



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS  
MECÂNICAS

IVONETE FLORIANO OSTROVSKI

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇOS *MARAGING* C300 OBTIDOS POR  
FUSÃO SELETIVA A LASER**

JOINVILLE

2020

Ivonete Floriano Ostrovski

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇOS *MARAGING* C300 OBTIDOS POR  
FUSÃO SELETIVA A LASER**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia em Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Diego Alexandre Duarte, Dr.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Viviane L. S. Parucker, Dr<sup>a</sup>.

Joinville

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ostrovski, Ivonete floriano

Nitretação a plasma de aços maraging c300 obtidos por fusão seletiva a laser / Ivonete floriano Ostrovski ; orientador, Diego alexandre Duarte, coorientador, Viviane lilian soethe Parucker, 2020.

81 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Nitretação a plasma. 3. Fusão seletiva a laser. 4. Aço maraging. 5. Desgaste. I. Duarte, Diego alexandre. II. Parucker, Viviane lilian soethe. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Ivonete Floriano Ostrovski

**Nitretação a plasma de aços *maraging* C300 obtidos por fusão seletiva a laser**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Rafael Gallina Delatorre, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alexandre Mikowski, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rafael de Camargo Catapan, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia em Ciências Mecânicas.

---

Prof. Rafael de Camargo Catapan, Dr.  
Coordenador do Programa

---

Prof. Diego Alexandre Duarte, Dr.  
Orientador

---

Prof<sup>ª</sup>. Viviane Lilian Soethe Parucker, Dr<sup>ª</sup>.  
Coorientadora

Joinville, 2020

Dedico este trabalho a Deus por ser essencial em minha vida, Autor de meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia. Aos meus pais, Abdon e Neli, que iluminaram o caminho da minha vida, e a minha família, Sálvio e Gabriel, a quem espero poder fazer o mesmo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que proporcionou na minha vida, pela oportunidade conquistada, por me guiar por esse caminho, dando-me sabedoria.

À minha família, principalmente ao meu marido Sálvio e ao meu filho Gabriel, por me apoiarem, incentivarem nesse caminho a ser trilhado e pela compreensão nos momentos de ausência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte e à minha coorientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Viviane Lilian Soethe, pelo tempo de dedicação à minha aprendizagem por compartilharem suas experiências comigo, pela compreensão, preocupação e incentivo.

Ao Laboratório de Plasma, Filmes e Superfícies (LPFS) do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC/CCT), pela parceria no uso da estrutura necessária para a conclusão deste trabalho.

Aos professores Dr. Júlio Cesar Milan e Dr. Fernando Lafratta da UDESC/CCT por disponibilizar o tribômetro, o confocal e também o reator de plasma para a realização dos meus experimentos.

Aos meus amigos Alexsandro Rabelo, Fabio Fernando Karnopp por terem me acompanhado e auxiliado de alguma maneira nessa caminhada por terem me incentivado e sido complacentes nas adversidades e pelos momentos compartilhados: GRATIDÃO.

Aos professores do mestrado pela contribuição à minha formação acadêmica.

À equipe do LATECME, principalmente ao Alexsandro Rabelo pela acolhida e pelos auxílios prestados por me ajudar na realização das análises e discussão dos resultados, e ao Gabriel Rosa, que me auxiliou na preparação das amostras e no ensaio de dureza.

Aos Amigos: Alceri Antônio Schlotefeldt, Denise de Souza Huch, Luis Gonzaga Trabasso, Luis Maresana, Sabrina Bodziak, Tarcisio Boegerhausen: GRATIDÃO.

Aos equipamentos e a matéria-prima utilizada neste estudo, ao apoio do Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura e de Processamento a Laser. Ao Laboratório de Tecnologia e Caracterização Mecânica (LATECME) pela disponibilidade de utilização da infraestrutura.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

Os obstáculos são aquelas coisas terríveis que você vê quando desvia os olhos do seu objetivo (Henry Ford).

## RESUMO

A crescente necessidade por peças mais resistentes ao desgaste e à corrosão tem instigado o interesse da engenharia de superfície a desenvolver processos mais eficazes no que diz respeito a melhoria nas propriedades tribológicas e triboquímicas dos materiais. No processo de injeção de peças plásticas a refrigeração é a etapa mais importante para a qualidade e para determinação do tempo total de ciclo pois consome entre 70 a 80%, os canais de refrigeração confeccionados copiando a geometria da peça “canais conformados” fabricados pelo processo de fusão seletiva a laser (FSL) proporcionam uma extração de calor homogênea do molde diminuindo o tempo de ciclo permitindo reduzir o custo da peça e obtendo a peça com maior qualidade. O desgaste é o mecanismo principal de falha nos moldes de injeção a nitretação iônica ou nitretação a plasma é um processo de tratamento termo-físico-químico que consiste em um endurecimento superficial, provocado pela difusão intersticial de nitrogênio atômico na superfície de ligas ferrosas e não ferrosas aumentando a resistência na superfície do molde. O estudo e o controle da formação da camada nitretada apresenta considerável interesse industrial devido às melhorias alcançadas nas resistências ao desgaste, corrosão e à fadiga dos metais e suas ligas. Neste sentido, no presente trabalho é apresentado o estudo da influência do tratamento de nitretação a plasma em molde/matriz de injeção de polímeros. Este tipo de tratamento confere a estes materiais propriedades de superfície diferentes daquelas apresentadas pelo material de base, com melhoras em termos de resistência ao desgaste e fadiga, bem como redução de processos de corrosão. O processo de fabricação das amostras foi realizado por fusão seletiva a laser (FSL). O material escolhido como objeto do presente estudo é o aço *maraging* C300, de ultra-alta resistência utilizado em alguns segmentos como, por exemplo, na fabricação de moldes de injeção, na indústria aeroespacial, naval, médica, odontológica e no setor energético. Este estudo caracterizou as camadas nitretadas geradas no processo a plasma em três diferentes tempos na mesma temperatura, aplicando as técnicas analíticas de Microdureza Vickers, Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG), Difração de Raio-X (DRX), Rugosidade e o ensaio tribológico de resistência ao Desgaste Pino sobre Disco através do volume de desgaste e do coeficiente de atrito. Através da técnica de DRX foram encontradas duas fases na camada nitretada, a (fase  $\alpha$ -Fe) da martensita e a fase ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) dos nitretos. Os resultados da microscopia óptica mostraram a formação de uma camada nitretada contínua e uniforme com profundidade de 37 microns. O tratamento de nitretação a plasma proporcionou um aumento na microdureza Vickers de 227% e também um aumento na resistência ao desgaste de todas as condições estudadas, no entanto a condição com maior resistência se apresentou 88% maior que a condição não nitretada.

Esse presente estudo foi realizado em parceria com o Instituto SENAI Inovação em Sistemas de Manufatura e de Processamento a Laser, Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Joinville (UFSC) e a Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

**Palavras-chave:** *Maraging* C300. Nitretação a plasma. Desgaste. Fusão seletiva a laser.



## ABSTRACT

The growing need for more wear and corrosion resistant parts has instigated the interest of surface engineering to develop more effective processes for improving the tribological and tribo-chemical properties of materials. In the injection process of plastic parts, cooling is the most important step for quality and for determining the total cycle time because it consumes between 70 to 80%, the cooling channels made by copying the geometry of the part "formed channels" manufactured by the selective laser fusion process (FSL) provide a homogeneous heat extraction from the mold, reducing the cycle time allowing to reduce the cost of the part and obtaining the highest quality part. Wear is the main failure mechanism in injection moulds. Ionic nitriding or plasma nitriding is a thermophysical-chemical treatment process that consists of a surface hardening, caused by the interstitial diffusion of atomic nitrogen on the surface of ferrous and non-ferrous alloys increasing the resistance on the mould surface. The study and control of the formation of the nitrided layer presents considerable industrial interest due to the improvements achieved in the resistance to wear, corrosion and fatigue of metals and their alloys. In this sense, the study of the influence of plasma nitriding treatment on polymer injection moulds and dies is presented in this work. This type of treatment gives these materials surface properties different from those presented by the base material, with improvements in terms of wear and fatigue resistance, as well as reduction of corrosion processes. The sample manufacturing process was performed by selective laser fusion (FSL). The material chosen as the object of this study is maraging steel C300, of ultra-high strength used in some segments such as, for example, in the manufacture of injection moulds, in the aerospace, naval, medical, dental and energy industries. This study characterized the nitrided layers generated in the plasma process in three different times at the same temperature, applying the analytical techniques of Vickers Microhardness, Optical Microscopy (MO), Scanning Electronic Microscopy (FEG), X-Ray Diffraction (DRX), Roughness and the tribological test of resistance to Wear Pin on Disc through the volume of wear and coefficient of friction. Through the DRX technique two phases were found in the nitrided layer, the (phase  $\alpha$ -Fe) of the martensite and the ( $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N) phase of the nitrides. The results of optical microscopy showed the formation of a continuous and uniform nitrided layer with a depth of 37 microns. The plasma nitriding treatment provided an increase in Vickers microhardness of 227% and also an increase in wear resistance of all the conditions studied, however the condition with higher resistance was 88% higher than the non nitrided condition.

This study was conducted in partnership with the SENAI Institute of Innovation in Manufacturing and Laser Processing Systems, Federal University of Santa Catarina - Campus Joinville (UFSC) and the State University of Santa Catarina (UDESC).

**Keywords:** Maraging C300. Plasma nitriding. Wear. Selective laser fusion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Emissão (a) espontânea e (b) estimulada de fótons.....	19
Figura 2 – Esquema de um laser de fibra óptica utilizando diodos emissores individuais. ....	20
Figura 3 – (a) Comparativo de complexidade de produto <i>versus</i> valor entre os processos de fabricação de manufatura aditiva e convencional e (b) comparativo de lote de produção <i>versus</i> valor entre os processos de fabricação de manufatura aditiva e convencional .....	21
Figura 4 – Mecanismo para formação de camadas por FSL .....	22
Figura 5 – (a) Ilustração da formação de uma camada por FSL e (b) parâmetros relacionados com a obtenção da camada .....	23
Figura 6 – Exemplo de peças produzidas com canais de resfriamento conformados .....	24
Figura 7 – Exemplos de objetos fabricados por FSL: (a) suportes, (b) escultura, (c) prótese dentária, (d) componentes aeroespaciais, (e) prótese craniana e (f-g) insertos com canais para refrigeração de moldes.....	25
Figura 8 – Efeito do cobalto e do molibdênio nos aços <i>maraging</i> .....	29
Figura 9 – Relação entre força e tenacidade dos aços <i>maraging</i> com 18% de Ni comparado aos aços carbono convencionais de alta resistência.....	30
Figura 10 – Diagrama de fases para o sistema Fe-Ni (a) metaestável e (b) de equilíbrio.....	31
Figura 11 – Diagrama TTP (temperatura- tempo- precipitação) de um aço <i>maraging</i> C350, para prever a precipitação durante o envelhecimento .....	35
Figura 12 – Evolução da dureza com envelhecimento em 440, 480, 510 e 600 °C .....	35
Figura 13 – Modelo esquemático do reator utilizado para nitretação a plasma .....	38
Figura 14 – Interações na superfície do sólido exposta à descargas luminosas mostrando os principais mecanismos que ocorre durante o processo de nitretação a plasma.....	39
Figura 15 – Fluxograma com as etapas do estudo.....	43
Figura 16 – Distribuição do tamanho das partículas do pó de aço <i>maraging</i> C300.....	44
Figura 17 – Sentido de corte das amostras para análise de densidade .....	46
Figura 18 – (a) Câmara utilizada para nitretação e (b) amostra em nitretação.....	47
Figura 19 – Esquema ilustrativo de um equipamento utilizado para o teste de desgaste.....	48
Figura 20 – (a) Equipamento utilizado no ensaio e (b) pista de desgaste impressa na amostra após realização do ensaio .....	49
Figura 21 – (a) Ilustração evidenciando o método de corte da amostra para análise de microdureza e (b) imagem de uma amostra embutida em baquelite para a realização do ensaio .....	51
Figura 22 – Imagens das pistas desgastada da amostra não nitretada e nitretada por 1,2 e 5 horas obtidas no microscópio confocal. A imagem evidencia a perspectiva da topografia da pista .	54
Figura 23 – Comparativo entre a largura da pista desgastada com o tempo de nitretação da amostra não nitretada com as nitretadas por 1,2, e 5 horas .....	55
Figura 24 – Imagem da pista desgastada para a amostra não nitretada e obtida por FEG com aumento de (a) 170 e (b) 1000 vezes .....	56
Figura 25 – Imagem da pista desgastada da amostra por 1 hora e obtida por FEG com aumento de (a) 170 e (b) 1000 vezes.....	57

Figura 26 – Imagem da pista desgastada para a amostra nitretada por 2 horas e obtida por FEG com aumento de (a) 170, (b) 1000, .....	58
Figura 27 – Imagem da pista desgastada para a amostra nitretada por 5 horas e obtida por FEG com aumento de (a) 170 e (b) 1000 vezes.....	59
Figura 28 – Perfil de microdureza da amostra nitretada por 1 hora indicando a profundidade da camada nitretada .....	61
Figura 29 – Perfil de microdureza da amostra nitretada por 2 horas indicando a profundidade da camada nitretada .....	62
Figura 30 – Perfil de microdureza da amostra nitretada por 5 horas indicando a profundidade da camada nitretada .....	63
Figura 31 – Valores médios dos perfis de dureza para as amostras não tratados e tratados em 1, 2 e 5 horas.....	63
Figura 32 – Imagens do microscópio óptico com aumento de 50 vezes indicando os poros presentes nos cortes das seções (a) X e (Y) na amostra não nitretada.....	65
Figura 33 – Imagens de microscopia óptica para as amostras nitretados em (a-b) 1, (c-d) 2 e (e-f) 5 horas. As imagens (a), (c) e (e) foram obtidas com 100 vezes de aumento enquanto as imagens (b), (d) e (f) com aumento 500 vezes, após ataque químico de cloreto férrico.....	66
Figura 34 – Imagens por microscopia eletrônica por emissão de campo para a amostra nitretado por 1, 2 e 5 horas com (a-b-c) 1.500, (d-e-f) 50.000 e (g-h-i) 50.000 vezes de aumento. As imagens das figuras (a-b-c) e (d-e-f) referem-se à seção transversal da amostra na região da camada nitretada, enquanto as imagens das figuras (g-h-i) refere-se ao núcleo. Antes das medidas, as amostras sofreram ataque químico de cloreto férrico .....	68
Figura 35 – Difração de raios-X das amostras nitretados e não nitretados .....	70
Figura 36 – Difratoograma de raios-X das amostras nitretados e não nitretados com a indexação dos picos com os planos cristalográficos.....	71
Figura 37 – Difratoograma de raios-X do experimento realizado por Yan. M.F <i>et al</i> (2012) comparando a nitretação a plasma a 360°C para tempos de 2, 8, 16 e 24 horas em aço <i>maraging</i> forjado.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas em função da classe dos aços <i>maraging</i> solubilizados ...	28
Tabela 2 – Propriedades mecânicas em função da classe dos aços <i>maraging</i> tratado termicamente por envelhecimento .....	28
Tabela 3 – Composição química e resistência mecânica dos aços <i>maraging</i> comerciais .....	29
Tabela 4 – Composição química do material das amostras obtidas por FSL (% em peso). O resultado obtido está de acordo com a especificação do aço <i>maraging</i> C300. *Fe: Balanço ..	44
Tabela 5 – Parâmetros do processo utilizado para obtenção das amostras por FSL .....	45
Tabela 6 – Parâmetros utilizados no tratamento das amostras .....	46
Tabela 7 – Parâmetros do ensaio pino disco.....	49
Tabela 8 – Volume removido para as amostras não nitretadas e nitretadas em 1, 2 e 5 horas.	53
Tabela 9 – Coeficiente de atrito para as amostras não nitretadas e nitretadas em 1, 2 e 5 horas .....	53
Tabela 10 – Rugosidade $R_a$ das amostras não nitretadas e nitretadas em 1, 2 e 5 horas. ....	60
Tabela 11 – Profundidade das camadas nitretadas por diferentes tempos comparando os métodos de análise.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- BSE – Elétrons retrodifundidos (*Backscattered electrons*)
- CAD – *Computer aided design* (Projeto/desenho assistido por computador)
- CC – *Conformal cooling* (Refrigeração do formato)
- CCC – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
- CFC – Estrutura cristalina cúbica de face centrada
- DIN – *Deutsches Institut für Normung* (Instituto Alemão para Normalização)
- DRX – Difração de raios-X
- EDS – *Energy dispersive X-ray spectroscopy* (Espectroscopia de energia dispersiva)
- FEG – *Field emission gun* (Microscopia eletrônica de varredura com emissão por efeito de campo)
- FSL – Fusão seletiva a laser
- GP – Zonas de Guinier-Preston
- HRC – Dureza na escala Rockwell C
- HV – Dureza na escala Vickers
- LRT – Limite de resistência à tração
- Nb:YAG – *Neodymium-doped yttrium aluminium garnet* (Fita de alumínio de ítrio dopado com neodímio)
- NHT – *Nitrierharttiefe* (Profundidade da camada nitretada)
- SLM – *Selective laser melting* (Fusão Seletiva a Laser)
- SSL – Sinterização seletiva a laser
- SLS – *Selective laser sintering* (Sinterização seletiva a laser)
- TTT – Diagrama tempo-temperatura-transformação de fase
- TTP – Diagrama temperatura-tempo-precipitação
- Yb:YAG – *Ytterbium-doped yttrium aluminium garnet* (Fita de alumínio de ítrio dopado com ítrio)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.2 OBJETIVO GERAL.....	17
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 FUSÃO SELETIVA A LASER .....	18
<b>2.1.1 Características do processo de fusão seletiva a laser (FSL)</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1.2 Aplicações das peças fabricadas pelo processo FSL</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1.3 Fabricação das matrizes e ferramentais por FSL.</b> ....	<b>25</b>
2.2 AÇOS <i>MARAGING</i> .....	26
2.3 TRATAMENTO TÉRMICO DOS AÇOS <i>MARAGING</i> .....	32
<b>2.3.1 Solubilização</b> .....	<b>32</b>
<b>2.3.2 Envelhecimento</b> .....	<b>33</b>
2.4 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO A PLASMA .....	36
<b>2.4.1 Princípios</b> .....	<b>37</b>
<b>2.4.2 Formação dos precipitados</b> .....	<b>39</b>
<b>2.4.3 Zona de difusão</b> .....	<b>41</b>
<b>2.4.4 Desgaste</b> .....	<b>42</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
3.1 FLUXOGRAMA DO PROCESSO .....	43
3.2 MATÉRIA-PRIMA E SUA CARATERIZAÇÃO.....	44
3.3 FABRICAÇÃO DOS AMOSTRAS POR FUSÃO SELETIVA A LASER.....	45
3.4 PREPARAÇÃO DaS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE DENSIDADE .....	45
3.5 NITRETAÇÃO A PLASMA .....	46
3.6 RUGOSIDADE .....	47

3.7 ENSAIO DE DESGASTE POR DESLIZAMENTO SOBRE DISCO .....	48
3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	50
3.9 ENSAIO DE MICRODUREZA.....	50
3.10 METALOGRAFIA.....	51
3.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FESEM).....	52
3.12 MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS) .....	52
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
4.1 DESGASTE E COEFICIENTE DE ATRITO.....	53
4.2 RUGOSIDADE .....	60
4.3 MICRODUREZA.....	60
4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	65
<b>4.4.1 Avaliação de porosidades por microscopia óptica.....</b>	<b>65</b>
<b>4.4.2 Microscopia óptica e eletrônica de varredura com emissão de campo.....</b>	<b>66</b>
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	70
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS.....</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a maioria dos moldes de injeção são refrigerados com sistemas tradicionais e fabricados por furação e uso de insertos usinados. Essas técnicas de manufatura, no entanto, apresentam dificuldades para resfriar homoganeamente produtos com formatos complexos. Com o desenvolvimento de novos processos de manufatura aditiva metálica, vem se tornando possível fabricar canais de refrigeração que seguem o formato da superfície do produto, que permitem melhorar significativamente a produtividade do processo e a qualidade do produto (MARQUES *et al.*, 2015).

Nesse contexto, os aços *maraging* estão sendo muito utilizados na fabricação de insertos para moldes de injeção e matrizes, tanto por processos tradicionais quanto por fusão seletiva a laser; e para adquirir a resistência mecânica desejada, é necessária a realização de, por exemplo, tratamento térmico de precipitação em temperaturas muito menores do que as exigidas em processos de têmpera. Além disso, esses aços podem ter suas propriedades superficiais melhoradas pela realização de outras técnicas de endurecimento superficial como por exemplo a nitretação a plasma ou gasosa (ARA *et al.*, 2017).

A engenharia de superfícies tem se destacado mundialmente por desenvolver novos métodos para melhorar as propriedades tribológicas de materiais convencionais, favorecendo aumento no desempenho de ferramentais. O processo de nitretação tem sido utilizado como um método econômico e extensivamente empregado na modificação da superfície de ferramentas e o uso da nitretação a plasma tem sido um método que pretende manter em destaque este tratamento termoquímico (FRANCO JUNIOR, 2003).

As peças tratadas por nitretação a plasma apresentam um acabamento superficial superior ao obtido por meio do processo convencional em banho de sal de amônia. Um fator importante da técnica assistida por plasma é a possibilidade de associar a boa qualidade estrutural dos aços *maraging* aos processos de tratamentos de superfície, promovendo diversas características como proteção contra corrosão, aumento da dureza superficial e resistência ao desgaste, bem como o aumento do limite de fadiga do material (SANTOS, 2016)

O processo de FSL (fusão seletiva a laser) permite fabricar canais de refrigeração com geometrias similares aos desenhos das cavidades do molde, com o propósito de conseguir um resfriamento mais uniforme ou controlado da peça. Estes canais de refrigeração são conhecidos como *conformal cooling* (*refrigeração no formato da peça*), o que permitem reduzir distorções na peça injetada nos moldes e otimizar o tempo de ciclo necessário para seu processamento. No entanto, os problemas de atrito e o desgaste são as maiores causas dos problemas que ocorrem



nas indústrias atualmente causando retrabalho e descarte nos componentes industriais, o que os tornam um problema econômico.

Neste sentido, a presente pesquisa tem por objetivo estudar os efeitos do tempo de nitretação nas propriedades mecânicas e tribológicas de amostras de aço *maraging* C300 obtidos pela técnica FSL.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Investigar a influência do tempo da nitretação a plasma nas propriedades mecânicas e tribológicas das amostras produzidas com aço *maraging* por FSL.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Medir as profundidades das camadas nitretadas obtidas com diferentes tempos de nitretação a plasma;
- Comparar a resistência ao desgaste nas amostras não nitretadas e nas nitretadas a plasma com diferentes tempos;
- Identificar as fases estruturais formadas após o processo de tratamento superficial;
- Caracterizar a microestrutura das amostras em função do tempo de nitretação;
- Medir a microdureza Vickers das amostras nitretadas em função do tempo de forma a verificar a diferença de microdureza e da profundidade da camada obtida.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos relativos ao desenvolvimento deste trabalho.

### 2.1 FUSÃO SELETIVA A LASER

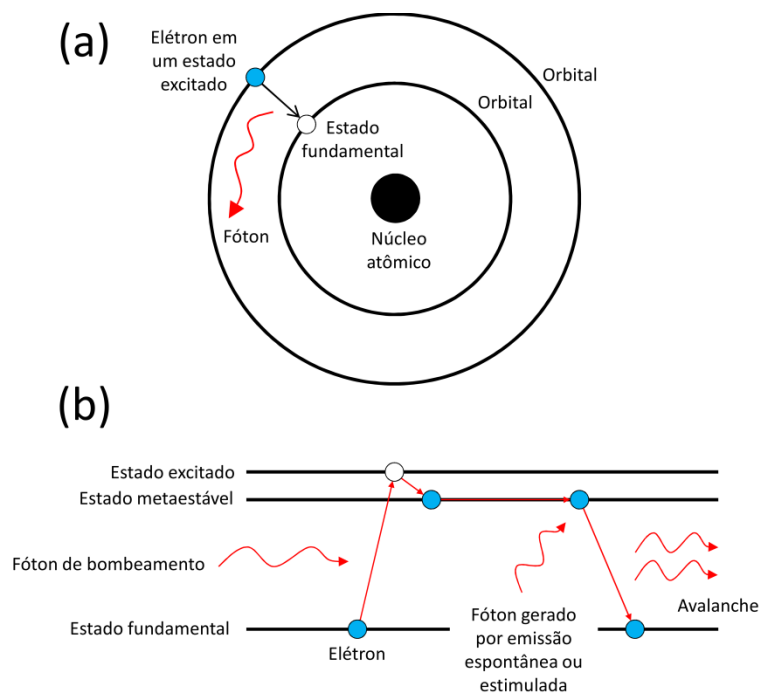
A Fusão seletiva a laser (FSL) é um processo de fabricação aditiva para a produção direta de protótipos, ferramentas e peças funcionais. O processo utiliza um feixe de laser para fundir seletivamente partículas finas de metal em pó, em camadas, examinando seções transversais geradas a partir de um modelo de CAD (projeto/desenho assistido por computador) tridimensional. O processo por FSL é capaz de produzir produtos funcionais quase totalmente densos, com pequena limitação geométrica, apresentando propriedades mecânicas comparáveis com as produzidas por técnicas convencionais de fabricação (YASA *et al.*, 2010).

O emprego da FSL na fabricação de moldes para injeção de plásticos pode representar um importante diferencial, permitindo a fabricação de canais complexos de refrigeração. Tais sistemas permitem o resfriamento homogêneo das cavidades do molde, reduzindo o tempo de ciclo em aproximadamente 30% (MARQUES, 2014). Recentemente, o interesse na FSL é, principalmente, focado em metais, devido à possibilidade de produzir modelos não apenas para a etapa de prototipagem, mas também para a fabricação de partes funcionais. A FSL é uma técnica adequada para produzir ferramentas e insertos com recortes internos e canais para resfriamento conformal para moldagem por injeção (CONTUZZI *et al.*, 2013).

A palavra laser significa amplificação de luz por emissão estimulada de radiação, o comprimento de onda dessa radiação pode ir do infravermelho até raios-X de baixa intensidade, gerado por um meio ativo no estado sólido, líquido ou gasoso (RIBEIRO, 2018). O feixe de laser é formado por fótons emitidos de átomos excitados por algum agente externo. A Figura 1(a) ilustra a situação com o elétron no orbital mais externo retornando para o seu estado fundamental. Nesta transição, o átomo emite fótons (radiação) de comprimentos de onda relacionados com a distância entre os orbitais. Esse processo é chamado de emissão espontânea, onde os fótons são emitidos naturalmente em todas as direções e sem relação de fase entre si. Além deste processo, existe também a chamada emissão estimulada, que é iniciada apenas na presença de outro fóton, conforme ilustra a Figura 1(b). Uma fonte primária de luz, como uma lâmpada ou um laser de diodo, faz o bombeamento de fótons que interagem com os átomos de um material sólido, excitando os elétrons destes átomos para estados superiores. Em seguida,

os elétrons podem retornar para o estado fundamental, com a emissão espontânea de radiação, ou transitar para um estado metaestável logo abaixo, sem a liberação de energia no formato de radiação. O tempo de vida em um estado excitado é menor do que em um estado metaestável, assim, a quantidade de elétrons que entram no estado metaestável é maior do que a quantidade que sai. Quando isso acontece, surge a inversão da população, *i.e.*, quando a maioria dos átomos do sólido não está no estado fundamental. Após algum período, os elétrons nos estados metaestáveis retornam para o estado fundamental e liberam energia no formato de radiação. Quando um fóton de uma emissão espontânea interage com um elétron em um estado metaestável, ele estimula este elétron retornar para o estado fundamental e liberar um fóton igual, originando a emissão estimulada. Isso iniciará uma avalanche, com estes dois fótons produzindo mais dois fótons e assim por diante. Os fótons produzidos neste processo possuem a mesma frequência e direção (feixe coerente). Após retornarem para o estado fundamental, os elétrons são excitados novamente pelo sistema de bombeamento e por espelhos que refletem a radiação produzida novamente para o volume do material.

Figura 1 – Emissão (a) espontânea e (b) estimulada de fótons.

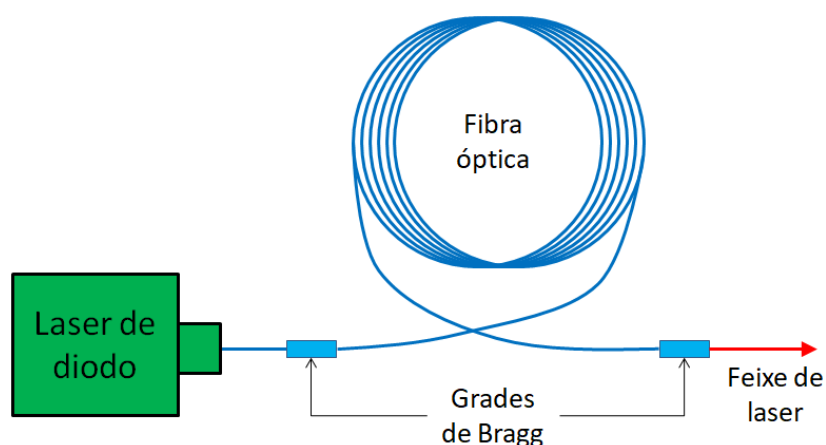


Fonte: Autora (2020).

Os lasers utilizados na FSL ou SSL (sinterização seletiva a laser) são de fibra óptica composta por óxido de ítrio e alumínio dopado com neodímio (Nd:YAG) ou óxido de ítrio e alumínio dopado com itérbio (Yb:YAG) (YADROITSEV, 2008). A Figura 2 apresenta um

esquema básico de operação do equipamento. Lasers de diodo são responsáveis pela emissão primária de fótons que chegam até a fibra óptica formada pelos cristais mencionados. Grades de Bragg atuam como espelhos refletores para concentrar a luz dentro da fibra e formar o meio ativo. O espelho do lado esquerdo possui elevada refletância enquanto o espelho do lado direito possui baixa refletância, permitindo a passagem do feixe para o meio externo.

Figura 2 – Esquema de um laser de fibra óptica utilizando diodos emissores individuais.



Fonte: Autora (2020).

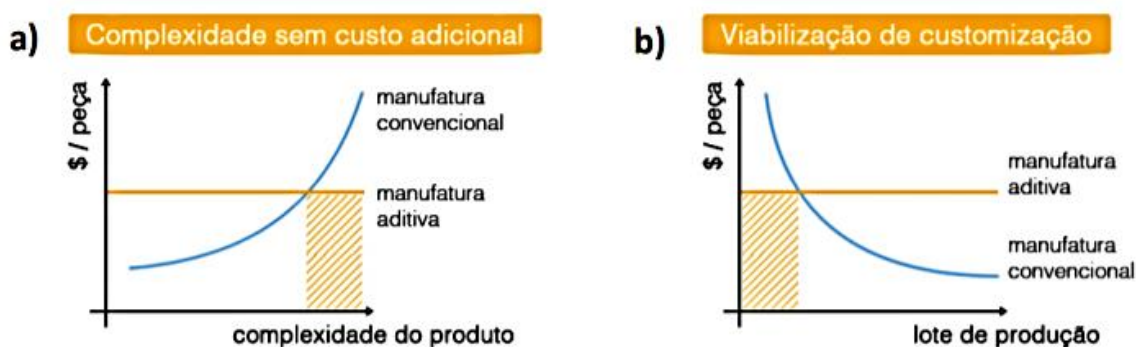
A manufatura aditiva por FSL tem interessado a indústria moderna, devido a facilidade de fabricação de peças com complexidade de forma permitindo a confecção de peças com design sofisticado, mais leves e funcionais devido a construção conjunta de seções transversais entrelaçada em comparação com métodos tradicionais de fabricação. Podemos citar, por exemplo, jóias, canais de refrigeração de insertos para molde mecânico, filtros, palhetas de turbinas a gás, bem como implantes médicos e odontológicos. A engenharia de FSL possibilita que os produtos sejam rapidamente comercializados, chegando ao mercado em tempo recorde, para que os consumidores desfrutem de maior variedade e o fornecedor reduza o estoque (BRAGA, 2017).

De acordo com Yasa *et al.* (2010), geometrias complexas ou impossíveis de serem produzidas por técnicas convencionais (fundição, seguida de conformação mecânica, usinagem e tratamento térmico) podem ser feitas com a FSL sem esforços e com custos similares aos da produção de peças mais simples como, por exemplo, um cubo. O processo de fabricação de camada por camada permite a construção de canais de refrigeração com liberdade geométrica. Esses canais de resfriamento conformados são, geralmente, considerados quase impossíveis de serem construídos por técnicas convencionais de usinagem, mas permitem uma redução

significativa no tempo de ciclo de moldagem por injeção. Adicionalmente, à medida que a produção de ferramental se faz dispensável, a economia na produção aumenta consideravelmente, possibilitando a produção de baixo volume ou ainda produtos personalizados.

Com a fabricação dispendo de processos tradicionais, se faz necessária a produção de um grande número de peças a fim de amortizar os custos da produção do ferramental; no entanto, com a utilização da FSL, não há custo de ferramental para usinagem e, assim, o custo por unidade produzida torna-se independente do volume de produção. Além disso, o projeto pode ser alterado mesmo enquanto está sendo fabricado, reduzindo consideravelmente os prazos de entrega do produto (RIBEIRO, 2018). Na Figura 3a apresenta o gráfico do custo em função da complexidade do produto, enquanto na Figura 3b o custo em função do lote de produção, em ambos os gráficos são comparados os comportamentos da manufatura convencional e manufatura aditiva. Os gráficos indicam que na manufatura aditiva o custo por peça produzida se mantém com o aumento da sua complexidade ao passo que os métodos convencionais aumentam o custo. Por outro lado, o custo da peça, por FSL, se mantém com o aumento do lote de produção, sendo um ponto negativo da técnica, pois as técnicas convencionais apresentam a redução do custo com o aumento do lote. Este comportamento para a FSL está relacionado com o tempo de fabricação e a quantidade limitada de fabricação.

Figura 3 – (a) Comparativo de complexidade de produto *versus* valor entre os processos de fabricação de manufatura aditiva e convencional e (b) comparativo de lote de produção *versus* valor entre os processos de fabricação de manufatura aditiva e convencional.

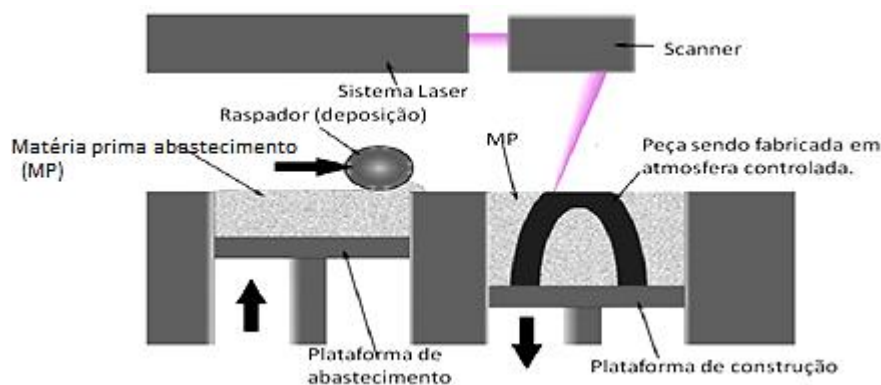


Fonte: Ribeiro (2018).

### 2.1.1 Características do Processo de Fusão Seletiva a Laser (FSL)

Um equipamento de FSL é composto por um laser com potência em torno de 400 W, sistema óptico para movimento do feixe de laser, sistema para deposição do leito de pó (plataforma de trabalho, abastecimento e raspador) e o sistema de controle de gases (CAMPANELLI *et al.*, 2010). A Figura 4 apresenta um esquema da sequência da fabricação de uma peça por FSL. Primeiro, a plataforma de fabricação desce (figura do lado esquerdo), sendo esta etapa controlada por programação, na qual se determina a espessura de cada camada depositada, que está entre 0,02 e 0,1 mm. Em seguida, a plataforma de abastecimento sobe (figura superior) e um raspador remove o pó metálico da plataforma de abastecimento e o deposita na plataforma de trabalho. Na sequência, o feixe de laser funde as áreas específicas daquela camada (figura do lado direito) e, então, o processo se repete até a obtenção do componente (ZLUHAN, 2015). Durante a sinterização, as peças são produzidas sem a necessidade de nenhum pós-processamento além do acabamento superficial (KEMPEN, 2011).

Figura 4 – Mecanismo para formação de camadas por FSL.

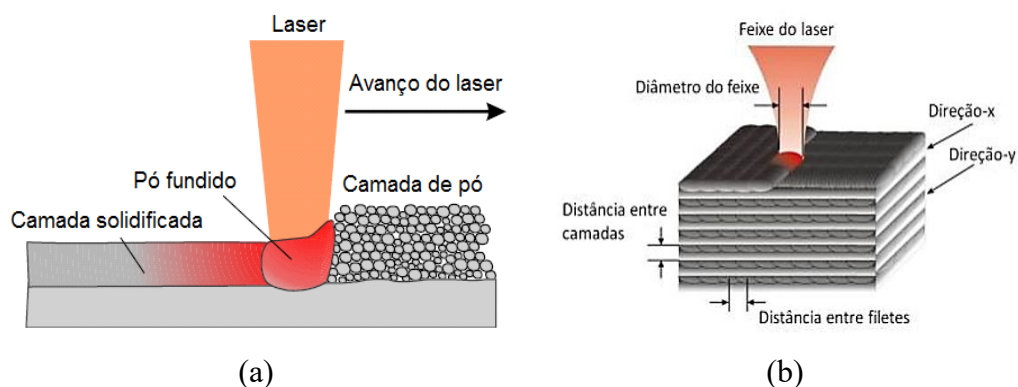


Fonte: Tsouknidas (2011).

Contuzzi *et al.* (2013) verificou que no processo FSL há vários parâmetros de entrada que podem ser controlados e variados para obter peças com a qualidade otimizada (obtenção de peças isentas de porosidades). Estes parâmetros influenciam diretamente na densidade e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas e morfológicas de peças fabricadas. Alguns desses parâmetros incluem a distância entre camadas, distância entre filetes, velocidade de formação das camadas, espaçamento e estratégia de escaneamento, características do pó (tamanho, distribuição, forma *etc.*) e parâmetros do laser (potência, diâmetro do feixe *etc.*). Particularmente, o sucesso de um produto fabricado por FSL requer um controle completo dos

parâmetros que influenciam a fusão e a densidade de energia envolvida no processo. A Figura 5 ilustra a formação da camada e algumas propriedades fundamentais para obtenção de materiais por FSL.

Figura 5 – (a) Ilustração da formação de uma camada por FSL e (b) parâmetros relacionados com a obtenção da camada.



Fonte: Adaptado de Meiners (2012) e Töppel *et al.* (2015).

Durante a formação das camadas, poros podem ser formados devido a redução da solubilidade causada pela solidificação do pó fundido, evaporação do pó ou alta rugosidade da camada anterior, que geram uma distribuição da camada de pó não homogênea. Vales muito profundos, que geram a espessura da camada maior que a estabelecida como parâmetro, e que foram preenchidos pelo pó, podem não ser totalmente fundidos por não haver densidade de energia suficiente (BODZIAK, 2018).

Um dos objetivos do estudo dos parâmetros da FSL é encontrar uma condição que proporcione a maior densidade de massa possível, uma vez que essa grandeza influencia diretamente as propriedades mecânicas da peça. A FSL foi desenvolvida com a finalidade de produzir componentes com densidades próximas de 99,9% em relação ao *maraging* convencional. Desta maneira, as propriedades mecânicas das peças produzidas podem apresentar características semelhantes aos das fabricadas por técnicas convencionais como, por exemplo, a fundição ou forjamento (CONTUZZI *et al.*, 2013).

A FSL é uma técnica usada para fabricar protótipos funcionais e construir partes finais, onde o campo de aplicações comerciais é limitado a partes únicas ou partes em pequenos lotes. A indústria de ferramentas e fabricação de moldes é um exemplo típico de um ramo que produz peças finais em pequenos lotes de aproximadamente um a oito (BREMEN *et al.*, 2012). No desenvolvimento de moldes para injeção polimérica, os métodos tradicionais de criação de

canais de resfriamento envolvem perfurações e entalhes em linha reta, que são limitados à fabricação de canais incapazes de atingir pontos críticos (VAN AS *et al.*, 2017). A FSL permite a produção de canais de resfriamento conformadas que podem ser otimizados para extrair o calor de forma mais rápida e uniforme. Isso também reduz o tempo de ciclo e aumenta a qualidade da peça, eliminando o empenamento e outros defeitos. A Figura 6 ilustra os canais de resfriamento produzidos em uma inserção de molde de injeção. Estes canais asseguram que a peça seja resfriada uniformemente, podendo reduzir o tempo de resfriamento em até 70% do tempo de ciclo e reduzindo o custo das peças moldadas (VAN AS *et al.*, 2017).

Figura 6 – Exemplo de peças produzidas com canais de resfriamento conformados (representados em coloridos).



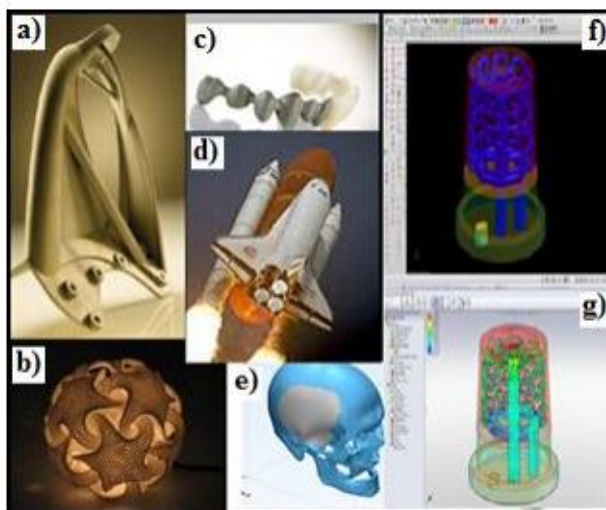
Fonte: Van As *et al.* (2017).

### 2.1.2 Aplicações das peças fabricadas pelo processo FSL

A produção de peças por FSL possui aplicações em diversos setores do mercado. A Figura 7 apresentada na próxima página ilustra algumas aplicações como suportes estruturais, objetos metálicos de decoração, próteses dentárias, componentes aeroespaciais, prótese craniana e insertos com canais para refrigeração de moldes de injeção polimérica.



Figura 7 – Exemplos de objetos fabricados por FSL: (a) suportes, (b) escultura, (c) prótese dentária, (d) componentes aeroespaciais, (e) prótese craniana e (f-g) insertos com canais para refrigeração de moldes.



Fonte: Adaptada de Concept Laser (2011).

### 2.1.3 Fabricação das matrizes e ferramentais por FSL.

A fabricação de matrizes e ferramentais para moldes de injeção por FSL podem representar um importante diferencial na fabricação de canais complexos de refrigeração, possibilitando a criação de canais que conformam com a geometria do produto a ser injetado, resfriando as cavidades de forma homogênea e reduzindo o tempo de ciclo. As matrizes utilizadas no segmento de injeção estão sujeitas a severas cargas térmicas e mecânicas, que impõe altas exigências no material da matriz. Deste modo, existem inúmeros fenômenos que restringem a vida útil da matriz. A quantidade de peças injetadas é fortemente influenciada pela temperatura de trabalho, vida útil, desenho do produto, acabamento superficial, quantidade de peças, controle do processo, projeto e material da ferramenta, tratamento térmico e a tolerância aceitável da variação do acabamento superficial (GONÇALVES, 2012).

As peças injetadas precisam atender aos requisitos de projeto como qualidade visual, dimensional e propriedades mecânicas. Os fatores que influenciam este resultado envolvem a máquina de injeção, o plástico utilizado, os parâmetros do processo e o molde. Por meio de estudos realizados com cavidades de diferentes materiais plásticos, observou-se que a maior parte das propriedades dos produtos injetados e dos parâmetros do processo de injeção está direta ou indiretamente relacionada ao resfriamento das cavidades. Além de afetar a qualidade

e as propriedades mecânicas da peça, o sistema de refrigeração também compromete grande parte do ciclo de injeção, sendo uma etapa na qual é possível obter os maiores ganhos de redução de ciclo (BODZIAK *et al.*, 2014).

O resfriamento das cavidades pelo método convencional é realizado por canais confeccionados por furações horizontais e verticais. Este sistema de refrigeração normalmente se localiza longe da superfície da peça, dificultando a transferência de calor de forma homogênea entre as cavidades e o semiacabado. Uma troca de calor ineficiente e heterogênea ao longo de toda a peça acaba gerando falhas como empenamento, contração do volume de material plástico na cavidade e outras. Por outro lado, o sistema de refrigeração de moldes que utiliza canais de refrigeração conformados reduz o tempo de ciclo, ao mesmo tempo em que melhora a qualidade do produto. Em razão da complexidade de muitas peças, é difícil atingir um sistema de refrigeração completamente uniforme na prática. O tamanho e a localização dos canais de refrigeração são extremamente importantes, uma vez que estes permitem uma remoção de calor rápida e uniforme durante a fase de solidificação do material (BODZIAK *et al.*, 2014).

Segundo Rabelo (2016), os canais de refrigeração de moldes de injeção são fabricados tradicionalmente por operações de furação, de modo que são possíveis apenas canais retos, que na maior parte dos casos não acompanham a geometria da matriz, o que resulta em uma dissipação de calor não homogênea durante o processo de injeção. A falta de homogeneidade torna o ciclo de injeção mais longo e prejudica as propriedades do molde e do produto além de diminuir a vida do inserto. Canais de refrigeração complexos podem representar um importante diferencial, tanto no aumento da vida útil dos moldes, quanto na melhoria da troca térmica destes, por serem confeccionados seguindo a geometria do componente aumentam a área de contato dos canais com a peça e conseqüentemente produzem uma distribuição mais homogênea da temperatura dentro dos moldes.

## 2.2 AÇOS *MARAGING*

As primeiras produções do aço *maraging* com cobalto ocorreram no início dos anos 60, através do desenvolvimento feito por Clearence Bieber e Raymond Decker na International Nickel Company (atual Vale Canada Limited), em que o emprego simultâneo de cobalto e molibdênio propiciou um aumento significativo na resistência do material (LOPES, 2007). O nome *maraging* refere-se à microestrutura e o tratamento térmico aplicado na liga, originário

da combinação das palavras "martensite" e "aging" (envelhecimento), resultando, então, em “martensita envelhecida” (RABELO, 2016).

O desenvolvimento da indústria aeronáutica e aeroespacial proporcionou uma demanda para aços de ultra-alta resistência com tensão de escoamento entre 1700 e 2700 MPa (250 e 390 ksi), utilizadas para cada aplicação de acordo com as diversas classes de *maraging* existentes. Esta classe de aços possui boa tenacidade a fratura, da ordem de 100 a 160 MPa.m<sup>1/2</sup> resistência à fadiga e soldabilidade aceitável para o segmento aeronáutico (REIS, 2015). Os aços *maraging* pertencem a uma nova classe de aços de alta resistência com a combinação de resistência mecânica e tenacidade à fratura, que estão entre as mais altas ligas alcançadas na engenharia em geral. Estes aços diferem dos aços convencionais por serem endurecidos com uma matriz martensítica de alto níquel e baixo carbono, com endurecimento secundário, pela precipitação em estado sólido de finos compostos intermetálicos dispersos na matriz, diferenciando-se dos aços comuns, que são endurecidos pelo carbono. Diferente da maioria dos aços-ferramenta, a microestrutura martensítica não é alcançada por uma quantidade relativamente alta de carbono na composição da liga, mas sim por (geralmente) uma alta concentração de níquel (JÄGLE *et al.*, 2017).

A matriz do aço *maraging* é composta por ferro e níquel, normalmente em formato de ripas, com dureza entre 30 e 35 HRC. Em estado solubilizado, apresenta alta densidade de discordâncias, o que facilita os sítios dos precipitados e o alto teor de elementos de liga em solução sólida. Esta condição gera a precipitação de compostos intermetálicos ao redor das discordâncias, com pequenas dimensões, permitindo um endurecimento significativo do material. A alta dureza desse aço e o seu acabamento espelhado o tornam adequado para moldes de injeção de plástico, para a produção de viseiras para astronautas e cirurgiões. As matrizes, moldes, guias e os machos fabricados por FSL para fundição sobre pressão de alumínio, apresentam uma extensa vida útil, em virtude de sua alta resistência mecânica e tenacidade, o que reduz a tendência a formação de trincas térmicas durante o processo de resfriamento (RIOFANO *et al.*, 2000).

Apesar de seu custo superior ao dos demais aços utilizados para a confecção de matrizes, as facilidades de fabricação do aço *maraging*, os tratamentos térmicos e desempenho das matrizes, bem como a ausência do sucateamento, devido aos tratamentos térmicos, diluem o seu custo final. O custo do material representa, em média, entre 5 e 20% do custo final da matriz, e os processos de manufatura estão entre 60 e 80%. Cerca de 10% da quantidade dos aços *maraging* produzidos e utilizados na produção de matrizes, principalmente as que apresentam as dificuldades de fabricação, são também usados como insertos para matrizes

submetidas a esforços elevados (RIOFANO *et al.*, 2000). As Tabelas 1 e 2 apresentam as propriedades mecânicas de dureza Rockwell C (HRC), limite de resistência a tração (LRT), limite de escoamento (LE) e alongamento (AL) das grades do aço *maraging* solubilizados e tratados termicamente por envelhecimento (BODZIAK, 2018).

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de aços *maraging* solubilizados em função da classe.

<b>Especificação</b>	<b>Dureza (HRC)</b>	<b>LE (MPa)</b>	<b>LRT (MPa)</b>	<b>AL (%)</b>
<b>18% Ni (200)</b>	27	800	1000	17
<b>18% Ni (250)</b>	29	800	1010	19
<b>18% Ni (300)</b>	32	790	1010	17
<b>18% Ni (350)</b>	35	830	1150	18

Fonte: Bodziak (2018).

Tabela 2 – Propriedades mecânicas de aços *maraging* tratados termicamente por envelhecimento em função da classe.

<b>Especificação</b>	<b>Dureza (HRC)</b>	<b>LE(MPa)</b>	<b>LRT (MPa)</b>	<b>AL(%)</b>
<b>18% Ni (200)</b>	44 – 48	1310 – 1550	1340 – 1590	6 – 12
<b>18% Ni (250)</b>	48 – 50	1650 – 1830	1690 – 1860	6 – 10
<b>18% Ni (300)</b>	51 – 55	1790 – 2070	1830 – 2100	5 – 10
<b>18% Ni (350)</b>	56 – 59	2390	2460	8

Fonte: Bodziak (2018).

Segundo Rabelo (2016), os aços pertencentes à família Fe-Ni-Co-Mo são classificados por meio do limite de escoamento, em quilolibra por polegada quadrada (ksi), que está entre 200 e 400 ksi. As composições químicas de alguns tipos comuns desenvolvidos pela Vale Canada Limited são apresentadas na Tabela 3.

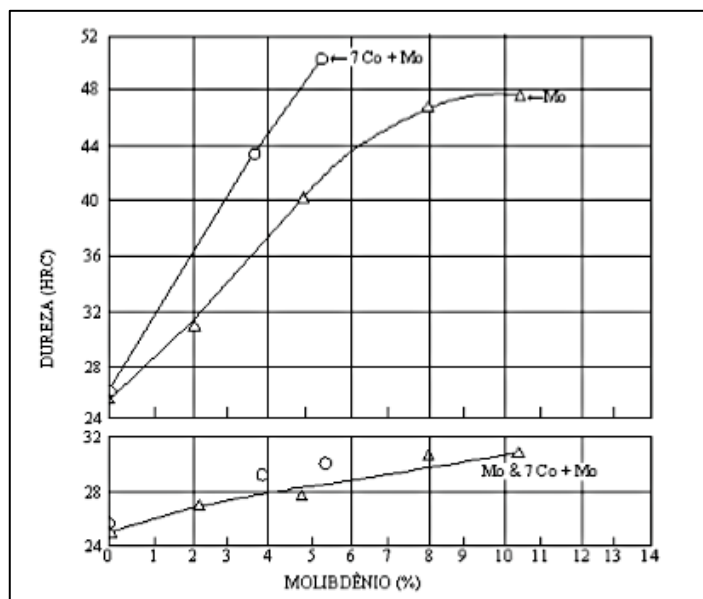
Tabela 3 – Composição química e limite de resistência mecânica dos aços *maraging* comerciais.

Liga	Composição Química (%)					LRT (MPa)
	Ni	Mo	Co	Ti	Al	
<b>18% Ni (200)</b>	18	3,3	8,5	0,2	0,1	1400
<b>18% Ni (250)</b>	18	5,0	8,5	0,4	0,1	1700
<b>18% Ni (300)</b>	18	5,0	9,0	0,7	0,1	2000
<b>18% Ni (350)</b>	18	4,2	12,5	1,6	0,1	2400
<b>18% Ni (fundida)</b>	17	4,6	10,0	0,3	0,1	1650

Fonte: Rabelo (2016).

Nunes (2015) concluiu que os aços *maraging* devem ainda conter teores de alumínio, boro, zircônio e cálcio para desoxidação e aumento da resistência ao impacto (até 0,05% de Al) e melhoria da tenacidade e resistência à corrosão sob tensão (até 0,003% de B e 0,02% de Zr). O boro e o zircônio ocasionam um impedimento da precipitação em contornos de grão. Os teores de carbono, manganês, fósforo, silício, enxofre, nitrogênio e oxigênio são fixados em baixos teores para evitar a fragilização por formação de nitretos, sulfetos e carbonetos, capturando o titânio e molibdênio de suas funções de elevar a tenacidade. A Figura 8 apresenta os resultados de um estudo no qual se observou um aumento considerável da dureza de 31 HRC para 50 HRC do aço *maraging* com a elevação do teor de molibdênio e a adição de cobalto.

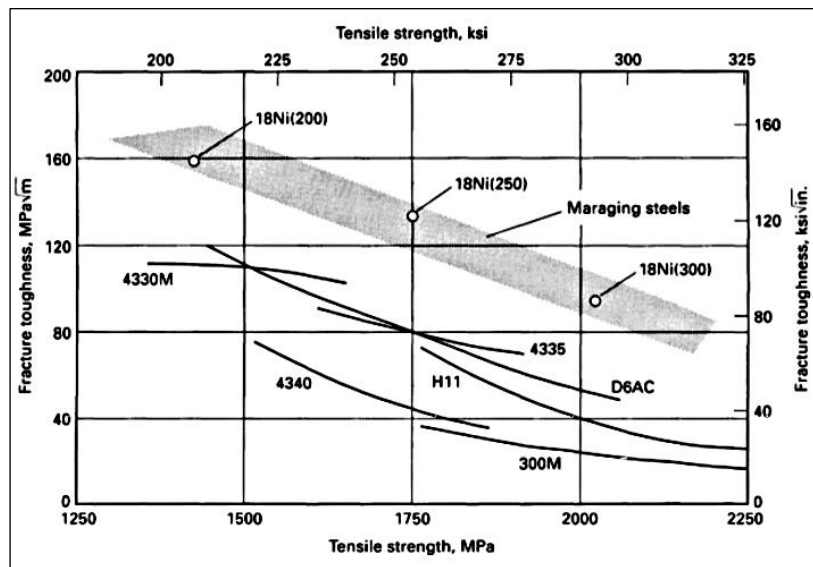
Figura 8 – Efeito do molibdênio na dureza Rockwell C nos aços *maraging*.



Fonte: Nunes (2015).

Do ponto de vista da aplicação, a característica mais importante dos aços *maraging* é ampliar as propriedades de resistência mecânica favorecendo ainda boa tenacidade a fratura, superior aos aços de ultra-alta resistência, como os apresentados comparativamente na Figura 9 (REIS, 2015).

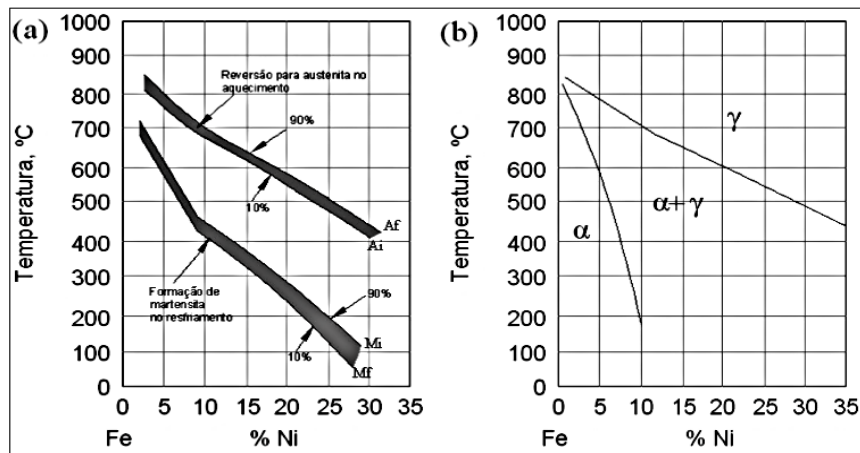
Figura 9 – Relação entre a tenacidade a fratura em função do limite de resistência a tração dos aços *maraging* com 18% de Ni comparado aos aços carbono convencionais de alta resistência.



Fonte: Adaptado de Schmidt e Rohrbach (1991).

Muitas das características básicas dos aços *maraging* estão diretamente relacionadas com as características do lado rico em ferro do diagrama de fases do sistema Fe-Ni. Portanto, as transformações de fases que acontecem nesses aços podem ser descritas com o auxílio do diagrama de fases do sistema Fe-Ni. A Figura 10(a) apresenta o diagrama de fase metaestável para este sistema indicando a transformação da austenita para a martensita durante o resfriamento e a transformação reversa da martensita para a austenita no aquecimento. A Figura 10(b) apresenta o diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-Ni, onde as regiões ricas em Ni indicam a presença de austenita e ferrita em baixas temperaturas (SANTOS, 2014).

Figura 10 – Diagrama de fases para o sistema Fe-Ni (a) metaestável e (b) de equilíbrio.



Fonte: Santos (2014).

A Figura 10(a) indica um comportamento típico dos aços *maraging* durante o resfriamento após o tratamento de solubilização. Na temperatura  $M_i$  inicia a formação de fase a partir da austenita, até chegar a essa temperatura não ocorre a transformação de fase mesmo com um resfriamento muito lento, e em peças de grandes seções, o aço transforma-se em uma estrutura totalmente martensítica. Durante o resfriamento, a transformação de fases, a partir da austenita cúbica de fase centrada (CFC) para a martensita cúbica de corpo centrado (CCC), ocorre por mecanismo adifusional, *i.e.*, por cisalhamento da rede cristalina e não por difusão. A histerese térmica de transformação entre o aquecimento e o resfriamento origina uma faixa de temperatura que corresponde a martensita e a austenita, respectivamente. Esta histerese térmica de formação de martensita no resfriamento e de reversão de austenita no aquecimento nas ligas Fe-Ni aumenta com o aumento do teor de Ni (SANTOS, 2014).

Esses aços, em condição solubilizada, possuem uma estrutura martensítica que é muito dúctil e tenaz, com uma estrutura cúbica de corpo centrado formada no sistema ferro-níquel, ao invés da martensita tetragonal do sistema ferro-carbono. Reaquecendo esses aços em temperaturas em torno de 480°C, ocorre envelhecimento da martensita pela precipitação de compostos intermetálicos, gerando grande aumento nos valores de dureza e resistência, sem que ocorram perdas significativas em tenacidade (SANTOS, 2014).

## 2.3 TRATAMENTO TÉRMICO DOS AÇOS *MARAGING*

De acordo com Jagle *et al.* (2017) um dos materiais com maior aplicação no processo de FSL é o aço *maraging* porque os materiais com matriz martensítica precisam ser resfriados rapidamente a partir da região austenítica até temperaturas abaixo da temperatura de início da transformação martensítica. No processo de FSL, como a poça de fusão é muito pequena, as taxas de resfriamento são muito rápidas. Outra razão para o seu uso é que aços *maraging* têm sua aplicação principalmente na indústria aeroespacial e em fabricação de ferramental, devido ao seu alto custo. Estas indústrias solicitam peças com geometrias complexas e propriedades mecânicas específicas e como a produção não é em larga escala, adequa-se à demanda da FSL.

Outra característica importante é que o endurecimento deste material não provém da adição de carbono e sim pelo alto teor dos elementos de liga, uma vez que, além de ferro e do níquel, tem-se cobalto, titânio e molibdênio incorporados na matriz. Devido ao resfriamento rápido provindo do processo de FSL, aços carbono com teores de carbono muito superiores a 0.2% (wt% > 0.4%) e consequente transformação martensítica associada com carbono supersaturado, são suscetíveis a microfissuras nas peças, diminuindo sua vida em fadiga (GUO *et al.*, 2004). As propriedades do *maraging* 300 são atingidas com a combinação da formação da martensita e o tratamento térmico de precipitação ou envelhecimento (PARDAL, 2012; LOPES, 2007).

As sequências de tratamentos térmicos aplicados em peças de aços *maraging* oriundas de siderurgia (isto é, peças maciças, obtidas por lingotamento) consistem geralmente em solubilização da liga, têmpera e envelhecimento. Para a classe C300, os tratamentos envolvem geralmente uma solubilização a 820 °C por 1 a 2 horas, com posterior resfriamento rápido até temperatura ambiente (denominado de têmpera, pois se obtém como resultado estrutura martensítica), seguido de um envelhecimento entre 450-500 °C por um período de 3 a 10 horas (LOPES, 2007).

### 2.3.1 Solubilização

Os aços *maraging* apresentam um grande diferencial em relação aos outros aços de ultra alta resistência por apresentar um ciclo térmico bem simples. Basicamente são necessárias duas etapas de tratamento térmico: solubilização e envelhecimento. Inicialmente, a primeira etapa do tratamento térmico no aço *maraging* é a solubilização, onde o material fica em solução sólida sob temperaturas entre 815 e 900 °C, com tempos entre 40 minutos e 3 horas, seguido de



têmpera (PADIAL, 2002). A maioria dos aços *maraging* tem a temperatura final de formação da martensita entre 200 e 300 °C e, portanto, são completamente martensíticos em temperatura ambiente. A martensita obtida possui estrutura cristalina do tipo CCC, sendo chamada por alguns autores de martensita de Ni, com dureza entre 30 e 35 HRC, baixíssimo teor de carbono (residual) e alta intensidade de discordâncias (BODZIAK, 2018). A solubilização envolve o aquecimento da liga acima da temperatura final de transformação de austenita, manutenção em tempo suficiente para alocar os elementos de liga em solução sólida e então o resfriamento a temperatura ambiente para obtenção da estrutura martensítica (PARDAL, 2012). A alta concentração de elementos de liga em solução sólida e a alta densidade de discordâncias favorecem a precipitação de compostos intermetálicos ao redor das discordâncias, o que permite o endurecimento significativo destas ligas (RABELO, 2016).

### 2.3.2 Envelhecimento

O tratamento térmico de envelhecimento é aplicado usualmente após a solubilização. Consiste no reaquecimento da liga entre 480 °C e 510 °C. Este tratamento térmico depende, evidentemente, da liga empregada, mas geralmente envolve uma austenitização em 820 °C por 1,0 a 2,0 horas, seguido de um envelhecimento entre 450 e 500 °C por um período de 3,0 até 4,0 horas (RABELO, 2016). A temperatura da carga deve ser uniforme admitindo-se uma variação de 5 °C em torno da temperatura desejada. Quando se tratar de peças com grandes volumes, devem-se tomar providências no sentido de forçar a circulação dos gases quentes, garantindo homogeneidade e maior controle das propriedades mecânicas (PARDAL, 2012).

Quando os aços *maraging* são aquecidos por um período de tempo prolongado na temperatura mais alta (500-700°C), o envelhecimento excessivo se inicia (reversão da austenita), causando o crescimento excessivo de partículas precipitadas e a matriz tende a reverter para austenita. A extensão da reversão depende do tempo e da temperatura de exposição. O fenômeno de envelhecimento excessivo (reversão da austenita) promove uma redução substancial na resistência mecânica (YASA *et al.*, 2010). Uma das razões para a redução da dureza, entretanto, além do crescimento dos precipitados, é a dissolução parcial do composto intermetálico Ni<sub>3</sub>(Ti, Mo) que dá lugar à formação do Fe<sub>2</sub>Mo e à formação da austenita rica em níquel (YASA *et al.*, 2010).

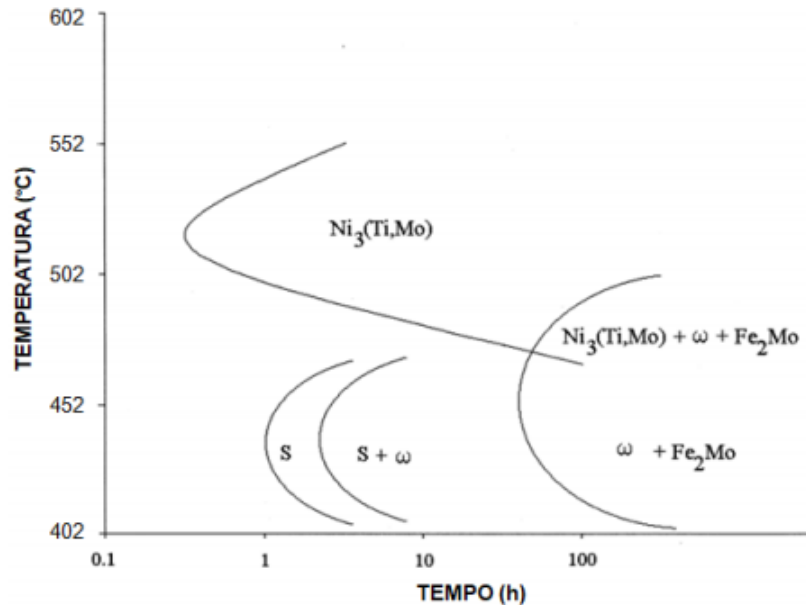
A reversão da austenita não pode ser eliminada inteiramente quando os aços *maraging* são reaquecidos a temperaturas abaixo da temperatura de austenitização por períodos prolongados, pois a martensita que é formada na solubilização é metaestável e os sistemas

tendem a se decompor nas fases de equilíbrio austenita e ferrita via reações controladas por difusão. Porém, a taxa com que esta reversão ocorre pode ser controlada até certo limite de acordo com os elementos de liga presente no aço *maraging* (REIS, 2015).

Os precipitados gerados durante o envelhecimento podem se apresentar em três grandes grupos como coerentes, semicoerentes/incoerentes com a estrutura cristalográfica da matriz. A presença destes precipitados provoca distorções no reticulado, devido às diferenças dos parâmetros de rede, gerando um campo de tensões que dificulta a movimentação de discordâncias, endurecendo o material. No caso dos aços *maraging*, os precipitados são formados a partir de uma matriz martensítica supersaturada dos elementos de liga contidos na matriz (Ti, Mo, Al, Co etc.). A distribuição uniforme de discordâncias dentro das ripas da martensita promove um aumento na resposta ao tratamento térmico de envelhecimento, devido ao grande número de sítios preferenciais para a nucleação de compostos intermetálicos (GUO *et al.*, 2004).

De acordo com Tewari *et al.* (2000), nos estágios iniciais de envelhecimento com temperaturas baixas (400 e 450 °C) são formadas as fases X, S e  $\omega$  (essa última através do colapso da matriz martensítica CCC). Enquanto que com temperaturas em torno de 500°C, e tempos prolongados, são formadas as fases  $\mu$ , Fe<sub>2</sub>Mo, Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo) e Ni<sub>3</sub>Mo. Com a presença de molibdênio e titânio, Ni<sub>3</sub>Mo, Ni<sub>3</sub>Ti e Fe<sub>3</sub>Mo (Fase de Laves) apresentam-se como precipitados. Tewari *et al.* (2000) determinaram por meio de experimentos, um diagrama TTP (temperatura-tempo-precipitação) mostrado na Figura 11, que permite prever a precipitação que ocorre em um aço *maraging* classe C350. Nesse diagrama se podem observar as curvas em formato de C, que indicam o tempo de início da formação de precipitados de baixa temperatura (RABELO, 2016).

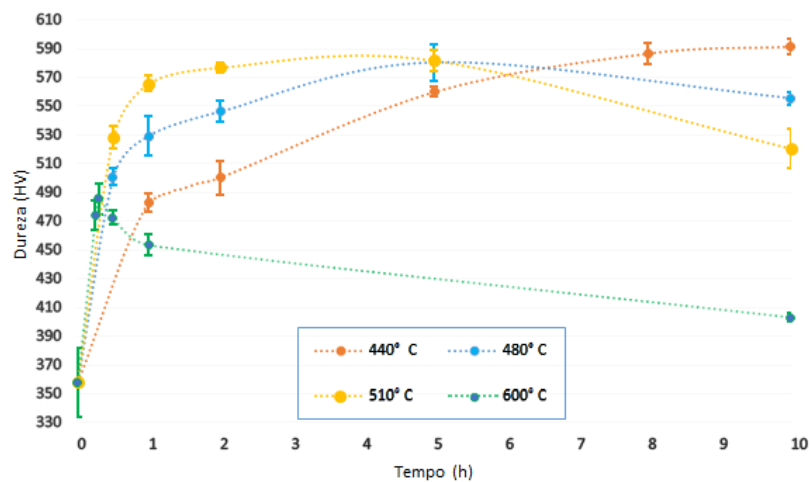
Figura 11 – Diagrama TTP (temperatura-tempo-precipitação) de um aço *maraging* C350, para prever a precipitação durante o envelhecimento.



Fonte: Tewari *et al.* (2000).

A pesquisa realizada por Rabelo (2016) apresenta o gráfico da Figura 12 onde mostra a curva adquirida nas amostras que foram submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de 440 °C, 480 °C, 510 °C e 600 °C em tempos de envelhecimentos variando de 15 minutos a 10 horas.

Figura 12 – Evolução da dureza Vickers em função do tempo e temperatura de envelhecimento.



Fonte: Rabelo (2016).

## 2.4 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO A PLASMA

O tratamento termoquímico de nitretação é um processo que visa a introdução, por mecanismos de difusão, de átomos de nitrogênio a partir da superfície de um dado material por meio do aquecimento do mesmo a temperatura entre 400 e 570 °C, visando a formação de camadas com propriedades distintas daquelas apresentadas pelo volume do material (SHETTY *et al.*, 2008).

Dentre os processos termoquímicos de endurecimento de superfície utilizados pode-se citar a nitretação por plasma, também chamada de nitretação iônica ou nitretação em descarga luminescente. Em geral, estes processos utilizam temperaturas relativamente baixas da ordem de 400 até 570 °C, sendo possível realizar um bom controle sobre a microestrutura final do material tratado. O ajuste dos parâmetros do plasma como, por exemplo, pressão, composição da atmosfera gasosa, tensão e corrente elétrica, favorecem a obtenção de camadas uniformes em menor tempo de tratamento, se comparado com as técnicas de nitretação convencionais (ALVES JUNIOR, 2001).

A melhoria das propriedades de superfície como fadiga, corrosão, desgaste e também a capacidade para suportar cargas de contato dinâmicas, tem sido obtida através de tratamentos termoquímicos como a nitretação, nitrocarbonetação e carbonetação. Apresentando muitas vantagens, a nitretação a plasma é uma tecnologia utilizada de forma crescente em todo o mundo e que vem se destacando no Brasil. Existem vários processos de tratamento termoquímico de nitretação disponível industrialmente, contudo a nitretação a plasma apresenta vantagens como versatilidade, precisão e reprodutibilidade no controle da metalurgia da superfície nitretada (SANTOS, 2016). Devido à semelhança dos parâmetros do processo de nitretação do plasma (temperaturas entre 400 e 570 °C e tempos cerca de 1 e 4 horas) em comparação com os ciclos de envelhecimento do aço *maraging*, é possível combinar os dois processos em uma única etapa para reduzir os custos e o tempo de tratamento (ARA *et al.*, 2017).

Uma das principais vantagens da nitretação em comparação com a cementação é, portanto, a baixa demanda de tratamentos pós-usinagem devido à ocorrência de apenas pequenas alterações dimensionais após a nitretação, além de que mesmo em baixas temperaturas (400-570 °C) a saturação de nitrogênio na superfície torna-se possível; os tempos de tratamento variam de 10 minutos para um máximo de 20 horas dependendo do tipo de aço, dureza requerida e profundidade da camada (REIS *et al.*, 2014).

Yan, *et al.*, (2012) estudaram a nitretação a plasma em aço *maraging* 18Ni forjado, nitretado à 360 °C nos tempos de 1, 2, 4, 8, 16 e 24 horas e concluíram que a profundidade da camada aumenta muito rapidamente para a nitretação mais curta e lentamente depois de 8 horas, encontraram formação de uma nova fase de elevada dureza com um tempo de nitretação 8 horas e uma profundidade de camada maior com microdureza três vezes superior a original, com 1 hora de nitretação obtiveram uma profundidade de camada de 20 microns e com 24 horas encontraram formação de nitretos de nanoescala  $MO_2N$ ,  $CON$  e  $CO_2N$ .

#### 2.4.1 Princípios

O plasma é considerado o quarto estado da matéria e consiste de um gás ionizado que, em geral, é composto por elétrons, íons e uma nuvem de átomos neutros. O número de partículas negativas e positivas é aproximadamente igual; deste modo, o meio é definido como um gás macroscopicamente neutro, constituído de partículas e moléculas neutras e carregadas (ALVES JUNIOR, 1995). Para produzir qualquer tipo de plasma é importante que exista uma descarga ou fluxo de corrente elétrica através de um meio gasoso (RIOFANO, 1997).

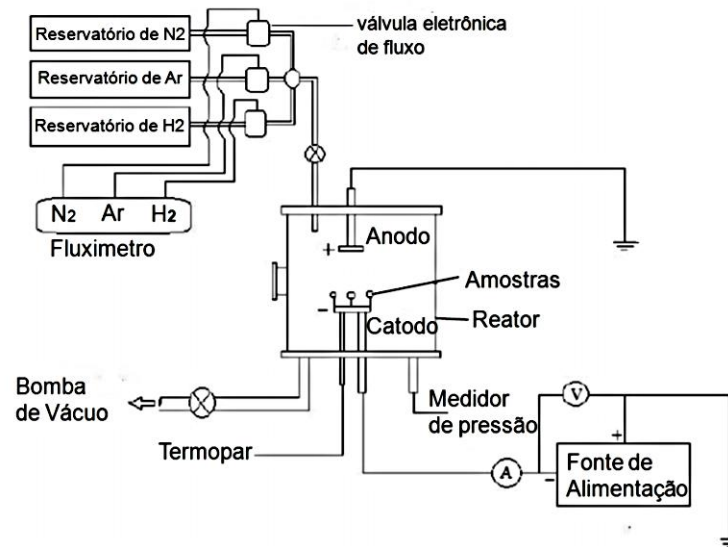
A ionização de um gás ocorre quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos imersos em um meio gasoso. Os elétrons livres do gás são acelerados por um campo elétrico gerado entre os eletrodos e colidem com átomos do meio. Como resultado destas colisões, mais elétrons são produzidos e acelerados pelo campo elétrico, tornando o processo em cadeia, até atingir um equilíbrio de produção e perdas de cargas elétricas. Neste momento, o processo se torna autossustentável e o plasma se torna luminescente. As colisões mais importantes são as inelásticas que produzem os processos de excitação e ionização (ALVES JUNIOR, 1995).

Quando os elétrons estão no estado excitado, retornam para o estado fundamental e emitem fótons, que é o processo responsável pela luminescência do plasma. A ionização é o processo de geração de cargas elétricas, sendo o mecanismo responsável pela produção de elétrons tanto no volume do plasma quanto na superfície dos eletrodos por meio da colisão de íons positivos com o eletrodo negativo do sistema (RIOFANO, 1997).

A nitretação a plasma é realizada não somente pelo efeito da temperatura, mas também pela ação cinética de íons acelerados contra o substrato. Este é realizado em uma câmara onde o ar é retirado com uma bomba de vácuo e substituído por uma atmosfera nitretante em baixa pressão. Uma mistura de  $N_2-H_2$  é ionizada por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico (entre 400 e 1000 V) entre eletrodos imersos no reator. O componente a ser nitretado fica ligado ao cátodo e a câmara do reator é usada como ânodo. A câmara utilizada é geralmente

de aço inoxidável, pois esta sofre sucessivos aquecimentos e resfriamentos que poderiam torná-la susceptível à corrosão e formação de óxidos. A Figura 13 mostra o modelo esquemático de um reator de nitretação a plasma (PRASS *et al.*, 2017).

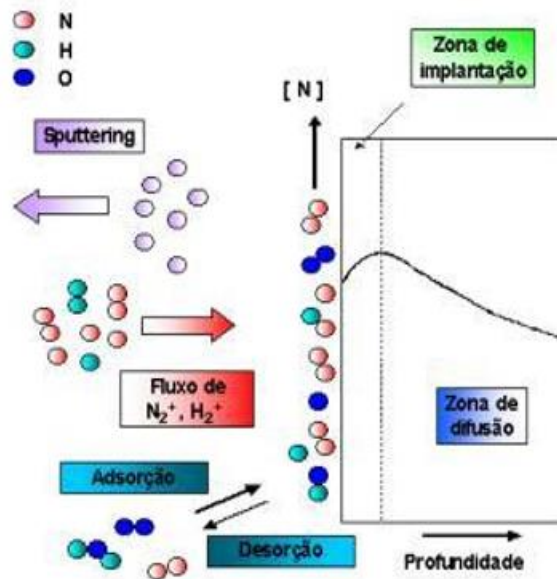
Figura 13 – Modelo esquemático do reator utilizado para nitretação a plasma.



Fonte: Prass *et al.* (2017).

Na nitretação a plasma, o nitrogênio ionizado é introduzido nas superfícies das peças de trabalho com posterior difusão no metal. A energia cinética fornecida para as espécies carregadas forma um plasma onde os átomos de nitrogênio são acelerados para colidir com a peça. O bombardeio de íons aquece as peças, limpa as superfícies e fornece nitrogênio ativo (AGHAJANI & BEHRANGI, 2017; PINEDO, 1995). Nestes processos a presença de oxigênio/ar residual deve ser controlada para permitir uma boa formação da camada nitretada. Na Figura 14 é apresentado de forma esquemática os principais mecanismos que ocorrem durante o processo de nitretação a plasma: *sputtering* dos elementos presentes na superfície do aço, condensação de nitretos, o impacto de íons moleculares, a penetração, absorção e a difusão do nitrogênio (PINEDO, 2004).

Figura 14 – Interações na superfície do sólido exposta à descargas luminosas mostrando os principais mecanismos que ocorre durante o processo de nitretação a plasma.



Fonte: <http://plasma-liits.com.br/wp-content/uploads/2017/04/difusao.jpg>

A característica da camada nitretada formada na superfície de um material, quando submetido ao processo de nitretação por plasma, pode ser controlado através dos parâmetros experimentais como diferença de potencial elétrico, composição da atmosfera (argônio, nitrogênio e hidrogênio), pressão, tempo e temperatura. Dependendo da configuração utilizada nestas variáveis, a camada nitretada formada pode ser constituída por uma única fase ou ser composta por mais fases. A temperatura de nitretação é um dos principais parâmetros do processo, pois maiores temperaturas aumentam a profundidade de penetração do nitrogênio em decorrência da maior difusão (BLAWERT *et al.*, 1998).

#### 2.4.2 Formação dos nitretos

O mecanismo básico dos tratamentos de nitretação por plasma é a formação de nitretos de Fe-N, resultante da reação entre o plasma e a superfície do metal. Esses nitretos precipitados formados na superfície podem consistir de diferentes fases, como,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N entre outros, na qual a morfologia dos precipitados é influenciada pela mistura gasosa, tempo e temperatura durante o processo de nitretação por plasma, além do tipo de material do substrato em tratamento. A variação dos nitretos precipitados tem considerável influência no aumento da dureza superficial e nas propriedades mecânicas e tribológicas do material (BLAWERT *et al.*, 1998). Em geral, a nitretação por plasma com baixa temperatura (400-570 °C) em materiais

ferrosos e aços carbono e/ou de baixos teores de liga, resulta em uma camada que pode ser formada pelas fases  $\gamma'+\epsilon$ ,  $\epsilon$  ou  $\gamma'$  adjacente à superfície (normalmente chamada de camada branca ou composta) e uma zona de difusão mais espessa abaixo da camada de compostos. A zona de difusão de aços ligados geralmente contém uma fina dispersão de nitretos dos elementos de liga presentes nos aços (REIS, 2015).

Componentes nitretados apresentam duas regiões distintas: a zona de compostos e a zona de difusão, sendo a primeira caracterizada por compostos intermetálicos duros, responsáveis por alterarem as propriedades tribológicas e de resistência à corrosão. Por outro lado, a zona de difusão é responsável por alterar a resistência à fadiga do material, uma vez que os nitretos precipitados na matriz metálica expandem e o núcleo oferece resistência a esta expansão, resultando na indução de tensões compressivas na superfície, responsáveis pelo aumento da resistência à fadiga (OLIVEIRA, 1998). O tempo e a temperatura de nitretação a plasma influenciam significativamente na precipitação dos compostos intermetálicos no aço *maraging* C300, mas devem ser controlados para que não ocorra o superenvelhecimento e/ou reversão da martensita para austenita. Como as condições de temperatura na nitretação a plasma são similares aos da precipitação, os resultados encontrados são muito próximos do tratamento térmico de envelhecimento (REIS, 2015). A zona de compostos é formada a partir do momento em que o potencial nitretante é atingido (SUN & BELL, 1991). Na nitretação por plasma, quanto maior a razão  $N_2/H_2$  maior será o potencial nitretante. As fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$  são formadas, preferencialmente, de acordo com o potencial nitretante. Potenciais mais elevados favorecem a formação de  $\epsilon$ , bem como a utilização de temperaturas menores (OLIVEIRA, 1998). Na superfície em que o conteúdo de nitrogênio é maior, a formação de  $\epsilon-Fe_{2-3}N$  é acelerada; no entanto, com o aumento da distância da superfície ao núcleo, a fase  $\epsilon-Fe_{2-3}N$  é substituída por  $\gamma'-Fe_4N$ . Uma camada composta predominantemente de fase  $\epsilon-Fe_{2-3}N$  criará uma superfície com características de resistência ao desgaste, em contrapartida terá uma redução na resistência ao impacto. A presença de  $\gamma'-Fe_4N$  pode melhorar a resistência ao impacto da camada. Devido à sua natureza quebradiça, em muitas aplicações não é permitida a presença da fase  $\epsilon-Fe_{2-3}N$ ; esta camada que é formada sob a camada composta, possui, principalmente, nitretos de elementos de liga. Em contraste com a camada composta, o papel da camada de difusão é crucial para aumentar a dureza e a vida em fadiga do substrato. A elevação da dureza dos aços nitretados é o resultado da presença e distribuição dos nitretos dos elementos de liga. Em outras palavras, com a formação da camada composta, o nitrogênio se difunde para dentro do material e se combina com outros elementos formando compostos de nitretos (AGHAJANI &



BEHRANGI, 2017). A precipitação desses nitretos nos contornos dos grãos e nos planos cristalográficos especificados resulta em um aumento na dureza da camada de difusão. De um modo geral, a nitretação é aplicável a uma grande variedade de aços, como nos aços carbono, de baixa liga, para ferramentas e inoxidáveis. No entanto, a existência de elementos formadores de nitreto é essencial para a alta eficiência da nitretação. A formação de nitretos estáveis é favorecida quando da presença de elementos como Al, Cr, V, W e Mo. Por outro lado, o teor de carbono na liga apresenta-se como um limitante. Ligas com teores de carbono acima de 0,5% favorecem a formação de carbonetos e reduzem a probabilidade de formação de nitretos (AGHAJANI & BEHRANGI, 2017).

### **2.4.3 Zona de difusão**

A zona abaixo da camada de compostos é chamada de zona de difusão, sendo o resultado de vários eventos que ocorreram durante a penetração do nitrogênio podendo apresentar precipitados incoerentes de nitretos, devido a saturação da ferrita com nitrogênio, precipitação de nitretos, geração de tensões residuais, redistribuição de carbono e a formação de fases nos contornos de grão. A espessura da zona de difusão depende da temperatura, tempo de tratamento e do conteúdo de elementos de liga do aço (FRANCO JUNIOR, 2003).

Durante a nitretação, os átomos de nitrogênio se difundem através da camada de compostos (camada branca) para o interior do componente formando a zona de difusão. Os átomos de nitrogênio se dissolvem na rede da matriz como soluto ou se combinam com os elementos de liga para precipitar nitretos. Isso ocorre quando a solubilidade do nitrogênio na camada e o conteúdo de elementos de liga excedem o valor de equilíbrio. O nitrogênio em solução sólida não é capaz de gerar o endurecimento induzido pela nitretação e, desta forma, o mecanismo básico de endurecimento é a precipitação de nitretos de liga na camada nitretada. Desse modo, o desenvolvimento da camada envolve a difusão de átomos de nitrogênio e a precipitação de nitretos de liga. Esses dois aspectos afetam o perfil de dureza da camada. Se os elementos como o Ti e V, fortes formadores de nitretos, estão presentes no aço, uma camada muito dura com uma interface inesperada será produzida devido a rápida formação de nitretos na camada nitretada. Nessa situação, a máxima dureza superficial é produzida no início do processo e a profundidade da dureza é quase a mesma da profundidade de difusão do nitrogênio. O processo é controlado por difusão se somente os elementos fracos formadores de nitretos como o Mo, por exemplo, estão presentes no aço; assim, uma interface difusa é esperada e o efeito do endurecimento é relativamente pequeno. Neste caso, a precipitação não irá ocorrer até

que uma grande saturação seja alcançada e a resposta da nitretação seja dominada pela taxa de precipitação (SANTOS, 2016).

#### 2.4.4 Desgaste

A indústria de moldes para injeção de plásticos sofre grande problema de desgaste, onde as superfícies frequentemente danificadas no molde são os canais de injeção, canal de alimentação e a cavidade. O aumento da rugosidade afeta a aparência das cavidades, que vai precisar ser polida regularmente. Após a realização de diversos polimentos, as cavidades falham por exceder as tolerâncias indicadas no projeto. A principal razão de falha por desgaste ocorre porque o material polimérico fundido flui sobre a superfície do molde, gerando grande atrito, degradando a superfície do molde e provocando um aumento na rugosidade (HE, 2011; BERGSTROM *et al.*, 2001). O deslizamento causa encruamento, formação de óxidos, de trincas superficiais, transformações de fases e transferência de material de uma superfície para outra, alterando a rugosidade superficial que segundo Brushan (2013a) é definida pelas variações topográficas da superfície formada por picos e vales de variadas amplitudes e espaçamentos, incluindo aqueles oriundos do processo de fabricação como retífica e fundição. Estas características influenciam o comportamento tribológico de um material, pois é a camada superficial que caracteriza o nível de atrito e de resistência ao desgaste dos mais variados componentes de máquinas, equipamentos, molde e matrizes (JACOBSON & HOGMARK, 2010).

Existem vários tipos de mecanismo de desgaste que são: adesivo, abrasivo, corrosivo, erosivo, cavitação, fadiga e fretting. O desgaste por abrasão representa mais do que 50% dos problemas de desgaste industrial, é um fenômeno causado pelo deslocamento e amassamento de material de uma superfície sólida ou duas superfícies em movimento relativo, devido a partículas duras ou protuberâncias deslizando ao longo da superfície. O tipo, tamanho e formato dos precipitados influenciam nos resultados da resistência ao desgaste, portando a dureza não é considerada como parte principal em um sistema tribológico é avaliado vários fatores que podem afetar essa propriedade (AZEVEDO, 2019).

Bodziak, (2017) estudou a resistência ao desgaste entre um aço *maraging* convencional e um aço *maraging* fabricado por FSL e concluiu que o *maraging* fabricado por FSL resiste mais ao desgaste devido sua estrutura martensítica mais refinada.

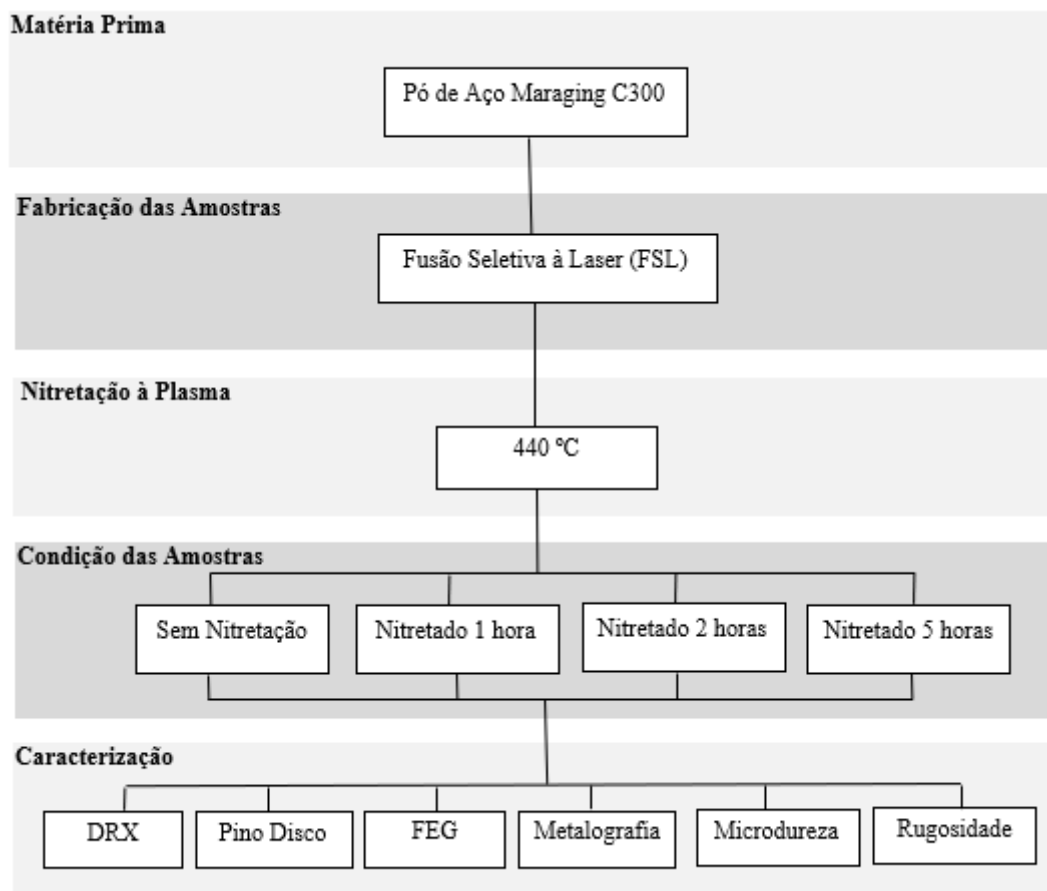
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados na realização da parte experimental deste trabalho. Na sequência estão descritas a caracterização da matéria-prima utilizada para confecção das amostras, seguido do detalhamento da técnica de nitretação por plasma, ensaio de desgaste e dos procedimentos empregados para caracterização das superfícies em estudo.

#### 3.1 FLUXOGRAMA DO PROCESSO

A Figura 15 apresenta um fluxograma evidenciando as principais etapas realizadas durante o presente estudo.

Figura 15 – Fluxograma com as etapas do estudo.

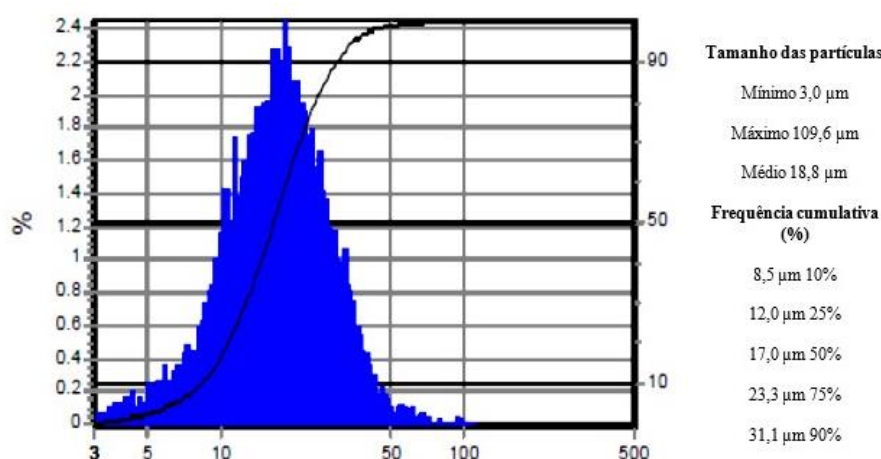


Fonte: Autora (2020).

### 3.2 MATÉRIA-PRIMA E SUA CARATERIZAÇÃO

A matéria-prima empregada nesta pesquisa para confecção das amostras foi o aço *maraging* C300 (DIN 1.2709) produzido pelo processo de FSL. O pó utilizado foi fornecido pela empresa Concept Laser que é fabricante do equipamento de FSL utilizado neste trabalho. Esse mesmo pó foi utilizado como matéria-prima em estudos anteriores de Zluhan (2015), Rabelo (2016) e de Bodziak (2018). A Figura 16 apresenta o resultado do analisador de imagens dinâmico *Particle Insight* que mede em tempo real o tamanho, a forma e a circularidade das partículas na faixa de tamanhos entre 3  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$  com alta resolução. As medições confirmaram que o pó metálico apresenta distribuição gaussiana com tamanho médio de partícula de 20  $\mu\text{m}$  (ZLUHAN, 2015). A composição química é apresentada na tabela 4.

Figura 16 – Distribuição do tamanho das partículas do pó de aço *maraging* C300.



Fonte: Zluhan (2015).

Tabela 4 – Composição química do material das amostras obtidas por FSL (% em peso). O resultado obtido está de acordo com a especificação do aço *maraging* C300. \*Fe: Balanço.

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>
0,004	0,041	0,215	0,002	0,0341	4,720	18,20	0,046	9,66
<b>Cu</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>W</b>	<b>Pb</b>	<b>Sn</b>	<b>B</b>	<b>N</b>	<b>Fe</b>
0,086	0,961	0,03	0,051	0,006	<0,001	0,001	0,196	*

Fonte: Rabelo (2016).

### 3.3 FABRICAÇÃO DOS AMOSTRAS POR FUSÃO SELETIVA A LASER

As amostras desta pesquisa foram fabricadas por FSL no equipamento da marca *Concept Laser* (modelo M2-Cusing) de acordo com os melhores parâmetros de fabricação definidos por Zluhan (2015) que são apresentados na Tabela 5. Foram fabricadas 12 amostras com 30 mm diâmetro e 10 mm de espessura, com camadas fabricadas por sobreposição perpendicular à camada anterior (malha cruzada).

Tabela 5 – Parâmetros do processo utilizado para obtenção das amostras por FSL.

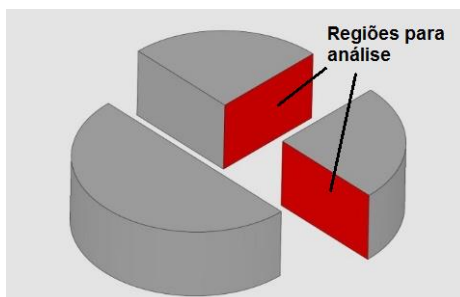
<b>Variável</b>	<b>Valor adotado</b>
Potência do laser	400 W
Diâmetro do feixe de laser	150 $\mu\text{m}$
Espessura aproximada dos filetes	115 $\mu\text{m}$
Taxa de sobreposição dos filetes	50%
Velocidade do laser	900 mm/s
Espessura da camada	55 $\mu\text{m}$

Fonte: Zluhan (2015).

### 3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE DENSIDADE

A fabricação por FSL não apresenta microestrutura 100% densa em relação ao maraging convencional e, por isto, foi necessário medir o percentual de poros. A forma de medição realizada neste trabalho está de acordo com outras pesquisas na área de FSL, como demonstra Rabelo (2016), Zluhan (2015), Marques (2014), Bodziak (2018), Zhang *et al.* (2013), Yasa e Kruth (2011), Kempen *et al.* (2011) e Yadroitsev e Smurov (2010). Para a quantificação das porosidades, foi utilizado o microscópio óptico da marca Zeiss Imager.M2m e para as análises foram selecionadas três amostras que foram cortados conforme apresentado de forma esquemática na Figura 17, identificados e analisados em dois sentidos perpendiculares entre si (X e Y) na direção de fabricação, utilizando uma cortadeira do tipo *cut-off* com refrigeração, de forma a não promover alteração na microestrutura do material. Na sequência, as amostras foram embutidas a quente em baquelite e submetidos à sequência de lixamento convencional com papel de carbetto de silício com granulometrias de 100, 220, 400, 600 e 1200 e polidos em pasta de diamante de 1 micrômetro de acordo com a Norma ABNT NBR 13284:95 e avaliados sem ataque químico.

Figura 17 – Sentido de corte das amostras para análise de densidade.



Fonte: Autora (2020).

A medida da porosidade é realizada por meio de um processamento de imagens sendo chamada “densidade teórica prática”. Com o histograma de cores obtido pelo programa AxioVision SE64 Rel.4 foi quantificada a presença de poros em termos da porcentagem presente nos planos X e Y de cada amostra. Foram extraídas 20 imagens de toda a seção (X e Y) da amostra utilizando a ferramenta *Multiphase Grains Graphite* que acompanha o programa do microscópio. Esta quantificação é realizada através de uma binarização da imagem adquirida via microscópio com ampliação de 50 vezes, onde a matriz metálica polida reflete a luz branca enquanto os poros não refletem luz, ficando na cor preta. O programa considera a cor branca como uma fase e a cor vermelha como uma segunda fase, em que se consegue avaliar o percentual de poros presentes a partir do percentual de área escura em relação à área total observada.

### 3.5 NITRETAÇÃO A PLASMA

A nitretação a plasma foi realizada no Laboratório de Plasma, Filmes e Superfícies (LPFS) do Departamento de Física do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC/CCT). Os parâmetros utilizados no processo são listados na Tabela 6.

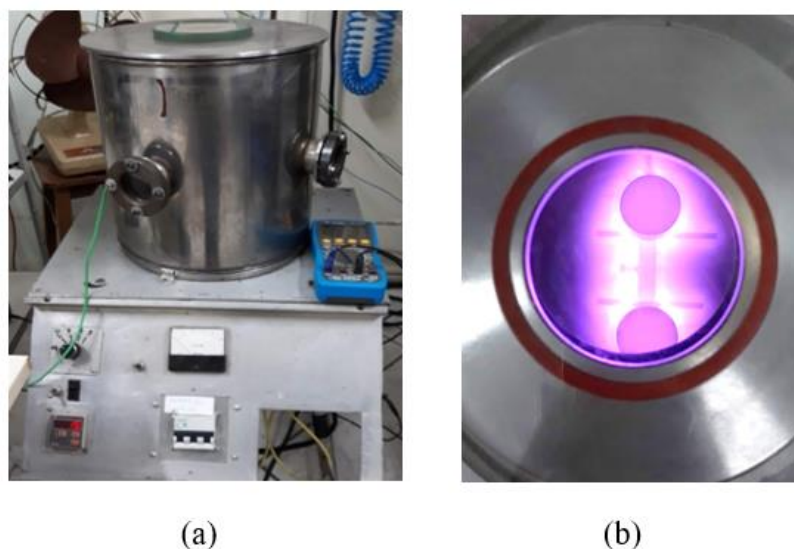
Tabela 6 – Parâmetros utilizados na nitretação das amostras.

Atmosfera	Pressão (torr)	Corrente (A)	Tensão (V)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
N <sub>2</sub> (70%) + Ar (30%)	1,2 ± 0,1	0,17 ± 0,01	660 ± 13	440	1,2 e 5

Fonte: Autora (2020).

A temperatura e os tempos escolhidos levaram em consideração as alterações microestruturais em função das melhores propriedades mecânicas encontradas em trabalhos anteriores, como em Rabelo (2016). Foram separadas 12 amostras que foram divididos em 4 grupos, onde cada grupo é composto por 3 réplicas. O grupo 1 não foi submetido ao processo de nitretação enquanto que os grupos 2, 3 e 4 foram nitretados numa temperatura próxima de 440 °C em 1, 2 e 5 horas, respectivamente. Antes dos tratamentos, as amostras passaram por um processo de lixamento convencional com papel de carbeto de silício com granulometrias de 100, 220, 400, 600 e 1200 e um polimento em pasta de diamante de 1 micrômetro. A Figura 18 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 18 – (a) Câmara utilizada para nitretação e (b) amostra em nitretação.



Fonte: Autora (2020).

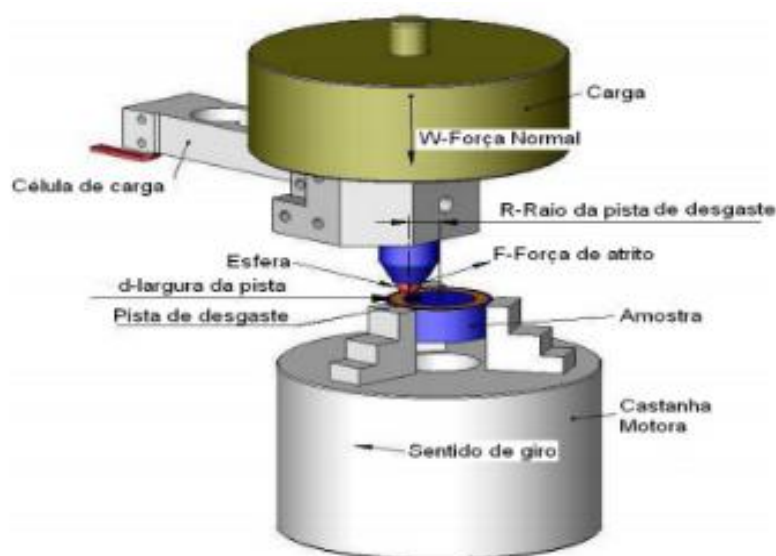
### 3.6 RUGOSIDADE

Em decorrência do problema de desgaste que ocorre frequentemente nos moldes industriais, foi realizado o ensaio de rugosidade para verificar se houve variação topográfica na superfície da amostra. Foi avaliada a rugosidade superficial das amostras antes e após a nitretação, utilizando o rugosímetro Taylor Hobson Form Talysurf pertencente ao LATECME do Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura. Para coletar os dados, foi utilizado o programa Taylor Hobson Ultra. As medições foram realizadas com uma esfera padrão de 11/2062-02-M4410, apalpador de 112/2009, diamante padrão cônico de 2  $\mu\text{m}$  e amplitude de 300  $\mu\text{m}$ , sendo que o espaçamento entre cada medição foi de 0,50 mm/s e o parâmetro avaliado foi a rugosidade  $R_a$  que representa a média aritmética dos picos e vales presentes na superfície.

### 3.7 ENSAIO DE DESGASTE POR DESLIZAMENTO SOBRE DISCO

Com o objetivo de analisar a aplicação do aço *maraging* C300 na fabricação de canais de refrigeração conformados, ensaios de desgaste ao deslizamento foram empregados para determinar a alteração desta propriedade em função dos tempos de nitretação a plasma. Para avaliar o efeito do tratamento termoquímico de nitretação a plasma nas propriedades tribológicas, as amostras foram submetidas ao ensaio de desgaste de deslizamento do tipo pino contra disco de acordo com a Norma ASTM G99/95 reprovada no ano 2000. O tribômetro utilizado pertence ao Laboratório de Metalurgia do Pó do Departamento de Engenharia Mecânica da UDESC/CCT. A amostra é um disco preso em um suporte, onde os contra corpos utilizados são esferas com 6,0 mm de diâmetro composto por 92% de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e 8% de zircônia que possui uma dureza Vickers entre 1500 e 1650  $\text{kgf/mm}^2$ . Esta esfera fica presa em um dispositivo e gira sobre a superfície da amostra, formando uma pista de desgaste. A Figura 19 mostra a ilustração do equipamento (tribômetro) onde a amostra fica presa e estática e a esfera (presa no dispositivo) serve como contracorpo no par tribológico e gira com aplicação de uma carga na direção normal a superfície da amostra e uma trilha é formada. Figura 20 mostra o tribômetro e a formação da trilha de desgaste.

Figura 19 – Esquema ilustrativo de um equipamento utilizado para o teste de desgaste.



Fonte: Almeida (2009).



Figura 20 – (a) Equipamento utilizado no ensaio e (b) pista de desgaste impressa na amostra após realização do ensaio.



Fonte: Autora (2020).

Os parâmetros utilizados nos ensaios são iguais aos utilizados por Bodziak (2018). O objetivo é comparar os resultados obtidos neste trabalho com os obtidos da referência supracitada.

Tabela 7 – Parâmetros do ensaio pino disco.

<b>Diâmetro da amostra (mm)</b>	30
<b>Espessura da amostra (mm)</b>	10
<b>Material da esfera</b>	Óxido de zircônia
<b>Dureza da esfera (HV)</b>	1250
<b>Diâmetro da esfera (mm)</b>	6
<b>Diâmetro da pista de desgaste (mm)</b>	10
<b>Velocidade de deslizamento (m/s)</b>	0,1
<b>Carga aplicada (N)</b>	10
<b>Rotação (rpm)</b>	191
<b>Número de voltas</b>	31.831
<b>Distância total percorrida (m)</b>	1000

Fonte: Bodziak (2018).

Para analisar o volume desgastado as amostras foram avaliadas por meio da imagem da seção da pista de desgaste. O volume de desgaste foi obtido a partir do volume de material removido, quantificado através do perfil da trilha, que foi medido por um microscópio

confocal da marca Leica DCM 3D pertencente à UDESC/CCT. Durante os ensaios, foi realizada a aquisição de dados de força de atrito para posterior cálculo do coeficiente de atrito  $\mu$ :

$$\mu = \frac{F}{W} \quad (1)$$

em que  $F$  é a força de atrito (força lateral) e  $W$  a força normal (carga aplicada pelo equipamento). Na sequência, as imagens foram analisadas pelo programa *Mountains Map*, apresentando o valor da área da seção. Com o valor da área, o volume desgastado é dado por:

$$V = 2\pi r A \quad (2)$$

em que  $V$  é o volume desgastado (retirada da amostra),  $r$  é o raio da pista de desgaste e  $A$  é a área média transversal do perfil de desgaste da amostra.

### 3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X foi realizada com o intuito de avaliar as fases presentes nas amostras após o tratamento termoquímico de nitretação, e na amostra não nitretada. Um dos principais usos desta técnica está na identificação e indexação da estrutura cristalina. Para essa medição, foi utilizada o equipamento de difração de raios-X (DRX) da marca Empyrean da empresa Panalytical. O equipamento pertence ao LATECME do Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura. Os difratogramas foram obtidos com passo de varredura de  $0,02^\circ$ , tempo de contagem de 2,0 s, corrente de 40 mA e 35 kV em fonte de cromo, na faixa angular  $2\theta$  de  $40^\circ$  à  $163^\circ$  seguindo a Lei de Bragg. Esta faixa angular irradiada em fonte de cromo, pode ter uma profundidade de medição de aproximadamente 5 à 45  $\mu\text{m}$  em uma amostra ferroso (Fe). Com os difratogramas, e auxílio do software HighScore Plus da Panalytical, foi possível identificar e indexar as fases presentes nas amostras. As cartas cristalográficas utilizadas para identificação e indexação das fases foram a COD 96-900-8537 para fase martensítica, e COD 96-900-4226 para a fase  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

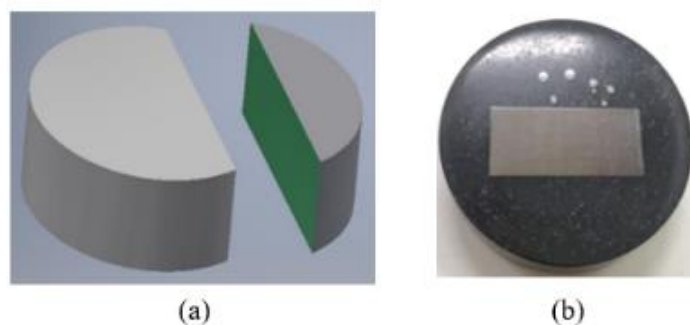
### 3.9 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Testes de microdureza foram realizados nas amostras para determinação do perfil de microdureza das camadas nitretadas. Para a realização do ensaio, as amostras foram cortados transversalmente por eletroerosão a fio em aproximadamente 6 mm do centro, conforme mostra a Figura 21(a), com o objetivo de preservar a pista de desgaste. Em seguida, as amostras cortadas foram embutidas em resina de baquelite utilizando uma prensa para embutimento

automático, como mostra a Figura 21(b). As amostras embutidas passaram pelo processo de lixamento com lixas de carbetto de silício na sequência de granulometria de 100 a 1200 e após esse processo seguiram para etapa de polimento com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  e foram atacadas quimicamente com o reagente Nital 3% (3:1 ácido nítrico + álcool etílico absoluto) para revelar a microestrutura do material em estudo. Para o ensaio de microdureza, foi utilizada a carga de ensaio de 25 g por 10 s após a aplicação da pré-carga no microdurômetro Wilson Instruments (modelo 402MVD - MEC 012) pertencente ao LATECME do Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura. O método e o procedimento do ensaio estão de acordo com a Norma ASTM E384-17 para ensaios de dureza Vickers parte 1. Foram efetuadas médias de 3 indentações em cada distância totalizando um perfil de 9 pontos em cada amostra nitretada e não nitretada.

Para determinação da profundidade total da camada nitretada, foi utilizado como método a Norma DIN EN 2639 (2003-04) que define como critério o denominado NHT, sigla de *Nitrierhartetiefe*, na língua alemã, que significa numa tradução livre “profundidade da camada nitretada”. A NHT define a camada de difusão como a profundidade da camada onde a dureza está com 50 HV acima da dureza do núcleo do substrato. A sobreposição entre o ponto experimental obtido para o perfil de microdureza e a NHT definem a profundidade da camada de difusão, ou seja, da região nitretada.

Figura 21 – (a) Ilustração evidenciando o método de corte da amostra para análise de microdureza e (b) imagem de uma amostra embutida em baquelite para a realização do ensaio.



Fonte: Autora (2020).

### 3.10 METALOGRAFIA

Nesta etapa foi analisada a profundidade da camada nitretada, presença da camada branca, verificação da zona de difusão do nitrogênio no aço, além de observar as características

microestruturais obtidas em função do tempo de nitretação. As microestruturas das amostras tratadas e sem tratamento foram analisadas em microscópio óptico, com ampliações entre 100 e 1000 vezes. O equipamento utilizado é da marca Zeiss (modelo Axio Imager.M2m) com aquisição de imagens feitas no programa Axio Vision SE64 V4.9, pertencente ao LATECME do Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura.

### 3.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)

Essa técnica foi utilizada para analisar as características microestruturais da camada nitretadas em ampliações maiores do que aquelas obtidas com o microscópio óptico. O equipamento utilizado é um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) do fabricante Carl Zeiss (modelo SUPRA 55VP). As amostras foram preparadas conforme descrito no procedimento para ensaio de microdureza e limpos com um equipamento de ultrassom, sendo que os mesmos foram imersos em álcool etílico por 5 minutos, de forma a eliminar as impurezas e contaminação na superfície de análise. Foram feitas análises na camada nitretada da amostra com as ampliações de 1.500 e 50.000 vezes.

### 3.12 MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)

O ensaio de microanálise por energia dispersiva foi realizado na amostra de condição de nitretação por 2 h, para identificar os elementos presentes na partícula aderida encontrada na pista no ensaio de desgaste pino sobre disco. O detector utilizado foi de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy) modelo Xflash 6/60 do fabricante Bruker® com software QUANTAX acoplado ao sistema do FESEM.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos após a nitretação a plasma dos aços Maraging C300, visando entender a melhor condição de tratamento superficial para o comportamento ao desgaste por deslizamento pino sobre disco.

### 4.1 DESGASTE E COEFICIENTE DE ATRITO

As Tabelas 8 e 9 apresentam, respectivamente, os valores médios do volume removido e do coeficiente de atrito para as amostras não nitretadas e nitretadas por 1, 2 e 5 horas. Para análise do volume de material removido e do coeficiente de atrito, foi assegurado que as superfícies de todas as amostras fossem preparadas de forma similar. Foi observada a redução do volume removido das amostras nitretadas em comparação com as amostras não nitretadas. Os dados da Tabela 8 indicam, por exemplo, a redução de 88% no volume removido das amostras nitretadas em 2 e 5 horas em comparação com o volume das amostras não nitretadas. Isso se deve ao fato da dureza da camada nitretada ser maior que a dureza das amostras não nitretadas, conforme será discutido nas próximas seções. Além disso, como o volume removido é igual para as amostras nitretadas em 2 e 5 horas, sugere-se que não há necessidade de tempos maiores que 2 horas de tratamento quando o objetivo é reduzir o volume de material removido por deslizamento.

Tabela 8 – Volume removido para as amostras não nitretadas e nitretadas em 1, 2 e 5 horas.

Amostra	Não nitretada	1 hora	2 horas	5 horas
Volume removido (mm <sup>3</sup> )	0,741 ± 0,027	0,117 ± 0,028	0,084 ± 0,013	0,085 ± 0,012

Fonte: Autora (2020).

Tabela 9 – Coeficiente de atrito para as amostras não nitretadas e nitretadas em 1, 2 e 5 horas.

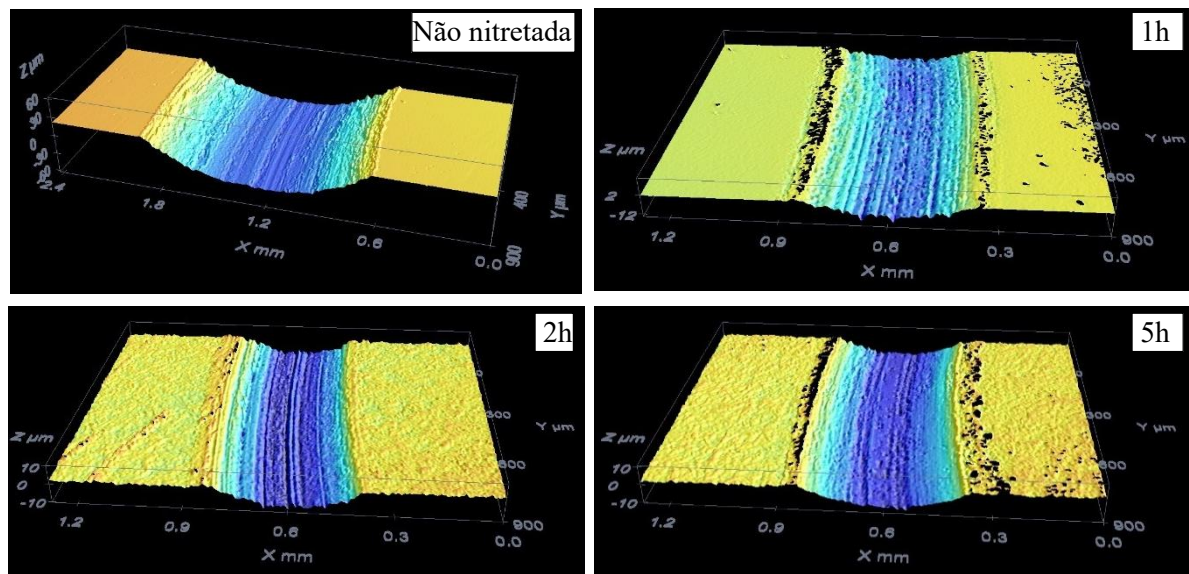
Amostra	Não nitretada	1 hora	2 horas	5 horas
Coeficiente de atrito	0,72 ± 0,02	0,70 ± 0,02	0,67 ± 0,02	0,68 ± 0,02

Fonte: Autora (2020).

Os dados do coeficiente de atrito não apresentam diferenças significativas entre eles. Estes resultados se aproximam dos valores do coeficiente de atrito para deslizamento seco em aços, entre 0,5 e 0,7 (ASM, 1990).

O atrito que ocorre entre a esfera e a amostra deve-se a existência de precipitados e nitretos duros no aço *maraging* formados após o processo de nitretação a plasma. A Figura 22 apresenta as pistas de desgaste do aço *maraging* não nitretado e nitretado a plasma por 1,2 e 5 horas.

Figura 22 – Imagens das pistas desgastadas da amostra não nitretada e nitretada por 1,2 e 5 horas obtidas no microscópio confocal. As imagens evidenciam a perspectiva da topografia da pista.



Fonte: Autora (2020).

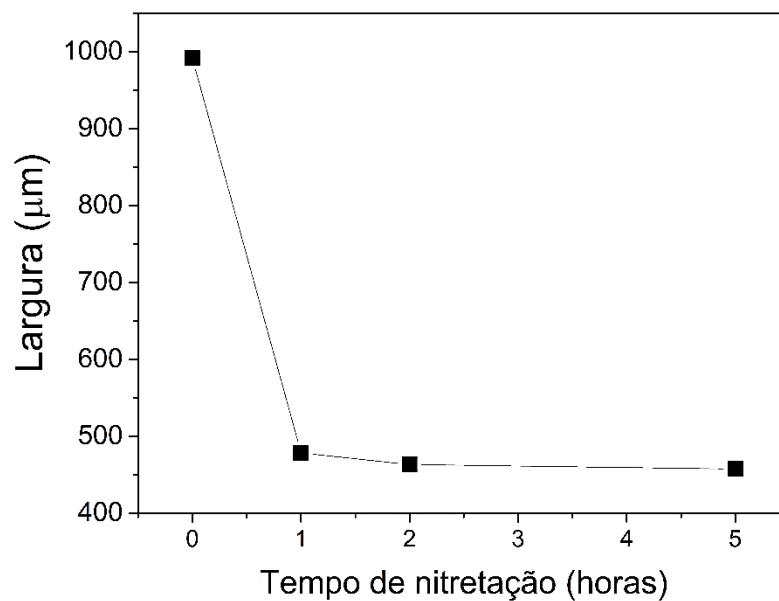
As imagens da Figura 22 mostram a topografia das pistas de desgaste, onde é possível observar uma redução na largura e na profundidade das pistas das amostras nitretadas quando comparadas as não nitretadas. Essa diferença pode estar associada ao aumento de dureza decorrente da nitretação.

As imagens da topografia após o desgaste evidenciam que o mecanismo abrasivo predomina durante toda a distância de deslizamento nas amostras nitretadas a plasma, o que é sugerido pela característica de picos e vales contínuos e sob a forma de ‘ondas’ observadas (OLIVEIRA JUNIOR, 2011). Os dados também mostram que, assim como o volume de material removido, o coeficiente de atrito e a largura da pista de desgaste na condição de 2 horas são similares aos obtidos com a condição de 5 horas.

O gráfico da Figura 23 apresenta as medidas da largura da pista desgastada mostrando um comparativo da amostra não nitretada com as nitretadas. Neste gráfico é possível observar que a dispersão entre as medidas na condição não nitretada com as nitretadas são muito grandes. Isto se deve, possivelmente a diferença dos resultados da dureza porém não se pode afirmar visto que o efeito da dureza sobre o desgaste do material envolve outros mecanismos de desgaste que dependem das variáveis de operação do ensaio (OLIVEIRA, 2011).

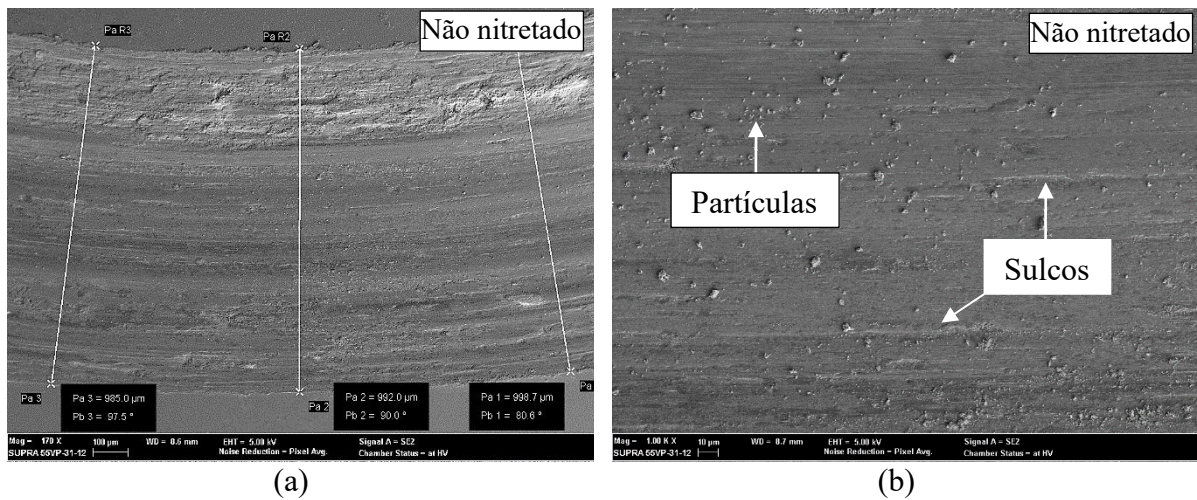
O desgaste é uma característica não é uma propriedade do material, que envolve parâmetros diferentes não só a parte desgastada (volume removido). A Norma DIN 50320 descreve quatro elementos importantes a serem observados: o corpo sólido, contracorpo, elemento interfacial e o meio, um tribosistema envolve todos esses elementos como parte importante no processo de desgaste. (ASM INTERNATIONAL, 1992).

Figura 23 – Comparativo entre a largura da pista desgastada com o tempo de nitretação das amostras não nitretadas com as nitretadas por 1, 2, e 5 horas.



A Figura 24 na próxima página apresenta imagens obtidas por MEV/FEG para a pista desgastada da amostra não nitretada.

Figura 24 – Imagem da pista desgastada para a amostra não nitretada e obtida por FEG com aumento de (a) 170 e (b) 1000 vezes.



Fonte: Autora (2020).

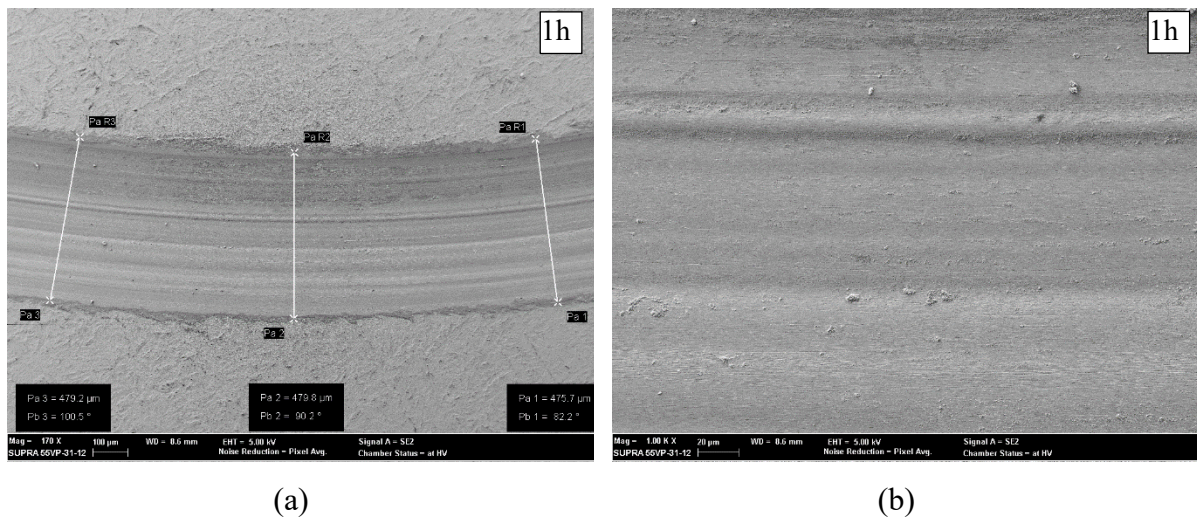
Bodziak, (2017) estudou o efeito da microestrutura do aço maraging 300 no desgaste em peças fabricadas por fusão seletiva a laser, obtendo em seu experimento uma medida de largura de pista desgastada de 933  $\mu\text{m}$  para a amostra sem tratamento, similar ao valor obtido nesse estudo da ordem de 992  $\mu\text{m}$ .

Nas imagens da Figura 24 pode-se observar deformações plásticas provocadas pela presença de riscos/sulcos e partículas na pista de desgaste, paralelos à direção de deslizamentos da esfera, que indicam sinais de desgaste abrasivos. Esta abrasão pode ter sido causada tanto pelo contracorpo (esfera) quanto por partículas de desgaste desprendidas da amostra que permaneceram na interface, sofrendo deformação e aumentando sua resistência (BODZIAK,2017).

Na Figura 25 na próxima página é apresentada a pista de desgaste do aço *maraging* nitretado por 1 hora, no qual se observa uma média de volume removido de aproximadamente 0,117  $\text{mm}^3$ .



Figura 25 – Imagem da pista desgastada para a amostra nitretado por 1 hora e obtida por FEG com aumento de (a) 170 e (b) 1000 vezes.

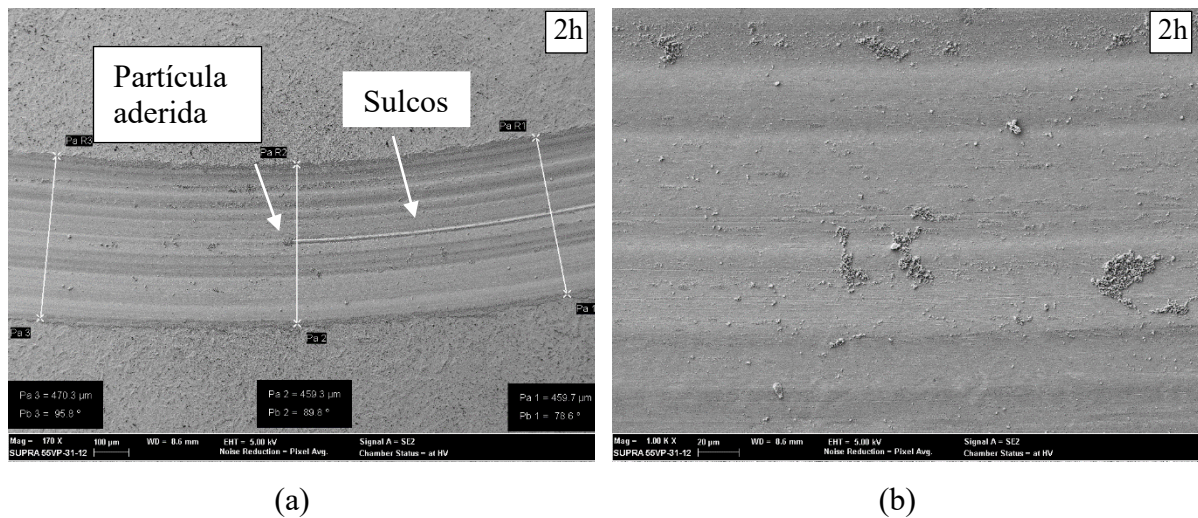


Fonte: Autora (2020).

A largura da pista nesta condição é da ordem de 478  $\mu\text{m}$ , como é possível observar na Figura 25(a). Verifica-se uma redução dos sinais de desgaste adesivo como transferência de material e/ou material aderido na trilha das amostras comparado ao aço *maraging* não nitretado. Observa-se ainda sinais de abrasão através dos riscos/sulcos presentes na pista, devido, possivelmente, a presença de partículas duras provenientes da nitretação na interface de contato entre o contracorpo (esfera) e a amostra (BRUSHAN, 2002).

A Figura 26 na próxima página apresenta a pista de desgaste do aço *maraging* nitretadas por 2 horas, onde se verifica uma média de volume removido de aproximadamente 0,084  $\text{mm}^3$ .

Figura 26 – Imagem da pista desgastada para a amostra nitretada por 2 horas e obtida por FEG com aumento de (a) 170 vezes, (b) 1000 vezes.



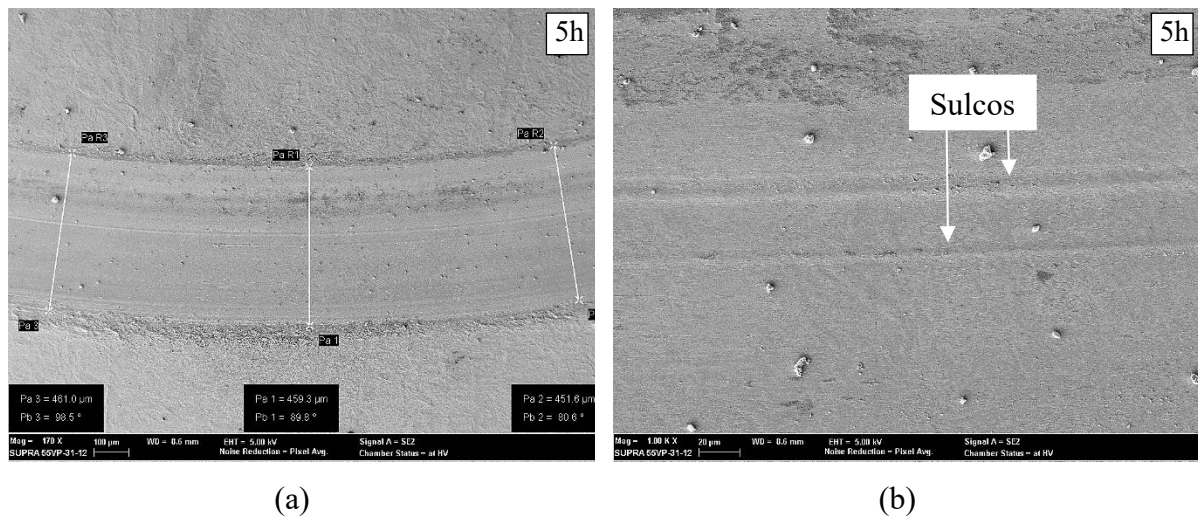
Fonte: Autora (2020).

Nesta condição, verifica-se que a largura da pista é de aproximadamente 463  $\mu\text{m}$ , como pode ser observado na Figura 26(a). Observa-se também a presença de partícula aderida na superfície, além de riscos/sulcos no mesmo sentido da direção do caminho da esfera. A partícula foi analisada quimicamente por EDS e encontrados percentuais de titânio e oxigênio 58,63% e 37,25% respectivamente, levando a sugerir que esta partícula seja proveniente do processo de fabricação da amostra. A Figura 26(a), mostra a partícula aderida e o sulco na região da pista de desgaste. O desgaste abrasivo ocorre quando partículas ou protuberâncias rígidas são forçadas contra a matriz e movem-se ao longo de uma superfície sólida (ASM, 1990).

Bodziak, (2017) encontrou em seu estudo a partícula aderida similar a essa pesquisa e analisou quimicamente por EDS (microanálise química por dispersão) e encontrou percentuais de titânio e alumínio maiores do que a matriz, 2,66% e 0,24% respectivamente.

A Figura 27 na próxima página apresenta a pista de desgaste do aço *maraging* nitretado por 5 horas, com uma média de volume removido de aproximadamente 0,085  $\text{mm}^3$ .

Figura 27 – Imagem da pista desgastada para a amostra nitretada por 5 horas e obtida por FEG com aumento de (a) 170 e (b) 1000 vezes.



Fonte: Autora (2020).

A largura da pista ficou em torno de 457  $\mu\text{m}$ , como é possível observar na Figura 27(a). Assim como nas condições anteriores, foram encontrados riscos/sulcos no mesmo sentido da direção do caminho da esfera, indicando um desgaste abrasivo.

A resistência ao desgaste após tratamento com plasma já foi avaliada por diversos autores (OLIVEIRA JUNIOR, 2011; MANCOSU, 2005; LEYVA *et al.*, 2011). Nestes estudos, foi observado um desempenho superior dos materiais modificados em relação aos respectivos substratos não tratados, apresentando menores coeficientes de desgaste, além de menores volumes desgastados. Estes resultados podem ser atribuídos, principalmente, à formação de uma camada superficial com maior dureza. Dalibon *et al.* (2014) e Silva *et al.* (2011) comentaram a importância de se aplicar um revestimento nas cavidades dos moldes de injeção para diminuir a incidência do desgaste, principalmente, nas condições onde o polímero injetado é abrasivo. Dalibon *et al.* (2014) observou um aumento na resistência ao desgaste do aço AISI 420 nitretado e revestido com DLC (Diamond Like Carbon). Com a nitretação, verificou-se um aumento de quase 2 vezes na resistência ao desgaste, enquanto o revestimento de diamante favoreceu um aumento de 25 vezes nesta propriedade. Silva *et al.* (2011) aplicaram o recobrimento de TiAlSiN e CrN/CrCN/DLC na superfície de aços AISI P20 utilizados como molde de injeção. Os autores encontraram um aumento de 25 vezes para o revestimento TiAlSiN e 58 vezes para a cobertura de CrN/CrCN/DLC.

## 4.2 RUGOSIDADE

O valor da rugosidade das amostras não nitretadas e nitretadas por plasma são apresentados na Tabela 10. Sabe-se que as características da superfície influenciam o ensaio de pino sobre disco. O recomendado pela Norma ASTM-G99 é que a superfície tenha rugosidade  $R_a = 0,8 \mu\text{m}$  (800 nm) ou menor. Os dados indicam que a nitretação aumentou a rugosidade média e as barras de erros associadas são muito maiores do que as obtidas para as amostras não nitretadas. Isso indica que as superfícies nitretadas estão irregulares, o que pode estar relacionado aos processos de *sputtering* durante a nitretação e ao processo de limpeza das amostras com plasma de argônio (ALVES JUNIOR, 2001). Além disso, considerando os valores obtidos tanto para a rugosidade quanto para as barras de erro das amostras nitretadas, não é possível afirmar que existe diferença de rugosidade entre elas, mas comparando as amostras não nitretadas com as nitretadas houve um aumento médio de rugosidade de 1896%.

Tabela 10 – Rugosidade  $R_a$  das amostras não nitretadas e nitretadas em 1, 2 e 5 horas.

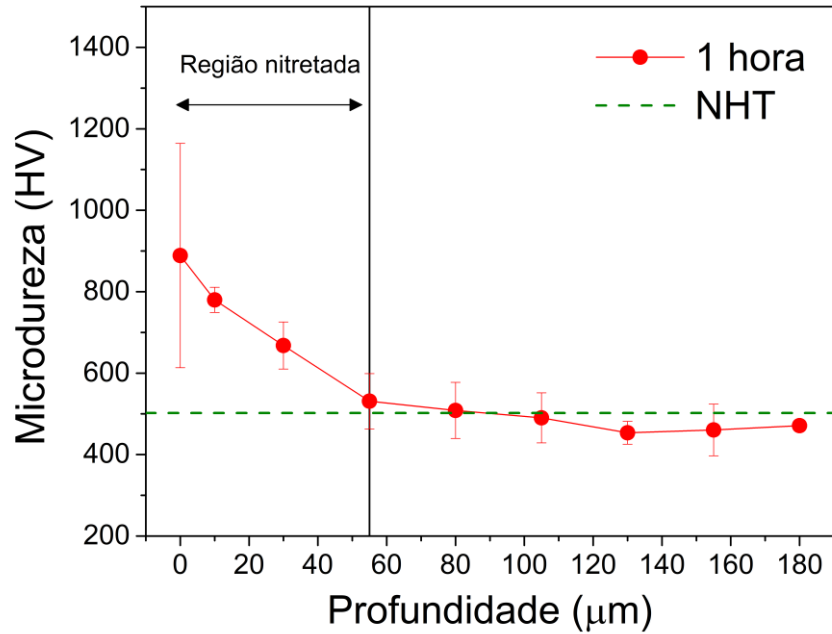
<b>Amostra</b>	<b>Não nitretada</b>	<b>1 hora</b>	<b>2 horas</b>	<b>5 horas</b>
<b><math>R_a</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	$7,9 \pm 0,4$	$156 \pm 5$	$167 \pm 8$	$150 \pm 57$

Fonte: Autora (2020).

## 4.3 MICRDUREZA VICKERS

Nos ensaios de perfis de microdureza, foi utilizado o processo de indentação (carga aplicada a amostra por uma máquina de ensaios de dureza) de 25 g em 9 pontos igualmente espaçados ao longo de três distâncias paralelas e perpendiculares ao plano das amostras. As três linhas foram utilizadas para calcular o valor médio da microdureza numa determinada profundidade. Realizou-se a média de 5 pontos no núcleo/substrato com carga de 500 g para determinação da profundidade NHT. Os perfis de microdureza do aço tratado em 1, 2 e 5h, respectivamente, são apresentados nas Figuras 28, 29 e 30 o núcleo do substrato.

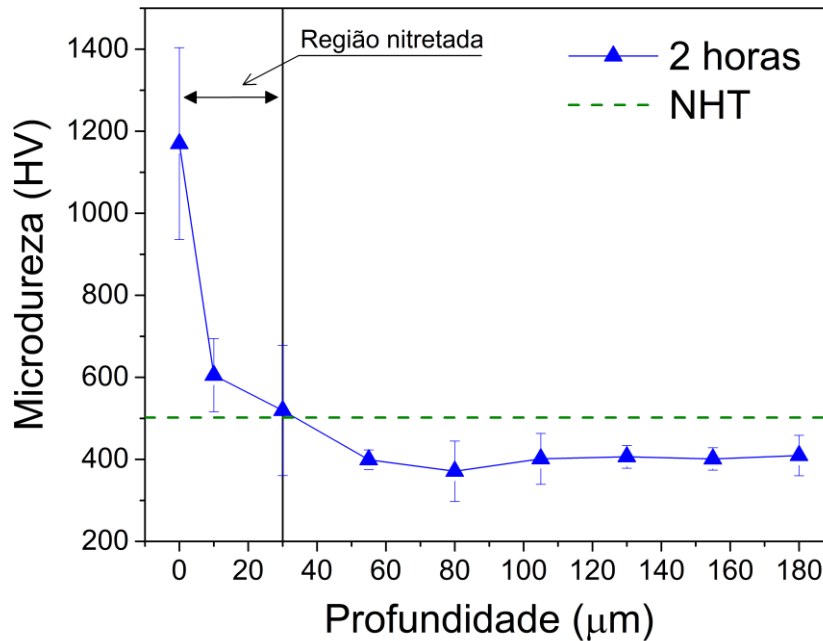
Figura 28 – Perfil de microdureza da amostra nitretada por 1 hora indicando a profundidade da camada nitretada.



Fonte: Autora (2020).

As amostras nitretadas por 1, 2 e 5 horas apresentam camadas nitretadas de 55, 30 e 55  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os perfis de microdureza apresentam certa linearidade, evidenciando homogeneidade da microestrutura. As amostras nitretadas por 2 e 5 horas estão em concordância com as medições de profundidade observadas por meio técnica metalográfica (método qualitativo) comparado ao perfil de microdureza (método quantitativo).

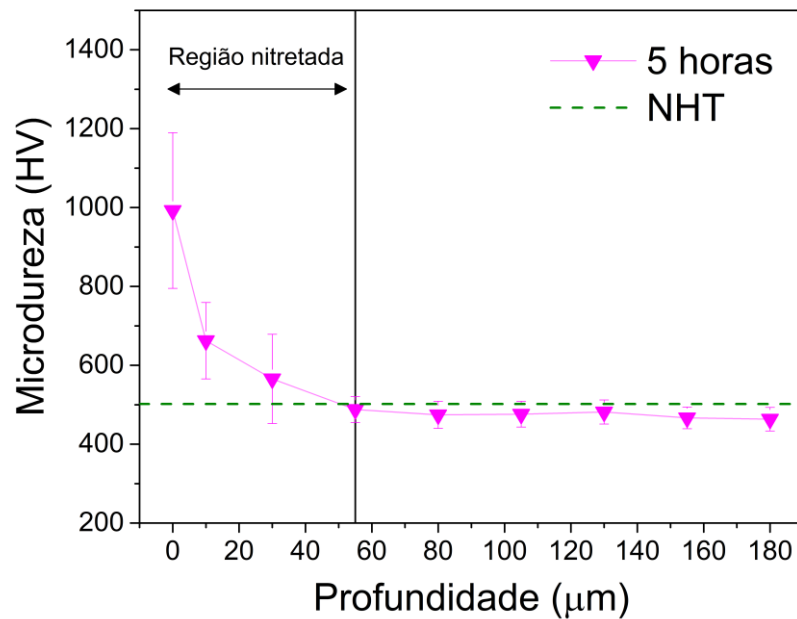
Figura 29 – Perfil de microdureza da amostra nitretado por 2 horas indicando a profundidade da camada nitretada.



Fonte: Autora (2020).

A elevada dureza encontrada na superfície do material nitretado se deve a formação de nitretos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, como pode ser observado na caracterização por DRX, apresentado na sessão 4.5 - Difração de Raio X. Observa-se também que a microdureza é reduzida gradativamente a partir da superfície até chegar a valores próximos do *maraging* C300 envelhecido. Os valores encontrados também mostram que não houve reversão da austenita, visto que a presença de austenita revertida da martensita causaria a redução na dureza do material (KEMPEN et al. 2011; PARDAL, 2012). O decréscimo da dureza ao longo da camada nitretada está associado ao decréscimo da concentração do nitrogênio que ocorre por difusão da superfície para o interior do substrato (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Na zona de difusão formam-se precipitados de nitretos de ferro e outros metais que distorcem a rede cristalina e aumentam a dureza da camada nitretada (SHETTY *et al.*, 2009).

Figura 30 – Perfil de microdureza da amostra nitretado por 5 horas indicando a profundidade da camada nitretada



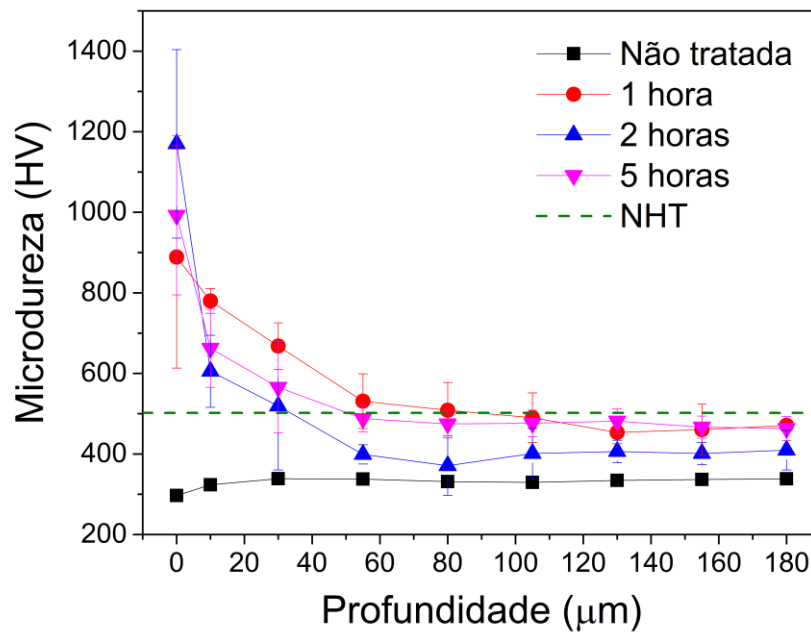
Fonte: Autora (2020).

Selg *et al.* (2013) afirmaram que a nitretação a plasma de aço *maraging* pode ser aplicada sem prévio envelhecimento, visto que os resultados de propriedades mecânicas encontrados são os mesmos do substrato. Ou seja, a dureza do substrato da amostra nitretada é condizente com a dureza do substrato da amostra somente envelhecida.

Na Figura 31 são apresentados os resultados de microdureza de forma comparativa, das amostras nitretadas e não tratadas por plasma. As amostras não nitretadas, apresentam valores de dureza de  $357 \pm 9,0$  HV enquanto que as amostras nitretadas a plasma tiveram um aumento significativo, da ordem de 227% na dureza superficial. Estes resultados podem ser atribuídos a formação de nitretos de ferro, que foram detectados pelas análises de DRX, a serem apresentados na sessão 4.5.

De acordo com os resultados, pode-se observar que o tratamento de nitretação por plasma favoreceu a obtenção de uma camada contínua e uniforme na superfície em todos os tempos de nitretação estudados. Verificou-se que o processo de nitretação promoveu um processo de envelhecimento no aço e aumentou a dureza do mesmo até valores próximos do *maraging* envelhecido.

Figura 31 – Valores médios dos perfis de dureza para as amostras não tratadas e nitretadas em 1, 2 e 5 horas.



Fonte: Autora (2020).

Os ganhos de dureza no núcleo da amostra estudados podem ser comparados aos resultados encontrados por Rabelo (2016) que avaliou o envelhecimento do *maraging* C300 em temperatura e tempo semelhantes. Os valores de dureza obtidos foram próximos, indicando que o núcleo apresentou um processo de envelhecimento por precipitação.

Na nitretação a dureza atingida no núcleo da amostra de aço *maraging* está relacionada ao elevado teor dos elementos de liga em solução sólida e a alta densidade de discordâncias que favorecem, através de mecanismos termicamente ativados, a nucleação e o crescimento de diferentes compostos intermetálicos precipitados na região das discordâncias e, como resultado há o endurecimento significativo da martensita, mesmo em baixos tempos e temperaturas de envelhecimento (LOPES, 2007; JÄGLE *et al.*, 2017). A presença destes precipitados provoca distorções no reticulado, devido às diferenças dos parâmetros de rede, gerando um campo de tensões que dificulta a movimentação de discordâncias, endurecendo o material. Dessa forma, através da nitretação a plasma se obtém uma superfície com alta dureza e, conseqüentemente, verifica-se uma melhora da resistência ao desgaste e um núcleo com propriedades similares a de um material envelhecido.

Yan *et al.* (2012) estudaram a nitretação a plasma em aço *maraging* forjado e encontraram um pico de maior microdureza na amostra nitretada por 2 horas, semelhante a esse estudo, no entanto obtiveram valores de microdureza superficiais inferiores.

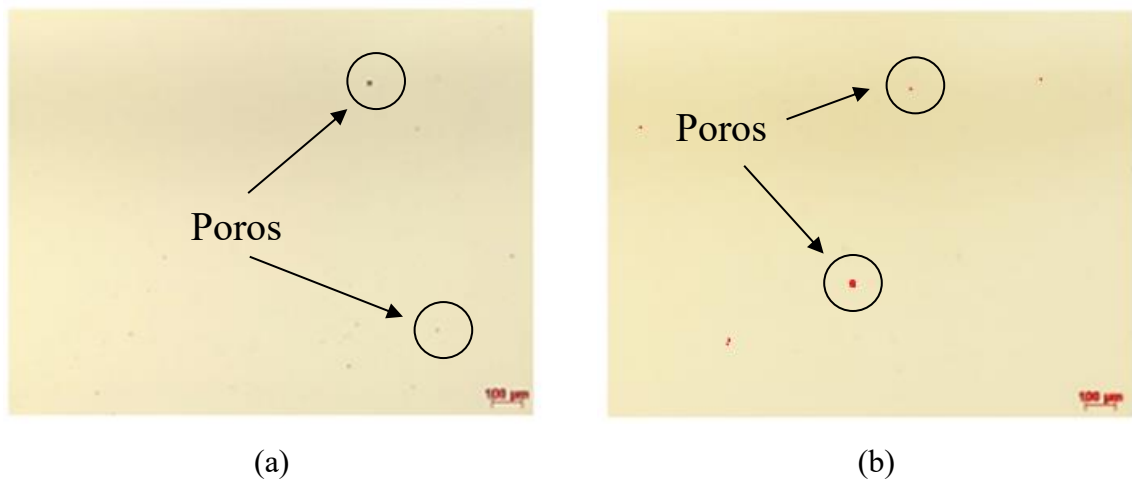


#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

##### 4.4.1 Avaliação de porosidades por microscopia óptica

Com a finalidade de determinar a densidade das amostras antes de serem nitretadas a plasma, foi realizado um estudo sobre as porosidades das amostras. Nas imagens obtidas por microscópio óptico com uma ampliação de aproximadamente 50 vezes sem reagente químico, foi determinado o percentual da área de poros em triplicata nas amostras não nitretadas, utilizando o software de análise de imagens Axio Vision. A Figura 32 apresenta um exemplo desta metodologia, através da imagem (a) da amostra observada no microscópio óptico, e (b) da imagem binarizada pelo software, indicando os poros na cor vermelha.

Figura 32 – Imagens do microscópio óptico com aumento de 50 vezes indicando os poros presentes nos cortes das seções (a) X e (Y) na amostra não nitretada em aço maraging C300.



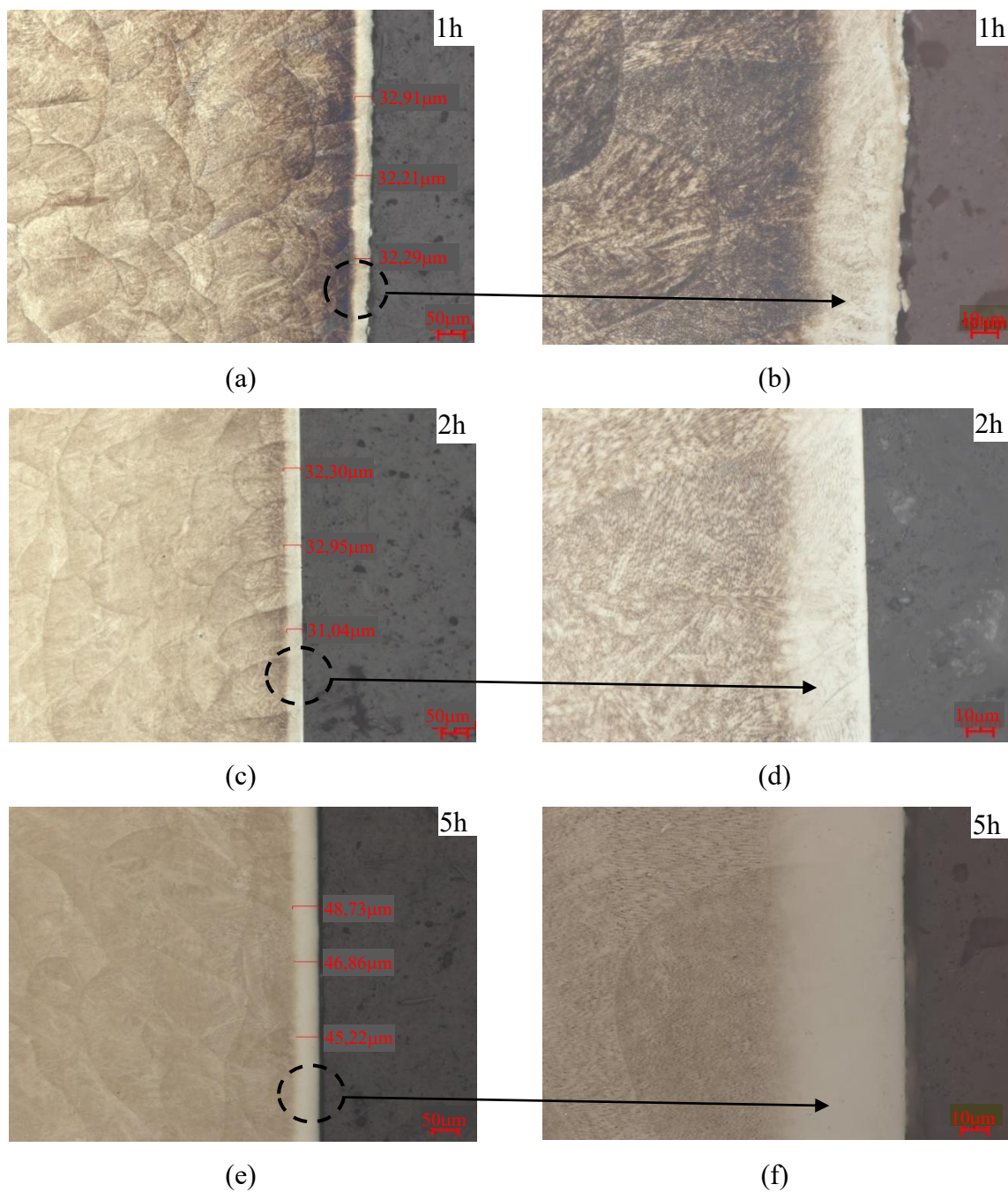
Fonte: Autora (2020).

As amostras utilizadas neste estudo apresentaram uma densidade prática teórica média de 99,94%, com um valor médio de 0,06% de poros, caracterizada por amostragem de 20 imagens nas seções dos eixos X e Y. Estes poros são homogêneos e distribuídos ao longo de toda amostra e podem ser formados por várias razões, tais como a diminuição da solubilidade dos elementos dissolvidos na poça de fusão durante o resfriamento, solidificação e evaporação dos elementos com pressão de vapor elevada (ROMBOUTS *et al.*, 2006). Após processo de nitretação não houve alteração na quantidade e nem na morfologia dos poros.

#### 4.4.2 Morfologia da profundidade das camadas nitretadas

A Figura 33 apresenta imagens obtidas por microscopia óptica para as amostras nitretadas em 1, 2 e 5 horas.

Figura 33 – Imagens de microscopia óptica para as amostras nitretadas em (a-b) 1h, (c-d) 2h e (e-f) 5 horas. As imagens (a), (c) e (e) foram obtidas com 100 vezes de aumento enquanto as imagens (b), (d) e (f) com aumento 500 vezes, após ataque químico de cloreto férrico.



Fonte: Autora (2020)

A realização desta análise visou avaliar a profundidade da camada nitretada, e a possível presença da camada branca, além de verificar se houve a formação da zona de difusão do nitrogênio no aço e observar as características microestruturais obtidas pelo tratamento de nitretação a plasma. Os dados indicam a formação de camadas e espessuras uniformes. A profundidade da camada nitretada é apresentada na Tabela 11. Não foi observada a presença de camada branca em nenhum dos tempos estudados sendo que este fato pode estar associado a quantidade de átomos de nitrogênio produzidos a partir da atmosfera presente no plasma. A existência e profundidade da camada branca é determinada por quatro variáveis, tempo, temperatura, composição química do aço e do processo. Quando o teor de nitrogênio é menor que a capacidade do substrato em absorvê-los, somente uma solução sólida de nitrogênio no substrato e nitretos é formada e é a chamada zona de difusão. Por outro lado, se a oferta de nitrogênio ultrapassa essa capacidade verifica-se a formação da camada branca. Para temperaturas de nitretação entre 400-590 °C, o nitrogênio irá ser dissolvido em ferro  $\alpha$  até a concentração de 0,1% em peso. Acima destes valores, são formados nitretos de  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ), e ao ultrapassar teores de 6% em peso os nitretos de  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) começam a mudar para o nitretos  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_x\text{N}$ ) que são as fases características da camada branca (BARANOWSKA,2004).

Sun e Bell (1997) estudaram a curva *potencial de início de formação da camada branca* (% de nitrogênio no gás versus tempo de nitretação) onde verificaram que a temperatura de nitretação e os teores de elementos de liga e de carbono influenciavam na formação da camada branca.

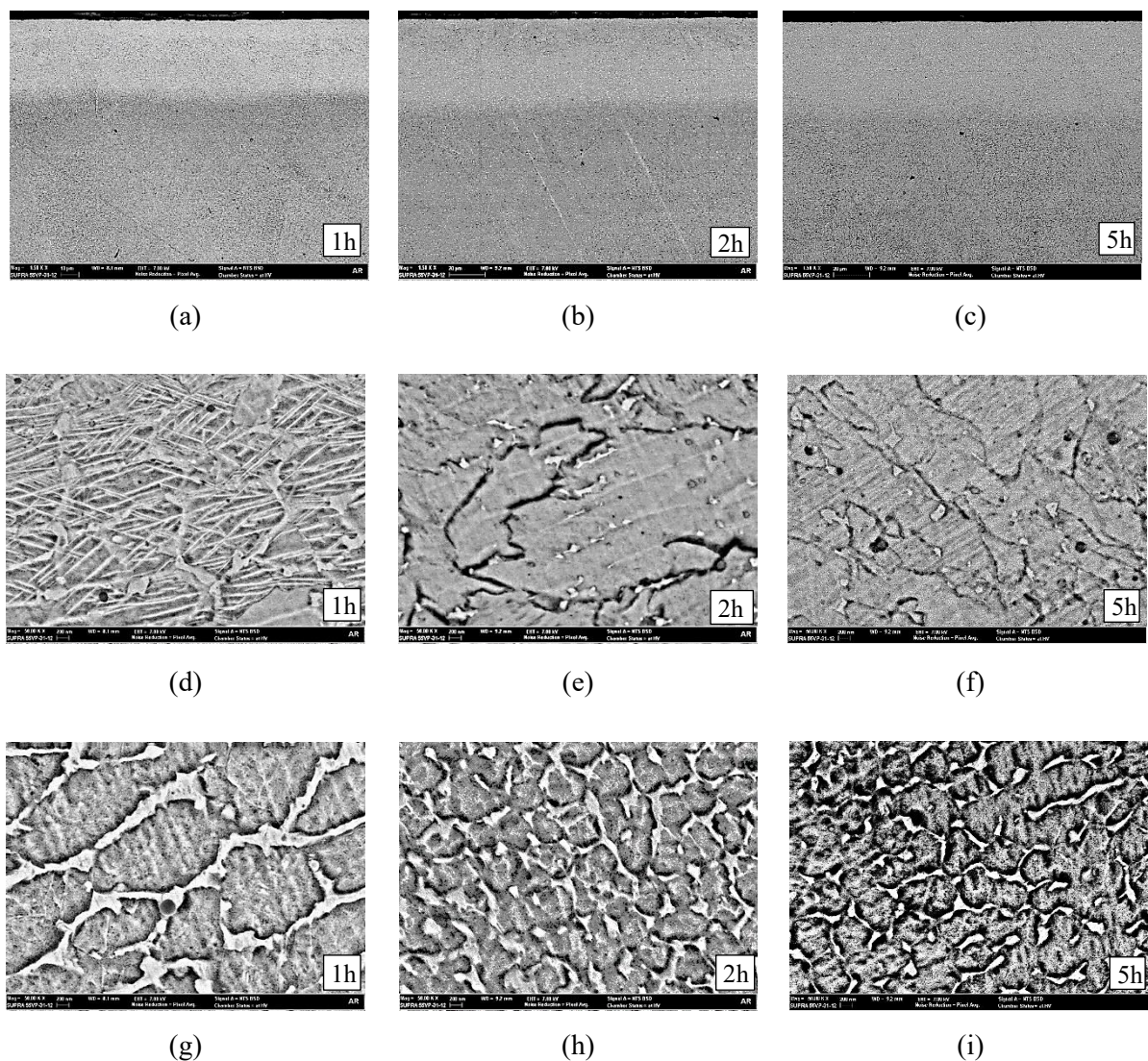
Franco Jr. et al. (2003) desenvolveu um modelo numérico para calcular a cinética de nitretação na superfície e no interior de aços alta liga, esse modelo permite estabelecer não só o tempo máximo de nitretação, a temperatura e a composição dos gases para obter peças sem camada branca, como também a composição das fases formadas em função dos parâmetros dos processos.

A Figura 34 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica por emissão de campo (FEG). Analisando-se os resultados, observa-se que não há a formação de camada de compostos (camada branca) em nenhuma das condições estudadas, em concordância com os dados obtidos por microscopia óptica. As imagens evidenciam a presença da camada de difusão, além de uma microestrutura martensítica, com presença de precipitados.

A camada de difusão é a responsável pela alteração das propriedades mecânicas da superfície do material. Ela promove o aumento da dureza e tensões residuais compreensivas, que são responsáveis pela melhora das propriedades mecânicas, principalmente, a resistência

ao desgaste. Devido a utilização de temperatura mais baixas de nitretação, foi possível evitar a precipitação de carbonetos em rede nos contornos de grão e, conseqüentemente, evitar a redução da tenacidade da camada endurecida (GOBBI, 2009).

Figura 34 – Imagens de FEG para as amostras de aço *maraging* nitretadas por 1, 2 e 5 horas com (a-b-c) 1.500, (d-e-f) 50.000 e (g-h-i) 50.000 vezes de aumento. As imagens das figuras (a-b-c) e (d-e-f) referem-se à seção transversal da amostra na região da camada nitretada, enquanto as imagens das figuras (g-h-i) referem-se ao núcleo. Antes das medidas, as amostras sofreram ataque químico de cloreto férrico.



Fonte: Autora (2020).

Comparando-se as imagens das Figuras 34 (a), (b) e (c), é possível observar as profundidades das camadas, representadas pelas faixas mais claras em relação à coloração do

núcleo. Observa-se a formação das camadas nitretadas de aspecto regular para os três tempos com profundidades para 1, 2 e 5 horas de 45, 35 e 50 microns respectivamente.

A amostra de 1 hora apresentou valores diferentes da profundidade de camada quando comparado com os três diferentes métodos analisados, conforme evidenciado na Tabela 11. Na imagem da Figura 34 (d), observa-se as agulhas de nitretos na região da camada nitretada, diferente das imagens da Figura (e) e (f) onde observa-se um ataque intragranular que pode ter sido originado por precipitação de fases nessa região (PINEDO,2000).

A Figura 34 (g), (h) e (i) mostram a microestrutura do núcleo (substrato) para amostras tratadas com tempos de 1, 2, 5 horas, respectivamente. Pode-se observar que a microestrutura manteve-se em formato de "colmeia" muito refinada e heterogênea, não sendo dissolvidas pela nitretação. Por outro lado, verifica-se uma diferença em termos de tamanho destas "colmeias" que podem estar associadas ao processo de solidificação das amostras, devido ao super-resfriamento oriundo do processo de fabricação(FSL) e a direção preferencial de solidificação onde há a formação de uma interface rugosa, que é caracterizada por estrutura celular, celular-dendrítica e dendrítica (GARCIA, 2001). Rabelo, (2016) em seu estudo com aço *maraging* 300 fabricado por FSL realizou uma análise química nessas "colmeias" e encontrou micro segregações de elementos de liga nesta região. Na Tabela 11 é apresentada uma comparação das profundidades das camadas nitretadas obtidas pelos métodos de Microdureza NHT, Microscopia ótica e eletrônica de varredura. Os dados indicam que as medidas estão na mesma ordem de grandeza, sendo que as diferenças podem ser explicadas pelos erros de medida associados com os respectivos processos.

Tabela 11 – Comparação entre as profundidades das camadas nitretadas obtidas pelos métodos de MO, FEG e NHT.

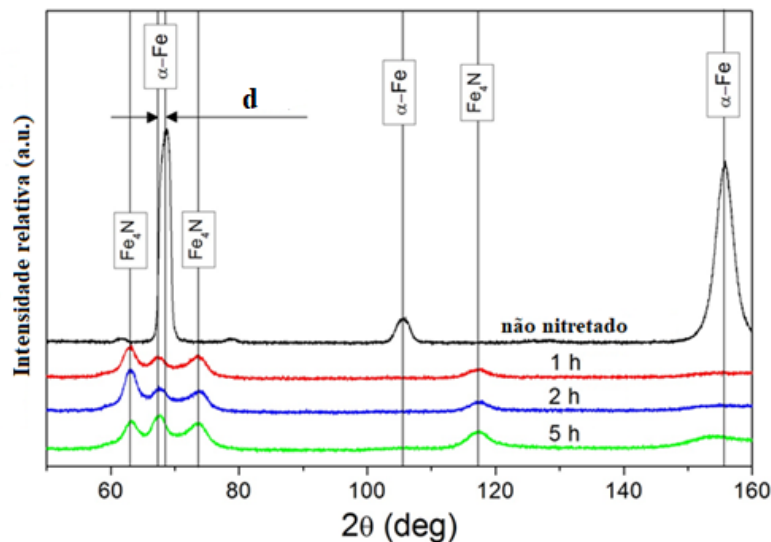
<b>Tempo de nitretação (horas)</b>	<b>Profundidade obtida por microscopia óptica (µm)</b>	<b>Profundidade obtida FEG (µm)</b>	<b>Profundidade obtida por microdureza NHT (µm)</b>
1	32,5	45	55
2	32,1	35	30
5	46,9	50	55

Fonte: Autora (2020).

#### 4.5 QUALIFICAÇÃO DAS FASES VIA DRX

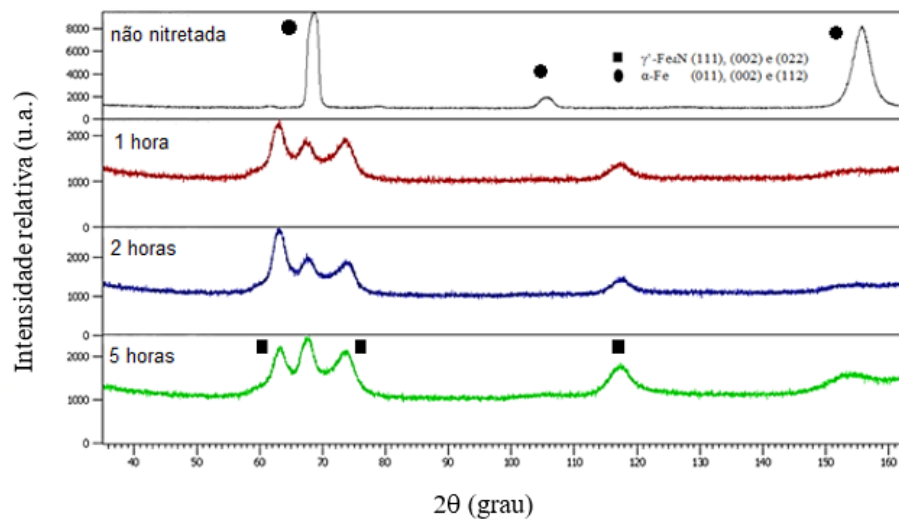
As análises de DRX foram realizadas nas amostras nitretadas e não nitretadas com objetivos de avaliar as fases dos compostos obtidos na região da camada nitretada. Nas Figuras 35 e 36 são apresentadas os difratogramas obtidos com a análises de DRX das amostras nitretadas e não nitretadas. No difratograma da amostra não nitretada são observados picos em  $68^\circ$ ,  $106^\circ$  e  $156^\circ$  ( $2\theta$ ), sendo estes respectivos aos planos (011), (002) e (112) da estrutura martensita (fase  $\alpha$ -Fe), característico dos aços *maraging*. Nos difratogramas das amostras nitretadas, observou-se os efeitos da difusão do nitrogênio em solução sólida intersticial, causando um alargamento dos picos da martensita. Observa-se ainda a transformação de fase da matriz martensítica (fase  $\alpha$ -Fe) para  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N na superfície da amostra, através dos picos em  $63^\circ$ ,  $74^\circ$  e  $117^\circ$  ( $2\theta$ ), respectivamente, aos planos (111), (002) e (022) que estão relacionados com a fase cúbica  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Com a transformação de fase na superfície, observa-se uma queda de intensidade nos picos da martensita (fase  $\alpha$ -Fe), devido a transformação desta para fase rica em nitrogênio ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N).

Figura 35 – Difração de raios-X das amostras nitretadas e não nitretadas.



Fonte: Autora (2020).

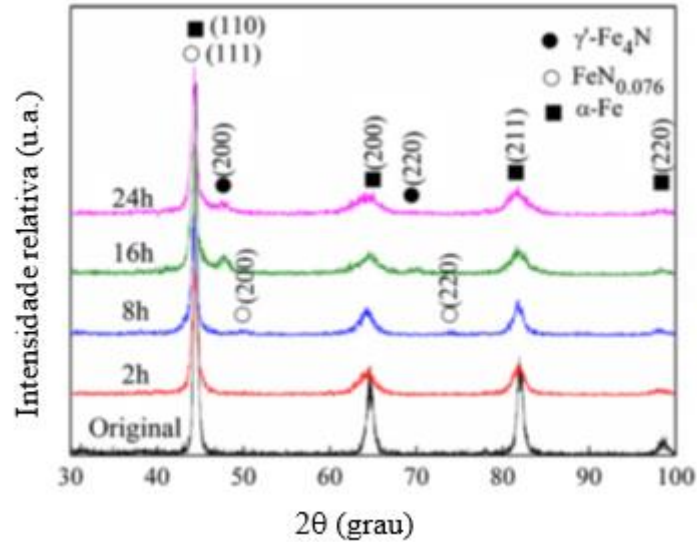
Figura 36 – Difratoograma de raios-X das amostras nitretadas e não nitretadas com a indexação dos picos com os planos cristalográficos.



Fonte: Autora (2020).

Estas fases oriundas da nitretação também foram observadas por Yan *et al* (2012) em experimentos com nitretação a plasma em temperatura de 360°C em aços *maraging*. Nos experimentos de Yan *et al* (2012), não foi possível identificar os picos/planos da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, nas amostras nitretadas em 2 e 8 horas, sendo identificado somente após 16 horas de nitretação conforme pode ser observado na Figura 41. No presente estudo, foi possível identificar e indexar os planos cristalinos da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N após 2 horas de nitretação a 440° C. Uma das diferenças em ambos os estudos pode estar relacionada a técnica de análise, sendo que neste estudo foi utilizada uma fonte de radiação de cromo nas análises de DRX, que proporciona melhor relação de sinal *versus* ruído, enquanto que Yan *et al* (2012) utilizaram uma fonte de cobre, que gera fluorescência na matriz de ferro, e conseqüentemente maior ruído na medição. Esta condição e comparação com fontes de radiação, foi comparada nos estudos realizados por Rabelo (2016). No estudo de Yan *et al* (2012), a fonte de cobre causou alta fluorescência no ferro presente na amostra, gerando um ruído na medição e dificultando medições de baixo percentual de algumas fases presentes em ligas ferrosas (Rabelo 2016). Para fins comparativos, pode-se verificar que as diferenças em termos de comprimento de onda de ambas as fontes (fonte de cobre (CuK $\alpha$ ) com comprimento (médio) de onda  $\lambda = 1,54\text{\AA}$  e cromo (CrK $\alpha$ ) com comprimento (médio) de onda  $\lambda = 2,28\text{\AA}$ ) pode alterar os ângulos de difração em diferentes planos, que podem ser comparados entre eles, através da lei de Bragg.

Figura 37 – Difratoograma de raios-X do experimento realizado por Yan *et al* (2012) comparando a nitretação a plasma a 360°C para tempos de 2, 8, 16 e 24 horas em aço *maraging* forjado.



Fonte: Yan, M.F *et al* (2012).

A fase FeN<sub>0.076</sub> encontrada nas amostras nitretadas em 16 e 24 h por Yan *et al* (2012), não foi encontrada na amostra nitretada por até 5 h no presente estudo. Entretanto, é possível que com o emprego da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, tais precipitados sejam observados nas amostras de 5h, assim como os demais precipitados indicados como MoN, Mo<sub>3</sub>N, Co<sub>2</sub>N, Ni<sub>3</sub>Mo e FeN<sub>0.076</sub> por Yan *et al* (2012) em sua caracterização por TEM, na amostra nitretada por 16 e 24h. Tal técnica não foi empregada no presente trabalho.



## 5. CONCLUSÕES

O estudo do comportamento mecânico do aço *maraging* C300 permite conduzir às seguintes conclusões:

- As amostras fabricadas via fusão seletiva a laser, demonstraram ótima resposta aos tratamentos térmicos de nitretação a plasma, com ganhos de resistência ao desgaste e dureza.
- A melhor condição de resistência ao desgaste no aço *maraging* 300 foi obtida com o tempo de 2 horas de nitretação com um volume de material removido de 0,084 mm<sup>3</sup> e um coeficiente de atrito de 0,67.
- A nitretação por plasma favoreceu a formação de uma contínua e uniforme camada na superfície do material com profundidade média 37±8 microns e presença de nitretos de ferro  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N para os três tempos.
- Comparando a condição não nitretada com a nitretada por 2 horas obteve-se um ganho de dureza da ordem de 227%.
- A camada de nitretos formada levou a um aumento de rugosidade de 1.896% comparando com condição não nitretada. Os resultados indicam que o processo de nitretação por plasma afeta o acabamento superficial deixando a superfície mais rugosa. O aumento da tensão e da corrente, juntamente com a proporção de argônio e nitrogênio utilizados na limpeza e na nitretação respectivamente, podem ser fatores relacionados com este aumento da rugosidade.
- A nitretação a plasma além de aumentar a dureza das amostras também favoreceu a obtenção de maior resistência ao desgaste em todas as condições estudadas.
- Os resultados indicam que a nitretação a plasma além de aumentar a resistência ao desgaste por conta do aumento da dureza na superfície também aumenta a dureza no substrato eliminando a etapa do tratamento de envelhecimento.
- A fabricação de componentes em aço *maraging* C300 mediante fusão seletiva a laser (FSL) permite obter, propriedades similares às de peças forjadas. Apesar de não conseguir reduzir a zero o nível de porosidades (obteve-se uma densidade prática teórica média da ordem de 99,94 %).
- Finalmente do ponto de vista operacional, se a nitretação a plasma for uma escolha, a etapa de envelhecimento poderá ser evitada previamente, visto que este envelhecimento ocorre simultaneamente ao processo de nitretação, resultando em economia de tempo e

energia compensando o custo da matéria-prima, que é mais cara se comparada aos aços H13, P20 ou similares forjados/conformados.

## 6. SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

A partir do trabalho desenvolvido, são sugeridos os seguintes trabalhos para desenvolvimento futuro:

- Caracterizar os nitretos e demais fases através de microscopia eletrônica de transmissão (MET - SAED), de forma a identificar a microestrutura e as diferentes fases em função de temperatura e tempo de nitretação.
- Realizar análises por espectroscopia de elétrons espalhados por raios-X (XPS) para estudar a composição química de nitrogênio presente nas amostras de forma a determinar o percentual de nitrogênio difundido na camada.
- Realizar processos de nitretação com plasma pulsado nas mesmas condições apresentadas neste estudo e avaliar as propriedades obtidas.
- Avaliar a resistência a corrosão das amostras estudadas, apesar das excelentes propriedades mecânicas, os aços maraging foram pouco estudados em relação à resistência à corrosão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHAJANI, H.; BEHRANGI, S. Plasma nitriding of steels. Springer, 2017.

ALMEIDA, E. A. S. Nitretação sólida, plasma e gasosa em aços ferramenta: análise microestrutural e comportamento ao desgaste. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2009.

ALVES JUNIOR, C. Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações. EDUFRRN, 2001.

ALVES JUNIOR, C. Nitretação em plasma pulsado: equipamento preparação e caracterização das camadas nitretadas. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

ARA, J. F.; ALMANDOZ, E.; PALACIO, J. F.; FUENTES, G. G.; Simultaneous ageing and plasma nitriding of grade 300 maraging steel: how working pressure determines the effective nitrogen diffusion into narrow cavities. *Surface and Coatings Technology*, 317, 64–74, 2017.

ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. ASM handbook: Friction, lubrication, and wear technology. ASM International, 1992.

ASM HANDBOOK. Properties and selection: irons, steel and high-performance alloys. ASM International, 1990.

AZEVEDO, I.A.; Análise do desgaste por abrasão de rotors em aço inoxidável AISI 304 de bombas de estação elevatória de água bruta de ETA'S, variando a carga de sedimentos. Monografia. Univerdidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2019.

BARANOWSKA, J. Characteristic of the nitride layers on the stainless steel at low temperature. In: *Surface and Coatings Technology* 180-181, pg. 145-149, 2004.

BERGSTROM, J.; THUVANDER, F.; DEVOS, P.; BOHER, C. Wear of die materials in full scale plastic injection moulding of glass fibre reinforced polycarbonate. *Wear*, 251, 1511–1521, 2001.

BODZIAK, S.; VALENTINA, L. V. O. D.; LAFRATTA, F. H. Canais de refrigeração conformados em ferramentas de injeção. *Plástico Industrial*, dezembro, 50–61, 2014.

BODZIAK, S. Caracterização do aço maraging 300 fabricado por fusão seletiva a laser. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2018.

BLAWERT, C.; MORDIKE, B. L.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T.; TENDYS, J. Influence of process parameters on the nitriding of steels by plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 103–104, 240–247, 1998.

BRAGA, L. M. Manufatura aditiva: uma análise de aplicações atuais. Trabalho de conclusão de curso. Graduação em Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2017.

BREMEN, S.; MEINERS, W.; DIATLOV, A. Selective Laser Melting: A manufacturing technology for the future? *Laser Technik Journal*, 9, 33–38, 2012.

BHUSHAN, Bharat. *Introduction to tribology*. John Wiley & Sons, 2002.

CAMPANELLI, S. L.; CONTUZZI, N.; ANGELASTRO, A.; LUDOVICO, A. D.; Capabilities and Performances of the Selective Laser Melting Process. In: JOO ER, M. (Org.). *New Trends in Technologies: Devices, Computer, Communication and Industrial Systems*. IntechOpen Limited, 233-252, 2010.

CONCEPT LASER GmbH, M2 cusing operating manual (version 1.0.11), Lichtenfels, Germany, 2011. Disponível em: <>.

CONTUZZI, N.; CAMPANELLI, S. L.; CASAVOLA, C.; LAMBERTI, L. Manufacturing and characterization of 18Ni marage 300 lattice components by selective laser melting. *Materials*, 3451–3468, 2013.

CULLITY, B. D.; *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley, 1967.

DALIBON, E. L.; TRAVA-AIROLDI, V.; PEREIRA, L. A.; CABO, A.; BRÜHL, S. P. Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 255, 22–27, 2014.

FRANCO JUNIOR, A. R. F. Obtenção de Revestimento Duplex por Nitretação a Plasma e PVD -TiN em aços ferramentas AISI D2 e AISI H13. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

FRANCO JUNIOR, A. R. F. GARZÓN, C.M.O.; et al. Análise numérica e experimental da cinética de nitretação a plasma de aços-ferramenta. In: 58º congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Anais (em CD-ROM), ABM, Rio de Janeiro, RJ, 21-24 JULHO 2003.

GARCIA, Amauri. *Solidificação: fundamentos e aplicações*. Ed. da UNICAMP, 2001.

GONÇALVES, C. S. Efeito do Processo de Nitretação Sob Plasma no Comportamento em Fadiga Térmica dos Aços Ferramenta para Moldes para Injeção de Alumínio Sob Pressão. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

GUO, Z.; SHA, W.; LI, D. Quantification of phase transformation kinetics of 18 wt.% Ni C250 maraging steel. *Materials Science and Engineering A*, 373, 10–20, 2004.

HE, B. Research on the failure and material selection of plastic mold. *Procedia Engineering*, 23, 46–52, 2011.

JÄGLE, E. A.; SHENG, Z.; KÜRNSTEINER, P.; OCYLOK, S.; WEISHEIT, A.; RAABE, D.; Comparison of maraging steel micro- and nanostructure produced conventionally and by laser additive manufacturing. *Materials*, 10, 8, 2017.

JACOBSON, S.; HOGMARK, S. Tribofilms – On the crucial importance of tribologically induced surface modifications. In: NIKAS, G. K. (Org.). Recent developments in wear prevention, friction and lubrication, friction and lubrication, 197-226, 2010.

KEMPEN, K.; YASA, E.; THIJS, L.; KRUTH, J.-P., VAN HUMBEECK, J. Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel. *Physics Procedia*, 12, 255–263, 2011.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-Ray diffraction procedures. John Wiley & Sons, 1974.

LEYVA, C. A. L.; GODOY, C.; BOZZI, A. C.; WILSON., J. C. A. B.; Ultra-low carbon (ULC) steel modified by triode plasma nitriding and PVD coating: effects on micro-abrasive wear behavior. *Surface and Coatings Technology*, 206, 1796–1808, 2011.

LOPES, J. C. O. Os aços maraging. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 19, 41–44, 2007.

MANCOSU, R. D. Recobrimento tribológico Cr-N e nitretação a plasma para melhoria da resistência à erosão cavitacional de um aço carbono ABNT 1045: Uma Abordagem Topográfica. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

MARQUES, S. Estudo da influência da espessura da camada e velocidade do laser na microestrutura e propriedades de peças fabricadas por fusão seletiva a laser no aço maraging 300. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Instituto Superior Tupy, Joinville, 2014.

MARQUES, S.; SOUZA, A. F.; AL-RUBAIE, K. S.; SANTOS, E. C.; ZANATTA, A. M. Influência dos parâmetros do processo fusão seletiva a laser na microestrutura e densidade de peças fabricadas em aço maraging 300. 8º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação (COBEF), 18 a 22 de maio de 2015, Salvador, Bahia, Brasil.

MAZUMDER, S.; SEN, D.; BATRA, I. S.; TEWARI, R.; DEY, G. K.; BANERJEE, S.; SEQUEIRA, A.; AMENITSCH, H.; BERNSTORFF, S. Phase-separation kinetics of a multicomponent alloy. *Physical Review B*, 60, 822–830, 1999.

MEINERS, W. Selective Laser Melting: Generative Fertigung für die Produktion der Zukunft? *Optische Technologien in der Produktionstechni*. Fraunhofer Institut für Lasertechnik, Aachen, 2012.

NUNES, C. S. Aços maraging classe 350 e 250 como metal de solda nas juntas dissimilares usadas na indústria do petróleo. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

OLIVEIRA, A. M. Estudo da influência da nitretação e nitrocementação por plasma sobre a redução de porosidades superficial em amostras de ferro puro sinterizado. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

OLIVEIRA, S. D.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Nitretação sob plasma de aços ferramenta endurecíveis por precipitação. 2º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 21 a 23 de setembro de 2004, São Paulo, Brasil.

OLIVEIRA JUNIOR, R. B. Avaliação do efeito de modificações superficiais a plasma no desempenho de aço AISI 316 frente ao desgaste e corrosão. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

PADIAL, A. G. F. Caracterização microestrutural do aço maraging de grau 400 de resistência mecânica ultraelevada. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.

PARDAL, J. M. Aço maraging classe 300: propriedades mecânicas e magnéticas em diversas condições de tratamento térmico. Editora Blucher, 2012.

PINEDO, C. E. Nitretação por plasma. 1º Seminário Internacional de Engenharia de Superfície. Ed. Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da UMC, 13–26, 1995.

PINEDO, C. E. Estudo morfológico e cinético da nitretação por plasma pulsado do aço inoxidável martensítico AISI 420. Tese de Doutorado. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.

PINEDO, C. E. Nitretação por plasma de aços inoxidáveis. *Metalurgia e Materiais*, 60, 162–164, 2004.

PRASS, A. R.; FONTANA, L. C.; RECCO, A. A. C. Nitretação por plasma com revenimento simultâneo do aço ferramenta VF 800AT. *Revista Matéria*, 22, e11826, 2017.

RABELO, A. Influência do tratamento térmico sobre a microestrutura e propriedades mecânicas do aço maraging 300 obtido por fusão seletiva a laser (FSL). Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Metais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

REIS, A. G. Comportamento mecânico do aço maraging 300 solubilizado, envelhecido e nitretado por plasma. 2015. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2015.

REIS, A. G.; REIS, D. A. P.; ABDALLA, A. J.; OTUBO, J. Effect of plasma nitriding on creep behavior at 550°C of a maraging steel (300 Grade) solution annealed. *Materials Science Forum*, 802, 452–457, 2014.

RIBEIRO, T. R. R. Design & Tecnologia: Manufatura aditiva por sinterização de poliestireno em equipamento de gravação e corte a laser. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Design. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

RIOFANO, R. M. M. Efeito das variáveis de nitretação por plasma na resistência a abrasão de um aço maraging. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

RIOFANO, R. M. M.; CASTELETTI, L. C.; TREMILIOSI, G. F.; FRANCISCO, E. D.; BENTO, C. A. S. Efeito da carbonitretação por plasma na resistência ao desgaste abrasivo de um aço maraging. 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 3 a 6 de dezembro de 2000, São Pedro, São Paulo, Brasil.

ROMBOUTS, M.; KRUTH, J. P.; FROYEN, L.; MERCELIS, P. Fundamentals of selective laser melting of alloyed steel powders. *CIRP Annals*, 55, 187–192, 2006.

SANTOS, D. Caracterização microestrutural e mecânica do aço 300M tratado termicamente a plasma e a laser. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2016.

SANTOS, L. P. M. Avaliação da fragilização por hidrogênio no aço maraging 300. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M. Maraging steels. In: ASM Handbook Committee. Properties and selection: iron, steels, and high-performance alloys, 1, 1225–1237, 1991.

SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat treating. In: ASM Handbook Committee. Heat treating of maraging steels, 4, 219-228 1991.

SELG, H.; MEKA, S. R.; KACHEL, M.; SCHACHERL, R. E.; WALDENMAIER, T.; MITTEMEIJER, E. J. Nitriding behaviour of maraging steel: experiments and modelling. *Journal of Materials Science*, 48, 4321–4335, 2013.

SHETTY, K.; KUMAR, S.; RAO, P. R. Effect of ion nitriding on the microstructure and properties of maraging steel (250 grade). *Surface and Coatings Technology*, 203, 1530–1536, 2009.

SHETTY, K.; KUMAR, S.; RAO; P. R. Ion-nitriding of maraging steel (250 grade) for aeronautical application. *Journal of Physics: Conference Series*, 100, 062013, 2008.

SILVA, F. J. G.; MARTINHO, R. P.; ALEXANDRE, R. J. D.; BAPTISTA, A. P. M. Increasing the wear resistance of molds for injection of glass fiber reinforced plastics. *Wear*, 271, 2494–2499, 2011.

SUN, Y.; BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steel. *Materials Science and Engineering*, 140, 419–434, 1991.

SUN, Y.; BELL, T. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. *Materials Science and Engineering*, pp. 33-47, 1997.

TEWARI, R.; MAZUMBER, S.; BATRA, I. S.; DEY, G. K.; BANERJEE, S. Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350. *Acta Materialia*, 48, 1187–1200, 2000.



TÖPPEL, T.; KORDASS, R.; BEYER, U.; SEIDERER, J. Numerical simulation of residual stresses and deformations in laser beam melting. 11<sup>th</sup> International Seminar Numerical Analysis of Weldability, 27 a 30 de setembro de 2015, Graz, Austria.

TSOUKNIDAS, A. Friction induced wear of rapid prototyping generated materials: a review. *Advances in Tribology*, 2011

VAN AS, B.; COMBRINCK, J.; BOOYSEN, G. J.; DE BEER, D. J.; Direct metal laser sintering, using conformal cooling, for high volume production tooling. *South African Journal of Industrial Engineering*, 28, 170–182, 2017.

VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; SETHUMADHAVAN, V. Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18 Ni (350) maraging steel. *Materials Science and Engineering A*, 398, 367–372, 2005.

YADROITSEV, I. Direct manufacturing of 3D-objects by selective laser melting of metal powders. Tese (Doutorado em Engenharia). Jean Monnet University, Saint-Etienne, França 2008

YASA, E.; KEMPEN, K.; KRUTH, J. P.; THIJS, L.; VAN HUMBEECK, J. Microstructure and mechanical properties of maraging steel 300 after selective laser melting. In: 21<sup>st</sup> Annual International Solid Freeform Fabrication (SFF) Symposium, 9 a 11 de agosto de 2010, Austin, Texas, EUA.

YASA, E.; KRUTH, J. Application of laser re-melting on selective laser melting parts. *Advances in Production Engineering and Management*, 6, 259–270, 2011.

YAN, M. F.; WU, Y. Q.; LIU, R. L.; YANG, M.; TANG, L. N.; Microstructure and mechanical properties of the modified layer obtained by low temperature plasma nitriding of nanocrystallized 18Ni maraging steel, *Materials & Design*, 47, 575-580, 2013.

ZHANG, B.; LIAO, H.; CODDET, C. Microstructure evolution and density behavior of CP Ti parts elaborated by self-developed vacuum selective laser melting system. *Applied Surface Science*, 279, 310–316, 2013.

ZLUHAN, B. Estudos Experimentais da microestrutura e anisotropia de partes de maraging 300 fabricadas por fusão seletiva a laser (SLM) em diferentes condições de fabricação. Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Engenharia Mecânica. Instituto Superior Tupy, Joinville, 2015.