

FELIPE SANNOMIYA SAKAMOTO

**Influência do teor de carbono na formação da camada de nitretos
e nas propriedades mecânicas em aços da família
43XX submetidos à nitretação a plasma**

Guaratinguetá - SP

2018

Felipe Sannomiya Sakamoto

**Influência do teor de carbono na formação da camada de nitretos
e nas propriedades mecânicas em aços da família
43XX submetidos à nitretação a plasma**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Jorge Abdalla

Guaratinguetá - SP

2018

S158i Sakamoto, Felipe Sannomiya
Influência do teor de carbono na formação da camada de nitretos e nas propriedades mecânicas em aços da família 43XX submetidos à nitretação a plasma / Felipe Sannomiya Sakamoto – Guaratinguetá, 2018.
82 f : il.
Bibliografia: f. 79-82

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.
Orientador: Prof. Dr. Antonio Jorge Abdalla

1. Aço de alta resistência. 2. Nitretos. 3. Microestrutura.
4. Propriedades mecânicas. I. Título

CDU 669.14(043)


Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

FELIPE SANNOMIYA SAKAMOTO

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr.ª Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ANTONIO JORGE ABDALLA
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
UNESP/FEG


Prof. Dr. ROSINEI BATISTA RIBEIRO
FATEA/LORENA

Fevereiro de 2018

AGRADECIMENTOS

Ao meu Mestre da vida, Dr. Daisaku Ikeda, pelas orientações que me fizeram nunca desistir dos meus sonhos,

aos meus pais, Orlando Osamu Sakamoto e Isabel Sannomiya Sakamoto, por todo apoio, confiança e por acreditar sempre em mim! Sem eles não estaria concluindo esse mestrado,

aos meus irmãos, Eduardo Sannomiya Sakamoto, Denise Serra Sakamoto, Leandro Sannomiya Sakamoto e Livia Lucci Sakamoto, por sempre me ajudar nas dificuldades, sendo meus melhores amigos,

à minha namorada, Ingrid Braz Santos, por todo apoio, dedicação, carinho e incentivo durante o mestrado, garantindo minha vitória,

ao meu amigo de pesquisa Bruno por toda ajuda e parceria,

aos amigos pela companhia nos momentos de distração e pelo companheirismo,

ao meu Prof. Orientador Antonio Jorge Abdalla pela oportunidade de aprender cada vez mais e por ter me orientado,

à FEG pela oportunidade de estudo e aos professores pela dedicação em ensinar, sempre buscando o melhor para o curso e os alunos,

ao Instituto de Estudos Avançados (IEAv) e a EEL/USP pelo apoio técnico e dos laboratórios, principalmente ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki,

“A vida é longa. Independentemente de a pessoa atingir o topo da montanha num só salto ou subir com um passo firme de casa vez, o destino será o mesmo. Se escalar a montanha com um passo de cada vez, ela poderá apreciar a paisagem ao longo do caminho. As árvores. As plantas. As nascentes. Além disso, ela conseguirá demonstrar mais confiança, pois compreenderá que cada passo foi dado com todo cuidado e precaução. Esse processo se torna a causa para o fortalecimento.”

Livro: Educação Soka: Por uma revolução na educação
embasada na dignidade da vida – Daisaku Ikeda

RESUMO

Os aços de alta resistência da série AISI 43XX apresentam importantes aplicações na indústria aeroespacial e automobilística. Devido as suas características, podem atingir altos limites de escoamento e resistência. A presença de elementos de liga como cromo, molibdênio e níquel juntamente com o teor de carbono, variando neste estudo de 0,20 a 0,70 %, podem promover melhorias nas propriedades mecânicas. O tratamento de superfície de nitretação utilizado pode promover melhorias nas propriedades de corrosão, desgaste e aumento da dureza superficial. Neste estudo foi aplicado o tratamento de nitretação a plasma em amostras dos aços da família AISI 43XX e foi avaliada, de forma comparativa, as alterações na superfície e na microestrutura dos aços nitretados em relação aos não nitretados. A elevação do teor de carbono pode dificultar ou reduzir a formação da camada de nitretos, portanto, é importante avaliar a influência do percentual de carbono nestas estruturas. As características microestruturais foram analisadas por microscopia óptica, microdureza e difração de raios-X. Foram também estudadas a influência do teor de carbono no aço apenas temperado e temperado e revenido. Com o aumento do teor de carbono do aço foi observada a elevação na dureza do aço temperado ou apenas recozido. O tratamento termoquímico de nitretação a plasma elevou a dureza da superfície para valores em torno de 800 HV, dureza superior à encontrada no substrato. A profundidade da zona de difusão de nitrogênio foi menor para os aços com teores de carbono mais elevados. A autenita retida aumentou juntamente com o teor de carbono, mas só foi possível quantificar a fração volumétrica desta fase pela microscopia óptica, uma vez que, pela técnica de difração de raio X, é de difícil detecção concentrações abaixo de 5% ou distribuídas de forma fina e homogênea.

PALAVRAS-CHAVE: Aços de alta resistência. Nitretação a plasma. Caracterização microestrutural. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The high strength steel from series AISI 43XX are heavily applied on the aerospace and automotive industry. Due to their characteristics, they reach high yield values and resistance levels. The presence of chrome, nickel and molybdenum allied with the carbon content, from 0,20 to 0,70% in this study, can provide improvements on the mechanical properties. The nitriding surface treatment used may provide improvement on corrosion, wear properties and increase the surface hardness. In this study was applied the nitriding plasma treatment on samples of family 43XX steel and was evaluated, on comparative basis, the alterations on the surface and in the microstructure of nitrided steels in comparison to not nitrided steels. Higher carbon content may hamper or reduce the nitrides deposition, therefore, it is important to evaluate the influence of the carbon concentration in these structures. The microstructure characteristics were analysed by optical microscopy, microhardness and X-ray diffraction. The nitriding plasma thermochemical treatment raised the surface hardness to values of about 800 HV, higher than the values measured in the substrate. The nitrogen diffused zone of higher carbon content steels was thicker than the lower. The content of arrested austenite increased as the carbon content increased, but was just possible to measure it by optical microscopy, because it is difficult to measure lower contents than 5% or homogen and thick distributed by X-ray diffraction.

KEY-WORDS: High strength steel. Nitriding plasma process. Microstructure characterisation. Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mudança de fase do ferro puro.....	18
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio de fases Ferro – Carbono.....	20
Figura 3 – Curva TTT para um aço eutetóide.....	23
Figura 4 – Esquema de formação de perlita a partir de grãos de austenita.....	24
Figura 5 – Formação das subunidade de bainita.....	25
Figura 6 – Mudanças de fases durante o resfriamento de uma liga hipo eutetóide.....	29
Figura 7 – Esquema de transformação da austenita pelo processo normal de resfriamento e por têmpera e revenimento.....	32
Figura 8 – Diagrama esquemático representativo das operações de têmpera e revenimento...	33
Figura 9 – Aspecto micrográfico da estrutura mista troostita-martensita, ataque: nital 2%.....	35
Figura 10 – Aspecto micrográfico da estrutura sorbita, obtida pelo revenimento do aço temperado, ataque: nital 2%.....	35
Figura 11 – Esquema do processo de nitretação a plasma.....	38
Figura 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando a formação de camadas nitretadas em diferentes temperaturas: (a) 400 °C e (b) 500°C.....	39
Figura 13 – Exemplo de amostra com as indentações realizadas para a determinação do perfil de dureza das amostras.....	46
Figura 14 – Difratômetro Panalytical, modelo Empyrean.....	47
Figura 15 – Microestrutura dos aços estudados na condição como recebida: (A) Aço 4320, (B) Aço 4330, (C) Aço 4350 e (D) Aço 4370	48-50
Figura 16 – Aço 4370, atacado com nital. Mostrando a formação de carbonetos, traços escuros nas regiões mais claras.....	51
Figura 17 – Microestrutura dos aços estudados na condição temperada e revenida: (a) Aço 4320, (b) Aço 4330, (c) Aço 4350 e (d) Aço 4370.....	52
Figura 18 – Microestrutura dos aços estudados na condição como temperada e revenida: (a) Aço 4320, (b) Aço 4330, (c) Aço 4350 e (d) Aço 4370. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).....	53
Figura 19 – Amostra do aço AISI 4320 temperada. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).....	54
Figura 20 – Amostra do aço AISI 4330 temperada. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).....	55

Figura 21 – Amostra do aço AISI 4350 temperada. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).	56
Figura 22 – Amostras do aço AISI 4370 temperado. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).	57
Figura 23 – Difratoograma do aço 4320 temperado.	59
Figura 24 – Difratoograma do aço 4330 temperado.	60
Figura 25 – Difratoograma do aço 4350 temperado.	60
Figura 26 – Difratoograma do aço 4370 temperado.	61
Figura 27 – Difratoograma de raio X para os quatro tipos de aços estudados, após o tratamento de nitretação a plasma.	62
Figura 28 – Gráfico: Dureza Vickers na superfície das amostras em diferentes condições.	64
Figura 29 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4320.	66
Figura 30 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4330.	66
Figura 31 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4350.	67
Figura 32 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4370.	67
Figura 33 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4320.	68
Figura 34 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4330.	69
Figura 35 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4350.	69
Figura 36 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4370.	70
Figura 37 – microestrutura do aço 4320 sem tratamento de têmpera (recozido), identificando a camada de nitretos formada.	71
Figura 38 – Microestrutura do aço 4330 sem tratamento de têmpera (recozido), identificando a camada de nitretos formada.	72
Figura 39 – Microestrutura do aço 4350 sem tratamento de têmpera (recozido), identificando a camada de nitretos formada.	72
Figura 40 – Microestrutura do aço 4370 sem tratamento de têmpera (recozido), identificando a camada de nitretos formada.	73
Figura 41 – Microestrutura do aço 4320 temperado e nitretado, identificando a camada de nitretos formada.	74
Figura 42 – Microestrutura do aço 4330 temperado e nitretado, identificando a camada de nitretos formada.	74
Figura 43 – Microestrutura do aço 4350 temperado e nitretado, identificando a camada de nitretos formada.	75
Figura 44 – Microestrutura do aço 4370 temperado e nitretado, identificando a camada de nitretos formada.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química dos aços 4320, 4330, 4350 e 4370 utilizados neste trabalho.....	43
Tabela 2 – Tratamentos térmicos e termoquímicos aplicados nas amostras.....	44
Tabela 3 – Parâmetros utilizados na microdureza de superfície e perfil de dureza.....	46
Tabela 4 – Fração volumétrica de austenita retida nos aços AISI 4320, 4330, 4350 e 4370....	58
Tabela 5 – Medidas de Rugosidade (Ra) no aço 4320 antes e após a nitretação a plasma.....	63
Tabela 6 – Tamanho da camada de nitretos formada na nitretação a plasma.....	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVO	14
1.2	JUSTIFICATIVA	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	HISTÓRIA	16
2.2	O AÇO	16
2.2.1	Aço baixo carbono	19
2.2.2	Aço médio carbono	19
2.2.3	Aço alto carbono	19
2.2.4	Diagrama Ferro-Carbono	19
2.2.4.1	Austenita (γ)	21
2.2.4.2	Ferrita (α)	21
2.2.4.3	Cementita (Fe_3C)	22
2.2.4.4	Perlita	22
2.2.4.5	Ferro delta (δ)	22
2.2.5	Curva TTT	22
2.2.5.1	Formação de perlita – resfriamento lento	23
2.2.5.2	Formação de bainita – transformação isotérmica	24
2.2.5.2.1	<i>Bainita granular</i>	26
2.2.6	Martensita	26
2.2.7	Austenita retida	27
2.2.8	Aços 43XX	27
2.2.8.1	Aço 4320	29
2.2.8.2	Aço 4330	30
2.2.8.3	Aço 4350	30
2.2.8.4	Aço 4370	31
2.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS	31
2.3.1	Têmpera	31
2.3.2	Revenimento	33
2.4	NITRETAÇÃO A PLASMA	36
2.4.1	Vantagens do tratamento de superfície de nitretação a plasma	40
2.4.2	Desvantagens do tratamento de superfície de nitretação a plasma	41

2.5	ATAQUE QUÍMICO	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	AMOSTRAS	43
3.2	TRATAMENTO TÉRMICO	44
3.3	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA	44
3.4	ATAQUE QUÍMICO E MICROSCOPIA	45
3.5	MEDIDAS DE DUREZA POR MICROINDENTAÇÃO	45
3.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	47
3.7	RUGOSIDADE	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	ANÁLISE MICROSCÓPICAS.....	48
4.1.1	Aços 43XX na condição como recebido - recozido	48
4.1.2	Aços 43XX na Condição Temperada	51
4.1.2.1	Ataque com o reagente metabissulfito de Sódio	52
4.1.2.2	Avaliação da austenita retida – lotes 1 e 5	57
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	59
4.3	MEDIDAS DE RUGOSIDADE	62
4.4	MEDIDAS DE DUREZA	63
5	CONCLUSÕES	78
6	TRABALHOS FUTUROS.....	79
	REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

Os aços da família AISI 43XX, podem ser considerados aços de ultra alta resistência, desde que tratados termicamente de maneira adequada a fornecer altos níveis de resistência, contendo na sua microestrutura uma fração volumétrica elevada de fases duras como a martensita e a bainita, uma das estruturas bastante exploradas para elevar a tenacidade tem sido a bainítica. Segundo a classificação da ASM (2015), são considerados aços de ultra alta resistência os aços comerciais capazes de oferecer uma resistência de escoamento mínima de 1380 MPa (200 ksi) em diversas famílias de aços como: Médio-carbono baixa-liga, Média-liga endurecidos ao ar (*air-hardening*) e Alta-liga endurecíveis (*hardenable*) e ainda os aços Maraging. (CABALLERO et al., 2009).

Os principais elementos de liga dos aços da família 43XX são o cromo, o níquel e o molibdênio, constituem-se em materiais de grande aplicação, pois eles se comportam de uma maneira excelente ao tratamento térmico de têmpera e revenimento ou de austêmpera. Nestes aços, a diferença no teor de carbono irá introduzir alterações no diagrama TTT, deslocando o cotovelo da curva de início da transformação da austenita em outras fases para a direita e reduzindo a temperatura de início e final da transformação martensítica (RAO et al., 1990; ANDREWS, 1995; DRUMOND et al., 2014).

O molibdênio, presente nestes aços, intensifica as propriedades melhoradas pelos outros elementos (manganês, cromo e níquel). O molibdênio aumenta a temperatura de revenimento; aumenta a ductilidade e a tenacidade; dá maior temperabilidade, especialmente quando o cromo está presente; proporciona maior usinabilidade com maior dureza; e elimina a fragilidade ao revenido. O carboneto de molibdênio exige mais tempo para se dissolver na austenita e, como ele é bem estável, contribui para aumentar a resistência à fluência em altas temperaturas (SOUZA, 2009).

Estes aços possuem ainda boa resistência à fadiga, são bastante utilizados na confecção de dispositivos e peças sujeitas a cargas altas e periódicas, em engrenagens de avião e em peças para a aeronáutica, além de muitas outras aplicações industriais, principalmente quando o teor de carbono facilita a têmpera, como é o caso dos aços 4330, 4340 e 4350 (SOUZA, 2009).

As aplicações aeronáuticas e aeroespaciais, como em trens de pouso de aeronaves e envelope motor de veículos lançadores de satélites e mísseis, fazem parte da gama de aplicações possíveis para estes aços. O relatório da American Welding Society - AWS D13.1-61 (1961), foi uma das primeiras publicações a considerar aços de ultra-alta resistência para

aplicações aeroespaciais. Considerou-se à época, para fabricação de envelopes motores foguete, os chamados aços de ultra-alta resistência como aço *300M*, *3 % Chromium Aircraft Steel*, *AISI 4340*, *1 % Cobalt Aircraft Steel*, *D6*, *MIL-S-21515*, *MBMC #1*, *Airsteel X-200* e outros, conforme designações da época (AWS, 1961).

O CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010), coloca os aços 4340, 300M e Maraging, como fundamentais para a Defesa Nacional e de funcionabilidade dual, podendo ser aplicados também para fins estruturais e fabricação de peças e equipamentos que exijam altos níveis de resistência. De forma semelhante a *National Aeronautics and Space Administration* - NASA (1973) lista uma série de materiais usados na indústria aeroespacial em que são observados os aços de ultra-alta resistência, como os aços de baixa liga (4130, 4335V, D6AC) ao lado dos aços *Maraging* (200, 250 e 300) e das ligas de titânio Ti-6Al-4V.

Dentre os aços de ultra alta resistência, a família dos aços AISI 43XX estão entre os de menor custo, podendo satisfazer a uma ampla faixa de aplicações, desde que utilizado o tratamento térmico adequado para se atingir as propriedades desejadas em projeto (DEARDO, 2003; ABDALLA et al., 2001).

Apesar da grande versatilidade dos aços, estes são muito susceptíveis à corrosão, com a finalidade de melhorar o desempenho dos aços ao carbono, como forma de proteção contra a corrosão e também ao desgaste são propostos tratamentos termoquímicos de superfícies como a cementação e a nitretação (ABDALLA, 2006).

Os tratamentos termoquímicos visam o endurecimento superficial pela modificação parcial da composição química nas áreas a serem endurecidas. A aplicação de calor em meio apropriado produz a alteração da composição química até uma determinada profundidade que é função do tempo e da temperatura do tratamento. O objetivo é obter maior dureza, resistência ao desgaste, proteção contra a corrosão, ao mesmo tempo em que mantém o núcleo tenaz, de forma a evitar fratura frágil (ABDALLA, 2007). Neste trabalho será utilizado a nitretação a plasma como forma melhorar este quesito.

O processo de nitretação inicia-se pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Quando a diferença de potencial é aplicada entre o catodo e o anodo, na presença de uma mistura gasosa composta basicamente de N_2 e H_2 parcialmente ionizados, o sistema mantém a neutralidade globalmente em condições de temperatura e pressão específicas, e ocorre a geração de uma descarga brilhante (*glow discharge*), que determina a ocorrência do plasma. Nesse processo, as moléculas gasosas são dissociadas, os íons carregados positivamente são acelerados para a superfície do anodo (peça) e os elétrons são direcionados para o catodo (carcaça). A aceleração dos íons na direção do material ocorre

devido a aplicação de um campo elétrico negativo nas peças a serem tratadas. Após implantação, estes íons neutralizam-se e penetram por difusão térmica no corpo do material, lembrando que a presença de oxigênio/ar residual deve ser controlada para permitir uma boa formação da camada nitretada (CHIAVERINI, 2005, PINEDO, 1995).

Neste trabalho será estudada a influência que o teor de carbono, presente previamente nas ligas; sobre a formação da camada de nitretos, formada na superfície do aço, também conhecida como camada branca, e sobre a profundidade da camada difusa. As características da formação da camada endurecida, como: homogeneidade, continuidade, espessura, dureza, profundidade da camada de difusão do nitrogênio, são aspectos importantes no estudo da nitretação e suas respostas com relação às propriedades mecânicas e proteção contra a corrosão. Espera-se que, quanto menor o teor de carbono, mais eficaz seja a difusão de nitrogênio e a formação da camada de nitretos. O tipo de nitreto também é importante, pois a formação de uma camada de nitretos γ (Fe_4N) é mais estável e menos frágil que a camada ϵ (Fe_{2-3}N), podendo ter influência nas propriedades mecânicas, principalmente à fadiga (ABDALLA, 2007; CHANG et al, 1999). O tipo de nitreto será estudado via difração de raios-X.

1.1 OBJETIVO

Estudar a influência do teor de carbono dos aços da família AISI 43XX na formação da camada de nitretos e na camada difusa. Assim como as características das camadas de nitretos formada e de difusão atômica de nitrogênio e suas relações com a propriedade de dureza.

Para atingir este objetivo principal foram percorridos os seguintes objetivos específicos:

- a) Confeção de amostras em aços AISI 4320, 4330, 4350 e 4370;
- b) Definição de parâmetros de tratamentos específicos para serem aplicados nestes aços;
- c) Aplicação de tratamentos de nitretação a plasma em parte dos aços;
- d) Realizar a caracterização microestrutural dos aços nitretados e não nitretados;
- e) Estudar as propriedades mecânicas de dureza;
- f) Correlacionar as propriedades mecânicas com as microestruturas, e
- g) Analisar a influência do teor de carbono na formação das camadas e nas propriedades mecânicas observadas.

1.2 JUSTIFICATIVA

A família do aço AISI 43XX é muito importante devido à vasta gama de propriedades atingida, variando apenas o teor de carbono e o tipo de tratamento térmico aplicado, por isso possui uma aplicação nobre na indústria aeroespacial, mas pode também ser utilizada na indústria em geral, principalmente para fins estruturais. Os elementos de liga utilizados junto com o elemento carbono elevam as propriedades mecânicas destes aços. É comum aplicar-se tratamentos térmicos, principalmente a têmpera e o revenimento, para elevar as propriedades mecânicas destes aços. Analisar de forma mais detalhada o comportamento mecânico e microestrutural, ao se elevar o teor de carbono torna-se importante para a seleção de materiais e tratamentos em diversas aplicações.

Além deste estudo, a pesquisa incorpora também o tratamento de superfície de nitretação a plasma, com o objetivo de introduzir uma camada com elevada dureza e que promove a proteção contra a corrosão e o desgaste. Foi também avaliado como as características desta camada dura de nitretos na superfície e a camada de difusão atômica de nitrogênio se modificam ao variar o teor de carbono, pois ambos elementos químicos, o carbono e o nitrogênio, são átomos intersticiais e no processo de difusão atômica eles podem competir para alojar-se nos interstícios livres da rede cristalina do aço.

Existem poucos estudos relacionados ao teor de carbono, principalmente com o tratamento de nitretação a plasma. Essa variação do teor de carbono influencia na formação da camada branca e difusa, quanto menor o teor de carbono, maior o tamanho das camadas e maior a dureza. Devido a menor concentração facilita a entrada do nitrogênio na amostra.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRIA

É difícil situar com precisão na história a data do surgimento dos metais, mas, estes representaram um grande salto na nossa civilização. As armas, utilizadas para a caça e a proteção e os equipamentos e utensílios, utilizados para a agricultura deram uma grande contribuição para o modo de vida da nossa civilização.

O cobre foi um dos primeiros metais a ser utilizado, devido a sua facilidade de trabalhabilidade; depois o bronze e, após 2000 anos da descoberta destes dois metais, o ferro passou a ser o novo metal a ser utilizado. Por um longo período, permaneceu raro e dispendioso e seu uso só foi estabelecido por volta de 1200 a.C., início da Idade do Ferro (MILLER, 2002).

O ferro foi difundindo-se pouco a pouco na evolução de culturas antigas, sem introduzir uma brusca modificação. Em meados da Idade do Ferro até o final da Idade Média, o ferro era feito em fornalha ou “forja para fiar o ferro”. Ocasionalmente resultava o aço conhecido como “aço natural”. Porém, o que se obtinha de modo geral era o ferro doce e soldável, rico em escórias e impurezas. Considerado um metal raro, o ferro era empregado basicamente para fabricação de ferramentas, armas e armaduras (HISTORY OF FERROUS METALLURGY, 2008).

Hoje os metais são largamente utilizados e podem ser considerados essenciais para a maior parte das atividades humanas, Callister (2012) define os metais da seguinte forma: “materiais metálicos são normalmente combinações de elementos metálicos. Eles possuem um número grande de elétrons não localizados; isto é, estes elétrons não estão ligados a qualquer átomo em particular”. Dentre os metais, as ligas ferrosas e, particularmente, o aço está no topo dos mais utilizados.

2.2 AÇOS ESTRUTURAIS

O grande avanço de novos materiais concorrentes do aço, como o plástico e o alumínio, incentivou a indústria siderúrgica a promover melhorias nos produtos de aciaria, envolvendo processos de fabricação e alterações na composição química dos materiais, que os tornassem cada vez mais resistentes mecanicamente. O aumento da resistência do aço possibilitou uma redução de peso dos produtos finais e, conseqüentemente, expressiva redução de custo. Tal

evolução favoreceu a utilização do aço, recolocando-o como um material competitivo frente a crescente concorrência.

Os chamados aços estruturais simbolizam parte desta importante evolução, pois representam a execução de peças e produtos com menor peso e custo.

O termo aços estruturais, imediatamente relaciona-se a estruturas fixas de grande porte, como edifícios ou pontes, mas deve-se observar que tal conceito estende-se também a estruturas móveis. Portanto, os aços estruturais são amplamente empregados na construção civil, em veículos de transporte, em equipamentos ferroviários, navais, aeronáuticos, etc. (CHIAVERINI, 2005). As principais propriedades para os aços destinados às aplicações estruturais são: alta tensão de escoamento, considerável tenacidade, boa soldabilidade, boa conformabilidade e baixo custo.

Os aços carbono comuns, simplesmente laminados, sem tratamentos térmicos, são plenamente suficientes para atender as condições exigidas pela maioria das aplicações nos segmentos mencionados. Estes constituem porcentagem notável dentro do grupo de aços para fins estruturais. Entretanto, para certas aplicações, existe a necessidade de características específicas.

A princípio, podem ser considerados alguns tipos fundamentais de aços para fins estruturais: os aços estruturais perlíticos laminados, com resistência ao escoamento entre 275 e 345 MPa, conhecidos comercialmente como aços de alta resistência ou aços de alta resistência e baixa liga; os aços de alta resistência e baixa liga microligados, com propriedades que resultam da combinação de adição de elementos de liga e laminação controlada; os aços-carbono, normalizados ou temperados e revenidos, que apresentam resistência ao escoamento entre 290 e 690 MPa e os aços de baixa liga temperados e revenidos, com resistência ao escoamento entre 552 e 758 MPa (AMERICAN SOCIETY FOR METALS - ASM, 1985).

Ainda dentro do contexto de aços estruturais, têm sido desenvolvidos os aços de ultra alta resistência, capazes de atingir resistência ao escoamento superior a 1.380 MPa (SILVA, MEI, 2006).

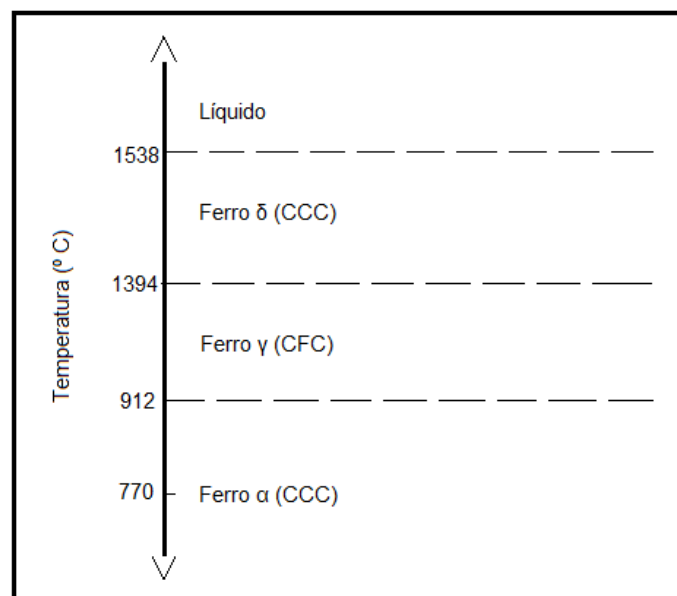
Os aços carbono têm como principal elemento da composição o carbono (entre 0,008% a 2,14%) e o ferro como elemento primário, tendo elementos de liga como o silício, manganês, cobre, enxofre e fósforo. Outros elementos existem apenas em quantidades residuais, residentes do processo de produção do material.

O aço é obtido através do refino do ferro gusa, onde são retirados elementos indesejados através de alguns processos, como a retirada do fósforo pela desfosforação, retirada do

enxofre e até mesmo do oxigênio, que além de ser obtido no contato com a atmosfera, também vem do ferro em sua forma original, mais estável, a de óxido. Nesta etapa, é feito o ajuste da composição química para se obter o material necessário (LEANDRO, 2013).

O ferro é dividido em três fases, sendo ferro alfa (α), conhecido como ferrita, a qual é estável em temperatura ambiente (25 °C) e tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) até a temperatura de aproximadamente 912 °C, no que ocorre transformação de fase, tornando-se assim a fase ferro gama (γ), denominado austenita, de estrutura cúbica de face centrada (CFC), a qual tem mais interstícios, conseguindo conter nela um maior teor de carbono, já com temperatura acima de 1394° C ocorre nova transformação de fase, formando Ferro delta (δ), de estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (CCC) até cerca de 1538 °C em que o ferro se torna líquido, conforme é ilustrado na Figura 1 (SILVA, 2006).

Figura 1 – Mudança de fase do ferro puro.



Fonte: Silva (2006).

O teor de carbono adicionado ao ferro tem como uma das principais consequências a formação de novas fases de acordo com sua proporção, como a cementita (Fe_3C) que suporta em sua estrutura até 6,7% de carbono, enquanto a ferrita suporta no máximo 0,022%. Na formação do aço, de acordo com o percentual de carbono é possível definir as fases presentes, podendo o material conter várias fases ao mesmo tempo (CALLISTER, 2012).

A quantidade de carbono presente no material define a classificação dos aços, sendo: aço com baixo teor de carbono, apresentando até 0,30% de carbono em sua estrutura, aço

médio carbono, que possui entre 0,30% a 0,60% de carbono e aço alto teor de carbono, que possui a partir de 0,60% de carbono (CALLISTER, 2012).

2.2.1 Aço baixo carbono

Este aço possui elevada ductilidade e tenacidade, porém baixa dureza e resistência, isso devido à pouca quantidade de carbono presente em sua estrutura. É um aço de alta soldabilidade e usinabilidade, porém pouco tratado termicamente. Ele é aplicado na indústria automobilística para fabricação de chapas na construção civil, na produção de tubos, entre outra (METALÚRGICA, [s.d.]).

2.2.2 Aço médio carbono

Este aço possui uma maior resistência e dureza comparadas com o aço de baixo carbono, e uma média tenacidade e ductilidade. Ele é extremamente usado em tratamentos térmicos. É aplicado na indústria ferroviária, para fabricação de rodas e equipamentos, é usado em engrenagens e em outras peças que exijam um material com elevada resistência mecânica e resistência ao desgaste. (METALURGICA, [s.d.]).

2.2.3 Aço alto carbono

Este aço possui elevada dureza e resistência, devido a alta concentração de carbono nos interstícios da estrutura, porém são materiais de elevada fragilidade devido a baixa ductilidade. Geralmente, são usados em tratamentos térmicos como têmpera e revenimento. É aplicado em folhas de serrote, martelo, entre outros materiais e ferramentas devido à sua alta dureza e boa propriedade de corte (METALURGICA, [s.d.]).

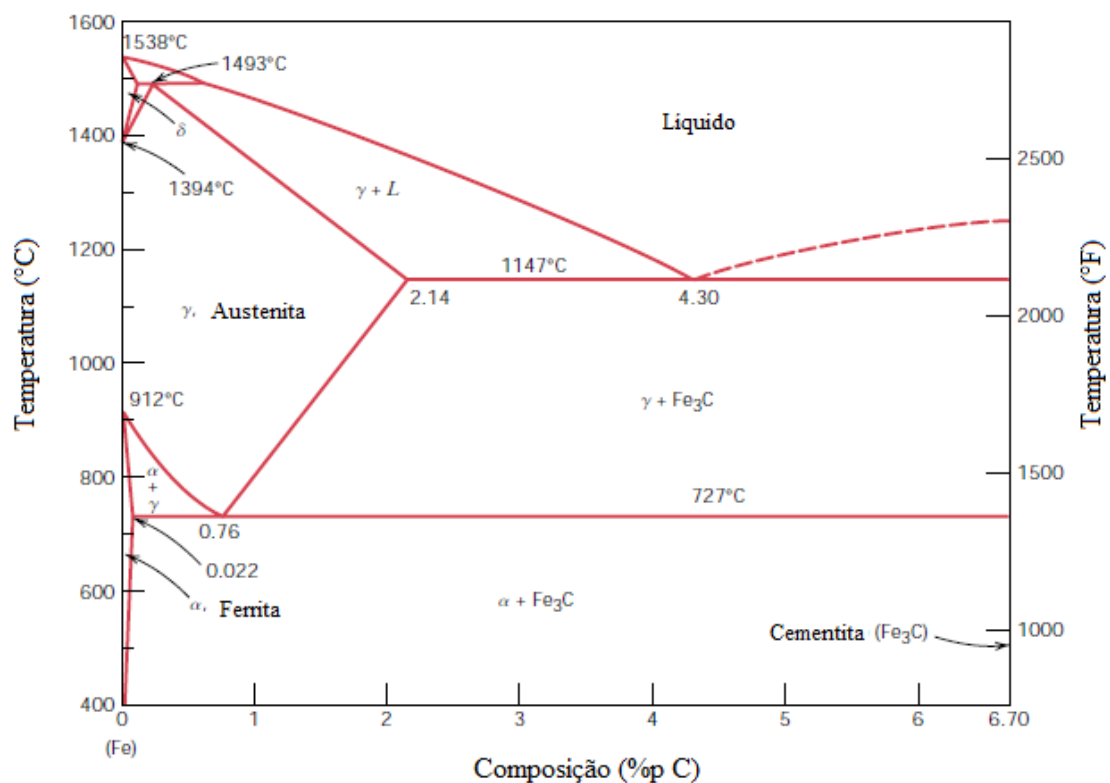
2.2.4 Diagrama Ferro-Carbono

O diagrama de equilíbrio de fases Ferro-Carbono apresenta as fases do material de acordo com sua composição (teor de carbono) na horizontal, eixo X e no eixo Y, a temperatura referente a cada ponto em equilíbrio, na vertical. O material é analisado em seu ponto de equilíbrio para avaliação de cada fase, o qual é realizado um resfriamento extremamente lento para que cada fase esteja em sua forma estável nestes determinados

parâmetros (temperatura e composição). Geralmente este diagrama varia o teor de carbono em até 6,7% em que ocorrem maiores transformações das fases, com a fase cementita (Fe_3C) tendo maior solubilidade de carbono, suportando 6,7%, sendo também conhecido como diagrama ferro – grafita, devido a não ocorrer solubilização completa. Este diagrama é apresentado na Figura 2 (CALLISTER, 2012; RIOS, 2007).

“Corretamente interpretado, um diagrama de equilíbrio indica o numero de fases presentes, suas composições e a porcentagem de cada fase, em função da temperatura, da pressão e da composição global do material.” (SHACKELFORD, 2010).

Figura 2 – Diagrama de equilíbrio de fases Ferro – Carbono.



Fonte: Callister (2012).

Neste diagrama são apresentadas as fases estáveis do aço em sua determinada temperatura e composição, nele é apresentada a fase α (ferrita), a fase γ (austenita), a fase ferro- δ (delta), o Fe_3C (cementita) e a fase líquida.

O ponto eutetóide é quando o material está na temperatura A1 (temperatura eutetóide, 727°C), tendo na composição exatamente 0,76% C, nele estão presentes três fases no aço, sendo elas $\alpha + \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$. O material eutetóide quando resfriado lentamente apresenta a fase

perlita ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$). Os aços com até 0,76% C são conhecidos como hipoeutetóides, entre 0,76% C e 2,14% C como hipereutetóide, e a partir de 2,14% C são denominados ferro fundido.

A zona de austenitização é a área do diagrama em que o aço se transforma todo na fase austenita. A fase γ (austenita) são formadas por grãos com solubilidade de carbono de até 2,14%, sendo geralmente instável em temperatura ambiente, tendo estrutura cristalina CFC e como principal característica não ser magnética. Os grãos de austenita se transformam em outras fases geralmente por meio do processo de difusão do carbono presente no material durante o resfriamento do mesmo (RIOS, 2007; CALLISTER, 2012; SILVA, 2006).

2.2.4.1 Austenita (γ)

“É a forma estável do ferro puro entre 910°C (1670°F) e 1400°C (2550°F)” (VAN VLACK, 2000). Sendo geralmente instável em temperatura ambiente, os grãos de austenita se transformam em outras fases do aço geralmente através da difusão do carbono presente no material durante o resfriamento do mesmo (CALLISTER, 2012; RIOS, 2007; SILVA, 2006).

A fase ferro gama (γ) é denominada austenita são formadas dentro da zona de austenitização, por grãos de dimensão irregulares com solubilidade máxima de carbono de até 2,14% com temperatura de 1147°C, ocorrendo transformação de fase de acordo com a temperatura, tendo solubilidade mínima de 0,76% de C na temperatura eutetóide de 727°C, devido a isso, como são denominados aços os materiais com até 2% C, todo material de aço passa pela fase austenita em temperaturas elevadas (CHIAVERINI, 2005; VAN VLACK, 2000).

Na temperatura de estabilidade, a austenita tem como principais propriedades ser dúctil e mole, sendo útil durante os processos de fabricação do aço, pois muitos materiais são laminados acima de 1100°C, pois nesta fase ele tem estrutura cúbica de face centrada (CFC) e não é magnético (VAN VLACK, 2000).

2.2.4.2 Ferrita (α)

A fase alfa (α) é conhecida como ferrita, formada geralmente por grãos equiaxiais, gerada através da transformação da austenita, tendo baixa solubilidade, suportando em temperatura ambiente até 0,008% de carbono, tendo solubilidade máxima de 0,022% C na temperatura eutetóide. Devido a sua baixa solubilidade é conhecido comercialmente como

ferro puro, tendo baixa dureza, baixa resistência a tração e alta ductilidade (CHIAVERINI, 2005; RIOS, 2007).

2.2.4.3 Cementita (Fe_3C)

A fase Fe_3C , carbetto de ferro, conhecido como cementita, o qual suporta até 6,7% de carbono em sua composição, tendo formato de grãos equiaxiais quando formado acima da temperatura eutetóide, de 727°C , e formato de lamelas quando formado abaixo da mesma. Tendo a dureza e a fragilidade elevada. (RIOS, 2007; VAN VLACK, 2000).

2.2.4.4 Perlita

Segundo Silva (2006), “A reação eutetóide do sistema Fe-C envolve a formação simultânea de ferrita e cementita a partir da austenita”. Chiaverini (2005) define a perlita como “a mistura mecânica de 88,5% de ferrita e 11,5% de cementita, na forma de lâminas finas dispostas alternadamente. Suas propriedades são intermediárias às da ferrita e da cementita”. A transformação se inicia no contorno de grão da austenita, formando ferrita, a qual tem baixa solubilidade, ocorrendo assim a difusão do carbono para regiões vizinhas, formando assim lamelas de Fe_3C , de maior solubilidade, sendo assim lamelas variando entre Fe_3C e α , tendo uma distribuição homogênea das fases de acordo com a solubilidade das mesmas em equilíbrio (RIOS, 2007).

2.2.4.5 Ferro delta (δ)

A fase delta (δ), ferro delta é similar ao ferro α , porém ela é obtida apenas em altas temperaturas, acima de 1394°C , não tendo forma estável em temperatura ambiente, com solubilidade máxima de 0,09% C a 1495°C (SILVA, 2006; VAN VLACK, 2000).

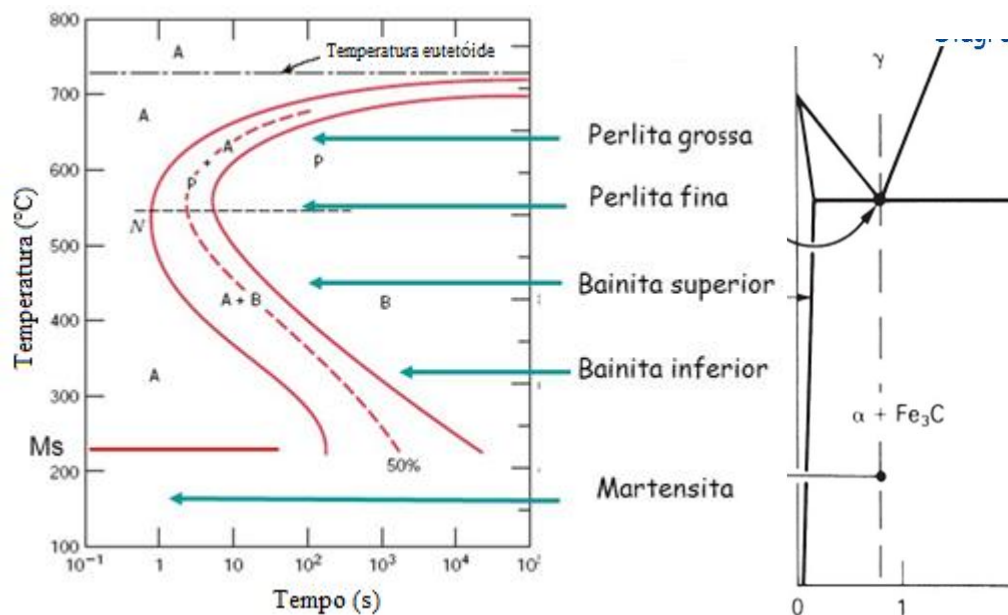
2.2.5 Curva TTT

O diagrama TTT é a curva de transformação, tempo e temperatura de um material, tendo uma diferente curva para cada composição. Nele a temperatura é medida em $^\circ\text{C}$ (Celsius) e/ou $^\circ\text{F}$ (Fahrenheit), o tempo é calculado em segundo, apresentado por uma escala logaritmica (10^0 , 10^1 , 10^2 , 10^3 , 10^4 e 10^5), já que este valor representa aproximadamente

27,78 horas, e a transformação ocorre através do resfriamento, já que o material deve estar na zona de austenitização para ocorrer transformação de fase a partir da austenita, para ocorrer a transformação o material deve atravessar a linha de início de alguma fase, podendo variar de acordo com a taxa de resfriamento (CALLISTER, 2012).

As fases que podem ser formadas em um aço hipoeutetóide são ferrita; perlita grossa; perlita fina; bainita superior; bainita inferior; martensita e austenita retida. Na Figura 3 é ilustrado o diagrama TTT para um aço com composição eutetóide, conforme a velocidade de resfriamento, a transformação ocorrerá numa região específica de perlita grossa (baixa velocidade) até a martensita, com a têmpera (alta velocidade).

Figura 3 – Curva TTT para um aço eutetóide.



Fonte: Callister (2012).

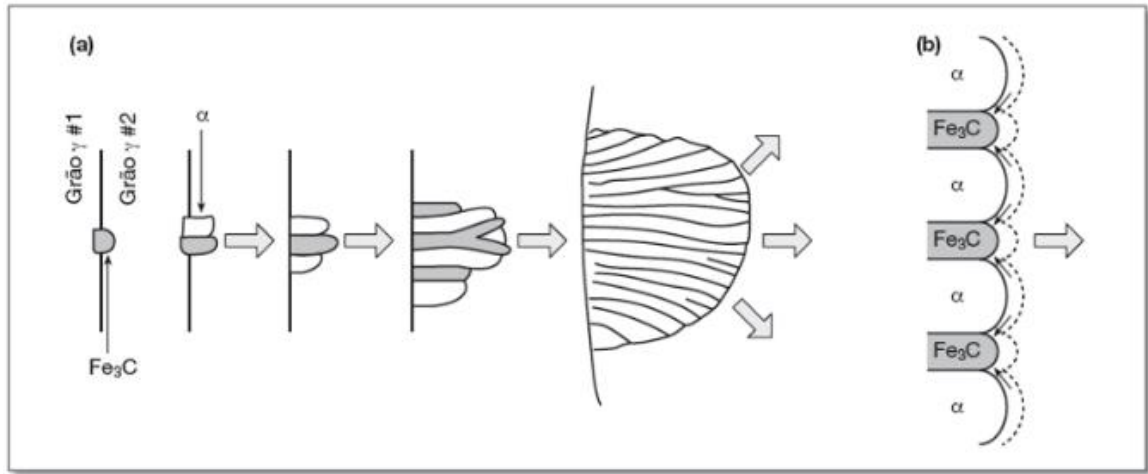
2.2.5.1 Formação de perlita – resfriamento lento

Para a formação de perlita o resfriamento deve ser lento o suficiente, para que as curvas de início e final de transformação estejam na região de formação de perlita.

No aço hipoeutetóide a fase perlita se forma durante o resfriamento do material a partir da fase austenita onde inicia a formação de ferrita a partir do contorno de grão, como essa fase suporta baixo teor de carbono ocorre difusão do mesmo, iniciando a formação de cementita intercalando com as lamelas formadas de ferrita para aços hipoeutetóides, enquanto para aços hipereutetóides forma inicialmente lamelas de cementita (Fe_3C) intercalando com lamelas de

ferrita, como é apresentado na Figura 4, com um aço hipereutetóide, iniciando a transformação de fases pela formação de Fe_3C no contorno de grão da austenita, intercalando com lamelas de ferro- α (COLPAERT, 2008).

Figura 4 – Esquema de formação de perlita a partir de grãos de austenita.



Fonte: Colpaert (2008).

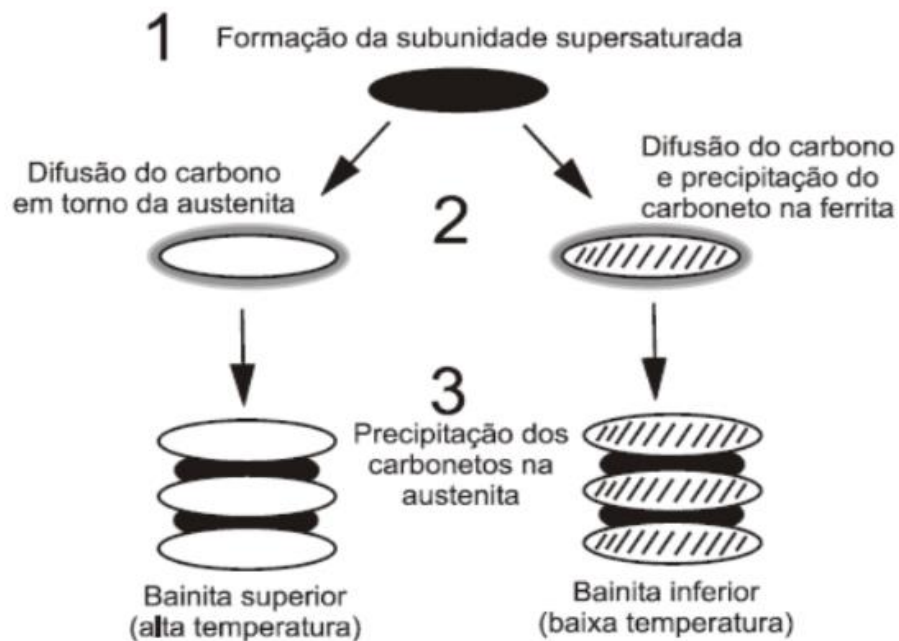
A perlita quando formada logo abaixo da temperatura eutetóide, com um resfriamento lento, é chamada de perlita grossa, ou grosseira por alguns autores, tendo como característica suas camadas mais grossas, tanto da fase ferrita, quanto da fase cementita, devida a alta taxa de difusão o carbono consegue se difundir em um maior espaço, pelo maior tempo e temperatura de processo, resultando em lamelas mais grossas. Já com a redução da temperatura, como observada na curva TTT representada pela Figura 3, é formada a perlita fina, a qual tem como característica a formação clássica da perlita, porém com lamelas finas, isso devido a redução da temperatura, o que acaba por reduzir a taxa de difusão do carbono.

2.2.5.2 Formação de bainita – transformação isotérmica

Assim como a perlita, outros microconstituintes são formados a partir da transformação austenítica, como por exemplo, a bainita. A bainita é constituída pelas fases perlita e cementita, com formato de agulhas ou placas, sendo formado por uma matriz de ferrita e partículas alongadas de cementita através de um processamento isotérmico, onde se resfria rapidamente o material durante um processamento térmico e se cria um patamar em uma determinada temperatura para ocorrer a transformação para fase desejada.

Para Bhadeshia (2001) o microconstituente bainita é uma forma lamelar constituído das fases ferrita e cementita, sendo classificadas em dois principais tipos: bainita superior e bainita inferior, tendo como principal diferença a distribuição dos precipitados, como apresenta a figura 2.5, onde a esquerda observa-se a bainita superior, a qual é formada abaixo da temperatura de transformação de perlita, um pouco abaixo do cotovelo da curva, quando a austenita se transforma em matrizes de ferrita, e entre estas ripas formadas se precipita os carbonetos de cementita, intercalando as fases, obtendo um material com dureza elevada devido aos precipitados intercalando a matriz e uma tenacidade relativamente boa pela matriz ferrítica. No lado direito da Figura 5 observa-se o esquema de formação da bainita inferior, a qual ocorre um pouco acima da linha de transformação de martensita, formando matrizes de ferrita, intercalando com precipitados de cementita, e apresentando também precipitados de cementita dentro da matriz de ferrita, devido a menor taxa de difusão do carbono essas lamelas se formam mais finas, e devido aos precipitados dentro da matriz e intercalando com a mesma o material tem como característica uma dureza mais elevada.

Figura 5 – Formação das subunidade de bainita.



Fonte - Bhadeshia (2001).

2.2.5.2.1 Bainita granular

“Outras formas de bainita, além das variações clássicas de bainita superior e inferior, podem ser encontradas como a bainita granular, a bainita colunar, a bainita inversa, bainita livre de carbonetos, as quais estão restritas às distintas condições de temperatura de transformação e composição do aço.” (SOUZA, 2008)

“Na bainita granular os feixes podem ser maiores e, quando observados no microscópio ótico, parecem blocos de bainita e austenita, por isso é chamada de bainita granular. Uma das características é a ausência de carbonetos na microestrutura. O carbono proveniente da partição da ferrita bainítica estabiliza a austenita residual e a microestrutura final contém austenita retida e martensita com alto teor de carbono além da ferrita bainítica” (BRANDÃO, 2007).

Ela é obtida através de resfriamento contínuo, sem a necessidade de o material passar por um processamento isotérmico em busca da formação de bainita, porém essa característica é dada a esta fase pelos elementos de liga presentes na liga, o qual distorce a curva TTT, possibilitando a sua formação sem necessidade de patamares de temperatura durante o processo.

2.2.6 Martensita

Outro microconstituente possível de se formar no aço é a martensita, sendo transformado sem difusão a partir do material austenitizado resfriado rapidamente. Sendo uma estrutura monofásica fora do equilíbrio, pois é uma solução sólida supersaturada (com excesso de carbono na estrutura) de extrema dureza e com elevado níveis de tensão interna, devido a ser formada de uma estrutura austenítica de estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) em martensita com estrutura cristalina TCC (tetragonal de corpo centrado), com maior espaço entre os átomos de ferro, suportando em seus interstícios supersaturação de átomos de carbono, obtendo assim um material de extrema dureza e fragilidade, que ao ser aquecido pode sofrer difusão.

Devido a baixa ductilidade da fase martensítica, o aço temperado raramente é utilizado sem o devido revenimento. Este procedimento eleva a sua tenacidade e previne a ocorrência de fraturas frágeis indesejadas.

2.2.7 Austenita retida

Com determinados tratamentos térmicos seguidos de resfriamento relativamente rápido realizados em aço carbono pode se obter na microestrutura do material a fase austenita retida, a qual é obtida devida a uma transformação de fases não ser completo, como por exemplo, um aço médio carbono temperado e resfriado até temperatura ambiente pode conter austenita retida, pois para transformação completa em martensita seria necessário no resfriamento levar o material a uma temperatura muito inferior a 0° Celsius, tratamento conhecido como subzero.

Em muitos casos esta fase é introduzida em maior proporção com o propósito de aumentar simultaneamente a resistência e ductilidade, pois a austenita retida pode se transformar durante a deformação plástica. Estes aços são conhecidos na indústria automobilística como aços TRIP.

2.2.8 Aços 43XX

São considerados aços de ultra alta resistência os aços capazes de oferecer uma resistência de escoamento mínima de 1380 MPa (200 ksi) (ASM, 2015). Diversas famílias de aços podem se encaixar nesta classe, como: Médio-carbono baixa-liga, Média-liga endurecidos ao ar (*air-hardening*) e Alta-liga endurecíveis (*hardenable*) e ainda os aços Maraging. Os aços da família AISI 43XX, podem se encaixar nesta categoria, desde que tratados termicamente de maneira adequada a fornecer altos níveis de resistência, contendo na sua microestrutura uma fração volumétrica elevada de fases duras como a martensita e a bainita (CABALERO et al., 2009, LUO et al., 2010).

Os principais elementos de liga dos aços da família 43XX são o cromo, o níquel e o molibdênio, constituem-se em materiais de grande aplicação, pois eles se comportam de uma maneira excelente, principalmente quando submetidos ao tratamento térmico de têmpera e revenimento. Nestes aços, a diferença no teor de carbono irá introduzir alterações no diagrama TTT, deslocando o cotovelo da curva de início da transformação da austenita em outras fases para a direita e reduzindo a temperatura de início e final da transformação martensítica (RAO et al., 1990; ANDREWS, 1995; DRUMOND et al., 2014).

O molibdênio, presente nestes aços, intensifica as propriedades melhoradas pelos outros elementos (manganês, cromo e níquel). O molibdênio aumenta a temperatura de revenimento; aumenta a ductilidade e a tenacidade; dá maior temperabilidade, especialmente quando o cromo está presente; proporciona maior usinabilidade com maior dureza; e elimina a

fragilidade ao revenido. O carboneto de molibdênio exige mais tempo para se dissolver na austenita e, como ele é bem estável, contribui para aumentar a resistência à fluência em altas temperaturas (SOUZA, 2009).

Estes aços possuem ainda boa resistência à fadiga, são bastante utilizados na confecção de dispositivos e peças sujeitas a cargas altas e periódicas, em engrenagens de avião e em peças para a aeronáutica, além de muitas outras aplicações industriais, principalmente quando o teor de carbono facilita a têmpera, como é o caso dos aços 4330, 4340 e 4350 (SOUZA, 2009; RANIERI, 2010).

As aplicações aeronáuticas e aeroespaciais, como em trens de pouso de aeronaves e envelope motor de veículos lançadores de satélites e mísseis, fazem parte da gama de aplicações possíveis para estes aços. O relatório da American Welding Society - AWS D13.1-61 (1961), foi uma das primeiras publicações a considerar aços de ultra-alta resistência para aplicações aeroespaciais. Considerou-se à época, para fabricação de envelopes motores foguete, os chamados aços de ultra-alta resistência como aço 300M, 3 % Chromium Aircraft Steel, AISI 4340, 1 % Cobalt Aircraft Steel, D6, MIL-S-21515, MBMC #1, Airsteel X-200 e outros, conforme designações da época (AWS, 1961).

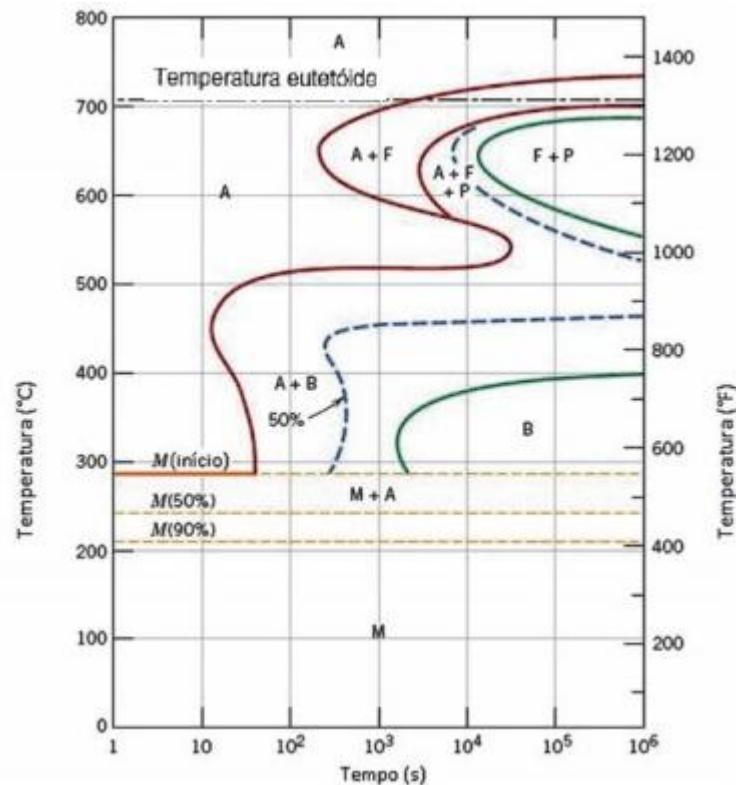
O CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010), coloca os aços 4340, 300M e Maraging, como fundamentais para a Defesa Nacional e de funcionabilidade dual, podendo ser aplicados também para fins estruturais e fabricação de peças e equipamentos que exijam altos níveis de resistência. De forma semelhante a *National Aeronautics and Space Administration* - NASA (1973) lista uma série de materiais usados na indústria aeroespacial em que são observados os aços de ultra-alta resistência, como os aços de baixa liga (4130, 4335V, D6AC) ao lado dos aços Maraging (200, 250 e 300) e das liga de titânio Ti-6Al-4V.

Dentre os aços de ultra alta resistência, a família dos aços AISI 43XX estão entre os de menor custo, podendo satisfazer a uma ampla faixa de aplicações, desde que utilizado o tratamento térmico adequado para se atingir as propriedades desejadas em projeto (DEARDO, 2003; ABDALLA et al., 2001).

Aços contendo 0,20% C ou menos geralmente não recebem nenhum tratamento térmico. No entanto, de médio carbono ou aços de alto carbono são muitas vezes temperados após a normalização para obter propriedades específicas, como uma dureza mais baixa para trabalho a frio, ou usinagem. Se necessário realizar a têmpera, o material depende de alguns requisitos de propriedades específicas, como a porcentagem de carbono e elementos de liga presentes no mesmo para formação de novas fases desejadas (ASM, 1991).

Nos aços hipoeutetóide são formadas estruturas de ferrita no contorno de grão da austenita, e com o resfriamento ocorre a formação da fase perlita, esse resfriamento é representado na figura 2.3. Para análise da microestrutura do aço formada por meio de algum processamento térmico, como é o caso da formação de bainita ou martensita, por resfriamentos mais rápidos ou isotérmicos, utiliza-se a curva TTT, como a apresentada na Figura 6, para o aço 4340.

Figura 6 – Mudanças de fases durante o resfriamento de uma liga hipo eutetóide.



Fonte: Adaptado do Callister (2012).

2.2.8.1 Aço 4320

Aços com carbono entre 0,008% C a 0,25% C, geralmente são indicados para tratamentos térmicos de cementação. Tendo uma boa propriedade de usinabilidade devido ao seu baixo teor de carbono e consequente a isso uma dureza reduzida (CHIAVERINI, 2005).

Segundo GGD ([s.d.]), o aço 4320 é um aço para beneficiamento ligado ao cromo, níquel e molibdênio e com baixo teor de carbono para facilitar a soldagem. O baixo teor de carbono faz o material ter maior usinabilidade, devido a baixa dureza e permite o uso de

cementação para elevar a resistência ao desgaste. Possui temperabilidade média com combinação de resistência mecânica média e resistência à fratura.

Segundo ASM (1991) o aço 4320 tem temperatura de austenitização de 885° C (1625°F). Sendo necessário atingir esta temperatura para a realização de determinados tratamentos térmicos, como a têmpera, usados para obter propriedades específicas e alteração da microestrutura a partir dos grãos de austenita.

Suas aplicações são geralmente em engrenagens para automóveis e tratores, juntas universais, correntes de acionamento de máquinas, eixos, capas de rolamento, colunas, coroas e cilindros (AÇOVISA [s.d.]; GGD [s.d.])

Segundo a GGD Metals “Este aço é usado em componentes para sistemas mecânicos onde se necessita uma homogeneidade de dureza ao longo da seção transversal em pequenas ou grandes seções.” (GGD [s.d.])

2.2.8.2 Aço 4330

O aço 4330 é considerado um aço médio carbono, e baixa liga. Segundo ASM (1991) ele está entre os aços mais utilizados para tensões de escoamento de 1240 a 1380 MPa (180 a 200 ksi).

Os aços médio carbono tem elevada ductilidade se trabalhado a quente, devido a isso são aplicados em forjamentos. Quando combinados com elementos de liga são usados em aplicações que necessitam de maior resistência (adquirida no processo de têmpera), porém mantendo parte da ductilidade do material. A temperabilidade deste material é relacionada aos seus elementos de liga. Tendo aplicação direta em engrenagens, devido a dureza se elevar e manter parte da ductilidade e usado em caminhões (CALLISTER, 2012).

Segundo a Villares Metals, que produziu os aços para este estudo, o aço 4330 é utilizado em virabrequins de avião, tratores, caminhões, e automóveis; bielas, engrenagens, eixos sujeito a grandes esforços e peças que necessitam boas características mecânicas em seções grandes (VILLARES METALS, 2017).

2.2.8.3 Aço 4350

Segundo Nogueira (2015), o aço ultra-resistente AISI 4350, tem diversas aplicações e uma delas é a aeronáutica. Aço com médio teor de carbono e baixa liga, pode ter uma microestrutura complexa composta por diversas fases, tais como: bainita, ferrita, austenita

retida e martensita. Estas diferentes microestruturas podem ser obtidas por tratamentos térmicos diferenciados que introduza frações volumétrica de fases duras e dúteis em proporções adequadas para cada tipo de aplicação. (NOGUEIRA, 2015).

Este aço apresenta elevada temperabilidade, e no estado temperado e revenido atinge elevadas dureza e resistência mecânica. Entre as principais aplicações estão: fabricação de rolamentos e engrenagens de maior diâmetro, que necessitam de maior dureza e/ou resistência mecânica (VILLARES METALS, 2017).

2.2.8.4 Aço 4370

O aço 4370 é considerado um aço alto teor de carbono, tendo teor próximo ao de um aço eutetóide, uma de suas principais características é sua alta temperabilidade, a qual facilita a formação da fase martensita na estrutura do material quando tratado termicamente.

2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Há diversas possibilidades de aplicação de tratamentos térmicos, via de regra o processo envolve um aquecimento, no caso dos aços geralmente acima da temperatura de austenitização e um resfriamento controlado, para se formar uma determinada microestrutura que irá refletir em determinadas propriedades mecânicas. Estas propriedades estão intimamente relacionadas com as fases ou microconstituintes formados neste processamento.

2.3.1 Têmpera

Segundo Callister (2012), a influência da composição da liga sobre a capacidade de um aço para se transformar à martensita através de um particular tratamento de têmpera está relacionada a um parâmetro denominado temperabilidade.

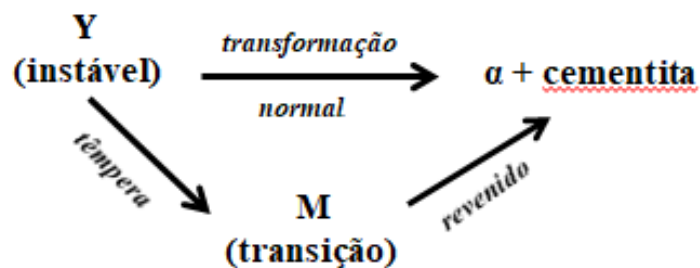
Um aço de alta temperabilidade se endurece, ou forma martensita, não somente na superfície, mas também no interior da peça. Segundo Callister (2012) temperabilidade é uma medida da profundidade até onde uma liga específica pode ser endurecida.

O processo de têmpera é basicamente a elevação da temperatura do material a altas temperaturas, no caso do aço a temperatura deve ser levada acima da temperatura de austenitização, cerca de 50° C, a zona de austenitização, mantido na temperatura durante um determinado período, cerca de 1 minuto por milímetro de espessura do material e o mesmo

deve ser resfriado rapidamente, podendo ser em diferentes meios, como em água, em óleo, ao ar de forma mais lenta, entre outras dependendo da estrutura que se deseja formar a partir da fase austenita (CHIAVERINI, 2005).

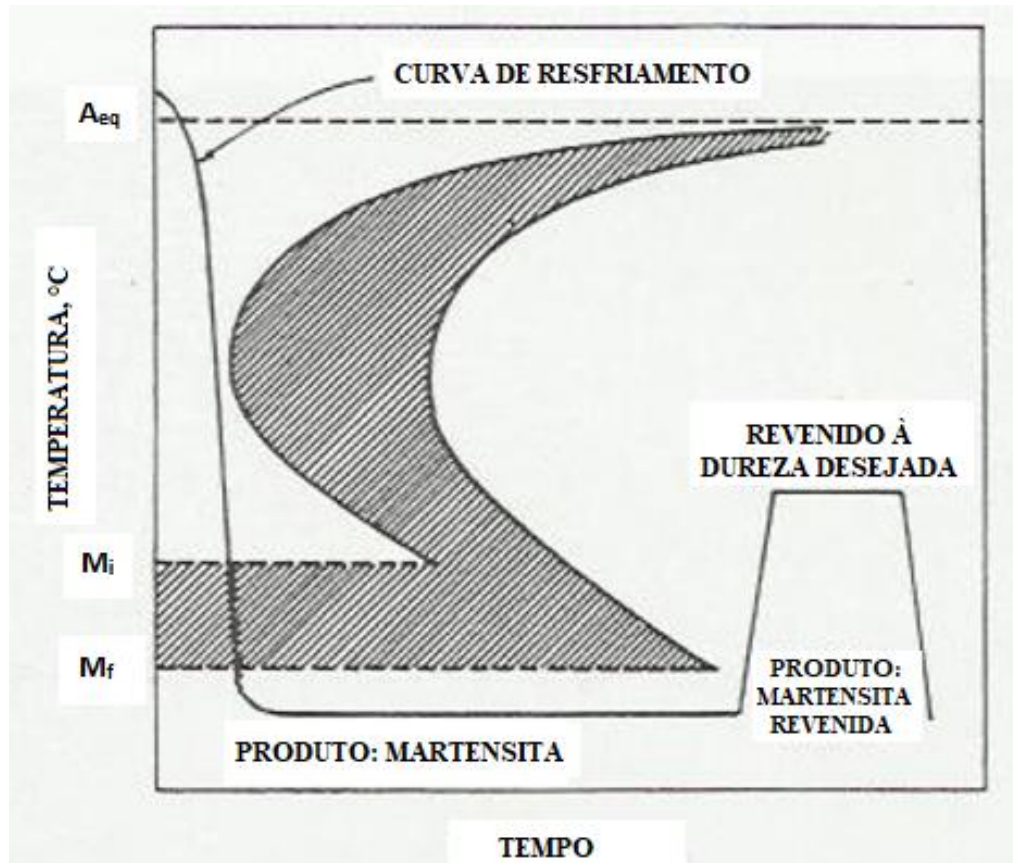
Geralmente este processo é realizado para obter a estrutura martensita no material, a qual auxilia no aumento da dureza do mesmo, porém durante o processamento devido ao choque térmico gera-se tensão residual no material, sendo necessário realizar um processo de revenimento posteriormente. O tratamento de revenimento é realizado abaixo da zona crítica, para aliviar tensões internas. Este processo pode ser resumido no esquema apresentado na Figura 7, em que γ é a fase austenita, a ser transformada, formando α (ferrita) e cementita, quando resfriada em equilíbrio. No caso do aço ser temperado, um posterior revenido permite a difusão de carbono, precipitando cementita e aliviando a estrutura da martensita. No resfriamento apresentado na Figura 8, atinge-se a formação de martensita, pode-se observar no diagrama, a realização de um revenimento posterior, necessário para aliviar as tensões internas da estrutura martensítica. (CALLISTER, 2012).

Figura 7 – Esquema de transformação da austenita pelo processo normal de resfriamento e por têmpera e revenimento.



Fonte: Adaptado de Van Vlack (2000).

Figura 8 – Diagrama esquemático representativo das operações de têmpera e revenimento.



Fonte: Chiaverini (2008).

2.3.2 Revenimento

Revenimento é um tratamento térmico usado após o processo de têmpera para aliviar tensões presentes no material, pois o material para tempera, atinge geralmente austenitização completa, tendo assim como fase presente a austenita de estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada), a qual quando resfriada se transforma em outras fases, em resfriamentos de lento a moderado por difusão do carbono presente, e em resfriamento rápido gera martensita, de estrutura TC (tetragonal compacta), de maior volume, gerando assim tensões internas e muitas vezes gerando trincas no material, sendo assim necessário o processo de revenimento (CALLISTER, 2012; CHIAVERINI, 2005; COLPAERT, 2008).

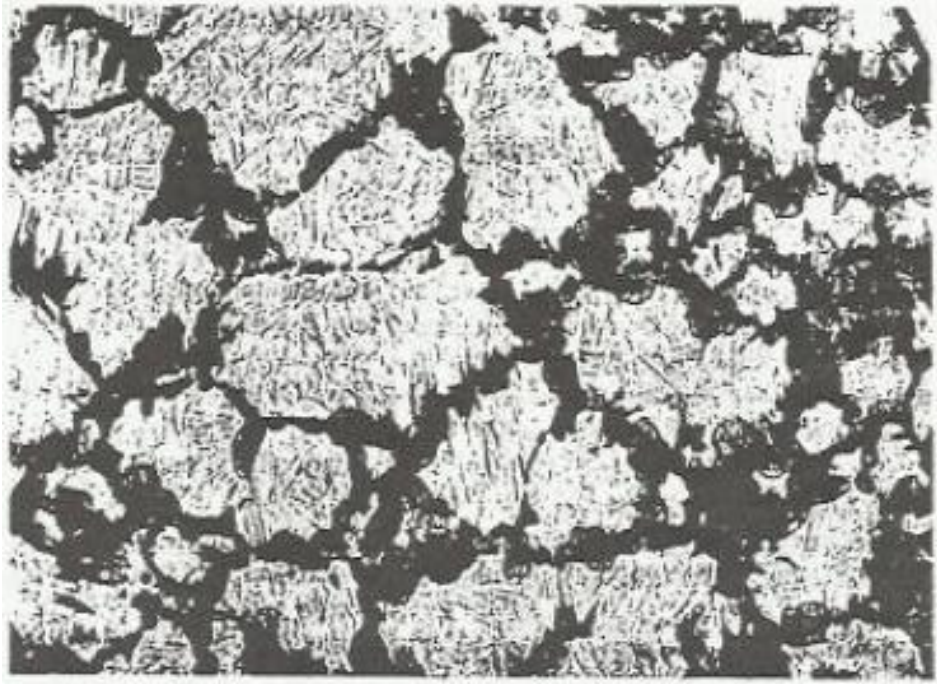
Segundo Colpaert, “o revenimento consiste no aquecimento a temperaturas inferiores a temperatura A_{c1} para aumentar a ductilidade e tenacidade e ajustar a resistência mecânica ao nível desejado e promover alívio de tensões” (COLPAERT, 2008). Sendo a temperatura A_{c1} a temperatura cerca de 50°C acima do início da zona crítica.

Como a martensita é uma fase metaestável, ou seja, suas características se alteram com o tempo e com a temperatura, com o revenimento é possível obter um alívio de tensão residual no material, abaixando a dureza, a resistência mecânica e aumentando a ductilidade, no caso do aço, apresentar a ferrita e a cementita, e devido a difusão do carbono durante o processo se obtém a martensita revenida quando tratadas em temperatura entre 150° e 230° C, troostita em temperatura entre 230° e 400° C, sorbita entre 400° e 500° C, e esferoidita, que são formadas em alta temperatura, entre 650° e 727° C, quando deixada por um longo período. A martensita revenida tem como propriedades, elevada dureza e menor fragilidade, quando comparado a um material apenas temperado. (COLPAERT, 2008; CALLISTER, 2012).

Martensita revenida pode ser aproximadamente tão dura e tão forte quanto a martensita, mas com melhores ductilidade e tenacidade. A dureza e a resistência mecânica podem ser explicadas pela grande área de contorno de fases entre ferrita e cementita por unidade de volume que existe para partículas de cementita muito finas e numerosas. A cementita dura reforça a matriz de ferrita ao longo dos contornos de grão e estes contornos de grão também agem como barreiras para o movimento de discordâncias durante a deformação plástica. A fase ferrita formada no revenido é também muito dúctil e relativamente tenaz, o que explica a melhoria destas propriedades na martensita revenida (CALLISTER, 2012).

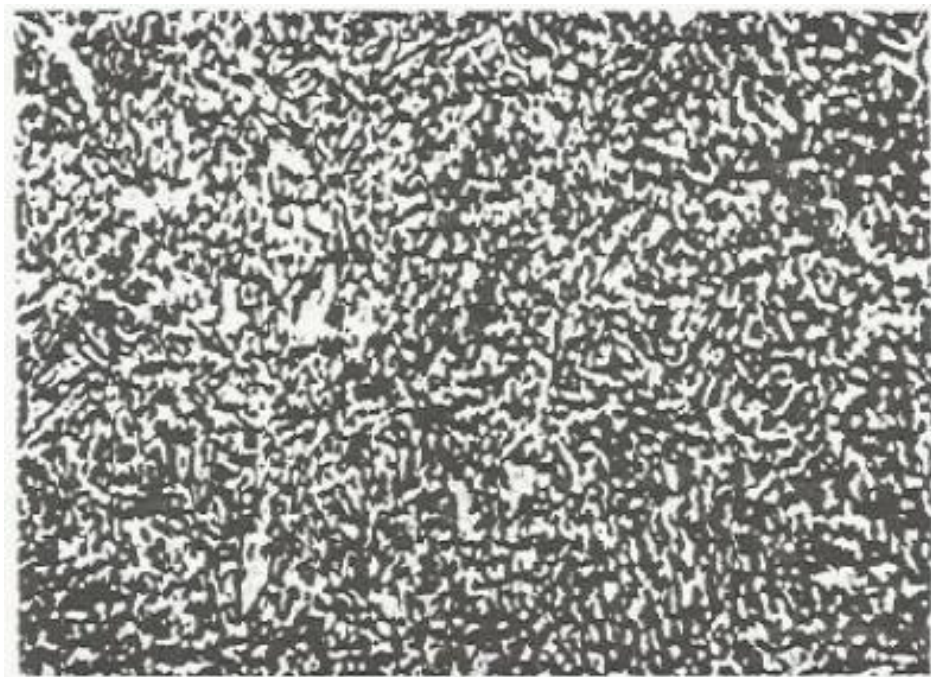
As imagens mostradas nas Figuras 9 e 10 ilustram a ocorrência de dois tipos de estruturas formadas após o tratamento de revenimento de um aço temperado, são respectivamente a troostita e a sorbita.

Figura 9 – Aspecto micrográfico da estrutura mista troostita-martensita, ataque: nital 2%.



Fonte: Chiaverini (2005).

Figura 10 – Aspecto micrográfico da estrutura sorbita, obtida pelo revenimento do aço temperado, ataque: nital 2%.



Fonte: Chiaverini (2005).

2.4 NITRETAÇÃO A PLASMA

A nitretação sob plasma é uma tecnologia utilizada de forma crescente em todo o mundo e particularmente em crescimento no Brasil. Existem vários processos de tratamento termoquímico de nitretação disponíveis industrialmente, contudo a nitretação a plasma mostra vantagem, por sua versatilidade, precisão e reprodutibilidade no controle sobre a metalurgia da superfície nitretada.

A nitretação a plasma é uma tecnologia realizada em temperaturas relativamente baixas (~ 550 °C) e representa uma nova alternativa aos processos convencionais. A técnica é limpa, segura e relativamente simples de usar, sendo cada vez mais comum em aplicações industriais, envolvendo nitretação de aços carbono, ligas, materiais sinterizados, podendo inclusive ser combinada com carburização, oxidação, a formação de filmes finos tais como nitreto de titânio. Algumas das principais aplicações são nitretação de ferramentas de corte, peças sinterizadas, eixos, matrizes e estampas (ABDALLA et al, 2007).

A nitretação por plasma é ainda, um processo compatível às novas exigências ambientais, pois além de utilizar menor tempo e energia, não produz em rejeitos pós-tratamento. Este processo não causa dano ambiental e não produz misturas gasosas explosivas ou prejudiciais à saúde, podendo ser instalado em áreas normais do fluxo produtivo sem preocupação adicional. No futuro, este processo terá um papel importante por ser um processo que não causa qualquer impacto negativo ao meio ambiente e ao ser humano, portanto dentro da filosofia da NBR ISO 14.001 (PINEDO, 2004; ABDALLA et al, 2007).

Apesar da grande versatilidade dos aços, estes são muito susceptíveis à corrosão, com a finalidade de melhorar o desempenho dos aços ao carbono, como forma de proteção contra a corrosão e também ao desgaste são propostos tratamentos termoquímicos de superfícies, como a cementação e a nitretação (ABDALLA, 2006).

Os tratamentos termoquímicos visam o endurecimento superficial pela modificação parcial da composição química nas áreas a serem endurecidas. A aplicação de calor em meio apropriado produz a alteração da composição química até uma determinada profundidade que é função do tempo e da temperatura do tratamento. O objetivo é obter maior dureza, resistência ao desgaste, proteção contra a corrosão, ao mesmo tempo em que mantém o núcleo tenaz, de forma a evitar fratura frágil (ABDALLA, 2007). Neste trabalho será utilizado a nitretação a plasma como forma melhorar este quesito.

A nitretação, desenvolvida inicialmente para ligas ferrosas, é realizada no campo de estabilidade da ferrita, no sistema Fe-N, no qual se promove enriquecimento superficial usando-se de um ambiente nitrogenoso à determinada temperatura, buscando com a difusão

do nitrogênio o aumento da dureza do aço até certa profundidade. Tradicionalmente, a nitretação é realizada pelos processos gasoso (com amônia) e líquido (em banhos de sais). Na nitretação os precipitados, provenientes do tratamento, elevam a dureza da superfície, introduzindo uma tensão compressiva na superfície levando a redução no desgaste e dificultando a propagação de trinca, elevando assim, o tempo de vida em fadiga (NICOLETTI et al., 1996).

O endurecimento ocorre pela formação de uma zona de difusão (camada difusa, CD) e de uma camada de compostos (camada nitretada, CN). Por utilizar temperaturas relativamente baixas e não necessitar de uma posterior têmpera para que ocorra o aumento de dureza, este tratamento termoquímico é preferido quando se requer um mínimo de variações dimensionais nas peças (KNERR et al., 1991; O'BRIEN; GOODMAN, 1991). Contudo, nos processos convencionais de nitretação, são empregadas altas temperaturas em longos períodos de tempo, causando um indesejável revenimento que acaba por diminuir a dureza do núcleo (PINEDO, 2009).

A nitretação apresenta menos empenamento em relação a cementação, porém, a camada é muito mais fina. Algumas propriedades podem ser alteradas, como: aumento de dureza, resistência à corrosão, fadiga, desgaste, resistência térmica e redução do atrito pela incorporação de átomos de nitrogênio na estrutura do material.

Nas últimas duas décadas tem havido diversos progressos na tecnologia utilizada nos processos de tratamentos de superfície, principalmente com o desenvolvimento do método de nitretação por plasma em forno a vácuo e métodos de implantação iônica.

A nitretação a plasma permite um controle apurado das espécies precursoras do processo resultando em um produto de alta qualidade. O processo de nitretação sob plasma foi desenvolvido por Berghaus no início dos anos 30, do século XX, não tendo sido continuado em função das restrições tecnológicas encontradas na época em controlar os principais parâmetros do processo (ABDALLA et al, 2007).

Os avanços tecnológicos, principalmente relacionados à eletrônica, automação e informatização, permitiram o pleno desenvolvimento da tecnologia de plasma, a partir do final do século XX. Esse processo é realizado em níveis de vácuo que variam entre 100 Pa e 1.000 Pa. A tensão de operação, da ordem de 0,2 kV a 1 kV (bombeamento é de 100 a 1 K eV,) que é fornecida ao sistema por uma fonte pulsada, com forma de onda quadrada de duração entre 50 s e 200 s e repetição do ciclo entre 50 s e 2.000 s. A tecnologia da descarga incandescente, que introduz nitrogênio na superfície do aço, emprega a energia elétrica de alta voltagem para excitar o gás e ionizá-lo. Forma-se então um plasma no vácuo, através do qual

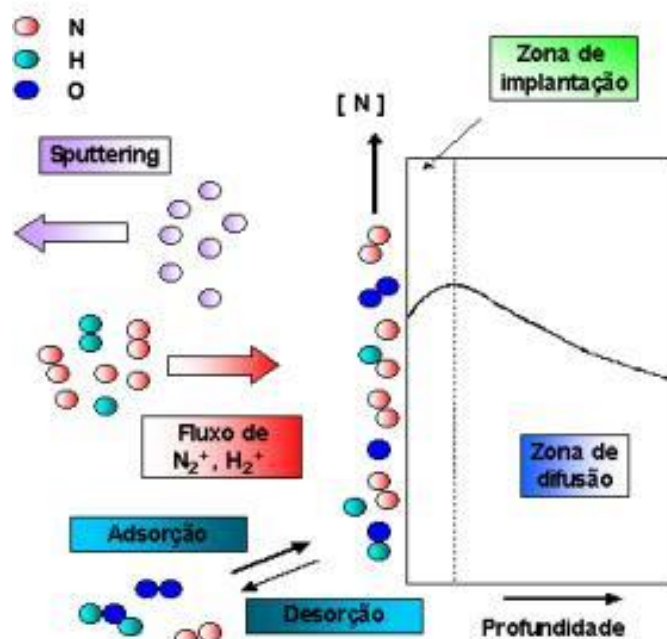
os íons de nitrogênio são acelerados com objetivo de bombardear a superfície do aço, ocorrendo a absorção do nitrogênio e difusão com direção ao núcleo (CHIAVERINI, 2005; COLLINS et al, 1994).

O processo de nitretação inicia-se pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos (CHIAVERINI, 2005; PINEDO, 1995). Quando a diferença de potencial é aplicada entre o catodo e o anodo, na presença de uma mistura gasosa composta basicamente de N_2 e H_2 parcialmente ionizados, o sistema mantém a neutralidade globalmente em condições de temperatura e pressão específicas, e ocorre a geração de uma descarga brilhante (glow discharge), que determina a ocorrência do plasma.

Nesse processo, as moléculas gasosas são dissociadas, os íons carregados positivamente são acelerados para a superfície do anodo (peça) e os elétrons são direcionados para o catodo (carcaça). A aceleração dos íons na direção do material ocorre devido a aplicação de um campo elétrico negativo nas peças a serem tratadas. Após implantação, estes íons neutralizam-se e penetram por difusão térmica no corpo do material, lembrando que a presença de oxigênio/ar residual deve ser controlada para permitir uma boa formação da camada nitretada.

Na Figura 11 é mostrado, de forma esquemática, os vários processos que podem ocorrer na nitretação a plasma.

Figura 11 – Esquema do processo de nitretação a plasma.

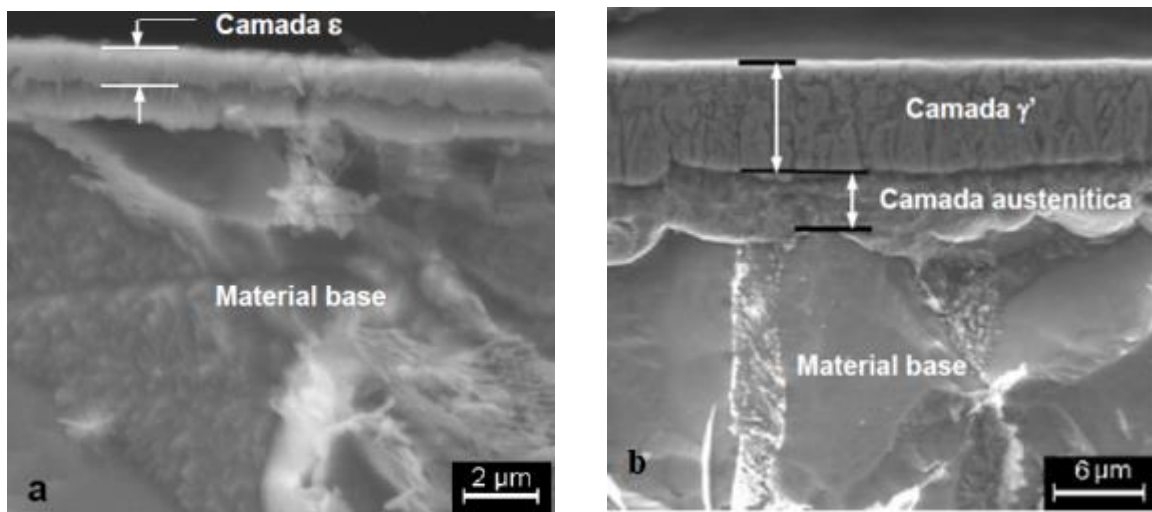


Fonte: PINEDO (2009).

A energia proveniente desse bombardeamento iônico é suficiente para promover o aquecimento das peças e intensifica o processo de difusão. Na nitretação sob plasma, o controle sobre a metalurgia da camada nitretada é, sem dúvida, a vantagem mais importante no processo. Um sistema computadorizado permite a introdução individual e precisa dos gases (PINEDO, 2009).

A camada nitretada é geralmente composta por duas fases metalúrgicas, sendo que, o material base dos aços, e na superfície nitretada, formam-se compostos diferentes, estas geralmente mudam para uma mistura entre a fase épsilon (ϵ , Fe_{2-3}N) e a componente γ' (Fe_4N). Na Figura 12 (a) é ilustrada a formação de uma camada de nitretos (ϵ – Fe_{2-3}N) em um aço 4340 e na Figura 12 (b) é mostrada a formação de uma camada γ (Fe_4N) no mesmo material (ABDALLA et al, 2007).

Figura 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando a formação de camadas nitretadas em diferentes temperaturas: (a) 400 °C e (b) 500°C.



Fonte Abdalla et al (2007).

No tratamento de nitretação a plasma é possível controlar a obtenção da camada difundida, através dos parâmetros como o tempo, temperatura e composição gasosa dentro do forno, obtendo elevada dureza e tenacidade da camada em função dos precipitados nos contornos dos grãos sem formação de camada branca, sendo recomendado para situações onde o material sofrerá solicitações dinâmicas e altas tensões compressivas, melhorando assim, dureza, resistência ao desgaste e corrosão (CHANG et al, 1999). Outros autores demonstraram também que os tratamentos de superfície a plasma, sendo controlado, pode favorecer a vida em fadiga, pois insere tensões compressivas na superfície do material,

dificultando a nucleação e propagação de trincas (MATLOCK, 2005; OKAMOTO and NAKAMURA, 1990, ABDALLA et al, 2004; ABDALLA et al, 2006).

2.4.1 Vantagens do tratamento de superfície de nitretação a plasma

O tratamento termoquímico a plasma, quando comparado a métodos tradicionais de nitretação banho de sal ou nitretação gasosa, oferece diversas vantagens como (PINEDO, 2004; CHIAVERINI, 2005):

- é realizado a vácuo e com uma temperatura inferior aos métodos convencionais de nitretação, proporcionando uma menor distorção do reticulado, camada uniforme, eliminação ou minimização no trabalho de acabamento das peças;
- permite conseguir melhores propriedades metalúrgicas com materiais de custo menor e maior dureza superficial;
- enquanto que a nitretação gasosa produz na superfície uma camada composta de características quebradiças (denominada camada branca), a nitretação com plasma produz uma camada densa, não porosa, muito dura, mas não quebradiça e com um baixo coeficiente de atrito, ao que se soma uma excelente resistência ao desgaste;
- permite a proteção de regiões que não devem ser tratadas através do uso de uma técnica de máscara que é simples e de baixo custo;
- permite resultados reprodutíveis e de qualidade constante devido ao controle microprocessado dos parâmetros do processo;
- não produz contaminação ambiental, pois o processo de nitretação com plasma usa baixa quantidade de gases neutros, enquanto que os processos convencionais usam sais tóxicos ou grandes quantidades de gases tóxicos;
- apresenta menor custo se comparado aos processos convencionais, por ser um processo mais rápido, que usa menores quantidades de produtos químicos, sem necessidade de retrabalho e com menor refugo;
 - possibilita a combinação da ação termoquímica com o processo de deposição;
 - incremento de vida útil das peças tratadas;
 - mínima alteração dimensional das peças;
 - boa penetração do plasma em orifícios permitindo nitretação uniforme;
 - redução do custo de manufatura, eliminando operações de retífica e usinagem para correção de deformações estruturais;
 - economia de energia elétrica;

- maior controle do suprimento de nitrogênio.

2.4.2 Desvantagens do tratamento de superfície de nitretação a plasma

Pode-se apontar algumas desvantagens deste processo em comparação com outros mais tradicionais:

- a presença de heterogeneidade de temperaturas nas peças por serem alocadas em diferentes regiões do forno, pois existe uma diferença de temperaturas entre o conjunto peças/base e as paredes da câmara. O aquecimento das peças se dá pelo bombardeamento iônico sobre as peças (na região catódica do sistema) e não pelo aquecimento de resistências externas. Dessa forma, estabelece-se um gradiente de temperaturas no interior da câmara que interfere nas trocas térmicas sejam elas vinculadas a radiação ou a convecção, podendo gerar diferenças significativas de temperatura (SKONIESKI et al, 2008);
- pode ocasionar superaquecimento localizado (CHIAVERINI, 2005);
- a ocorrência de descargas diferenciadas entre picos (maior intensidade) e vales (menor intensidade), podem gerar heterogeneidades na camada formada.

2.5 ATAQUE QUÍMICO

Os reagentes corrosivos atacam quimicamente a superfície da amostra, através de um processo de corrosão controlada, resultante da diferença de potencial eletrolítico entre as áreas da superfície atacada (VOORT, 1984). “Essas diferenças de potencial eletrolítico podem existir entre grãos com diferentes orientações cristalográficas, entre o contorno de grão e o interior do grão e, ainda, entre duas ou mais fases distintas.” (SOUZA, 2008)

A solução mais comum usada para revelar a estrutura do aço é o nital, composto geralmente de 2% de ácido nítrico e 98% de álcool etílico. (VOORT, 1984). “Porém, conforme a composição do material ou constituição microestrutural, este reagente responde de maneira distinta em cada grão atacado, dependendo das diferentes orientações cristalográficas da estrutura. Isto implica que nem sempre todos os contornos de grãos de ferrita são delineados, podendo levar a erros em medições e contagens” (SOUZA, 2008).

Segundo Bhadeshia (2001) e Girault (1998) o ataque químico com solução aquosa de metabissulfito de sódio, composto por 10% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ diluído resulta na fase austenita retida na coloração branca, enquanto nas demais fases presentes no material ocorre uma oxidação maior, apresentando uma coloração escura.

O estudo da austenita retida é importante em muitos tipos de aços, principalmente os aços TRIP, onde se deseja que o aço tenha um grau de deformação maior, antes da fratura, melhorando, devido a inclusão desta fase, a tenacidade do aço (BHATTACHARYYA et. al., 2011; RONG et.al., 2006). Porém, a quantificação precisa da fase austenita que fica retida no aço nem sempre é fácil. Diversos autores têm tentado esta identificação, mas os resultados nem sempre são semelhantes. Em alguns casos chega-se a recorrer ao microscópio de transmissão, devido a formação de grãos da ordem de micrometros (CABALLERO et.al., 2011, JACQUES et. al., 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS

Os materiais que foram utilizados neste trabalho são AISI 4320, 4330, 4350 e 4370, fornecidos pela Villares Metals S.A. em forma de barras cilíndricas, com dimensões de: 750 mm de comprimento e 39 mm de diâmetro. As composições químicas dos materiais foram obtidas por análise semiquantitativa pela técnica de fluorescência de raios X, realizado pelo laboratório LDFRX da Divisão de Materiais – AMR, do Departamento de Ciências e Tecnologias Espaciais – DCTA, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química dos aços 4320, 4330, 4350 e 4370 utilizados neste trabalho.

Elementos	Valor Encontrado (%)			
	AÇO 4320	AÇO 4330	AÇO 4350	AÇO 4370
	%	%	%	%
C	0,188 ± 0,006	0,305 ± 0,006	0,501 ± 0,006	0,72 ± 0,006
S	0,01 ± 0,002	0,01 ± 0,002	0,012 ± 0,002	0,009 ± 0,002
P	0,008 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,008 ± 0,001
Si	0,26 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,2 ± 0,02	0,23 ± 0,02
Mn	0,66 ± 0,04	0,69 ± 0,04	0,7 ± 0,04	0,67 ± 0,04
Cr	0,8 ± 0,04	0,82 ± 0,04	0,8 ± 0,04	0,8 ± 0,04
Ni	1,72 ± 0,01	1,73 ± 0,01	1,71 ± 0,01	1,73 ± 0,02
Mo	0,23 ± 0,03	0,22 ± 0,03	0,24 ± 0,03	0,28 ± 0,03

Fonte: Produção do próprio autor.

As amostras foram confeccionados, na oficina da FEG/UNESP a partir da barra cilíndrica destes aços, e utilizando-se a máquina de eletro-erosão a fio, da marca AGIE CHARMILLES, modelo FI 240 SLP, fio de latão meio-duro 0,25 mm de diâmetro, 500 N e D 160/8 kg. Estas amostras foram cortadas em formato cilíndrico com 10 mm de espessura.

Foram preparados 5 lotes, conforme descritos na Tabela 2, para cada condição foi utilizado um cilindro do material (10 mm de espessura e 39 mm de diâmetro), cortado em quatro partes.

Tabela 2 – Tratamentos térmicos e termoquímicos aplicados nas amostras.

Grupo de amostras	Tratamentos realizados	Tratamento termoquímico
Lote 1	Sem tratamento térmico	Sem tratamento de superfície
Lote 2	Têmpera + revenimento	Sem tratamento de superfície
Lote 3	Sem tratamento	Nitretação a plasma
Lote 4	Têmpera	Nitretação a plasma
Lote 5	Têmpera	Sem tratamento de superfície

Fonte: Produção do próprio autor.

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos térmicos foram executados nos Laboratórios de Tratamentos Térmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, com realização de têmpera em óleo a partir de 850°C e revenimento a 500°C por 3 horas. Nas amostras dos lotes 3 e 4 foi realizado o tratamento de nitretação a plasma, na mesma temperatura utilizada para o revenimento (500 °C/3h), de forma a permitir uma comparação das propriedades mecânicas.

Os parâmetros do tratamento de nitretação a plasma foram baseados em trabalhos anteriores (ABDALLA, 2006). Foi utilizado um reator a plasma da empresa Metal Plasma, as amostras, antes da nitretação, foram limpas e desengraxadas, utilizando um ultrassom com acetona e no plasma a própria atmosfera de nitrogênio ajuda a limpar a superfície da amostra. A nitretação foi realizada a 500°C por um período de 3 horas em uma atmosfera contendo N₂ (75%) e H₂ (25%) sob pressão de 370 Pa.

3.3 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Para cada tipo de aço utilizado foram cortadas amostras para preparação metalográfica e análises microscópicas posteriores. Estas amostras foram preparadas, no Laboratório de Metalografia do Departamento de Materiais e Tecnologia – FEG/UNESP, seguindo as seguintes etapas:

- Seccionamento: as amostras foram cortadas usando-se uma seccionadora convencional modelo AROTEC, utilizando-se de um disco de corte abrasivo (ISOMET) para materiais extraduros.

- Embutimento: as amostras foram embutidas a quente no equipamento TEMPOPRESS – STRUERS, com uso de resina de baquelite;

- **Lixamento:** foram sequencialmente utilizadas lixas com granulometrias 220, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 *mesh*. Para as amostras nitretadas foram utilizadas até as lixas com granulometrias 600 *mesh*.

- **Polimento:** as amostras foram polidas com uso de uma POLITRIZ AP10 PANAMBRA, em rotação de 300 rpm e 600 rpm, com pano para polimento OP-NAP, fabricação STRUERS A/S e a mistura de água destilada e suspensão de sílica coloidal para materiais ferrosos, OP-U Suspension, fabricação STRUERS, de 0,05 μm . Nesta etapa, a limpeza das amostras foi feita com água destilada e secagem com jato de ar frio.

3.4 ATAQUE QUÍMICO E MICROSCOPIA

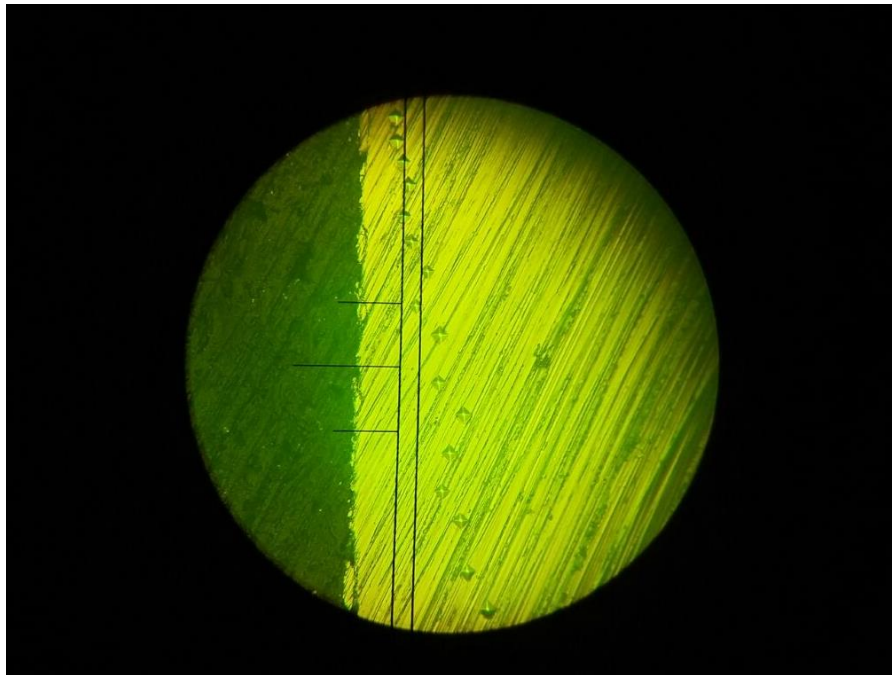
Posteriormente as amostras foram ao ataque químico utilizando dois tipos de reagentes, Nital (2%) e solução aquosa de metabissulfito de sódio (10%). Após a preparação metalográfica foi realizado o ataque químico, com Nital (2%), de forma a permitir a visualização da microestrutura e da camada de nitretos formada. O metabissulfito de sódio (10%) foi utilizado com a finalidade de destacar e avaliar o percentual de austenita retida.

As análises microscópicas foram realizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura no Laboratório de Análise de Imagens da FEG/UNESP.

3.5 MEDIDAS DE DUREZA POR MICROINDENTAÇÃO

Foram realizadas medidas de dureza Vickers por indentação de duas maneiras diferentes, na superfície de todas as amostras e o perfil de microdureza nas amostras nitretadas. Foi utilizado um microdurômetro digital microhardness tester FM-700 Future Tech, com penetrador piramidal de base quadrada. Para obter o perfil de microdureza das amostras a partir da camada de nitretos e região de difusão do nitrogênio, foi percorrido a amostra na menor distância da superfície possível em direção ao núcleo da amostra até uma microdureza próxima da encontrada no substrato, como mostra a Figura 13.

Figura 13 – Exemplo de amostra com as indentações realizadas para a determinação do perfil de dureza das amostras.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os parâmetros utilizados na microdureza estão apresentados na Tabela 3. As cargas foram reduzidas para a realização do perfil, para permitir indentações mais próximas devido a espessura da camada de nitretos formadas e da proximidade com a superfície.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na microdureza de superfície e perfil de dureza.

Região	Lote	Carga (gf)	Tempo (s)
Superfície	1	100	10
Superfície	2	100	10
Superfície	3	500	10
Superfície	4	500	10
Superfície	5	200	10
Perfil	3	25	10
Perfil	4	25	10

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados das características das camadas formadas devido ao tratamento termoquímico de nitretação foram analisados de forma comparativa entre os diferentes tipos de aço da família AISI 43XX. Foi analisada a influência do teor de carbono na formação da

camada, de suas características e estas foram correlacionadas com a microestrutura e com as propriedades mecânicas de dureza apresentadas.

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas foram feitas no difratômetro de marca Panalytical, modelo Empyrean (Figura 14), na Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP).

Figura 14 – Difratômetro Panalytical, modelo Empyrean.



Fonte: Produção do próprio autor.

Foi utilizado radiação de molibdênio (Mo-Kalfa). O intervalo angular medido foi de 10 a 70 graus, passo angular de 0,02 graus e tempo de contagem de 50 segundos.

3.7 RUGOSIDADE

Foram realizadas medidas de rugosidade (R_a) nas amostras antes ($\text{cutoff}/L_T = 0,250 \text{ mm} / 1,75 \text{ mm}$) e após a nitretação a plasma ($\text{cutoff}/L_T = 0,800 \text{ mm} / 5,60 \text{ mm}$), como forma de analisar as alterações ocorridas devido ao processo de nitretação. Os nitretos formados nos tratamentos tendem a aumentar a rugosidade da superfície e este controle é importante, pois podem influenciar em algumas propriedades como a resistência ao desgaste e a vida em fadiga.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE MICROSCÓPICAS

4.1.1 Aços 43XX na condição como recebido – recozido

Na Figura 15 são mostradas micrografias atacadas com o reagente nital (2%), dos aços 4320, 4330, 4350 e 4370, respectivamente. Nota-se que a proporção de áreas escuras aumenta conforme aumenta o teor de carbono. Como são aços recozidos, resfriados na condição de equilíbrio as regiões escuras identificam a presença da perlita. O aumento destas regiões, com o aumento do teor de carbono deverá refletir num aumento de dureza, devido a perlita (região escura) ter dureza mais elevada que a região clara (ferrita). Com este ataque, as regiões claras poderiam representar tanto a ferrita como a austenita retida, mas, como o resfriamento do aço ocorreu em condição de equilíbrio, supõe-se que as áreas claras são grãos da fase ferrítica.

Figura 15 – Microestrutura dos aços estudados na condição como recebida: (A) Aço 4320, (B) Aço 4330, (C) Aço 4350 e (D) Aço 4370.

(continua)

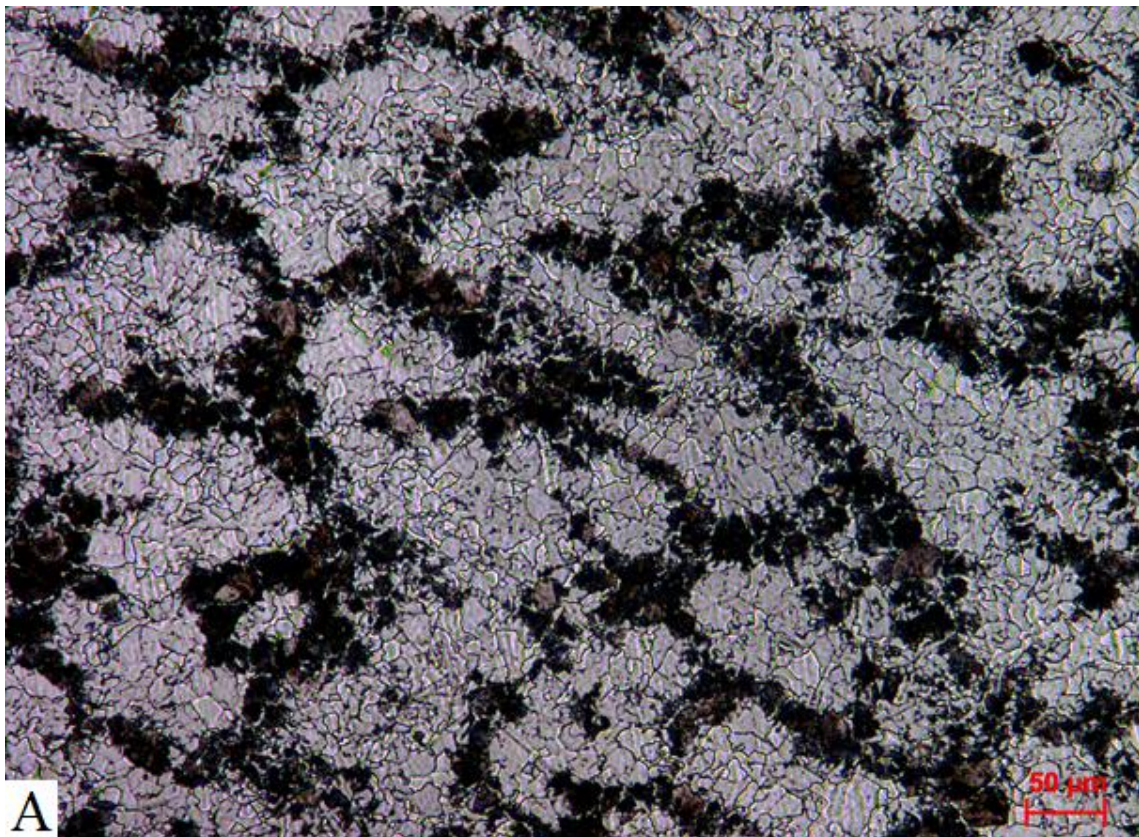


Figura 15 – Microestrutura dos aços estudados na condição como recebida: (A) Aço 4320, (B) Aço 4330, (C) Aço 4350 e (D) Aço 4370.

(continuação)

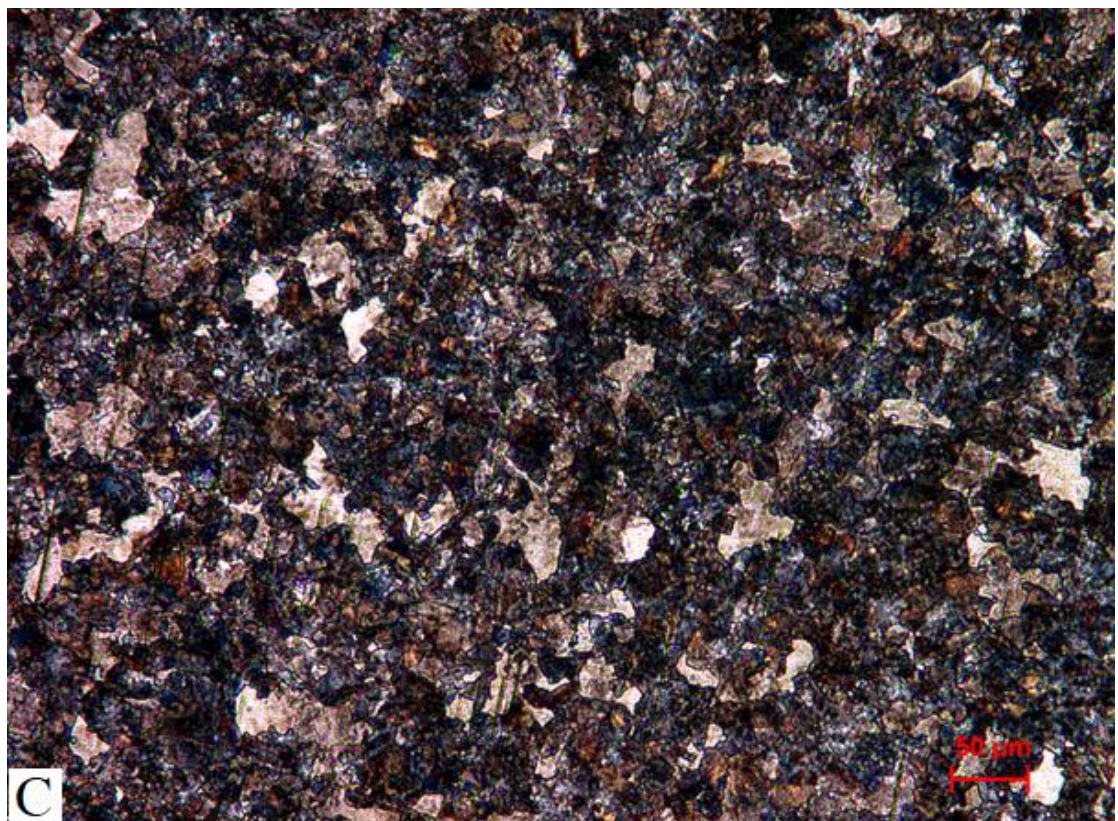
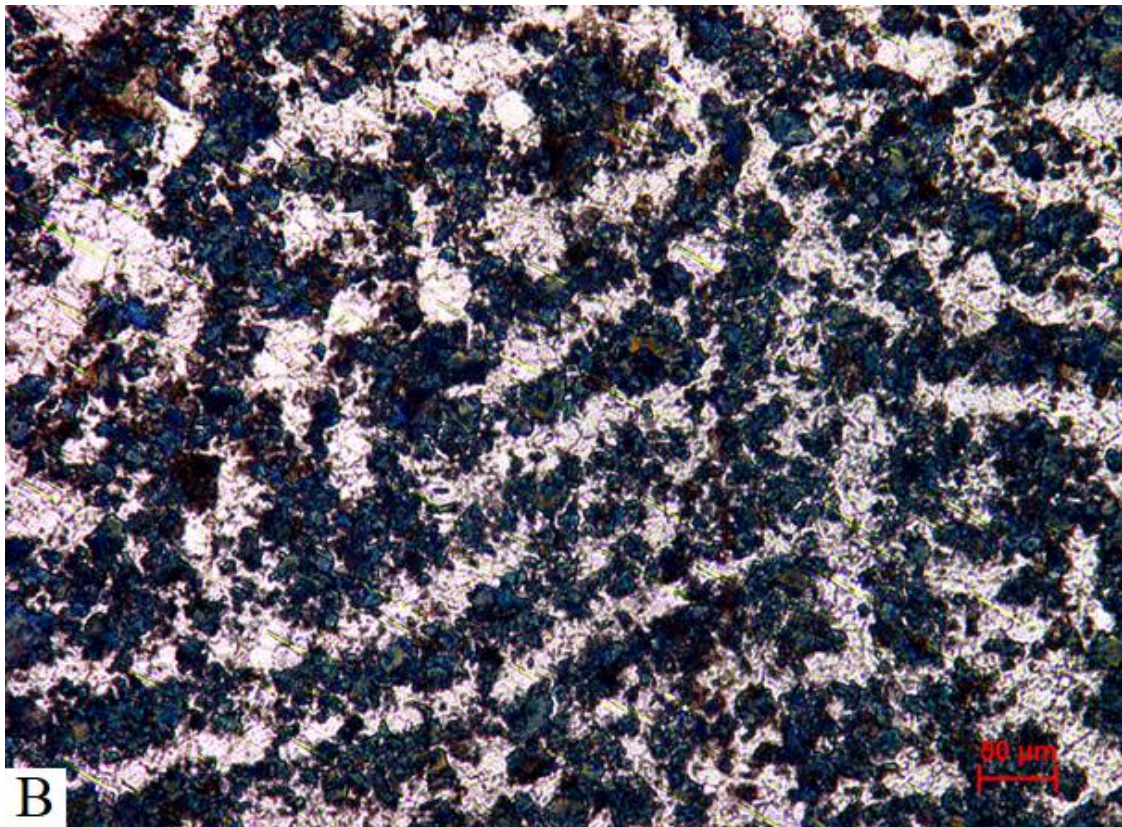
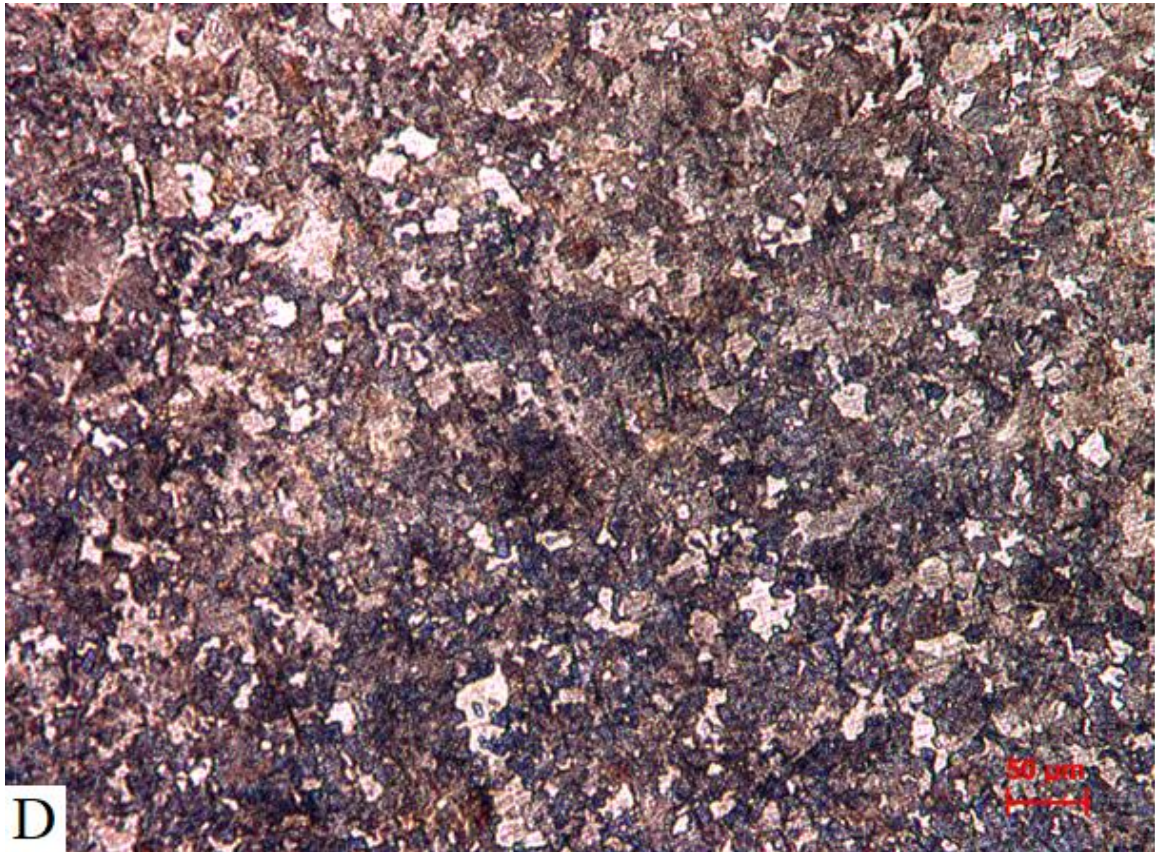


Figura 15 – Microestrutura dos aços estudados na condição como recebida: (A) Aço 4320, (B) Aço 4330, (C) Aço 4350 e (D) Aço 4370.

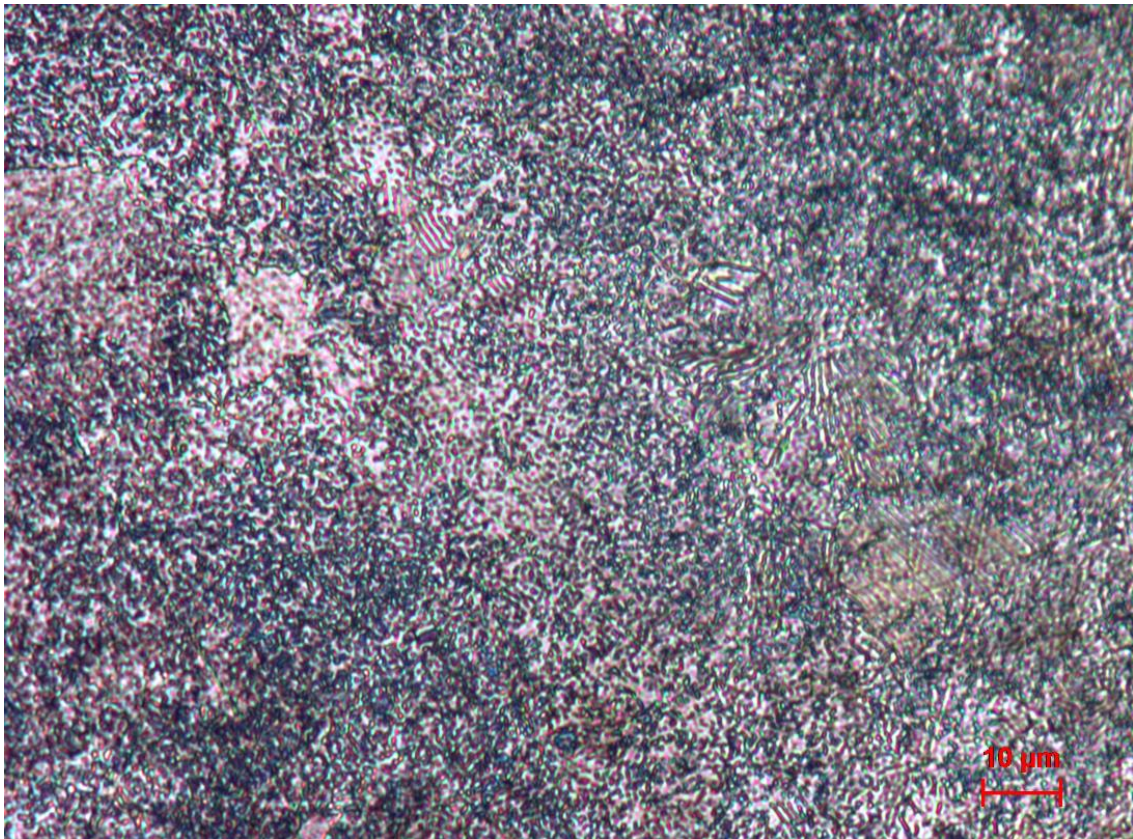
(conclusão)



Fonte: Produção do próprio autor.

É evidente que, conforme se aumenta o teor de carbono, há uma redução nas regiões mais claras (ferrita) e um aumento nas regiões mais escuras (perlita), e com maior ampliação, nota-se que mesmo nas regiões claras do aço 4370, há a formação de carbonetos. Na imagem da Figura 16 é mostrado este fato, isto ocorre devido a proximidade do teor de carbono da composição eutética, nesta condição de composição, praticamente toda a estrutura se torna perlítica.

Figura 16 – Aço 4370, atacado com nital. Mostrando a formação de carbonetos, traços escuros nas regiões mais claras.



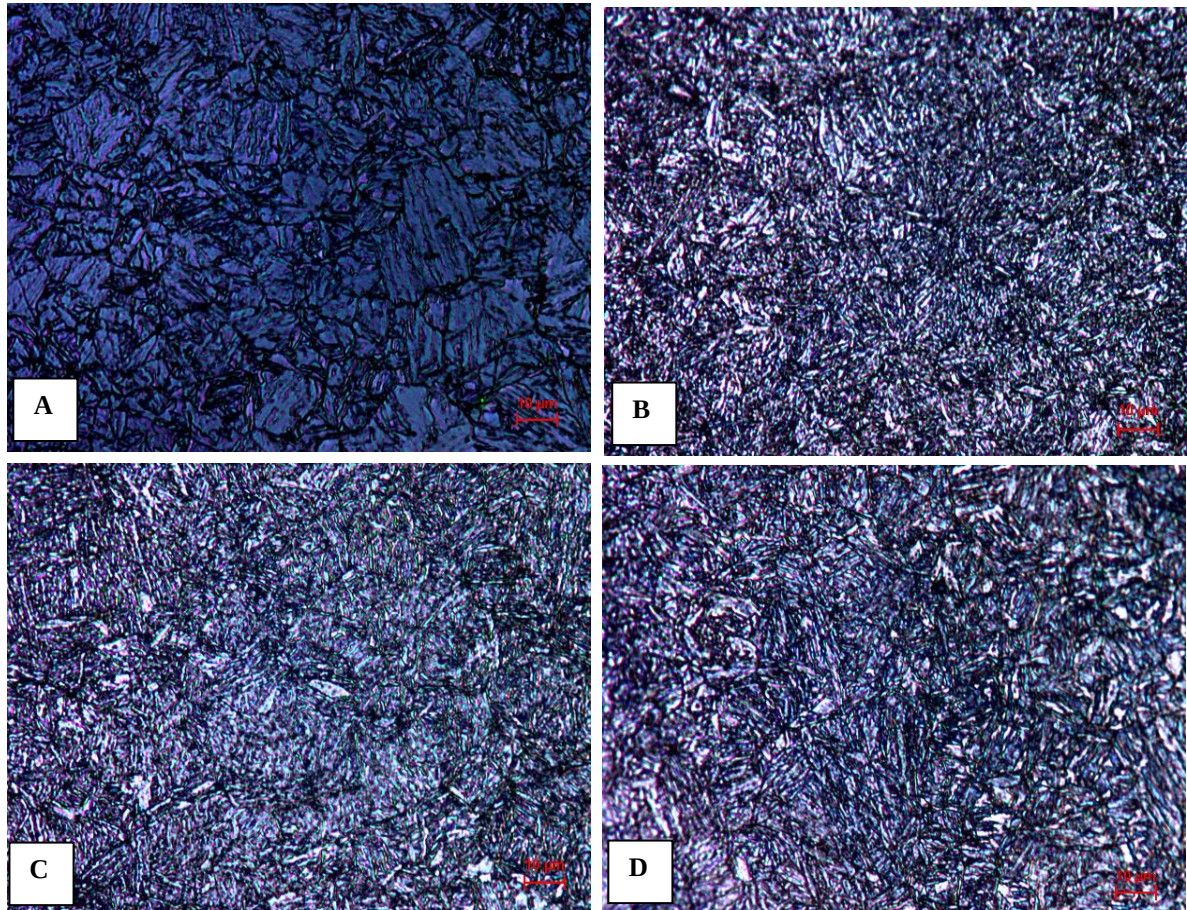
Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.2 Aços 43XX na Condição Temperada

As imagens a seguir, mostradas na Figura 17, atacadas com nital (2%), indicam que houve uma alteração significativa nas microestruturas, devido ao tratamento de têmpera. Embora tenha sido estudado também o tratamento de têmpera e revenido, as microestruturas do aço revenido não têm modificações perceptíveis por microscopia óptica, uma vez que a difusão de carbono e a redução na tetragonalidade do retículo cristalino da fase martensítica são fenômenos submicroscópicos, não observados por microscopia óptica tradicional.

Este tratamento, forma no aço a sua fase mais dura, elevando a resistência e a dureza do aço. Espera-se que estas propriedades sejam crescentes em função do teor de carbono após a têmpera.

Figura 17 – Microestrutura dos aços estudados na condição temperada e revenida: (a) Aço 4320, (b) Aço 4330, (c) Aço 4350 e (d) Aço 4370.



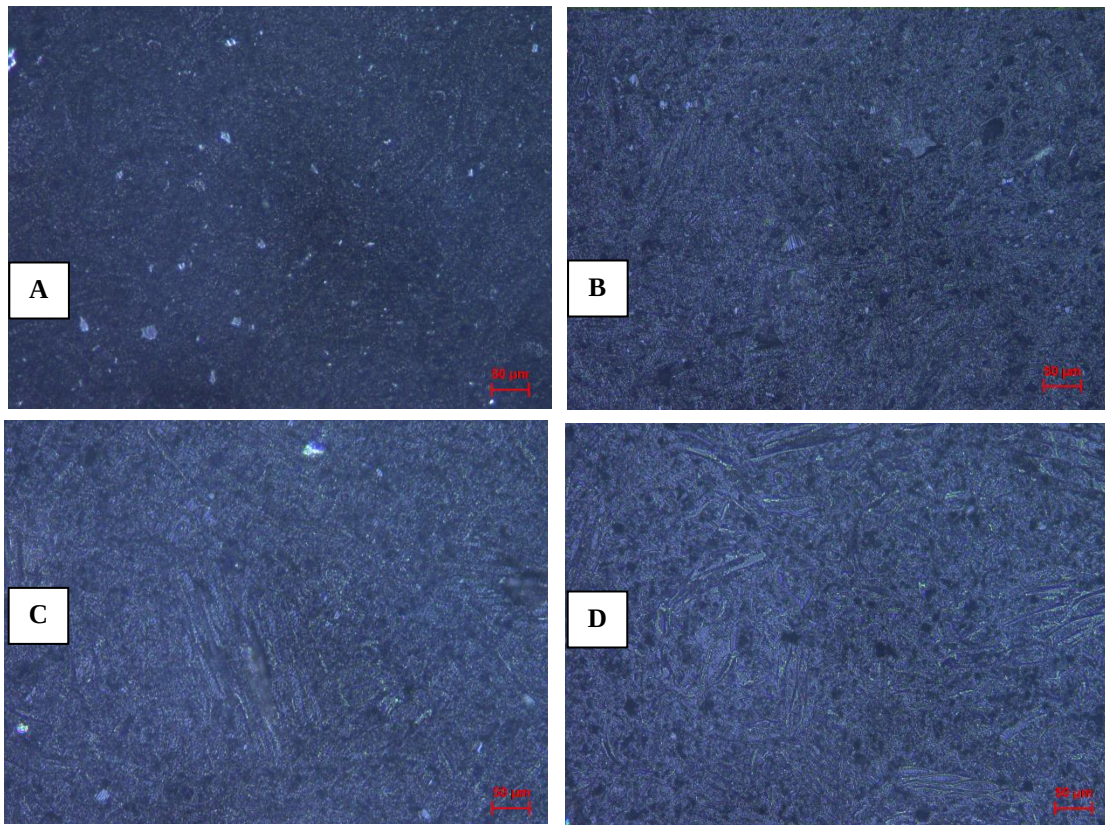
Fonte: Produção do próprio autor.

O resfriamento rápido, devido ao tratamento de têmpera, aumenta o aspecto de acicularidade da microestrutura, deixando os grãos mais alongados, e nota-se a formação das plaquetas ou ripas, características da martensita. Destaca-se a presença de regiões mais claras, principalmente, com o aumento do teor de carbono, este fenômeno é esperado, devido a estabilização da austenita, conforme se aumenta o teor *de carbono*.

4.1.2.1 Ataque com o reagente metabissulfito de Sódio

Utilizando o reagente metabissulfito de sódio (10%) pode ser observado as regiões mais claras representam a austenita retida e as mais escuras as outras fases presentes (Figura 18). Nota-se que, em todas as amostras, há a presença de regiões claras, indicando que o processo de transformação, durante o resfriamento, sempre mantém um certo percentual de austenita na estrutura do aço.

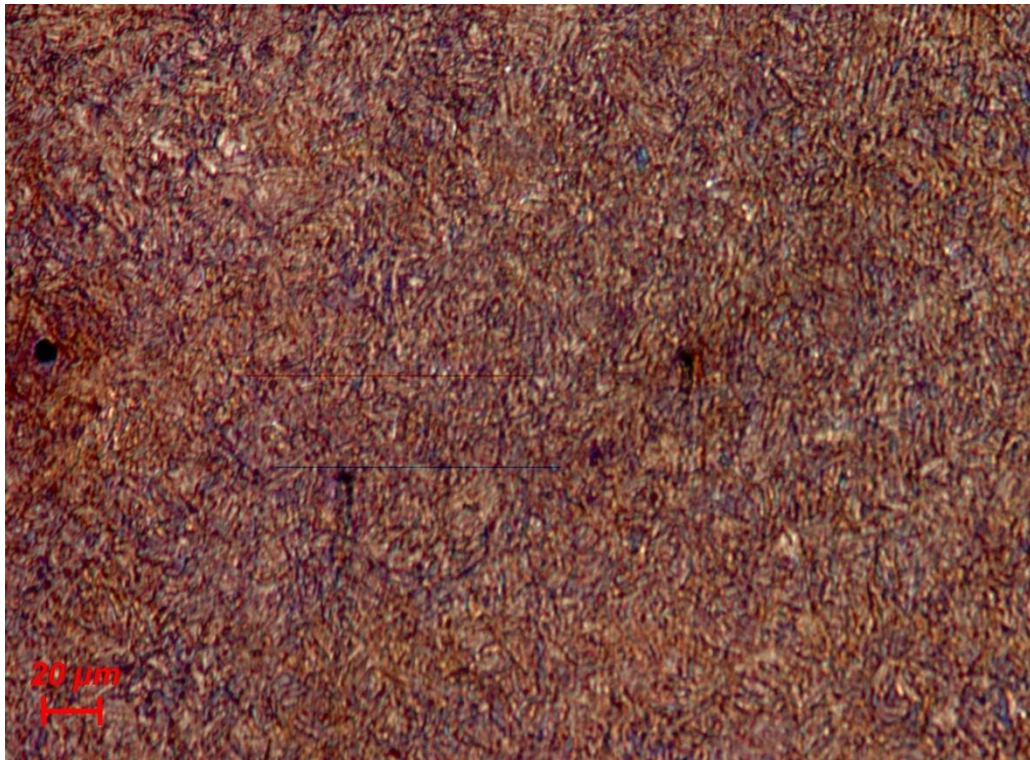
Figura 18 – Microestrutura dos aços estudados na condição como temperada e revenida: (a) Aço 4320, (b) Aço 4330, (c) Aço 4350 e (d) Aço 4370. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).



Fonte: Produção do próprio autor.

Nas Figuras 19, 20, 21 são mostradas imagens das amostras apenas temperadas e atacadas com solução de metabissulfito de sódio, com uma variação do teor de carbono entre elas. Ampliamos estas imagens para facilitar a visualização das regiões mais claras (austenita). Embora esta fase esteja presente em pequena quantidade, observa-se pontos brancos espalhados pela matriz martensítica.

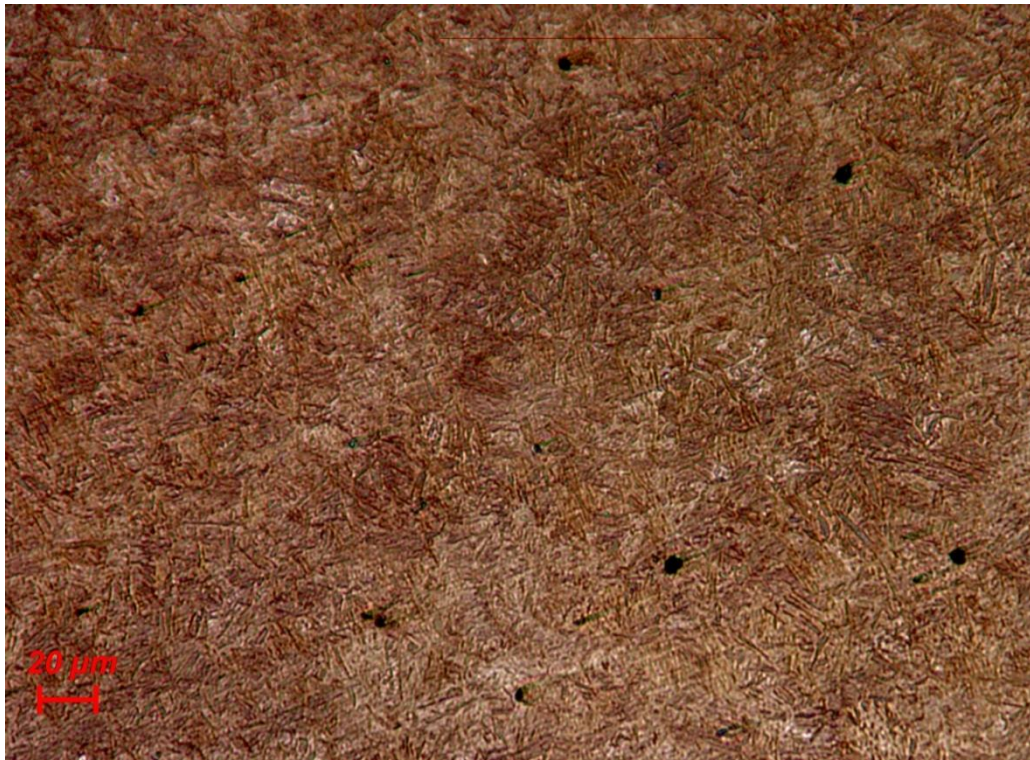
Figura 19 – Amostra do aço AISI 4320 temperada. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).



Fonte: Produção do próprio autor.

Com o aumento de 500x pode ser observado poucos pontos brancos na amostra, apresentando uma pequena porcentagem de austenita retida. Com o aumento do teor de carbono espera-se um aumento na retenção da fase austenita após a têmpera, como mostrado na Figura 20 para o aço 4330.

Figura 20 – Amostra do aço AISI 4330 temperada. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).

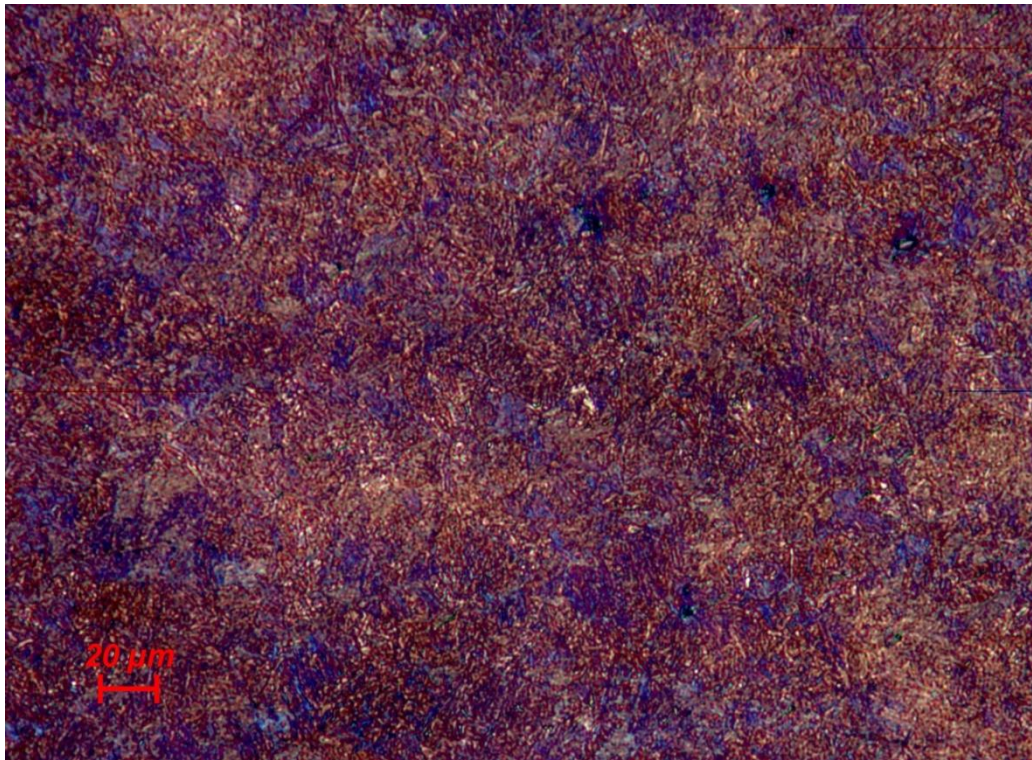


Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se um pequeno aumento nas regiões brancas, mas de forma semelhante a mostrava na Figura 19, nota-se uma pequena quantidade de autenita retida.

Na Figura 21 nota-se que a fase austenita está finamente distribuída pela matriz martensítica.

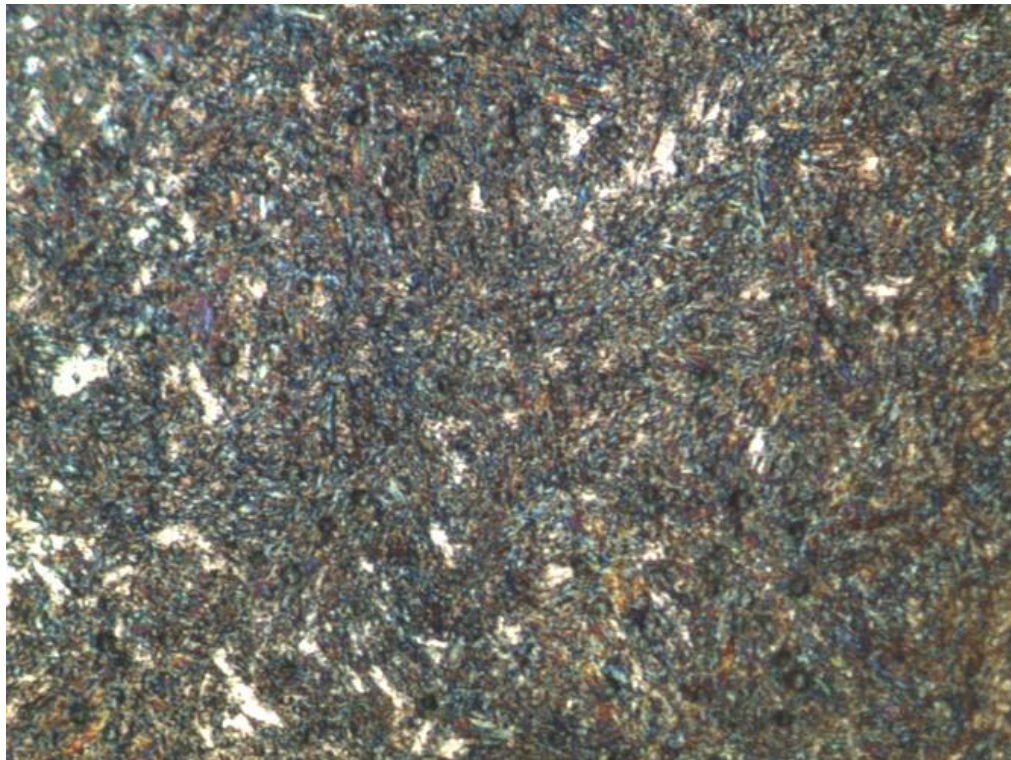
Figura 21 – Amostra do aço AISI 4350 temperada. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).



Fonte: Produção do próprio autor.

Este tipo de distribuição dificulta a quantificação da fase, tanto pela técnica de difração de raios-X como pela análise de imagens. Será observado mais adiante que diferentes autores encontraram fração volumétrica de austenita diferentes, para o mesmo aço temperado (Nogueira, 2014 e Lima, 2017).

Figura 22 – Amostras do aço AISI 4370 temperado. Ataque: Solução aquosa de Metabissulfito de Sódio (10%).



Fonte: Produção do próprio autor.

Diferente das imagens anteriores, com o aumento do teor de carbono para um valor próximo do eutetóide (0,70 % C) aumentou também a retenção da austenita no aço AISI 4370, conforme Figura 22. Embora haja também uma grande quantidade de pontos brancos espalhados pela matriz, há a ocorrência de blocos maiores da região branca, indicando a presença da austenita retida. Mas ainda em quantidade baixa, próxima de 5%.

4.1.2.2 Avaliação da austenita retida – lotes 1 e 5

Na tabela 4 é mostrada a fração volumétrica encontrada para a austenita retida, para a família de aços estudada.

Tabela 4 – Fração volumétrica de austenita retida nos aços AISI 4320, 4330, 4350 e 4370.

Legenda: L1 = Aço recozido L5 – Aço temperado

Aços	% de Austenita Retida	Desvio Padrão %
4320 – L1	4,1	2,3
4330 - L1	5,2	1,6
4350 – L1	1,8	0,6
4370 – L1	5,7	2,0
4320 – L5	1,8	0,8
4330 - L5	2,4	1,4
4350 – L5	0,3	0,2
4370 – L5	7,1	2,8

Fonte: Produção do próprio autor.

Tanto para o aço recozido (L1), como para o aço temperado (L5), nota-se que a fração volumétrica de austenita foi baixa, em média, em torno de 5% ou inferior, há uma tendência de aumento ao elevar o teor de carbono do aço para 0,7 %, porém, mesmo após a têmpera, a fração volumétrica de austenita neste aço ficou baixa, em torno de 7 %. Este fato explica a dificuldade de se identificar com clareza, nos testes de difração por raios-X a fração volumétrica da austenita. Neste método, frações em torno de 5 % são de difícil identificação e, principalmente, no caso das amostras temperadas, quando esta fase se encontra distribuída em pequenos grãos dispersos na matriz martensítica, como é o caso observado após o tratamento de têmpera em óleo (L5).

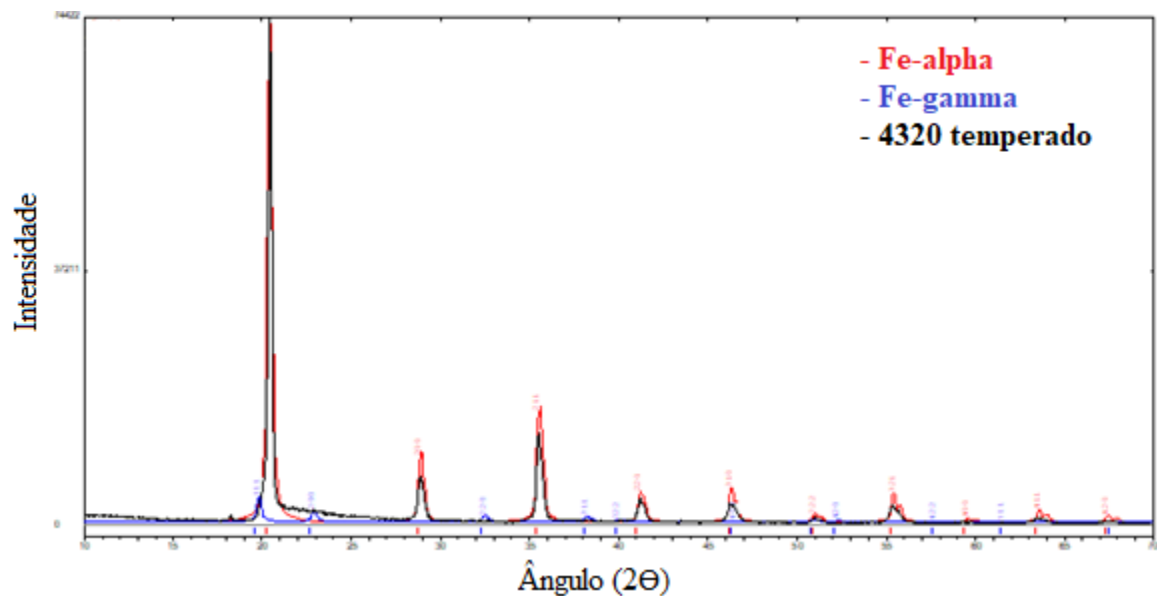
Lima (2017) encontrou resultados semelhantes ao estudar esta família de aços temperados, com diferenças apenas para o aço 4350, onde observou um valor mais elevado de austenita (em torno de 5,6 %), coerente com a expectativa teórica, onde se apregoa que o aumento do teor de carbono favorece a retenção da austenita após o resfriamento. Nogueira (2014) encontrou um valor menor (2,5 %) utilizando a técnica de tríplex ataque. Estas diferenças mostram a dificuldade em quantificar a austenita quando presente em pequenas quantidades e bem distribuída em pequenos grãos.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Antes de serem submetidas a nitretação a plasma as amostras passaram pela difração de raios X, a fim de identificar a austenita retida. Os difratogramas de raios X, para os aços antes da nitretação, são mostrados nas Figuras 23; 24; 25 e 26.

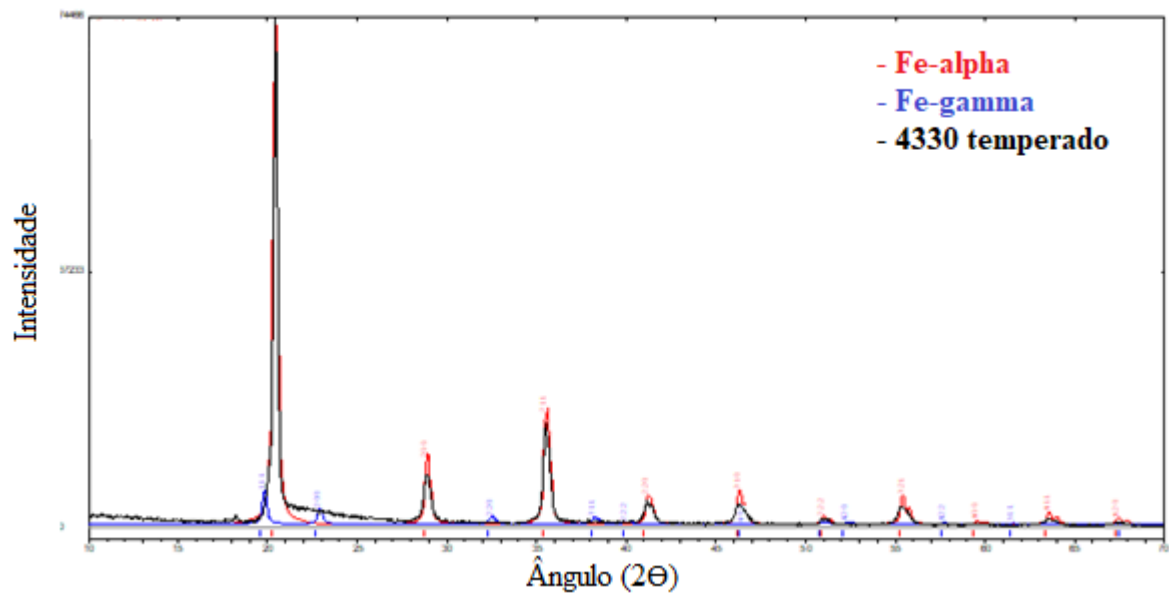
Nos difratogramas apresentados, as linhas pretas correspondem às intensidades encontradas para os aços estudados, a linha azul, corresponde aos picos, em cada direção cristalográfica, da fase austenita ($\text{Fe } \gamma$) e os picos em vermelho correspondem à fase martensita ou ferrita características ($\text{Fe } \alpha$ ou α'). Observa-se nos difratogramas apresentados que há uma grande coincidência dos picos dos aços com a fase do $\text{Fe } \alpha$, porém, quase não há coincidência com os picos do $\text{Fe } \gamma$.

Figura 23 – Difratograma do aço 4320 temperado.



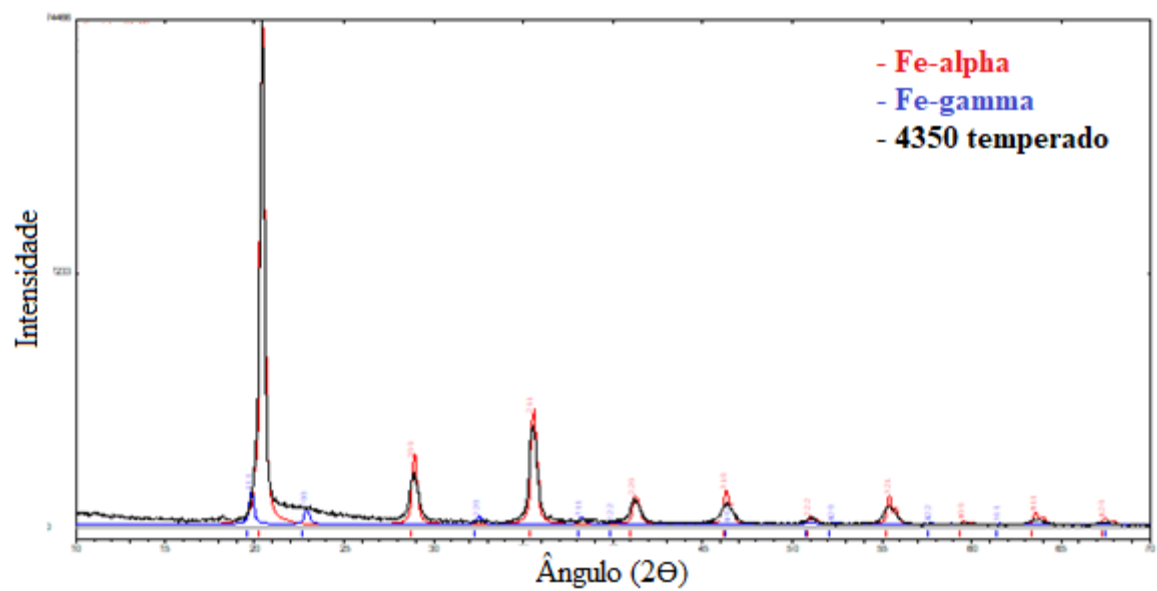
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 24 – Difratoograma do aço 4330 temperado.



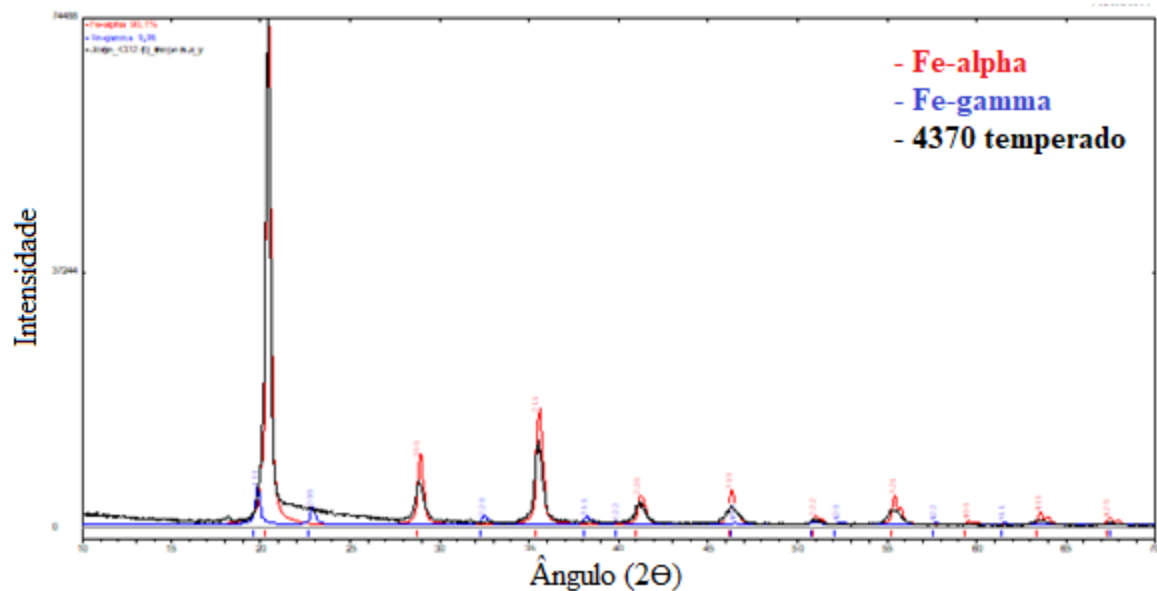
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 25 – Difratoograma do aço 4350 temperado.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 26 – Difratoograma do aço 4370 temperado.

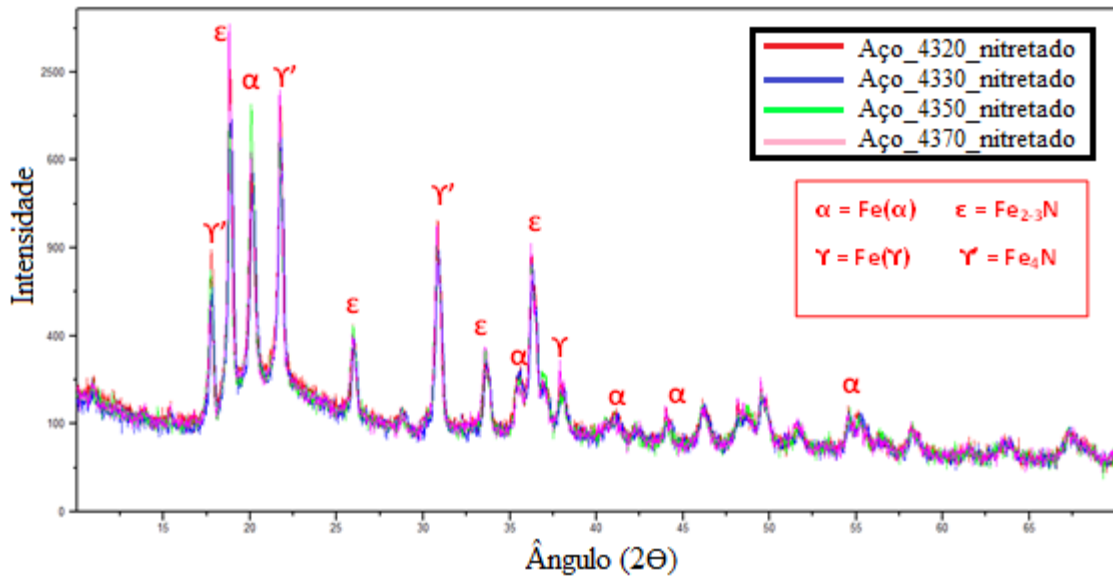


Fonte: Produção do próprio autor.

Analizando os difratogramas dos aços AISI 43XX não foi possível identificar a autenita retida. Fato comprovado pela microscopia, em que a quantidade de autenita retida ficou próximo ou abaixo de 5% e bem espalhada. As linhas que coincidem com os picos da amostra são do ferro α e as que não coincidem do ferro γ (autenita). Como foi comentado anteriormente, devido ao baixo teor da fase γ , presente nos aços (próximo a 5%) e distribuição homogênea em pequenas proporções desta fase, a técnica de difração de raios-X teve dificuldade em identificar a presença da austenita.

Foram realizadas análises por difração de raio X nos quatro tipos de aços, após a nitretação a plasma. Na Figura 27 é mostrado o difratograma de raios X sobrepostos, para os aços AISI 4320, 4330, 4350 e 4370.

Figura 27 – Difrátograma de raio X para os quatro tipos de aços estudados, após o tratamento de nitretação a plasma.



Fonte: Produção do próprio autor.

As análises mostraram picos característicos para a fase α , ferrita ou martensita. Também foram encontrados picos característicos de dois tipos de nitretos, o nitreto ϵ , Fe₂₋₃N, e o nitreto γ' , Fe₄N. Embora o nitreto ϵ seja de maior dureza é também mais frágil, o nitreto γ' normalmente forma-se em maior proporção, por ser mais estável e de elevada dureza e menos frágil que o nitreto ϵ , por conter um teor de ferro mais elevado.

Nota-se, pelo difratograma da Figura 27, que os picos, para os quatro tipos de aço, são praticamente coincidentes, variando apenas a intensidade, mostrando que, as fases formadas, independentemente do teor de carbono, são praticamente as mesmas.

4.3 MEDIDAS DE RUGOSIDADE

Foram feitas algumas medidas de rugosidade antes e após o tratamento termoquímico de superfície de nitretação a plasma. A rugosidade do aço nitretado foi semelhante em todos os tipos de aço estudado. Os resultados são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 – Medidas de Rugosidade (Ra) no aço 4320 antes e após a nitretação a plasma.

Medidas (Ra)	Amostras antes da Nitretação a Plasma	Amostras após a Nitretação a Plasma
1	0,064	0,181
2	0,065	0,199
3	0,067	0,190
4	0,066	0,183
5	0,065	0,178
Cut off / L_T	0,250 mm / 1,75 mm	0,800 mm / 5,60 mm
Média	0,0654	0,1862
Desvio Padrão	0,0013	0,0081

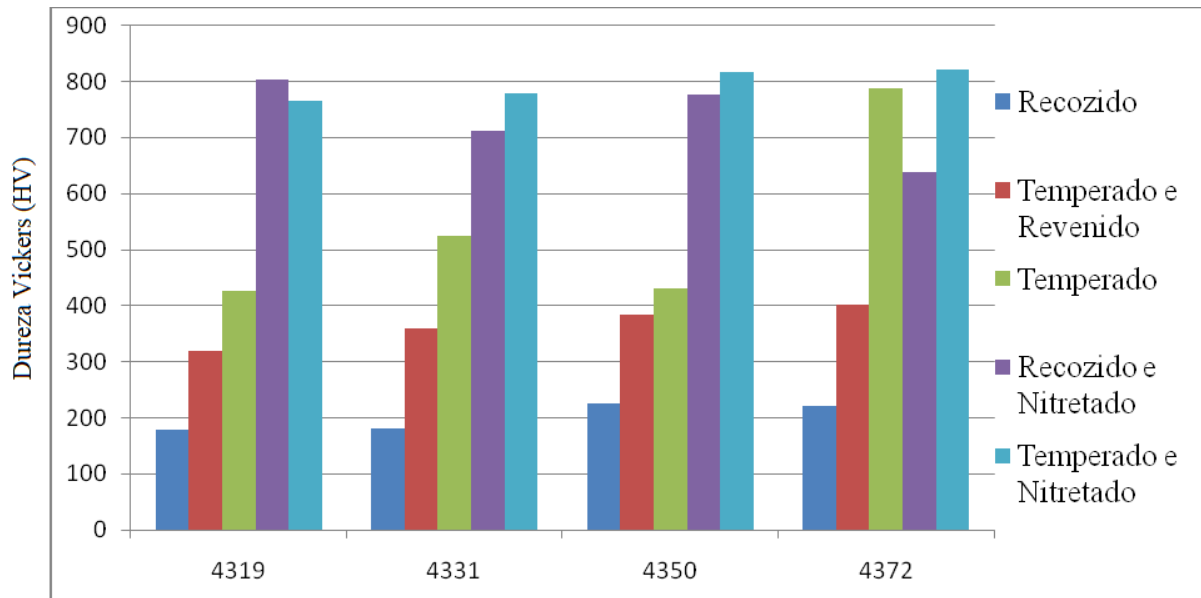
Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se, pelas medidas, que houve uma elevação na rugosidade da superfície, devido ao crescimento dos nitretos de ferro na superfície do aço. Mesmo a rugosidade Ra ter praticamente triplicado, ainda é um valor baixo, não sendo necessário realizar um acabamento após a nitretação e não prejudicando as propriedades de fadiga do material.

4.4 MEDIDAS DE DUREZA

Foram realizadas medidas de dureza nos quatro tipos de aços estudados e nas diversas condições de tratamentos térmicos e termoquímico utilizado. No gráfico da Figura 28 são mostradas as alterações de dureza que ocorreram nas amostras.

Figura 28 – Gráfico: Dureza Vickers na superfície das amostras em diferentes condições.



Fonte: Produção do próprio autor.

Ao compararmos as amostras sem tratamento térmico, ou seja, no estado como recebido, com estrutura ferrítica/perlítica, lote 1 (condição azul clara) na Figura 28, nota-se um pequeno aumento na dureza, conforme aumenta o teor de carbono do aço 43XX. Após receber o tratamento de têmpera, as amostras têm uma elevação significativa na dureza no aço, neste caso, a tendência também é aumentar a dureza, conforme se aumenta o teor de carbono. O aumento do carbono irá influenciar de duas formas, aumentando o percentual de martensita formada e a dureza desta fase, pois um maior teor de carbono aumenta a tetragonalidade e a deformação da rede cristalina, introduzindo tensões internas.

Ao se aplicar o tratamento de revenimento, a 400°C por 2 horas, há um alívio nas tensões internas, parte do carbono preso na rede cristalina do aço pode difundir-se e formar carbonetos, reduzindo a tetragonalidade da fase martensítica. A estrutura martensítica revenida reduz a dureza dos aços apenas temperados, esta redução é mais intensa nos aços com maior teor de carbono, e menos intensa nos aços com menor percentual de carbono. Desta forma, há uma aproximação dos valores de dureza, para os quatro tipos de aço estudados, ficando esta dureza entre 300 e 400 HV.

Ao se aplicar o tratamento termoquímico de nitretação a plasma, nota-se um grande aumento nos valores de dureza, para todos os aços, fica próxima ao valor de 800 HV. Valores próximos a este só haviam sido atingidos pela estrutura martensítica do aço AISI 4370 temperado e não revenido. A semelhança entre os altos valores de dureza atingidos, independentemente do teor de carbono do aço ou do tratamento térmico recebido antes da

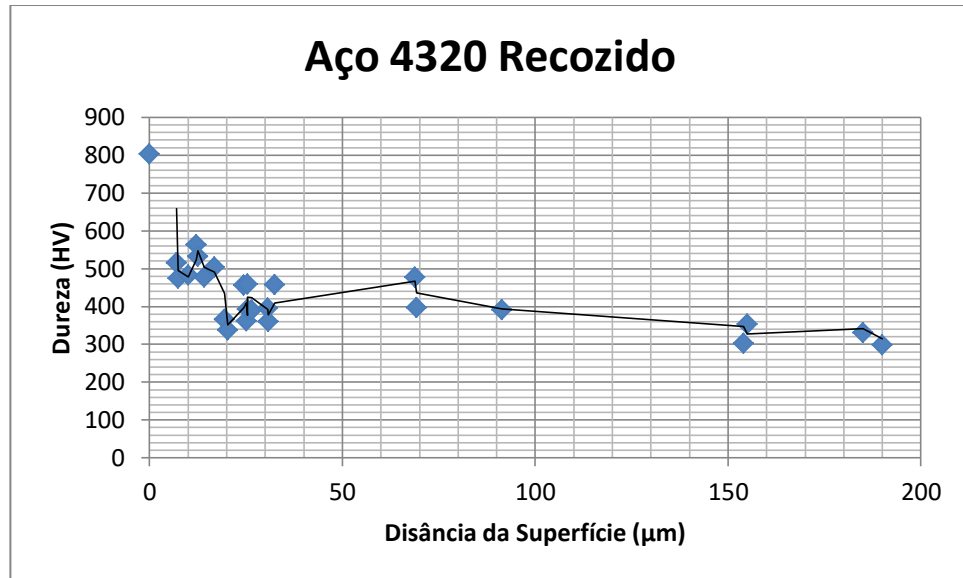
nitretação, mostra que a dureza na superfície independe da microestrutura do substrato. No difratograma de raios X da Figura 27 foi mostrado que, para todos os tipos de aços estudados, houve a formação de carbonetos duros na superfície do tipo γ' (Fe_4N) e ϵ (Fe_{2-3}N), fato comprovado com a medida das durezas na superfície.

A nitretação a plasma foi realizada numa única fornada para todas as amostras, por isto permite, com mais segurança, uma análise comparativa entre as amostras nitretadas. Chama a atenção o fato de, para o aço AISI 4370 como recebido e nitretado, a dureza na superfície ser um pouco inferior aos outros aços estudados. Isso ocorre devido ao teor de carbono mais elevado, houve uma competição entre os átomos de carbono e de nitrogênio pelos interstícios livres, com possível redução da difusão atômica do nitrogênio. Ao se analisar este mesmo aço na condição temperada e nitretada, volta-se a recuperar a dureza do aço, porém, este fato parece estar relacionado também a elevada dureza da martensita formada, que, conforme observado no gráfico da Figura 28, mostra uma dureza elevada, semelhante aos aços nitretados.

Foram traçados os perfis de dureza de cada amostra nitretada, percorrendo a amostra na menor distancia da superfície possível em direção ao núcleo, até a dureza do substrato.

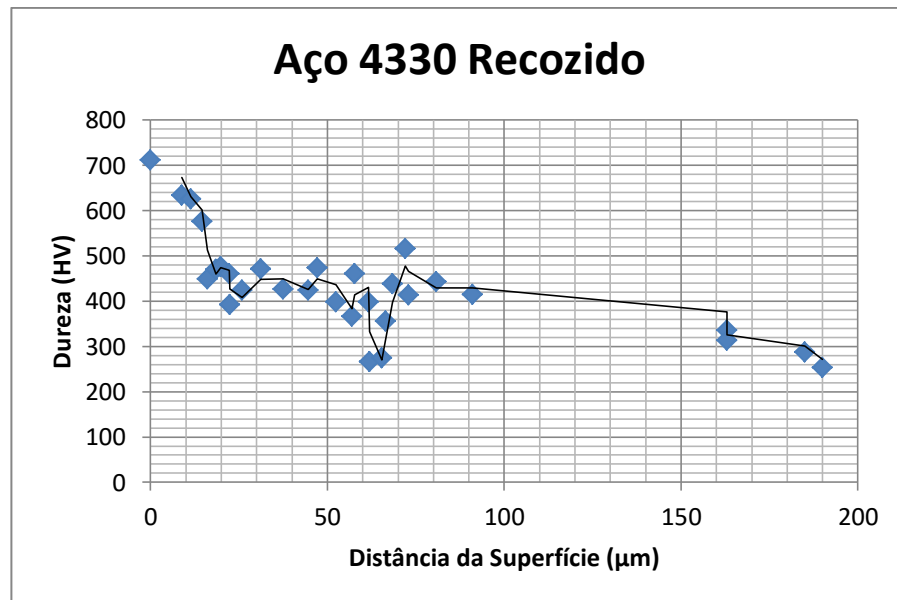
As amostras que receberam o tratamento de nitretação a plasma estavam em duas condições: amostras que não sofreram nenhum tratamento térmico anterior a nitretação (L1); variando o teor de carbono: AISI 4320 (Figura 29), AISI 4330 (Figura 30), AISI 4350 (Figura 31), AISI 4370 (Figura 32) e amostras que sofreram o tratamento térmico de têmpera antes da nitretação (L5); com variação do teor de carbono AISI 4320 (Figura 33), AISI 4330 (Figura 34), AISI 4350 (Figura 35), AISI 4370 (Figura 36).

Figura 29 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4320.



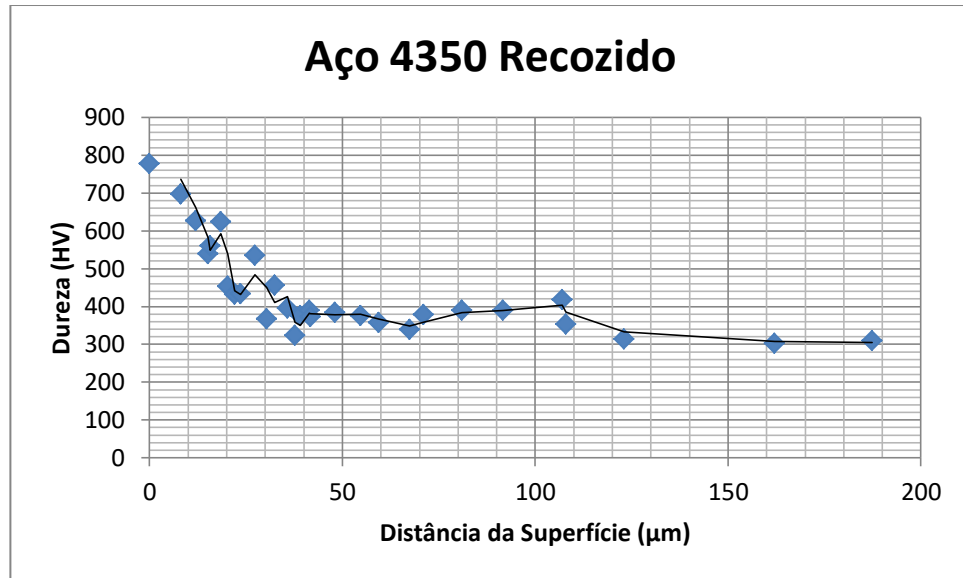
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 30 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4330.



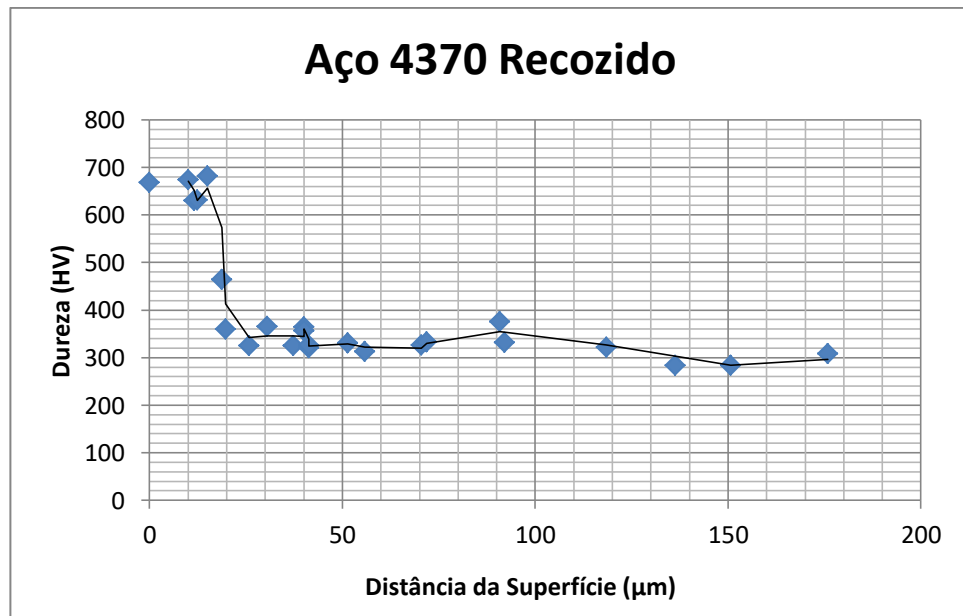
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 31 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4350.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 32 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4370.



Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se pelos perfis que a dureza é bastante elevada, na camada nitretada que é reduzida, conforme vai se penetrando em direção ao substrato do aço. Para a condição sem tratamento de têmpera, a dureza do substrato fica entre 200 e 300 HV, valores um pouco superiores para os aços com maiores teores de carbono (4350 e 4370).

Para os aços 4320 e 4330 em que há a formação de uma região com dureza intermediária, que chega a atingir cerca de 100 μm da superfície, indicando que, entre a

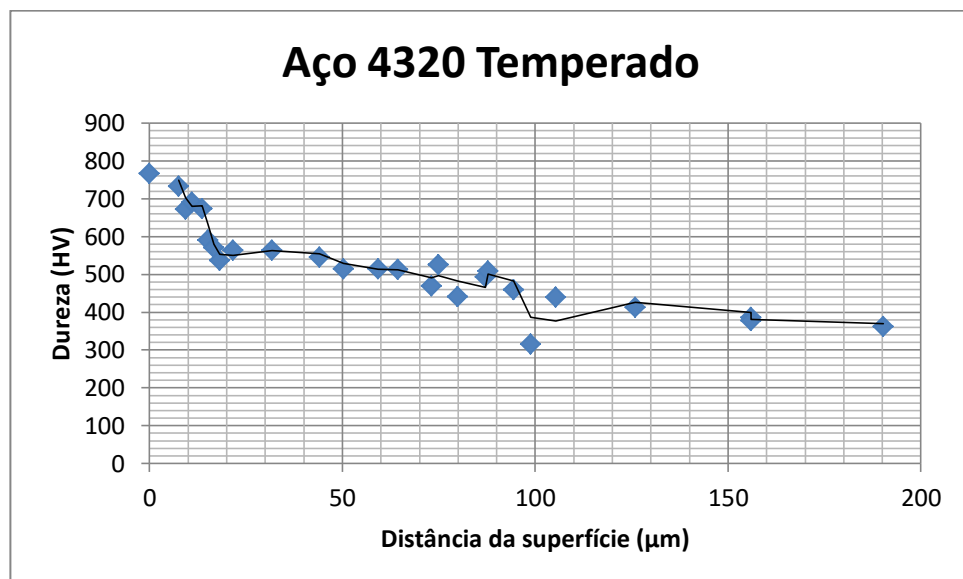
camada nitretada e o substrato do aço, há uma região onde o nitrogênio se difundiu, aumentando a dureza da região. A partir desta região há um gradiente decrescente de dureza até se atingir a dureza do substrato. A dureza média desta zona de difusão (ZD) fica em torno de 400 HV para o aço 4320 e em torno de 450 HV para o aço 4330, indicando que o teor de carbono contribui para elevar a dureza na zona difusa destes aços.

No caso do aço 4350, Figura 31, a zona de difusão de nitrogênio (ZD), não aparece de forma tão nítida, o que se observa é um gradiente decrescente de dureza, de forma mais contínua, atingindo a dureza do substrato em torno de 40 a 70 μm . Ocorre também uma elevação da dureza do substrato (300 HV), devido ao aumento no teor de carbono do aço.

Na Figura 32, nota-se para o aço 4370 uma clara competição entre os átomos de carbono e nitrogênio, a dureza apresenta-se bastante elevada (700 HV) na camada de nitretos formada, e diminui de forma brusca a partir de cerca de 20 μm da superfície. Devido ao teor de carbono mais elevado, observa-se como no caso do aço 4350 uma elevação na dureza do substrato.

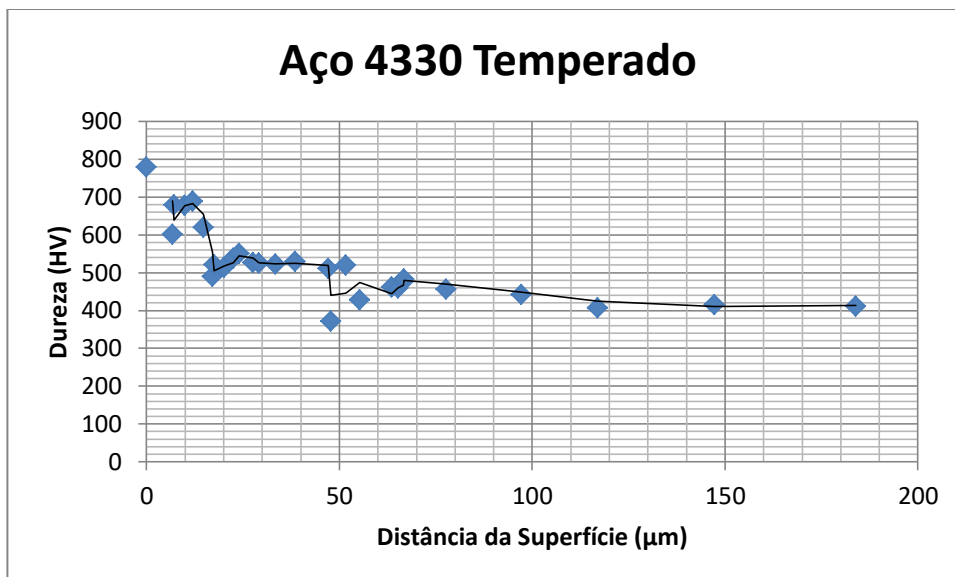
Para os aços temperados, também submetidos ao tratamento de superfície de nitretação a plasma, observa-se uma elevação na dureza do substrato. Este fato está relacionado com a formação da fase martensítica. Conforme observado nas Figuras 33, 34, 35 e 36.

Figura 33 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4320.



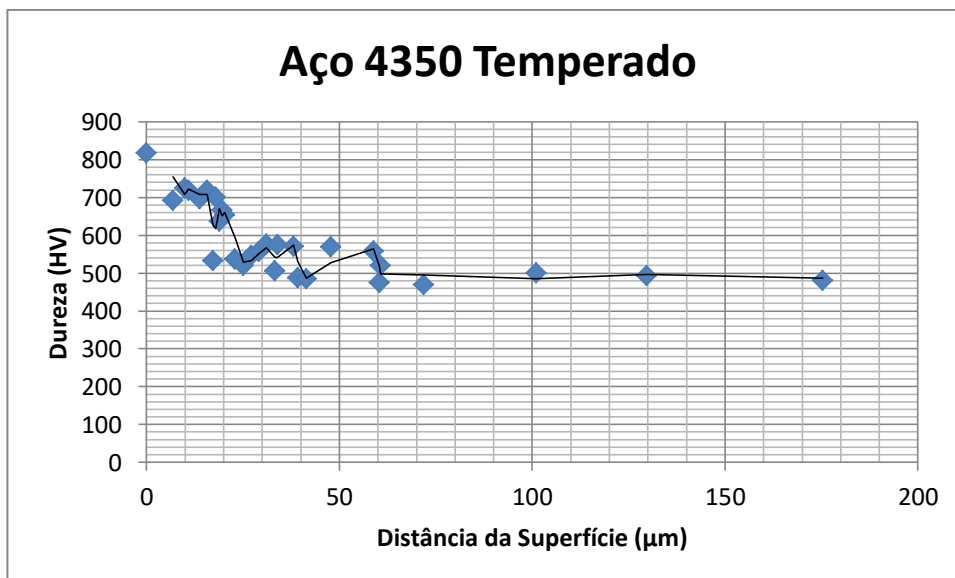
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 34 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4330.



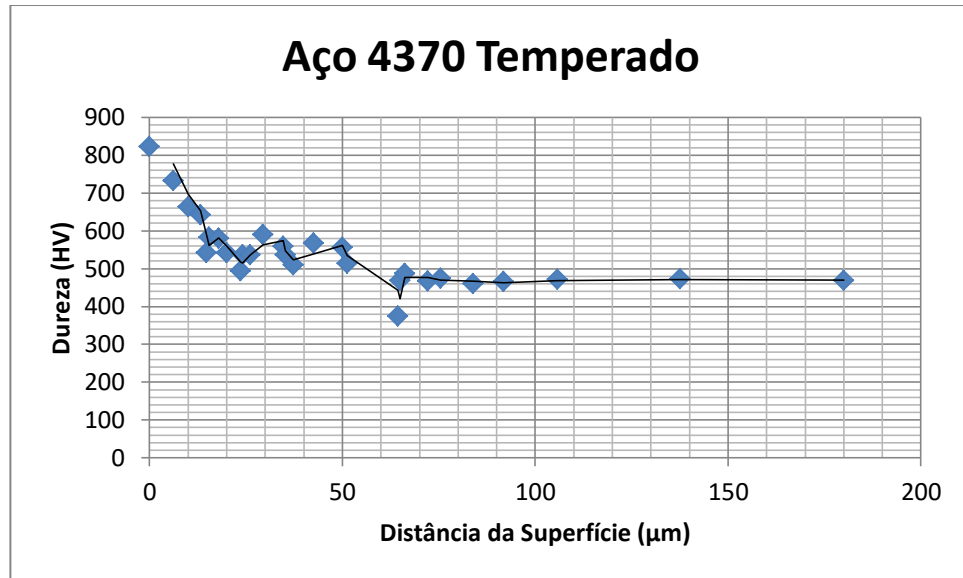
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 35 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4350.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 36 – Perfil de dureza a partir da superfície em direção ao substrato do aço 4370.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os aços 4320 e 4330 alcançaram um valor de dureza em torno de 400 HV para o substrato temperado. Devido ao maior teor de carbono dos aços 4350 e 4370, a dureza do substrato ficou em torno de 500 HV.

Outro fato interessante destes perfis é que os valores de dureza apresentaram maior homogeneidade, que para os aços não temperados, pois no caso dos aços apenas recozidos ocorre a formação de duas fases a ferrita, de menor dureza e da perlita, e a dureza por microindentação pode atingir preferencialmente uma ou outra fase, provocando alterações de dureza em regiões próximas.

Os valores de dureza medidos na camada de nitretos apresentaram elevados valores, em torno de 700 HV, para todos os aços estudados, indicando que o endurecimento desta região está relacionado com os nitretos ϵ ou γ formados.

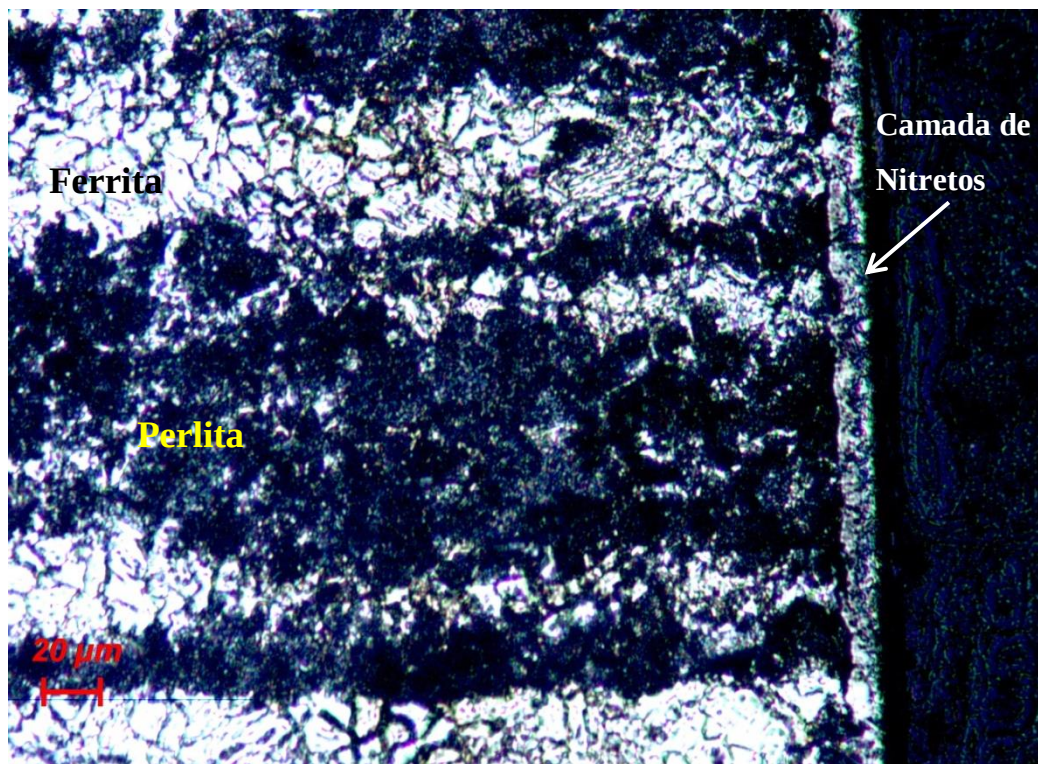
No caso do aço 4320, nota-se que há um patamar onde a dureza é um pouco mais elevado de dureza (cerca de 500 HV) até cerca de 80 μm da superfície, indicando novamente a zona de difusão do nitrogênio. O aço 4330 também apresenta este patamar, com dureza em torno de 500 HV, porém esta não ultrapassa cerca de 50 μm da superfície.

Para os aços 4350 e 4370 temperados e nitretados, a difusão do nitrogênio parece ter sido dificultada. No aço 4350, Figura 35, a partir de 20 μm o aço já encontra a dureza do substrato (500 HV), dureza típica da estrutura martensítica. Houve uma redução da zona de difusão para este aço e este fenômeno foi acentuado ainda mais para o aço 4370, há um

gradiente decrescente de dureza a partir de 10 μm e atinge a dureza do substrato em torno de 16 μm , conforme pode ser observado na Figura 36.

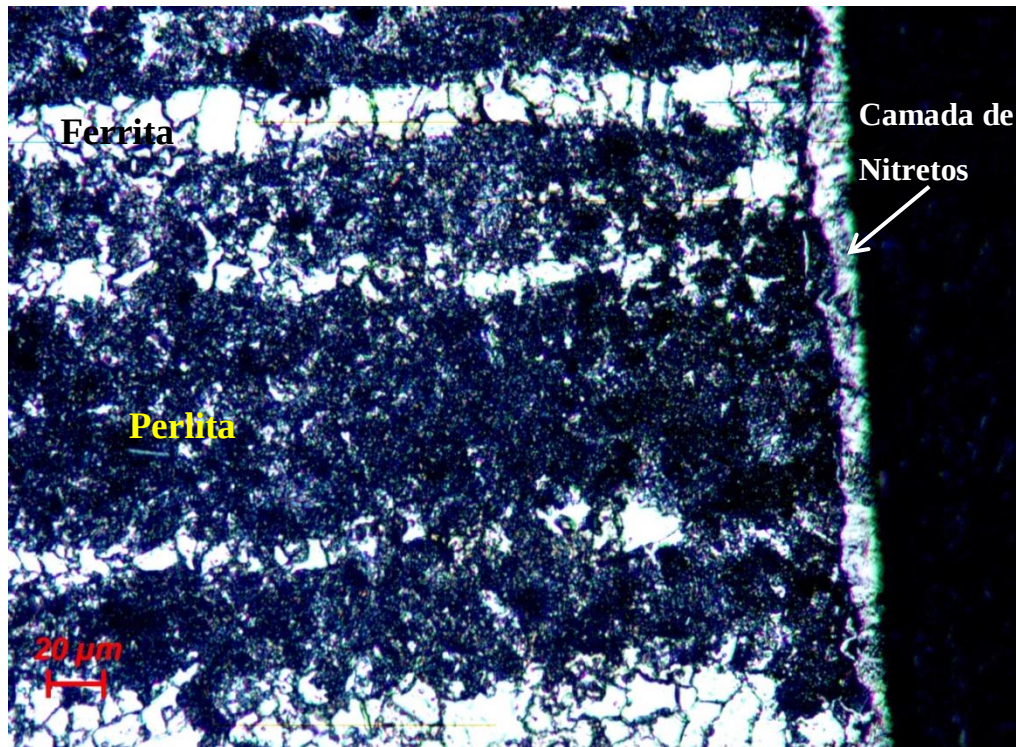
As micrografias a seguir apresentam as camadas de nitretos formatadas, foram obtidas por microscopia óptica, após ataque com Nital 2%. As condições das amostras foram as mesmas apresentadas anteriormente, para a condição L1, sem tratamento térmico prévio de têmpera: AISI 4320 (Figura 37), AISI 4330 (Figura 38), AISI 4350 (Figura 39) e AISI 4370 (Figura 40).

Figura 37 – microestrutura do aço 4320 sem tratamento de têmpera (recozido), identificando a camada de nitretos formada.



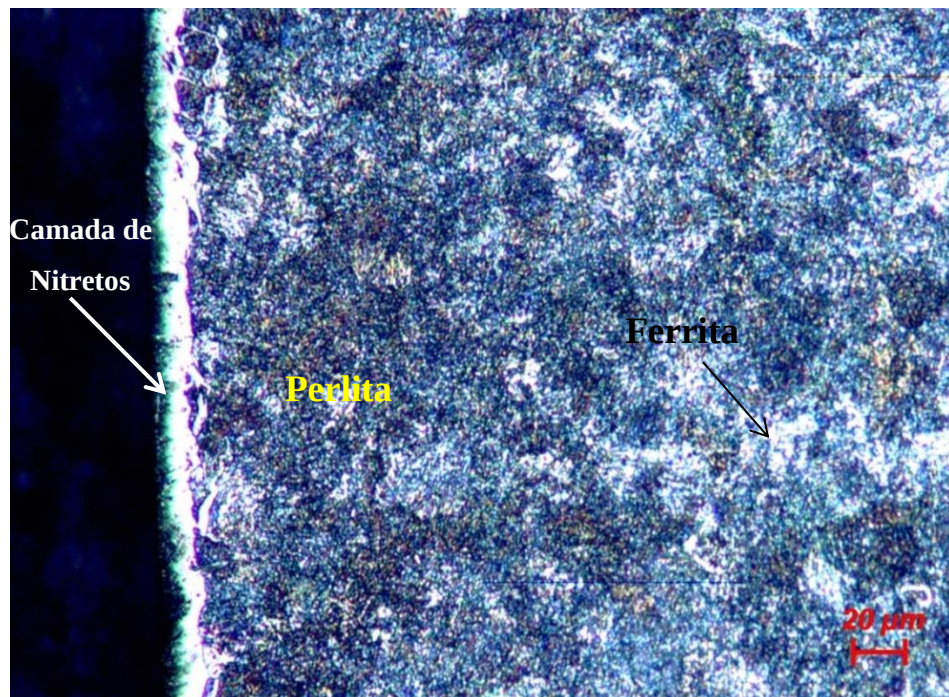
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 38 – Microestrutura do aço 4330 sem tratamento de têmpera (recozido), identificando a camada de nitretos formada.



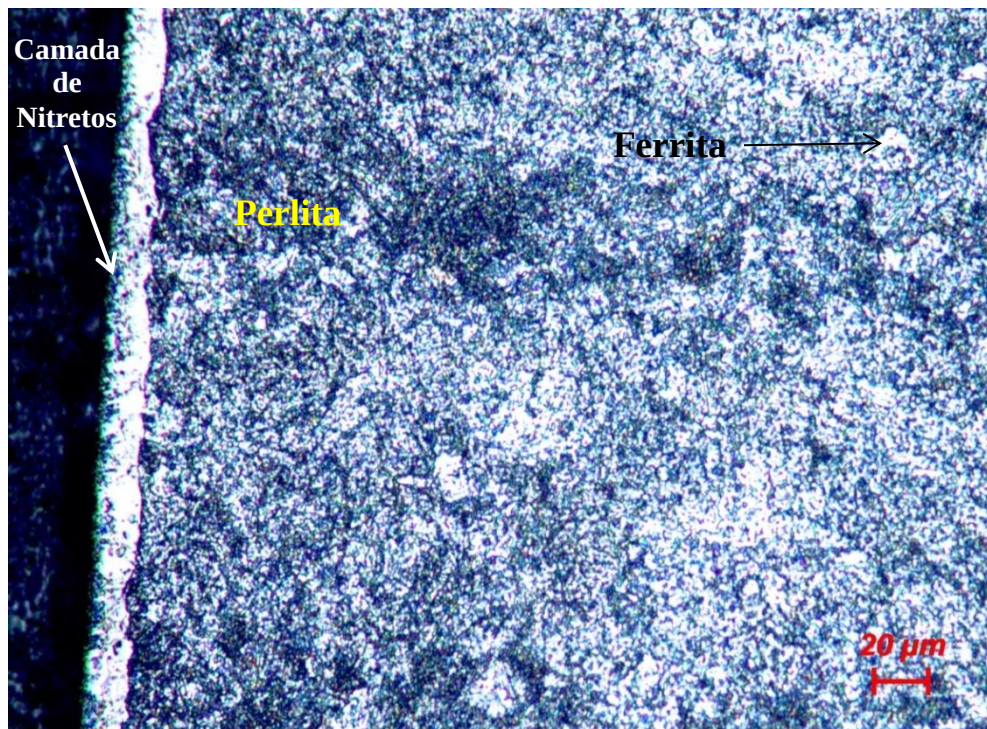
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 39 – Microestrutura do aço 4350 sem tratamento de têmpera (recozido), identificando a camada de nitretos formada.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 40 – Microestrutura do aço 4370 sem tratamento de têmpera (recozido), identificando a camada de nitretos formada.



Fonte: Produção do próprio autor.

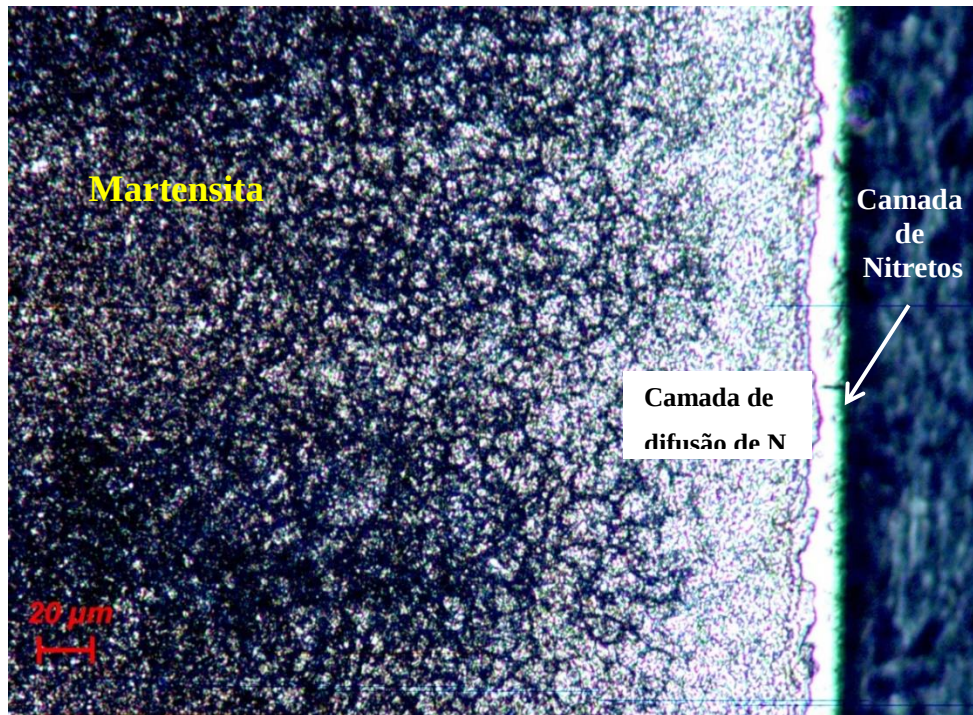
Observa-se na imagem da Figura 37 que a estrutura ferrítica-perlítica do aço 4320 encontra-se bandada, devido ao efeito de laminação da chapa e nota-se, do lado direito, a camada de nitretos formada. Observa-se que a camada tem uma espessura inferior a 20 μm .

A imagem da Figura 38, do aço 4330, identifica uma microestrutura parecida com a anterior, formada por ferrita e perlita, e também bandada, a camada de nitretos aparece do lado direito.

As imagens das Figuras 39 e 40, diferente das duas anteriores, não apresentam uma estrutura bandada, e sim uma distribuição mais homogênea de grãos de ferrita distribuídos numa matriz perlítica. A quantidade e a intensidade do constituinte perlítico aumenta no aço 4370 (Fig.40), devido ao teor de carbono estar muito próximo do ponto eutético. Nas duas imagens a camada de nitretos aparece identificada do lado esquerdo e tem uma espessura semelhante, um pouco inferior a 20 μm .

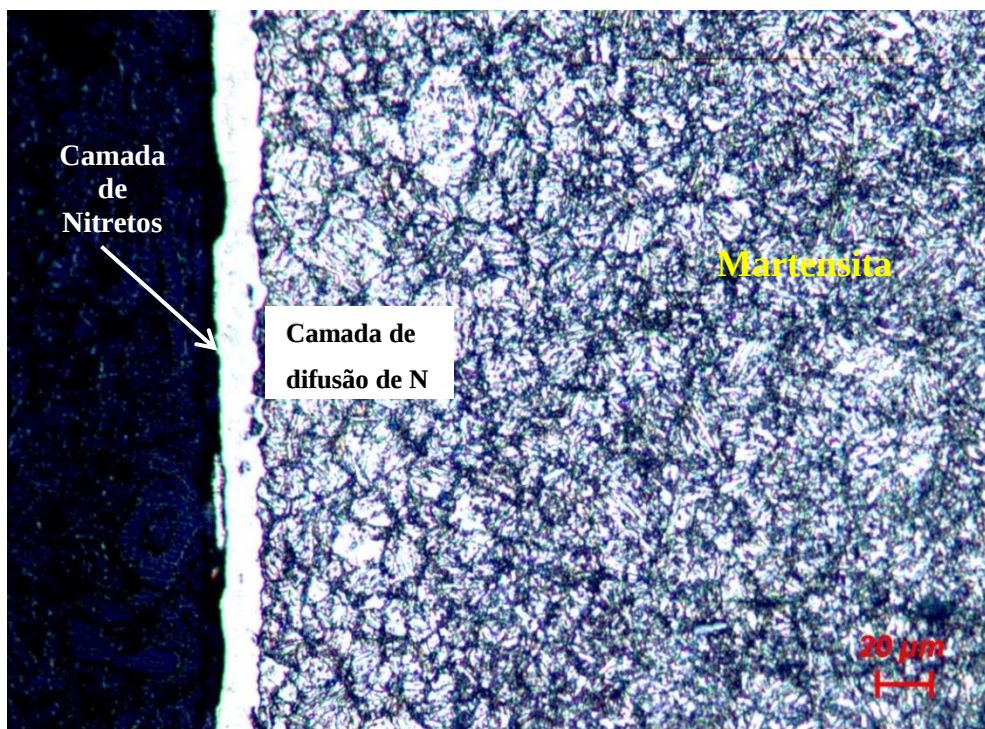
As micrografias dos aços previamente temperados e nitretados a plasma são mostradas nas imagens a seguir, são referentes aos aços AISI 4320 (Figura 41), AISI 4330 (Figura 42), AISI 4350 (Figura 43) e AISI 4370 (Figura 44).

Figura 41 – Microestrutura do aço 4320 temperado e nitretado, identificando a camada de nitretos formada.



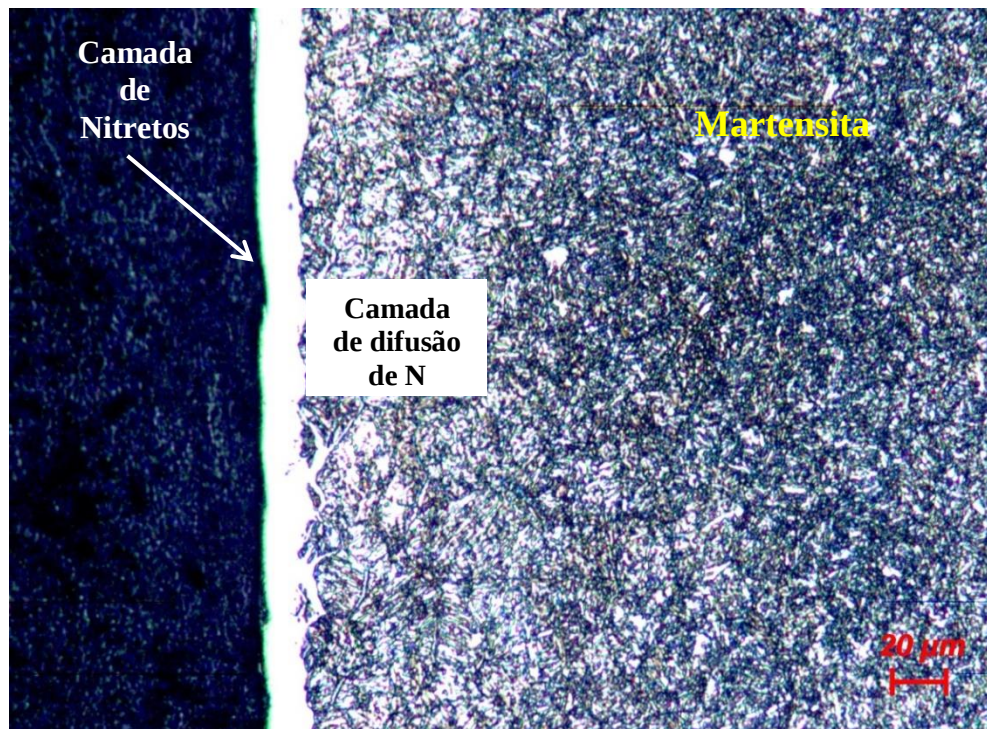
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 42 – Microestrutura do aço 4330 temperado e nitretado, identificando a camada de nitretos formada.



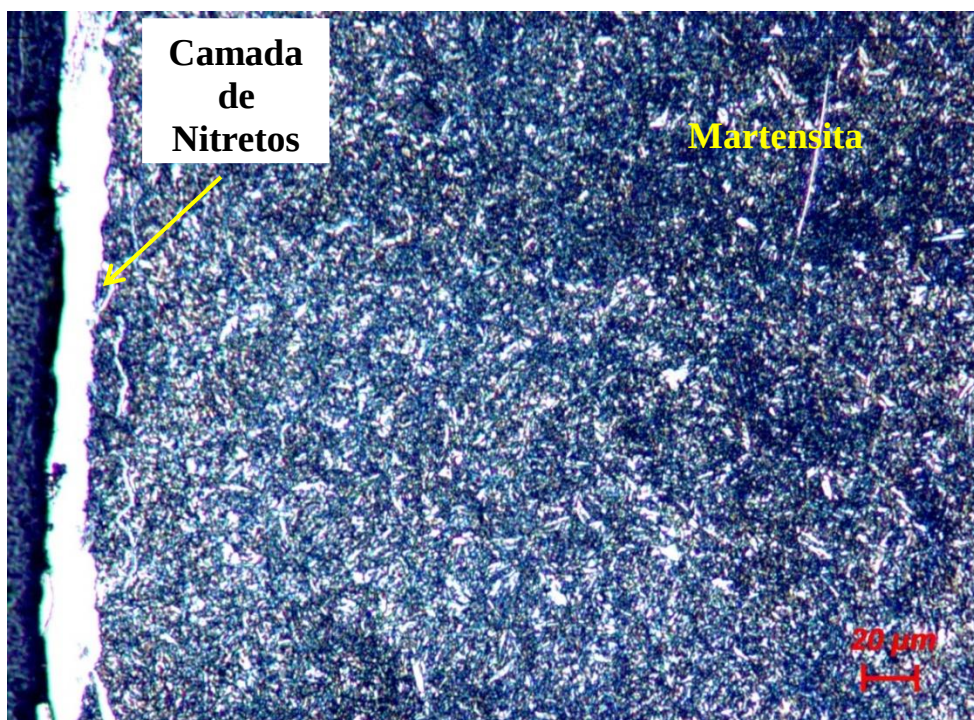
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 43 – Microestrutura do aço 4350 temperado e nitretado, identificando a camada de nitretos formada.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 44 – Microestrutura do aço 4370 temperado e nitretado, identificando a camada de nitretos formada.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 41 percebe-se uma microestrutura diferente das anteriores, devido ao tratamento de têmpera prévia a estrutura se torna predominantemente martensítica. Nesta imagem, nota-se a camada de nitretos formada e há uma coloração mais clara também na camada de difusão do nitrogênio. A espessura da camada nitretada se mantém numa espessura semelhante a formada no aço nitretado sem o prévio tratamento de têmpera.

Nas imagens das figuras 42 e 43, percebe-se a formação típica da estrutura martensítica e a formação da camada de nitretos, com elevada dureza do lado esquerdo das imagens. A camada de difusão atômica do nitrogênio é de difícil visualização e necessitaria de técnicas específicas capazes de quantificar o N presente nestas regiões.

De forma semelhante as imagens anteriores, a Figura 44 ilustra a formação da camada de nitretos de elevada dureza do lado esquerdo da micrografia. A imagem não permite uma diferenciação da camada de difusão atômica do nitrogênio, que, pelas análises de microdureza se mostra bastante reduzida para esta amostra.

Os valores do tamanho da camada também calculados através das microscopias, são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Tamanho da camada de nitretos formada na nitretação a plasma.

Legenda: L3 – amostras recozidas; L5 – amostras temperadas.

Camada de Nitreto			
Lote	Amostra	Média (µm)	Desvio Padrão (µm)
L3	4320	11,60	1,22
L3	4330	11,56	1,91
L3	4350	14,39	3,17
L3	4370	14,16	1,45
L5	4320	10,26	5,90
L5	4330	15,03	2,49
L5	4350	15,83	1,83
L5	4370	14,34	3,37

Fonte: Produção do próprio autor.

Analisando os resultados, observa-se que os valores coincidem com o perfil de microdureza realizado. A têmpera realizada anteriormente a nitretação a plasma não teve influência com relação ao tamanho da camada. Para as amostras com baixo teor de carbono a

camada formada foi menor, já as amostras de médio e alto teor de carbono apresentaram os mesmos tamanho de camada.

5 CONCLUSÕES

- A alteração no teor de carbono dos aços AISI 43XX influencia na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço, este fato foi averiguado, avaliando-se a dureza dos aços estudados;

- Foi observado que a elevação de dureza nos aços 43XX, na condição recebida (recozida), ocorre conforme se aumenta o teor de carbono, devido ao aumento do percentual do constituinte perlítico;

- A elevação de dureza nos aços 43XX, após o tratamento de têmpera ocorre devida a formação da fase martensítica e esta apresenta dureza mais elevada conforme se aumenta o teor de carbono de 0,20% para 0,70%. A aplicação do revenido, após a têmpera reduz a dureza do aço. Esta redução foi mais intensa para o aço com teor de carbono mais elevado, destacadamente para o aço 4370;

- O tratamento termoquímico de nitretação a plasma produziu uma rugosidade superior a encontrada no material sem este tratamento e elevou a dureza da superfície para valores em torno de 800 HV, dureza superior a encontrada no substrato;

- O teor de carbono não influenciou de forma significativa a nitretação a plasma, a espessura das camadas de nitretos formadas (camada branca) e a dureza das camadas para os aços da família 43XX estudados foram. Observou-se uma redução na profundidade da zona de difusão de nitrogênio para os aços com teores de carbono mais elevado, AISI 4350 e mais notadamente para o aço 4370;

- A autenita retida aumentou juntamente com o teor de carbono. Mas só foi possível calcular a quantidade pela microscopia óptica, através do programa ImageJ, porém ainda com imprecisão. A difração de raios X não conseguiu detectar os picos do ferro gama devido a baixa concentração desta fase (próximo ou abaixo de 5%) e por estarem bem distribuídas na amostra em pequenos grãos.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos de corrosão para avaliar a proteção efetiva das camadas formadas;
- Realizar análises mais aprofundadas de MEV; e MET para analisar detalhes microestruturais e a superfície de fratura dos corpos de prova;
- Realizar análises metalográficas das camadas formadas para melhor compreender as formações e propriedades desta região.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. J. ; BRANDÃO, S. A. A.; DIAN, G.H.; HASHIMOTO, T. M.; PEREIRA, M. S. Determination of fraction of retained austenite in a 300M steel by heat tinting technique. **SAE Technical Papers**, v. 1, p. 1-08, 2007.
- ABDALLA, A. J.; HASHIMOTO, T. M.; MOURA NETO, C.; MONTEIRO, W. A.; Optimization of mechanical properties of a low carbon steels by formation of multiphase microstructure. In: CONGRESSO DA SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS BRASIL, 2001, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: Technical Paper, 2001.
- ABDALLA, A. J.; HASHIMOTO, T. M.; PEREIRA, M. S.; ANAZAWA, R. M.; Formação da fase bainítica em aços de baixo carbono. **Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo**, Bauru-SP, v.25, n.3, p. 175-181, 2006.
- AÇOVISA. **Aços especiais para construção mecânica**: catálogo. Guarulhos, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Steel: products. In: _____. **Properties and selection: Irons and steels**. Metals Handbook. 9th Edition. Metals Park, Ohio: ASM, 1990.
- ANAZAWA, R. M. ; ABDALLA, A. J. ; HASHIMOTO, T. M. ; PEREIRA, M. S. ; SUZUKI P.A. Determinação da austenita retida em um aço multifásico por microscopia óptica e difração de raio x. **Revista brasileira de aplicações de vácuo**, v. 24, p. 61-65, 2010.
- ANDREWS, K. W. Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. **Journal of the iron and steel institute**, London, p. 721-727, jul. 1965.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Heat Treating**. Ohio: ASM, 1991. v. 4.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metalografia e microestrutura**. Ohio: ASM, 1992. v. 9.
- ASSIS, C. et al. **Ataque químico para revelação da microestrutura de aços ferríticos**: resumo. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2009.
- AZEVEDO, A. D.; MOTHÉ, C. G. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.
- BHADESHIA, H. K. D. H. **Bainite in Steels**. 2. ed. London: IOM Communications Ltd. 2001.
- BHATTACHARYYA, T.; SINGH, S. B.; DAS, S.; HALDAR, A.; BHATTACHARJEE, D. Development and characterization of C-Mn-Al-Si-Nb TRIP aided steel. **Materials Science and Engineering A**, Jamshedpur, v.5, n. 28, p.2394-2400, 2011.
- CABALLERO, F.G.; SANTOFIMIA, M.J.; CHAO, J. Theoretical design and advanced microstructure in super high strength steels. **Materials & Design**, v.30, p.2077-2083, 2009.
- CABALLERO, F.G.; YEN H.W.; MILLER, M.K.; YANG, J.R.; CORNIDE, J.; GARCÍA-

MATEO, C. Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the examination of plastic accommodation in nanocrystalline bainitic steels. **Acta Materialia**, Madrid, v.59, n., p.6117-6123, 2011.

CALLISTER, W. D. J. Tratamentos térmicos convencionais. In:_____. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. 8. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2012.

CARDOSO, A. S. M. **Estudo do Processo de Soldagem a Laser em aços Aeronáuticos, da Utilização de Tratamentos Térmicos de Superfícies a Plasma e das Correlações com a Vida em Fadiga**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologias Espaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2014.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: Associação brasileira de metalurgia e materiais, 2005.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. Brasil: Edgard Blucher, 2008.

ERİŞİR, E. et al. Microstructural characterization of medium carbon dual phase steels after intermediate quenching. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGY AND MATERIALS, CONFERENCE PROCEEDINGS, 22., 2013. **Proceedings...** Brno, República Tcheca, 2013.

WIKIPEDIA. **History of ferrous metallurgy**. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Iron_industry>. Acesso em: 20 jun. 2017.

JACQUES, P. J.; FURNÉMONT, Q.; LANI, F.; PARDOEN, T.; DELANNAY, F. Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I. characterization and mechanical testing. **Acta Materialia**, Belgium, v.55, n., p.3681-3693, 2007.

LEANDRO, C. A. S. Constante de equilíbrio. In:_____. **Termodinâmica aplicada à metalurgia**. São Paulo: Erica, 2013.

LIMA, E. S. et al. **Caracterização microestrutural dos aços 43xx revelado pelo ataque químico nital 2%**. Artigo técnico. XXI ENIC Unitau.Taubaté, 2016.

LIMA, E.S. **Influência do teor de carbono na formação da austenita retida no aço 43XX**. 2017. 57f. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação no Curso Superior de Tecnologia em Processos Metalúrgicos) – Faculdade de Tecnologia, Pindamonhangaba, 2017.

MARTINS, M. **Temperabilidade jominy e influência do revenido sobre a dureza: um estudo em aços estruturais nacionais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

METALURGICA. **O que é aço carbono?** Informativo. Portal metalúrgica construção civil. Disponível em: <<http://wwwo.metalica.com.br/o-que-e-aco-carbono>>. Acesso em: 14 ago. 2017.

MILLER, D. Smelter and smith: iron age metal fabrication tecnilogy in Southern Africa. **Journal Archaeological Science**, v. 29, p. 1083-1131. 2002.

NOGUEIRA, R. C. et al. Análise microestrutural de um aço AISI 4350 submetido a tratamentos térmicos para a formação de bainita. **Revista Brasileira de aplicação de vácuo**, Campinas, p. 44-48, 2015.

NOGUEIRA, R. C. **Caracterização mecânica e análise microestrutural com a utilização da técnica de tríplice ataque do aço multifásico AISI 4350**. 2013. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.

OLIVEIRA, A. R. et al. Influência da temperatura no revenimento do aço sae 4340. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 13., ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 9., 2011, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2011.

RADAJ, Dieter. **Heat effects of welding**. New York: Springer-Verlag, 1992.

RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformação de fase**. São Paulo: Artliber editora Ltda, 2007.

RONG, T.; LIN, L.; COOMAN, B. C.; XI, W.; PENG, S. Effect of temperature and strain rate on dynamic properties of low silicon TRIP steel. **Journal of Iron and Steel Research, International**, Shanghai, v.13, n.3, p.51-56, maio 2006.

SANTOS, E. L. et al. Caracterização microestrutural do aço 43xx temperado e revenido com ataque químico nital 2%. In: SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA, Pindamonhangaba, 2016. **Anais...** Pindamonhangaba, 2016.

SHACKELFORD, James F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2010.

SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

SOUZA, G. A. **Caracterização microestrutural de um aço médio carbono e baixa liga (com estrutura bainítica / martensítica) via microscopia óptica**. 2008. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2008.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência e tecnologia dos materiais**. 4. ed. Rio de Janeiro: Elsevier editora Ltda, 2003.

VILLARES METALS. **Aço ferramenta para aplicação mecânica**. Disponível em:<<http://www.villaresmetals.com.br/pt/Produtos/AcosFerramenta/Aplicacoes/Aplicacao-mecanica/V4340T>>. Acesso em 25 jul. 2018.

VOORT, Vander. **Color metallography**. Lake Bluff : Buehler Ltd, 2004.

VOORT, Vander. **Microstructure of carbon – and low – alloy steels**. Lake Bluff : Buehler Ltd., 2009.