com teor de Cr entre 11,5 % e 18,0 % em peso e alto teor de C (0,06 a 1,20 % em peso) e são assim denominados por possuírem microestrutura martensítica (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990). Possuem ainda elevada temperabilidade, característica esta que permite a muitos aços desta classe ser temperados ao ar, porém sendo necessário um tratamento de revenimento posterior para produzir uma boa combinação entre as propriedades de resistência, tenacidade e ductilidade (CHIAVERINI, 1990). São ligas ferromagnéticas que podem ser trabalhadas tanto a quente quanto a frio, sobretudo quando o teor de carbono for baixo. Não possuem tão boa resistência à corrosão quando comparado a outras classes de aços inoxidáveis. Isto se deve à quantidade relativamente baixa de Cr e alta quantidade de C em liga (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Esses aços podem ser agrupados em três grupos de acordo sua susceptibilidade à fratura a frio, e à fratura induzida por hidrogênio. Como o carbono nos aços martensíticos é em maior escala responsável pela dureza, que influencia diretamente a susceptibilidade à fratura a frio, estes aços são agrupados pelos seus teores de carbono. O primeiro grupo de menor teor de carbono com composição igual ou menor a 0,06 % em peso limita a dureza a um valor máximo de 35 HRC (HCR = dureza Rockwell-C). O segundo grupo consiste em aços com teor médio de carbono entre 0,06 a 0,3 % em peso e a dureza desse grupo de aços, após tempera, varia de 35 a

55 HRC, e que apresenta grande risco de fratura. O terceiro grupo é composto por aços de alto teor de carbono acima de 0,3 % em peso e dureza após tempera de 55 a 65 HRC (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990). No estado recozido aços martensíticos podem apresentar microestrutura ferrítica e precipitados de carbonetos de cromo devido a temperaturas de recozimento menores que 800 °C. Dessa forma, muitos desses aços no estado recozido têm grande parte de seu conteúdo de cromo precipitado, e retirado da solução sólida substitucional. Como nesta condição não há um mínimo de 10,5 % em peso de solução sólida substitucional de cromo, esses aços não possuem boa resistência à corrosão atmosférica. Para possuírem boa resistência a corrosão estes aços devem passar pelo tratamento térmico de têmpera, onde a ferrita se transforma em austenita e os carbonetos são solubilizados. Em seguida a austenita se transforma em martensita durante o resfriamento rápido (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). A martensita no estado temperado não pode ser utilizada para a maioria das aplicações, pois tensões internas são introduzidas durante a têmpera tornando o aço muito duro e ao mesmo tempo muito frágil. A ductilidade e a tenacidade da martensita podem ser melhoradas através de um tratamento de alívio de tensões internas, conhecido como revenimento (revenido), realizado abaixo temperatura e que consiste em tratamento térmico em que a amostra é aquecida até à temperatura recomendada, em tempo suficiente para atingir uma temperatura uniforme, sendo finalmente arrefecida até à temperatura ambiente ao ar (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990).

**Tratamento de Nitretação por Descarga Luminosa:** A técnica de Descarga Luminosa (DL), também conhecida como nitretação iônica ou nitretação por plasma e, ficou assim conhecida por operar nesse regime de descarga luminosa no qual a quantidade de excitação do gás é grande o suficiente para que o plasma seja visível a olho nu. A técnica foi patenteada em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial (ALVES JR, 2001). O equipamento utilizado para DL consiste basicamente de uma câmara, uma fonte de tensão, um sistema de vácuo e um medidor de temperatura. A Figura 1 mostra um esquema básico de um equipamento para DL. A diferença de potencial é aplicada entre o porta amostra (cátodo) e a câmara (ânodo).



**Figura 1. Esquema básico de um equipamento para DL. (Fonte: BRAZ, 2010, p.26.)**

A técnica de DL pode proporcionar uma melhora nas propriedades superficiais de amostras tratadas como aumento na dureza, melhora nas propriedades tribológicas e acréscimo na resistência a corrosão. Nas amostras nitretadas por DL verifica-se a formação das fases como martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha\text{N}$ ), austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma\text{N}$ ), fase epsilon ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-xN}$ ), fase gama linha ( $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ) e fases de nitretos de cromo dependendo da temperatura de tratamento. As fases  $\alpha\text{N}$  e  $\gamma\text{N}$  são fases metaestáveis, livres de precipitados, supersaturadas intersticialmente, com alta dureza e formam-se pela introdução intersticial de N (DONG, 2010). Essas fases possuem boa combinação entre propriedades mecânicas, comportamento tribológico e resistência à corrosão (ASSMANN,

2011; SCHEUER, 2011). Sabe-se que a fase CrN forma-se somente em temperaturas acima de 420 °C (ASSMANN, 2011; LEPIENSKI, *et al.*; 2008; NASCIMENTO, *et al.*, 2009; FOERSTER, *et al.*; 2007; ALLENSTEIN *et al.*; 2012).

## Objetivos

No presente trabalho investigam-se em nanoescala as propriedades mecânicas e tribológicas de aço inoxidável martensítico (AISI 420) submetido a tratamentos de nitretação por descarga luminosa. Os objetivos são:

- Caracterizar a microestrutura das amostras por meio da análise de difração de raios X (DRX);
- Caracterizar a morfologia das superfícies das amostras por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterizar as amostras quanto às propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) por indentação instrumentada;
- Caracterizar as amostras quanto à resistência ao risco pela técnica de nanorisco;

## MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras comerciais de aço inoxidáveis martensítico AISI 420 foram cortadas com dimensões laterais de (15x15) mm de aresta e 2 mm de espessura. As composições destes aços inoxidáveis são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1. Composições dos aços AISI 316, AISI 420 e HP13Cr (% em peso)**

Aço	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	C	S
AISI 420	12,5	--	1	--	1	0,15	0,03

Fonte: ASM HANDBOOK, 2008, p. 124.

Nota: Os elementos acima estão em balanço com Fe.

**Tratamento térmico:** No aço supermartensítico, do mesmo modo como será apresentado para o aço martensítico, submetemos as amostras a um processo prévio de homogeneização das fases, para então proceder aos métodos de nitretação. A homogeneização se fez necessária porque, embora seja possível, do ponto de vista termodinâmico, que tais aços se apresentem na fase martensítica na faixa de temperaturas investigada, eles são oriundos de peças cuja história prévia ignorou-se. De fato, como veremos a seguir, nas peças que dispúnhamos a fase austenítica coexistia com a martensítica. Um modo de reverter o aço exclusivamente para a fase martensítica é através dos processos sucessivos de têmpera e revenimento (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990), ou, também denominados, solubilização e precipitação (CALLISTER JR., 2002).

No primeiro processo, eleva-se a temperatura da peça acima da transição de fases, que neste caso é ~ 950 °C para se atingir a região austenítica no diagrama de fases (KONDO *et al.*, 2002). Em seguida a peça é submetida a um choque térmico (do inglês “quenching”) em temperaturas baixas. No processo de revenimento o aço é aquecido por tempos longos em temperaturas relativamente baixas em relação à temperatura de têmpera, de modo a, principalmente, reduzir-se as tensões internas causadas pelo resfriamento. Na investigação das melhores condições de têmpera para o aço supermartensítico, resfriamos as amostras em dois diferentes meios, óleo (do tipo mineral) e água destilada a 0 °C. A têmpera neste aço foi realizada nas temperaturas de 975, 1000, 1025 e 1100 °C. A análise preliminar por difratometria de raios X (DRX) do aço AISI 420 revelou que este é composto por carbonetos do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, onde M pode ser qualquer átomo metálico do material, dispersos numa matriz ferrítica. Baseando-se nos trabalhos de Pinedo (2000) e Scheuer (2011), a têmpera neste aço foi realizada a 1025 °C em óleo mineral, pois segundo esses autores esta condição maximiza as propriedades mecânicas desse material.

Os tratamentos de têmpera foram realizados em forno tipo mufla no Laboratório de Materiais Supercondutores do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa (GSC/Defis/UEPG). Para realização da têmpera primeiramente as amostras foram limpas em duas seções de banhos de ultrassom com acetona durante 15 min, sendo então colocadas dentro de um cadinho de alumina, posicionado dentro de um tubo de quartzo pré aquecido em ar durante 30 minutos. A temperatura foi controlada por um termopar. Neste trabalho, o processo complementar de revenimento foi realizado concomitante à nitretação, tanto no caso da descarga luminosa quanto da gaiola catódica. Optamos por esta simplificação seguindo sugestões do trabalho de Scheuer (2011), pois a nitretação é um processo de superfície, embora todo o volume da peça seja aquecido em temperaturas e tempos que correspondem às faixas indicadas de revenimento para estes aços.

**Polimento metalográfico e limpeza:** As amostras dos aços AISI 316, AISI 420 e HP13Cr foram polidas mecanicamente com lixas de carborundum (SiC) nas granulações 80, 220, 400, 600, 800 e 1200 e em seguida, com pasta diamantada de granulometria 15, 9, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Posteriormente as amostras foram polidas em solução de sílica coloidal (OP-S, Struers; o tamanho médio das partículas é igual ou inferior a 1  $\mu\text{m}$ ) diluída em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na concentração de 85 % em volume. Após o polimento as amostras foram limpas em duas seções de banhos de ultrassom com acetona durante 15 min. Estes procedimentos permitiram obter amostras planas (com baixo nível de rugosidades), limpas e especulares.

**Tratamentos superficiais com descarga luminosa (DL):** Os tratamentos de DL foram realizados no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (LabPlasma/UFRN). O equipamento utilizado para DL consiste basicamente de uma câmara de vácuo, um sistema de exaustão, um sistema de alimentação de gases, uma fonte de tensão e sensores eletrônicos. A atmosfera de tratamento foi controlado por um fluxímetro e a temperatura por um termopar (cromel-alumel) conectado ao centro do porta amostra (cátodo). A voltagem e a corrente foram monitoradas por um voltímetro e um amperímetro integrados na fonte de tensão. A pressão interna da câmara foi aferida pelo medidor de pressão modelo Active Gauge controller RS 232 Edwards. As amostras foram submetidas a decapeamento (pré-sputtering) com H<sub>2</sub> a (150 $\pm$ 10) °C durante uma hora para remoção da camada superficial de óxidos melhorando a eficiência do tratamento por DL. A pressão interna da câmara manteve-se na ordem de 300 Pa. As amostras foram nitretadas em atmosfera de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> de 20%/80% (em volume) com pressão da câmara em torno de 300 Pa e fluxo de gás de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> de 4/16 sccm em equipamento de DL cujos parâmetros (temperatura e tempo) foram: 350 °C-6h, 400 °C-6h, 450 °C-6h (com flutuações máximas de  $\pm$  10 °C). A tensão aplicada variou de 370 e 407 V de acordo com a temperatura de tratamento. A estequiometria de atmosfera escolhida de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> de 20%/80% permite a formação de diferentes fases ( $\gamma\text{N}$ ,  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  e  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ ) e possui H<sub>2</sub> em quantidade suficiente para remoção da camada de óxidos da superfície (ASSMANN, 2011).

**Difratometria de raios X (DRX):** As coletas de dados de Difração de raios X (DRX) foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuário (CLabmu) da UEPG. Os padrões de DRX foram obtidos com radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda=0,15406$  nm) utilizando a geometria Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) coletado entre 30 e 90° em modo "StepScan" com passo de 0.02° e tempo de contagem por passo de 4s. As difratometrias foram realizadas em regiões centrais das amostras e os picos de difração foram identificados utilizando as fichas cristalográficas da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e dados da literatura (PINEDO, 2000; PINEDO, *et al.*, 2004; DE SOUSA, 2007; DE SOUSA, *et al.*, 2008; ALVES JR, *et al.*, 2006; DE SOUSA, *et al.*, 2009; ASSMANN, 2011, DONG, 2010, LEPIENSKI, *et al.*, 2008, NASCIMENTO, *et al.*, 2009; NASCIMENTO, FOERSTER, *et al.*, 2009; FOERSTER, *et al.*, 2007; CARROUGE *et al.*, 2004; CORENGIA, *et al.*, 2004).

**Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA):** As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME/UFPR). As imagens de Microscopia de Força Atômica (MFA) foram realizadas no CLabmu/UEPG.

**Indentação instrumentada:** Para medida da dureza e módulo de elasticidade foi utilizado o método de Oliver e Pharr e o programa Test Works 4 da MTS Systems Corporation. O equipamento utilizado nos ensaios foi um NanoIndenter® XP da MTS Systems Corporation, instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas, do Departamento de Física da UFPR (Labnano/Defis/UFPR) (OLIVER e PHARR, 1992, TESTWORKS® 4, 1995). Para cada medida foram realizadas em média quarenta indentações com penetrador Berkovich dispostas numa matriz com espaçamento de 100  $\mu\text{m}$  entre as indentações. Os ensaios foram realizados em região central da amostra com carga máxima de 400 mN com 10 ciclos de carregamento-descarregamento em todas as amostras nitretadas e em amostras somente polidas que serviram como referência.

**Nanorisco:** Os ensaios de nanorisco foram realizados no Labnano/Defis/UFPR em um Nano Indenter XP. Foram realizados com a ponta Berkovich, com deslocamento em direção de um dos vértices, carregamento em rampa (linear a partir de zero) e carga máxima de 400 mN. A velocidade de deslizamento foi de 10  $\mu\text{m/s}$  e o comprimento da trilha de 600  $\mu\text{m}$ . Nos ensaios de nanorisco são gerados perfis da superfície antes, durante e após o carregamento; sendo que os dois últimos são determinados excluindo-se a topografia original (perfil antes do carregamento) dos perfis de deslocamento (BHUSHAN, 2010).

**Perfilometria:** O Nanoindenter XP foi utilizado para estimar o perfil dos nanoriscos; neste modo a ponta (Berkovich) percorre a região central dos nanoriscos com uma carga de 20  $\mu\text{N}$  gerando um perfil de profundidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

**Características microestruturais:** A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X para o aço AISI 420 sem tratamento térmico e temperado a 1025 °C em óleo. Antes do tratamento térmico, identifica-se que a amostra sem tratamento possui picos de ferrita ( $\alpha$ ) e carbeto do tipo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Estudos realizados por Pinedo (2000) e Scheuer (2011) indicam que a temperatura mais adequada para converter a ferrita na fase martensítica é de 1025 °C.

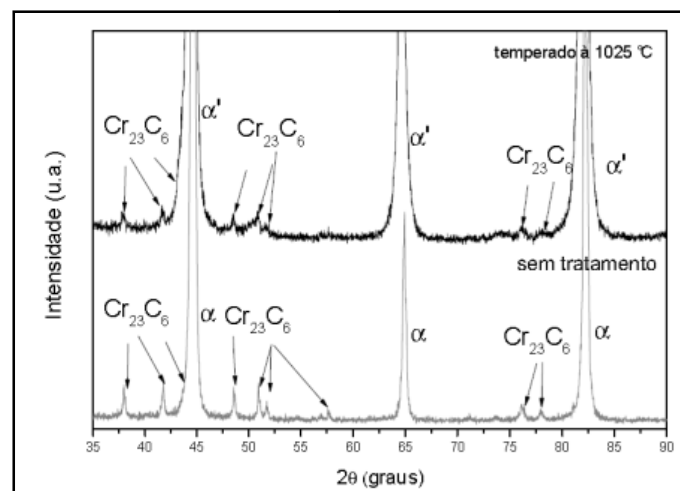


Figura 2. Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para o aço AISI 420 sem tratamento térmico e temperado a 1025 °C em óleo

Como mostra a Figura 2, após o tratamento térmico a 1025 °C a amostra passa a apresentar picos mais largos e relativos a martensita ( $\alpha'$ ), porém mantendo os traços de Cr23C6. As fases acima identificadas estão de acordo com resultados da literatura para tratamentos nessas condições (PINEDO, 2000; DE SOUSA, 2007; SCHEUER, 2011). Ainda, segundo esses mesmos autores, ocorre uma dissolução dos carbeto de cromo devido ao tratamento, o que acarreta uma elevação da dureza devido ao aumento do grau de supersaturação da martensita pelo carbono. Ocorre também um aumento na resistência à corrosão (BRÜHL, *et al.*, 2010). O alargamento dos picos após têmpera pode estar relacionado à presença de carbono em solução sólida na martensita e a tensões induzidas pelo tratamento térmico (PINEDO, 2000; SCHEUER, 2011). Após a têmpera, as amostras agora martensíticas foram submetidas à nitretação por DL e DLGC. A Figura 3 apresenta os difratogramas para a amostra referência e para as amostras nitretadas por DL durante 6 horas. Em 350 e 400 °C verifica-se a formação de  $\alpha\text{N}$  (martensita expandida). Independentemente da temperatura de tratamento identifica-se as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . A precipitação de nitretos ricos em nitrogênio como a fase  $\epsilon$  em baixas temperaturas, fenômeno que não ocorreu para o aço austenítico AISI 316, ocorre principalmente devido a difusividade de N ser superior na martensita do que na austenita. Em 450 °C identifica-se o nitreto CrN devido ao fenômeno da depleção de cromo. Após o processo de DL, no aço AISI 420 não é mais possível identificar com precisão os carbeto do tipo Cr23C6, pois a identificação desses picos é dificultada devido a sobreposição de picos nos ângulos onde deveriam aparecer os picos desta fase e, como esses picos possuem baixa intensidade eles podem estar sobrepostos aos demais picos. Em estudo realizado sobre nitretação em aço martensítico AISI 410 por Corengia *et al.* (2004), em temperaturas próximas a 350 °C predominava a formação da fase  $\alpha\text{N}$ , e em temperaturas superiores mais propícias à difusão de N deveriam predominar as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . Isto não se observa, pois independentemente da temperatura de tratamento existe um predomínio da fase  $\epsilon$ . Os picos relativos à fase  $\epsilon$  para este aço, como para os demais, são largos, pois compreendem uma família de nitretos desde Fe3N até Fe2N. Este resultado se deve principalmente a baixa solubilidade e alta difusividade de nitrogênio na martensita.

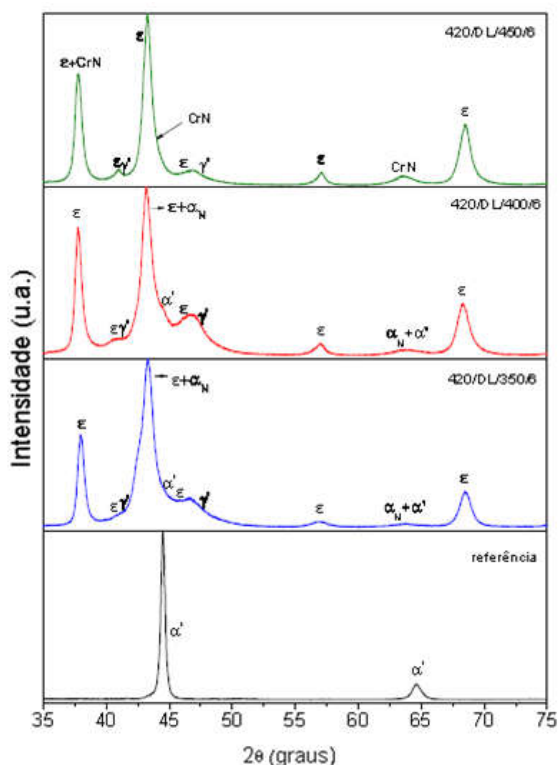


Figura 2. Difratomogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para o aço AISI 420 de referência e nitretado por DL durante 6 h em diferentes temperaturas. Nota:  $\alpha'$  = martensita;  $\alpha\text{N}$  = martensita expandida;  $\gamma'$  = Fe4N;  $\epsilon$  = Fe2 + xN; CrN = nitreto de cromo. A amostra de referência possui também picos de carbeto de cromo do tipo Cr23C6 de baixa intensidade

A Tabela 2 apresenta uma relação das fases identificadas por difração de raios X onde se observa que em 350°C houve formação da fase  $\gamma$ .

**Tabela 2. Fases identificadas por difração de raios X na geometria Bragg-Brentano nas amostras de aço AISI 420 de referência e nitretadas. Nota:  $\alpha'$  = martensita; Cr23C6 = carbeto de cromo;  $\alpha\text{N}$  = martensita expandida;  $\gamma$  = Fe4N;  $\epsilon$  = Fe2 + xN, CrN = nitreto de cromo**

Nomenclatura das amostras	Fases identificadas
referencia	Cr23C6
420/DL/350/6	N
420/DL/400/6	N
420/DL/450/6	CrN

**Características morfológicas:** A Tabela 3, apresenta as rugosidades médias (Ra) das amostras de aço AISI 420 referência e nitretadas por DL. Na técnica de DL a rugosidade (Ra) aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. Isto ocorre devido ao processo de 'sputtering' promovido na superfície na técnica de DL. A rugosidade das amostras tratadas aumenta com o aumento da temperatura de tratamento.

**Tabela 3. Rugosidade média (Ra) das amostras de aço AISI 420**

Amostra	Ra (nm)
referência	8
420/DL/350/6	79
420/DL/400/6	121
420/DL/450/6	218

Na Figura 4 apresentam-se micrografias da superfície das amostras de aço referência e tratadas a 450 °C durante 6h por DL. Quando comparadas entre si as três amostras é possível observar na amostra referência vales de tamanho mediano pouco profundo e distância do ponto mais baixo ao ponto mais alto desta região é de 83 nm. Na amostra nitretada observa-se grandes vales cuja distância do ponto mais baixo ao ponto mais alto desta região é de 2  $\mu\text{m}$ . Todas as amostras possuem pequenos picos agudos que parecem aumentar em quantidade da amostra referência para a amostra nitretada por DL. O tipo de topografia obtida em cada tratamento para este aço também é diferenciada, podemos prever que haverá influência em graus diferentes destas asperezas nos ensaios de nanoindentação.

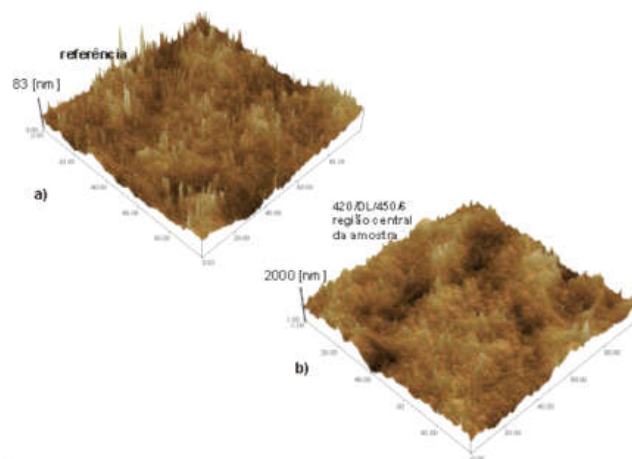


Figura 4. Micrografias da superfície das amostras de aço AISI 420: a) referência, b) 420/DL/450/6

#### Propriedades Mecânicas

A Figura 5 apresenta micrografias de indentações das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL. Observa-se que as topografias das amostras mudam conforme a temperatura de tratamento. Não se observa a formação de trincas em torno da indentação, em nenhuma das amostras. As micrografias abrangem áreas diferentes, no entanto, é possível perceber que as impressões residuais das amostras tratadas

são menores quando comparadas com a impressão residual da amostra referência, indicando um aumento da dureza devido à nitretação. A Figura 6 apresenta o gráfico de dureza das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. A dureza da amostra referência converge para  $5,4 \pm 0,3$  GPa. Embora maiores que a referência, observa-se que os perfis de dureza das amostras aumentam com o aumento da profundidade. De acordo com Lepienski et al. (2008) e Assmann (2011), isto pode ser atribuído ao efeito da elevada rugosidade dessas amostras. Lembramos que, neste caso, as curvas obtidas por II foram corrigidas pela análise da rigidez de contato (DE SOUZA et al., 2008). A II é o método mais adequado para se caracterizar filmes e superfícies modificadas (FISCHER-CRIPPS, 2004), porém ainda não existe uma solução definitiva para a questão da influência das asperidades nos resultados (DE SOUZA, 2010).

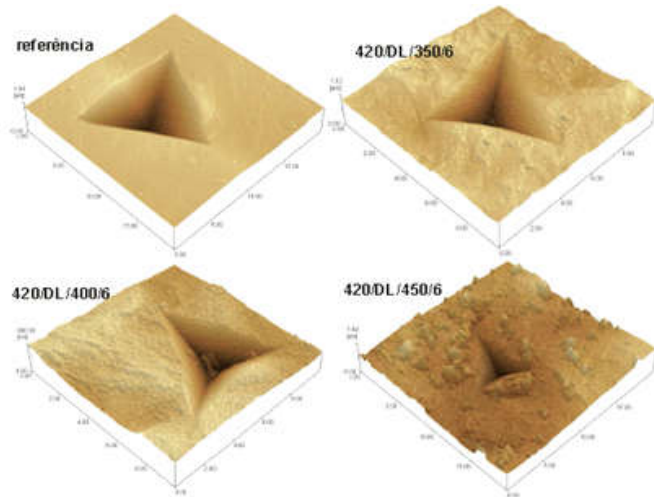


Figura 5. Micrografias obtidas por MFA das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL

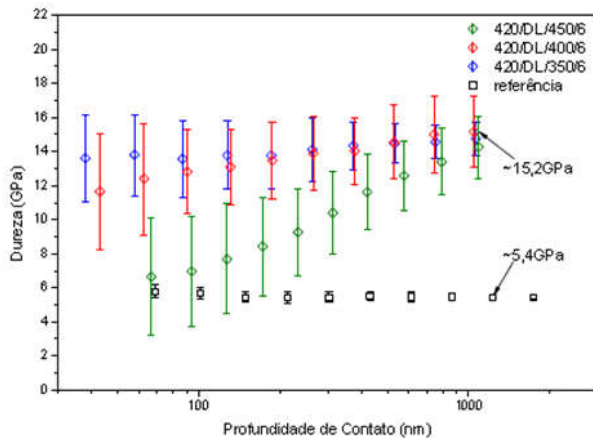


Figura 6. Perfis de dureza das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas

Neste trabalho obtivemos a rugosidade média  $R_a$ , que é uma medida padronizada por normas técnicas. Os efeitos da morfologia da superfície nos perfis de dureza foram mais, em especial nas temperaturas de 350 °C e 400 °C. As barras de erro são maiores para o primeiro caso, e os perfis de dureza crescem com a profundidade. Apesar desta aparente incompatibilidade (ou seja,  $R_a$  diminui, mas a influência na dureza é maior), as morfologias de superfície nesses materiais diferem significativamente. Esta situação está bem ilustrada na micrografia da Figura 5 para a amostra 420/DL/450/6. Ainda na Figura 6, as curvas de 350 °C e 400 °C tendem a um platô indicando que as profundidades máximas alcançadas correspondem a no mínimo 10 % da espessura da camada (SAHA e NIX, 2002; FISCHER-CRIPPS, 2004). Os perfis de dureza em profundidades a

partir de 500 nm, onde a influência da rugosidade é menor, são próximos e estatisticamente iguais, pois se formaram praticamente as mesmas fases de precipitados independentemente da temperatura de tratamento. Para este aço, o mecanismo de endurecimento predominante também foi o de endurecimento por precipitação e dispersão (MEYERS e CHAWLA, 1999). Os perfis de dureza apresentaram em profundidade máxima de penetração uma elevação de até  $\sim 2,8x$  o valor da amostra de referência que corresponde a  $\sim 15,2$  GPa.

**Nanorisco:** A Figura 7 apresenta gráficos de perfis e micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. Em 450 °C, a morfologia superficial tem, aparentemente, maior influência sobre a trilha do nanorisco, observando-se desvios de curso devido a presença de contornos de grão. As amostras tratadas apresentam profundidade de penetração durante o carregamento e profundidade residual menores do que as da amostra referência para todas as cargas de carregamento. E, os nanoriscos das amostras tratadas (Figuras 7-a,b,d) possuem larguras menores que a da amostra de referência (Figura 7-c), o que indica que houve um aumento na dureza das amostras tratadas. A profundidade de penetração máxima atingida no ensaio de risco das amostras tratadas está dentro da faixa avaliada para espessura da camada ( $\geq 10,5 \mu\text{m}$ ).

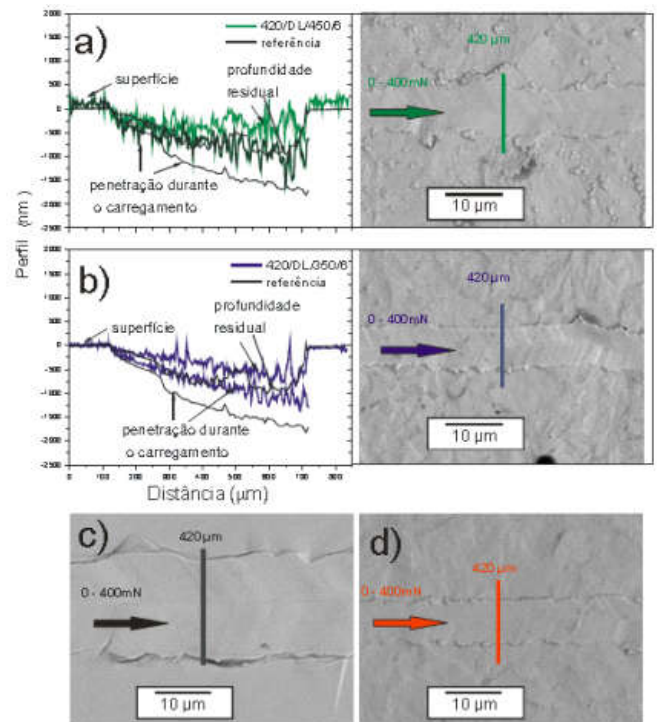


Figura 7. Gráficos de perfis e micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL (a,b) e micrografias das amostras de referência (c) e da amostra 420/DL/400/6 (d). Nota: As micrografias foram obtidas por MEV com elétrons retro espalhados. Nas micrografias: as setas indicam o sentido de riscamento e os traços indicam a região central dos nanoriscos que corresponde a distância percorrida de 420  $\mu\text{m}$ , distância de riscamento de 300  $\mu\text{m}$  e carga aplicada de 200 mN

Na micrografia de MEV da Figura 7-a para a amostra 420/DL/450/6 é possível observar estruturas esféricas que, aparentemente, alinham-se nos contornos de grão. Nesta temperatura, verificamos por DRX o fenômeno da depleção de cromo em nossas amostras, que não ocorre em outras temperaturas. As análises de EDS realizadas pontualmente sobre estas estruturas e na superfície do entorno indicaram variações na concentração de cromo. Assim, é possível que tais microestruturas correspondam ao nitreto de cromo identificado por DRX, pois se sabe que o cromo na temperatura de depleção se difunde para os contornos de grão (BLAWERT, et al., 1996). A Tabela 4 apresenta a carga crítica de resistência ao risco, a profundidade máxima e a recuperação

**Tabela 4. Carga crítica de riscamento, profundidade máxima e recuperação elástica das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL**

Amostra	Carga crítica de resistência ao risco (mN)	Profundidade máxima (nm)	Recuperação elástica (%)
referência	----	1361	34
420/DL/350/6	----	705 92	64 18
420/DL/400/6	----	**	**
420/DL/450/6	----	905 79	53 22

elástica das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas. Analisando as profundidades máximas de penetração dos nanoriscos sob carga de 200 mN, a amostra 420/DL/350/6 apresentou a menor profundidade máxima de penetração de nanorisco e recuperação elástica superior às demais.

## CONSIDERAÇÕES GERAIS

Amostras de aço AISI 420 após tratamento térmico a 1025 °C com resfriamento rápido em óleo apresentaram picos de martensita ( $\alpha'$ ) e Cr23C6. O tratamento térmico realizado no aço AISI 420 levou a uma dissolução parcial dos carbeto de cromo presentes, o que acarretou numa elevação da dureza devido a um aumento do grau de supersaturação da martensita pelo carbono e aumento na resistência à corrosão. Os difratogramas de raios X mostram que ocorre influência da temperatura de tratamento na formação das diferentes fases ( $\gamma$ N ou  $\alpha$ N,  $\gamma'$ -Fe4N,  $\epsilon$ - Fe2+xN) e, para tratamentos realizados a baixa temperatura ocorre a formação das fases  $\alpha$ N. A fase CrN foi identificada a 450 °C. Para o aço AISI 420 predominou a formação da fase  $\epsilon$  nas três temperaturas de tratamento analisadas. As análises por MFA revelaram que, devido ao processo de “sputtering” promovido na superfície na técnica de DL, a rugosidade das amostras é mais elevada. Verificou-se também que existe uma relação entre rugosidade e temperatura no processo de DL. A maior elevação nos valores de dureza para o aço AISI 420, em ~ 1000 nm de profundidade, foi de 2,8 vezes o valor da dureza da amostra de referência (~15,2 GPa). A amostra 420/DL/350/6 apresentou a menor profundidade máxima de penetração de nanorisco de ~50 % do valor da amostra de referência (705 ± 92 nm) e recuperação elástica superior às demais de ~2x o valor da amostra de referência (64 ± 18 %). De modo geral, as nitretações por DL causaram melhora significativa na resistência ao risco dos três aços estudados, para quaisquer das temperaturas analisadas. Na técnica de DL, os aços nitretados que apresentaram a melhor combinação de melhores propriedades mecânicas e nanotribológicas foram para as amostras nitretadas a 350 °C durante 6h. As condições de excelência nas propriedades estudadas para a técnica de DL e tipo de aço são adequadas para melhorar as propriedades do aço estudado nos meios onde é empregado que exigem boas propriedades mecânicas e tribológicas. A aplicação desta técnica nessas condições e materiais prolongará a “vida útil” das peças tratadas. Em especial, nos ensaios de nanorisco, todas as camadas produzidas cederam sob cargas muito baixas (< 20 gf).

## CONCLUSÕES

No presente trabalho, investigam-se as propriedades tribo-mecânicas em nanoescala do aço inoxidável martensítico (AISI 420) e submetidos a tratamentos nas técnicas de DL, sendo que a seguir, apresentam-se as conclusões acerca do trabalho: Os tratamentos de nitretação por DL produzem camadas modificadas de nitretos com alta rugosidade devido ao processo de decapagem realizado na superfície; Na técnica de DL ocorre influência da temperatura de tratamento na formação das diferentes fases ( $\gamma$ N ou  $\alpha$ N,  $\gamma'$ -Fe4N,  $\epsilon$ -Fe2+xN, CrN); Em tratamentos de nitretação por DL realizados a baixa temperatura (350 °C) predomina a formação das fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  para o aço AISI 420 de estrutura martensítica devido à diferença de solubilidade e difusividade de nitrogênio nas diferentes fases austenita e martensita; Os tratamentos de nitretação por DL causam o efeito da depleção do cromo na temperatura de 450 °C;

Dentre os aços nitretados por DL, a dureza é de ~2,8 vezes o valor da amostra de referência (~ 15,2 GPa); A resistência ao risco das superfícies modificadas por DL aumenta para quaisquer condições de tratamento.

**Agradecimentos:** Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro ao desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- ALLENSTEIN, A. N., *et al.* Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogenexpanded austenite transformation in CA-6NM steel. *Materials Science and Engineering*, v. A 552, p. 569–572, 2012.
- ALVES JR, C. *Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações*. Natal: EDUFRRN, 2001
- ALVES Jr, C.; *et al.* Use of Cathodic Cage in Plasma Nitriding. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 2450-2454, 2006.
- ASSMANN, A. *Aço Duplex LDX Submetido à Nitretação por Implantação Iônica, Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Descarga Luminosa: Propriedades Mecânicas e Tribológicas*. 2011. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.
- BHUSHAN, B. *Springer Handbook of Nanotechnology*. 3ª Edition. Ed. Bharat Bhushan. New York: Springer-Verlag, 2010.
- BLAWERT, C. *et al.* Plasma Immersion Ion Implantation of Stainless Steels Austenitic Stainless Steel in Comparison to Austenitic-Ferritic stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 85, p. 15-27, 1996.
- BRAZ, D. C. *Tratamento Termoquímico do Titânio Auxiliado por Plasma de Ar - N2 - O2*. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- BRÜHL, S. P.; *et al.* Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding. *Surface & Coatings Technology*, v. 204, p. 3280–3286, 2010.
- CALLISTER JR, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002 CARROUGE *et al.*, 2004;
- CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 6ª Edição. ed. Publicado da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo, 1990.
- CORENGIA, P.; *et al.* E. Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 187, p. 63–69, 2004. DE SOUSA, 2007,
- DE SOUSA, R. R. M.; *et al.* Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position. *Vacuum*, v. 83, p. 1402-1405, 2009.
- DE SOUSA, R.R. M.; *et al.* Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420. *Revista Matéria*, v. 13, n. 1, p. 104 – 109, 2008.
- DE SOUZA, G. B. *Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas Para Aplicação Biomédica*. 2010. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- DE SOUZA, G. B.; *et al.* Nanomechanical Properties of Rough Surfaces. *Materials Research*, v. 9, n. 2, p. 159-163, 2006.

- DONG, H. S-phase Surface Engineering of Fe-Cr. Co-Cr and Ni-Cr Alloys. *International Materials Reviews*, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.
- FISCHER-CRIPPS, A. C. *Nanoindentation*. New York: Springer-Verlag, 2004.
- FOERSTER, C. E.; et al. Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. B 257, p. 732-736, 2007.
- KONDO, K., et al.. Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline. In: *International Offshore and Polar Engineering Conference*, Japan, 2002. 303-309.
- LEPIENSKI, C. M.; et al.; Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. *Materials Science and Engineering*, v. A489, p. 201-206, 2008.
- LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. 1° Edition. Ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2005.
- MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. *Mechanical Behavior of Materials*. New Jersey: Prentice Hal, 1999.
- NASCIMENTO, F. C.; et al. A Comparative Study of Mechanical and Tribological Properties of AISI-304 and AISI-316 Submitted to Glow Discharge Nitriding. *Materials Research*, v. 12, n. 2, p. 173-180, 2009
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal Material Research*, v.7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- PINEDO, C. E. *Estudo morfológico e cinético da nitretação por plasma pulsado do aço inoxidável martensítico AISI 420*. 2000. 203f. Tese (Doutorado em Ciências/ Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- PINEDO, C. E.; et al. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 179, p. 119- 123, 2004.
- SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, v. 50, n. 1, p. 23-38, 2002.
- SCHEUER, C. J. *Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma*. 2011. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica/Manufatura) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- TESTWORKS® 4, *MTS SYSTEMS CORPORATION*. United States, 1995.

\*\*\*\*\*