

NITRETAÇÃO IÔNICA POR PLASMA PULSADO DE AÇOS INOXIDAVEIS DUPLEX

Rafael Cavalcante Cordeiro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Rio de Janeiro Outubro de 2010 NITRETAÇÃO IÔNICA POR PLASMA PULSADO DE AÇOS INOXIDAVEIS DUPLEX

Rafael Cavalcante Cordeiro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

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

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. Jorge Feugeas, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL OUTUBRO DE 2010

Cordeiro, Rafael Cavalcante

Nitretação Iônica por Plasma Pulsado de Aços Inoxidáveis Duplex/Rafael Cavalcante Cordeiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

X, 96p.: il; 29,7 cm.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 94-96.

1. Nitretação a plasma. 2. Plasma Pulsado. 3. Aço Inoxidável Duplex. 4. Alteração Superficial I. Miranda, Paulo Emílio Valadão de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Titulo.

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos aqueles que trabalharam e trabalham buscando um mundo melhor, em qualquer sentido, em que o homem possa viver em harmonia com si mesmo e com o meio ambiente. Parece cada vez mais difícil que uma pessoa possa mudar o mundo, mas o esforço combinado de milhares ou milhões pode realizar esse feito. Fica então a minha sincera homenagem a todos os que lutam por esse ideal e que, de alguma forma, deram a sua contribuição em busca de um mundo melhor, em qualquer área.

Agradecimentos

Agradeço, antes de tudo, aos meus pais Marco e Catarina e toda a minha família pelo apoio, incentivo, estrutura e conhecimento que me deram durante toda a minha vida;

Ao meu orientador, Paulo Emílio Valadão de Miranda, pelo apoio, orientação e por acreditar no meu potencial;

Aos companheiros do Laboratório de Hidrogênio e do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelo companheirismo, ajuda e amizade;

À todos os meus amigos, novos e antigos, de dentro e fora da UFRJ, por tornar esses dois anos e meio muito mais do que apenas um mestrado, mas uma experiência de vida completa e feliz.

Às amigas Renata Nunes e Fernanda Munari, por serem exemplos de pesquisadoras e me ajudarem, mesmo que sem saber, em momentos de dificuldade durante o mestrado.

Ao Técnico Oswaldo Pires Filho, do laboratório de preparação de amostras do PEMM/UFRJ, pelas muitas amostras preparadas, sempre solícito.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

NITRETAÇÃO IÔNICA POR PLASMA PULSADO DE AÇOS INOXIDAVEIS DUPLEX

Rafael Cavalcante Cordeiro

Outubro/2010

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho desenvolve um processo inovador para o tratamento superficial do aço inoxidável duplex 2205 (UNS S31803) utilizando nitretação a plasma pulsado, um processo pouco estudado nesses materiais devido a complexidades oriundas de sua estrutura cristalina. A pesquisa envolveu a construção de um reator de plasma pulsado, o tratamento das amostras e ensaios mecânicos, tribológicos e caracterização por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Foi observado um aumento expressivo de dureza, associado ao aumento da resistência ao desgaste, conforme previsões a partir de estudo da literatura e experiência prévia. Foram obtidas camadas com espessura de 5µm até 120µm, variando as condições entre 300 e 420°C e 13 minutos a 20 horas. Foi observada a formação de uma textura característica na superfície durante o processo de nitretação, seguindo a orientação dos grãos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PULSED PLASMA IONIC NITRIDING OF DUPLEX STAINLESS STEELS

Rafael Cavalcante Cordeiro

October/2010

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Materials and Metallurgical Engeneering

This work presents the development of an innovative surface treatment for duplex stainless steel 2205 (UNS S31803) using pulsed plasma nitriding, which is rarely applied on this material, due to the complexity of its crystalline structure. The research started by designing and building a new plasma reactor, in which the samples were nitrided and then studied by mechanical, tribological and microscopy (optical and SEM) analyses. There has been an expressive increase in surface hardness, associated with lower wear, as expected from the literature and previous experience. Layers from 5µm up to 120µm have been formed, with conditions varying from 300 to 420°C and 13 minutes up to 20 hours. The formation of surface texture, according to the grain structure, has been observed, as well as other surface effects, which are discussed under a metallurgical point of view.

<u>Sumário</u>

1.	Intr	rodução	1						
2.	Rev	visão bibliográfica	3						
2.1 Nitretação									
2.2. Nitretação a plasma									
	2.3.	Aço inoxidável duplex	14						
	2.3	.1. Deformação em aços duplex	20						
	2.4.	Nitretação de aços inoxidáveis austeníticos e duplex	21						
	2.4	.1. Austenita expandida	24						
3.	Pro	ocedimentos experimentais	28						
	3.1. P	rojeto e construção do reator	28						
	3.1	.1. Melhorias do projeto inicial	34						
	3.2. P	rocedimento experimental de nitretação	39						
4.	Res	sultados	45						
	4.1. N	litretação	49						
	4.2. P	ulverização catódica	64						
5.	Dis	cussão	66						
	5.1. In	nfluência de tempo e temperatura	66						
	5.1	.1. Temperatura com 20h	66						
	5.1	.2. Variação do tempo	70						
	5.1	.3. Temperatura com 45min	75						
	5.2. D	Dano superficial	76						
	5.2	.1. Irregularidades superficiais	76						
	5.2	.2. Trincas sub-superficiais	82						
	5.3.	Parâmetro adimensional J	85						
	5.4.	Curva de aquecimento/resfriamento	87						
	5.5.	Desgaste	88						
	5.6.	Influência da frequência	89						
	5.7.	Pulverização catódica	90						
6.	Cor	nclusões	92						

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Durezas e profundidades típicas de camadas nitretadas em diversos metais ferrosos
Tabela 2 – Composição de ligas de Aço Inoxidável Duplex [24] 13
Tabela 3 – Composição do aço inoxidável duplex 2205 (UNS S31803 ou EN 1.4462)utilizado neste trabalho40
Tabela 4 – Condições de nitretação das principais amostras deste trabalho, indicandoo numero de estágios de pulverização catódica43
Tabela 5 – Condições experimentais de ensaios de microabrasão 45
Tabela 6 – Valores medidos de microdureza vickers na superfície do material comorecebido, utilizando carga de 50g48
Tabela 7 – Condições e resultados de nitretação por 20 horas
Tabela 8 – Condições de nitretação e resultados de amostras nitretadas em diferentes tempos
Tabela 9 – Resultados de dureza e carga em que a mesma foi medida para amostrastratadas em diferentes frequências58
Tabela 10.a – Escala e fatores qualitativos de irregularidade superficial60
Tabela 10.b – Escala e fatores qualitativos de trincas sub-superficiais
Tabela 11 – Condições de tratamento e camadas obtidas em diversas referências citadas ao longo deste trabalho 71
Tabela 12 – condições e resultado de dureza para amostras tratadas em diferentes frequências de pulso

Lista de Símbolos

C – Concentração do soluto em uma profundidade x

 C_0 – Concentração de soluto original do meio em questão, também a concentração no núcleo do meio.

- C_B Concentração de um elemento hipotético 'B', um soluto
- C_S Concentração de soluto na superfície do meio em questão
- e⁻ Elétron livre
- EN Padrão europeu de numeração de ligas metálicas
- erf Função Erro de Gauss, ou apenas função erro
- G₀ Molécula ou átomo de gás em estado neutro
- G⁺ Molécula ou átomo de gás ionizado

 J – Parâmetro adimensional desenvolvido neste trabalho, pode ser interpretado como a eficiência da nitretação em relação ao valor teórico da difusão

- Q Energia de ativação para o processo de difusão
- R Constante universal dos gases

RF – Radiofrequência

S1, S2, S3... – Escala qualitativa de irregularidades superficiais definida neste trabalho

T1, T2, T3... – Escala qualitativa de trincas sub-superficiais definida neste trabalho

UNS – Unified Numbering System, sistema americano de numeração unificada de ligas metálicas

 α – Fase Ferrita do ferro, com estrutura cristalina cúbica de corpos centrados, mesmo que Fe α

 α ' – Fase intermetálica de ferro e cromo, altamente fragilizante

 α '-Fe₃N – Nitreto Alfa de ferro, em que a estequiometria pode variar entre Fe₂N e Fe₃N

 γ – Fase Austenita do ferro, com estrtura cristalina cúbica de faces centradas, mesmo que Fe γ

 γ '-Fe₄N – Nitreto Gama de ferro, mais tenaz e de menor dureza que o nitreto alfa

 γ_N – Fase Austenita expandida, formada a partir da austenita pela presença de grande quantidade de nitrogênio.

 σ – Fase intermetálica de ferro e cromo, formada a alta temperatura

1.Introdução

Os aços inoxidáveis duplex possuem uma combinação da resistência à corrosão do aço inox austenítico e a resistência mecânica do aço inox ferrítico, sendo um material muito versátil e aplicado em mecanismos e estruturas submetidas a condições extremas. Dentre os principais usuários desta família de aços está a indústria de óleo e gás, que com a descoberta dos poços do pré-sal na costa brasileira, está em busca de materiais com propriedades cada vez melhores para a aplicação. No entanto, o aço inoxidável duplex apresenta o fenômeno de "galling", que é a adesão de duas superfícies quando em atrito. Além disso, suas propriedades tribológicas deixam a desejar, com uma dureza superficial relativamente baixa e pouca resistência ao desgaste. Como uma forma de tentar resolver simultaneamente os três problemas, no presente trabalho foi feito o estudo de nitretação por plasma pulsado.

A nitretação é um tratamento consagrado industrialmente para o aprimoramento das propriedades superficiais de metais, em especial aços, ligas de alumínio e ligas de titânio [1]. O seu uso é focado principalmente na dureza superficial, mas os benefícios da técnica são mais extensos: Maior resistência à abrasão, menor coeficiente de atrito, maior vida em fadiga, menor permeabilidade de hidrogênio [2, 3], entre outros.

Vários métodos de nitretação encontram uso industrial, sendo os métodos mais utilizados o banho de sais fundidos (que usa uma mistura de sais de cianeto) e a nitretação gasosa (que utiliza grandes quantidades de amônia). Ambos têm bons resultados em termos de profundidade de camada, dureza superficial entre outras propriedades. No entanto, o tempo de tratamento pode ser extremamente elevado (até 100h), os resíduos e efluentes são nocivos ao meio ambiente e às pessoas. Além disso, a temperatura de tratamento, em certos casos, ultrapassa 550°C, o que pode afetar características microestruturais de alguns materiais [1, 2].

O advento do uso do plasma na nitretação foi um grande avanço, pois ao aumentar a reatividade do meio, permitiu que o tratamento fosse realizado em menores tempos e temperaturas, além de utilizar gases não tóxicos, como N₂, Ar e H₂, ao invés de sais de cianetos e cianatos, NH₃ ou outras fontes de nitrogênio. O passo seguinte foi o uso de uma fonte pulsada, no lugar da fonte de corrente contínua típica. Por estudos de espectroscopia de plasma, realizados em parceria entre o Laboratório de Hidrogênio e o Laboratório de Física del Plasma da Universidade Nacional de Rosario (UNR), foi detectado que no instante em que a tensão no plasma é desligada, há um grande aumento no número de N⁰ (nitrogênio atômico livre), que é a espécie

mais reativa para a formação de uma camada nitretada. A partir daí foi utilizada uma fonte que permite a criação de uma onda quadrada, com controle de frequência e de ciclo ativo (% do tempo do ciclo em que a tensão é aplicada). Dessa forma é possível encontrar as condições otimizadas para a formação de camadas nitretadas com a estrutura desejada, e com menor tempo e temperatura [3].

Nesse trabalho foi aplicado o tratamento de nitretação iônica por plasma pulsado em uma liga de aço inoxidável duplex 2205 (UNS S31803). É bastante limitado o número de artigos e estudos sobre nitretação desses aços, sendo a maioria para tratamentos de alta temperatura (>1000°C), onde o material é monofásico [4]. No entanto, para o uso em peças acabadas, que não podem sofrer alterações dimensionais, tais tratamentos são inadequados. Sendo assim, foca-se em realizar o tratamento a temperaturas baixas, que não afetem dimensionalmente a peça, assim como para não alterar a microestrutura do núcleo do material. Devido às particularidades da liga, a temperatura e o tempo de processamento tiveram que ser planejados levando em conta a formação natural de fases que diminuem a tenacidade do aço quando o mesmo é mantido em temperaturas elevadas por tempos prolongados, chamada "fragilização a 475°C". Da mesma forma, devido às características ótimas de resistência à corrosão e oxidação do material base, a difusão de nitrogênio na superfície não poderia formar fases que empobrecessem a matriz de cromo, reduzindo assim suas propriedades de corrosão.

Todo o desenvolvimento foi realizado no reator instalado no Laboratório de Hidrogênio, que foi recentemente projetado, construído e operacionalizado neste trabalho, para desenvolvimento de tratamentos de nitretação a plasma. Entre suas características, que facilitam o processamento, estão maior estanqueidade, facilidade de operação, aquisição de dados em tempo real, medição de temperatura com e sem contato (utilizando um pirômetro óptico e uma janela infravermelha), flexibilidade no posicionamento de amostras de diferentes geometrias, entre outros.

Obtiveram-se camadas nitretadas formadas unicamente por austenita expandida na faixa de temperatura de 300°C até 370°C, com tempos de tratamento variando de 13 minutos a 20 horas, sem a formação de precipitados de qualquer tipo. Foram verificadas durezas elevadas nas camadas, na faixa de 1000HV a 1300HV. Foram observadas irregularidades superficiais em todas as amostras após a nitretação, além de trincas sub-superficiais em camadas com mais de 5µm de espessura. No entanto, ensaios de desgaste mostraram que há um aumento de cerca de 3x na resistência ao desgaste após o tratamento.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Nitretação

A nitretação é reconhecidamente eficiente para melhorar as propriedades superficiais de metais ferrosos, além de também ter uso em ligas de alumínio, cromo e titânio em alguns casos. Seu uso para tratamento de aços é extenso na indústria, tendo uso especialmente em engrenagens, eixos, rolamentos, bicos de injeção, moldes e matrizes, entre outros.

O processo de nitretação consiste da difusão de átomos de nitrogênio em uma camada superficial do metal, formando nitretos e/ou solução sólida de nitrogênio, levando ao aumento da dureza superficial, aumentando a resistência ao desgaste, a vida em fadiga, devido à tensão compressiva gerada pela camada nitretada, e reduzindo, em alguns casos, o coeficiente de atrito. Esses nitretos também são responsáveis por um aumento da resistência à corrosão, em alguns casos [5].

Existem diversas formas de realizar um tratamento de nitretação. Dentre os mais conhecidos estão a nitretação em meio líquido (banho de sal), em meio gasoso e a plasma.

A nitretação em banho de sal é ainda uma das mais utilizadas, por ser um processo a princípio simples e que pode obter camadas mais espessas. A peça é mergulhada em um banho de sais fundidos com temperatura na faixa de 530 a 650°C, constituído principalmente de cianetos e cianatos (NaCN, KCN, NaCNO, KCNO, Na₂CO₃, etc.). Devido ao perigo de se trabalhar com esses compostos, foram desenvolvidos banhos de sais fundidos sem cianetos ou cianatos em sua composição [1]. No entanto, estes se formam naturalmente durante o processo. Após o tempo de permanência que pode variar de 2h até 20h, o material é retirado e resfriado com um jato de água, para auxiliar na remoção dos sais da superfície, já que este se adere principalmente a cantos, quinas e furos. A camada formada raramente ultrapassa 600µm em aplicações industriais, estando tipicamente entre 100µm e 300µm [1].

O processo em meio gasoso foi desenvolvido como uma alternativa à nitretação líquida, que devido à composição do banho de sal é muito prejudicial à saúde e ao meio ambiente. Na nitretação a gás as peças são colocadas em uma grande câmara a pressão atmosférica, onde é adicionado gás amônia (NH₃) que é mantido a temperaturas na faixa de 500°C e 570°C por tempos prolongados de 7h a até 80h. Como a dissociação da amônia é baixa (15% a 30% se converte em nitrogênio disponível para reagir com a superfície), em alguns casos é utilizado um

dissociador externo, por onde o gás passa antes de entrar na câmara. Dessa forma é possível aumentar o grau de dissociação para 65% a 85%, em geral alternando entre esse valor e a dissociação comum para um melhor resultado. Mesmo assim os tempos de tratamento chegam à 30h.

A Nitretação a plasma utiliza um plasma de nitrogênio (N2) e hidrogênio (H2) como atmosfera nitretante, sendo um método menos nocivo à saúde e ao ambiente e de maior eficiência que as técnicas convencionais, como será explicado em detalhes mais adiante.

A camada nitretada é uma região alterada devido à presença de nitrogênio, que fica em solução sólida e, às vezes, ligado na forma de nitretos de ferro ou de outros elementos de liga. Ambos tipos de camada levam à geração de uma tensão residual compressiva, devido ao maior parâmetro de rede dos nitretos ou o aumento do parâmetro de rede, especialmente na austenita [2, 6]. Essa tensão compressiva é responsável por um dos grandes ganhos da nitretação, a resistência à fadiga [7]. A primeira etapa nesse processo é a iniciação de trinca, onde as tensões cíclicas causam micro-deformações na superfície que levam ao aparecimento de uma trinca, que cresce a cada ciclo trativo de tensões. É conhecido que uma tensão cíclica puramente de caráter trativo é o que faz com que a trinca surja mais rapidamente, e quanto menor a tensão média, maior a vida em fadiga.

A presença de uma tensão compressiva na camada superficial nitretada, que pode chegar a 3GPa [7, 9] faz com que essa região esteja sempre solicitada em ciclos compressivos ou de intensidade de tração muito menor que a tensão global a qual o componente está submetido. Sendo assim, a nitretação faz com que a etapa de iniciação de trinca de fadiga e o início de sua propagação ocorram de forma muito mais lenta, aumentando efetivamente a vida em fadiga dos materiais tratados em até 1000 vezes [3]. O aumento da vida útil é maior em fadiga de alto ciclo, condição na qual naturalmente o material passa a maior parte do tempo na etapa de iniciação, onde a tensão compressiva dificulta a formação das intrusões e extrusões, responsáveis pela formação da trinca de fadiga, aumentando o numero de ciclos nessa etapa [10].

Outro efeito importante da nitretação é o aumento de dureza superficial, que se deve à presença do nitrogênio nos interstícios do ferro e também pelos nitretos de ferro, quando é o caso. A solução sólida é um mecanismo eficiente de endurecimento do aço, e o nitrogênio, junto com o carbono, é mais eficiente neste sentido, conforme a figura 1 [2].



Figura 1– Aumento do limite de resistência do aço com a adição de elementos de liga em solução sólida (Adaptado de [2])

A formação de nitretos duros α '-Fe₃N e γ '-Fe₄N, sendo o primeiro mais duro e o segundo mais tenaz, aumenta ainda mais a dureza da superfície nitretada, sendo que a dureza final dependerá do tipo de aço nitretado, sua microestrutura e seus elementos de liga. A tabela 1 mostra o aumento da propriedade que pode ser obtido para diferentes aços, assim como as profundidades típicas das camadas de difusão e de nitretos.

MATERIAL	DUREZA DO NÚCLEO (Vickers)	DUREZA DA SUPERFÍCI E (Vickers)	ESPESSURA (µm)		
1.1.1.4			camada de compostos	camada total	
aço carbono					
1010	180	250-400	10-15	375 - 750	
1038	190	250-400	10-15	375 - 750	
1060	200	250-400	10 -15	375 - 750	
aços baixa liga					
3310	210	500-700	7,5 - 10	300 - 375	
4140	300	550-650	5 - 7,5	375 - 625	
5132	300	500-600	5 - 7,5	375 - 625	
aço p/ trab	.quente				
H13	407	900-1150	2,5 - 5	250 - 375	
H21	450	900-1150	5 - 7,5	250 - 500	
aço p/ trab	. a frio			2	
D2	646	950-1200		125 - 250	
D3	513	850-1100		75 - 175	
aço rápido					
M2	820	900-1200		25 - 100	
aço inoxidável					
304	180	950-1200		75 - 125	
420	290	900-1100		125 - 250	
ferro fundido					
cinzento	260	350-400	10 - 15	125	
nodular	260	400-600	10 - 15	125 - 250	

Tabela 1 – Durezas e profundidades típicas de camadas nitretadas em diversos metais ferrosos.

Essa elevada dureza obtida pela nitretação faz com que o material tenha uma resistência maior ao desgaste. A perda de massa por atrito com outro material varia de acordo com esse último, mas já foi demonstrado que o desgaste pode ser até 5 vezes menor, mesmo com uma carga 4 vezes maior no ensaio de desgaste (5N no aço sem tratamento e 20N no aço nitretado) [10]. Além da redução do desgaste, é demonstrado também que a nitretação em aços inoxidáveis leva à redução do coeficiente de atrito contra determinados materiais, especialmente o próprio aço inox, como mostrado na figura 2 [10]. Isso faz com que o desgaste do material seja ainda menor, aumentando ainda mais a vida útil do componente nitretado.



Figura 2– Coeficiente de atrito de aço 304 não tratado (barras pretas) e nitretados (barras brancas) contra diferentes materiais (adaptado da referência [10])

2.2. Nitretação a plasma

Os processos a plasma são os mais eficientes entre os diferentes métodos de nitretação por uma série de razões:

- > Tempos e temperaturas de tratamento menores;
- Utilização da energia do próprio plasma para aquecimento do material, dispensando em muitos casos aquecimento auxiliar e reduzindo o consumo energético;
- Uso de gases inertes, eliminando riscos a saúde e ao meio ambiente;
- Economia desses gases, por ser um processo de baixa pressão;
- Maior controle dos parâmetros de nitretação, levando à maior repetibilidade dos resultados, entre várias outras vantagens [2, 3].

A figura 3 mostra a configuração básica mínima de um equipamento de nitretação a plasma, para facilitar a compreensão. Uma bomba de vácuo é conectada à câmara, uma válvula controla a entrada dos gases utilizados para a nitretação, as amostras são colocadas de forma a estarem em contato elétrico com o catodo e, em geral, o próprio corpo do reator funciona como anodo, estando no potencial terra. Os instrumentos mínimos necessários incluem um termopar, voltímetro, amperímetro e medidor de pressão [11].



Figura 3 – Esquema de um sistema simples de nitretação iônica à plasma

Depois de feito vácuo, os gases necessários são injetados na câmara e sua pressão, em fluxo constante, é controlada através do equilíbrio entre a vazão da bomba de vácuo e a vazão da válvula de entrada dos gases. Uma vez estabilizada a pressão, uma tensão é aplicada entre o anodo e o catodo (amostra). Isso acelera as cargas livres, que estão sempre presentes em pequena quantidade e, em casos de temperatura elevada, gera também emissões termiônicas. Essas partículas aceleradas colidem com as moléculas do gás e, quando o potencial aplicado é suficiente para a pressão considerada, há a geração de íons e elétrons, como na equação 1, onde 'G' representa o gás presente na câmara:

(Eq.1) $e^- + G^0 \rightarrow G^+ + 2e^-$

Os íons formados são acelerados em direção ao catodo, colidindo contra este. Se a energia desse íon incidente for suficiente, ele gera elétrons secundários, que são acelerados em direção ao anodo, colidindo com mais moléculas de gases no caminho, liberando novos elétrons e íons, fazendo com que a descarga seja sustentável. Nesse estágio, o plasma está no estado denominado "descarga luminosa normal" (*normal glow*), indicado na figura 4. Nesse estado, a corrente do plasma cresce até que a descarga englobe toda a superfície do catodo, sem aumento na tensão. Daí em diante, o aumento na tensão leva a um aumento na corrente do plasma, na chamada "descarga luminosa anormal" ou "anômala" (*abnormal glow*). Essa é a região geralmente utilizada para tratamentos superficiais, por ter uma maior densidade de

corrente, além de conferir um tratamento homogêneo em toda a superfície. A elevação da corrente até o limite da descarga anômala faz com que a temperatura suba demasiadamente, o que causa uma alta emissão termiônica, que contribui para que a corrente suba ainda mais, levando o plasma ao estado de arco elétrico, que gera altas correntes com uma baixa voltagem. Esse estágio não é usado para tratamentos superficiais comuns (apesar de ser aplicado em alguns processos especiais), devido a sua elevada temperatura e dificuldade de controle e de homogeneidade [11, 12].



Figura 4 – Gráfico IxV dos estados do plasma. O valor de V depende da geometria do sistema

Na descarga anômala, que é a condição que nos interessa, o plasma é dividido em diversas regiões, conforme visto na figura 5. Essas regiões, claras e escuras, são definidas de acordo com a queda de potencial e a densidade de ionização ou de cargas presentes.



Figura 5 – Esquema mostrando as diferentes regiões do plasma entre os eletrodos

O processo de nitretação é na verdade dividido em duas etapas: "pulverização catódica" (sputtering) e nitretação propriamente dita. Na primeira etapa utiliza-se uma mistura gasosa contendo (principalmente) argônio e hidrogênio. Enquanto o hidrogênio tem o papel de estabilizar o plasma e contribuir com a redução dos óxidos superficiais, o argônio, que tem um núcleo pesado, é ionizado e acelerado em direção à amostra, colidindo e sendo capaz de ejetar átomos presentes na superfície, através do fenômeno da pulverização catódica (sputtering). A colisão de um íon (partícula energética) pode gerar uma série de efeitos na superfície de um material, conforme visto na figura 6. A princípio todos eles ocorrem, sendo o estado de descarga luminosa, nas condições tipicamente utilizadas nesse caso, aquele que favorece, entre outros, o processo de pulverização catódica. Ao colidir, o íon de argônio transmite a sua energia cinética, causando deformações locais na rede cristalina e, através de um efeito de cascata de colisões, o momentum do íon é transmitido entre os átomos até que um deles na superfície eventualmente receba um impulso no sentido de sair da mesma, sendo então ejetado. A eficiência desse fenômeno depende da relação de peso entre o íon incidente e os átomos que compõem a superfície, da velocidade de chegada e da força de ligação entre os átomos do sólido. De um modo geral, o gás utilizado é o argônio, por ter o melhor fator incidência/emissão entre os gases nobres para a maioria dos casos, por ser inerte e por ser relativamente barato e de fácil aquisição.



Figura 6 – Esquema de fenômenos que podem ocorrer em superfícies sob ação de um plasma, com a pulverização catódica ("sputtering") em destaque.

O átomo ejetado da superfície é em geral neutro e, portanto, não é afetado pela diferença de potencial presente na câmara, a não ser que seja atingido por um elétron ou um íon e seja ionizado dessa forma. A ocorrência dessa colisão depende diretamente da pressão, e em geral ela ocorre nas pressões típicas de tratamento. Essa é até uma forma de acelerar a reação de nitretação, já que átomos ejetados reagem no plasma com o nitrogênio, ao colidir com o mesmo, e depois são redepositados quando o composto formado está ionizado [3]. A temperatura do material influencia na taxa de pulverização catódica, de forma que quanto mais alta a temperatura do catodo, maior será a facilidade dos átomos serem ejetados [13]. A colisão dos íons leva ao aquecimento do catodo, já que 90% da energia cinética é transformada em calor no impacto [14], mas dependendo da corrente do plasma, pode ser necessário aquecimento externo para atingir a temperatura desejada, especialmente quando a relação área/volume é pequena, como em peças grandes e maciças.

Após o tempo necessário para que a camada de óxido superficial seja removida, passa-se então para a nitretação propriamente dita. Nessa etapa utiliza-se uma mistura de gases contendo basicamente nitrogênio e hidrogênio, em proporções que variam de acordo com a aplicação (podendo ir de 5% a 95%). A pressão neste caso é mais alta, da ordem de centenas de pascal, já que o objetivo é fazer com que o nitrogênio penetre na superfície e se difunda, ao invés de ser usado para ejetar átomos e removê-los do meio.

O fato de a atmosfera nitretante ser um plasma acelera enormemente o processo. A energia das colisões dos íons e átomos contra o material sendo nitretado,

proveniente da aceleração no campo elétrico aplicado, gera movimentação e vibração mais intensa nos átomos superficiais (colisão de cascatas), além de defeitos cristalinos como lacunas e outros. Tudo isso faz com que a difusão do nitrogênio seja mais rápida na região próxima à superfície, aumentando a profundidade da camada quanto maior a energia do plasma [15, 16]. Além disso, é possível a ocorrência de pulverização de átomos de ferro, que reagem no plasma com o nitrogênio e são redepositados na forma de nitretos [3]. A presença do hidrogênio no plasma promove a redução dos óxidos superficiais remanescentes. Outro efeito desse gás é aumentar o grau de ionização do plasma, por ser mais facilmente ionizado, além de elevar a emissão de elétrons secundários, devido ao aumento do caráter metálico da superfície [16, 17, 18], sendo mais um fator contribuinte para uma maior difusibilidade efetiva do nitrogênio [18, 19].

O caráter metálico é, no caso de aços inoxidáveis, reduzido pela presença da camada natural de óxidos. Mesmo com os processos de remoção por pulverização catódica e a presença constante do hidrogênio, os óxidos nunca são 100% eliminados, e a sua presença, em maior ou menor grau, afeta o caráter metálico e, consequentemente, a emissão de elétrons secundários, que vem a aumentar o grau de ionização do plasma.

O uso de um plasma pulsado, tipicamente com uma onda quadrada onde o plasma fica ora ligado, ora desligado, faz com que o processo seja mais eficiente. Os íons de nitrogênio, que são acelerados em direção à amostra durante o tempo de pulso "ligado" do plasma, se recombinam com elétrons livres durante o estado desligado do pulso e geram átomos N₀ altamente reativos próximos a superfície [3]. Sabe-se que na nitretação a plasma pulsado, além da frequência aplicada, o tempo de pulso desligado influencia a profundidade de penetração dos átomos de nitrogênio, apesar de que estudos sobre como exatamente é essa relação são escassos [19, 20].

A temperatura é claramente importante, já que a formação de nitretos e a difusão do nitrogênio em direção ao interior da amostra são processos termicamente ativados. Nesse caso, porém, devido à pressão mais elevada, é fácil atingir temperaturas mais elevadas simplesmente pelo aquecimento gerado pelo plasma, já que a maior pressão aumenta a contagem de colisões por segundo sobre a superfície, permitindo alcançar maiores temperaturas com a mesma faixa de voltagem aplicada. No caso de peças de grande volume esse aquecimento pode ser insuficiente, sendo necessário um aquecimento auxiliar, que pode ser feito por irradiação interna no reator (lâmpada ou lâmpadas de alta potência) ou por resistências a partir da parte externa do reator, aquecendo toda a estrutura.

A formação da camada na nitretação a plasma pulsado é controlada por diversos fatores como temperatura, frequência, pulso, pressão e composição dos gases, condições de pulverização catódica, material sendo nitretado, entre outros. Variando corretamente esses fatores é possível formar diversos tipos de camada. Em materiais ferrosos é possível obter uma camada com diferentes proporções de nitretos α'-Fe₂₋₃N e γ'-Fe₄N, variando de espessuras da ordem de alguns micra até centenas de micra, com ou sem uma camada de difusão e com diferentes morfologias de camadas [3]. Em aços austeníticos é possível a formação de uma camada livre de nitretos, constituída da fase austenita expandida [2, 7, 9, 10], mesmo em tempos muito curtos.

Independente do tipo de camada, ela começa a se formar quando o nitrogênio proveniente do plasma começa a se difundir na matriz do metal. A entrada do nitrogênio nos interstícios em concentrações cada vez maiores, formando uma camada supersaturada, leva a um forte gradiente de concentração, fazendo com que aumente a força motriz para difusão em direção ao centro da amostra. Conforme aumenta a concentração de nitrogênio na rede cristalina do ferro, esta começa a ficar tensionada devido à presença dos átomos intersticiais, podendo haver expansão do parâmetro de rede. Como o processo ocorre em temperaturas relativamente baixas, a difusão no estado sólido é lenta. Com isso a concentração de nitrogênio cresce em uma região estreita, formando uma camada fina quando comparada a camadas carbonetadas (cementadas), formadas à temperatura acima da de austenitização e atingindo profundidades da ordem de milímetros.

A camada nitretada logo atinge a saturação da solução em estado sólido, ocorrendo então a precipitação de nitretos. Estes podem ser de diversos tipos, dependendo dos elementos de liga e da temperatura de formação desses compostos.

Uma vez formada a camada desejada, o plasma pode ser desligado e a amostra retirada. Em geral é permitido que a amostra resfrie sob vácuo ou em atmosfera de nitrogênio antes de retirar do reator, para evitar a oxidação do material.

Em alguns casos, especialmente em aços comuns ao carbono e aços baixa liga alta resistência, é desejável realizar uma pós-oxidação ainda sob plasma, formando uma camada compacta de Fe_3O_4 sobre a camada nitretada. Isso leva a uma redução ligeira da dureza e da espessura da camada de nitretos, mas eleva a resistência à corrosão acima dos níveis do material apenas nitretado, que já são mais resistentes à corrosão que esses aços em seu estado natural [21]. Esse tratamento é feito tipicamente com uma mistura de Oxigênio e Hidrogênio, em condições nas quais se formam os óxidos Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , compactos e passivadores da superfície. Por serem termodinamicamente mais estáveis, os óxidos se formam com qualquer ferro metálico remanescente na superfície, e também no lugar de nitretos formados na etapa anterior. Com isso forma-se uma camada dupla, com óxidos na superfície e nitretos entre esta camada e o núcleo, conforme visto na figura 7.



Figura 7 - Micrografia transversal de uma camada dupla de nitretos, junto ao metal base, e de óxidos, na superfície (adaptado de [21])

2.3. Aço inoxidável duplex

Em meios agressivos é comum o uso de aços inox austeníticos (série AISI 300), devido a sua alta resistência à corrosão e alta tenacidade. No entanto, seu limite de escoamento é relativamente baixo comparado com aços estruturais, sendo tipicamente em torno de 200MPa. Em projetos onde há grande solicitação mecânica, os aços inox austeníticos são pouco eficientes por necessitarem de paredes mais espessas para suportar a tensão, tornando a estrutura mais pesada e mais cara. Uma alternativa para esses casos é o aço inoxidável duplex, que possui maior resistência mecânica, melhor soldabilidade e maior resistência à corrosão sob tensão devido a suas características microestruturais [22]. Porém, devido ao seu custo mais elevado, é utilizado apenas em indústrias grandes e com demandas excepcionais. Exemplos de indústrias que utilizam esse material são usinas nucleares, indústria química, indústria de óleo e gás, entre outros [22, 23].

Os aços inoxidáveis duplex são caracterizados por ter uma microestrutura mista de grãos austenita (γ) e ferrita (δ), em proporções que podem variar tipicamente de 20% a 50% de ferrita em austenita [23]. Seus principais elementos de liga são

cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio. O diagrama de fases da figura 8 mostra o efeito do cromo, níquel e nitrogênio nas fases em equilíbrio:



Figura 8 - Corte do diagrama ternário Fe-Cr-Ni em 68%Fe, mostrando a influência da proporção de Cr e Ni para a proporção de ferrita e austenita.

O cromo é o principal elemento que promove o aumento da resistência à corrosão de aços, sendo necessário um mínimo de cerca de 10,5%p deste elemento para a formação de uma camada passivadora de óxidos na superfície. Maiores quantidades de cromo levarão à maior resistência à corrosão, tendo os aços inoxidáveis austeníticos em média 18% e aços inoxidáveis duplex 22%. Por ser um elemento alfogênio, o cromo estabiliza a fase ferrita (α) em condições em que ela normalmente não existiria em equilíbrio. Com a redução do campo austenítico, para quantidades suficientemente elevadas de Cr o aço passa a apresentar apenas uma fase sólida desde a linha 'líquidus' até a temperatura ambiente, como observado no diagrama de fases da figura 8. Em concentrações tão elevadas o cromo leva à formação de fases intermetálicas que podem ser prejudiciais ao aço, como será discutido mais adiante [24, 25].

O nitrogênio é o principal responsável por retardar a formação dessas fases intermetálicas, além de aumentar a resistência à corrosão por *crevice* e por *pitting*. Mesmo em pequena quantidade, devido a sua baixa solubilidade, o nitrogênio também atua como um elemento fortemente gamogênio, reduzindo de forma econômica a quantidade de níquel necessária para atingir a proporção desejada de austenita e ferrita. Além disso, ele é o elemento mais efetivo para endurecimento por solução solida, elevando a resistência do aço mesmo em baixas concentrações [24].

O níquel, além de contribuir no aumento da resistência à corrosão em meios em que o oxigênio não é o elemento agressivo, é o principal formador de austenita da liga, trazendo esta fase para a estabilidade até a temperatura ambiente. Devido a sua estrutura cúbica de faces centradas (CFC) a austenita é uma fase de maior tenacidade em comparação com aços ferríticos, e sua presença no aço duplex faz com que este também seja mais tenaz que os inoxidáveis ferríticos, mesmo a baixas temperaturas. [24, 25]

O molibdênio atua como endurecedor por solução sólida e reforça a proteção do aço inox à corrosão por cloretos, em especial a corrosão por *pitting* e *crevice*. Esse reforço é mais efetivo em ligas com mais de 18% de cromo, como no caso dos aços inoxidáveis duplex, mas raramente o molibdênio é adicionado em concentrações acima de 4%, por favorecer a formação de fases intermetálicas prejudiciais. [24, 25]

Como é visto no diagrama de fases da figura 8, uma pequena variação na composição química pode acarretar uma grande variação na proporção entre as fases austenita e ferrita. O equilibro dessa microestrutura é essencial para alcançar o desempenho mecânico necessário do aço. Para ajustar a proporção desejada de ferrita e austenita controla-se a composição química, em especial cromo, níquel, nitrogênio e molibdênio, assim como o histórico térmico. Como indicado na figura 8, a presença de nitrogênio aumenta a temperatura na qual se inicia a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, facilitando sua formação durante um resfriamento rápido, devido à maior mobilidade atômica na temperatura de inicio da reação.

As ligas duplex necessitam desse resfriamento rápido para que se evite a formação de diversas fases intermetálicas prejudiciais, que podem nuclear devido à grande quantidade de cromo e outros elementos de liga. O diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) da figura 9 mostra as faixas de temperatura e tempos típicos de formação dessas fases para a liga 2205, que é responsável por 80% dos aços inox duplex produzidos, além de uma comparação da formação da fase sigma com as ligas 2507 e 2304. A composição das três ligas é mostrada na tabela 2.

É visível que um resfriamento lento levaria à formação das fases sigma, chi e α', altamente fragilizantes, e carbonetos e nitretos, que sensitizariam o material, comprometendo sua resistência à corrosão.



Figura 9 – Diagrama TT de formação de precipitação de fases prejudiciais ao desempenho do Aço Inoxidável Duplex [24]

Nome	n° UNS	n° EN	С	Cr	Ni	Мо	N	Cu
2205	S31803	1.4462	0,030	21,0 – 23,0	4,5 – 6,5	2,5 – 3,5	0,08 – 0,20	-
2304	S32304	1.4362	0,030	21,5 – 24,5	3,0 – 5,5	0,05 – 0,60	0,05 – 0,20	-
2507	S32750	1.4410	0,030	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0-5,0	0,24 - 0,32	0,50

Tabela 2 – Composição de ligas de Aço Inoxidável Duplex [24]

Essas diversas fases precipitáveis são a maior limitação de uso dos aços inoxidáveis duplex, já que a temperatura de operação deve ser mantida abaixo de 280°C para manter as propriedades do material. Além disso, a taxa de resfriamento a partir de altas temperaturas deve ser rápida o bastante para evitar a formação da fase sigma, que se precipita entre 1000°C e 600°C e é extremamente prejudicial para a tenacidade do material, ao mesmo tempo em que deve ser moderada o bastante para que se forme a fase austenita na quantidade adequada. Por sorte, essa taxa de resfriamento pode ser alcançada facilmente por têmpera em água, permitindo a produção desses materiais dentro das especificações de proporção de fases e livres de precipitados prejudiciais, tendo-se atenção para a espessura da peça para garantir a taxa de resfriamento suficiente em todo o perfil. [24]

Durante a vida útil do material, o principal risco é a formação da fase α', que se dá entre 280°C e 550°C. Nessa faixa de temperatura, para a ferrita rica em cromo, há uma região de imiscibilidade parcial que leva à decomposição da ferrita em α', gerando precipitados nanoscópicos, que não são detectados facilmente pelos métodos

convencionais de caracterização de fases. Em um estudo com liga Fe-Cr com 28,5% at. de Cromo, após 1 ano a 475°C foram observados precipitados esféricos de 20nm [26]. Já em um aço inoxidável duplex 2205, após 100h na mesma temperatura foram observados precipitados em forma de agulha, com tendência de se ordenar em conjuntos como pode ser visto na figura 10. O tempo mais curto para a precipitação se deve a maior quantidade de elementos de liga no material [23].



Figura 10 – Micrografia de transmissão (MET) de liga duplex 2205 mantida a 475°C por 100h, mostrando precipitados e agulhas de α'. Em (b), o mesmo grão observado na orientação (011), mostrando arranjo de precipitados [23].

Essa precipitação pode ocorrer tanto por um processo de nucleação e crescimento como por decomposição espinodal, onde ocorre difusão contra o gradiente de concentração (devido à imiscibilidade) formando estruturas ordenadas de ferro e cromo dentro da estrutura ferrítica, com um contorno coerente com a matriz. Não existe consenso sobre a forma de precipitação, mas sabe-se que ela não afeta outros parâmetros microestruturais como tamanho de grão ou de outros precipitados. No entanto, a decomposição de α em α ' leva a um rearranjo das discordâncias na ferrita, alterando consideravelmente o comportamento de deformação plástica dessa fase [23].

Portanto, mesmo os precipitados tendo dimensões tão pequenas, seu efeito é fortemente detectado em ensaios mecânicos como de energia de impacto, tenacidade e dureza. Sendo assim, foram realizados estudos sobre o efeito do tempo na precipitação de forma indireta, a partir da análise dessas propriedades [23, 27]. Foram realizados tratamentos de envelhecimento à temperatura de 475°C, onde ocorre o máximo da taxa de precipitação, segundo o gráfico da figura 9. Foi observado que, no aço inoxidável duplex 2205, a perda de energia de impacto pode ser detectada a partir de tempos acima de 10³ segundos (~17 minutos), atingindo uma fragilização completa após 100h nessa temperatura. Ou seja, não ocorre perda posterior de energia de impacto para tempos mais longos, pois já se atingiu um valor mínimo, como observado no gráfico da figura 11.



Figura 11 – Queda da energia de impacto absorvida por um aço duplex 2205, após submetido a diversos tempos de envelhecimento a 475°C [23]

A presença de níquel na liga de aço é um dos fatores que torna a cinética de decomposição da ferrita em α' tão rápida. Estudos comparativos entre ligas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni mostram que a adição desse elemento acelera a cinética de precipitação, além de aumentar a dureza da liga após o envelhecimento (manutenção a 400°C, nesse caso) [27]. Esses dados são comparados ao comportamento mecânico da ferrita, presente em aços duplex, submetida ao mesmo tratamento térmico, que mostram um comportamento próximo ao da liga Fe-Cr-Ni, como pode ser visto na figura 12. A adição de diferentes elementos de liga leva a variações no processo de precipitação e no seu efeito nas propriedades do material, fazendo com que qualquer tentativa de adição de novos elementos de liga em aços duplex, para melhoria de propriedades, tenha que ser cuidadosamente estudado.



Figura 12 – Comparação do comportamento da dureza em diferentes ligas para o envelhecimento a 400°C. [27]

Ainda segundo *Miller et al.* [27], a energia de impacto no aço inoxidável duplex 2205 cai de 260J na condição recozida para o mínimo de 8J após 100h a 475°C. Para temperaturas mais baixas essa taxa de perda de propriedades é bem mais lenta. Testes com envelhecimento a 400°C por 6, 12 e 18 meses mostram uma queda progressiva de tenacidade, sem atingir um limite mínimo. Ligas de aços inoxidáveis duplex utilizadas em reatores nucleares como CF3, CF8 e CF8M (menos ligadas, contendo entre 17%–21% de cromo e 8%–12% de níquel) que operam entre 280°C e 300°C levam anos para ter uma redução de tenacidade que comprometa sua confiabilidade em uso [23]. Sendo assim, qualquer tratamento térmico ou termoquímico nesses materiais deve ser realizado em faixas de tempo e temperatura antes da precipitação de α ' e consequente fragilização do aço.

2.3.1. Deformação em aços duplex

A deformação plástica no aço duplex, devido à complexa interação entre os grão de ferrita, mais resistentes, e de austenita ocorre devido tanto ao deslocamento de discordâncias quanto por maclas, na estrutura da austenita (CFC – cúbica de faces centradas). Em uma superfície polida, ao realizar deformação no regime plástico nesse material, surgem na superfície irregularidades, principalmente elevações próximas aos contornos de grão e estruturas em linhas paralelas, dependentes da orientação cristalográfica de cada grão. Essas linhas são oriundas de planos de deformação e maclas que alcançam a superfície [28]. Esse efeito pode ser visto na figura 13 e possui semelhanças com estruturas formadas durante a nitretação, que serão discutidas mais à frente.



Figura 13 – Micrografia eletrônica de varredura de superfície de aço duplex deformado, mostrando estruturas superficiais formadas e uma trinca originada devido à interseção das maclas B e C [28].

2.4. <u>Nitretação de aços inoxidáveis austeníticos e</u> <u>duplex</u>

Tanto na nitretação de aços austeníticos como na de aços duplex existe uma diferença importante em relação à nitretação de outras ligas de aço: a formação de austenita expandida. Essa estrutura se forma na austenita devido à presença de concentrações elevadas de nitrogênio em relação ao limite de solubilidade do mesmo. Ao ficar supersaturada, a austenita, ao invés de precipitar algum tipo de nitreto, tem seus parâmetros de rede aumentados para a acomodação do nitrogênio em excesso. Esse efeito é claramente detectado por Difratometria de Raios X (DRX), onde os picos de austenita se alargam e se deslocam para a esquerda em até 10%, indicando que a estrutura cristalina é a mesma, porém com um parâmetro de rede maior. Esse deslocamento pode ser visto na figura 14.



Figura 14 - Difratograma de Raios X com os picos de austenita (Feγ) e austenita expandida (γN), mostrando o deslocamento para a esquerda e o alargamento dos picos em um aço AISI 304 (Adaptado da referencia [10])

Hoje a austenita expandida é considerada uma nova fase, denominada fase S, M ou γ_N , de acordo com o autor. Ela é formada a partir da austenita em tratamentos a plasma na presença de nitrogênio, para tempos curtos (menos de 1h em geral) e em temperaturas baixas (abaixo de 450°C, podendo variar de acordo com a liga) [29]. A temperatura mínima para a formação da fase e consequente aumento de dureza superficial é de aproximadamente 300°C [30].

Não é possível formar austenita expandida (γ_N) por outras técnicas de nitretação, como gasosa ou líquida. Isso ocorre porque os processos tradicionais não conseguem eliminar a camada superficial resistente de óxidos, que é o que causa a passivação e resistência à corrosão em aços inoxidáveis. Esta camada extremamente compacta, de óxidos de cromo e ferro, impede a entrada do nitrogênio a baixas temperaturas e, consequentemente, a nitretação. Além disso, a temperatura necessária, nos processos tradicionais, para dissociar o nitrogênio dos reagentes precursores é mais elevada, em geral acima de 500°C, levando à precipitação de nitretos ao invés da formação de γ_N . [10, 16, 31, 32]

Na nitretação a plasma, por iniciar com o processo de pulverização catódica (*sputtering*) com uma mistura de hidrogênio e argônio, essa camada passivadora pode ser retirada, expondo o aço diretamente ao meio nitretante. No entanto, devido à avidez dos aços inoxidáveis pelo oxigênio, é impossível remover completamente essa camada. Isso faz com que, caso a nitretação seja feita utilizando apenas nitrogênio, a presença de uma camada nitretada é praticamente nula [18, 19]. Isso mostra que além

da remoção física dos óxidos, pela pulverização catódica (*sputtering*), é necessária a presença de hidrogênio ao longo de todo o processo, realizando uma redução dos óxidos superficiais e facilitando a entrada do nitrogênio no material.

O efeito secundário do hidrogênio é o aumento da ionização do plasma, em parte por ser um elemento de fácil ionização, aumentando a concentração de íons e elétrons livres para colidir com as outras moléculas do gás. E, além disso, o caráter mais metálico da superfície favorece a emissão de elétrons secundários a partir da mesma, o que também aumenta a densidade de cargas livres no plasma. [18, 19, 33]. Os elétrons secundários são emitidos como resultado da colisão dos íons na superfície, facilitado pela temperatura do metal.

Como os aços duplex possuem uma maior fração de elementos de liga, quando comparado com aços austeníticos, a nitretação acima de 450°C leva rapidamente à precipitação de nitretos de cromo e ferro, principalmente [33]. Na maioria dos casos isso é indesejado, já que a precipitação de CrN consome o cromo nos arredores dos precipitados, reduzindo assim a composição desse elemento na liga localmente. O efeito é que a camada passivadora fica carente em óxido de cromo na região afetada (figura 15), acarretando perda de resistência à corrosão em processos realizados acima de 450°C [16, 19, 31, 33, 34]. Ao se decompor em nitretos de cromo e ferro, a austenita expandida (γ_N) começa a retroceder seu parâmetro de rede, reduzindo o deslocamento de seu pico e se aproximando novamente da estrutura da austenita [16]. No entanto, o volume dos nitretos formados é superior ao do metal base, mantendo assim a camada compressiva na superfície [29].



Figura 15 – Esquema, fora de escala, do fenômeno de empobrecimento localizado de cromo por precipitação de CrN. A intensidade da cor verde representa a concentração de cromo em solução sólida.

Na nitretação de aços inoxidáveis duplex em temperaturas baixas, até 350-400°C observa-se a formação de γ_N não apenas nos grãos austeníticos, mas também nos grão ferríticos [33]. A explicação para isso é que o aumento da concentração de nitrogênio favorece a transformação da ferrita em austenita, por ser um elemento gamogênio muito eficiente, elevando o níquel-equivalente. Essa transformação é estável dentro da faixa de temperatura citada, sendo observada a presença de uma camada superficial totalmente composta por austenita expandida em tempos de até 60h [33]. A baixa mobilidade do cromo no ferro nessa faixa de temperatura explica a dificuldade de formação de CrN, mesmo com altas concentrações de nitrogênio, como em uma camada de austenita expandida. [16]

Isso, no entanto, leva a mais uma limitação da temperatura de operação do material, já que a camada supersaturada em nitrogênio pode sofrer precipitação se mantida acima de 400-450°C por tempo suficiente. Foi demonstrado, por difração de Raios X, que uma liga de aço inoxidável austenítico 304 nitretada sofre precipitação de nitreto de cromo após 5h a 450°C, enquanto que os picos de difração da austenita expandida sofrem um deslocamento para a direita, indicando uma menor expansão em relação à austenita base. Para tempos ainda mais longos, a austenita expandida se decompõe totalmente em CrN e ferrita (α Fe), não voltando ao estado de austenita (γ Fe) [32].

Um efeito semelhante, de transformação de austenita expandida em ferrita, devido à precipitação de nitretos, ocorre em aços inoxidáveis duplex nitretados a 500°C por 20h, que apresenta ao final uma camada composta de ferrita (α Fe), nitreto de cromo (CrN) e nitreto de ferro (γ '-Fe₄N) [33].

2.4.1. Austenita expandida

Quando a nitretação é realizada de forma a obter uma camada de austenita expandida, tem-se ganhos significativos de propriedades mecânicas e tribológicas, sem a perda de resistência à corrosão [10, 31, 33, 34]. A dureza superficial aumenta de 3 a 4 vezes em relação ao inox austenítico [19, 31, 34], e de 2 a 3 vezes em relação ao aço inox duplex [33]. No caso deste último, a medição de dureza é mais complexa devido às diferentes propriedades mecânicas de cada fase, tanto antes quanto após o processo de nitretação. A resistência ao desgaste tem um ganho expressivo com a nitretação, o desgaste total em um ensaio é tipicamente 10 vezes menor no material após o tratamento, podendo ser ainda menor do que isso [32, 34]. Em alguns casos [10] não é possível medir o desgaste nas mesmas condições antes e após a nitretação, tamanho é o ganho nesta propriedade. O desgaste do aço AISI 304 tratado e testado com 20N é apenas 20% do desgaste do material não tratado e testado com carga de 5N, sob a qual o material nitretado não sofreu desgaste algum.

A alteração da superfície dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex levam também a uma alteração no seu coeficiente de atrito. Esse efeito varia de acordo com o material sobre o qual o aço inox está em contato. Quando em contato com polímeros ou bronze, por exemplo, o atrito do material nitretado é maior que o do original. No entanto, enquanto que o coeficiente de atrito para aço inox sobre aço inox é de 0,7, o par aço inox / camada nitretada tem o coeficiente de apenas 0,3 [10]. Em aço inoxidável 316L, o coeficiente de atrito após o tratamento é 1/3 do valor inicial [34].

Assim como outros aços que sofrem nitretação, a vida útil em fadiga tem um aumento expressivo com a formação da austenita expandida, devido à presença da camada nitretada que possui uma grande tensão compressiva. Esse efeito é mais proeminente em fadiga de alto ciclo, em que a maior parte da vida em fadiga é durante a etapa de iniciação de trinca, que ocorre sempre na superfície. Com a tensão compressiva da camada de austenita expandida, a tensão trativa é efetivamente reduzida na região. Sendo ela a principal responsável pelo surgimento de trincas de fadiga, estas têm o surgimento suprimido, fazendo com que o tempo para que uma trinca atinja um tamanho crítico e passe para a etapa de propagação aumente muito.

A tensão compressiva em uma camada de austenita expandida pode variar entre 1,7 e 3 GPa [7, 9]. Essa tensão é capaz de, em alguns casos, causar danos superficiais, a partir do deslizamento de discordâncias no plano {111}. Além disso, o dano devido à tensão compressiva pode afetar os contornos de grão, com o aparecimento de pequenas trincas seguindo os contornos. Em um aço inox AISI 316L, as bandas de deslizamento podem se formar em tempos tão curtos quanto 20 minutos a 400°C, em um plasma pulsado em radiofrequência (13,56MHz) com 7,5Pa de pressão (60%N₂, 40%H₂). O dano nos contornos de grão, com a aparição de trincas ocorre após 1h de tratamento, sendo que com mais de 33h pode ocorrer perda de grãos superficiais por delaminação [7]. Os efeitos podem ser vistos na figura 16.



Figura 16 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície de um aço inox 316L mostrando danos superficiais: Bandas de deslizamento em vários grãos (a), trincas próximas aos contornos (b) e início de perda de grão por delaminação (c). [7]

Nessas condições de nitretação citadas, o parâmetro de rede da austenita expandida cresce até o tempo de 8h e, após isso, se mantém constante até pelo menos 160h de tratamento. No entanto, o ponto de tensão compressiva máxima ocorre após 3h de tratamento, chegando a 3 GPa. A tensão obtida na nitretação não é relaxada em nenhum momento da vida em fadiga, como foi verificado em ensaios controlados [7]. Foi observado que mesmo com os danos à superfície, há um ganho expressivo na vida em fadiga, aumentando linearmente o número de ciclos até a fratura, em relação ao aumento da tensão compressiva da camada. No ponto máximo de tensão, que ocorre com 3 horas de tratamento, o número de ciclos para fratura chega a ser 120% maior, como pode ser visto na figura 17. Mesmo após esse tempo ainda há um ganho em relação à vida em fadiga de uma amostra não tratada, apesar de ser inferior ao ganho observado com 3 horas. Isso só não ocorre para tempos muito longos, acima de 33h, a partir de quando ocorre perda de grãos por delaminação, levando a um início precoce da trinca nesses sítios [7]. Esse efeito pode ser visto como os pontos experimentais da linha (a) próximos ao mínimo do gráfico da figura 17. É possível que essa delaminação seja uma consequência da geração de trincas na interface entre a camada nitretada e o metal base. Isso pode ocorrer quando a dureza superficial é tão superior à do metal base que essa interface passa a ser a "superfície" em que são geradas trincas de fadiga [35].


Figura 17 – Curvas de número de ciclos de fadiga até a fratura em relação ao: tempo de nitretação (curva (a)) e tensão compressiva da camada (curva (b)) [7].

3. Procedimentos experimentais

3.1. Projeto e construção do reator

O reator utilizado em pesquisas anteriores no Laboratório de Hidrogênio era constituído de um tubo de vidro Pyrex®, com vedações em suas extremidades contra placas metálicas, onde havia as entradas de instrumentos e de gases. Apesar de eficiente para a pesquisa na época, o desenho possuía limitações, dificuldade de uso, e o reator já apresentava vazamentos de difícil reparo. Uma foto do sistema antigo é apresentada na figura 18.



Figura 18 – Fotos do sistema antigo de nitretação, utilizado no Laboratório de Hidrogênio

Para a continuidade da pesquisa, na época concentrada em nitretação de magnésio, foi necessário projetar e construir um novo reator. Este deveria ter melhor estanqueidade para limitar a absorção de oxigênio pelo magnésio, facilidade de operação, versatilidade para a instalação de equipamentos diversos, entrada onde instalar uma bomba turbo molecular, maior espaço para amostras e possibilidade de nitretação de peças maiores, além de maior semelhança com um reator industrial. Sendo assim, com a ajuda do *Instituto de Fisica del Plasma* (IFP) da *Universidad Nacional de Rosario* (Argentina), o autor deste trabalho projetou e construiu um reator adequado às nossas necessidades. Apesar de já existirem câmaras para alto vácuo a venda no mercado internacional, elas não possuíam em conjunto as características desejadas, teriam que ser adaptadas para o uso em questão e o preço seria muito mais elevado do que um sistema projetado no Laboratório de Hidrogênio (LabH2) e construído no Brasil. Graças à parceria entre o LabH2 e o IFP, foi possível realizar

experimentos no reator de alto vácuo deste laboratório. Após a discussão sobre o objetivo do novo reator, o design básico do reator foi sugerido pelo chefe do IFP, Prof. Jorge Feugeas, e desenvolvido a partir daí no Laboratório de Hidrogênio. O esboço original era semelhante ao esquema da figura 19:



Figura 19 – Esboço inicial do projeto do reator

O conceito básico é uma câmara cilíndrica em aço inoxidável, onde o próprio corpo da câmara serve como anodo (potencial terra), com 2 janelas de observação em lados opostos, na horizontal. Conectado na parte inferior há um "colar", na lateral do qual se encontra a entrada de gases, além da saída para a bomba mecânica e para o medidor de pressão. É prevista também uma entrada para bomba turbomolecular (de alto vácuo) na parte inferior.

Uma série de modificações foram feitas sobre o desenho inicial, visando um reator mais eficiente e de fácil utilização. O medidor de pressão foi transferido para o corpo da câmara principal, posicionando este na mesma altura do porta-amostras, para maior precisão na medida. Foi necessário dimensionar um passador elétrico ("e*lectric leadthrough*") que isolaria o tampo do reator (que faz parte do anodo, potencial terra) do porta-amostras (catodo, potencial negativo), fazendo com que a corrente do plasma pudesse passar sem curtos-circuitos e, ao mesmo tempo, mantendo a vedação de alto vácuo. Essa configuração foi escolhida por facilitar o acesso ao porta-amostras e permitir diversas montagens do mesmo, prendendo diferentes suportes no passador elétrico.

Para melhorar a estanqueidade do sistema, utilizamos o máximo de vedações do tipo anel de cobre (padrão CF – "*conflat flanges*" – onde um anel de cobre é comprimido entre duas indentações circulares, deformando plasticamente o anel e vedando o encaixe). No entanto, em certos locais isso não foi possível, como na entrada da bomba mecânica, passador elétrico, sensor de pressão, vidros das janelas e tampo do reator, que deveria ser retirado e recolocado constantemente. Nessas vedações são utilizados O-rings de Viton®, que possui menor pressão de vapor e maior resistência à temperatura.

A entrada de gases foi então transferida para o tampo para obter um fluxo de gases mais homogêneo. As janelas de observação foram projetadas de forma a terem vedações padrão 100CF (anel de cobre), o que permite a instalação de equipamentos como, por exemplo, um espectrômetro de plasma para acompanhar os constituintes do plasma *in-situ*. Para dar suporte ao reator, foi adicionada uma chapa que estaria diretamente ligada à câmara principal e o colar seria encaixado por baixo com parafusos e uma vedação de anéis de cobre. Para evitar que o reator ficasse muito elevado, tornando-o instável, foi aproveitado o fato da bancada possuir um furo de 290mm para posicionar a bomba turbomolecular abaixo do nível da mesma, como na figura 20.b, onde a bomba é representada por um cilindro vermelho.



Figura 20 – a) primeiro estágio de projeto do reator, ainda sem suporte b)Projeto do suporte. A bomba turbomolecular é representada esquematicamente em vermelho.

Foram adicionadas entradas auxiliares às laterais do reator para a entrada de um termopar e de uma lâmpada de aquecimento por irradiação, para pré-aquecimento e desgaseificação. Além disso, foram adicionadas outras para a instalação de instrumentos que pudessem ser necessários em pesquisas futuras, como fontes de deposição por evaporação, por exemplo. Foi utilizado o padrão 40CF (anel de cobre) para essas entradas, já que foi constatado que era um dos mais usuais em equipamentos desse porte (figura 21).



Figura 21 – Projeto do reator com 4 entradas 40CF para instrumentos.

Com todas as entradas adicionais em relação ao desenho inicial, o Colar perdeu a maior parte de suas funções, sendo então retirado do projeto, apenas substituindo uma das entradas 40CF por uma NW25, para a ligação da bomba mecânica. A bomba turbomolecular seria fixada diretamente na placa que estaria soldada na câmara principal, tornando necessário que ela fosse mais espessa para a abertura de roscas não vazantes para os parafusos de fixação da bomba. Para evitar que o peso do sistema ficasse muito elevado, optou-se por usinar a chapa, evitando pontos adicionais de solda onde poderiam ocorrer vazamentos, para que a espessura fosse maior apenas no diâmetro interno da câmara. Este também foi aumentado para maior espaço interno e utilização de um tubo de tamanho padrão (Schedule 40 8" – D.I. 219mm), tornando a fabricação mais econômica. Foram adicionados também furos na chapa de suporte para a fixação dos "pés" de sustentação. O projeto dessa chapa de suporte pode ser vista na figura 22.





Foram adicionados depois 4 pinos de apoio para a colocação, quando necessário, de uma placa protetora logo acima da bomba turbomolecular, no interior da câmara. Apesar de isso reduzir a eficiência de bombeamento, protege a bomba da queda de partículas, caso alguma amostra possa desprendê-las. As partes do reator que não estariam em contato com o vácuo foram feitas em Poliamida-6 (Nylon-6) por razões de economia e peso.

Embaixo de cada suporte há um disco de borracha SBR (Estireno Butadieno) para melhorar a aderência e amortecer vibrações. O vidro utilizado nas janelas é o Pyrex® (vidro boro-silicato), que apresenta melhor resistência e maior estabilidade térmica. Os O-rings de vedação são de borracha Viton®, que apresenta maior resistência a altas temperaturas (até 200°C), sendo a borracha que menos sofre envelhecimento por calor e deformação permanente por carga estática, além de ter uma baixa pressão de vapor.

O material das outras partes é aço inoxidável AISI 316, escolhido por possuir uma estrutura austenítica mais estável que o AISI 304 e ter excelente tenacidade, além de ser o material utilizado em todas as aplicações de alto vácuo, inclusive com a presença de hidrogênio. Esse material atende sem problemas aos requisitos de resistência mecânica e rigidez, dada a geometria e a montagem do reator, além de ser um material de boa soldabilidade, facilitando o processo de fabricação.

O desenho final do reator pode ser visto na figura 23 e o reator, conforme recebido após a fabricação, na figura 24.



Figura 23 – Imagem do projeto final do reator.



Figura 24 – Foto do reator montado no Laboratório de Hidrogênio, sem instrumentos.

3.1.1. Melhorias do projeto inicial

Conforme o reator foi posto em uso, após a chegada de todos os equipamentos necessários, foram percebidas melhorias que poderiam ser feitas em seu projeto para um melhor desempenho. O primeiro ponto foi a qualidade da solda, que veio com alguns pontos de vazamento e tiveram que ser re-trabalhadas. Além disso, por uma questão de facilidade de limpeza interna, teria sido melhor que as soldas tivessem sido feitas na parte interna do reator, evitando assim a presença de pequenos vãos nas junções, onde qualquer tipo de líquido ou poeira pode se instalar, fazendo com que demore mais tempo para atingir o vácuo desejado.

A Medição de temperatura se mostrou problemática devido à geometria do passador elétrico para termopar, que impossibilitava um bom isolamento elétrico entre os fios do termopar (em contato com o catodo) e as paredes internas da entrada 40CF (vedação de cobre). Com isso, formava-se plasma entre essas duas partes, concentrando-se ali a maior parte da corrente elétrica e retirando potência do plasma nas amostras. Foram adotadas duas soluções ao problema:

- Fez-se um furo na tampa do reator, com vedação de *O-ring,* sobre a qual foi colocado um vidro de Seleneto de Zinco (ZnSe) transparente ao Infra-Vermelho. Através dessa janela foi apontado para o porta-amostras um pirômetro óptico, realizando assim a medição da temperatura através da emissão de radiação infravermelha (IR) da superfície coberta pelo plasma. Foi calibrada a emissividade dessa superfície (o porta-amostras já nitretado, para evitar alterações ao longo do processo) e a absorbância do vidro de ZnSe. O pirômetro possui saída USB para aquisição de dados em tempo real por um computador, possibilitando o registro do gráfico de temperatura versus tempo de processo.
- 2) O pirômetro possui também um conector para entrada de um termopar tipo K. Aproveitando o mesmo software de captura de temperatura em tempo real, e para garantir uma medida independente de fatores como emissividade, absorbância e alinhamento, foi projetado um suporte para termopar, com isolamento desde o encaixe nesse suporte até quase a ponta do termopar, para evitar a criação de plasma ao redor dele. O termopar entra inserido em um tubo de alumina, ficando apenas cerca de 1 cm da sua ponta exposta e em contato com o porta-amostras, que possui um baixo-relevo para melhor contato. O tubo de alumina por sua vez é

preso a um tubo de aço que corre dentro de outro tubo de aço, sendo este encaixado na tampa do reator. Dessa forma é possível ajustar a altura do termopar dentro de certos limites, possibilitando o seu uso em diferentes suportes de amostras. Um esquema desse suporte pode ser visto na figura 25 e uma foto do mesmo em duas posições na figura 26.



Figura 25 – Imagem renderizada dos cilindros móveis do suporte de termopar. A peça "A" é encaixada na tampa, enquanto que na "B" é fixado o termopar isolado.



Figura 26 – Fotos do suporte com o termopar isolado fixado, montado na tampa do reator com diferentes porta-amostras.

Para evitar a formação de plasma em regiões que não são de interesse, como a haste que sustenta o porta-amostras, e para equilibrar o campo elétrico no interior do reator, são utilizados isolamentos de vidro feitos sob medida, como o visto na figura 26. Com isso evita-se a concentração de plasma em uma única direção, levando a superaquecimento localizado, falta de homogeneidade sobre a amostra e eventual passagem para descarga em arco, em condições de maior corrente e pressão.

Ao longo do tempo de uso do reator, diferentes porta-amostras foram utilizados para diferentes situações. O primeiro modelo pode ser visto na figura 27 abaixo, e tinha por objetivo utilizar o fenômeno de catodo oco para tornar mais intenso o plasma sobre a amostra, apesar da falta de homogeneidade. Nesse suporte, discos de metal aproximadamente do tamanho de moedas eram colocados em pé em pequenas calhas presentes no disco inferior (fixo). O peso do disco superior (móvel), que também tinha calhas para encaixe, prendia a amostra no lugar. Os furos no disco superior foram projetados para permitir maior fluxo de gás nas amostras, já que esse entra pela parte superior do reator.



Figura 27 – Suporte de amostras para nitretação dos dois lados, utilizando fenômeno de catodo oco, mostrando os sulcos onde as amostras são fixadas.

O suporte mais básico e mais utilizado é um disco fixo na ponta de uma haste presa ao passador de corrente, de modo a ficar na meia altura do reator e de frente para a janela de observação. Nele as amostras são simplesmente apoiadas sobre a superfície, na distancia média entre a borda do disco e o vidro que faz o isolamento da haste central, como mostrado na figura 28.



Figura 28 – Foto do porta-amostras básico, onde as amostras estão apoiadas sobre sua superfície. A moeda foi colocada para fim de escala.

Outro suporte foi feito para peças que devem ser nitretadas em ambos os lados, ou que são demasiadamente longas para serem tratadas no suporte convencional, devido à concentração de campo elétrico entre suas pontas e as paredes do reator, como esquematizado na figura 29. Consiste em um disco com furo no centro, preso diretamente ao topo do passador elétrico, com roscas para parafusos M10 nas laterais. Esses parafusos podem então fixar diversos tipos de amostras de forma vertical, como placas com furo na ponta, peças com encaixe de chaveta e até mesmo placas sem furo algum, com o auxílio de placas menores como visto na foto da figura 30.



Figura 29 – Esquema de vista superior do reator, com uma amostra (vermelha) longa de mais apoiada no porta-amostras, gerando um campo elétrico intenso nas regiões indicadas, que concentram toda a corrente do plasma



Figura 30 - Diferentes montagens verticais de amostras no reator

Apesar da temperatura de processo poder alcançar 400°C, a superfície externa do reator não chega a essa temperatura, já que a baixa pressão interna não permite uma transmissão térmica efetiva por convecção ou condução entre o porta-amostras e

as paredes. No entanto, a transmissão por radiação é importante, e a tampa do reator é aquecida por condução ao longo do passador elétrico. Mesmo assim a temperatura não alcança 100°C a não ser no próprio passador elétrico. Apesar dessa temperatura estar dentro da faixa de operação de o-rings de Viton®, para aumentar sua vida útil e evitar acidentes de manuseio, é utilizada uma ventoinha industrial para manter refrigerada a tampa do reator por convecção forçada, como visto na figura 31.



Figura 31 - Foto do reator mostrando a instrumentação no tampo e a ventoinha de refrigeração

3.2. Procedimento experimental de nitretação

As amostras de aço inoxidável duplex 2205 utilizadas, de composição indicada na tabela 3, foram retiradas de uma seção de tubo sem costura, com 104mm de diâmetro interno, 23,5mm de parede. As amostras são retiradas de tarugos extraídos como seções longitudinais do tubo, como no esquema da figura 32. Depois de feitos

os tarugos, estes são usinados em amostras retangulares com cerca de 30mm x 20mm x 3mm que são então lixadas em lixa d'água de granulação 100, 200, 320, 440, 500, 600 e 1200, e então polidas em pasta de diamante de 6, 3 e 1µm. Ao final do processo de preparação, as amostras são submetidas à limpeza em ultra-som com álcool iso-propílico, sendo posteriormente secas e colocadas no porta amostras, com o cuidado de remover qualquer partícula de papel ou poeira sobre ela. Esse cuidado deve ser tomado, ou no início da formação do plasma se formarão pequenos arcos elétricos nas partículas de poeira, afetando pontos da superfície, além de desestabilizar o plasma e forçar a fonte de tensão.

Tabela 3 – Composição (% em peso) do aço inoxidável duplex 2205 (UNS S31803 ou EN 1.4462) utilizado neste trabalho:

		Composição Química								
					. ,	-				
				-	-	-		-	-	-
Elemento	С	Mn	Р	S	Si	Ni	Cr	Cu	Мо	N
	-		-	•	•		0.	00		
% peso	0.017	1 450	0.025	0.001	0 4 3 0	5 58	22 12	0 210	3 080	0 160
70 peso	0,01/	1,100	0,023	0,001	0,100	5,50	22,12	0,210	3,000	0,100
	•	•								

Fe: Balanço





A amostra é posicionada então no reator desenvolvido para este trabalho (seção anterior), utilizando o suporte padrão da figura 28. Uma vez que a amostra esteja acondicionada e o reator fechado, faz-se vácuo na câmera com uma bomba mecânica modelo Edwards RV-8, até que a pressão atinja a ordem de 10 Pa. Faz-se então uma "lavagem" com argônio, que consiste em injetar este gás até uma pressão de centenas de Pascal ainda com a válvula da bomba de vácuo aberta. Em seguida, fecha-se essa válvula e é permitido que a pressão suba até a ordem de milhares de Pascal. Mantém-se essa pressão por 5 minutos e então é feito vácuo novamente.

Repetindo esse processo 2 ou 3 vezes é possível atingir a pressão base desejada rapidamente.

Devido à baixa condutância no sistema de vácuo, pela distância da bomba à câmara, a pressão base obtida é em geral entre 2 e 4 Pa. Apesar de ainda estar acima da ideal, é suficiente para a aplicação em aços. Uma vez atingida essa pressão, começa-se a inserir os gases da pulverização catódica, hidrogênio (25 Pa) e argônio (25Pa), totalizando 50Pa, utilizando válvulas micrométricas (leak valves). Com a pressão estabilizada, aplica-se um potencial elétrico suficiente para iniciar a descarga luminescente de plasma, na condição de descarga anômala. A condição de potencial é mantida por 10 minutos para que qualquer partícula residual seja retirada e permitir um primeiro aquecimento. Após esse tempo aumenta-se o potencial para o máximo que a fonte permite, para obter uma temperatura elevada mesmo com a baixa pressão na câmara.

A temperatura foi medida utilizando-se inicialmente um pirômetro óptico modelo *Fluke 568 IR Therometer*, fixado em um tripé e apontado para o porta amostras através de um vidro especial de Seleneto de Zinco (ZnSe). O pirômetro possui uma saída USB, possibilitando que os dados sejam adquiridos em tempo real por um computador utilizando o software *FlukeView Forms*, que acompanha o sensor. No entanto, com o tempo percebeu-se que o valor de temperatura medido poderia não estar correspondendo ao real, já que a região que o pirômetro captava poderia ser maior que a área do porta-amostras, além de outros fatores complicadores como emissividade da superfície medida e transmitância do vidro de ZnSe. Para solucionar essa questão foi utilizado um termopar em contato direto com a superfície do suporte de amostras, como explicado na seção anterior. Para comparar os valores obtidos pelos dois métodos eles foram utilizados em paralelo em alguns testes para corrigir os valores anteriores para a temperatura real.

O potencial elétrico, assim como a frequência e ciclo ativo do pulso são controlados por um autotransformador associado a um ciclador de corrente, tendo este sido fabricado na década de 90 especificamente para uso em nitretação pela equipe *do Instituto de Fisica del Plasma*, da *Universidad Nacional de Rosario* (Argentina), que são parceiros de pesquisa do Laboratório de Hidrogênio. Tanto a onda do potencial elétrico quanto da corrente são acompanhadas e medidas em um osciloscópio eletrônico *Tektronix 3052B*.

O efeito de borda leva ao aparecimento de regiões de sombra que se formam próximos à mesma, onde o plasma é menos intenso, resultando em pulverização

41

catódica ineficiente e, consequentemente, uma região pouco ou nada nitretada devido à presença da camada de óxidos natural do aço inoxidável. Visando minimizar esse fenômeno e nitretar o máximo possível da superfície, a pulverização catódica foi feita em alguns casos em 2 ou 3 estágios. Como as distâncias características do plasma são afetadas fortemente pela pressão, espera-se dessa forma mudar a região sombreada da amostra em cada estágio do processo, permitindo a pulverização catódica de toda a superfície.

Para tanto, após 20 minutos na temperatura máxima a 50Pa, a válvula de saída da câmara é parcialmente fechada, reduzindo a vazão e fazendo com que a pressão dobre para 100Pa. Nessa condição espera-se que a temperatura, mais alta, se estabilize novamente, mantendo por mais 20 minutos no patamar. O último acréscimo de pressão é feito aumentando a vazão de hidrogênio e argônio para que as pressões parciais dos mesmos seja 190Pa e 120Pa, respectivamente. Qualquer aumento posterior da pressão parcial de argônio levava à diminuição da pressão parcial de hidrogênio e a manutenção da mesma pressão total. Isso ocorre porque ambos os gases são inseridos em um mesmo tubo que vai até a câmara e, devido ao seu maior peso atômico, o aumento da vazão de argônio parece obstruir a passagem do hidrogênio, como um efeito de "cortina de ar".

Após mais 20 minutos na nova condição de pressão e temperatura, onde a voltagem pode ser reduzida para evitar que a temperatura suba excessivamente, passa-se para a nitretação em si. É fechado o fluxo de argônio e ajustada a pressão de hidrogênio para garantir que esteja em 190Pa como desejado, para então abrir a entrada de nitrogênio, ajustando a pressão total para 660 Pa, com 28% de H₂ e 72% de N₂ (190Pa de H₂ e 470 Pa de N₂). A partir desse ponto o potencial elétrico aplicado é ajustado de forma a alcançar a temperatura de processo desejada em cada caso. Na Tabela 4 são mostradas as condições de nitretação mais importantes realizadas nas amostras selecionadas, indicadas pela numeração à esquerda, em ordem cronológica, com grupos de amostras que serão explicados adiante. Após a manutenção pelo tempo adequado na temperatura desejada, a válvula de saída da câmara é aberta totalmente, reduzindo a pressão dos gases aproximadamente pela metade, e o potencial elétrico aplicado é reduzido ao mínimo possível, sem desligar o plasma. Isso garante que a temperatura caia de forma rápida, interrompendo o processo de nitretação, mas não tão rápido quanto se desligasse o plasma totalmente, evitando tensões térmicas no material. Além disso, o plasma ao redor da amostra continua atuando de forma a proteger a camada contra oxidação que poderia resultar do oxigênio remanescente na câmara. Uma vez que a temperatura cai para cerca de

200°C, o plasma é desligado para permitir que a amostra termine de resfriar sob fluxo de Nitrogênio puro. Uma válvula agulha é aberta ao final, permitindo a entrada de ar e a abertura da câmara.

Numero	Temperatura	Tempo de Nitretação	Frequência	Pulverização catódica
#001	420	20h	500Hz	1 estágio (180°C)
#003	315	20h	500Hz	1 estágio (180°C)
#004	290	20h	500Hz	1 estágio (180°C)
#005	300	20h	500Hz	1 estágio (180°C)
#006	340	15h	500Hz	1 estágio (180°C)
#007	325	2h	500Hz	1 estágio (180°C)
#008	330	30 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#010	335	30 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#011	350	3h	500Hz	1 estágio (180°C)
#013	320	45 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#014	330	45 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#015	345	45 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#016	360	13 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#017	345	45 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#018	355	35 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#019	345	45 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#020	347	45 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#021	347	45 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#022	330	45 min	500Hz	1 estágio (180°C)
#024	330	45 min	500Hz	2 estágios (180/260°C)
#025	330	45 min	500Hz	2 estágios (180/260°C)
#026	335	45 min	500Hz	2 estágios (180/260°C)
#027 *	335	45 min	500Hz	2 estágios (180/260°C)
#029	345	45 min	100Hz	2 estágios (180/260°C)
#031	345	45 min	300Hz	2 estágios (180/260°C)
#034	345	45 min	700Hz	2 estágios (180/260°C)
#036	355	45 min	500Hz	2 estágios (180/260°C)
#037	345	45 min	500Hz	2 estágios (180/260°C)
#038	335	45min	500Hz	3 estágios (180/260/280°C)
#039	365	45min	500Hz	2 estágios (180/260°C)
#040	350	45min	500Hz	3 estágios (180/260/280°C)
#041	310/330/350/326/305	40/30/20/20/20min	500Hz	3 estágios (180/260/280°C)
#042	320	5h 30min	500Hz	3 estágios (180/260/280°C)
#043	368	45min	500Hz	3 estágios (180/260/280°C)

Tabela 4 – Condições, em ordem cronológica, de nitretação das principais amostras deste trabalho. As condições apresentadas serão explicadas em detalhes na seção 4-Resultados.

* - Amostra sofreu 20 horas de pulverização catódica após a nitretação

Nas primeiras 4 amostras foi verificado o efeito da temperatura em um tratamento de longo prazo, de 20h de nitretação. Essa condição foi escolhida para testar uma condição considerada extrema de tempo, para avaliar qual profundidade de camada e fases seriam formadas nessa condição, além de qualquer efeito adverso que pudesse advir da nitretação, para comparação com os resultados em condições

mais adequadas. Nas amostras seguintes (#006 até #013) variou-se o tempo de tratamento entre 15h e 30 minutos, para avaliar as variações de profundidade de camada, dureza superficial e fases formadas.

Foi então selecionado o tempo de 45 minutos como o padrão para o tratamento, já que este garantia a formação de austenita expandida, a camada encontrada possuía tamanho na ordem de 10µm com uma boa dureza superficial e dano superficial menor do que observado para tempos maiores. Estas questões serão analisadas em detalhes na seção de resultados e discussão. Foram feitas então nitretações nesse tempo com variadas temperaturas, avaliando-se a melhor combinação de características finais. Nessa etapa também foram realizadas diferentes condições de pulverização catódica (*sputtering*) para mitigar o problema de sombreamento por efeito de borda, explicado anteriormente, além de variações no processo buscando amenizar o dano superficial observado, como será discutido à frente.

Uma vez retirada, a amostra é submetida a uma série de análises para avaliar o resultado do tratamento:

- Difração de raios x no equipamento SHIMADZU LabX XRD-6000, utilizando radiação Cu-Kα em varredura com 2θ variando de 20° a 100°, com passo de 0,02°. com penetração aproximada de 100µm, para a identificação das fases cristalinas presentes na amostra após o tratamento;
- Microdureza Vickers superficial e transversal, para avaliar a dureza da camada nitretada e sua profundidade e gradiente de dureza, no caso da análise do corte transversal.
- Observação em MEV da superfície e do corte transversal de amostras selecionadas, para análise da morfologia da superfície após o tratamento a plasma, além da observação da profundidade e integridade da camada nitretada;
- Análise EDS de superfície e do corte transversal das mesmas amostras selecionadas, para uma avaliação qualitativa da presença de elementos químicos e variação de composição ao longo da superfície ou da profundidade da camada nitretada;
- Ensaio de microabrasão para determinar a taxa de desgaste abrasivo superficial antes e após o tratamento, permitindo também uma indicação dos mecanismos de desgaste associados a cada superfície.

Os ensaios de microabrasão com "esfera fixa" foram realizados pela equipe do TRICORRMAT/UFES, em uma máquina de microabrasão PLINT TE-66. Neste ensaio,

uma esfera de aço inoxidável martensítico (dureza de 990HV) com 25mm de diâmetro é mantida em rotação por um motor contra a superfície da amostra, com uma lama abrasiva em fluxo contínuo entre as duas superfícies. A esfera fica fixa no eixo e a amostra é pressionada contra a mesma, sendo a carga aplicada por um braço em ângulo de 90°, onde em uma extremidade é fixada a amostra e na outra é colocado o peso morto. Para avaliação e medição da calota de desgaste produzida durante o ensaio, o aparelho possui um microscópio acoplado, e um analisador topográfico 3D (marca TAYLOR HOBSON, modelo TALYSURF CLI 2000) é utilizado para a avaliação da calota de desgaste ao final dos ensaios. A tabela 5 mostra o resumo dos parâmetros desses experimentos.

Rotação de eixo motor	20 RPM
Distância deslizada	3,14; 6,28; 9,42; 12,57; 15,71; 18,85;
	21,99; 25,13; 28,27; 31,42 metros
Força normal estática	0,3 N
Abrasivo marca Sigma - Aldrich	Sílica (SiO ₂)
Granulometria	0,5 a 10 μm; 80% entre 1 e 5 μm
Concentração do abrasivo	100 mg/cm ³ (Suspensão em água destilada.)
Alimentação de abrasivo	9 gotas por minuto
Número de ensaios por amostra	3 ensaios

Tabela 5 – Condições experimentais de ensaios de microabrasão

Para melhor caracterizar a camada nitretada da amostra #001 e revelar a sua estrutura de grãos, evidenciando a presença de nitretos, foi realizado adicionalmente um ataque eletroquímico em meio salino..

Para a aplicação que motivou esse trabalho, o uso em componentes submersos na indústria de óleo e gás, o principal requisito é a formação de uma camada que reduzisse o atrito, evitando a adesão de superfícies em contato, que prejudica a montagem e o seu uso como peças móveis. Espera-se que essa camada tenha cerca de 10µm de profundidade, com uma dureza superficial ao menos duas vezes superior à original, com ganho em vida em desgaste e fadiga.

4. Resultados

Antes de iniciar as nitretações foi analisada uma amostra do material como recebido, para conhecer suas propriedades e microestruturas e assim possuir um melhor entendimento dos resultados obtidos. A figura 33 mostra o difratograma de raios X do aço inoxidável duplex 2205 como recebido, onde é possível identificar claramente a presença dos picos referentes à ferrita e a austenita.



Figura 33 - Difratograma de Raios X de amostra de aço inox duplex como recebida

Em uma observação da superfície utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com uma baixa tensão de feixe eletrônico e o sensor de elétrons retroespalhados é possível visualizar a microestrutura duplex sem necessidade de ataque químico. Como pode ser visto na figura 34, os grãos do material são alongados em um sentido, tendo uma alta razão de aspecto com largura de dezenas de micra e comprimento de centenas de micra. Essa morfologia é resultado de seu histórico termo-mecânico, já que as amostras foram retiradas de um tubo sem costura, conformado por extrusão. Como não é possível realizar uma normalização no aço duplex como a que é feia com os aços baixa liga, os seus grãos permanecem alongados no sentido da extrusão.



Figura 34 – Micrografia MEV com elétrons retro-espalhados de amostra de Aço Inox Duplex como recebido os pontos 1 e 2 são referentes ao EDS da figura 35.

A técnica de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) mostra a presença dos elementos de liga conforme esperado (figura 35), com impurezas de carbono e silício provenientes da preparação das amostras. É importante notar que não é visível um pico definido de nitrogênio, já que sua presença na liga é em concentrações abaixo do limiar do detector.



Figura 35 – Análise EDS de amostra de aço inox duplex como recebido. Os pontos onde foram tomadas as medidas estão indicados na figura 34.

Nas medidas de microdureza Vickers ficou clara a diferença de propriedades mecânicas entre a austenita e a ferrita presentes no aço duplex pela variação de dureza entre diversos pontos do material. A tabela 6 mostra os resultados obtidos em diversos pontos, a média de dureza superficial e o desvio padrão dos valores.

Tabela 6 –	Valores	medidos	de mic	crodureza	vickers	na	superfície	do	material	como	recebido,
utilizando ca	arga de s	50g:									
		and the second	. /1 1) /)								

	Microdureza (HV)
	540
	473
	516
	381
	412
	487
	396
	381
	535
	386
	420
	466
	429
	603
	376
Média:	453
Desvio Padrão:	71

O ensaio de microabrasão realizado na amostra como recebida mostra um coeficiente de desgaste de 10,89x10⁻¹³ m²/N, segundo a média dos 4 pontos finais do gráfico da figura 36. Esses pontos são os que sse encontram no regime permanente de desgaste.



Profundidade de desgaste (µm)

Figura 36 – gráfico combinado de 3 testes de desgaste, indicando tempo de ensaio e profundidade da marcação de desgaste em amostra de aço duplex como recebida

4.1. Nitretação

Devido à escassez de trabalhos sobre nitretação em aços duplex, especialmente a baixas temperaturas, além das particularidades de cada técnica de nitretação a plasma (DC, pulsado de alta ou baixa frequência, radiofrequência, indução por microondas) decidiu-se fazer uma varredura nas condições de nitretações possíveis em nosso reator. Iniciamos por um caso extremo de 20h de tratamento para avaliar a profundidade máxima obtida nessa condição, facilitando a análise das fases formadas por difração de Raios X (já que o difratograma seria exclusivamente da camada, sem influência do metal base), além de avaliar que tipo de efeito prejudicial poderia surgir nesses casos. Outro objetivo de utilizar um tempo tão longo foi, variando a temperatura, avaliar qual o mínimo deste parâmetro necessário para a difusão de nitrogênio para a superfície do material, estabelecendo um limite mínimo de temperatura para o nosso processo.

As amostras #001, #003, #004 e #005 (vide tabela 7) foram tratadas nessa condição de 20h, e apresentaram elevada dureza superficial, com exceção das tratadas com temperatura igual ou inferior a 300°C. Um tratamento de 20h a 290°C apresentou dureza final praticamente igual à dureza inicial. A tabela 7 e o gráfico da figura 37 mostram esses resultados. A partir dessas conclusões foi possível definir que as nitretações deveriam ser feitas em temperaturas iguais ou superiores a 315°C.

Número da amostra	Temperatura (°C)	Tempo de Nitretação	Dureza superficial (HV)
#001	420	20h	1670
#003	315	20h	1197
#004	290	20h	499
#005	300	20h	687

Tabela 7 - Condições e resultados de nitretação por 20 horas



Figura 37 – Plotagem de tempo x dureza de amostras nitretadas por 20h

As superfícies dessas amostras mostravam, a olho nu, que uma textura havia sido criada em algum ponto ao longo do processo. Uma análise em MEV mostrou que a superfície, antes polida, apresentava irregularidades na superfície que pareciam seguir as direções dos contornos de grão. A micrografia da figura 38 mostra essas irregularidades superficiais formadas na amostra #006, tratada por 15h, que apresentou superfície semelhante às amostras tratadas por 20h. Pode-se ver que há uma direção preferencial na qual as irregularidades superficiais se formam que estão de acordo com a direção de alongamento dos grãos do material.



Figura 38 – Superfície da amostra #006 Nitretada por 15 horas, observada em MEV com sensor de elétrons secundários

Além dessa irregularidade, na seção transversal foram observadas trincas subsuperficiais paralelas à superfície, como visto nas micrografias da figura 39. Pode-se perceber que na amostra #006 há mais trincas e estas parecem estar concentradas em um dos tipos de grãos, como será discutido mais adiante. Na amostra #004, mesmo com 20h de tratamento não há nenhum sinal de camada nitretada ou trincas sub-superficiais, devido à temperatura de apenas 290°C



Figura 39 - Micrografia Transversal (em MEV) das amostras #001, #004 e #006 mostrando as trincas na camada nitretada e a ausência desta na #004

A difração de Raios X da figura 40 mostra que, em comparação com o material original, não há mais picos de ferrita visíveis nas amostras nitretadas, com a exceção de um pico alargado e de baixa intensidade, que parece ser a junção dos picos de ferrita e austenita da amostra #003. Já a austenita ainda está presente também de forma clara na amostra #001. Pode-se observar picos de nitretos na amostra #001 e de austenita expandida na #003. Uma explicação detalhada das transformações de fases observadas é dada na seção de discussão adiante.



Figura 40 – Difratograma de Raios X Mostrando as fases presentes na amostra original e em amostras tratadas a 420°C (#001) e 315°C (#003)

Nas nitretações seguintes, foi sendo reduzido o tempo de tratamento, mantendo a temperatura dentro da faixa de 320-360°C para encontrar um tempo mínimo de tratamento para a formação de uma camada adequada, da ordem de 10 microns e com microdureza superficial acima de 900 Vickers. Como poder ser visto na tabela 8, mesmo para tempos muito curtos (amostra #016, 13 minutos a 360°C) foi possível obter a dureza superficial desejada, porém a camada era muito fina. O resultado de microdureza vickers obtido para a amostra #016 foi adquirido com carga de 50g. Quando se aumentou a carga para 100g, a mesma apresenta uma dureza média de 550HV. Isso ocorre devido à pequena espessura da camada, fazendo com que a indentação com 100g não seja representativa da dureza da camada, pois atravessa a camada nitretada e mostra a dureza do substrato.

Número da amostra	Temperatura (°C)	Tempo (hh:mm)	Dureza (Vickers)	Carga da medida (g)	Espessura da camada Nitretada (µm)
#006	340	15:00	1307	300	31
#011	350	03:00	1428	300	não disponível
#007	325	02:00	934	200	6
#014	330	00:45	1093	100	5
#015	345	00:45	1197	300	13
#018	355	00:35	979	300	19
#008	330	00:30	822	100	3
#016	360	00:13	973	50	<2
#016	360	00:13	550	100	<2

Tabela 8 – Condições de nitretação e resultados de amostras nitretadas em diferentes tempos

As micrografias transversais da figura 41 mostram as camadas formadas nessas diferentes condições, em ordem de maior para menor tempo. Fica clara a alteração na espessura da camada em cada condição, assim como a quantidade de trincas sub-superficiais dentro da camada, as quais serão analisadas em detalhes adiante.



Figura 41 – Micrografias transversais em MEV (elétrons retroespalhados) de amostras tratadas em tempos e temperaturas diferentes (vide tabela 8)

As alterações nas fases presentes podem ser vistas no difratograma de Raios X da figura 42. É perceptível a diferença no deslocamento do pico de austenita expandida para a peça nitretada por apenas 13 minutos, indicando que a absorção de nitrogênio ainda é pequena nessa condição. Em contraste, o deslocamento do pico entre as amostras nitretadas por 15h e 45 minutos é muito próximo, tendo sido este último o tempo escolhido como padrão para o resto deste trabalho por apresentar uma expansão elevada da austenita e ser longo o bastante para uma nitretação mais homogênea, com menor efeito de sombra, que será discutido adiante.



Figura 42 – Difratogramas de Raios X de amostras nitretadas por 15h (#006), 45min (#014) e 13min (#016)

Após a definição do tempo de tratamento, diversas nitretações foram realizadas com 45 minutos em diferentes temperaturas, sendo os resultados de dureza apresentados no gráfico da figura 43:



Figura 43 – Resultados de dureza para amostras nitretadas em diferentes condições, mas com tempo fixo de 45 minutos

Apesar da dispersão dos dados, devido à microestrutura duplex, diferentes fatores de processo como condições de pulverização catódica, tempo de aquecimento/resfriamento e carga utilizada na medição de microdureza, é visível que acima de 345°C a dureza superficial medida é aproximadamente constante. O que é observado nesse caso é que a profundidade da camada cresce com a temperatura de nitretação, como visto na figura 44. Nem todas as amostras puderam ser analizadas de forma a obter a profundidade de camada, motivo pelo qual esse gráfico possui menos pontos que o anterior.



Figura 44 – Gráfico da variação de profundidade de camada nitretada, em relação à temperatura para tratamentos com 45 minutos de duração

A figura 45 apresenta micrografias de seção transversal de amostras tratadas por 45 minutos em diferentes temperaturas, mostrando as camadas formadas e o dano (trincamento) causado por elas. Os difratogramas de Raios X mostram o mesmo resultado da amostra #014, com a austenita expandida com os mesmos parâmetros de rede. Não foram encontrados também qualquer indício de nitretos de ferro ou cromo após o tratamento de 45 minutos nessas condições de temperatura.



Figura 45 – Micrografias transversais em MEV (elétrons retroespalhados) de amostras tratadas por 45 minutos a 368°C (#043), 350°C (#040), 345°C (#015) e 330°C (#022)

A amostra #039 (45 minutos, 365°C) foi testada em desgaste por microabrasão, mostrando coeficiente de atrito de $3,71 \times 10^{-13}$ m²/N, com desvio padrão de $0,169 \times 10^{-13}$ m²/N. Este resultado, assim como o da amostra sem tratamento, são retirados da média dos 4 pontos finais (regime permanente de desgaste) de 3 testes diferentes, apresentados na figura 46. A penetração da esfera de desgaste é inferior a 2,5 µm, estando com folga dentro da camada nitretada.



Profundidade de desgaste (µm)

Figura 46 – gráfico combinado de 3 testes de desgaste, indicando tempo de ensaio e profundidade da marcação de desgaste em amostra de aço duplex como recebida

Com o tempo de 45 minutos e temperatura de 340°C foram realizadas nitretações variando a frequência do pulso do plasma. Os resultados de dureza podem ser vistos na tabela 9, onde se observa claramente que a formação da camada de austenita expandida é prejudicada em baixas frequências, como 100Hz, onde a dureza é mais baixa.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo	Frequência	Dureza (HV)	Carga
#029	345	45 min	100Hz	836	25g
#031	345	45 min	300Hz	1237	200g
#037	345	45 min	500Hz	1220	200g
#034	345	45 min	700Hz	1222	200g

Tabela 9 – Resultados de dureza e carga em que a mesma foi medida para amostras tratadas em diferentes frequências

Para tentar avaliar a origem do dano superficial observado, ou seja, as trincas sub-superficiais dentro da camada nitretada e as irregularidades na superfície, foi avaliada a ação apenas da etapa de pulverização catódica (*sputtering*). Uma amostra foi tratada apenas nessa etapa e depois resfriada da maneira convencional, porém

não foi detectada nenhuma alteração perceptível na superfície, mesmo quando observado em microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2000x. Dessa forma, descartada a hipótese que o dano superficial seria provocado pela pulverização catódica, foram feitos testes para tentar reduzir o dano causado pela nitretação. Foi observado que mesmo com temperaturas baixas e tempos curtos o efeito superficial era presente, apesar de que em camadas mais finas que 5µm não foram observadas trincas sub-superficiais, como pode ser visto nas figuras 41 e 45.

Para tentar reduzir o dano superficial foi realizada uma nitretação com estágios de aquecimento e desaquecimento, seguindo o histórico de temperatura de nitretação da figura 47. No entanto, apesar do dano superficial observado ser menor do que o de algumas outras condições, outras nitretações de uma temperatura fixa apresentam resultado semelhante.



Figura 47 – Curva de aquecimento e resfriamento durante a etapa de nitretação da amostra #041. Médias de temperatura e tempo dos patamares estão indicados na figura. Os tempos de resfriamento incluem a curva de queda desde o patamar anterior.

Foi feita uma escala qualitativa para a irregularidade da superfície e as trincas sub-superficiais, na esperança de determinar um padrão a partir dos principais parâmetros experimentais: Tempo (t) e Temperatura (T). A tabela 10 mostra os parâmetros qualitativos utilizados para classificar os danos oriundos da nitretação, e as micrografias da figura 48 mostram os exemplos de cada caso.

Tabela 10.a – Escala e fatores qualitativos de irregularidade superficial

S1	Irregular suave nos contornos, mas sem trincas aparentes
S2	Irregular suave nos contornos, com poucos grãos apresentando bandas
	Contornos bem demarcados, com poucos grãos apresentando bandas, e estas bem
S3	suaves
	Contornos demarcados (mas não tanto e nem todos), vários grãos apresentando bandas,
S4	e estas suaves em geral
S5	Contornos bem demarcados, menos da metade dos grãos apresentando muitas bandas



Figura 48. a – Exemplos de amostras com superfícies classificadas de acordo com a tabela 10.a

Т0	Nenhuma trinca observada
	Pouquíssimas trincas, todas intra-granulares, nenhuma "perda de camada"
T1	aparente
	Poucas trincas dentro da camada nitretada, raras "sobreposições". Pouca ou
T2	nenhuma "perda de camada"
	Trincas dentro da camada nitretada, predominantemente intra-granular. Pouca ou
T3	nenhuma "perda de camada"

Tabela 10.b – Escala e fatores qualitativos de trincas sub-superficiais.



Figura 48.b – Exemplos de amostras com trincas classificadas de acordo com a tabela 10.b

Considerando que a difusão do nitrogênio no aço é um fator predominante no surgimento dos defeitos na região nitretada, procurou-se um parâmetro relacionado a este fenômeno que incluísse o tempo e temperatura. Para difusão em estado nãoestacionário, a segunda lei de Fick (equação 2) tem uma solução para o caso de tratamentos termoquímicos (cementação, nitretação, etc...) apresentada na equação 3 [36].

(Eq. 2)
$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}$$

(Eq. 3)
$$C = C_S - (C_S - C_0) erf\left(\frac{x}{2\sqrt{(Dt)}}\right)$$

A função erro (erf) possui a característica de que erf(0,5)=0,5, fazendo com que a concentração intermediária de carbono entre C_S (composição na superfície) e C₀ (composição no núcleo) seja dada pela equação 4 [36]:

(Eq. 4)

$$\frac{x}{2\sqrt{(Dt)}} = 0,5$$
$$x \cong \sqrt{(Dt)}$$

Ou seja, a profundidade da camada, se considerarmos esta como o ponto médio entre concentração do núcleo e da superfície, é igual à $\sqrt{(Dt)}$. O tempo está explícito nessa relação e a temperatura está no termo da difusibilidade, que é uma equação de Arrhenius (equação 5) [37].

(Eq. 5)
$$D = D_0 exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Sendo assim, foram traçados gráficos das propriedades das amostras nitretadas contra a $\sqrt{(Dt)}$. As figuras 49 e 50 mostram essas plotagens para os parâmetros qualitativos de irregularidade superficial e trincas sub-superficiais, respectivamente. Uma análise detalhada desses comportamentos será feita na seção de discussão.


Figura 49 – Valores arbitrários de grau de irregularidade superficial (qualitativo) contra a raiz do tempo e difusibilidade.



Figura 50 – Valores arbitrários de grau de trincamento sub-superficial (qualitativo) contra a raiz do tempo e difusibilidade.

Utilizando a mesma relação de $\sqrt{(Dt)}$ foi plotado um gráfico de espessura de camada (figura 51). Apesar da dispersão é possível observar que há a tendência para maior profundidade de camada quanto maior $\sqrt{(Dt)}$, conforme esperado pelo modelo teórico. No entanto fica claro que outros parâmetros experimentais, como a pulverização catódica e a densidade de corrente no plasma, têm influencia nos resultados. Já a dureza apresenta uma tendência clara de crescimento quando colocada em um gráfico contra a temperatura de nitretação (figura 52). Devido ao uso de diferentes cargas de acordo com a profundidade da camada nitretada, o efeito da espessura é parcialmente descartado nesse gráfico, explicando o fato de não ser necessário adicionar o fator do tempo. Com isso é possível colocar, em um mesmo gráfico, amostras nitretadas com todos os tempos utilizados (de 13 minutos à 20h).



Figura 51 – Dados de profundidade de camada observados em MEV transversal contra a raiz do tempo e difusibilidade.



Figura 52 – Dados de temperatura contra microdureza superficial com tempos variados. Devido às diferentes cargas de análise, a espessura da camada não influencia fortemente essa medida.

4.2. Pulverização catódica

É conhecido que qualquer processo a plasma em que o material a ser tratado é o catodo, a distribuição de campo elétrico e, consequentemente, do plasma é afetada pela geometria da peça. Esse efeito é comumente chamado de "efeito de borda" e se apresenta como uma região de plasma intensificado próximo à quinas/bordas e uma região de plasma enfraquecido (sombra) sobre uma parte da superfície próxima a borda. Como o tempo de nitretação final foi de 45 minutos, o efeito de borda durante a etapa de pulverização catódica fazia com que uma região da amostra continuasse com a camada de óxido protetora, impedindo a nitretação (Figura 53.a). Para tentar reduzir esse efeito passou-se a realizar a pulverização catódica em dois estágios (Figura 53.b) e depois 3 estágios (Figura 53.c), quando necessário. Isso foi feito alterando fortemente a pressão na câmara, durante a pulverização catódica, para que a região de sombra se deslocasse.



Figura 53 – foto de amostras nitretadas que tiveram pulverização catódica de 1 estágio (a), 2 estágios (b) e 3 estágios (c).

Pelas fotos da figura 53 é possível ver que quando é feita a pulverização em estágios, há uma redução da região não-nitretada devido à região de sombra de plasma, do efeito de borda. No entanto, esse efeito e a eficiência dos estágios de pressão dependem fortemente da geometria da peça. A amostra da figura 53.a mostra uma região à esquerda mais escura, que é na verdade uma parte da superfície que continua polida, indicando que não houve nitretação ali. A amostra da figura 53.c, por exemplo, era mais espessa que as demais, sendo necessários 3 estágios para alcançar o mesmo resultado de 2 estágios da 51.b. A amostra 51.c apresenta cortes nas laterais e marcas de manuseio, estando escurecida por isso. No entanto não há regiões polidas, indicando que toda a superfície sofreu nitretação.

Tentou-se utilizar a pulverização catódica como forma de amenizar as irregularidades superficiais formadas na nitretação. Para isso realizou-se uma nitretação com os parâmetros normais, mas após o término do tratamento, sem desligar o plasma, foi substituída a atmosfera nitretante pela de pulverização catódica (Argônio + Hidrogênio). Para garantir que algum efeito seria visível foi mantida essa condição, com 280 °C e 340 V por um tempo de 20h. As micrografias da figura 54, no entanto, mostraram que o efeito foi muito pequeno (vide o aumento de 100x, à esquerda), não justificando esse pós-tratamento. Na mesma figura é possível perceber que houve erosão muito localizada em algumas regiões, vistas com uma cor mais clara na micrografia de 500x (direita).



Figura 54 – Micrografia da amostra que sofreu 20h de pulverização catódica após a nitretação. Aumentos de 100x (A) e 500x (B).

5. Discussão

5.1. Influência de tempo e temperatura

5.1.1. Temperatura com 20h

Os tratamentos de 20h de duração com 500Hz tornaram possível identificar uma clara influência da temperatura na formação da camada nitretada. Enquanto que a 290°C não é observada uma camada de difusão em micrografia eletrônica transversal e a dureza é aproximadamente a mesma da dureza inicial, o tratamento a 420°C formou uma camada de nitretos de 120µm espessura (figura 39 e 40) e dureza extremamente elevada, mais de 3x a inicial.

O tempo de 20h permite que analisemos qual a temperatura mínima para o processo, já que permite a entrada do nitrogênio no aço, mesmo com taxas de difusão relativamente baixas. No entanto, há um limite prático de temperatura, abaixo do qual a taxa de difusão é tão baixa que o tempo para a formação de uma camada nitretada é inviavelmente longo. Na amostra #004, tratada a 290°C, chegou-se próximo a esse limite, o que está de acordo com a literatura [30]. Mesmo com a superfície apresentando dano superficial semelhante ao das outras amostras, o ensaio de microdureza resultou em uma dureza semelhante à inicial, de 499 ±42 contra 453±35. Contribuindo para essa constatação, uma análise em MEV da seção transversal

utilizando sensor de elétrons retroespalhados não detectou nenhuma camada visível como nos outros casos, e o EDS não apontou variação na quantidade de nitrogênio próximo à superfície, como visto em outras amostras, indicando que a concentração é menor do que em outras temperaturas. No entanto, esses métodos têm baixa sensibilidade a elementos leves como o nitrogênio. A presença de dano superficial, por outro lado, indica que há tensão compressiva que é gerada pela presença do nitrogênio em solução sólida.

Com a elevação da temperatura para 300°C (amostra #005) obtêm-se um aumento na dureza de cerca de 1,5x da dureza original (687 HV). Porém com 315°C, a dureza fica entre 1100HV e 1200HV, dureza essa que depois se mostra como a dureza média da superfície de amostras tratadas entre 315°C e 370°C. Nessa faixa de temperatura, mesmo para 20h a 315°C, ocorre a formação apenas de austenita expandida, sem a precipitação de nitretos. A difusão do nitrogênio leva à transformação da austenita em austenita expandida, como é esperado [10, 15, 16, 19 31, 32, 34, 37]. No entanto, no difratograma de Raios X da figura 55, quase não há um pico de ferrita (Fe α) remanescente, e não são detectados nitretos que poderiam substituir essa fase no aço duplex nitretado. O único indício de ferrita, a elevação que parece ser formado pela junção dos picos principais de ferrita e austenita, não é conclusivo na análise. O que é observado claramente é a presença quase predominante de austenita (Fe γ) e austenita expandida (γ_N).



Figura 55 – Difratograma de Raios X Mostrando as fases presentes na amostra original e em amostras tratadas a 420°C (#001) e 315°C (#003)

Uma possível explicação para isso é que o aumento da concentração de nitrogênio (elemento gamogênio), associado à presença de cerca de 5% de níquel na

liga, leva a uma tendência de transformação da ferrita em austenita, que então se transforma em austenita expandida [33]. Como a difusão do nitrogênio é mais rápida na austenita do que na ferrita, pode ser que esse elemento se difunda de α para γ , acelerando esse processo. Um fenômeno semelhante, de transformação da ferrita em austenita, foi observado por *Larisch et al.* [33], em nitretação de aço duplex à 450°C com tempo de 26 horas, obtendo uma camada apenas de austenita expandida. A camada formada unicamente por γ_N é o resultado ideal para aços inoxidáveis, pois além de garantir uma elevada dureza e tensão compressiva, que aumentam a vida em desgaste e fadiga, a não-formação de precipitados garante que não haja redução da resistência à corrosão, característica primordial desses aços [19, 34].

Apesar das camadas nitretadas serem compostas apenas de austenita expandida, as micrografias transversais mostram, muitas vezes, diferenças entre os grãos originalmente ferríticos e austeníticos, dentro da camada nitretada. Como os grãos deste aço são maiores do que a espessura da camada nitretada, é geralmente visível que os grão da camada nitretada são uma continuidade dos grãos do substrato, apesar de haver uma mudança de tonalidade devido a algum fator relacionado à mudança de fase (figura 56). Considerando a existência de uma concentração mínima de nitrogênio em solução sólida para que haja a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, existe um tempo mínimo (dependente da temperatura) para que a difusão a partir da superfície e dos contornos (curto-circuito de difusão) faça com que a concentração de nitrogênio atinja esse ponto. Portanto, espera-se que a austenita expandida tenha características diferentes em grãos originalmente austeníticos ou ferríticos (figura 56).



Figura 56 – Micrografias em MEV (elétrons retro-espalhados) de amostras nitretadas (#007 à esquerda e #018), mostrando tonalidades diferentes na camada de acordo com o grão original

A amostra nitretada a 420°C apresenta uma estrutura de fases bastante distinta de todas as outras, já que essa temperatura foi escolhida para ser um caso extremo e

fora das especificações, já que entra na faixa de tempo-temperatura em que a fragilização a 475°C passa a prejudicar o material (figura 9). Em todos os outros tratamentos garantiu-se que as condições de tratamento estivessem abaixo da linha de precipitação de α', vista na figura 9. No entanto, o caso da amostra tratada a 420°C é interessante para a compreensão da nitretação de aços duplex. Observa-se no difratograma da figura 55 a presença de nitretos de ferro e cromo no lugar de austenita expandida.

Em situação oposta à da amostra #003, a amostra #001 apresenta picos de vários nitretos de ferro e cromo que não se formam em nenhuma outra condição na faixa de 300°C. Esse resultado está de acordo com a literatura, que afirma que a formação de nitretos, em especial os de cromo, só ocorre acima de uma determinada temperatura, que varia de acordo com a liga e a fonte entre 400°C [7, 33] e 450°C [16, 19, 34]. Como a temperatura nesse caso é muito superior às outras, a mobilidade dos átomos de ferro e cromo é consideravelmente maior, permitindo a formação dos compostos observados. Para temperaturas inferiores a 400°C a baixa mobilidade do cromo na matriz explica a presença de grandes concentrações de nitrogênio sem que ocorra precipitação [16]. A maior taxa de difusão do Nitrogênio, que possui menor energia de ativação para difusão no ferro, explica o aumento considerável na profundidade de camada alcançado.

A micrografia transversal em MEV e o perfil de microdureza transversal (sobrepostos na figura 57) mostram que a camada formada é compacta, frágil e com uma fronteira abrupta entre a camada e a matriz, como uma camada branca que se forma em nitretação de aços ferríticos. É possível ver que há trincas sub-superficiais ao longo da camada, paralelas à superfície como as vistas em camadas mais finas, mas em densidade menor.



Figura 57 – Perfil de microdureza vickers medido, sobreposto (em escala) à micrografia MEV da camada nitretada da amostra #001.

A microscopia óptica revela que a camada ainda possui diferenciação entre os grãos originalmente ferríticos e austeníticos, e mostra que há uma diferença entre a resistência à corrosão entre esses dois grãos. A amostra foi submetida a um ataque eletroquímico em meio salino, revelando os grãos com diferentes graus de corrosão como vistos na figura 58. É possível observar também bandas de deslizamento e trincas sub-superficiais.



Figura 58 – Micrografias em microscópio óptico da camada nitretada da amostra #001, após ataque eletroquímico em meio salino.

Apesar de não terem sido encontrados indícios da formação da fase α', responsável pela fragilização a 475°C, sua detecção é muito difícil, como explicado anteriormente, a sua presença é muito provável, dada a faixa de temperatura e tempo utilizada.

5.1.2. Variação do tempo

Uma vez estudadas as diferentes fases formadas e níveis de dureza alcançados para processos de tempo prolongado, procedeu-se à redução do tempo de tratamento para o menor valor possível. Como o objetivo não era uma camada espessa, não havia necessidade de tempos mais prolongados e a literatura apontava para um tempo curto, até mesmo abaixo de 1h como suficiente [7, 18, 19, 32]. Portanto, variou-se de 20h para 15h, 3h, 2h, 45, 30 e 13 minutos. Os resultados mostram que, mesmo com tempos curtos, é possível formar camadas com espessuras acima de 10µm com dureza acima de 1000HV formadas apenas por austenita

expandida. Esses resultados superam muitos dos resultados encontrados na literatura, onde para atingir uma espessura equivalente de camada, utiliza-se temperatura e/ou tempo maiores, como pode ser visto na tabela 11, que resume alguns dos resultados de artigos utilizados como referencia ao longo deste texto. O motivo desse ganho de desempenho se deve principalmente a uma maior energia total do plasma, além de uma maior eficiência dos fenômenos de colisão íon-superfície, como é discutido a seguir.

Ref.	Método	Material	Temp. (°C)	Тетро	Camada (µm)	Relação N2:H2	Frequência
[31]	hibrido (catodo-anodo alternado)	AISI 304	480-380	2,5h	1,3	100% N2	N/A
[37]	Plasma pulsado	AISI 304	430	12h	29	10% N2 / 90% H2	2kHz – 6kHz
			431	12h	21	33% N2 / 67% H2	
			432	12h	22	66% N2 / 34% H2	
[34]	Plasma Intensificado (DC)	AISI 316L	400	3h	10	80% N2 / 20% Ar	N/A
[19]	Plasma Pulsado	AISI 304	540	2h	Não informado	80% N2 / 20% H2	50kHz
[33]	Plasma Pulsado	Duplex X2CrNiMoN22.5.3	350	26h	1,7	60% N2 / 10% H2 / 30% Ar	10kHz
		Austenítico X5CrNi18 10	350	26h	2,5		
		Ferrítico X6Cr17	350	26h	14,6		
[14]	Plasma Pulsado	Fe-12,5%Al	550	24h	60	Não informado	Não Informado
[18]	Plasma RF	AISI 316	400	3h	2,6	75% N2 / 25% H2	13,56MHz
[16]	Plasma DC	AISI 304	400	4h	Não informado	0-5% H ₂ / 100-	N/A
			600			95% N2	
[29]	Plasma DC	AISI 420	400	20h	25	25% N ₂ / 75% H ₂	N/A
1001	Dlacma		560	21h	110	80% No / 20% No	10レリ ッ
႞၁၀႞	PidSIIId	AISI 304	500	2411	110	00% N2/20%H2	

Tabela 11 – Condições de tratamento e camadas obtidas em diversas referências citadas ao longo deste trabalho

	Pulsado										
[32]	Plasma	AISI 304L	375 - 475	1h	5	50% N2 / 50%H2	2,6kHz				
	Pulsado			16h	30		4kHz				
[10]	Plasma	AISI 304	450	10h	10	50% N2 / 50%H2	1,7kHz				
	Pulsado		475	5h	10	50% N ₂ / 50%H ₂	1,7kHz				
[7]	Plasma RF	AISI 316L	400	20min	<1	60% N2 / 40%H2	13,56MHz				
				160h	25						

Apesar de diferentes técnicas, condições e materiais listados na tabela, devido à escassez de trabalhos de nitretação por plasma pulsado em aços duplex, é possível notar que a formação de uma camada de mais de 10µm em menos de 1h não é alcançado por nenhum dos outros trabalhos. Algo que se pode identificar pela tabela 11 é que o plasma utilizado na maioria dos casos é DC ou pulsado com frequência na casa dos Quilohertz ou Megahertz (na técnica de radiofrequência). A frequência de pulso utilizada neste trabalho foi da ordem de centenas de Hertz, se concentrando em 500Hz, com um ciclo ativo de 60% do pulso. Muitos trabalhos não indicam o ciclo ativo utilizado, mas em geral o mesmo encontra-se na faixa de 10% a 25%. Portanto, conclui-se que a combinação de frequência e ciclo ativo utilizada neste trabalho é mais eficiente do que o plasma DC ou pulsado de altas frequências com baixos ciclos ativos, explicando a formação de camadas nitretadas espessas em tempos e temperaturas inferiores. Uma série de efeitos do plasma explicam essa influência dos parâmetros de onda:

- 1- O efeito mais óbvio é o maior ciclo ativo, que faz com que em uma fração maior do tempo de nitretação haja a aceleração de íons em direção ao material, favorecendo o aquecimento por transferência de energia por colisão e outros efeitos benéficos que serão discutidos nos próximos pontos. Este efeito é o mais expressivo porque, para um mesmo ciclo ativo, qualquer frequência terá o mesmo tempo total de plasma ativado quando o efeito for integralizado ao longo de um intervalo de tempo. No entanto, um maior ciclo ativo, independente da frequência, leva a um aumento na energia total do plasma em um intervalo de tempo.
- 2- Enquanto que o plasma DC não forma as espécies iônicas e neutras mais benéficas à nitretação nas mesmas concentrações que um plasma pulsado, um plasma com pulso de alta frequência pode ter efeitos negativos. A curta duração do pulso faz com que o numero de colisões no gás sejam menores e menos energéticas, pois as espécies são aceleradas pelo potencial em

um intervalo de tempo muito curto. Enquanto isso, uma frequência menor permite que haja um grande numero de colisões energéticas em cada pulso, podendo aumentar o grau de ionização do plasma.

- 3- Um pulso mais longo também significa maior energia de colisão entre o plasma e a superfície do material. Mesmo que para um mesmo ciclo ativo a integral dessa energia em um intervalo de tempo seja a mesma, uma frequência mais baixa permite que cada pulso seja mais longo, mantendo colisões constantes por mais tempo. Como discutido anteriormente, a colisão de átomos e íons na superfície gera uma cascata de colisões que pode gerar, entre outros efeitos, uma acelerada difusão na camada mais superficial do material. Essa seria uma forma de gerar uma rápida entrada de grande quantidade de nitrogênio na rede cristalina, que poderia se difundir então para o interior do material sem a barreira de adsorção/ativação/absorção. Essa cascata de colisões se manteria ativa apenas enquanto ocorressem colisões de íons na superfície, de modo que em frequências mais altas, esse efeito seria interrompido mais vezes, talvez não permitindo que atinja o seu desempenho máximo. Outro efeito é a pulverização catódica de átomos de ferro, que reagem no meio plasmático e são então re-depositados, o que também acelera a entrada desse elemento no material. Esses efeitos concentrados por tempos mais prolongados (baixa frequência) possivelmente aceleram a taxa de crescimento da camada nitretada. Acredita-se nisso já que uma maior concentração de nitrogênio na superfície leva um maior gradiente de concentração e, consequentemente, uma maior velocidade na formação de camada segundo as equações de difusão (equações 2 e 3). Frequências mais elevadas não permitiriam o acumulo de quantidades tão grandes de nitrogênio, nas primeiras camadas atômicas, em cada pulso.
- 4- A remoção da camada de óxidos por pulverização catódica durante o processo, assim como a redução dos óxidos por reação com o hidrogênio presente no plasma, podem ser também mais eficientes na frequência utilizada de 500Hz do que em altas frequências e em plasmas contínuos (DC).

Outro pontoimportante, independente da frequência e ciclo ativo, que pode explicar a eficiência do processo utilizado nesse trabalho é o uso apenas da energia do plasma como fonte de aquecimento. Quando o aquecimento é feito por um sistema externo, a tendência é que a energia do plasma e, consequentemente, a energia e frequência das colisões na superfície sejam menores. Com isso, apesar do coeficiente de difusão do material ser o mesmo a princípio (segundo a equação 5), os fenômenos superficiais, que estão entre os principais benefícios da técnica a plasma, são menos efetivos. A remoção da camada passivadora de óxido é menos eficiente, o efeito de aceleração da difusão na superfície por cascata de colisões é menor, a taxa de pulverização catódica/re-deposição é mais baixa, a ionização do plasma e geração de espécies de interesse é menor, a velocidade de colisão e consequentemente a taxa de implantação é menor, entre outros mecanismos que são dependentes da energia do plasma. Apesar de levar a uma maior rugosidade superficial, as vantagens do aquecimento com energia do plasma são claros e as irregularidades superficiais formadas no aço duplex devido à tensão compressiva da camada são muito mais severas do que o atribuído à colisão dos íons unicamente.

O que pode ser considerado pelos resultados encontrados, em comparação com a literatura, é que o efeito da frequência e ciclo ativo é mais complexa do que pode aparentar, sendo necessário um estudo de varredura de um amplo conjunto de condições de frequência e ciclo ativo para uma melhor compreensão de sua influência na nitretação de aços inoxidáveis austeníticos ou duplex. Além disso, deve-se avaliar a diferença entre o processo realizado com aquecimento apenas com energia do plasma, comparado com nitretação com aquecimento auxiliar.

Na única referência que realizou nitretação em aço inoxidável duplex [33], a camada formada foi menor do que em aços inox ferríticos ou austeníticos, com as mesmas condições experimentais. Como o material tem microestrutura e composição próximas ao do material tratado neste trabalho, a influência do material possivelmente não auxiliou a formação de camada, se não dificultou. Além disso, a nitretação de outros aços, apresentados no Anexo 1, mostra que a eficiência do processo apresentado não se limita às ligas duplex e inoxidáveis.

Observado o difratograma de Raios X da figura 59, pode-se constatar que, para o tempo de 45 minutos, o deslocamento do pico de austenita expandida, em relação à austenita "original", é muito próximo do de uma amostra tratada por 15 horas, sendo este possivelmente a maior deformação da estrutura, para essa temperatura. Já com 13 minutos de tratamento, apesar de haver formação de camada e de austenita expandida, esta possui um menor deslocamento do pico de DRX, indicando que a "expansão" dos parâmetros de rede é menor e, portanto, o grau de tensão compressiva da camada deve ser menor. Sendo essa tensão compressiva diretamente ligada ao aumento de vida em fadiga, como apresentado anteriormente [7], definiu-se 45 minutos como o tempo padrão de tratamento para este trabalho. Nessa condição o tratamento é rápido e econômico, podendo fornecer uma camada de boa espessura,

dureza elevada, alta tensão compressiva e formada unicamente por austenita expandida, garantindo boas propriedades à superfície do material.



Figura 59 – Difratogramas de raios X na proximidade do pico 111 de austenita e austenita expandida, mostrando o deslocamento desse pico com 13min, 45min e 15h de nitretação

5.1.3. Temperatura com 45min

Definido tempo ideal de nitretação, estudou-se a melhor temperatura para atingir as melhores propriedades. Variou-se a temperatura entre 330°C e 370°C, encontrando-se durezas aproximadamente constantes na faixa de 1100HV a 1300HV, com exceção de algumas amostras com temperaturas próximas à mínima, como pode ser visto na figura 43. Essa dureza foi medida com a menor carga possível, para evitar a influência do substrato. Mas como a dureza da camada é elevada, uma carga muito pequena leva a uma identação tão pequena que está fora dos valores encontrados nas tabelas de conversão (de tamanho da identação em dureza Vickers). Portanto, a carga utilizada varia entre cada amostra, medindo a dureza da camada que, de fato, possui aproximadamente o mesmo valor em qualquer temperatura, já que a fase formada (austenita expandida) é aproximadamente a mesma, podendo haver apenas pequenas variações do grau de expansão da austenita. A diferença fundamental da temperatura é percebida na profundidade da camada apresentada no gráfico da figura 44. É visível uma tendência de crescimento da espessura com o aumento da temperatura, o que era o esperado, já que o aumento da temperatura leva ao aumento da taxa de difusão do nitrogênio no aço, permitindo uma maior penetração no mesmo intervalo de tempo. Além disso, o aumento da temperatura é alcançado pela elevação da energia do plasma, aumentando a tensão e a corrente aplicadas. Com isso, todos os processos superficiais citados anteriormente (difusão acelerada por cascata de colisões, remoção/reação da camada passivadora de óxidos, implantação, pulverização/reação/re-deposição, etc) são mais eficientes quanto maior a temperatura de processo, não apenas pela maior energia vibracional térmica, como também devido à maior energia dos íons e átomos incidentes na superfície.

Para a aplicação desejada para esse material na indústria de óleo e gás, que é redução do coeficiente de atrito (para evitar o efeito de "galling", adesão de superfícies quando em atrito, durante a montagem), aumento da resistência ao desgaste e da vida em fadiga, uma camada com 10 microns seria suficiente. No entanto, como pode ser observado nas micrografias transversais e superficiais, ocorrem danos superficiais que podem ser prejudiciais ao material, fazendo com que seja mais seguro reduzir a espessura da camada para 5µm, até que possa ser realizado um estudo mais aprofundado dos efeitos dos danos superficiais.

5.2. Dano superficial

Como citado anteriormente, é visível a alteração da morfologia da superfície, gerando irregularidades, e o aparecimento de trincas sub-superficiais nas camadas nitretadas.

5.2.1. Irregularidades superficiais

Sobre o aparecimento de vales e picos ao longo da superfície, seguindo preferencialmente os contornes de grãos e planos cristalográficos de deslizamento, pensou-se inicialmente que seria um efeito de pulverização catódica preferencial, com a ejeção de átomos, ocorrendo preferencialmente nessas regiões por questões de energia de ligação e efeito da cascata de colisões, como reportado em Manova et al. [39]. Para verificar essa hipótese foi realizada, em uma peça polida, apenas a

pulverização catódica, utilizando as mesmas condições utilizadas nos processos anteriores, desligando-se o plasma em seguida e retirando-se a amostra do reator. No entanto, a superfície não apresentou qualquer rugosidade visível a olho nu, ou mesmo em microscópio eletrônico de varredura, como pode ser observado na figura 60.



Figura 60 – MEV de elétrons secundários (topografia) da amostra que sofreu apenas pulverização catódica, sem qualquer indício de irregularidade superficial.

Descartando essa etapa como a responsável pelas irregularidades superficiais, ficou obvio que esse efeito deveria ocorrer durante a nitretação. Mesmo na nitretação realizada por 13 minutos, as irregularidades são visíveis a olho nú, apesar de um pouco menos intensas que nas amostras tratadas por mais tempo (Figura 61).



Figura 61 – Foto da amostra #016, nitretada por 13 minutos

Analisando a forma como o aço duplex se deforma com tensões globais [28], é fácil perceber a semelhança entre as irregularidades superficiais formadas na nitretação e na deformação plástica (figura 62-A). Além disso, *Stinville et al.* [7] demonstrou que a tensão compressiva gerada pela nitretação, em aço inoxidável austenítico AISI 316, é capaz de causar danos na superfície (figura 62-B):

- A partir de 20 minutos começam a ocorrer deslizamentos no plano {111} induzidos pela tensão compressiva. Com o aumento do tempo de tratamento aumenta o numero de grãos onde o deslizamento ocorre e onde as bandas de deslizamento são visíveis;
- Após 1 hora de tratamento começam a surgir trincas superficiais próximas aos contornos de grão, onde a tensão se acumula em diferentes orientações;
- Com 33 horas a tensão compressiva associada aos danos já ocorridos leva ao descolamento de grãos superficiais, ficando verdadeiros buracos no material.



Figura 62 – composição mostrando (A) o dano superficial por deformação plástica em aços duplex [28], (B) dano superficial devido à nitretação de aço 316L [7] e (C e D) micrografia de aço duplex nitretado, mostrando efeito similar.

Portanto, ficou claro que os efeitos observados durante a nitretação a plasma de amostras de aço duplex são decorrentes da tensão compressiva gerada pela formação da austenita expandida, além da transformação da parte superficial dos grãos ferríticos em austeníticos. Essa complexa combinação de tensões na superfície, possivelmente mais intensas que em aços puramente austeníticos, explica as diferenças de comportamento entre os materiais. Neste trabalho observou-se que, com 13 minutos de nitretação, já surgem os efeitos de dano superficial, com bandas e/ou maclas de deformação e uma aparente elevação dos contornos de grão, em um efeito que lembra movimentos de placas tectônicas. Essa elevação dos contornos de grão não gera trincas transversais à superfície, guando observada a seção transversal de camadas nitretadas. Portanto, esse efeito não é equivalente ao descolamento de grãos observado por Stinville et at. para tempos superiores a 33h, até mesmo devido ao curto tempo para sua formação. O mais provável é que, no início da formação da austenita expandida, em especial na camada mais superficial, acelerada pelos efeitos do plasma citados anteriormente, a restrição dos grãos ferríticos (com maior dureza) faz com que o grão de austenita expandida cresça para cima, única direção sem restrições. Com isso, esses grãos ficam com um nível mais alto que os grãos ferríticos, e essa parte elevada passa a estar liberada da restrição no plano. Nesse momento então, parte da tensão é aliviada, formando o efeito de "placa tectônica" observado (figura 63).



Figura 63 – Esquema de como se formam as irregularidades de contorno de grão

Isso faz com que a superfície pareça ter sofrido ataque para observação da microestrutura, estando praticamente todos os grãos de alguma forma diferenciados, seja por alteração do nível ou destacamento do contorno de grão. Isso é especialmente visível quando a superfície é observada em microscópio óptico (figura 64), o que confirma a variação dos níveis diferentes dos grãos, já que a profundidade focal é menor do que em um MEV.



Figura 64 – micrografia óptica (100x) de amostra nitretada, mostrando como é visível a microestrutura de grãos.

As bandas e/ou maclas de deslizamento se formam da mesma forma que reportado na literatura [7], devido às tensões internas geradas no material, causando a deformação plástica dos grãos. O efeito é intensificado no aço inoxidável duplex devido à heterogeneidade de propriedades entre os grãos visinhos, além do fato do processo apresentado nesse trabalho ter se mostrado mais eficiente em questão de inserção de nitrogênio no material. As imagens de MEV mostram que há uma direção preferencial em cada grão em que se formam as linhas, indicando que são de fato bandas ou maclas de deformação. No entanto, nem todas as linhas são retas como se espera, porque ao mesmo tempo em que elas se formam, ocorre pulverização catódica e redeposição de átomos ejetados, que faz com que as linhas formadas fiquem irregulares, como na figura 65.



Figura 65 – Micrografias em MEV de elétrons secundários mostrando diferentes irregularidades superficiais devido a planos de deformação e maclagem.

Com diferentes condições de processo se tem diferentes níveis de irregularidades superficiais, como é esperado, já que sua formação está intimamente ligada ao processo de nitretação. Como dito anteriormente, foi criada uma escala qualitativa para permitir a comparação dos resultados com as condições de processo. Os resultados das análises de superfícies com essa escala foram comparados com a raiz quadrada da difusibilidade vezes o tempo (v(Dt)), de forma a tentar englobar em uma grandeza as influências do tempo e da temperatura. Esse desenvolvimento foi mostrado na seção anterior (equações 2 - 5), e os resultados foram traçados no gráfico apresentado na figura 49, e novamente na figura 66, incluindo o ponto da amostra #006, que aparentemente esta fora da linha de tendência.



Figura 66 – Valores arbitrários de grau de irregularidade superficial (qualitativo) contra a raiz do tempo e difusibilidade.

Com exceção da amostra #006, os pontos mostram uma clara tendência à redução das irregularidades superficiais com o aumento do efeito combinado de temperatura e tempo. Esse resultado, a principio estranho, pode ser explicado pelo fato que a temperatura mais elevada (presente no termo D) reduz a resistência tanto da austenita quanto da ferrita, reduzindo o efeito de restrição entre os grãos. Além disso, com uma maior taxa de difusão o nitrogênio da camada superficial tem mais facilidade para entrar no material, reduzindo o gradiente de composição próximo à superfície. Com o tempo mais elevado, a redeposição de átomos ejetados pela pulverização catódica parece reduzir o efeito das irregularidades, por cobri-las. Por isso, o ponto #006 no gráfico parece tão afastado, enquanto que, na verdade, a condição de sua superfície é que é muito melhor que as demais, com o tempo de tratamento de 15 horas, muito superior aos outros tempos de 3 horas ou menos. A superfície dessa amostra (categoria S1) pode ser vista na figura 67, comparada com

uma amostra que se enquadra na categoria S2 de irregularidade superficial. É possível perceber que é como se a superfície de 15 horas tivesse sofrido erosão, com as irregularidades visíveis sob uma camada redepositada.



Figura 67 – Micrografias de amostras com grau de irregularidade 2 (A) e 1 (B).

5.2.2. Trincas sub-superficiais

Outro dano superficial observado na nitretação de aços duplex é o aparecimento de trincas sub-superficiais dentro da camada nitretada. Diferentemente do reportado para o aço inox 316, com trincas superficiais próximas aos contornos de grão [7], o aço duplex desenvolve trincas dentro da camada nitretada, mas que não alcançam a superfície do material. As trincas são paralelas à superfície e têm a tendência de se formar no interior de um grão, se propagando então em direção aos vizinhos, que muitas vezes conseguem frear o crescimento da trinca, como visto nas fotos da figura 68.



Figura 68 – Micrografias transversais em MEV mostrando trincas que surgem no interior de um grão, mas não conseguem se propagar para o vizinho

Em geral, as trincas parecem se originar nos grãos austeníticos, possivelmente devido à alta tensão compressiva gerada pela transformação em austenita expandida, associada à restrição dos grãos ferríticos. Essas trincas se propagam então dentro da austenita expandida, que é mais dura, mas não se propagam para os grãos ferríticos. Nos aços duplex sem tratamento, a austenita é mais tenaz do que a ferrita. No entanto, como essas trincas se formam durante o processo de nitretação, os grãos austeníticos já se transformaram em austenita expandida, que devido a sua dureza elevada é mais frágil do que a ferrita, o que explica esta ultima evitar a propagação da trinca.

A maioria das trincas visíveis tem o comprimento do grão em que se originou, penetrando apenas parcialmente nos grãos visinhos. Trincas maiores são possivelmente formadas pela coalescência de trincas vizinhas, sendo um grão de ferrita trincado pelos dois lados a partir de grão austeníticos, levando assim à união dessas trincas e formação de uma única maior. Trincas muito próximas à superfície podem levar ao desprendimento, parcial ou completo, de partes da camada nitretada. Apesar de não haver indícios disso nas micrografias de topo, as transversais mostram regiões onde há um grande espaço vazio dentro da camada superficial, como uma trinca muito aberta. É possível também que este fenômeno e algumas das trincas visíveis na camada nitretada sejam oriundas da preparação da amostra, com corte por disco abrasivo. As duas micrografias da figura 69 são da mesma amostra, porém para a micrografia B, a amostra foi lixada de modo a remover mais 0,5 mm de material, para observação de uma seção transversal mais longe do corte. É visível que na imagem A, próxima à região do corte, o trincamento é muito mais intenso, induzido pelas vibrações e aquecimento do disco de corte abrasivo.



Figura 69 – amostra #041 na primeira observação (esquerda) e após ser removido mais 0,5mm de material por lixamento.

Somente foram observadas essas trincas em camadas com mais de 5µm de espessura, que são aquelas nitretadas acima de 330°C. Isso mostra que há uma condição em que se pode assegurar a integridade da camada, quando a espessura necessária for igual ou menor a 5µm. A camada, nesse caso, é fina o bastante para que a tensão interna acumulada ainda possa ser aliviada pela deformação do metal base por um lado, e pela formação das irregularidades superficiais no outro. Apenas acima desse tamanho crítico a tensão não consegue mais ser aliviada por esses mecanismos, levando ao surgimento de trincas nos grãos austeníticos.

Assim como para o caso da irregularidade superficial, foi traçado um gráfico de uma escala qualitativa do trincamento sub-superficial contra $\sqrt{(Dt)}$. No entanto, nesse caso não há uma tendência tão clara, havendo grande dispersão. Mesmo assim pode-se observar que, de uma forma geral, há uma tendência de maior quantidade de trincas quanto maior a $\sqrt{(Dt)}$, segundo a figura 50, apresentada anteriormente.

Apesar dos danos superficiais gerados pela nitretação, o aço duplex nitretado, de acordo com as analises realizadas e a literatura, possui um melhor desempenho em fadiga do que o mesmo material sem o tratamento. Segundo *Stinville et al.*[7], mesmo com as bandas de deformação e as trincas (perpendiculares à superfície) geradas por seu processo de nitretação, há um ganho na vida em fadiga de alto ciclo, ou seja, com amplitude de tensão relativamente baixa e que leva um grande numero de ciclos até a ruptura (figura 17). As trincas observadas no aço duplex nitretado, paralelas à superfície, têm menor influência no processo de fadiga, atuando na verdade como nova superfície onde pode haver iniciação de trincas, e não como concentrador de tensão efetivo como as trincas perpendiculares [7]. No entanto, como há sempre camada nitretada abaixo das trincas paralelas a superfície, o ganho na etapa de iniciação de trinca de fadiga se mantém. O efeito de interface camada/substrato atuar como superfície para o processo de fadiga [35] não afeta as camadas obtidas neste trabalho, com exceção possivelmente da amostra #001, que possui uma dureza muito mais elevada e uma interface abrupta.

A tensão compressiva da camada nitretada possivelmente se sobrepõe ao efeito concentrador de tensão das irregularidades superficiais, prolongando o estágio de iniciação e propagação inicial da trinca, como esperado. Como as trincas de fadiga não reduzem a tensão residual compressiva da camada [7], acredita-se que as trincas sub-superficiais também tenham pouco efeito em reduzir esse nível de tensão.

5.3. Parâmetro adimensional J

O parâmetro v(Dt) desenvolvido anteriormente (equações 2 – 5) possui a dimensão de comprimento [m], já que deriva da distância de penetração "x" que possui a composição intermediária de nitrogênio entre a superfície e o núcleo do material. Para uma análise mais abrangente buscou-se uma adimensionalização desse parâmetro, para que pudesse então ser comparado com os resultados obtidos ao longo deste trabalho. Para fins de praticidade, esse parâmetro adimensional foi chamado de "J" e está definido na equação 7.

$$(Eq. 7) J = \frac{d}{\sqrt{Dt}}$$

J é então a profundidade da camada nitretada (d) dividida pela raiz do tempo e da difusibilidade. Como ambas as grandezas possuem dimensão de comprimento [m], J é adimensional. Já que √(Dt) é diretamente proporcional à profundidade de composição intermediária, pode-se interpretar fisicamente a grandeza J como sendo diretamente proporcional à eficiência da nitretação, em relação a uma profundidade teórica de camada.

Comparou-se então os valores de J para cada amostra com as suas condições de tratamento e resultados medidos. Ao traçar um gráfico de J contra a temperatura de tratamento, obteve-se a figura 70, onde se percebe uma clara tendência de crescimento de J com o aumento da temperatura.



Figura 70 – Gráfico do parâmetro adimensional J contra a temperatura de nitretação.

Como o efeito da temperatura sobre a difusão já esta considerada no termo v(Dt), era de se esperar que um processo de formação de camada puramente difusivo

tivesse a mesma "eficiência" em qualquer temperatura. Isso levaria a uma reta horizontal no gráfico da figura 70, com o mesmo valor de J para todas as temperaturas de tratamento, sendo o aumento da profundidade da camada equivalente ao aumento da difusibilidade. No entanto, o que se observa é uma clara tendência de aumento do valor de J com o aumento da temperatura.

O efeito do tempo não é o que leva a esse efeito, já que esse parâmetro também foi comparado com J, não obtendo nenhum tipo de tendência. O que se pode concluir então é que a formação de camada nitretada no processo de nitretação a plasma não é dependente unicamente da taxa de difusão teórica do nitrogênio no ferro, havendo a influência de outros parâmetros. Isso reforça as hipóteses levantadas ao longo da seção 5.1, que consideram os efeitos do plasma, suas espécies ativas e suas interações físicas com a superfície como determinantes para a explicação da formação de camadas nitretadas por plasma pulsado.

Como a temperatura de nitretação, na montagem experimental deste trabalho, é devida apenas ao aquecimento proveniente do plasma, uma maior temperatura de tratamento é diretamente relacionada a uma maior atividade, velocidade e temperatura das espécies presentes no plasma. Dessa forma, os efeitos benéficos do plasma, no sentido de aumentar a eficiência de nitretação, são mais intensos quanto maior a temperatura de tratamento, o que é exatamente o comportamento da figura 70.

É graças a esses efeitos, que aumentam à eficiência do processo, que é possível a obtenção de camadas nitretadas de espessura importante, em temperaturas e tempos dentro da região de segurança (figura 71), onde não se forma fase α , altamente prejudicial a esse material. Para que seja possível obter uma camada sem trincas sub-superficiais é necessário inclusive trabalhar na região onde esses efeitos são menos intensos, ou seja, em temperaturas mais baixas, como discutido anteriormente.



Figura 71 - Diagrama TTT de formação de fases prejudiciais ao desempenho do aço inoxidável duplex, indicando a região de segurança para nitretação (adaptado de [24])

5.4. Curva de aquecimento/resfriamento

Numa tentativa de reduzir o dano superficial causado pela nitretação, tentou-se realizar um processo onde a temperatura de nitretação seria elevada, em patamares, até a condição final, e então reduzida, também em patamares, até desligamento. Com isso esperava-se que a entrada de nitrogênio no material fosse mais gradual, dando tempo para que ele absorvesse as alterações de fase e de campo de tensões com um tempo mais longo, em temperaturas mais baixas. O gráfico da figura 47, apresentado anteriormente, mostra a curva de aquecimento e resfriamento da nitretação, sem mostrar a etapa de pulverização catódica, para melhor visualização.

Comparado a amostra que foi nitretada em patamares (#041) com a amostra #040, que foi nitretada por 45 minutos a 350°C, a camada foi menor (13µm contra 18µm) assim como a dureza (1099HV contra 1177HV). Em compensação, as irregularidades superficiais foram menores, com um menor numero de grãos com bandas de deslizamento, como visto na figura 72. O nível de trincas sub-superficiais aparenta ser ligeiramente menor na amostra #041, mas o resultado nesse caso é inconclusivo.



Figura 72 – Micrografias MEV de elétrons secundários das superfícies após nitretação da amostra #040 (45 min a 350°C) e #041 (patamares de temperatura da figura 69).

O uso dos estágios parece reduzir ligeiramente os danos superficiais, mas ao custo de um tempo maior de tratamento e menor espessura e dureza de camada. Essa troca não parece vantajosa, mas estudos mais aprofundados seriam necessários, para confirmar se o uso dos patamares de temperatura durante a nitretação é interessante.

5.5. Desgaste

A camada nitretada, conforme esperado e visto na literatura, apresenta uma elevada resistência a abrasão. O coeficiente de desgaste da amostra nitretada é cerca de 1/3 do valor da amostra não nitretada, como visto na figura 73. Como visto anteriormente (figuras 36 e 46), os pontos experimentais que levam a esse resultado são os 4 pontos finais, que se encontram no regime de desgaste permanente. A variação mais forte e mais dispersa nos testes da amostra nitretada (figura 46) se origina possivelmente nas irregularidades superficiais, já que a profundidade máxima alcançada é de apenas 2,5µm. Analisando a figura 46, percebe-se que os três primeiros pontos tem uma aparente descontinuidade com os pontos seguintes. É possível que essa seja a profundidade das irregularidades superficiais discutidas anteriormente. Segundo o gráfico, essa profundidade é entre 1µm e 1,3µm.



Figura 73 – gráfico comparativo do coeficiente de desgaste antes e após a nitretação do aço inoxidável duplex 2205

5.6. Influência da frequência

#034

345

Para avaliar se havia uma forte influência da frequência na faixa de trabalho da fonte utilizada, foi feita uma sequência de nitretações nas mesmas condições (345°C, 45 minutos), variando-se apenas esse parâmetro. A tabela 12 mostra os resultados de dureza, indicando que apenas a frequência de 100Hz possui uma mudança importante na formação da camada nitretada, tendo sido a nitretação menos efetiva. Análises mais detalhadas seriam necessárias para explicar os fenômenos físicos que levam a essa diferença, mas uma provável explicação é que a baixa frequência reduz os efeitos benéficos do plasma pulsado, se aproximando de uma condição equivalente à corrente contínua.

Temperatura Dureza Amostra Frequência Carga Tempo (°C) (HV) #029 45 min 100Hz 25g 345 836 #031 345 45 min 300Hz 1237 200g #037 345 45 min 500Hz 1220 200g

700Hz

1222

200g

45 min

Tabela 12 – condições e resultado de dureza para amostras tratadas em diferentes frequências de pulso

5.7. Pulverização catódica

Em aços inoxidáveis, protegidos por uma camada passivadora de óxido de cromo, a pulverização catódica é essencial para que seja possível a nitretação em baixas temperaturas. Sem a remoção prévia dos óxidos, o nitrogênio não consegue se difundir e, portanto, não ocorre formação de uma camada nitretada. Mesmo durante a nitretação é importante que a camada de óxido seja considerada, já que a total remoção não é possível, devendo ser minimizada constantemente. Isso é atingido com o uso de hidrogênio no gás de nitretação. Já foi demonstrado na literatura que apenas com nitrogênio como gás, a camada passivadora não permite que ocorra a nitretação [19]. Enquanto isso, quando o hidrogênio está presente, o mesmo promove a redução do óxido de cromo e facilita muito a nitretação, aumentando inclusive as emissões secundárias de elétrons, o que acarreta uma maior ionização do plasma, devido ao maior caráter metálico da superfície [18, 19].

No presente trabalho constatou-se que, para nitretações de tempos curtos como 45 minutos, uma etapa prévia de pulverização catódica é essencial, sem a qual não ocorre formação de camada nitretada, mesmo com o hidrogênio no gás desse processo. Essa visualização foi simples devido ao efeito de borda e sombreamento do plasma, próximo às quinas das amostras. A distância e largura da região de borda é diretamente relacionada à pressão e composição dos gases do plasma. O hidrogênio puro forma uma região de sombra larga e longe da borda, enquanto que o argônio e especialmente o nitrogênio reduzem as dimensões características das estruturas no plasma, tendo um efeito de borda e sombra estreitos e próximos às quinas. Porém, como a atmosfera de pulverização catódica utiliza uma mistura de hidrogênio e argônio, alterar a pressão total é a forma mais eficiente de variar da posição da sombra (figura 74). Por exemplo, elevando de 50Pa para 100Pa ocorre um deslocamento na região de sombra, pela alteração do campo elétrico e, consequentemente, das dimensões características das diferentes regiões do plasma. Com isso, a parte da amostra que não estava sofrendo pulverização catódica passa a sofrer, enquanto que uma região que já foi "pulverizada" passa a ser "sombreada". Claro que essa alternância não é perfeita, havendo áreas que ficam o tempo todo dentro da região de sombra, mas a variação de pressão levou a uma redução efetiva da área total que não sofre pulverização catódica (figura 53).



Figura 74 – Representação esquemática do efeito de borda e sombra em torno da amostra (a), e a indicação das regiões não pulverizadas pela região de sombra em duas pressões ((b) e (c))

A geometria da amostra ou peça sendo nitretada afeta fortemente a região de sombra e a sua variação com a pressão. Quando há um chanfro ou arredondamento, o efeito de borda é sensivelmente reduzido. Em alguns casos, como quinas retas e amostras mais espessas, 2 estágios de pulverização catódica ainda eram insuficientes para garantir a nitretação em toda a superfície. Nesses casos utilizaram-se 3 estágios de pulverização catódica, cada um com 20 minutos, nas pressões de 50Pa, 100Pa e 310Pa, como indicado anteriormente. Com isso conseguiram-se superfícies nitretadas sem regiões polidas remanescentes, que são o indicativo que não houve nitretação no local.

6.<u>Conclusões</u>

- É possível obter camadas nitretadas de 3µm a 19µm em aços duplex pela técnica de nitretação a plasma pulsado, com frequências na faixa das centenas de Hertz, em temperaturas baixas entre 320 e 370°C e com tempos curtos de 45 minutos;
- A camada formada é composta exclusivamente por austenita expandida (γ_N), sem precipitação de nitretos ou de fase α';
- A etapa de pulverização catódica (*sputtering*) é essencial para o tratamento, removendo a camada passivadora de óxidos que impede a entrada do nitrogênio;
- Em comparação à literatura, observou-se que a técnica aqui apresentada possui uma alta eficiência em termos de profundidade de camada, atribuída principalmente ao alto ciclo ativo utilizado, frequência de 500Hz e o aquecimento das amostras apenas pelo plasma, fazendo com que os fenômenos superficiais que aceleram a nitretação fossem mais eficazes;
- Desenvolveu-se o parâmetro adimensional J, que demonstra que o processo de nitretação a plasma não é controlado apenas pela lei de Fick, de forma que os efeitos do plasma sobre o material sendo tratado aceleram a formação da camada nitretada;
- As fortes tensões compressivas da camada nitretada, associadas à heterogeneidade da microestrutura duplex, levam à formação de defeitos superficiais que podem reduzir, mas não eliminar, os ganhos de propriedade;
 - Irregularidades se formam na superfície, na forma de contornos de grão desnivelados e bandas de deslizamento dentro de grãos;
 - Trincas sub-superficiais, paralelas à superfície, se formam em camadas com mais de 5µm de espessura como forma adicional de alívio de tensão da região nitretada;
- Utilizando o parâmetro v(Dt) pode-se observar que a formação de irregularidades superficiais diminui com o aumento de v(Dt), enquanto que a formação de trincas sub-superficiais, apesar da maior dispersão dos dados, aponta para um aumento com o aumento de v(Dt);
- A coeficiente de desgaste do aço duplex 2205 nitretado é 1/3 em relação ao material sem tratamento;

- As análises dos resultados obtidos e a estrutura da camada formada, em associação com a bibliografia, indicam que possivelmente há também um ganho de vida em fadiga e redução do coeficiente de atrito;
- A condição ideal para o aço inoxidável duplex dependerá de mais informações sobre o comportamento dele em fadiga e tração. Para a aplicação que motivou esse trabalho, a nitretação com temperatura de 330°C e 45 minutos de duração, com uma camada de 5µm seria adequada, trazendo ganhos de desempenho em uso e reduzindo o problema de adesão de superfícies por atrito, durante a montagem dos dispositivos.

7. Referências bibliográficas

[1] Metals HandBook Desk Edition, 2 ed, ASM International, 2003.

[2] NACHES, JUAN LUCAS, *Modificación superficial de aceros mediante nitruración iónica y circulación de corrientes a bajas frecuencias.* Tese de Doutorado. UNR, Rosario, Argentina, 2006

[3] TROTTA, B.P., *Barreiras de difusão para o hidrogênio em aço API 5L X-65 criadas por nitretação iônica por plasma pulsado.* Tese de Mestrado. COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, 2000.

[4] CARLOS MARIO GARZÓN, HÉBERT THOMAS, JOSE FRANCISCO DOS SANTOS, ANDRÉ PAULO TSCHIPTSCHIN, "*Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel in substitute ocean water*" Wear, v. 259, lss. 259, pp. 145–153, 2005.

[5] - A. BASU, J. DUTTA MAJUMDAR, J. ALPHONSA, S. MUKHERJEE AND I. MANNA, "*Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding*", Material Letters, v. 62, iss. 17-18, pp. 3117-3120, 30 de junho de 2008

[6] – D.H. JACK, K.H. JACK, "Invited review: Carbides and nitrides in steel" *Materials Science and Engineering*, v. 11, Iss. 1, pp.1-27, 1 January 1973.

[7] – J.C. STINVILLE, P. VILLECHAISE, C. TEMPLIER, J.P. RIVIERE, M. DROUET, "Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution", *Surface & Coatings Technology*, v.204, pp.1947– 1951, 2010

[8] – Metalurgia mecânica / George E. Dieter, 2ª Ediçao, Rio de Janeiro, Guanabara dois, 1981

[9] - S. GRIGULL, S. PARASCANDOLA, "Ion-nitriding induced plastic deformation in austenitic stainless steel" *Journal of Applied Physics*, v. 88, Iss. 11, 2000.

[10] - E. Menthe, A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, K.-T. Rie, "Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding", *Surface and Coatings Technology*, V. 133, 134, pp. 259-263, Novembro 2010

[11] - ALVES JUNIOR, C. - *Nitretação a plasma - Fundamentos e Aplicações*. 1 ed. Natal: EDUFRN, 2001

[12] - GOLDSTON, R..J, RUTHERFORD, P. H., *Introduction to Plasma Physics,* 1 ed., Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia

[13] - QUAST, M.; MAYR, P.; STOCK, HR.; PODLESAK, H.; WIELAGE, B. "In situ and ex situ examination of plasma-assisted nitriding of aluminium alloys", *Surface and Coatings Technology*, v. 135, iss. 2-3, pp. 238-249, 15 de janeiro de 2001

[14] - M. Torkar & V. Leskovsek, "Pulsed-plasma nitriding of Fe-12,5 Al alloy", *Intermetallics*, v. 3, pp. 427-430, 1995.

[15] - M. Berg, C.V. Budtz-Jørgensen, H. Reitz, K.O. Schweitz, J. Chevallier, P. Kringhøj a, J. Bøttiger ,"On plasma nitriding of steels", *Surface and Coatings Technology*, v. 124, pp. 25–31, 2000.

[16] - C.F.M. Borges a, S. Hennecke b, E. Pfender, "Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process", *Surface and Coatings Technology*, v.123, pp. 112–121, 2000.

[17] - G.G. TIBBETTS, "Role of nitrogen atoms in ion-nitriding", *Journal of Applied Physics*, v. 45, Iss.11, 1974.

[18] - J.M. Priest, M.J. Baldwin, M.P. Fewell, "The action of hydrogen in low-pressure r.f.-plasma nitriding", *Surface and Coatings Technology*, v. 145, pp. 152-163, 2001.

[19] - M.K. Sharma, B.K. Saikia, A. Phukan, B. Ganguli, "Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N2 and N2–H2 dc pulsed discharge", *Surface & Coatings Technology*, v. 201, pp. 2407–2413, 2006.

[20] - C. ALVESJR., J. A. RODRIGUES, A. E. MARTINELLI, "The effect of pulse width on the microstructure of d.c.-plasma-nitrided layers", Surface and Coatings Technology, v. 122, Iss.2-3, pp. 112-117, 15 December 1999

[21] – F. MAHBOUBI, M. FATTAH, <u>"Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel</u>", Vacuum, v. 7, iss. 1-2, pp. 1-6, 8 de julho de 2005

[22] - JIN SIK CHEON, IN SUP KIM, "Evaluation of thermal aging embrittlement in CF8 duplex stainless steel by small punch test", *Journal of Nuclear Materials*, v. 278, Iss.1, pp.96-103, 1 February 2000.

[23] - J.K. Sahu, U. Krupp, R.N. Ghosh, H.-J. Christ, "Effect of 475 °C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel", *Materials Science and Engineering*, v. A 508, pp.1–14, 2009.

[24] – "Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel", *International Molybdenum Association*, 2001.

[25] – Metals HandBook – Vol. 3 – Properties and Selections: Stainless Steels, Tool Materials and Special Purpose Metals, 9th edition, EUA, ASM International, 1980

[26] - R.M. FISHER, E.J. DULIS AND K.G. CARROLL, "Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels", *Transactions AIME*, v. **197**, pp. 690–695, 1953.

[27] - M. K. MILLER, K. F. RUSSELL, "Comparison of the rate of decomposition in Fe---45%Cr, Fe---45%Cr---5%Ni and duplex stainless steels", *Applied Surface Science*, v. 94-95, pp. 398-402, 2 March 1996

[28] - Comportement Mécanique des Matériaux, 1ª Ed., Paris, Hermès, 1955.

[29] - W. Tuckart, E. Forlerer , L. Iurman, "Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel", *Surface & Coatings Technology*, v. 202, pp. 199–202, 2007.

[30] - M. SAMANDI, B.A. SHEDDEN, D.I. SMITH, G.A. COLLINS, R. HUTCHINGS AND J. TENDYS, "Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, v. 59, Iss.1-3, pp. 261-266, 1 October 1993.

[31] - OLIVEIRA, R. M., Ueda M., Silva L.L.G., Reuther H., Lepienski C.M., "Characteristics of austenitic stainless steel nitrided in a hybrid glow discharge plasma", *Braz. J. Phys.*, v. 39, n. 3, Set. 2009

[32] - E. Menthe *, K.-T. Rie , "Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding", *Surface and Coatings Technology*, pp.116–119 /199–204, 2009.

[33] - B. Larisch, U. Brusky, H.-J. Spies, "Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures", *Surface and Coatings Technology*, Iss.116–119, pp.205–211, 1999.

[34] - V. Singha, K. Marchevb, C.V. Cooperc, E.I. Meletis, "Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, v.160, pp. 249–258, 2002.

[35] – Zampronio, M. A., *Revestimentos Superficiais em Aço para Limitar a Contaminação por Hidrogênio.* Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, 1995.

[36] – *Phase Transformation in Metals and Alloys*, D. A. Porter, K. E. Easterling, 2^a Ed., Londres, Chapman & Hall, 1992

[37] - MICHLER, T., "Influence of plasma nitriding on hydrogen environment embrittlement of 1.4301 (304) austenitic stainless steel", *Surface & Coatings Technology*, v. 202, pp. 1688–1695, 2008.

[38] - Gajendra Prasad Singh, J. Alphonsa, P.K. Barhai , P.A. Rayjada, P.M. Raole, S. Mukherjee, "Effect of surface roughness on the properties of the layer formed on AISI 304 stainless steel after plasma nitriding", *Surface & Coatings Technology, v.* 200, pp. 5807–5811, 2006.

[39] - D, Manova, J. Lutz, S. Mändl, "Sputtering effects during plasma immersion ion implantation of metals", Surface and Coating Techlonogy, v204, pp 2875-2880 – 2010