



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS DE CURITIBA**

**DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E
DE MATERIAIS – PPGEM**

ANNA CAROLINA SPHAIR

**NITRETAÇÃO POR PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO COM FLUXO PULSADO DE NITROGÊNIO**

CURITIBA

SETEMBRO - 2017

ANNA CAROLINA SPHAIR

**NITRETAÇÃO POR PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO COM FLUXO PULSADO DE NITROGÊNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Márcio Mafra, Dr.

Co-orientador: Prof. Euclides A. Bernardelli, Dr.

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S753n
2017

Sphair, Anna Carolina
Nitretação por plasma de aço inoxidável austenítico com fluxo pulsado de nitrogênio /
Anna Carolina Sphair -- Curitiba, PR : 2017.
134 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2017.
Bibliografia: f. 128-134.

1. Nitretação. 2. Aço austenítico. 3. Aço inoxidável. 4. Nitrogênio. 5. Engenharia
mecânica – Dissertações. I. Mafra, Márcio, orient. II. Bernardelli, Euclides Alexandre, co-
orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em
Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 23. – 620.1

TERMO DE APROVAÇÃO

ANNA CAROLINA SPHAIR

NITRETAÇÃO POR PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO COM FLUXO PULSADO DE NITROGÊNIO

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Márcio Mafra, Dr.
Orientador

Banca Examinadora

Prof. Carlos Mauricio Lepiensi, Dr.
(UFPR)

Prof. Rodrigo Perito Cardoso, Dr.
(UFPR)

Prof. Ricardo Fernando dos Reis, Dr.
(UTFPR)

Curitiba, 28 de setembro de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre iluminar os meus caminhos;

À minha mãe, por seu amor, cuidado, apoio e paciência;

Ao meu pai, por seu amor e incentivo;

Aos professores Márcio e Euclides, pelo apoio no desenvolvimento do projeto e discussões acerca dos resultados;

Ao prof. Giuseppe, que me orientou no início da minha caminhada no mestrado, por sempre estar disponível para ajudar e por suas enriquecedoras contribuições;

A Cristiano, Marina e Luis Felipe, pelas análises de difração de raios-X, pelas discussões e disponibilidade em diversos momentos;

À Spectroscan, pela análise de composição química do material;

A Thiago, pelas análises de GDOES e discussões acerca da análise;

Ao prof. Julio, pelas análises de tensão residual e discussões;

Aos professores Carlos e Gelson pelos ensaios de nanodureza;

A Andrey, pela preparação de parte das amostras e experimentos;

Aos meus colegas de trabalho Edward e Sarah, por não medirem esforços para auxiliar no que fosse possível;

À minha tia Nancy, que muito contribuiu para a minha formação;

À minha tia Gianna, pela revisão e correção dos meus textos;

À minha família e amigos por todo o apoio.

Dedicado à minha mãe, Cely.

“Ainda que eu tivesse o dom da profecia, o conhecimento de todos os mistérios e de toda a ciência [...] se não tivesse o amor, eu nada seria.”

1 Cor 13:2

“Não permita que alguém roube de você a sua imaginação, sua criatividade ou a sua curiosidade. Este é o seu lugar no mundo, é a sua vida. Vá em frente e faça tudo o que puder com isso e faça dela a vida que você quer viver.”

JEMINSON, Mae.

RESUMO

A nitretação por plasma é um processo termoquímico muito utilizado para promover melhorias nas propriedades tribológicas da superfície de aços inoxidáveis austeníticos, uma vez que permite a formação da austenita expandida. A partir disso, este trabalho inicia uma nova linha de pesquisa, utilizando fluxo pulsado de gás nitrogênio durante as nitretações por plasma D.C. do aço AISI 316L, realizados a baixa temperatura (400°C) e por curtos tempos de tratamento (1 a 4h). O fluxo pulsado é proposto como parâmetro de controle das propriedades da camada de austenita expandida e consiste em nitretações com fluxo intermitente de nitrogênio dentro do reator. Ciclos com períodos de fluxo do gás seguidos por períodos de corte do fluxo foram repetidos ao longo dos tratamentos. Para serem investigados os efeitos dos tempos de oferta e corte do gás, diferentes condições de pulsos foram empregadas, nas quais o fluxo de nitrogênio representou 10, 20, 25 ou 50% do tempo de ciclo. Para efeitos de comparação, tratamentos utilizando fluxo contínuo de nitrogênio foram realizados, mantendo-se as demais variáveis de processo constantes, de modo a serem isolados os efeitos dos pulsos. Os resultados mostraram que para as condições de fluxo intermitente com 25% e 50% de tempo de oferta de nitrogênio, os resultados obtidos para taxa de crescimento parabólico de camada, espessura de camada e dureza, foram muito semelhantes aos obtidos para tratamentos com fluxo contínuo do gás. Já no que se refere às condições de pulsos com 10% e 20% de oferta de nitrogênio, notam-se diferenças mais pronunciadas em relação aos resultados obtidos para os tratamentos contínuos, no ponto pertinente aos mesmos parâmetros. Contudo, mesmo para estes casos obtêm-se ainda resultados significativos. Portanto, constata-se o fluxo pulsado pode ser utilizado como parâmetro de controle das propriedades da austenita expandida. Além disso, a utilização de pulsos de gás pode promover a economia do volume de nitrogênio utilizado durante as nitretações por plasma, mantendo-se propriedades similares aos dos tratamentos contínuos.

Palavras chave: Nitretação por plasma; Fluxo intermitente de nitrogênio; Fluxo pulsado de nitrogênio; Pulsos de nitrogênio; AISI 316L.

ABSTRACT

Plasma nitriding of austenitic stainless steel is a very useful thermochemical treatment to provide enhancement of surface tribological characteristics through the formation of expanded austenite. This work initiates a new research line using pulsed nitrogen gas flow during the D.C. plasma nitriding of AISI 316L done at low temperatures (400°C) and short times (1 to 4h). The pulsed gas flow is proposed as a control parameter for the properties of the expanded austenite layer and consists of nitriding with intermittent nitrogen gas flow inside the reactor. Cycles with periods of offer and break off of gas flow were repeated during the treatments. In order to investigate the effects of the periods with gas offer and break off, different pulses condition were investigated on which the nitrogen gas flow represented 10, 20, 25 or 50% of the cycle's time. For comparison treatments with continuous gas flow were realized while the other treatment parameters were maintained in order to isolate the pulses effects. The results show that for conditions using intermittent gas flow with 25% and 50% of nitrogen offer, the layer parabolic growth rate, the layer thickness and hardness were very similar to those obtained for treatments with continuous nitrogen flow. In relation to the conditions of pulses with 10 and 20% of nitrogen offer, obtained results presents more pronounced differences in comparison to treatments with continuous flow. However, even for this situation the results are significant. Therefore it is concluded that the pulsed gas flow can be used as a control parameter of the expanded austenite properties. In addition the use of nitrogen pulses can promote saving on the volume of gas that is used during the plasma nitriding maintaining similar properties to the continuous treatments.

Key-words: Plasma nitriding; Intermittent nitrogen gas flow; Pulsed nitrogen gas flow; Nitrogen pulses; AISI 316L.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. OBJETIVO GERAL	23
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1. OS AÇOS INOXIDÁVEIS	24
2.2. FUNDAMENTOS DOS PLASMAS PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS.....	26
2.3. A AUSTENITA EXPANDIDA	29
2.3.1. O processo de difusão do nitrogênio na formação da austenita expandida.....	30
2.3.2. Difratoogramas e difusão ao longo de orientações cristalográficas distintas.....	42
2.3.3. Ferromagnetismo.....	45
2.3.4. Camada dupla	48
2.3.5. Tensão Residual.....	54
2.4. PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NA NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	56
2.4.1. Influência da temperatura na nitretação por plasma.....	56
2.4.2. Influência do tempo de tratamento na nitretação a plasma	64
2.4.3. Influência da mistura gasosa na nitretação a plasma.....	67
2.4.4. Influência do fluxo intermitente de gás.....	69
2.5. DADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS EM TRABALHOS CIENTÍFICOS	70
3. MATERIAIS E MÉTODOS	75
3.1. MATÉRIA-PRIMA E PREPARO DAS AMOSTRAS	76
3.2. NITRETAÇÕES.....	80
3.2.1. Espectrometria Óptica	86
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS	86
3.3.1. deDifração de raios-X para determinação de fases	87
3.3.2. Difração de raios-X para determinação da Tensão Residual	89
3.3.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	89
3.3.4. Análise por Microscopia Óptica.....	90

3.3.5.	Medições de dureza.....	90
3.3.6.	GDOES.....	91
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	92
4.1.	ESPÉCIES PRESENTES NO PLASMA DURANTE OS PULSOS DE NITROGÊNIO.....	92
4.2.	CAMADAS NITRETADAS	94
4.3.	CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA MICROESTRUTURA.....	103
4.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	106
4.5.	TENSÃO RESIDUAL.....	115
4.6.	DUREZA	116
5.	CONCLUSÕES.....	124
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagens obtidas via MEV, da superfície de uma amostra do aço AISI 316L, após 33h de nitretação por plasma R.F. a 400°C, em que é possível se observar a ocorrência de: (a) bandas de deslizamento; (b) trincas; (c) delaminação [15].	22
Figura 2 – Diagrama de Schaeffler adaptado de [22]. Relação entre o níquel equivalente e o cromo equivalente na formação de austenita, ferrita e martensita. A – austenita, M – martensita, WCR – Welding Research Council (referência ao número atribuído por este órgão à quantidade de ferrita presente na liga) [22].	25
Figura 3 – Imagem adaptada de [27], ilustrando a interação de íons com a superfície do cátodo.	28
Figura 4 – Adaptado de [32]. Perfis de concentração de oxigênio (à esquerda) e nitrogênio (à direita), para três diferentes pressões parciais de oxigênio, tratamento de implantação iônica do AISI 316, a 320 °C [32].	31
Figura 5 – Concentração atômica (%) de Cr e N versus a profundidade a partir da superfície tratada, da liga Ni-Cr – Adaptado de [42].	33
Figura 6 – Adaptado de [44], concentração atômica dos isótopos de nitrogênio com relação à profundidade da camada.	34
Figura 7 – Imagem adaptada de [40] mostrando variações no coeficiente de difusão no nitrogênio em função da concentração de nitrogênio na camada (%a), para diferentes ligas e processos de nitretação [40].	36
Figura 8 – Adaptado de [40], relação entre o coeficiente de difusão do nitrogênio e a sua concentração (%a), segundo modelo baseado na Lei de Fick, para o AISI 316.	36
Figura 9 – Adaptado de [46], concentração de nitrogênio (%a) versus profundidade obtidos por modelo matemático, e resultados experimentais da nitretação por plasma R.F. a 400°C, por tempos de 1, 3 e 8h [46].	37
Figura 10 – Adaptado de [46], concentração de nitrogênio por profundidade. Comparação entre modelos considerando coeficiente de difusão independente (linhas contínuas) e dependente (linhas tracejadas) da concentração de nitrogênio.	38
Figura 11 – Adaptado de [43]. (a) Concentração de nitrogênio em relação à profundidade da camada e (b) Tensão em relação à profundidade da camada. Condições: elástica, elasto-plástica com tensão de escoamento constante e elasto-plástica com tensão de escoamento dependente da concentração de nitrogênio.	39
Figura 12 – Adaptado de [47], comparação entre perfis obtidos experimentalmente (quadrados), com modelo matemático CADiff (linha contínua) e modelo proposto por CHRISTIANSEN e SOMERS apud. TKACZ-ŚMIECH (linha tracejada) [47].	40
Figura 13 – Adaptado de [48], perfil obtido por GDOES da concentração de nitrogênio atômico versus a distância a partir da superfície, para diferentes tempos de tratamento, do aço AISI 316L nitretado por plasma D.C. a 420°C [48].	41
Figura 14 – Adaptado de [50], concentração de nitrogênio (%a) por profundidade, obtido por GDOES, referente ao AISI 316L nitretado por plasma R.F. a 400°C, por diferentes tempos [50].	41

Figura 15 – Adaptado de [15], difratogramas do aço AISI 316L nitretado a 400°C por diferentes períodos de tempo. A intensidade do pico (2 0 0) referente ao tratamento 20 min foi multiplicada por dez [15].	43
Figura 16 – Imagem adaptada de [53]. (a) Variações de espessura de camada ao longo de diferentes grãos. (b) Orientação cristalográfica dos grãos mostrados em (a). (c) Concentração de nitrogênio em peso, ao longo da espessura de camada [35].	45
Figura 17 – (a) Imagem de microscopia de força atômica, da topografia da superfície. (b) Imagem de microscopia de força magnética, evidenciando os domínios magnéticos [18].	46
Figura 18 – Adaptado de [18]. Seção transversal do material AISI 316, nitretado por implantação iônica. (a) Imagem de microscopia de força atômica, mostrando a camada nitretada; (b) a mesma região em imagem de microscopia de força magnética; (c) variação no comportamento magnético em região de contorno de grão [18].	47
Figura 19 – Adaptado de [53], imagem da superfície nitretada a gás (a) orientação dos grãos e respectiva legenda de cores (abaixo); (b) domínios magnéticos da mesma região de (a).	48
Figura 20 – Adaptado de [55], imagens do aço AISI 316L após nitretação por plasma D.C. a 1.000 Pa por 5h, a temperaturas de (a) 400°C e (b) 430°C.	49
Figura 21 – Difratogramas de amostras do aço AISI 316L nitretado por plasma D.C., a 420°C, por cinco minutos. (a) resfriamento a óleo (têmpera); (b) resfriamento lento [59].	50
Figura 22 – Imagens adaptadas de [57] da microestrutura e da camada nitretadas das amostras A (esquerda) e B (direita) [57].	51
Figura 23 – Gráficos adaptados de [57] das concentrações de nitrogênio e carbono ao longo da camada nitretada, das amostras A (lado esquerdo) e B (lado direito) [57].	51
Figura 24 – Imagem adaptada de [54]. Microestrutura das amostras nitretadas com (a) 25% N ₂ + 75% H ₂ e (b) 20% N ₂ + 80% H ₂	53
Figura 25 – Adaptado de [54]. Curvas indicando as concentrações de nitrogênio e carbono (%a) em relação à profundidade da camada de amostras tratadas em diferentes misturas gasosas 25% N ₂ + 75% H ₂ e 20% N ₂ + 80% H ₂	54
Figura 26 – Imagem adaptada de [51]. (a) Comportamento linear para a relação $d_{hkl} \times \sin^2 \psi$. (b) Comportamento oscilatório para a relação $d_{hkl} \times \sin^2 \psi$, característica de materiais texturizados [51].	55
Figura 27 – Adaptado de [67], resultados de difração de raio-X do substrato e amostras nitretadas a plasma por 4h, do aço AISI 304, a diversas temperaturas. (a) 360 e 400°C; (b) 420, 450 e 465°.	57
Figura 28 – Adaptado de [67]. Curvas de potencial dinâmico de amostras de AISI 304 nitretadas a baixas temperaturas, em solução de NaCl 3,5% [67].	58
Figura 29 – Adaptado de [67]. Curvas de potencial dinâmico de amostras de AISI 304 nitretadas a temperaturas elevadas, em solução de NaCl 3,5% [67].	59
Figura 30 – Difratogramas adaptados de [19]. Amostras do material AISI 316L nas seguintes condições: sem tratamento e após nitretações a 350, 400 e 450°C, por duas horas [19].	60
Figura 31 – Resultados da difração de raios-X de amostras de AISI 316L nas seguintes condições: sem tratamento e nitretadas por plasma durante 1h, a temperaturas de 400, 450 e 500°C [68].	61
Figura 32 – Difratogramas adaptados, amostras de AISI 316L nitretadas por cinco horas, a 400, 430, 450, 470 e 500°C [69].	62

Figura 33 – Imagem via MET, de amostra de AISI 316. (a) Camada subsuperficial, austenita expandida e substrato. (b) Ampliação da região da austenita expandida, na qual pontos escuros são austenita expandida e os anéis claros em volta são CrN ou α -Fe [18].	64
Figura 34 – Difratoograma adaptado de [64], amostras de AISI 316L nitretadas por plasma a 430°C, por diferentes tempos de tratamento [64].	65
Figura 35 – Gráfico adaptado de [64]. Dureza superficial Knoop ($HK_{0,1}$) das amostras de AISI 316L nitretadas a 430°C por diferentes períodos de tempo e amostra sem tratamento [64].	67
Figura 36 – Fluxograma das etapas de preparo do material, experimentos e caracterizações.	75
Figura 37 – Microestrutura do material no estado de fornecimento, evidenciando marcas de trefilação no sentido longitudinal das amostras / barra de matéria-prima.	78
Figura 38 – Microestrutura do material no estado de fornecimento, evidenciando-se região com marcas de trefilação.	78
Figura 39 – Detalhe do material em estado de fornecimento em região com deformações devido à trefilação.	79
Figura 40 – Difratoograma do material em estado de fornecimento (E.F.)	80
Figura 41 – Representação esquemática do reator e equipamentos acessórios	81
Figura 42 – Gráfico ilustrativo das etapas realizadas nos tratamentos de nitretação por plasma.	85
Figura 43 – Onze das quatorze indentações realizadas na amostras 1P1010.	91
Figura 44 – Espectro de emissão óptica da mistura Ar + H ₂ + N ₂ na mesma câmara e nas mesmas condições experimentais de tratamento. Em detalhe, a região utilizada para monitorar a presença do nitrogênio no reator ao longo dos pulsos de gás.	93
Figura 45 – Evolução da emissão óptica do nitrogênio molecular (357,60nm) e do íon molecular do nitrogênio (391,4 nm) simulando os pulsos empregados nos tratamentos.	94
Figura 46 – Micrografias das amostras nitretadas obtidas via MEV. Imagens à esquerda (a),(c) e (e) referem-se aos tratamentos com fluxo contínuo e à direita, (b), (d) e (f) aos tratamentos com fluxos pulsados 10/10.	95
Figura 47 – Espessuras de camada e taxas de crescimento das camadas em função do tempo de tratamento, com fluxo de nitrogênio contínuo e pulsado 10/10.	96
Figura 48 – Micrografias das amostras 2P0218, 2P0317, 2P0515 e 2P1010, alinhadas de modo a se permitir a comparação visual das camadas nitretadas.	98
Figura 49 – Espessura de camada e taxa de crescimento parabólico das camadas em função do “ <i>duty cycle</i> ”, resultados referentes às nitretações com duração total de duras horas.	99
Figura 50 – Concentrações de (a) nitrogênio (%a) à esquerda e (b) carbono (%a) à direita, ao longo da camada nitretada de uma amostra de experimento preliminar.	101
Figura 51 – Proporção CS/CT (%) em relação (a) aos tempos de tratamento e (b) à fração do período de pulso de gás em que houve fluxo de nitrogênio (“ <i>duty cycle</i> ”).	102
Figura 52 – Micrografia da amostra 2P0515, mostrando regiões com diferente resistência ao ataque químico e identificação de alguns sulfetos.	103

Figura 53 – Imagem de MEV da amostra 4C, na qual notam-se variações na espessura da camada ao longo de diferentes grãos.....	105
Figura 54 – Imagem de MEV da amostra 4P1010, na qual notam-se variações na espessura da camada ao longo de diferentes grãos.	105
Figura 55 – Micrografias de diferentes amostras, evidenciando regiões cuja composição química foi avaliada.	106
Figura 56 – Difração de Raios-X das amostras nitretadas com fluxo contínuo e pulsado 10/10.	107
Figura 57 – Difração de Raios-X das amostras nitretadas por duas horas, com diferentes condições de pulsos de nitrogênio.	108
Figura 58 – Expansão do reticulado cristalino em relação aos planos (1 1 1) e (2 0 0), para tratamentos contínuos e pulsados 10/10.	110
Figura 59 – Difração de raios-X das condições de nitretação contínua e com fluxo pulsado 10/10, além do material no estado de fornecimento.	111
Figura 60 – (a) Expansão do reticulado para os planos (2 0 0) e (1 1 1), em relação ao <i>duty cycle</i> das nitretações com duração total de duas horas.	113
Figura 61 – Difractogramas das amostras tratadas por duas horas e material no estado de fornecimento, para a faixa de 2θ de 38 a 53°.	114
Figura 62 – Gráfico $\sin^2\psi$ em relação a 2θ , gerado pelo difratômetro. A linha azul tracejada liga os pontos (em vermelho) obtidos pelas leituras de difração.	115
Figura 63 – Dureza por profundidade de penetração dos tratamentos de mesmos tempos totais de duração; contínuos e pulsados 10/10.	116
Figura 64 – Dureza por profundidade de penetração dos tratamentos de duas horas, contínuo e pulsados 10/10, 5/15, 3/17 e 2/18.	117
Figura 65 – Dureza por profundidade de penetração das amostras 1C e 1P1010.	119
Figura 66 – Dureza por profundidade de penetração das amostras 2C e 2P1010.	120
Figura 67 – Dureza por profundidade de penetração das amostras 4C e 4P1010.	121
Figura 68 – (a) Dureza por profundidade de penetração para tratamentos contínuos e pulsados 10/10, em função do tempo de tratamento. (b) Dureza em função da fração do tempo de fluxo de nitrogênio no período de pulso de gás (<i>duty cycle</i>).	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos resultados obtidos por diferentes autores em nitretações por plasma realizadas a diferentes temperaturas de tratamento.....	63
Tabela 2 – Tabela adaptada das espessuras de camadas obtidas para a nitretação por plasma do aço AISI 316L, por diferentes tempos de tratamento [64].....	66
Tabela 3 – Nomenclatura, condição de fluxo gasoso e composição da mistura gasosa dos tratamentos de cementação por plasma a baixa temperatura, de ferro puro sinterizado [13].....	69
Tabela 4 – Valores médios das espessuras de camada obtidas [13].	70
Tabela 5 – Composições químicas do aço 316L, conforme ASTM A276 e do aço inoxidável utilizado neste trabalho.	76
Tabela 6 – Parâmetros utilizados nos tratamentos de nitretação por plasma.....	82
Tabela 7 – Legenda das amostras deste trabalho	84
Tabela 8 – Espessuras de camadas obtidas após nitretações	97
Tabela 9 – Espessuras de camada de amostras nitretadas por duas horas a diferentes condições de pulso de gás.....	100
Tabela 10 – Distâncias interplanares, parâmetros de rede e percentual de expansão do reticulado.....	109
Tabela 11– Dureza do material no estado de fornecimento e dureza superficial das amostras nitretadas	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de Força Atômica)

AISI – *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano do Ferro e do Aço)

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Associação Americana de Testes e Materiais)

CFM – Controlador de Fluxo de Massa

DRX – Difração de raios-X

EBSA – *Backscattered Electron Diffraction* (Difração de Elétrons Retroespalhados)

EDS – *Energy Dispersion Spectroscopy* (Espectroscopia de Dispersão de Energia)

EF – Estado de Fornecimento

CFC – Cúbica de Face Centrada

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

D.C. – *Direct Current* (Corrente Contínua)

ERD – *Elastic-Recoil Detection* (Análise por detecção de íons por recuo elástico)

FWHM – *Full Width Half Maximum* (Largura do pico à meia altura)

eV – Elétron-volt

ISSF – *International Stainless Steel Forum* (Fórum Internacional dos Aços Inoxidáveis)

ICDD – *International Centre for Diffraction Data* (Centro Internacional de Dados de Difração)

PDF-2 – *Powder Diffraction File*, versão 2 (Arquivo de banco de dados de cartas de difração)

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MFM – *Magnetic Force Microscopy* (Microscopia de Força Magnética)

MO – Microscópio Óptico

SHTPN – *Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding* (Tratamento Térmico de Solubilização pós Nitretação por plasma)

XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X)

WDS – *Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry* (Espectrometria por Comprimento de Onda Dispersivo de Raios-X)

%a – porcentagem atômica

%p – porcentagem em peso

LISTA DE SÍMBOLOS

a – Parâmetro de rede

d – Distância Interplanar

\varnothing – Diâmetro

γ – Austenita

λ – Comprimento de onda

γ_C – Austenita expandida pelo carbono

γ_N – Austenita expandida pelo nitrogênio

γ_{NC} – Austenita expandida pelo nitrogênio e pelo carbono

1. INTRODUÇÃO

Dentre as diferentes ligas metálicas existentes, destacam-se os aços inoxidáveis, devido à passivação superficial que protege esses materiais da corrosão [1]. Os aços inoxidáveis podem ser classificados em quatro grandes grupos, de acordo com a microestrutura que os compõe: austeníticos, ferríticos, martensíticos e duplex, que são compostos pelas fases ferrita e austenita [2]. À parte desta classificação existem ainda os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação [3,4].

Os aços inoxidáveis austeníticos são a classe de maior volume de produção mundial segundo dados da ISSF¹, considerando-se o período de 2006 a 2016. Do volume anual de aços inoxidáveis produzidos mundialmente, os austeníticos correspondem a mais de 50% do total, em todos os anos citados [5]. São materiais utilizados em uma ampla gama de aplicações, muito atraentes por possuírem excelente resistência à corrosão em diversos meios, maior ductilidade em comparação às classes ferrítica e martensítica, além de boa soldabilidade [6,7].

Na classe dos aços austeníticos destacam-se os aços AISI 304 e AISI 316, por serem os mais utilizados, bem como as versões dessas ligas com baixos teores de carbono: AISI 304L e AISI 316L [7]. Tratando-se de aplicações industriais, existe grande demanda do AISI 316L para o ramo alimentício, aeroespacial, petroquímico, nuclear e biomédico, entre outros [8].

Devido à baixa dureza superficial os aços inoxidáveis não devem ser submetidos a aplicações de cargas de contato elevadas ou que provoquem desgaste, sem passarem previamente por adequado tratamento superficial [9]. Através de diferentes tratamentos, procura-se obter superfícies de elevada dureza, elevada resistência ao desgaste, igual ou maior resistência à corrosão e maior resistência à fadiga [8].

Dentre as técnicas de tratamento de superfícies utilizadas, encontram-se os tratamentos termoquímicos, que promovem alterações de microestrutura do material por meio da difusão de átomos para seu interior. São denominados de acordo com o elemento empregado: cementação, nitretação, carbonitretação, nitrocementação e boretação [8].

A nitretação por plasma é uma técnica bastante utilizada para o tratamento de aços inoxidáveis, pois possui algumas vantagens com relação aos demais processos. Seu grande

¹ISSF – International Stainless Steel Forum.

diferencial é a formação de espécies ativas na atmosfera de tratamento, que aceleram o processo difusivo. Além disso, existe ainda a capacidade de remoção da camada de óxido de cromo superficial, o que permite a difusão do nitrogênio. Tais características tornam esse processo mais rápido do que os convencionais de nitretação por meios líquido ou gasoso [10].

Outra vantagem da nitretação por plasma, por exemplo, é a possibilidade de ser realizada a temperaturas mais baixas do que as empregadas na nitretação gasosa (geralmente até 560°C) [11]. A adoção de temperaturas adequadas é fundamental para o tratamento de aços inoxidáveis, pois tipicamente abaixo de 420°C para aços inoxidáveis austeníticos, evita-se a precipitação de nitretos de cromo do tipo CrN / CrN₂, que diminuem a resistência à corrosão do material devido à sensitização [10]. Além disso, temperaturas mais baixas também favorecem o controle geométrico e dimensional dos componentes nitretados [8].

Adicionalmente, foi observado que na nitretação de aços inoxidáveis austeníticos a baixas temperaturas forma-se uma fase metaestável, que exibe elevada dureza e elevada resistência à corrosão, denominada austenita expandida. O processo também permite um ótimo controle das propriedades da camada nitretada, através da variação dos parâmetros de tratamento, tais como temperatura, pressão, composição da mistura gasosa, entre outros [12].

Diante da grande importância do tema, diversos estudos e pesquisas têm sido realizados em todo o mundo buscando-se maior compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de nitretação por plasma de aços inoxidáveis, bem como o desenvolvimento de inovações e melhorias. Isso fica evidente quando se verifica que para o período de 2012 a 2016, puderam ser encontradas mais de duas mil ocorrências para a busca dos termos “*stainless steel*” combinado a “*plasma nitriding*” no Google Acadêmico®, excluindo-se as patentes. Apenas para o primeiro semestre de 2017, foram encontradas mais de duzentas e setenta ocorrências, mantendo-se os mesmos critérios de busca.

Tendo em vista tal relevância, este trabalho propõe-se a iniciar uma nova linha de pesquisa na nitretação por plasma, utilizando fluxo intermitente (pulsado)² de gás nitrogênio como um parâmetro de controle para a formação da camada nitretada.

Em uma pesquisa publicada em 2015 [13], o fluxo pulsado do gás metano (CH₄) foi utilizado na cementação por plasma a baixa temperatura (500°C), para o tratamento de amostras

² Neste trabalho, fluxo pulsado refere-se ao fluxo de nitrogênio intermitente no reator, com períodos de oferta do gás seguidos por períodos de corte da oferta, mantendo-se o plasma no reator.

de ferro puro sinterizado. Considerando-se o mesmo tempo total de tratamento, aqueles que utilizaram fluxo pulsado de gás resultaram em maiores espessuras de camada em relação aos tratamentos com fluxo contínuo de metano. Além disso, os resultados de medição de dureza de perfil mostraram maior dureza para os tratamentos pulsados com relação ao tratamento de composição gasosa equivalente para fluxo contínuo [13].

A partir de tais resultados nota-se que existem fenômenos interessantes atrelados ao fluxo intermitente dos gases, que podem ser explorados. Deste modo, a aplicação de tratamentos com fluxo pulsado de gás nitrogênio para o tratamento do aço AISI 316L, é um tema com grande potencial de desenvolvimento.

Em um estudo publicado em 2014 [14], observou-se o surgimento de trincas após a nitretação por plasma de amostras do aço AISI 316L sinterizado, em tratamentos realizados a diferentes temperaturas e tempos de tratamento, em atmosfera contendo $60\%N_2 + 20\%H_2 + 20\%Ar$. A ocorrência das trincas foi atribuída a um possível excesso de tensão na camada nitretada, decorrente dos teores de nitrogênio adicionados à austenita, que resultam na formação da austenita expandida [14].

Em outro estudo foi observado o surgimento de pequenas trincas na superfície do aço AISI 316L, após apenas uma hora de tratamento em plasma R.F. a $400^\circ C$, utilizando-se mistura gasosa de $60\% N_2 + 40\% H_2$ [15]. Após trinta e três horas, o excesso de tensão compressiva na camada devido à difusão de nitrogênio provocou até início de delaminação superficial, além de serem evidentes também bandas de deslizamento e trincas, conforme mostra a Figura 1 [15].

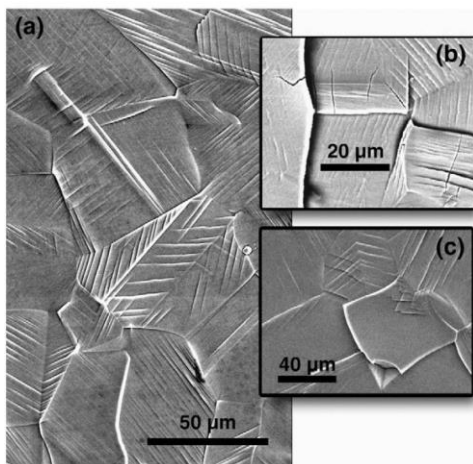


Figura 1 – Imagens obtidas via MEV, da superfície de uma amostra do aço AISI 316L, após 33h de nitretação por plasma R.F. a 400°C, em que é possível se observar a ocorrência de: (a) bandas de deslizamento; (b) trincas; (c) delaminação [15].

Outro estudo recente (2017) [16] utilizando meio gasoso de tratamento, propõe a realização de um processo posterior à nitretação, que consiste na “des-nitretação” da camada, através da utilização de tratamento em atmosfera gasosa contendo apenas hidrogênio. O objetivo desse segundo tratamento seria a diminuição da concentração de nitrogênio na camada, bem como das tensões residuais produzidas [16].

Além da fragilidade causada por tensões residuais excessivas, que pode levar à falha da superfície quando solicitada mecanicamente, é possível ocorrer prejuízo na resistência à corrosão, uma vez que as trincas podem permitir o contato entre o meio e a austenita não tratada, abaixo da camada. A resistência à corrosão pode ser ainda menor se houver precipitação de nitretos de cromo [17]. Cabe ressaltar que essa ideia é válida para casos em que a camada de austenita expandida apresenta maior resistência à corrosão do que a austenita sem tratamento.

Para situações em que há excesso de tensão na camada, a utilização de pulsos de gás nitrogênio possibilitaria maior controle sobre a formação da mesma. Diminuindo-se a oferta de nitrogênio atômico no reator, vislumbrando-se camadas nitretadas com menores teores de nitrogênio, poderiam ser obtidas menores tensões residuais e evitar-se-ia o surgimento de trincas e até mesmo delaminação.

Outro efeito indesejado para algumas aplicações é o comportamento ferromagnético que a camada de austenita expandida pode apresentar, de acordo com a quantidade de nitrogênio contido na camada [18]. Considerando-se por exemplo a fabricação de implantes cirúrgicos, uma das aplicações do aço AISI 316L [19], requer-se que o material utilizado tenha superfície com elevada resistência ao desgaste, elevada resistência à corrosão [19] e ausência de ferromagnetismo [20,21]. Alguns autores apontam que o fenômeno ocorre em camadas com teores de nitrogênio atômico maiores do que 14%. [18].

O controle do teor de nitrogênio na austenita expandida pode ser útil para se evitar a formação de camadas frágeis, camadas suscetíveis à corrosão devido à formação de trincas e também o surgimento de comportamento ferromagnético. Diante disso, este trabalho propõe-se ao estudo dos efeitos do fluxo pulsado de nitrogênio durante a nitretação por plasma do aço inoxidável AISI 316L, de modo a serem avaliados os efeitos exercidos pelos pulsos sobre a formação da camada nitretada.

1.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo o estudo dos efeitos do fluxo intermitente (pulsado) de gás nitrogênio sobre a formação da camada nitretada, durante tratamentos de nitretação por plasma à baixa temperatura ($T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$) do aço inoxidável austenítico AISI 316L. O fluxo pulsado de gás nitrogênio consiste em alternância de períodos de fluxo (oferta) de gás no reator, com períodos de corte do fluxo.

Para se isolar o efeito da duração dos pulsos de gás nitrogênio sobre as características das camadas, serão realizados tratamentos com fluxo contínuo e tratamentos com fluxo pulsado de nitrogênio, mantendo-se todos os demais parâmetros de influência constantes.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho referem-se a análises das características da camada nitretada. Diante disso, o presente trabalho pretende:

- avaliar as taxas de crescimento da camada nitretada quando submetida a tratamentos com fluxo pulsado de nitrogênio e comparar os resultados com tratamentos em fluxo contínuo;
- verificar a influência do fornecimento de fluxo contínuo e pulsado de gás nitrogênio em relação à formação de fases na camada nitretada;
- avaliar os efeitos dos pulsos de gás nitrogênio sobre a dureza das superfícies tratadas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. OS AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são aços de alta liga, sendo essas baseadas nos sistemas Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, nas quais o conteúdo mínimo de cromo em solução sólida é de 11%p. Caracterizam-se por sua maior resistência à corrosão em relação às demais ligas ferrosas, que possuem menores teores de cromo na composição [3].

Nos aços inoxidáveis forma-se uma camada superficial de óxido de cromo (Cr_2O_3), devido à maior afinidade do cromo com o oxigênio, em comparação ao ferro. Essa camada é passiva e confere elevada resistência à corrosão ao material base. Além disso, mesmo quando é removida por processos mecânicos, reestabelece-se muito rapidamente [3].

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a sua microestrutura predominante. Segundo a classificação da AISI, os aços inoxidáveis austeníticos recebem a seguinte nomenclatura: 2XX e 3XX. São baseados no sistema Fe-Cr-Ni e possuem boa resistência à corrosão por pites e frestas [7]. A letra “L” após a numeração faz referência à palavra “low” (do inglês, baixo) e designa ligas que contêm no máximo 0,03%p de carbono [3]. Quanto à composição desses aços, destacam-se os elementos Cr, Ni e Mo.

O cromo é o elemento com papel principal na resistência à corrosão [3]. É um elemento substitucional nas estruturas cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC) [3] e favorece a estabilização da ferrita [11]. O níquel por sua vez, também substitucional, é um forte agente estabilizador da austenita, o que contribui para tornar esta fase estável a temperaturas iguais ou menores do que a ambiente [3].

O diagrama de Shaeffler, ilustrado na Figura 2, apresenta a influência do cromo equivalente e do níquel equivalente sobre a microestrutura, com relação à formação de ferrita, austenita e martensita [22]. A Equação 2.1 refere-se ao cromo equivalente, e a Equação 2.2 ao níquel equivalente. Percebe-se, da Figura 2, a influência do níquel na estabilização da austenita e do cromo na estabilização da ferrita.

$$\text{Cromo equivalente} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \% Nb \quad \text{Equação 2.1}$$

$$\text{Níquel equivalente} = \%Ni + 30 \times \%C + 30 \times \%N + 0,5 \times \%Mn \quad \text{Equação 2.2}$$

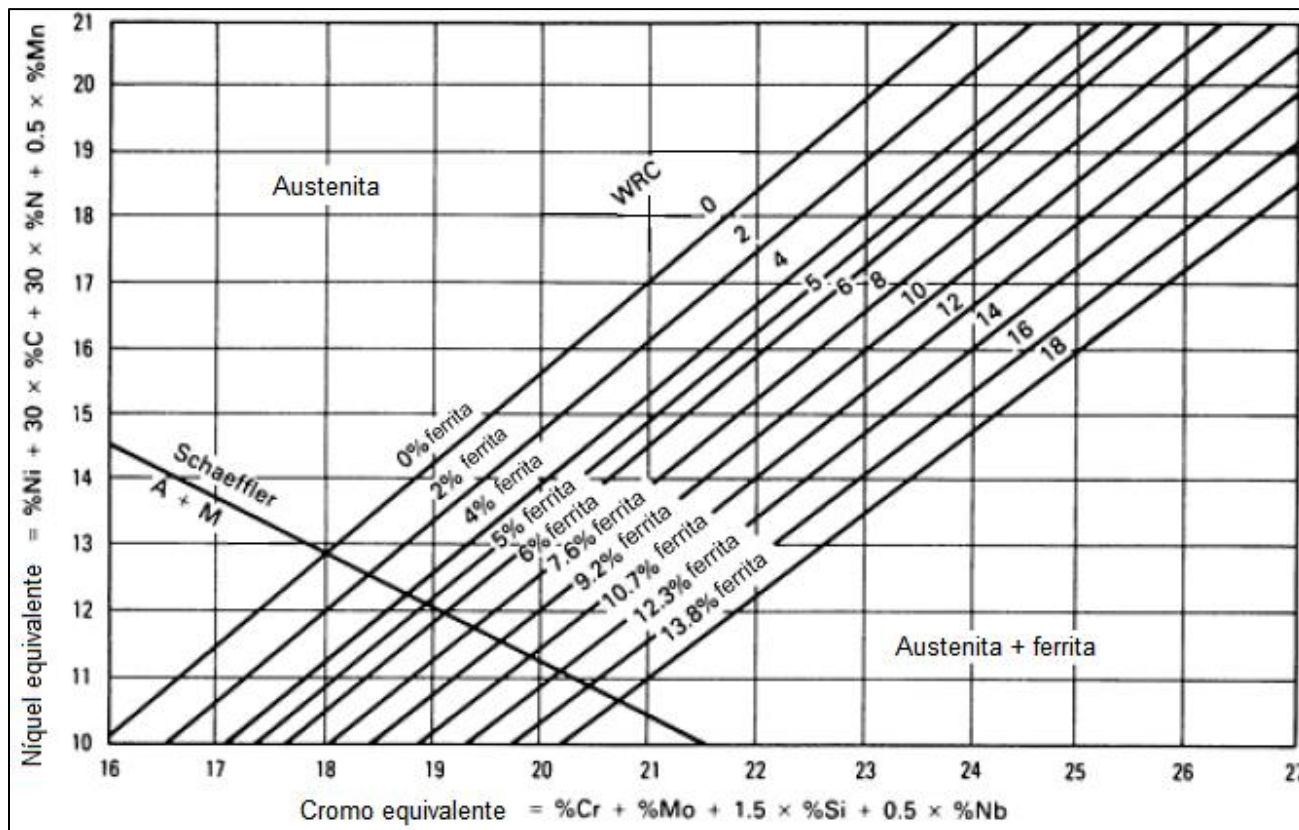


Figura 2 – Diagrama de Schaeffler adaptado de [22]. Relação entre o níquel equivalente e o cromo equivalente na formação de austenita, ferrita e martensita. A – austenita, M – martensita, WCR – Welding Research Council (referência ao número atribuído por este órgão à quantidade de ferrita presente na liga) [22].

O molibdênio é outro importante elemento de liga, pois promove aumento da resistência a corrosão por pites [4]. Também favorece a estabilização da ferrita [11] e aumenta a resistência à tração a altas temperaturas. Por exemplo, a 760°C o aumento pode ser de até 40%, ao se adicionar 2%p de Mo a uma liga 18Cr-Ni [3]. Isso ocorre porque o molibdênio promove endurecimento por solução sólida a altas temperaturas [11].

O carbono por sua vez, como elemento em solução sólida intersticial na estrutura cristalina, promove o aumento da resistência mecânica. Quando na presença de determinados elementos, tais como cromo e molibdênio, o carbono pode combinar-se com estes e formar carbonetos [11]. Além disso, tem forte tendência a segregar-se em regiões de defeitos cristalinos, como discordâncias e contornos de grão [11], o que pode ser melhor controlado em ligas que possuam baixos teores de carbono, como é o caso do aço AISI 316L [3].

Os elementos anteriormente mencionados são os principais constituintes do aço AISI 316L. Embora esse material seja bastante utilizado industrialmente devido à elevada resistência à corrosão, para a maioria das aplicações é necessário tratamento superficial prévio para promover aumento de dureza, aumento da resistência ao desgaste e maior resistência à fadiga [4,8,10]. Também é possível obter-se melhor resistência à corrosão em alguns casos, fazendo-se a nitretação ou cementação do material, especialmente quando não há formação de nitretos ou carbonetos de cromo [4,17,23].

Dentre os tratamentos superficiais mais utilizados para o AISI 316L, encontra-se a nitretação por plasma a baixa temperatura, que é um tratamento termoquímico. Tomando-se como exemplo uma barra recozida de AISI 316L, a dureza média do material nessa condição é de 1,52 GPa [24]. Para o material nitretado por plasma a partir da mesma condição, já foi reportada a obtenção de dureza superficial de 15 GPa, sem a formação de nitretos, valor quase dez vezes maior do que o material sem tratamento [25]. Isso mostra como a nitretação por plasma pode ser vantajosa para o tratamento de superfícies.

2.2. FUNDAMENTOS DOS PLASMAS PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Do ponto de vista do beneficiamento de materiais, o potencial reacional dos plasmas, compostos por espécies carregadas, espécies excitadas, e pela formação de espécies quimicamente ativas, apresentam algumas vantagens importantes sobre os meios convencionais de tratamentos [26].

Pode-se gerar plasma através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, em ambiente contendo um gás ou mistura de gases à baixa pressão. Uma vez estabelecida a diferença de potencial (tipicamente entre 300 a 1.000 V), elétrons presentes na câmara, oriundos da radiação cósmica, serão acelerados para longe do cátodo e em seu movimento sofrerão diversas colisões com o gás [27].

Se as referidas colisões forem energéticas o suficiente para promover a ionização do gás, um fenômeno de abertura da descarga tem início. Por sua vez, se inicialmente a taxa de ionização superar a taxa de perda de elétrons, a descarga poderá ser mantida e com o passar do tempo a tendência é atingir-se o regime permanente. Para se estabelecer a diferença de

potencial, diversas fontes podem ser utilizadas, sendo as fontes D.C. pulsadas as mais comuns em aplicações industriais para a realização de tratamentos termoquímicos [27].

Embora possam existir plasmas com características bastante distintas, em relação a tratamentos superficiais são utilizados plasmas com grau de ionização da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} , denominados plasmas frios ou pouco ionizados [27]. À rigor, a condição mais utilizada para a realização de tratamentos termoquímicos é classificada como descarga luminescente (“*glow discharge*”). Essa denominação refere-se a plasmas a baixas temperaturas e com baixas densidades de espécies carregadas, condições nas quais os elétrons e as espécies mais pesadas não se encontram em equilíbrio térmico [28]. A luminescência deve-se à emissão de fótons pelos átomos e moléculas e é um indicativo da formação de espécies excitadas no meio [28]. Para fins de simplificação, no presente trabalho essas descargas serão designadas como plasma.

As espécies presentes no plasma interagem entre si e também com os campos elétricos e magnéticos existentes, exibindo um comportamento coletivo [27]. O plasma pode ser considerado macroscopicamente como eletricamente neutro, embora exista uma distribuição de potencial ao longo das descargas usadas para tratamentos de materiais [26]. No plasma criam-se condições de alta reatividade em comparação aos processos de tratamento realizados por meios líquidos ou gasosos [26].

Além de gerar espécies ionizadas, os diversos processos colisionais que ocorrem nas descargas elétricas dão origem a espécies neutras de elevada reatividade, como os átomos produzidos por dissociação de uma espécie molecular.

Tão ou mais importante que as espécies carregadas existentes nos plasmas, as espécies dissociadas são de grande interesse para os tratamentos de materiais. Como a nitretação a plasma visa ao enriquecimento da superfície do material por meio da difusão de nitrogênio, a formação de nitrogênio atômico no meio é bastante importante. A adição de hidrogênio e argônio à mistura gasosa auxilia na dissociação do nitrogênio molecular para possibilitar a formação de nitrogênio atômico [29,30,31].

Um dos fenômenos propiciados pelo plasma é o bombardeamento iônico da superfície, que degrada compostos depositados sobre a mesma. Assim, tem-se a eliminação de impurezas superficiais que podem dificultar a difusão do nitrogênio [12].

A colisão de um íon ou uma espécie neutra contra a superfície, preferencialmente íons, uma vez que esses podem ser acelerados pelo campo elétrico da bainha catódica, pode causar diferentes fenômenos [27]. A partir de tais colisões pode ocorrer: a implantação desse íon no material alvo; a reflexão do íon após colisão com a superfície, acompanhada ou não da emissão de elétrons secundários ou ainda a ejeção de um átomo do material alvo, processo este denominado “*sputtering*” ou pulverização catódica. Como consequência de tais colisões, tem-se o aquecimento da superfície. Os fenômenos mencionados estão ilustrados na Figura 3 [27].

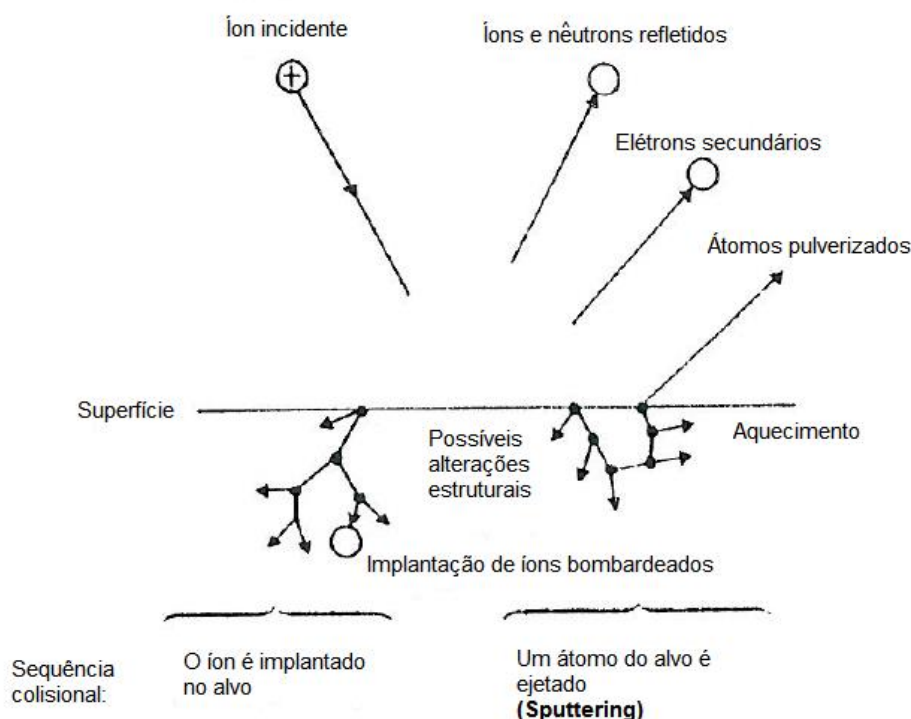


Figura 3 – Imagem adaptada de [27], ilustrando a interação de íons com a superfície do cátodo.

Para a nitretação por plasma de aços inoxidáveis o “*sputtering*” é muito importante, uma vez que pode remover a camada passiva superficial de óxido de cromo, facilitando assim a posterior difusão do nitrogênio [32]. Para que isso ocorra, os íons ou espécies neutras devem colidir com a superfície do material com energia suficiente para que ocorra transferência de momento e o átomo seja “ejetado” [27].

O argônio é bastante utilizado para promover o “*sputtering*”, devido ao seu peso atômico relativamente elevado, o que favorece a ocorrência de colisões com alta transferência de energia e consequentemente a ejeção de átomos [12,27]. Além disso, também favorece a manutenção

da temperatura de tratamento, o que é muito importante para os casos em que os reatores não possuem fonte de aquecimento específica.

Por sua vez, a dissociação do hidrogênio propicia a formação de uma atmosfera redutora, o que favorece a remoção da camada superficial de óxidos [30], hidróxidos e contaminantes presentes nas superfícies de componentes a serem tratados e dificulta a sua regeneração. Também potencializa a volatilização das impurezas e do vapor d'água adsorvido nas paredes do reator [12].

A formação de espécies dissociadas de alta reatividade, o “*sputtering*” e a ativação da superfície a ser tratada, são algumas das vantagens da utilização do plasma para a realização de nitreções de aços inoxidáveis a baixas temperaturas.

Para efeitos de comparação, um estudo utilizando a nitreção gasosa do aço AISI 316L a 450°C, durante dezoito horas, resultou em uma camada nitretada de 20µm de espessura [33]. Adotando-se a mesma temperatura para o tratamento do AISI 316L, porém utilizando-se a nitreção por plasma, alguns autores obtiveram camada nitretada de $16 \pm 1\mu\text{m}$ de espessura, após apenas duas horas de tratamento. Portanto, fica evidente que a nitreção por plasma, em relação à gasosa, permite a realização do tratamento superficial em menor período de tempo, o que se constitui em uma vantagem muito interessante.

2.3. A AUSTENITA EXPANDIDA

A nitreção por plasma a baixas temperaturas de aços inoxidáveis austeníticos visa à formação de uma camada de austenita expandida, fase metaestável resultante da difusão de átomos de nitrogênio para o reticulado cristalino da austenita como átomos intersticiais, o que causa expansão da rede e dá nome à fase. Os teores de nitrogênio podem chegar a até aproximadamente 35%a [34] e promover distorções do reticulado cristalino da ordem de 10% [35]. Referências a essa fase também podem ser encontradas como austenita supersaturada, “ γ_N ” ou fase-S [18].

A adição do nitrogênio gera tensões de compressão na camada, o que ocasiona aumento de falhas de empilhamento e o surgimento de maclas de deformação [36], promovendo assim o aumento da dureza superficial, melhorias nas propriedades tribológicas e na resistência à fadiga.

Em alguns casos, a adição de nitrogênio promove até melhoria na resistência à corrosão do material [17].

Com relação à estrutura cristalina, há divergências entre os pesquisadores. Existem publicações afirmando que a austenita expandida é tetragonal [37], outras que é cúbica de face centrada [38] e algumas indicando que é triclínica [18,37,39]. Contudo, a maioria dos estudos afirma que a estrutura é CFC [4]. Tais divergências provavelmente são resultado de diferenças nas concentrações de nitrogênio obtidas pelos diferentes estudos, o que conseqüentemente promove diferentes níveis de distorções no reticulado cristalino.

Uma vez que os tratamentos de superfície de aços inoxidáveis precisam manter ou melhorar a resistência à corrosão do material, a escolha da temperatura de tratamento é muito importante. Isso porque a temperaturas maiores que 420°C torna-se possível a difusão do cromo e a formação de nitretos do tipo Cr_mN_n . Esse fenômeno é chamado de sensitização e prejudica a resistência à corrosão, pois a quantidade de cromo em solução sólida é diminuída nas regiões próximas aos precipitados, o que reduz a formação do óxido superficial protetivo, característico dos aços inoxidáveis [10,38].

Para que ocorra apenas a formação da austenita expandida sem prejuízos à resistência à corrosão, a temperatura deve possibilitar a difusão do nitrogênio, mas evitar a difusão do cromo [10], o que ocorre para a faixa de 350 a 400°C [40] ou 420°C [10], dependendo dos demais parâmetros adotados. Diz-se então, que tratam-se de nitreções a baixas temperaturas.

2.3.1. O processo de difusão do nitrogênio na formação da austenita expandida

A formação da austenita expandida se dá através da difusão, processo que ocorre a partir de gradientes de concentração, visando-se o equilíbrio [41]. Desse modo, quando há oferta de soluto no reator por meio da injeção de nitrogênio, os átomos de nitrogênio atômico que se encontram no plasma, ao chegarem à superfície do material a ser tratado, irão difundir-se (mover-se) para o interior do material como átomos intersticiais.

Diversos fatores podem influenciar o processo de difusão na nitreção por plasma de aços inoxidáveis. Um deles é a presença do oxigênio na atmosfera gasosa, que mesmo em baixas pressões parciais é prejudicial à nitreção, pois promove a regeneração da camada

superficial de óxido [9,36], a qual se constitui em uma barreira à difusão do nitrogênio atômico para o interior do material [32].

Utilizando-se a técnica de ERD³, um estudo monitorou as pressões parciais de oxigênio e nitrogênio a partir da superfície do aço AISI 316 submetido à nitretação por implantação iônica a 2keV e temperatura de 320°C [32]. Diferentes pressões parciais de oxigênio (3×10^{-5} , 3×10^{-6} e 3×10^{-7} mbar) foram empregadas na atmosfera de tratamento, de modo a ser avaliado o efeito da concentração de oxigênio sobre a difusão do nitrogênio [32]. Os resultados são apresentados na Figura 4 e discutidos a seguir.

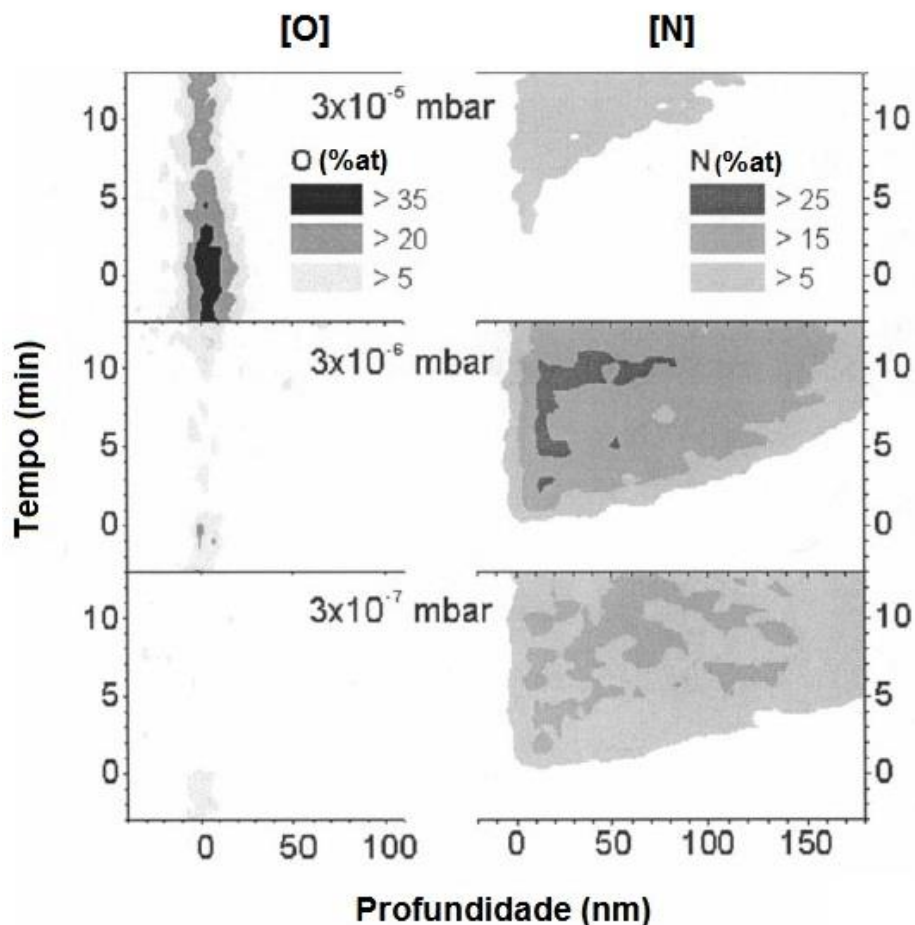


Figura 4 – Adaptado de [32]. Perfis de concentração de oxigênio (à esquerda) e nitrogênio (à direita), para três diferentes pressões parciais de oxigênio, tratamento de implantação iônica do AISI 316, a 320 °C [32].

³ ERD – Elastic-Recoil Detection (Detecção por Recuperação Elástica)

Na Figura 4, tem-se à esquerda as pressões parciais de oxigênio e à direita as pressões parciais de nitrogênio correspondentes, de modo a ser avaliado o efeito da presença de oxigênio na superfície com relação à difusão do nitrogênio. Nota-se que no início de cada um dos experimentos, em tempo zero, a pressão parcial de oxigênio é mais elevada e vai diminuindo com o tempo, em decorrência da pulverização catódica. Contudo, devido à regeneração da camada passiva que ocorre simultaneamente, percebe-se o oxigênio não é totalmente eliminado da superfície, efeito que é mais pronunciado no experimento de maior pressão parcial de oxigênio (3×10^{-5} mbar). Em todos os experimentos nota-se que quanto menores as pressões parciais de oxigênio, maiores são as concentrações de nitrogênio que se difunde, devido à menor barreira de óxido passivo superficial [32].

Historicamente, têm sido desenvolvidos diversos modelos para descrever o processo de difusão do nitrogênio durante as nitretações [9,36,40,42,43,44,45,46,47,48]. A maioria utiliza-se experimentalmente do método de implantação iônica, porém com foco na compreensão do processo de formação da austenita expandida.

Inicialmente, em 1984, foi observado que o cromo era capaz de formar ligações com o nitrogênio durante o processo de difusão [49]. Em 1998, outros pesquisadores [44] também observaram que a formação da austenita expandida não correspondia a um processo clássico de difusão, pois as velocidades de difusão eram mais elevadas do que seria esperado para tal mecanismo. Além disso, os perfis de concentração de nitrogênio ao longo da profundidade da camada não apresentavam comportamento gaussiano [44].

A partir de evidências experimentais, percebeu-se que a difusividade do nitrogênio em ligas que continham cromo era maior do que previa-se por modelos clássicos, que consideravam o coeficiente de difusão do nitrogênio constante ao longo do processo [42].

Realizou-se então um estudo no qual o processo de difusão do nitrogênio nas ligas Ni-Fe e Ni-Cr foi comparado, à temperatura de 400°C. Os resultados mostraram que na liga Ni-Cr a difusão do nitrogênio era maior, fenômeno que foi explicado através da proposição do modelo de “armadilhas de cromo” [42].

Segundo esse modelo, devido a maior afinidade do nitrogênio atômico com o cromo, em relação ao ferro e ao níquel, o nitrogênio seria atraído pelo cromo e formar-se-ia um composto metaestável. Então, cada átomo de nitrogênio faria ligação com um átomo de cromo da superfície, até ocorrer a saturação. Dada essa condição, outros átomos de nitrogênio, ao invés de ligarem-se ao níquel, migrariam para regiões de maior profundidade no material e se ligariam

a outros átomos de cromo. Dessa forma, haveria uma região da camada que propiciaria maior velocidade de difusão do nitrogênio, já que os átomos passariam rapidamente pela região já saturada, em busca de novas ligações [42].

Assim, a formação de ligações Cr-N seria favorecida, pois a temperaturas de cerca de 400°C, possíveis ligações Ni-N tenderiam a ser desfeitas, ao passo que as ligações Cr-N, que possuem maiores energias de ligação, seriam mantidas. Embora o nitrogênio forme ligações com o cromo, a precipitação de nitretos de cromo não ocorre porque a baixas temperaturas o coeficiente de difusão do cromo é baixo e esse mantém-se como átomo substitucional [42].

O gráfico mostrado na Figura 5, de concentração atômica versus profundidade, refere-se à liga Ni-Cr utilizada no experimento [42]. De 100 a 700nm de profundidade as concentrações de nitrogênio e cromo são muito parecidas, o que corresponderia à região de saturação que tem maior coeficiente de difusão. A partir desse ponto, porém, a concentração decresce e apresenta coeficiente de difusão dependente da profundidade [42].

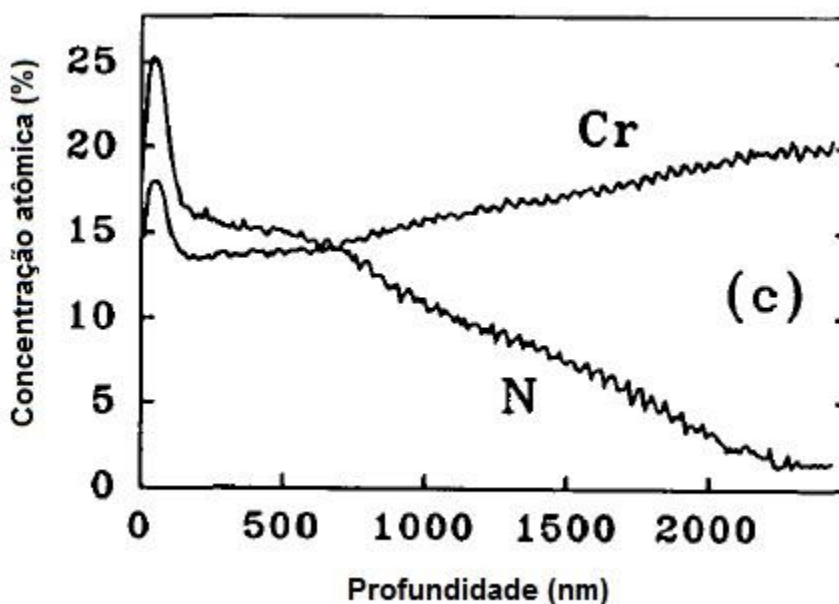


Figura 5 – Concentração atômica (%) de Cr e N versus a profundidade a partir da superfície tratada, da liga Ni-Cr – Adaptado de [42].

Verificou-se então que os perfis de concentração de nitrogênio ao longo da espessura de camada obtidos por diversos experimentos não condiziam com distribuições gaussianas, que

seriam a solução para um modelo clássico de difusão. Foi observado que as curvas tinham um formato plano (“*plateau-type*”) com decaimento formando uma borda afilada (“*sharp leading edge*”) [9].

Algum tempo depois da proposta do modelo de armadilhas de cromo ter sido publicada, alguns pesquisadores [44] realizaram um estudo que utilizou dois diferentes isótopos de nitrogênio, N^{15} e N^{14} , para avaliar o processo de difusão do nitrogênio na camada de austenita expandida. Primeiramente o material AISI 316Ti foi submetido a implantação iônica com o isótopo N^{15} , à temperatura de 400 ± 20 °C. Depois, sob os mesmos parâmetros de tratamento, utilizou-se o isótopo N^{14} no material previamente nitretado com o isótopo N^{15} [44].

Os resultados obtidos com o perfil de concentração de nitrogênio ao longo da camada são mostrados na Figura 6. Além de as curvas referentes à concentração de cada isótopo, tem-se também a curva do somatório das duas espécies. Nota-se que o isótopo N^{14} apresenta concentrações mais elevadas próximo à superfície, enquanto N^{15} tem concentrações mais elevadas a maiores profundidades. Diante de tais resultados, refutou-se a validade do modelo de armadilhas de cromo, pois de acordo com tal modelo, seria esperado que o N^{15} previamente difundido estivesse mais próximo à superfície. O N^{14} por sua vez, encontrar-se-ia a maiores profundidades, pois devido à saturação prévia do N^{15} , se difundiria mais rápido através da camada saturada [44].

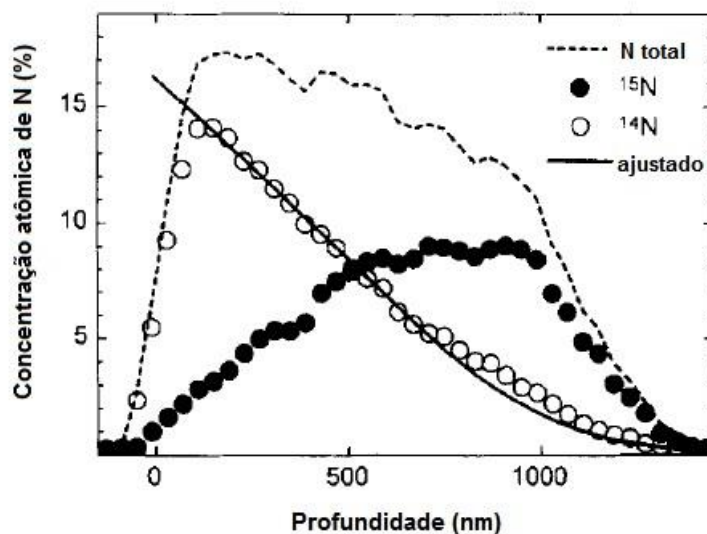


Figura 6 – Adaptado de [44], concentração atômica dos isótopos de nitrogênio com relação à profundidade da camada.

Em um estudo publicado em 2001, tratamentos de implantação iônica do aço AISI 316Ti evidenciaram mudança no coeficiente de difusão do nitrogênio para teores de aproximadamente 5 %a de nitrogênio na camada nitretada [36]. De acordo com o modelo de armadilhas de cromo isso deveria ocorrer apenas quando a concentração de nitrogênio atingisse teores próximos ao do percentual de cromo existente na liga [36].

Em 2002, os mesmos autores mostraram através de outros experimentos, que tanto o carbono como o nitrogênio apresentavam elevada difusividade na austenita, mesmo havendo menor afinidade do cromo com o carbono em relação à afinidade que existe entre nitrogênio e cromo. Essa seria mais uma razão para ponderar-se a validade do modelo de armadilhas de cromo [45].

Em pesquisa publicada em 2003 [40], ao compararem resultados experimentais de várias publicações, os autores notaram que o aumento da difusividade do nitrogênio não poderia ser diretamente relacionado às concentrações de cromo dos materiais [40]. A Figura 7 apresenta a relação entre o coeficiente de difusão do nitrogênio, calculado a partir de dados experimentais, em relação à concentração de nitrogênio na camada (%a). Percebe-se que existe aumento no coeficiente de difusão para a faixa de 5 a 10%a de nitrogênio, para concentrações que não coincidem com o conteúdo de cromo das ligas: AISI 316 (17%a), AISI 316Ti (17%a) e AISI 304 (18%a) [40]. Tais resultados corroboraram o que havia sido constatado em publicações prévias [36].

Nesse estudo [40] o coeficiente de difusão do nitrogênio passou a ser considerado dependente da própria concentração do soluto. Para o AISI 316, os coeficientes de difusão para diferentes temperaturas de tratamento foram calculados a partir da solução da Lei de Fick e retratam a dependência com relação à concentração de nitrogênio, conforme mostra a Figura 8 [40].

Observa-se da Figura 8 que existe aumento dos coeficientes de difusão para determinadas faixas de concentração de nitrogênio, que variam de 16 a 25%a, de acordo com a liga considerada [40]. Foi proposta, então, uma relação analítica entre a expansão do reticulado cristalino e a difusão do nitrogênio, segundo a qual a expansão causaria enfraquecimento entre as ligações metálicas do material, favorecendo a difusão do nitrogênio [40].

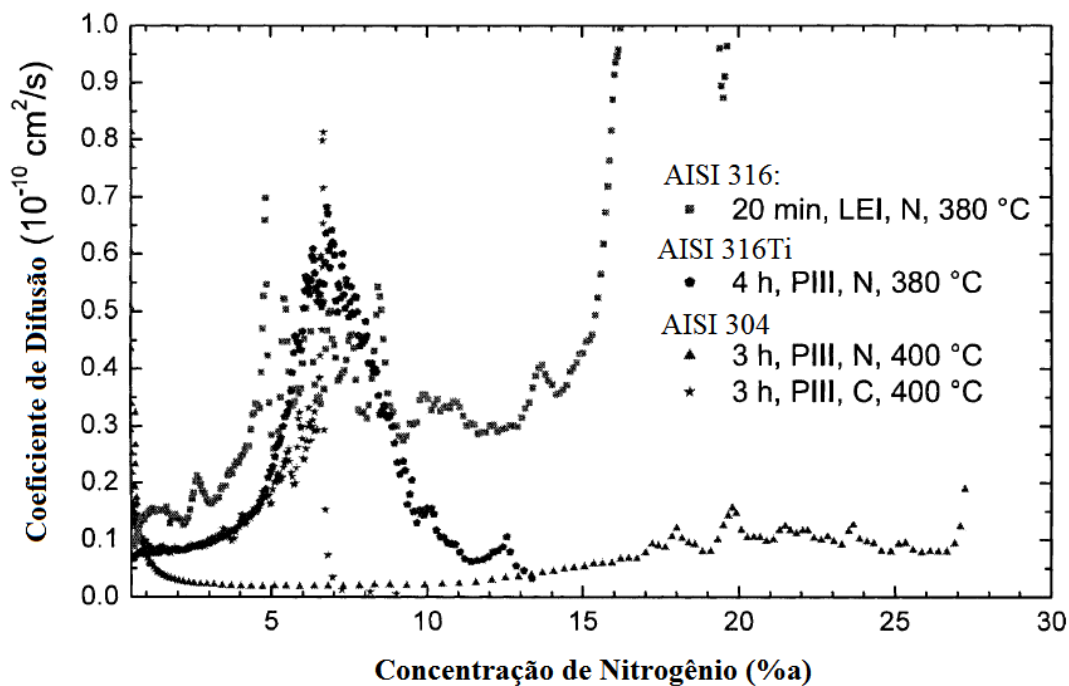


Figura 7 – Imagem adaptada de [40] mostrando variações no coeficiente de difusão no nitrogênio em função da concentração de nitrogênio na camada (%a), para diferentes ligas e processos de nitretação [40].

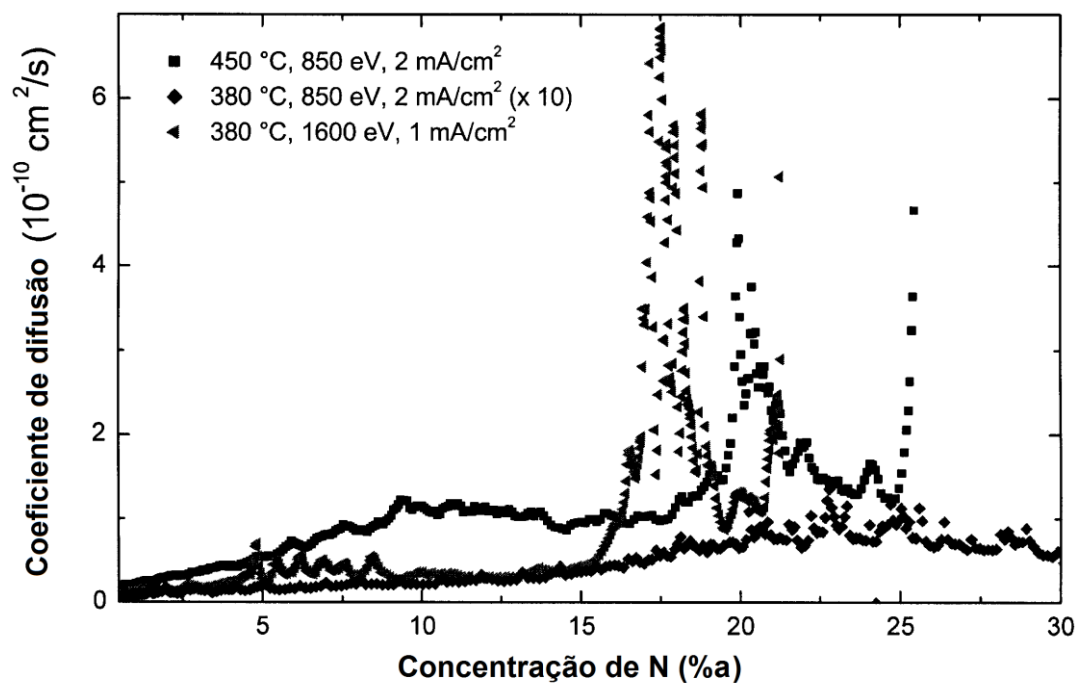


Figura 8 – Adaptado de [40], relação entre o coeficiente de difusão do nitrogênio e a sua concentração (%a,) segundo modelo baseado na Lei de Fick, para o AISI 316.

Propôs-se em 2012 um modelo [46] considerando-se dois fatores principais: o coeficiente de difusão do nitrogênio dependente da concentração de nitrogênio na camada; e a influência do gradiente de tensões do material causado pelo nitrogênio difundido [46]. A validade do modelo é para nitretações a 400°C, sem considerar possíveis efeitos do “sputtering”. Os cálculos matemáticos foram baseados no conceito de potencial químico, que é função da concentração da espécie, da temperatura e das tensões internas (tensor de tensão no material) [46].

Primeiramente a solução para o modelo matemático considerou apenas o efeito do gradiente de tensões promovido no material, considerando-se algumas premissas: ausência de gradiente de temperatura; difusividade independente da concentração; atividade constante do nitrogênio e difusão unidimensional [46].

Fez-se então a correlação entre o modelo e dados experimentais da nitretação por plasma utilizando fonte de radiofrequência a 400°C, sob mistura gasosa de 60% N₂ + 40% H₂, pressão de 7,5 Pa, por tempos de 1, 3 e 8h. O gráfico da concentração de nitrogênio (%a) em relação à profundidade analisada é apresentado na Figura 9 [46].

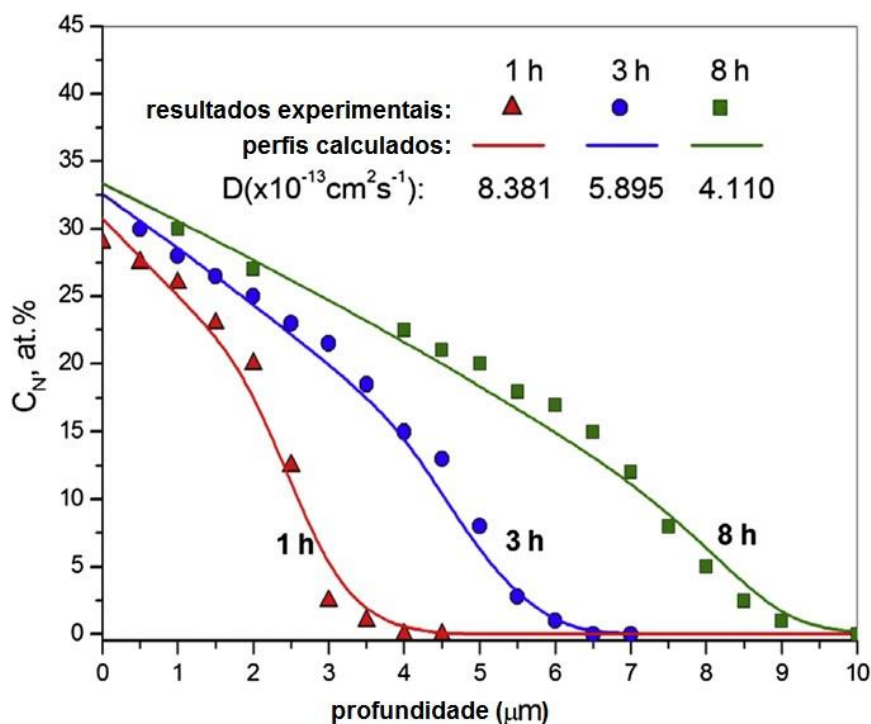


Figura 9 – Adaptado de [46], concentração de nitrogênio (%a) versus profundidade obtidos por modelo matemático, e resultados experimentais da nitretação por plasma R.F. a 400°C, por tempos de 1, 3 e 8h [46].

Nota-se que o modelo matemático proposto apresentou boa correlação com dados experimentais da nitretação por plasma [46]. Ainda segundo esse modelo, embora os coeficientes de difusão sejam constantes, independentemente da concentração de nitrogênio, para cada condição de tratamento, decrescem com o aumento do tempo. Para uma hora de tratamento, tem-se: $D = 8,381 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; para três horas $D = 5,895 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e para oito horas $D = 4,110 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [46].

Cabe ressaltar que os coeficientes de difusão reportados nas Figuras Figura 8 e Figura 9 apresentam ordem de grandeza bastante distintas, o que se deve ao processo utilizado em cada caso. Os resultados apresentados na Figura 8 foram obtidos a partir da nitretação por plasma por implantação iônica ($D = 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), enquanto que os resultados mostrados na Figura 9 retratam o processo de nitretação por plasma R.F. ($D = 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [46].

Ainda, ao ser adicionada ao modelo [46] a variável do coeficiente de difusão dependente da concentração, obteve-se boa correlação com os perfis encontrados previamente (Figura 9), que retratam coeficientes de difusão independentes da concentração de nitrogênio. Os resultados são apresentados na Figura 10 e mostram que existem pequenas diferenças entre ambos.

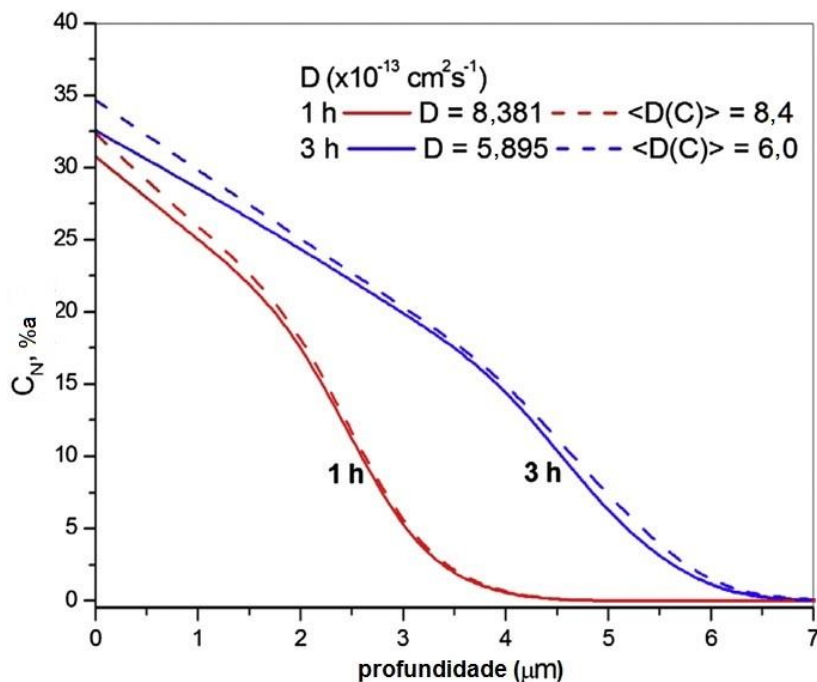


Figura 10 – Adaptado de [46], concentração de nitrogênio por profundidade. Comparação entre modelos considerando coeficiente de difusão independente (linhas contínuas) e dependente (linhas tracejadas) da concentração de nitrogênio.

Um novo modelo foi publicado em 2016 [43], o qual considera o coeficiente de difusão do nitrogênio como dependente da concentração, efeitos das armadilhas de cromo e o efeito da tensão provocada pela difusão do nitrogênio no material.

A Figura 11 mostra os perfis obtidos pelos modelos matemáticos propostos, para três condições: comportamento elástico, elasto-plástico com tensão de escoamento constante e elasto-plástico com tensão de escoamento dependente da concentração de nitrogênio. Tem-se em (a) a concentração de nitrogênio com relação à profundidade da camada. E em (b) tem-se a relação da tensão com relação à profundidade da camada. Para os cálculos, foi considerada temperatura de 445°C e tratamento de 22h [43].

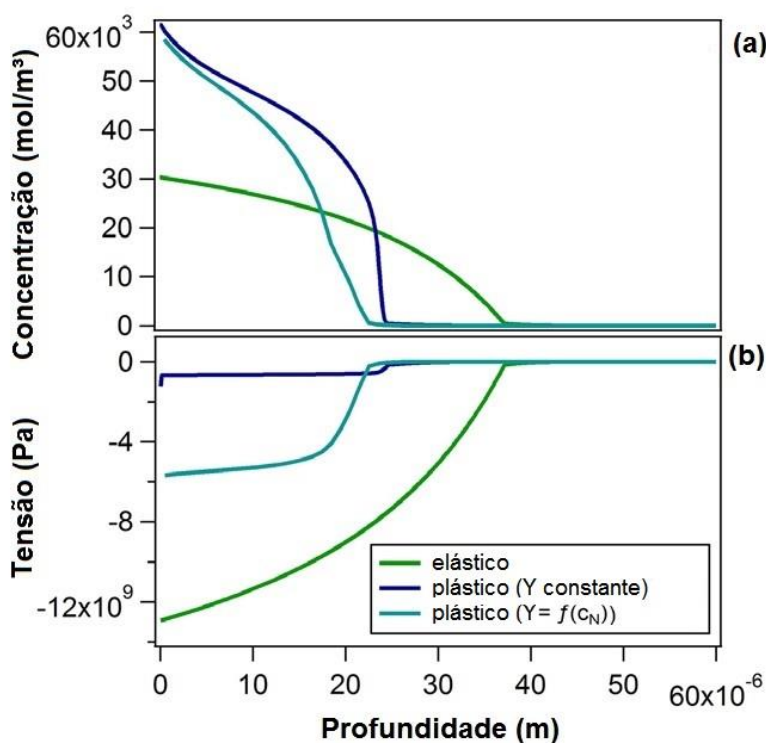


Figura 11 – Adaptado de [43]. (a) Concentração de nitrogênio em relação à profundidade da camada e (b) Tensão em relação à profundidade da camada. Condições: elástica, elasto-plástica com tensão de escoamento constante e elasto-plástica com tensão de escoamento dependente da concentração de nitrogênio.

Observa-se que o modelo elasto-plástico para função dependente da concentração de nitrogênio apresenta comportamento intermediário ao modelo puramente elástico e elasto-plástico independente da concentração de nitrogênio [43]. Embora o resultado da simulação para o comportamento puramente elástico seja representado, é irreal pois a tensão de escoamento

da austenita é da ordem de 290 MPa, e esse limite é ultrapassado na formação da camada de austenita expandida, resultando em deformações plásticas na camada [43].

A partir de comparações dos modelos com resultados experimentais, concluiu-se que a difusão é favorecida pelos gradientes de tensão de compressão resultantes da difusão do nitrogênio [43].

Um novo modelo considerando crescimento bidirecional da camada nitretada foi proposto recentemente (2017) [47]. Foram levadas em conta as tensões promovidas na austenita expandida e um coeficiente de difusão dependente da concentração de nitrogênio [47]. Na Figura 12 são apresentados os resultados obtidos pelo modelo, que foi denominado CADiff (linha contínua), comparados a dados experimentais (quadrados) e outro modelo matemático (linha tracejada) desenvolvido previamente por CHRISTIANSEN e SOMERS apud. TKACZ-ŚMIECH [47]. Nota-se que o formato da curva obtida matematicamente (linha contínua) apresenta boa correlação com o resultado experimental [47].

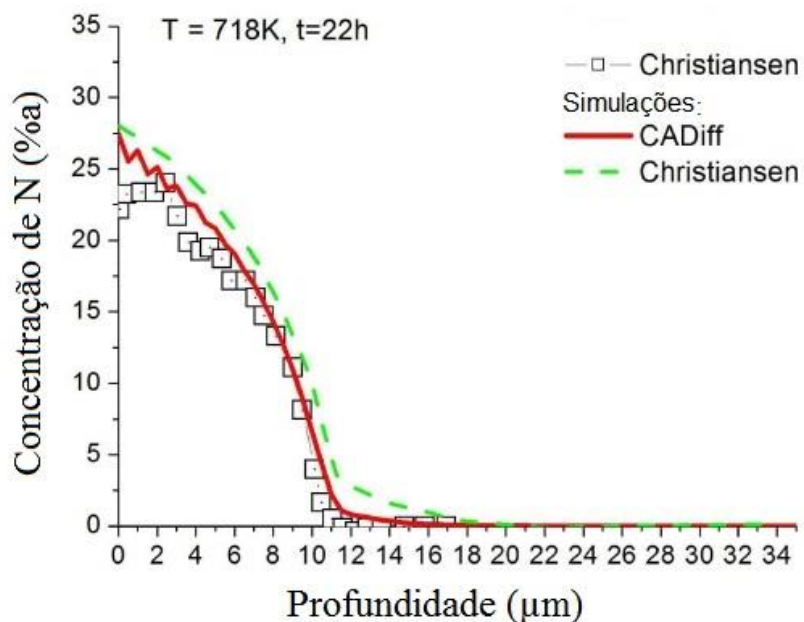


Figura 12 – Adaptado de [47], comparação entre perfis obtidos experimentalmente (quadrados), com modelo matemático CADiff (linha contínua) e modelo proposto por CHRISTIANSEN e SOMERS apud. TKACZ-ŚMIECH (linha tracejada) [47].

Por fim, são apresentados a seguir alguns resultados experimentais, para fins de comparação. Na Figura 13 tem-se perfis da concentração de nitrogênio atômico em relação a distância a partir da superfície (profundidade da camada), do aço AISI 316L, nitretado por plasma D.C. em atmosfera de 90% N₂ + 10% H₂, à 420°C, por diferentes tempos de tratamento [48]. E na Figura 14 tem-se as mesmas variáveis, porém para AISI 316L nitretado por plasma R.F. a 400°C [50].

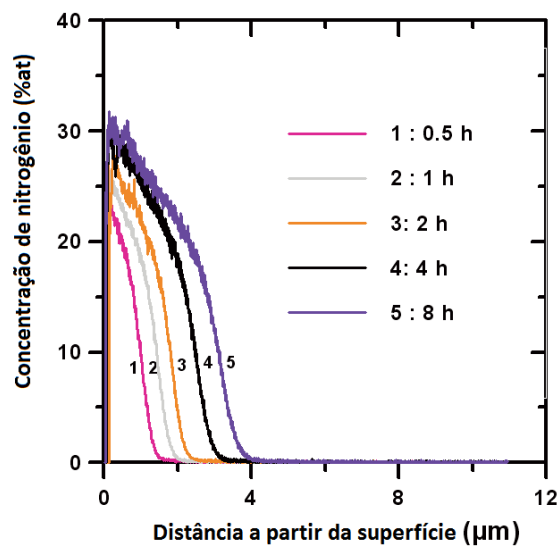


Figura 13 – Adaptado de [48], perfil obtido por GDOES da concentração de nitrogênio atômico versus a distância a partir da superfície, para diferentes tempos de tratamento, do aço AISI 316L nitretado por plasma D.C. a 420°C [48].

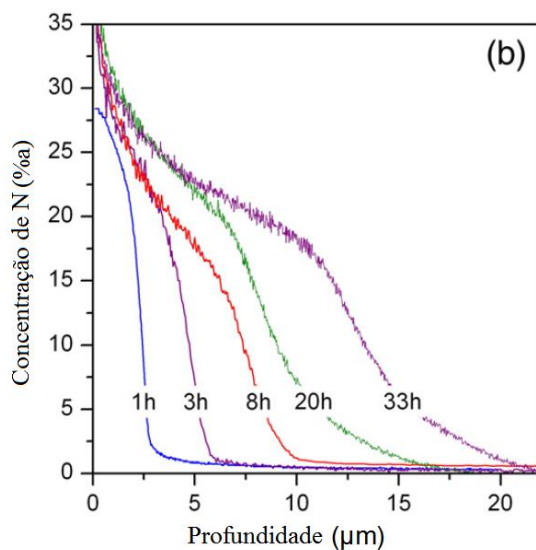


Figura 14 – Adaptado de [50], concentração de nitrogênio (%a) por profundidade, obtido por GDOES, referente ao AISI 316L nitretado por plasma R.F. a 400°C, por diferentes tempos [50].

O que se percebe a partir dos resultados experimentais, é que para curtos tempos de tratamento, o formato da curva de concentração de nitrogênio pela profundidade é semelhante entre os experimentos reportados; condições de 0,5 a 4h da Figura 13 e de 1 a 3h da Figura 14. A partir de determinado tempo de tratamento, parece haver modificação no perfil de concentração de nitrogênio, como pode ser visto para os tratamentos de mais de 8h da Figura 14. Para o tratamento mais longo, de 33h do mesmo estudo, existe maior gradiente de concentração ao longo da profundidade, conforme apresentado na mesma figura. Esse comportamento parece estar de acordo com os resultados obtidos por MOSKALOVICNE e GALDIKAS [46], em que menores coeficientes de difusão do nitrogênio foram obtidos conforme aumentavam-se os tempos de tratamento.

Dentre os diferentes modelos propostos, parece ser mais bem aceito que os parâmetros de maior influência no comportamento difusivo do nitrogênio sejam a concentração de nitrogênio e as tensões residuais ao longo da camada.

2.3.2. Difratomogramas e difusão ao longo de orientações cristalográficas distintas

A detecção das fases presentes em um material pode ser realizada utilizando-se a técnica não destrutiva de difração de raios-X. A análise das fases presentes no material é feita utilizando-se cartas de difração de referência. Essas cartas são publicadas periodicamente pelo ICDD⁴, e constituem bancos de dados denominados PDF⁵, que contêm informação acerca de diversos materiais e fases [51].

Embora no banco de dados não existam cartas de difração específicas para a austenita expandida, pois a concentração de nitrogênio e conseqüentemente as distorções no reticulado são variáveis, a análise é possível. Os picos de austenita expandida aparecem nos difratogramas com ângulos defasados para a esquerda em relação aos picos de austenita do material não nitretado. Nesse caso, faz-se necessária a comparação dos difratogramas do material sem tratamento e pós nitretação, para avaliação do comportamento de expansão da austenita.

⁴ ICDD – International Centre for Diffraction Data (Centro Internacional de Dados de Difração)

⁵ PDF-2 – Powder Diffraction File, versão 2 (Arquivo de banco de dados de cartas de difração)

A partir das difrações de raios-X percebe-se ainda que os picos referentes ao plano (2 0 0) apresentam maiores deslocamentos em relação aos picos do plano (1 1 1). Isso porque a difusão do nitrogênio ao longo dos planos cristalográficos ocorre de maneira diferente [15]. Comparando-se os planos (1 1 1) e (2 0 0), este último apresenta maior coeficiente de difusão. A diferença na difusividade representa um fator de contribuição para a anisotropia da camada nitretada, além do próprio gradiente de concentração de nitrogênio.

Tal comportamento pode ser observado no difratograma da Figura 15, do aço AISI 316L nitretado em plasma R.F. (13,56 MHz), a 400°C, por diferentes tempos de tratamento [15]. Percebe-se que para cada condição de tratamento, os deslocamentos dos picos correspondentes ao plano (2 0 0) são maiores do que os dos picos (1 1 1), comparando-se as condições de nitretação com o material sem tratamento.

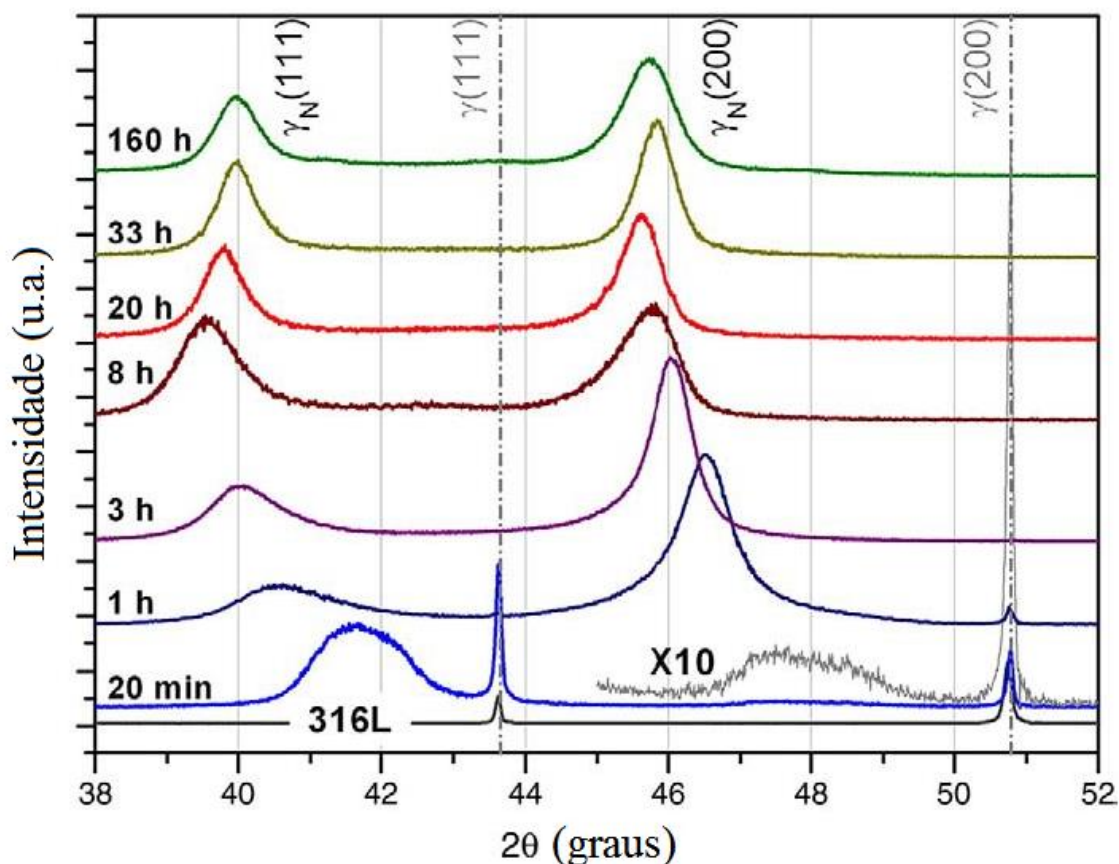


Figura 15 – Adaptado de [15], difratogramas do aço AISI 316L nitretado a 400°C por diferentes períodos de tempo. A intensidade do pico (2 0 0) referente ao tratamento 20 min foi multiplicada por dez [15].

Percebe-se também que quanto maiores os tempos de tratamento, maior é o deslocamento para a esquerda do pico (1 1 1) da austenita expandida, até atingir-se o tempo de 8h de tratamento [15]. Para tratamentos de 20, 33 e 160h, observa-se recuo dos picos (1 1 1), o que é atribuído à decomposição da austenita em CrN (nitreto de cromo) e α -Fe (ferrita). Pelo mesmo motivo, observa-se recuo dos picos referentes ao plano (2 0 0), no entanto, o efeito é mais “tardio”, pois ocorre apenas para tratamento de 33 e 160h [50].

Variações na espessura da camada nitretada ao longo de diferentes grãos também são indicativos das diferentes velocidades de difusão de acordo com as orientações cristalinas [52]. Em um trabalho de WU et. al., a partir da nitretação gasosa de um aço AISI 316L por 80h, a 440°C, foram utilizadas diferentes técnicas para análise do efeito da orientação cristalográfica no crescimento da camada nitretada [35].

A Figura 16 (a) mostra a camada nitretada a partir da superfície da amostra, com espessura variando de 10 a 16 μ m em dois diferentes grãos. A partir da aplicação da técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD⁶), tem-se na Figura 16 (b) a evidência das orientações dos mesmos grãos mostrados em (a); $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ para o grão em laranja e $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ para o grão em azul. O gráfico ilustrado em (c) trata da concentração de nitrogênio em peso versus a distância a partir da superfície em μ m. Nota-se que para a direção $\langle 2\ 0\ 0 \rangle$, equivalente a $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, tem-se maiores concentrações de nitrogênio, evidenciando-se assim a diferença no comportamento difusivo de acordo com a orientação cristalográfica dos grãos [35].

Portanto, a partir dos resultados apresentados, comprova-se que a difusão do nitrogênio varia de acordo com a orientação cristalina dos grãos do material, o que pode ser constatado utilizando-se diferentes técnicas de análise.

⁶ EBSD - Backscattered Electron Diffraction (Difração de Elétrons Retroespalhados)

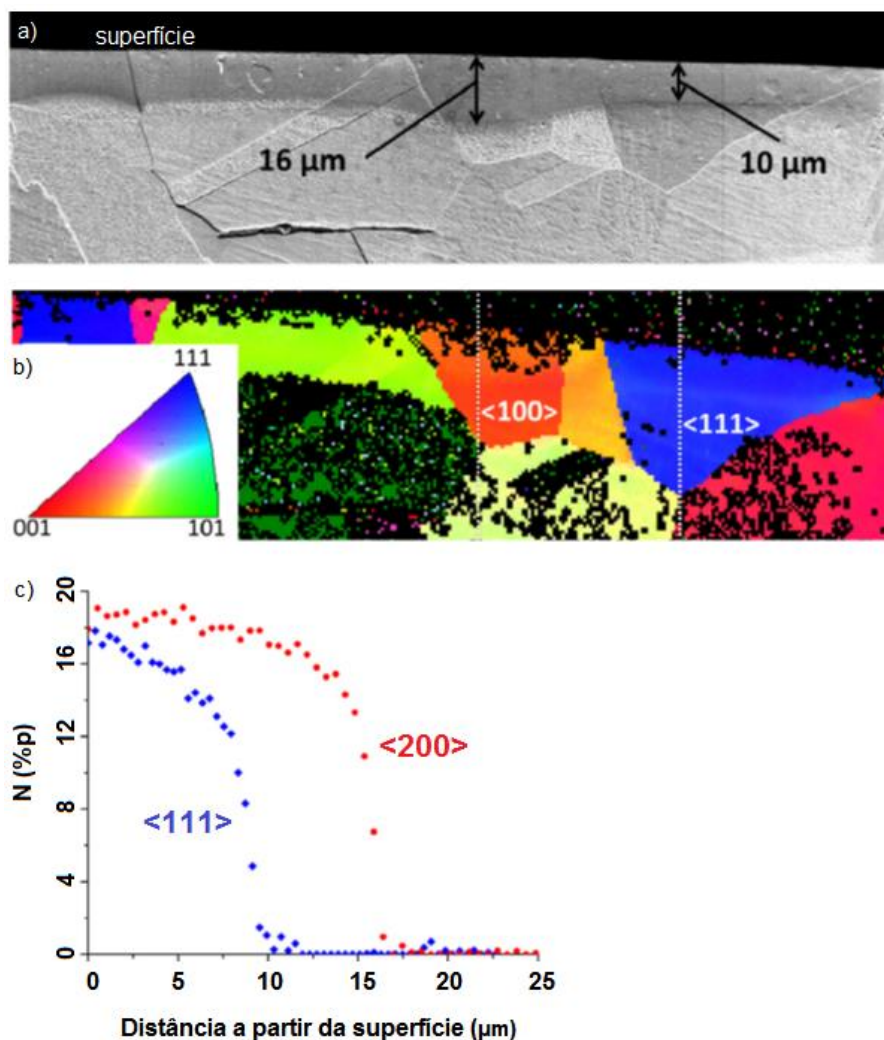


Figura 16 – Imagem adaptada de [53]. (a) Variações de espessura de camada ao longo de diferentes grãos. (b) Orientação cristalográfica dos grãos mostrados em (a). (c) Concentração de nitrogênio em peso, ao longo da espessura de camada [35].

2.3.3. Ferromagnetismo

O ferromagnetismo pode ser um efeito indesejável para determinadas aplicações do aço AISI 316L, como por exemplo sua utilização para fabricação de implantes cirúrgicos [21]. Embora o aço AISI 316L com matriz austenítica não possua ferromagnetismo, estudos mostram que a austenita expandida pode apresentar tal característica [18,53], dependendo da expansão do reticulado cristalino obtida [4].

Além das propriedades já mencionadas, a concentração de nitrogênio ao longo da camada também afeta as propriedades ferromagnéticas da mesma. Estima-se que a transição de comportamento paramagnético para ferromagnético ocorra para concentrações de nitrogênio de cerca de 14%a [35].

A Figura 17 apresenta imagens obtidas por (a) microscopia de força atômica e (b) microscopia de força magnética (MFM⁷), de uma cada nitretada do aço AISI 316.

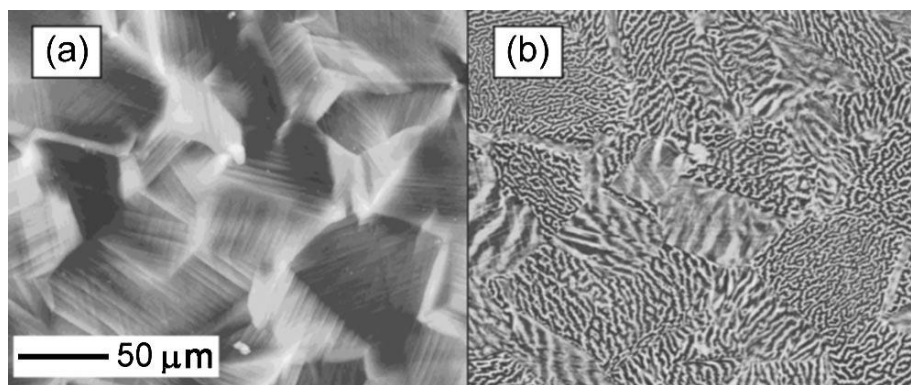


Figura 17 – (a) Imagem de microscopia de força atômica, da topografia da superfície. (b) Imagem de microscopia de força magnética, evidenciando os domínios magnéticos [18].

Nota-se na Figura 17 (a) rugosidade superficial elevada, com proeminente relevo entre os contornos de grão e também regiões de deslizamento intragranulares. Após a nitretação houve aumento de cerca de dez vezes na rugosidade média Ra. A Figura 17 (b) corresponde ao mesmo local mostrado em (a), suas regiões claras e escuras evidenciam os domínios magnéticos [18].

Na Figura 18 tem-se imagens da seção transversal da camada nitretada do material AISI 316 tratado por implantação iônica. Em (a) tem-se a imagem da camada obtida por microscopia de força atômica (AFM⁸) e a mesma região é mostrada em (b), por microscopia de força magnética. Já a imagem (c), de outra região da amostra, evidencia que existem alterações no gradiente de magnetismo entre os grãos [18].

⁷ MFM – Magnetic Force Microscopy (Microscopia de Força Magnética)

⁸ AFM – Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)

Em (b) é possível observar que apenas uma porção da camada se destaca, de aproximadamente 80 % da espessura total. Isso porque, segundo os autores, a técnica da microscopia por força magnética é sensível apenas a regiões onde existem gradientes de magnetismo. Portanto a região adicional da camada que não aparece pode ter magnetismo nulo ou ausência de gradiente de magnetismo. Devido a isso foi proposto que a concentração de nitrogênio na austenita expandida deve ter relação com a Temperatura de Curie e para baixas concentrações de nitrogênio não haveria ferromagnetismo [18].

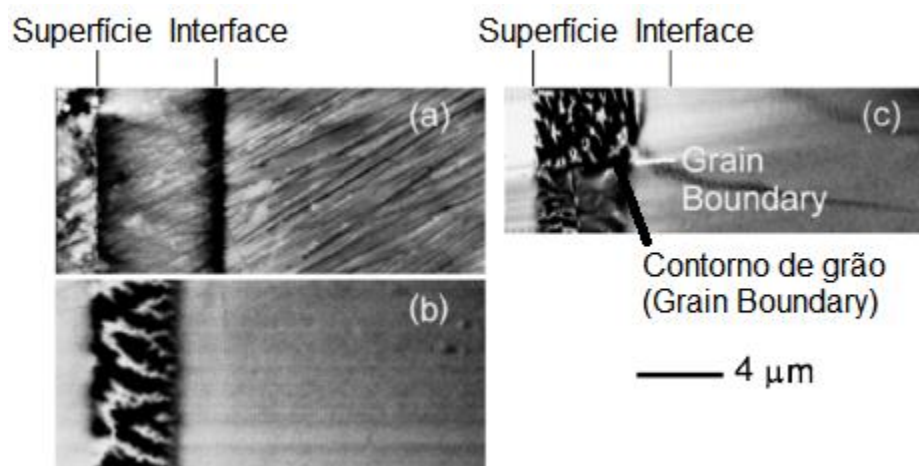


Figura 18 – Adaptado de [18]. Seção transversal do material AISI 316, nitretado por implantação iônica. (a) Imagem de microscopia de força atômica, mostrando a camada nitretada; (b) a mesma região em imagem de microscopia de força magnética; (c) variação no comportamento magnético em região de contorno de grão [18].

Em um estudo publicado em 2011 [53], a partir da nitretação gasosa para o AISI 316L com a formação de austenita expandida, foi proposto que a faixa de concentrações para qual ocorre a transição do comportamento paramagnético para ferromagnético seria aproximadamente 14%a de nitrogênio, aliado a distorções do reticulado cristalino da ordem de 5% [53].

Na Figura 19 são apresentados os resultados obtidos a partir de análises utilizando-se a técnica de EBSD (a) e MFM (b). A imagem em (a) apresenta os planos cristalinos referentes aos grãos mostrados em (b), que apresenta os domínios magnéticos. Constatou-se que o comportamento magnético apresenta variação entre os grãos, de acordo com os seus planos

cristalográficos. Esse comportamento foi atribuído a diferentes expansões do reticulado cristalino e apenas os grãos com orientações paralelas a $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ apresentaram comportamento ferromagnético [53].

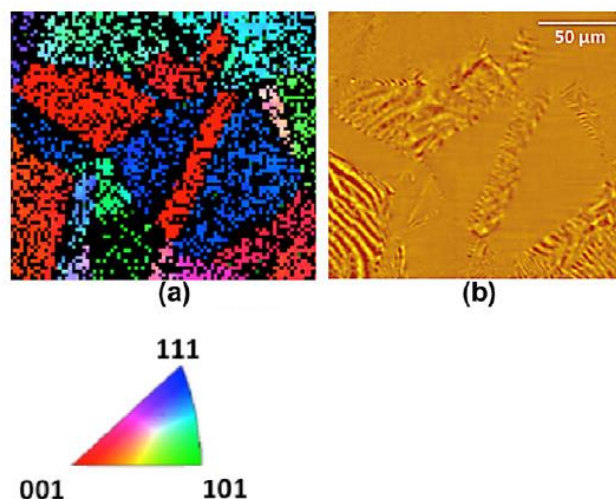


Figura 19 – Adaptado de [53], imagem da superfície nitretada a gás (a) orientação dos grãos e respectiva legenda de cores (abaixo); (b) domínios magnéticos da mesma região de (a).

A partir dos resultados apresentados, notam-se diferenças nos aspectos ferromagnéticos obtidos por FEWELL et. al. [18] e WU et. al. [53]. Na Figura 17 todos os grãos do material nitretado apresentam comportamento ferromagnético, no entanto, conforme pode ser visto na Figura 19, apenas os grãos com orientação $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ apresentam tal comportamento. O que provavelmente se deva a diferentes concentrações de nitrogênio nas camadas obtidas pelos diferentes experimentos.

2.3.4. Camada dupla

É possível observar a presença de camadas duplas em vários trabalhos relacionados a nitretação (ou até mesmo nitrocementação) por plasma a baixa temperatura de aços inoxidáveis [48,54,55,56,57,58]. Esta seção trata de alguns artigos que podem ajudar a esclarecer do que é constituída a camada dupla, que recebe essa denominação devido a existência de uma linha que

separa a camada nitretada em duas regiões distintas, conforme pode ser observado na Figura 20.

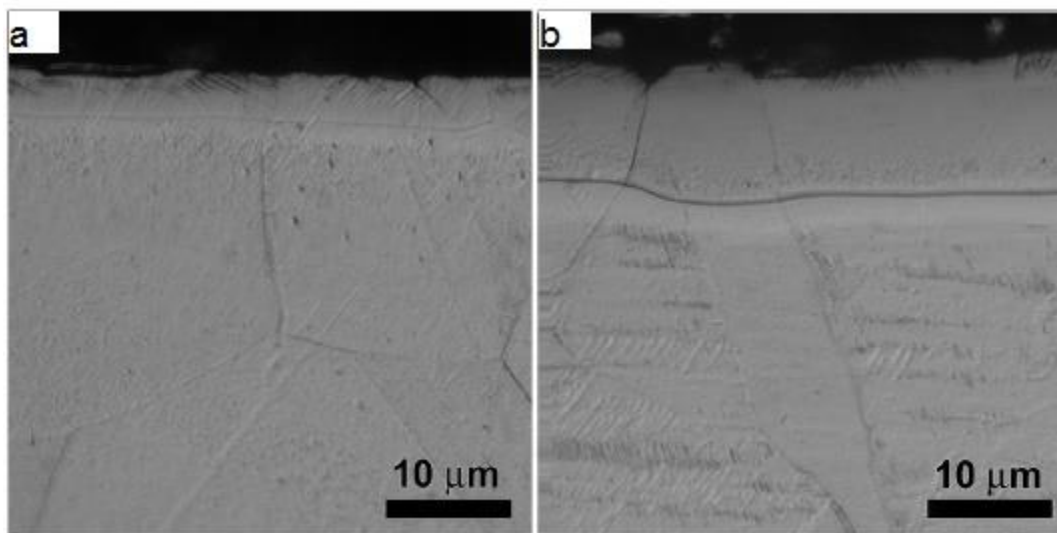


Figura 20 – Adaptado de [55], imagens do aço AISI 316L após nitretação por plasma D.C. a 1.000 Pa por 5h, a temperaturas de (a) 400°C e (b) 430°C.

Percebe-se também maior crescimento da camada na Figura 20 (b), devido a maior temperatura de tratamento em relação à condição adotada para a nitretação mostrada em (a) [55]. Também são perceptíveis variações na espessura de camada em diferentes grãos, conforme reportado na Seção 2.3.2.

Em um artigo do ano 2.000 [59], foram apresentados resultados experimentais obtidos por S. Leclerc, P. Joly, T. Czerwicz e H. Michel, que não haviam sido publicados previamente. O aço AISI 316L foi nitretado por plasma utilizando-se fonte D.C., à temperatura de 420°C, com “sputtering” prévio realizado em atmosfera gasosa de 85% Ar + 15% H₂. Algumas amostras foram resfriadas a óleo (têmpera) e outras foram resfriadas lentamente [59].

A Figura 21 apresenta os resultados de difração de raios-X referentes a esses experimentos, sendo a Figura 21 (a) referente às amostras temperadas e a Figura 21 (b) às amostras resfriadas lentamente. Nota-se que as amostras que passaram por resfriamento lento possuem picos adicionais de austenita expandida, com relação ao difratograma das amostras temperadas. Foram atribuídos aos picos duas diferentes nomenclaturas: γ_{N1} e γ_{N2} , em referência

à formação de uma camada dupla com concentrações distintas de nitrogênio. Para os autores, a camada mais interna (γ_{N1}) e com menor concentração de nitrogênio formar-se-ia durante o resfriamento [59].

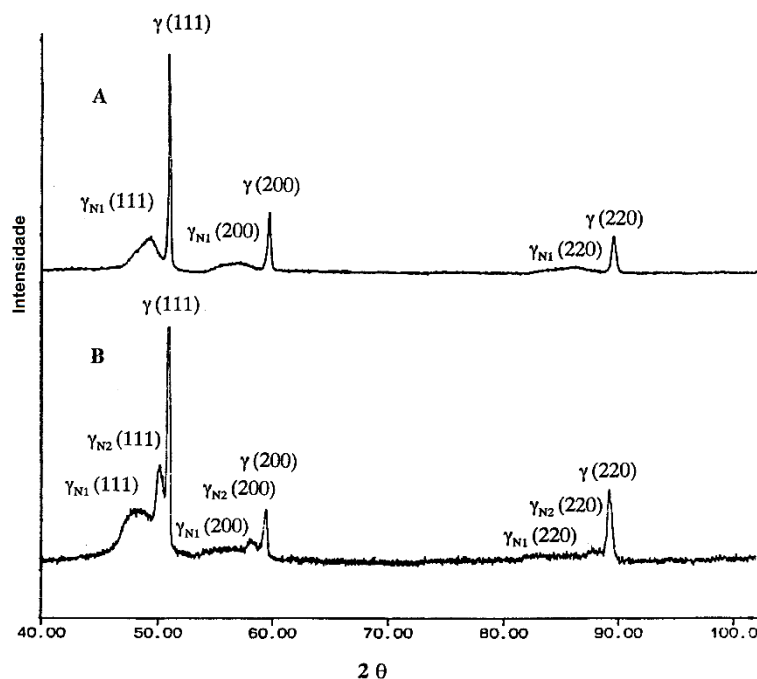


Figura 21 – Difrátogramas de amostras do aço AISI 316L nitretado por plasma D.C., a 420°C, por cinco minutos. (a) resfriamento a óleo (têmpera); (b) resfriamento lento [59].

Entretanto, em um artigo posterior [57] de 2.006, é refutada a hipótese de que a formação da camada dupla ocorreria durante o resfriamento. Descobriu-se que os aparatos utilizados para a realização da têmpera influenciavam os resultados do pré-tratamento das amostras, antes mesmo das nitreções. Já no novo estudo [57], o aço AISI 316L foi submetido a diferentes sequências de tratamentos, com ou sem “*sputtering*” e com ou sem tratamento de nitreção posterior.

A Figura 22 apresenta as microestruturas das amostras A e B. A amostra A passou por “*sputtering*” com mistura gasosa de 50% Ar + 50% H₂, durante uma hora, seguido por nitreção de uma hora, a 420°C e mistura gasosa de 90% N₂ + 10% H₂.

Já a amostra B, foi submetida a “*sputtering*” com mistura gasosa de 90% N₂ + 10% H₂, durante vinte minutos, a 420°C seguido por nitreção por quatro horas, mantendo-se a mesma

composição gasosa. A diferença no tratamento das amostras A e B foi a composição gasosa utilizada no “*sputtering*”, seu tempo de duração e os tempos de nitretação adotados.

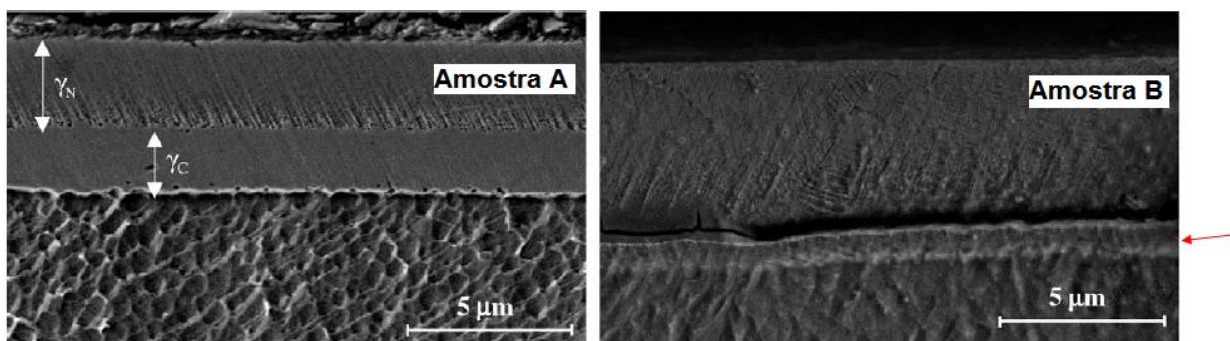


Figura 22 – Imagens adaptadas de [57] da microestrutura e da camada nitretada das amostras A (esquerda) e B (direita) [57].

Embora tenha sido reportado no artigo que a amostra B não apresenta camada dupla, a região indicada por uma seta vermelha na imagem referente à amostra B visualmente parece ser parte da camada nitretada.

A Figura 23 apresenta as concentrações de carbono e nitrogênio ao longo das camadas nitretadas. O gráfico do lado esquerdo retrata a condição obtida para a amostra A e o gráfico apresentado do lado direito, a amostra B.

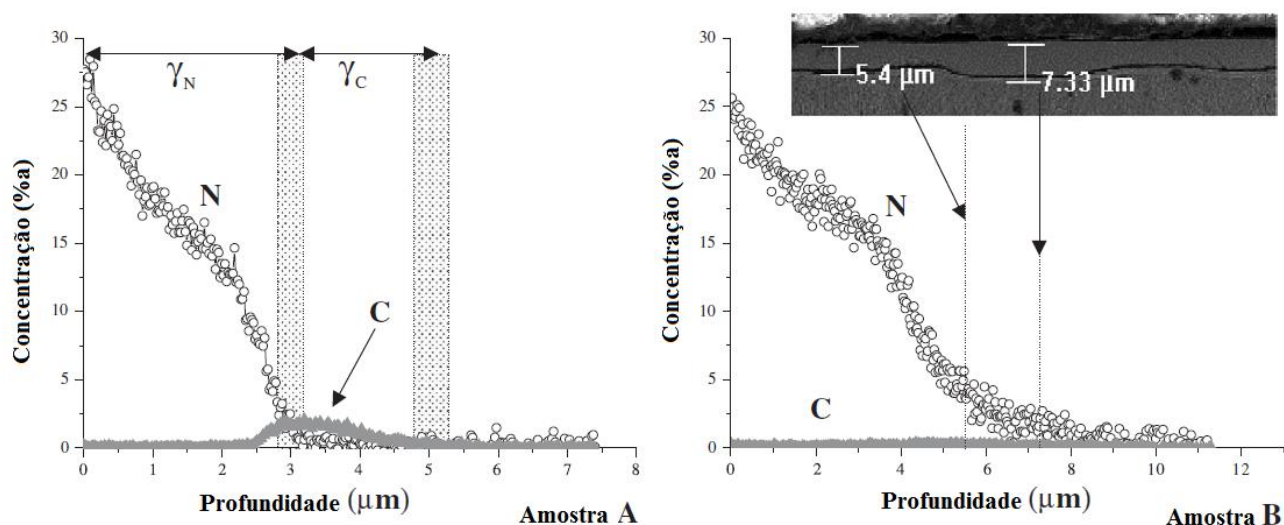


Figura 23 – Gráficos adaptados de [57] das concentrações de nitrogênio e carbono ao longo da camada nitretada, das amostras A (lado esquerdo) e B (lado direito) [57].

Percebe-se que para a amostra A, que passou por “*sputtering*” com argônio e hidrogênio, existe maior concentração de carbono na região entre 2,5 μ m a 4,5 μ m de profundidade [57]. Esse resultado é coerente com a microestrutura da Figura 22 referente à amostra A, na qual estão indicadas duas regiões distintas da camada, γ_N (austenita expandida ao nitrogênio) representando a camada mais externa e γ_C (austenita expandida ao carbono), a camada mais interna.

Já para a amostra B, Figura 23, não há pico de concentração de carbono ao longo da camada nitretada [57]. Acima do gráfico encontra-se uma região de microestrutura das amostras que indica diferenças de espessura na camada, fator atribuído pelos autores como resultante da não utilização do argônio na etapa de limpeza, o que resultaria em uma camada não uniforme [57].

Os autores concluíram que a camada dupla seria composta por uma camada subsuperficial rica em nitrogênio, γ_N , e uma camada mais interna, γ_C , com carbono em teores mais elevados do que o nominal da composição química do material [57]. Foi proposto que a limpeza com mistura gasosa de Ar + H₂ levaria à formação da camada γ_C , resultante da não remoção de carbono da superfície pelos gases do pré-tratamento. A contaminação por carbono seria resultante da formação de CO, a partir da combinação de carbono presente na superfície com oxigênio inicialmente presente na camada de óxido superficial. Concluiu-se que a formação da camada dupla não deveria ocorrer quando o pré-tratamento utilizasse como mistura gasosa N₂ + H₂, pois o nitrogênio molecular combinar-se-ia com o carbono, formando a espécie volátil CN, que seria expelida do reator [57].

No entanto, a concentração de nitrogênio na camada chega a aproximadamente 7 μ m de profundidade, conforme mostra o gráfico da Figura 23 [57]. Observando-se a microestrutura da amostra B mostrada na Figura 22, a camada de 7 μ m englobaria a região indicada pela seta vermelha. Isso indicaria a formação de uma camada dupla, que não foi mencionada pelos autores, mesmo com a utilização de nitrogênio ao invés de argônio, na etapa de limpeza por pulverização catódica.

Um artigo publicado em 2016, utilizou em seu pré-tratamento a mistura gasosa 80% N₂ + 20% H₂, a 310°C, obtendo também camadas duplas para três diferentes aços inoxidáveis austeníticos, com diferentes teores de carbono no material sem tratamento: AISI 202, AISI 304L e AISI 316L [55]. De acordo com o que foi proposto por CZERWIEC et. al. [57], a utilização de uma mistura gasosa contendo nitrogênio durante a etapa de limpeza não deveria

resultar na formação de camadas duplas. No entanto o trabalho de BORGIOLOI et. al. [55] mostrou que a formação de camadas duplas pode ocorrer mesmo utilizando-se o nitrogênio combinado ao hidrogênio na etapa de limpeza.

Camadas duplas também foram obtidas após a nitretação por plasma R.F. do aço AISI 316L, a 400°C, por 20h, conforme vê-se nas microestruturas mostradas na Figura 24 [54]. A limpeza das amostras foi realizada utilizando-se a mistura de 50% Ar + 50% H₂, durante três horas. Duas diferentes composições gasosas foram utilizadas na nitretação das amostras, 25% N₂ + 75% H₂, Figura 24 (a), e 20% N₂ + 80% H₂, Figura 24 (b).

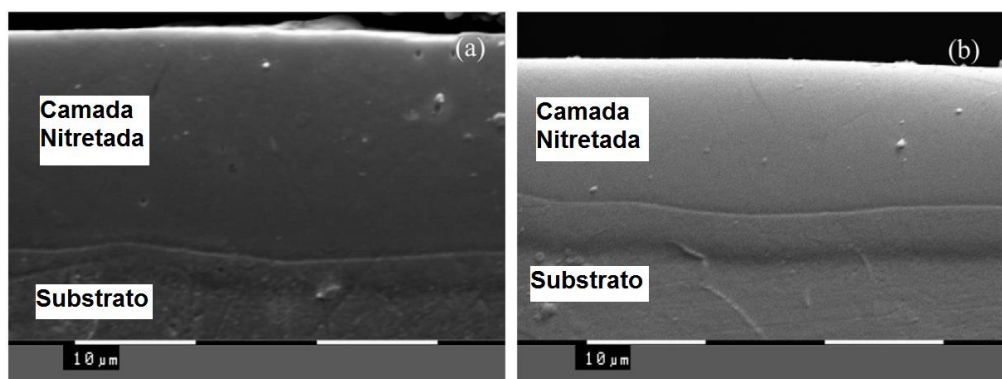


Figura 24 – Imagem adaptada de [54]. Microestrutura das amostras nitretadas com (a) 25% N₂ + 75% H₂ e (b) 20% N₂ + 80% H₂.

Análises de GDOES das amostras indicam a existência de carbono em maiores concentrações na região da camada mais interna, o que foi atribuído à contaminação por carbono proveniente do reator, conforme mostra a Figura 25 [54]. As regiões com maiores concentrações de carbono indicadas nos gráficos coincidem com as regiões das camadas internas observadas nas microestruturas conforme pode ser visto na Figura 24.

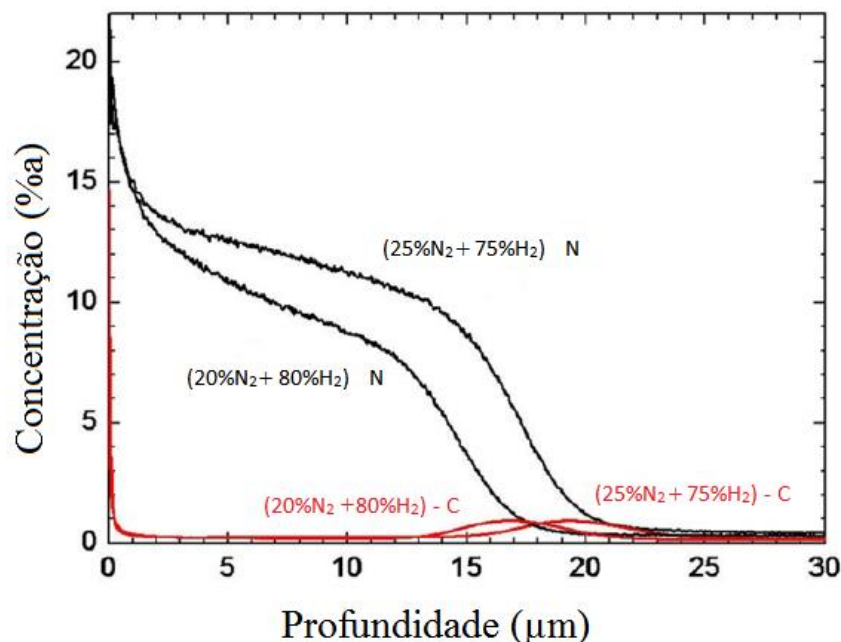


Figura 25 – Adaptado de [54]. Curvas indicando as concentrações de nitrogênio e carbono (%a) em relação à profundidade da camada de amostras tratadas em diferentes misturas gasosas 25% N₂ + 75% H₂ e 20% N₂ + 80% H₂.

Pode-se concluir, então, que a existência das camadas duplas parece ter relação com a formação de uma camada mais interna com austenita expandida ao carbono, cuja origem sejam prováveis contaminações dos reatores.

2.3.5. Tensão Residual

Devido à adição de nitrogênio ao reticulado cristalino do material durante a nitretação, verificam-se tensões de compressão na camada após o tratamento, as quais podem ser medidas através da difração de raios-X. Para isso, pode ser utilizada a técnica denominada como $\text{sen}^2(\psi)$, em que o ângulo ψ corresponde à inclinação da amostra. Geralmente são adotados para a análise os valores de 0°, 45° e 90°, para medição das intensidades de raios-X variando-se o ângulo θ [35].

No caso de medições ao longo de camadas nitretadas, um fator complicador para o cálculo das tensões residuais deve-se à necessidade de utilização de constantes de elasticidade (S_{hkl}) para a obtenção dos resultados. Como a camada possui gradiente de concentração de

nitrogênio, são observadas variações no módulo de elasticidade do material ao longo da camada [60], o que leva a gradientes de tensão residual. Além disso, existem também variações no módulo de elasticidade de acordo com a orientação cristalina de cada grão [60], assim como ocorre para o coeficiente de difusão do nitrogênio, conforme já mencionado anteriormente.

As tensões podem ser divididas em duas categorias: resultantes de deformações macroscópicas e tensões a nível de grãos e cristais individuais do material. A utilização da difração de raios-X para análise de tensões a nível macro, em materiais policristalinos, resulta em relações lineares entre d_{hkl} (espaçamento interplanar) e $\text{sen}^2(\psi)$, conforme mostra a Figura 26 (a) [61]. Contudo, o comportamento muda quando o material apresenta textura, ou seja, existe orientação cristalina preferencial no material, que pode ser resultante de deformações plásticas oriundas de processos de trefilação ou laminação, por exemplo [62,63]. Nesse caso, a relação entre d_{hkl} e $\text{sen}^2(\psi)$ não é linear e resulta em curvas com comportamento oscilatório, como indicado na Figura 26 (b) [51].

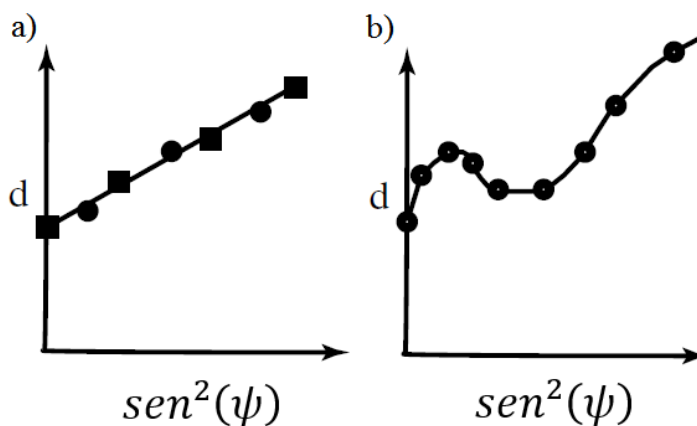


Figura 26 – Imagem adaptada de [51]. (a) Comportamento linear para a relação $d_{hkl} \times \text{sen}^2(\psi)$.
(b) Comportamento oscilatório para a relação $d_{hkl} \times \text{sen}^2(\psi)$, característica de materiais texturizados [51].

2.4. PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NA NITRETAÇÃO POR PLASMA

Os parâmetros adotados para a realização da nitretação por plasma exercem influência sobre a formação da camada de austenita expandida e conseqüentemente suas propriedades. Diversos parâmetros podem afetar o resultado da nitretação por plasma, tais como: temperatura, tempo de tratamento, composição da mistura gasosa, parâmetros elétricos da descarga, taxas de aquecimento e resfriamento, composição química do material base, tamanho de grão, estado de fornecimento do material, etc. [19,64,65,66]. No presente trabalho serão destacados os parâmetros de temperatura, tempo de nitretação e composição gasosa.

Durante a nitretação a plasma podem formar-se camadas nitretadas compostas por diferentes fases, sendo que tais fases têm influência direta nas propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão que tais camadas terão. Por tratar-se de um processo difusivo as variáveis temperatura e tempo de tratamento, principalmente, devem ser adotadas com critério, pois é imprescindível que qualquer tratamento superficial preserve ou melhore a proteção à corrosão dos aços inoxidáveis. Para que isso ocorra, o teor de cromo em solução sólida deve ser mantido em teores maiores do que 11% [4,10].

2.4.1. Influência da temperatura na nitretação por plasma

A temperatura tem papel fundamental na microestrutura observada após a nitretação por plasma. O aumento da temperatura promove maior taxa de difusão das espécies e por isso é um parâmetro diretamente relacionado à formação de fases e precipitados [4,10].

Em estudos realizados por LIANG et. al, amostras do material AISI 304 foram nitretadas a plasma por 4h, a diferentes temperaturas, na faixa de 350 a 540°C. Os resultados da difração de raio-X são mostrados na Figura 27 e apresentam a comparação entre o material base sem tratamento e as amostras tratadas a (a) 360 e 400°C, e (b) 420, 450 e 465°C [67].

Na Figura 27 (a) pode-se notar que com o aumento da temperatura da nitretação, ocorrem deslocamentos dos picos de austenita para ângulos menores (esquerda) e também nota-se o alargamento dos picos, características da formação de austenita expandida. Percebe-se ainda que conforme a temperatura aumenta, aumentam também as intensidades dos picos

de austenita expandida (γ_N) e o efeito contrário é observado para a austenita, indicando o enriquecimento da fase por nitrogênio. A Figura 27 (b) demonstra que na amostra de 465°C detecta-se a presença de CrN na camada, devido à temperatura mais elevada de tratamento [67].

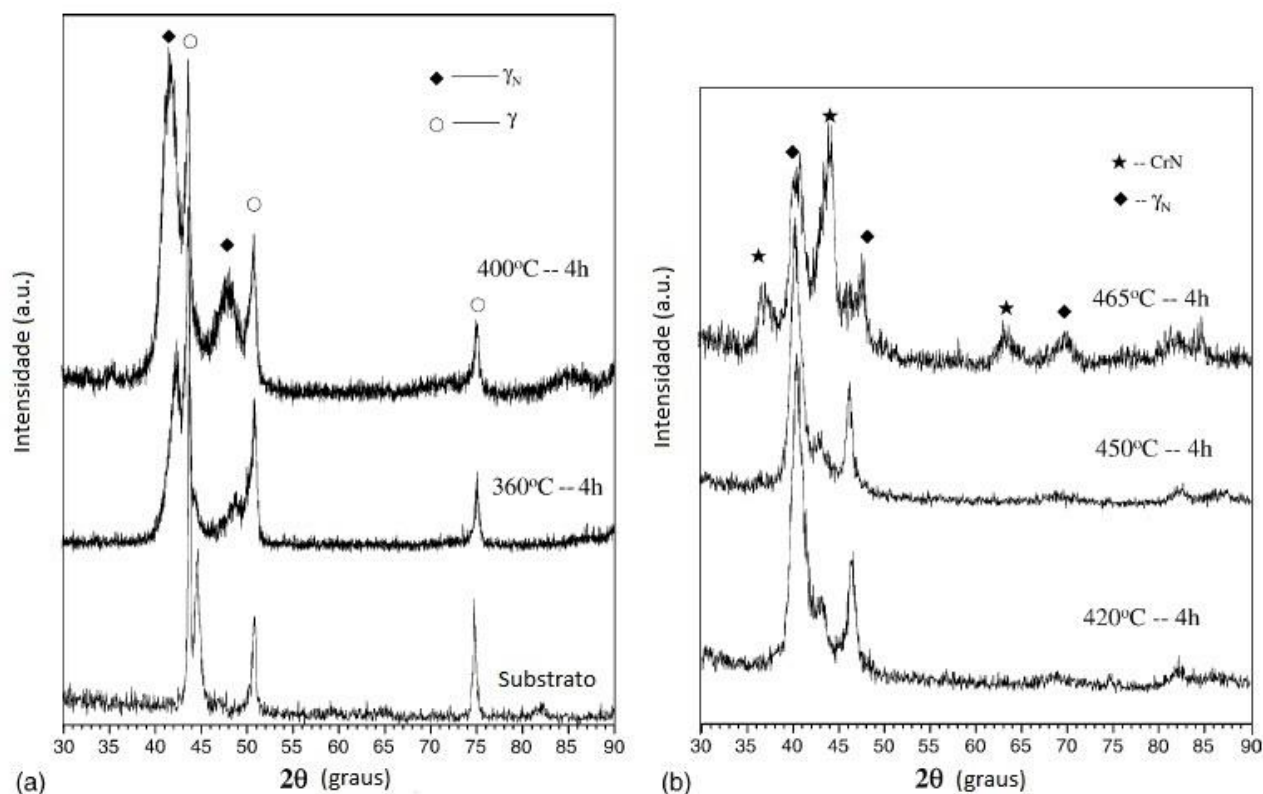


Figura 27 – Adaptado de [67], resultados de difração de raio-X do substrato e amostras nitretadas a plasma por 4h, do aço AISI 304, a diversas temperaturas. (a) 360 e 400°C; (b) 420, 450 e 465°.

O enriquecimento da superfície com nitrogênio gera tensões de compressão na camada, que são benéficas tanto para o aumento de dureza do material, quanto para a resistência ao desgaste [67]. Além disso, a camada rica em nitrogênio promove maior resistência à corrosão, considerando-se tratamentos em que não ocorra precipitação de carbonetos ou nitretos. Nos ensaios de corrosão foi utilizada solução de 3,5% de NaCl, para teste de amostras nitretadas por 4h, a diferentes temperaturas: 370, 390, 420, 450, 460 e 500° C. Os resultados, mostrados na Figura 28 evidenciam que em relação à amostra sem tratamento, representada pela linha (a),

existe melhora gradativa na proteção à corrosão para as amostras nitretadas a 370, 390 e 420°C, linhas b, c e d, respectivamente [67].

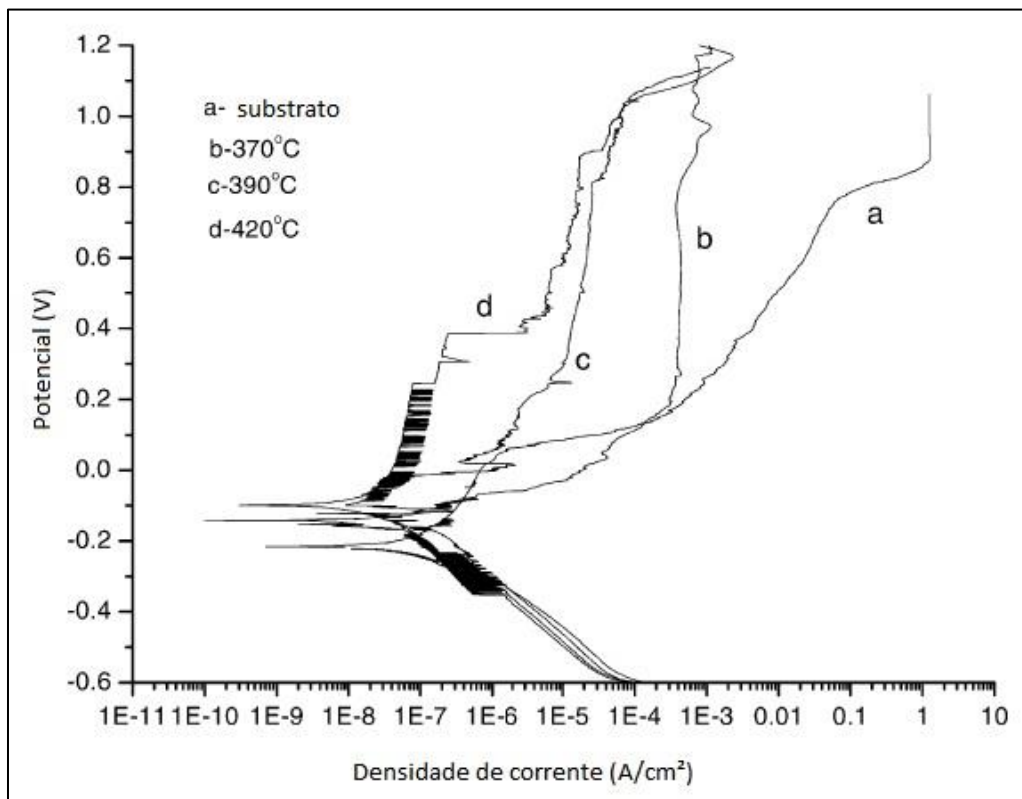


Figura 28 – Adaptado de [67]. Curvas de potencial dinâmico de amostras de AISI 304 nitretadas a baixas temperaturas, em solução de NaCl 3,5% [67].

Já as amostras nitretadas a temperaturas a partir de 450°C apresentam degradação na proteção à corrosão, ver Figura 29, o que indica a deterioração dessa importante propriedade do aço inoxidável. Correlacionando-se esses resultados com a difração de raio-X apresentada na Figura 27, pode-se notar que as amostras nitretadas a baixas temperaturas apresentam melhor proteção à corrosão, devido à formação de solução sólida de nitrogênio na camada [67].

Resultados de difração de raios-X do material AISI 304, mostram que o aumento da temperatura de tratamento promove deslocamentos para a esquerda dos picos de austenita expandida, até um ponto no qual o limite de solubilidade do nitrogênio é atingido. A partir daí, começam a precipitar CrN e ferrita [67].

Outros pesquisadores [19] avaliaram os efeitos da variação de temperatura na nitretação a plasma do material AISI 316L, visando-se o emprego em aplicações biomédicas. O material foi submetido a nitretações por plasma por duas horas, a temperaturas de 350, 400 e 450°C, em atmosfera de 50%N₂ + 50%H₂ a 500 Pa [19].

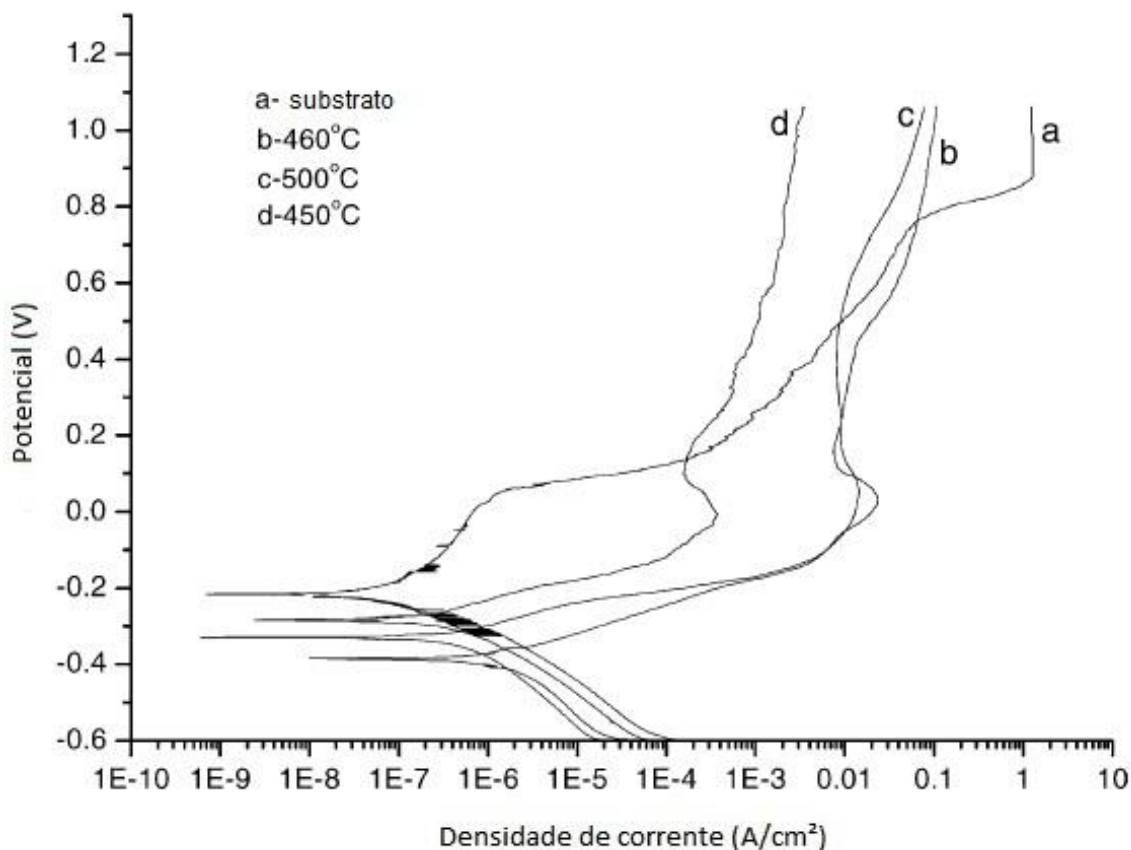


Figura 29 – Adaptado de [67]. Curvas de potencial dinâmico de amostras de AISI 304 nitretadas a temperaturas elevadas, em solução de NaCl 3,5% [67].

Para análise dos efeitos da temperatura, foram realizadas difrações de raios-X tanto no material sem tratamento quanto nas amostras submetidas às nitretações, conforme apresentado na Figura 30 [19]. Pode-se notar que no material sem tratamento existem apenas picos de austenita. Após nitretação a 350°C, observa-se a formação de austenita expandida (picos deslocados em relação à austenita). A partir de 400°C, tem-se a presença de CrN em pequena quantidade. Já a 450°C, os autores indicaram apenas as fases CrN e Fe₄N, no entanto nota-se que ainda existe austenita expandida na microestrutura. A expansão do reticulado é menor do que a observada nos tratamentos a 350 e 400°C, porém há deslocamento para ângulos mais

baixos se comparados aos picos da amostra sem tratamento [19], o que é evidenciado pelas linhas verticais tracejadas que foram adicionadas à figura.

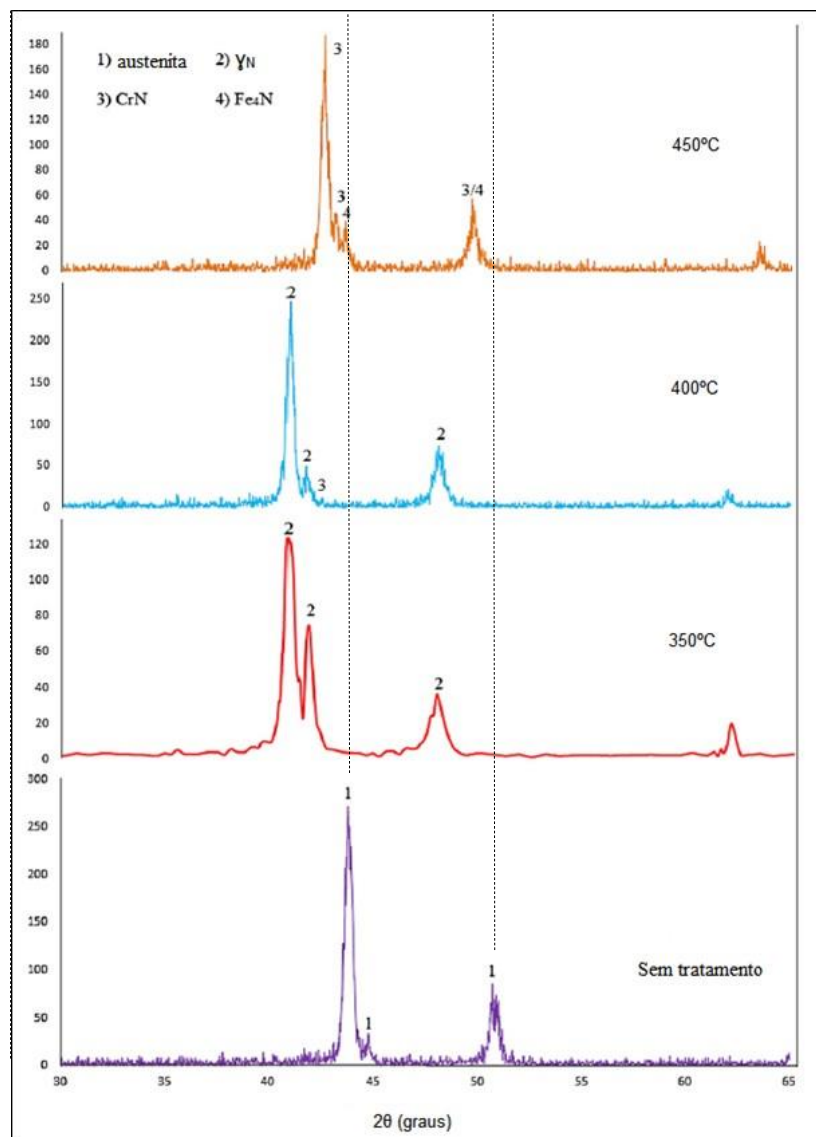


Figura 30 – Difratomogramas adaptados de [19]. Amostras do material AISI 316L nas seguintes condições: sem tratamento e após nitreções a 350, 400 e 450°C, por duas horas [19].

Outro estudo também utilizou o aço AISI 316L na investigação da influência da temperatura na nitreção por plasma. Foram adotadas as seguintes temperaturas: 400, 450 e 500°C, em mistura gasosa de 80% de H_2 + 20% de N_2 , a 500 Pa [68].

Na Figura 31 são mostrados os difratogramas referentes às nitretações a 400, 450 e 500°C, com duração de uma hora. Observa-se que para a temperatura de 400°C, além da austenita expandida, foi detectado também o nitreto de ferro (γ' -Fe₄N) [68]. Esse resultado não parece muito coerente, uma vez que tal fase não aparece para os tratamentos realizados a 450 e 500°C, como seria esperado. Cabe ressaltar que mesmo a temperaturas mais elevadas, de 450 e 500°C, não houve formação de CrN, o que os autores atribuíram ao curto tempo de tratamento [68].

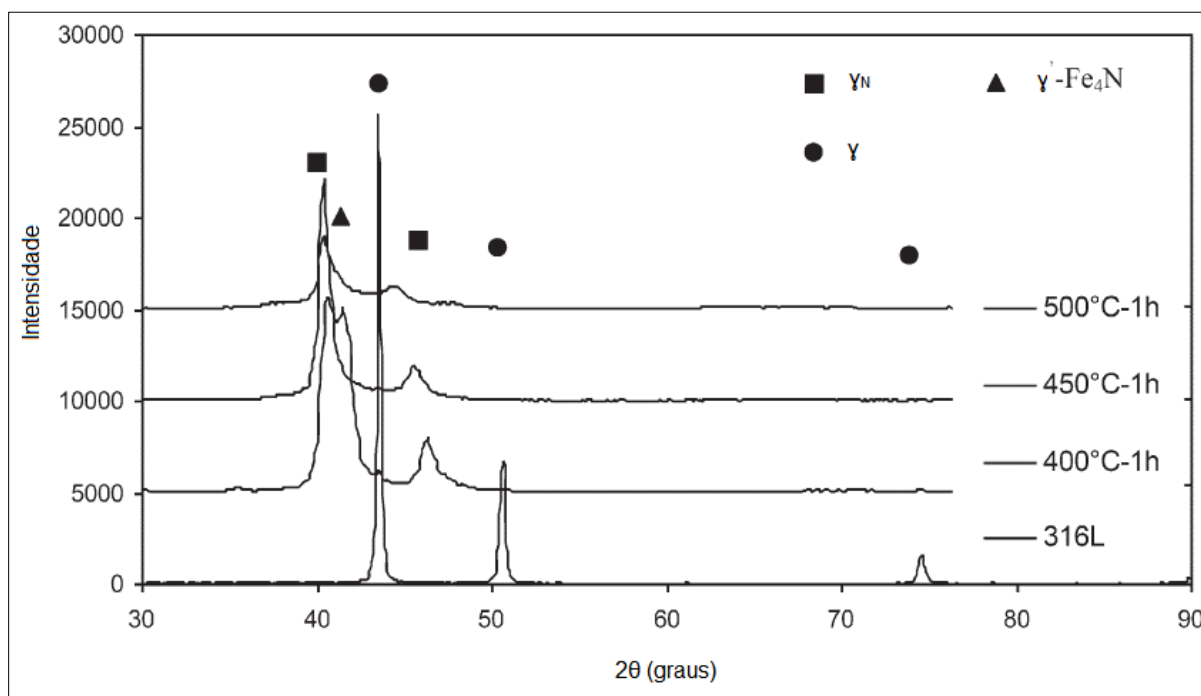


Figura 31 – Resultados da difração de raios-X de amostras de AISI 316L nas seguintes condições: sem tratamento e nitretadas por plasma durante 1h, a temperaturas de 400, 450 e 500°C [68].

Ainda em relação aos efeitos da temperatura na nitretação por plasma do aço AISI 316L, BORGIOLI *et. al*, realizaram nitretações a 1.000 Pa, por cinco horas, em atmosfera de 80% N₂ + 20% H₂, a temperaturas de 400, 430, 450, 470 e 500°C [69].

Os resultados das difrações de raios-X são apresentados na Figura 32. Nota-se que os ângulos referentes aos picos de maior intensidade para cada tratamento são os mesmos, exceto

pelo tratamento realizado a 400°C (linha vertical vermelha na imagem). Se comparados os resultados a 400 e 430°C, a defasagem dos picos indica que o aumento da temperatura promove aumento da concentração de nitrogênio na camada, aumentando a expansão do reticulado [69].

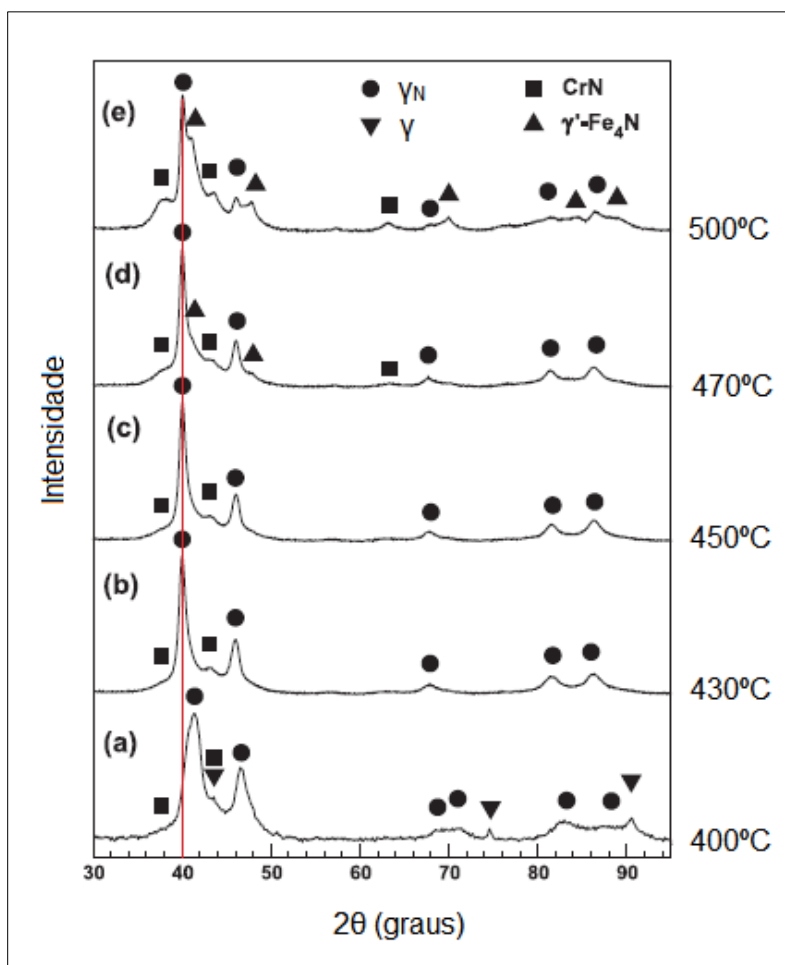


Figura 32 – Difratogramas adaptados, amostras de AISI 316L nitretadas por cinco horas, a 400, 430, 450, 470 e 500°C [69].

Contudo, nota-se que a partir de 430°C foi atingido o limite de saturação de nitrogênio na austenita, uma vez que temperaturas mais elevadas não promoveram maior expansão do reticulado, mas a precipitação de novas fases. A precipitação do CrN pode ser observada a partir de 400°C, e acentua-se à medida que a temperatura aumenta. Surge também um novo pico dessa fase em aproximadamente 38°, no tratamento referente a 470°C e que este se torna ainda

mais proeminente a 500°C. É a partir dos 470°C que se detecta também a fase γ' -Fe₄N, ainda não muito expressiva [69].

A Tabela 1 apresenta um resumo dos resultados obtidos pelos autores, com relação a espessuras das camadas nitretadas. Observa-se que em todos os casos, o aumento de temperatura leva ao espessamento da camada nitretada.

Um estudo publicado por LI et al. [70], utilizando elevada temperatura e baixo tempo de tratamento, mostrou que a nitretação por plasma do aço AISI 316L a 540°C, por 1h resultou na formação de pequenas quantidades de CrN, Fe₄N e Fe₂₋₃N, não detectáveis por DRX, mas perceptíveis pela análise de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) [70].

Tabela 1 – Resumo dos resultados obtidos por diferentes autores em nitretações por plasma realizadas a diferentes temperaturas de tratamento.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressão (Pa)	Mistura gasosa	Espessura da camada (µm)	Referência
350	2	500	50%N ₂ + 50%H ₂	3	[19]
400	2	500		8	[19]
450	2	500		15	[19]
400	1	500		3 a 5	[68]
450	1	500	20% N ₂ + 80% H ₂	6 a 9	[68]
500	1	500		12 a 15	[68]
400	5	1.000		4 ± 1	[69]
430	5	1.000		10 ± 1	[69]
450	5	1.000	80% N ₂ + 20% H ₂	13 ± 1	[69]
470	5	1.000		18 ± 2	[69]
500	5	1.000		47 ± 3	[69]

Pode-se concluir, então, que o aumento da temperatura de nitretação promove aumento da espessura da camada nitretada e também favorece a precipitação de nitretos quando acima de 450°C.

Entretanto, mesmo para nitretações a 400°C, estudos evidenciam que possa se formar logo abaixo da superfície uma camada (subsuperficial) finíssima contendo CrN ou α -Fe. Devido a espessura dessa camada tais compostos não são detectáveis via DRX [18]. A Imagem obtida via microscopia eletrônica de transmissão, de uma amostra de AISI 316, nitretada por 3h, a 400°C. Na Figura 33 (a) observa-se a camada subsuperficial, austenita expandida e o substrato. Já na Figura 33 (b) tem-se a ampliação da região da austenita expandida da camada, na qual os pontos escuros são austenita expandida e os anéis claros em volta são CrN ou α -Fe.

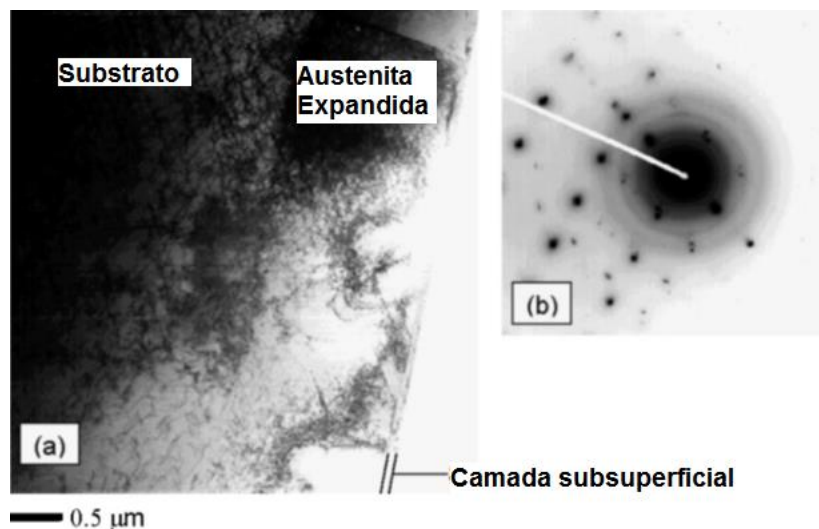


Figura 33 – Imagem via MET⁹, de amostra de AISI 316. (a) Camada subsuperficial, austenita expandida e substrato. (b) Ampliação da região da austenita expandida, na qual pontos escuros são austenita expandida e os anéis claros em volta são CrN ou α -Fe [18].

2.4.2. Influência do tempo de tratamento na nitretação a plasma

Para a investigação da influência do tempo de tratamento na nitretação por plasma, amostras de AISI 316L foram nitretadas por períodos de até 5 horas, à temperatura de 430°C,

⁹ MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

em atmosfera de 80% N₂ + 20% H₂ e pressão de 1.000 Pa, utilizando fonte D.C. [64]. Uma etapa de “sputtering” a 350°C com a mesma composição gasosa do tratamento foi efetuada previamente a cada nitretação, por período indicado como inferior a 15 minutos [64].

Os resultados obtidos por DRX encontram-se na Figura 34, na qual estão presentes os resultados da amostra sem tratamento e das demais nitretadas, com tratamentos de seguintes durações: 0, 1, 2, 3,5 e 5 horas [64]. Da análise da Figura 34, percebe-se que a amostra sem tratamento apresenta as fases austenita (γ) e martensita (α'). Os autores indicam que a formação da martensita, que é uma fase metaestável, ocorreu durante as etapas de preparo metalográfico, decorrentes de deformações plásticas do material [64].

O tempo de tratamento indicado como 0h, corresponde na realidade a uma amostra que foi submetida apenas ao “sputtering”, seguido de aquecimento até 430°C. Nessa amostra os autores puderam observar, via microscopia, a formação de uma pequena camada de austenita expandida. Com o aumento dos tempos de tratamento, obteve-se maior teor de nitrogênio nas camadas, indicada pelos deslocamentos e alargamento dos picos de austenita expandida. Para os tratamentos de 3,5 e 5 horas, os picos da austenita expandida mantiveram-se constantes (linha vertical vermelha). Não foi observada a formação de nitretos, o que é coerente com a temperatura de nitretação, de 430°C [64].

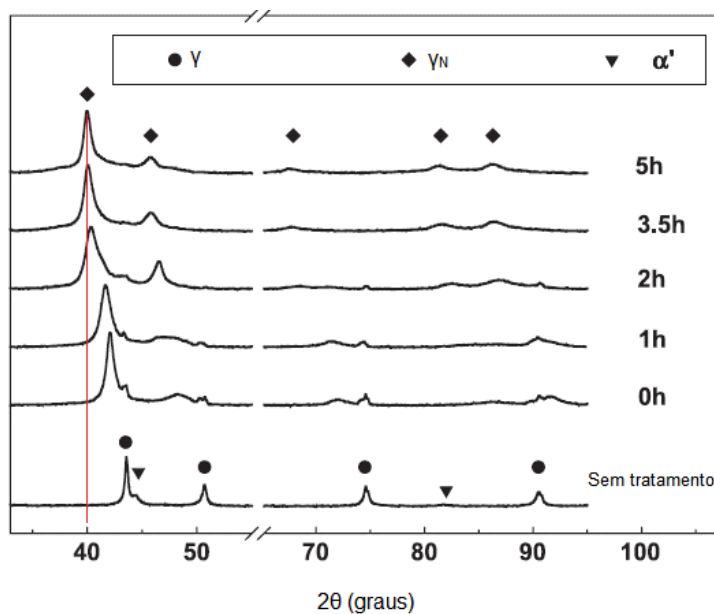


Figura 34 – Difratoograma adaptado de [64], amostras de AISI 316L nitretadas por plasma a 430°C, por diferentes tempos de tratamento [64].

Na Tabela 2 apresentam-se as espessuras de camadas obtidas para cada tempo de tratamento. Nota-se que o aumento do tempo de tratamento ocasiona espessamento das camadas, efeito análogo ao aumento de temperatura, conforme mencionado na seção anterior.

Tabela 2 – Tabela adaptada das espessuras de camadas obtidas para a nitretação por plasma do aço AISI 316L, por diferentes tempos de tratamento [64]

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressão (Pa)	Mistura gasosa	Espessura da camada (µm)	Referência
430	0	1.000		3±1	[64]
430	1	1.000		4±1	[64]
430	2	1.000	80% N ₂ + 20% H ₂	5±1	[64]
430	3,5	1.000		7±1	[64]
430	5	1.000		10±1	[64]

Os resultados de medições de dureza Knoop na superfície das amostras com e sem tratamento, efetuadas com a aplicação da carga de 10g, são apresentados na Figura 35 [64]. As durezas obtidas foram muito semelhantes entre as seguintes amostras: sem tratamento, a que passou apenas por “sputtering” (0h de nitretação) e amostra nitretada por 1 hora. Percebe-se crescimento mais significativo da dureza a partir de 2 horas de tratamento [64]. Para tratamentos de menor duração, formam-se camadas menos espessas e as medições sofrem interferência da dureza do núcleo do material, o que pode mascarar os resultados [64].

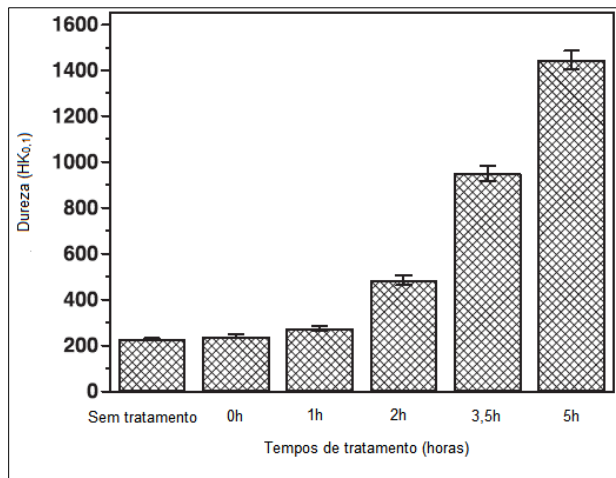


Figura 35 – Gráfico adaptado de [64]. Dureza superficial Knoop ($HK_{0,1}$) das amostras de AISI 316L nitretadas a 430°C por diferentes períodos de tempo e amostra sem tratamento [64].

Conclui-se então que o aumento do tempo de nitretação promove maior concentração de nitrogênio na austenita, ao menos nas horas iniciais de tratamento, além de aumento da espessura da camada nitretada.

2.4.3. Influência da mistura gasosa na nitretação a plasma

A composição da mistura gasosa adotada para o tratamento também tem influência sobre a formação da camada. Estudos apontam que o excesso de nitrogênio molecular na mistura gasosa [71] e altos teores de nitrogênio atômico na austenita expandida [17] podem levar à formação de trincas na camada, em decorrência do aumento de tensões internas no material. Por sua vez, as trincas levam à deterioração da proteção à corrosão, pois permitem o contato do meio corrosivo com o material sem tratamento [17].

Em um estudo de 2017, pesquisadores compararam os efeitos de duas diferentes misturas gasosas na nitretação por plasma D.C., do aço AISI 316L, a 400°C , por 20 horas, a 650 Pa. Todas as amostras passaram por pulverização catódica contendo 50% Ar + 50% H_2 e os demais parâmetros de tratamento foram mantidos constantes. Para a nitretação, um grupo de amostras foi tratado à mistura gasosa de 25% N_2 + 75% H_2 e o segundo grupo, 20% N_2 + 80% H_2 [54].

A espessura da camada obtida para a composição de 25% N₂ + 75% H₂ foi maior, com espessura de camada total de ~19 µm, enquanto a mistura gasosa de 20% N₂ + 80% H₂ resultou na formação de camada com espessura total de ~16,5 µm [54].

Com relação à concentração de nitrogênio ao longo da camada, a mistura mais pobre em nitrogênio resultou em maior gradiente ao longo da camada, embora o valor máximo tenha ficado muito próximo ao da mistura com maior pressão parcial de nitrogênio [54]. Para a dureza, foi obtido comportamento análogo, valores máximos similares, porém maior gradiente para a mistura com menos nitrogênio [54]. A observação das fases formadas através da técnica de DRX fornece informações alinhadas com tais resultados.

A mistura mais rica em nitrogênio resultou na formação de CrN, Fe₃N e Fe₄N, além da γ_N. Já para as amostras tratadas a 20% N₂ + 80% H₂, foi detectada apenas a formação de Fe₄N [54]. Isso indica de que o aumento do teor de nitrogênio na mistura gasosa aumenta o teor de nitrogênio na camada e favorece a precipitação de nitretos [54]. Cabe ressaltar que a formação de nitretos, mesmo à baixa temperatura de nitretação, ocorreu devido ao elevado tempo de tratamento adotado.

Os efeitos do aumento da pressão parcial de nitrogênio em diferentes misturas gasosas, de 20 a 100%, foi reportado para tratamentos de nitretação por plasma utilizando gaiola catódica [71]. Observou-se que para os teores de 20, 50 e 80%, as espessuras de camadas foram de 3,6µm, 5,6µm e 31,6µm, respectivamente. No entanto, quando foi utilizado 100% de nitrogênio, observou-se diminuição da espessura de camada (21 µm) [71]. Para a condição de nitrogênio puro, a dureza da camada também foi menor [71]. Os gráficos de difração de raios-X indicaram menor expansão do reticulado da austenita para essa condição, em relação às demais. O que pode ser decorrente da maior precipitação de nitretos devido à alta concentração de nitrogênio e menor teor de nitrogênio intersticial no reticulado.

Outro estudo [72] mostrou que através da nitretação por plasma R.F. do aço AISI 304, ao se aumentar o percentual de hidrogênio gasoso em misturas contendo nitrogênio molecular, ocorreu também aumento da temperatura de tratamento [72].

Por sua vez, a adição de argônio e hidrogênio à mistura gasosa utilizada na nitretação tem a função de auxiliar na dissociação do nitrogênio molecular em nitrogênio atômico. Devido ao peso atômico do argônio em relação ao hidrogênio, o argônio tem maior influência na dissociação. Pelo mesmo fator, também ocasiona mais colisões no plasma, promovendo a manutenção da temperatura da atmosfera nitretante [50].

2.4.4. Influência do fluxo intermitente de gás

Alguns trabalhos [13,73,74] têm estudado a influência do fluxo intermitente (pulsado) de gases no controle da formação de camadas de cementita e de grafite formadas à baixa temperatura, visando promover limpeza superficial e favorecer a difusão do carbono na cementação. A utilização de pulsos de gás já foi realizada em tratamentos de cementação por plasma, cujos resultados foram publicados por MELLO, em 2015 [13]. Para a nitretação por plasma não foram encontradas publicações utilizando-se processos com pulso de gás até o momento.

Nos experimentos de cementação foram realizadas cinco diferentes condições de tratamento, com duração total de 3h e variações nas composições das misturas gasosas utilizadas, além de diferentes regimes de alimentação dos gases. No total, foram três tratamentos contínuos e dois pulsados, conforme mostra a Tabela 3 [13].

Tabela 3 – Nomenclatura, condição de fluxo gasoso e composição da mistura gasosa dos tratamentos de cementação por plasma a baixa temperatura, de ferro puro sinterizado [13]

Nomenclatura	Fluxo de CH ₄	Composição gasosa utilizada
C0,5	Contínuo	99,5% H ₂ + 0,5% CH ₄
C1	Contínuo	99% H ₂ + 1% CH ₄
C2	Contínuo	98% H ₂ + 2% CH ₄
C2PH	Pulsado (10 em 10min)	98% H ₂ + 2% CH ₄ 100% H₂
C2PN	Pulsado (10 em 10min)	98% H ₂ + 2% CH ₄ 98% H ₂ + 2% N₂

As espessuras de camada obtidas para cada ciclo estão retratadas na Tabela 4. Percebe-se que os tratamentos com fluxo pulsado de gás resultaram nas maiores espessuras de camada, além de menores desvios padrão, resultantes de maior uniformidade de espessura ao longo das amostras [13].

Tabela 4 – Valores médios das espessuras de camada obtidas [13].

Ciclo (nomenclatura)	Espessura média das camadas (μm)				
	C0,5	C1	C2	C2PH	C2PN
Espessura média da camada	0,514	0,562	0,671	0,823	1,267
Desvio padrão	0,198	0,248	0,218	0,155	0,195

Para o ciclo C2PH, foi proposto que o efeito da adição de hidrogênio haveria contribuído para o aumento da espessura de camada, uma vez que ao ser cortado o fluxo de CH_4 , a mistura gasosa do tratamento era de 100% de H_2 . Esse efeito seria devido à promoção de limpeza superficial capaz de eliminar a camada de grafite que se formaria durante o tratamento [13].

O ciclo C2PN, que resultou na maior espessura de camada, utilizou-se da alternância entre pulsos de CH_4 e N_2 . Para esse caso, levantou-se a hipótese de que a utilização do nitrogênio tenha promovido a formação de nitretos e carbonitretos, levando ao maior crescimento da camada [13].

Percebe-se que o processo de utilizar fluxo intermitente dos gases (pulsar) está atrelado a um fenômeno difusivo bastante interessante, que pode ser utilizado para controle das propriedades da camada nitretada.

2.5. DADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS EM TRABALHOS CIENTÍFICOS

A seguir será apresentado um quadro resumo contendo resultados obtidos a partir da nitretação por plasma do aço AISI 316L e AISI 316LM (grade desenvolvida para aplicações médicas). Exceto pelo tratamento III, todas as demais nitretações utilizaram fonte D.C.

Para a investigação da relação entre a espessura da camada e do tempo de tratamento, foi adotado o cálculo da “taxa de crescimento parabólico da camada” para tratamentos difusivos, conforme mostra a Equação 2.3. [75].

$$W = \frac{d}{\sqrt{t}} \quad \text{Equação 2.3}$$

Em que:

W: taxa de crescimento parabólico da camada ($\mu\text{m h}^{-0,5}$)

d: espessura da camada (μm)

t: tempo de tratamento (h)

Os resultados apresentados no Quadro 1 comprovam que a variação dos parâmetros adotados nos experimentos resulta em camadas nitretadas com diferentes características e propriedades. Por exemplo, tratando-se da dureza superficial medida em escala Knoop, os valores obtidos para diferentes experimentos variam de 900 HK_{0,05} (experimento IV) a 1540 ± 60 HK_{0,05} (experimento VI). Para o experimento III, que utilizou diferentes temperaturas de tratamento, mantidas as demais condições, foram obtidas durezas de 465 ± 15 a 1.125 ± 25 HV_{0,01}. Já para o tratamento VI, em que foram adotadas diferentes pressões de tratamento, mantidas as demais condições, as durezas variaram de 1286 ± 29 HK_{0,05} a 1540 ± 60 HK_{0,05}.

Com relação às misturas gasosas utilizadas na etapa de limpeza, observa-se que variam entre composições contendo nitrogênio e hidrogênio, argônio e hidrogênio e hidrogênio puro. Para as pressões utilizadas nas nitreções, nota-se variação na faixa de 150 a 2.000 Pa. Já as temperaturas de tratamento variam de 350 a 540°C, o que permite a obtenção de diferentes fases: austenita expandida, nitretos de ferro e de cromo.

Ao se compararem os resultados obtidos pelos experimentos I [54] e II [39], para os casos em que foi utilizada a mesma mistura gasosa 25% N₂ + 75% H₂, a mesma temperatura de tratamento de 400°C, as fases resultantes foram as mesmas: austenita expandida, nitretos de ferro e nitreto de cromo. No entanto o experimento III [76], para a condição de nitreção a 400°C não resultou na formação de nitretos, o que pode ter relação com o menor tempo de tratamento adotado em relação às condições I e II.

As concentrações de nitrogênio na camada também apresentam grande faixa de variação de acordo com as condições de tratamento adotadas, variando de 18 a 32%, para os experimentos I [54] e VII [48], respectivamente. O valor de 32% está alinhado com valores reportados em publicações prévias [34], no que se refere à concentração máxima de nitrogênio que pode ser encontrada na austenita expandida. Cabe ressaltar ainda que corresponde a uma condição de

nitretação a baixa temperatura (380°C), com duração de oito horas, para a qual foi verificada apenas a presença de austenita expandida por análises de DRX [48].

Para tratamentos realizados a 400°C, as taxas de crescimento de camada máximas obtidas, variam de $2,2\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-0,5}$ para experimento II [39] até $6,4\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-0,5}$ para o experimento IV [76]. Valores mais altos podem ser obtidos a temperaturas mais elevadas, chegando a até $21\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-0,5}$ para o tratamento V [69], realizado a 500°C.

Portanto, nota-se que para efeitos de comparação de resultados entre diferentes experimentos, devem ser levados em consideração vários fatores referentes aos parâmetros adotados para a execução dos experimentos. Vale lembrar que estão reportados no quadro apenas alguns parâmetros e propriedades da austenita expandida, devido à complexidade do assunto.

Quadro 1 – Apresentação de resultados experimentais publicados em trabalhos científicos

Número de referência	Material	Taxa de crescimento parabólico ($\mu\text{m.h}^{-0.5}$)	Mistura gasosa do sputtering	Pressão de tratamento (Pa)	Mistura gasosa da nitretação	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)	Espessura camada (μm)	Fases	N máx. (%a)	Dureza superficial	Referência Bibliográfica
I	AISI 316L	4,2	50%Ar + 50%H ₂	650	25%N ₂ + 75%H ₂	400	20	15 (C.E.) 4 (C.I.)	γN F _{2,3} N Fe ₄ N CrN	~18 ~18	1125±70 H _{v0,05}	[54]
		3,7			20%N ₂ + 80%H ₂			14 (C.E.) 2,5 (C.I.)			1090±50 H _{v0,05}	
II	AISI 316L	2,2	100% H ₂	250	25%N ₂ + 75%H ₂	400	12	7,1±0,5	γN Cr ₂ N γ' - Fe ₄ N ϵ - Fe ₃ N	-	15,3 ± 3 GPa	[39]
		3,5			75%N ₂ + 25%H ₂			11,5±0,7			14,9 ± 2 GPa	
III	AISI 316L	2,5	100% H ₂	400	50%N ₂ + 50%H ₂	350	2	3,5±0,5	γN	-	465±15 H _{v0,01}	[76]
		3,9						5,5±0,5			555±15 H _{v0,01}	
		6,4						9±1			675±15 H _{v0,01}	
		7,8						11±1			675±25 H _{v0,01}	
		11,3						16±1			CrN e γ' - Fe ₄ N	

IV	AISI 316L	2,5	80%N ₂ + 20%H ₂ à 310°C	1.000	80%N ₂ + 20%H ₂	400	5	4,3±0,4 (C.E.) 1,4±0,1 (C.I.)	γ _N ε' _N	22,5	900 H _{K0,05}	[55]		
		5,5						9,9±0,6 (C.E.) 2,5±0,4 (C.I.)					γ _N ε' _N γ-Fe γ(N-C)	21,5
V	AISI 316L	1,8	-	1.000	80%N ₂ + 20%H ₂	400	5	4±1	γ, γ _N , e CrN	-	790 H _{K0,01}	[69]		
		4,5						10±1					γ _N e CrN	1.450 H _{K0,01}
		5,8						13±1					γ _N e CrN	1.450 H _{K0,01}
		8,0						18±2					γ _N , CrN e Fe ₄ N	1.450 H _{K0,01}
		21,0						47±3					γ _N , CrN e Fe ₄ N	1.550 H _{K0,01}
VI	AISI 316L	6,7	80%N ₂ + 20%H ₂	150	80%N ₂ + 20%H ₂	430	5	15±1	γ _N , e CrN	-	1540±60 H _{K0,05}	[77]		
		8,0		250				18±2					γ _N , CrN e Fe ₄ N	1506±54 H _{K0,05}
		5,4		500				12±1					γ _N , CrN e Fe ₄ N	1405±40 H _{K0,05}
		4,5		1.000				10±1					γ _N , CrN	1272±24 H _{K0,05}
		4,0		2.000				9±1					γ _N , CrN	1286±29 H _{K0,05}
VII	AISI 316LM	2,7	-	300	85%N ₂ + 15%H ₂	380	0,5	1,90	γ _N (DRX)	~23	-	[48]		
		1,52						8		4,31			~32	
VIII	AISI 316L	-	-	500	100% NH ₃	540	1	-	γ _N CrN Fe ₄ N Fe ₂₋₃ N (XPS)	-	1060 H _{V0,05}	[70]		

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de preparo de material, experimentos e caracterizações que foram utilizados nesta pesquisa são apresentadas no fluxograma da Figura 36. Maiores detalhes serão discutidos ao longo deste capítulo.

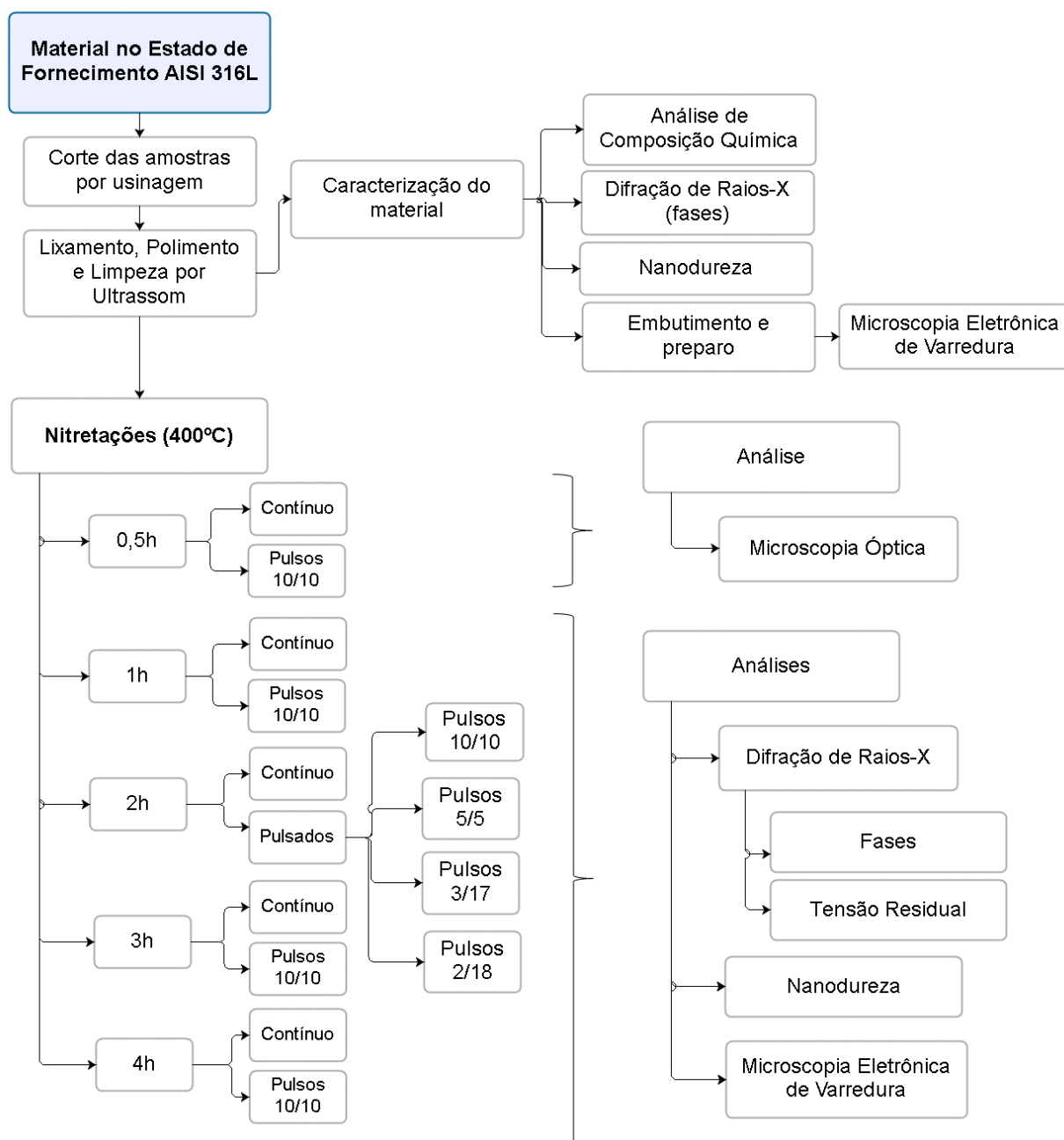


Figura 36 – Fluxograma das etapas de preparo do material, experimentos e caracterizações.

Cabe ressaltar que as amostras nitretadas por meia hora não passaram por todas as análises que as demais, devido a indisponibilidade de alguns equipamentos. Para essas amostras foi realizada apenas análise via M.O. para medição de camadas.

3.1. MATÉRIA-PRIMA E PREPARO DAS AMOSTRAS

O material de estudo foi o aço inoxidável austenítico AISI 316L, adquirido na forma de barra trefilada de diâmetro 1/2” e comprimento de 6m. A Tabela 5 apresenta a composição química do aço 316L de acordo com o especificado pela norma ASTM¹⁰ A276 e a composição do aço inoxidável utilizado para a realização do presente trabalho. A análise de composição química do material foi realizada pela empresa “SpectroScan Tecnologia de Materiais Ltda.” e os resultados são os valores médios obtidos pela queima de três amostras em estado de fornecimento.

Nota-se que o material utilizado apresenta teores residuais de alumínio e vanádio, e também teor de cobre inesperado. Além disso, o teor de molibdênio, de 1,67%, encontra-se abaixo do mínimo especificado pela faixa de 2,00 a 3,00%. Contudo, aproxima-se bastante do 316L, de modo que para fins de simplificação será assim tratado neste trabalho.

Tabela 5 – Composições químicas do aço 316L, conforme ASTM A276 e do aço inoxidável utilizado neste trabalho.

Composição Química (%p)													
316L	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Al	V	Cu	Fe
ASTM A276	0,03	2,00	0,045	0,03	1,00	16,0 – 18,0	10,0 – 14,0	2,00 – 3,00	...	–	–	–	Bal.
Valor medido	<0,012	1,66	0,017	0,018	0,280	17,1	10,6	1,67	–	0,011	0,074	0,702	Bal.

¹⁰ ASTM – American Society for Testing and Materials

As amostras foram cortadas por usinagem a partir da barra de matéria-prima, com dimensões de comprimento 10mm e diâmetro de 1/2" (12,7mm). Após o corte, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico 98GL por dez minutos, para remoção de resquícios do fluido de corte utilizado na usinagem.

As faces e a lateral das amostras foram então lixadas nas granulometrias 220, 320, 400, 600 e 1.200 mesh, em Lixadeiras Metalográficas Struers, modelo Knuth Rotor. Após o lixamento em cada granulometria, as amostras foram lavadas em água corrente antes de passar para a próxima lixa. Após a granulometria 1.200 mesh, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico 98GL, durante cinco minutos. A secagem foi feita por convecção forçada, na Drybox-2 da Struers.

Após a etapa de lixamento, as amostras foram polidas manualmente em apenas uma das faces, utilizando-se solução aquosa de alumina de 1 μ m, na politriz APL-4 da Arotec. Fez-se então a limpeza em banho de ultrassom com álcool etílico 98GL, por dez minutos e secagem na Drybox-2 da Struers, com convecção forçada. Após a secagem, para evitar contaminações antes das nitretações, as amostras foram armazenadas em pacotes plásticos individuais com fecho hermético.

A microestrutura do material conforme estado de fornecimento é apresentada a seguir. Na Figura 37 tem-se menor ampliação, evidenciando-se "marcas" de trefilação da barra no sentido longitudinal das amostras. Na Figura 38 tem-se uma região com bastante deformação, o que também é mostrado em mais detalhes na Figura 39.

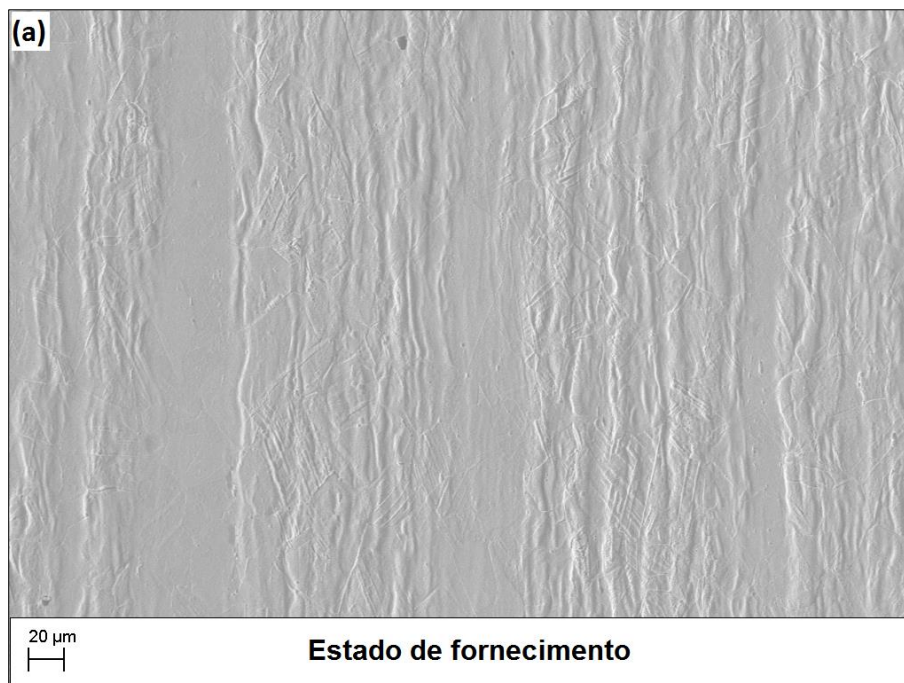


Figura 37 – Microestrutura do material no estado de fornecimento, evidenciando marcas de trefilação no sentido longitudinal das amostras / barra de matéria-prima.

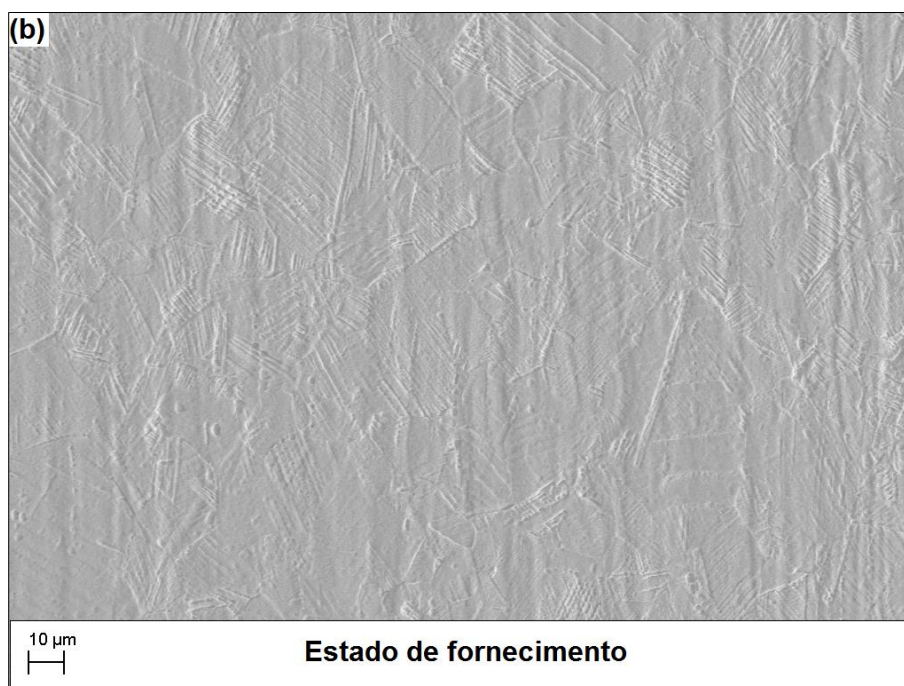


Figura 38 – Microestrutura do material no estado de fornecimento, evidenciando-se região com marcas de trefilação.

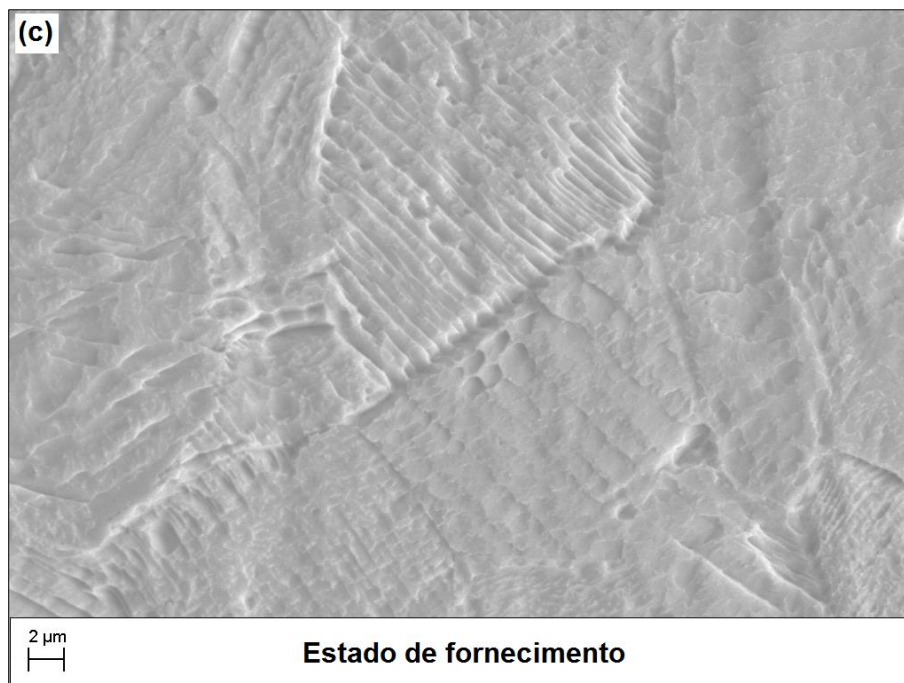


Figura 39 – Detalhe do material em estado de fornecimento em região com deformações devido à trefilação.

O espectro da difração de Raios-X do material conforme fornecido é apresentado na Figura 40. Os picos correspondem à austenita, conforme indicado no gráfico. As fases foram identificadas com base na carta de difração PDF-2 # 00-023-0298, do ICDD (2003).

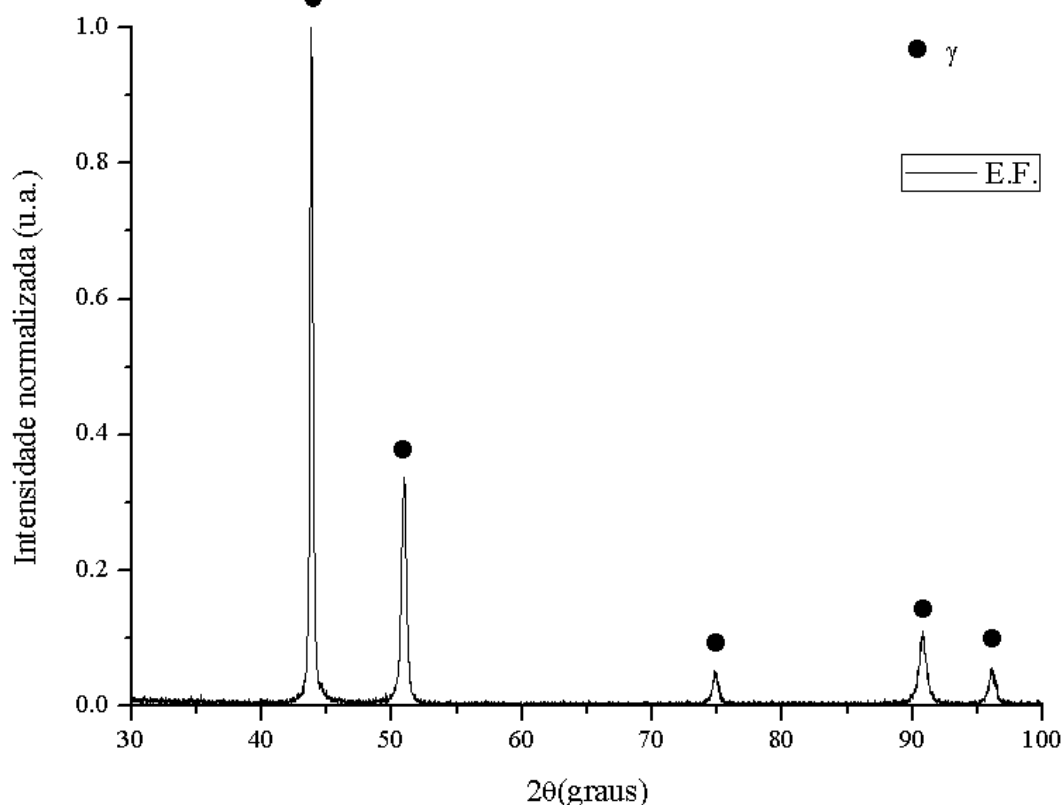


Figura 40 – Difratograma do material em estado de fornecimento (E.F.)

3.2. NITRETAÇÕES

Para a realização das nitreções por plasma foi utilizado reator que possui câmara de vácuo de Ø300mm x 300mm. A representação esquemática do reator e equipamentos acessórios encontra-se na Figura 41. Utilizou-se fonte de corrente contínua e onda retangular, modelo SDSPUL, sendo os parâmetros t_{on} (corrente circulante), t_{off} (corrente nula) e T_{ap} (tensão) ajustáveis.

Todas as nitreções foram realizadas a 400°C, com ocasionais variações que não ultrapassaram a tolerância de $\pm 5^\circ\text{C}$. Como as paredes do reator utilizado não são aquecidas, o ajuste da temperatura foi realizado por meio de ajustes em t_{on} .

O controle da passagem de gases dos cilindros para o reator foi feito por meio de fluxímetros, o que permitiu a utilização de fluxo intermitente de nitrogênio no reator durante alguns dos experimentos.

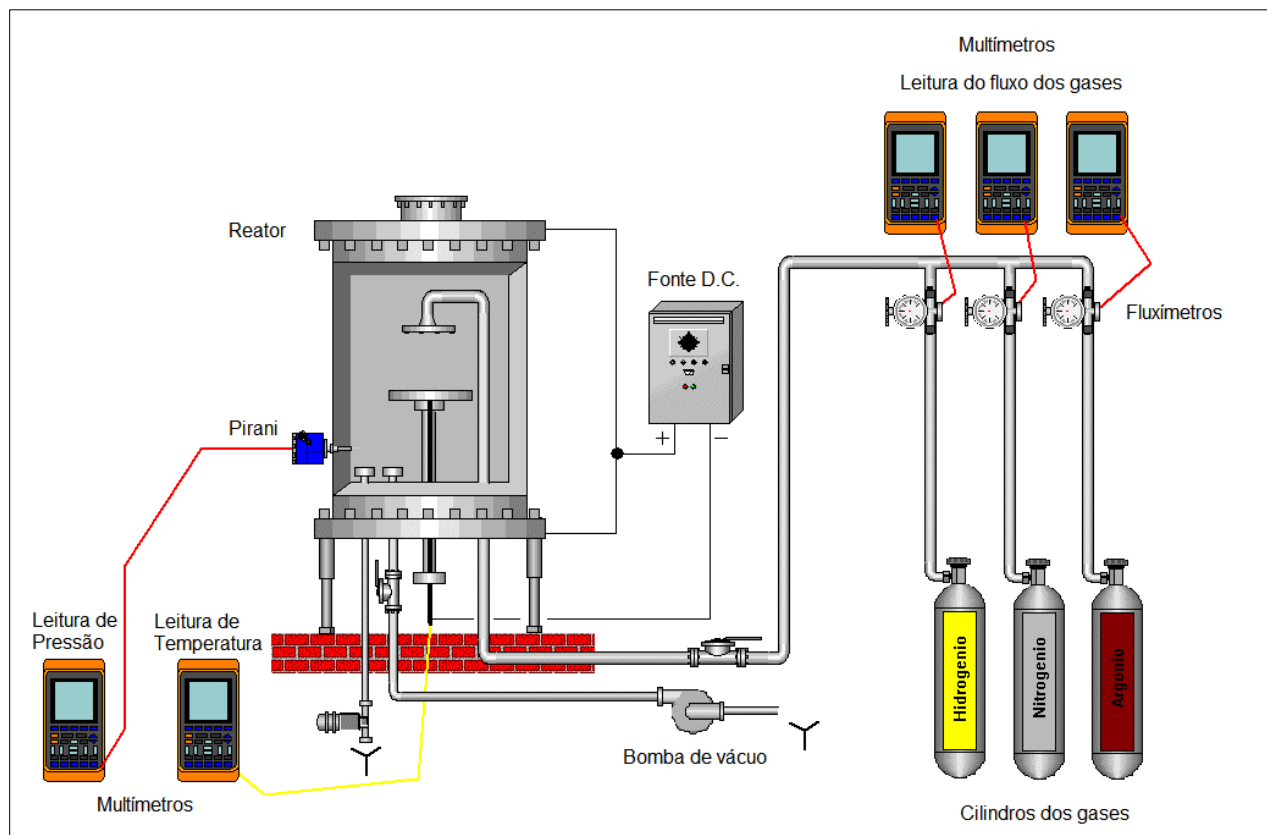


Figura 41 – Representação esquemática do reator e equipamentos acessórios

Para as condições de nitreções com fluxo pulsado de gás nitrogênio, entenda-se que durante os tratamentos havia fluxo intermitente de nitrogênio dentro do reator, mantendo-se constantes os fluxos de hidrogênio e de argônio.

As variáveis adotadas para as nitreções foram tempo total de tratamento e condições de pulsos adotadas (tempos de oferta e corte de fluxo de nitrogênio). Os demais parâmetros foram mantidos constantes a fim de serem isolados os fatores de interesse para a pesquisa.

Para os experimentos com fluxo pulsado de nitrogênio foram utilizadas diferentes condições de pulso, cujas nomenclaturas são dadas pela relação do tempo em minutos com fluxo de gás nitrogênio pelo tempo em minutos de corte do fluxo: 2/18; 3/17; 5/15 e 10/10. Por exemplo, a condição 2/18 indica que durante determinada nitreção foram realizados ciclos com: 2 minutos de fluxo de nitrogênio no reator, seguidos por 18 minutos sem fluxo de nitrogênio, sendo o período total do ciclo de 20 minutos, ciclo este repetido ao longo da duração total da nitreção.

Para a avaliação dos efeitos das condições de pulso adotadas nos tratamentos, foram utilizadas nitreções com duração total de 2 horas, sendo uma realizada com fluxo contínuo de nitrogênio e os demais com as condições de pulso 2/18; 3/17; 5/15 e 10/10.

Já para a investigação do efeito da utilização de pulsos ao longo de diferentes tempos de nitreção, foram realizados tratamentos com fluxo contínuo de nitrogênio e tratamentos de mesmas durações com fluxo pulsado de nitrogênio na condição 10/10.

A fim de simplificar discussões futuras acerca da influência das durações dos pulsos nas nitreções, o termo “*duty cycle*” é agora definido, para expressar a proporção de tempo em que houve fluxo de nitrogênio em relação ao tempo de corte do fluxo, durante os ciclos de 20 minutos já mencionados. A Equação 3.1 mostra como é feito o cálculo do “*duty cycle*”.

Equação 3.1

$$duty\ cycle\ (\%) = \frac{\text{tempo de fluxo de nitrogênio no ciclo, em minutos}}{(\text{tempo de fluxo de nitrogênio no ciclo} + \text{tempo de corte de fluxo no ciclo}), em minutos} \times 100$$

Simplificando-se a equação, uma vez que todos os ciclos de oferta e corte de nitrogênio totalizavam vinte minutos, tem-se:

Equação 3.2

$$duty\ cycle\ (\%) = \frac{\text{tempo de fluxo de nitrogênio no pulso, em minutos}}{20\ minutos} \times 100$$

Os parâmetros utilizados para a realização das nitreções encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros utilizados nos tratamentos de nitreção por plasma

Parâmetros adotados para as Nitreções	
Temperatura	400±5 °C
Fonte	C.C.
t_{on}	50±10µs
t_{off}	200µs
Tap	500V

Tempos de tratamento e condições de fluxo de N₂	½h, contínuo
	1h, contínuo
(tratamentos com fluxo contínuo de N ₂)	2h, contínuo
	3h, contínuo
	4h, contínuo
	1/2h, pulsos 10min / 10 min
(tempo com fluxo de N₂ / tempo de corte do fluxo de N₂)	1h, pulsos 10min / 10min
	2h, pulsos 10min / 10min
	2h, pulsos 5min / 15min
	2h, pulsos 3min / 17min
	2h, pulsos 2min / 18min
	3h, pulsos 10min / 10min
	4h, pulsos 10min / 10min

Mistura gasosa

Tratamentos contínuos	25% N ₂ + 25% H ₂ + 50% Ar Fluxo gasoso total: 200 cm ³ /min
Tratamentos pulsados	
N ₂ ligado	25% N ₂ + 25% H ₂ + 50% Ar
N ₂ desligado	Fluxo gasoso total: 200 cm ³ /min
	33,33% H ₂ + 66,67% Ar
	Fluxo gasoso total: 150 cm ³ /min

Pressão

Tratamentos contínuos ou pulsados em condição de fluxo de nitrogênio	4,0 Torr (540 Pa)
Tratamentos pulsados em condição de corte de fluxo de nitrogênio	3,5 Torr

Para cada ciclo foram criadas siglas de identificação para as amostras / tratamentos. Além da condição do estado de fornecimento (EF) as siglas das demais amostras indicam: um

algarismo para o tempo total de tratamento em horas, uma letra indicando se o tratamento é contínuo (C) ou pulsado (P) e as condições de pulso em minutos (tempo com fluxo de nitrogênio / tempo com corte do fluxo de nitrogênio), quando aplicável.

Tabela 7 – Legenda das amostras deste trabalho

Legenda	Tempo de tratamento (horas)	Tempo de fluxo de N₂ (minutos)	Tempo de corte de fluxo de N₂ (minutos)
E.F.	–	–	–
0,5C	0,5	–	–
1C	1	–	–
2C	2	–	–
3C	3	–	–
4C	4	–	–
0,5P1010	0,5	10	10
1P1010	1	10	10
2P1010	2	10	10
2P0515	2	05	15
2P0317	2	03	17
2P0218	2	02	18
3P1010	3	10	10
4P1010	4	10	10

Na Figura 42 é apresentado o ciclo térmico de tratamento, indicando as diferentes etapas empregadas. O processo começa quando é ligada a bomba de vácuo e feita a limpeza da câmara. Posteriormente, tem início a descarga luminescente de limpeza e aquecimento das amostras. Então inicia-se o aquecimento até a temperatura de tratamento de nitretação. Ao ser atingida a temperatura desejada, faz-se a nitretação e ao final é feito o resfriamento do sistema e das amostras.

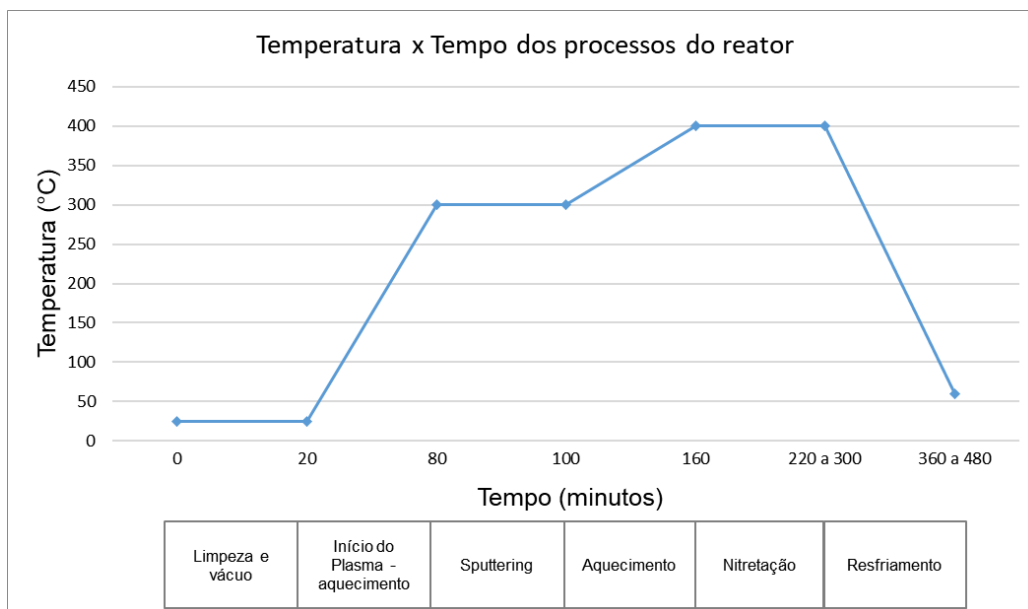


Figura 42 – Gráfico ilustrativo das etapas realizadas nos tratamentos de nitretação por plasma.

Primeiramente, deve-se atingir pressão no reator menor ou igual a 0,01 Torr (1,33 Pa). Utilizam-se então, ciclos de dois minutos de fluxo de 500cm³/min de hidrogênio, seguidos de vácuo, com o objetivo de serem eliminadas moléculas de água adsorvidas nas paredes do reator.

A seguir liga-se a fonte e tem-se a descarga luminescente, utilizando-se fluxo de 100 cm³/min de H₂ + 100 cm³/min de Ar, tensão de 500 V, a 3 Torr. Nesta etapa, ocorre aumento progressivo do t_{on}, visando a limpeza do reator e das amostras e aquecimento até 300°C.

Ao atingir-se a temperatura de 300°C, essa é mantida por 20 minutos utilizando-se a mesma mistura gasosa, de 50%H₂+50%Ar, para se promover a limpeza por pulverização catódica da superfície. Para o aquecimento até a temperatura de tratamento, de 400°C, a pressão é ajustada para 4,0 Torr e t_{on} é ajustado de modo a se alcançar a temperatura desejada e estabilizá-la.

Ao ser atingida a temperatura de tratamento, faz-se a adição de N₂ e a mistura gasosa é ajustada para 50% Ar + 25% H₂ +25% N₂, para início da nitretação. Nessa etapa, o valor de t_{on} é mantido conforme o apresentado na Tabela 6.

Decorrido o período de tratamento, as amostras são resfriadas dentro do reator sob fluxo de 100 cm³/min de H₂, com plasma ligado, t_{on}=10μs e t_{off}=200μs, até que se atinja a temperatura de aproximadamente 60°C para que seja possível a quebra de vácuo e retirada das amostras.

Antes das nitretações todas as amostras foram numeradas, com marcação na face que foi apenas lixada. Cada amostra recebeu numeração composta por dois algarismos, a dezena referenciando o experimento realizado e a unidade referenciando a posição da amostra no reator. A cada ciclo foram tratadas seis amostras, para ter-se simetria na disposição no porta amostras e para posterior padronização no envio às análises necessárias.

3.2.1. Espectrometria Óptica

Com a finalidade de se verificar o comportamento dos gases no reator durante os tratamentos pulsados, por meio da espectrometria óptica foram realizadas medições utilizando-se o equipamento HR 550 – Horiba Scientific Jobin Yvon.

O espectro foi centrado em 375nm, com fenda de 50 μ m, e tempo de exposição de 0,5s. O espectro total foi adquirido com tempo de exposição de 1s, sendo a média de 10 espectros.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS

Após as nitretações, as amostras foram caracterizadas através das seguintes análises: difração de raios-X para análise de fases; difração de raios-X para análise de tensões residuais; medição de camadas e análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de nanodureza para avaliar a dureza da superfície.

As amostras destinadas às técnicas de difração de raios-X e nanodureza não passaram por etapas adicionais de preparo após as nitretações. Já para as caracterizações por MEV e EDS¹¹, cujo interesse consiste na avaliação de composição química de algumas regiões específicas, foram utilizadas amostras embutidas e polidas, conforme será discutido a seguir.

O corte transversal das amostras foi feito com a IsoMet 4.000, da Buehler, com avanço automático de 2mm/min e velocidade de corte de 2.800 rpm. Foi utilizado o disco de corte 11- 4207-010, da mesma marca.

¹¹ EDS – Energy Dispersion Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersão de Energia)

As amostras foram então embrulhadas em fita adesiva de cobre, de espessura 0,06mm, cuja cola foi removida previamente, por processo mecânico após banho em álcool etílico 98GL por cinco minutos, para dissolução da mesma. A utilização da fita de cobre para proteger a superfície ajuda a evitar abaulamento das amostras nas etapas de preparo metalográfico.

O embutimento das amostras, foi feito com o equipamento Predopress, da Struers. Nessa etapa foi utilizada baquelite de alta dureza para retenção de borda. Em seguida, fez-se o lixamento, polimento e a limpeza das amostras, conforme procedimentos já descritos na Seção 3.1.

3.3.1. Difração de raios-X para determinação de fases

Nos ensaios de difração de raios-X para detecção de fases, foi utilizado o equipamento Shimadzu XRD-6100, com radiação de Cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 20mA e tensão de 40kV. A varredura das amostras foi feita para a faixa de 2θ entre 30 a 100° , com configuração Bragg-Brentano, à velocidade de $1^\circ/\text{min}$.

Os resultados apresentados obtidos a partir da difração de raios-X tiveram a intensidade normalizada, para fins de comparação, uma vez que variações na intensidade são devidas a diferenças na textura entre as amostras [50].

As análises dos difratogramas obtidos foram realizadas com auxílio do software X'Pert Highscore Plus e cartas de difração do "ICDD PDF-2 Release 2003". Para a identificação da austenita foi utilizada a carta 00-023-0298.

A determinação da profundidade de penetração do feixe de raios-X com incidência normal à superfície foi realizada utilizando-se a Equação 3.3 [51]:

$$x = \ln\left(\frac{1}{1 - G_x}\right) \times \frac{\sin \theta}{2 \times \mu} \quad \text{Equação 3.3}$$

Na qual:

x – penetração do feixe de raios-X;

G_x – Fração da intensidade total difratada;

θ – Ângulo de incidência do feixe;

μ – Coeficiente de absorção linear

Os valores da fração da intensidade total difratada (G_x) adotados para os cálculos da profundidade de penetração foram de 95% e 99% e encontram-se especificados na apresentação dos resultados. Com relação ao valor do coeficiente de absorção linear (μ) para a austenita expandida, este foi considerado igual a 2.025 cm^{-1} [78], conforme valores similares reportado em outros artigos [50,79].

O deslocamento dos picos nos difratogramas indica que houve alteração nos espaçamentos interplanares do material. A partir disso, para se obter a expansão do reticulado cristalino, calcula-se primeiramente o parâmetro de rede (a), a partir da distância interplanar (d_{hkl}) referente a cada pico dos difratogramas. Para o sistema cúbico, utiliza-se para o cálculo a Equação 3.4 [51], na qual h , k e l são os índices de Miller.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Equação 3.4}$$

Após a obtenção do parâmetro de rede para a condição do estado de fornecimento e demais condições de nitretação, utiliza-se a Equação 3.5 para determinação da expansão do reticulado:

$$\Delta a/a = (a_{\gamma_N} - a_{\gamma})/a_{\gamma} \quad \text{Equação 3.5}$$

Em que:

$\Delta a/a$ – Expansão do reticulado

a_{γ_N} – Parâmetro de rede da austenita expandida ao nitrogênio

a_γ – Parâmetro de rede da austenita (EF)

Também foi avaliada a proporção da expansão do reticulado obtida para o plano (2 0 0) em relação ao plano (1 1 1), utilizando-se a proporção dada pela Equação 3.6, representada pela letra grega T. A utilização deste parâmetro (T) é uma proposta da presente pesquisa e visa investigar como se comporta a relação de expansão entre os planos para tratamentos contínuos e pulsados.

$$T = \frac{\Delta\alpha/\alpha_{(2\ 0\ 0)}\%}{\Delta\alpha/\alpha_{(1\ 1\ 1)}\%} \quad \text{Equação 3.6}$$

3.3.2. Difração de raios-X para determinação da Tensão Residual

Os ensaios de Tensão Residual foram realizados utilizando-se o equipamento Shimadzu XRD-7000 X-Ray Diffractometer. Para a análise foi usada radiação $\text{CrK}\alpha$ ($\lambda=2,28970$ Å), com ângulos ψ de 0 e 45°.

3.3.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras destinadas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram submetidas a ataque químico utilizando-se o reagente Marble (4g CuSO_4 + 20ml HCl + 20ml H_2O) [80]. Primeiramente fez-se o ataque das amostras por dez segundos, que foi seguido por nova etapa de polimento leve apenas para remover o ataque, limpeza da superfície e novo ataque por setenta e cinco segundos. Esse processo de ataque, polimento e novo ataque garante que a camada de metal encruada durante o polimento seja removida e possa ser revelada a microestrutura de interesse do material [80]. As amostras passaram então por processo de limpeza em banho de ultrassom por dez minutos, utilizando-se álcool etílico 98GL, seguido por secagem em convecção forçada.

Um amostra no estado de fornecimento e uma amostra nitretada de cada ciclo foram avaliadas utilizando-se MEV. A medição das camadas foi realizada em cinco diferentes regiões, em ampliações de dez mil vezes, para obtenção das espessuras das regiões subsuperficial e interna das camadas, conforme será reportado no Capítulo 4. Os valores reportados referem-se a intervalos de confiança de 95%.

3.3.4. Análise por Microscopia Óptica

Para as amostras nitretadas por meia hora, a medição das camadas foi realizada utilizando-se microscopia óptica, devido à indisponibilidade de utilização do MEV. As medições foram realizadas utilizando-se as ferramentas do software AnalySIS, instalado em computador acoplado ao microscópio óptico Olympus BX51M, adotando-se ampliações de 1.000 vezes.

Para cada amostra, fez-se a medição da espessura em cinco regiões distintas e aleatórias, resultando-se então um valor médio, de modo a serem consideradas possíveis variações da camada ao longo das amostras. A técnica de medição adotada consiste na construção de polígonos, delimitando-se as regiões das camadas, definindo-se assim uma área de interesse correspondente à camada nitretada. Divide-se então a área do polígono (μm^2) pela largura da imagem (μm) e obtém-se assim a espessura média em μm .

3.3.5. Medições de dureza

Para a avaliação de dureza, foi utilizada a técnica de nanodureza. As medições foram realizadas na UEPG, utilizando-se o equipamento UNAT ASMEC Zwick Roell. As cargas aplicadas foram de 0,76 mN a 400 mN, com indentador de diamante do tipo Berkovich.

Os resultados de dureza média foram obtidos a partir da medição em quatorze pontos diferentes em cada amostra, evitando-se regiões de contornos de grãos, conforme mostra a Figura 43. As medições foram realizadas utilizando-se o método Q-CSM.

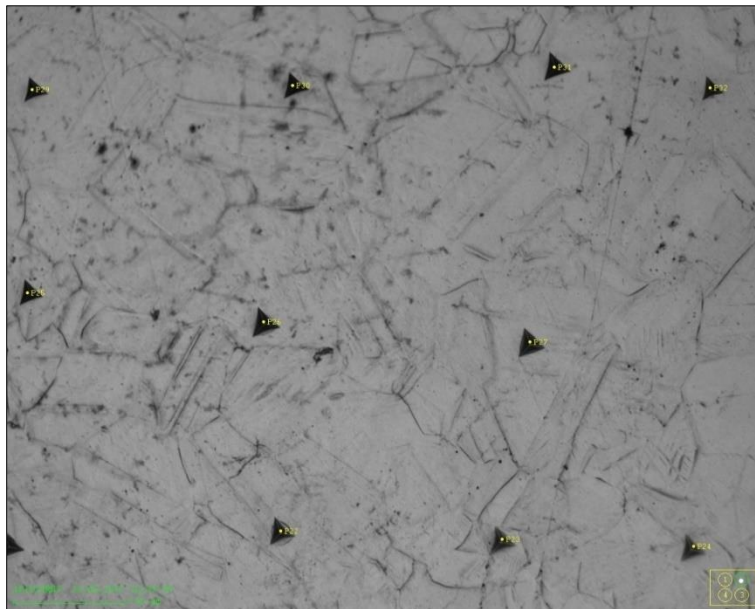


Figura 43 – Onze das quatorze indentações realizadas na amostras 1P1010.

3.3.6. GDOES

Embora não tenha sido possível a realização de ensaio de GDOES para todos os experimentos desta pesquisa, a técnica foi aplicada a algumas amostras de experimentos teste, conforme será discutido na apresentação dos resultados no Capítulo 4.

As análises foram feitas com o objetivo de quantificar-se a concentração de nitrogênio e carbono presentes nas camadas nitretadas. Foi utilizado o equipamento GDOES HORIBA GD-Profilier 2, com ânodo de diâmetro 4 mm, fonte de excitação R.F. com descarga sob pressão de 650Pa e 55W de potência.

A amostra cujo resultado de GDOES será apresentado no próximo capítulo, foi nitretada por duas horas com fluxo contínuo de N_2 , T_{ap} de 400 V, t_{on} de 30 μs e t_{off} de 150 μs , pressão de 3 Torr e demais parâmetros iguais ao reportado no Capítulo 3, para as demais nitretações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos apresentados no Capítulo 3.

4.1. ESPÉCIES PRESENTES NO PLASMA DURANTE OS PULSOS DE NITROGÊNIO

Uma vez que no presente trabalho são avaliados os efeitos do fluxo intermitente de nitrogênio durante as nitretações, no qual se trabalha num sistema sob fluxo a baixa pressão, fez-se necessária a investigação do tempo decorrido entre o fechamento da válvula de fluxo de nitrogênio (fluxímetro) e sua efetiva ausência na câmara do reator.

Para tanto, foi utilizada a técnica de espectrometria por emissão óptica. Para a faixa de varredura de 390-900nm, os resultados são apresentados na Figura 44, na qual foram destacados os principais conjuntos de emissão referentes à mistura gasosa Argônio + Hidrogênio + Nitrogênio.

O Argônio ($2p \rightarrow 1s$) apresenta diversas linhas a partir de 700nm; o primeiro sistema positivo do Nitrogênio ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) se estende em uma ampla faixa a partir dos 500nm; e por fim, a principal emissão referente ao Hidrogênio (H_α) a 656nm aparece com intensidade moderada [81,82].

Apesar da menor intensidade, foi utilizada a região entre 350 e 400nm, que aparece em destaque na Figura 44. Essa região contém bandas da emissão molecular, referentes ao segundo sistema positivo ($N_2: C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) a 357,69nm e também do íon molecular do nitrogênio (N_2^+) referente ao primeiro sistema negativo ($N_2^+: B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) a 391,44nm. Além de conter as emissões de interesse, essa faixa espectral pode ser adquirida em uma única exposição do equipamento utilizado. Dessa forma, espectros sucessivos foram adquiridos a cada 2,3s para o monitoramento da presença do nitrogênio, segundo a intensidade das emissões dessas bandas.

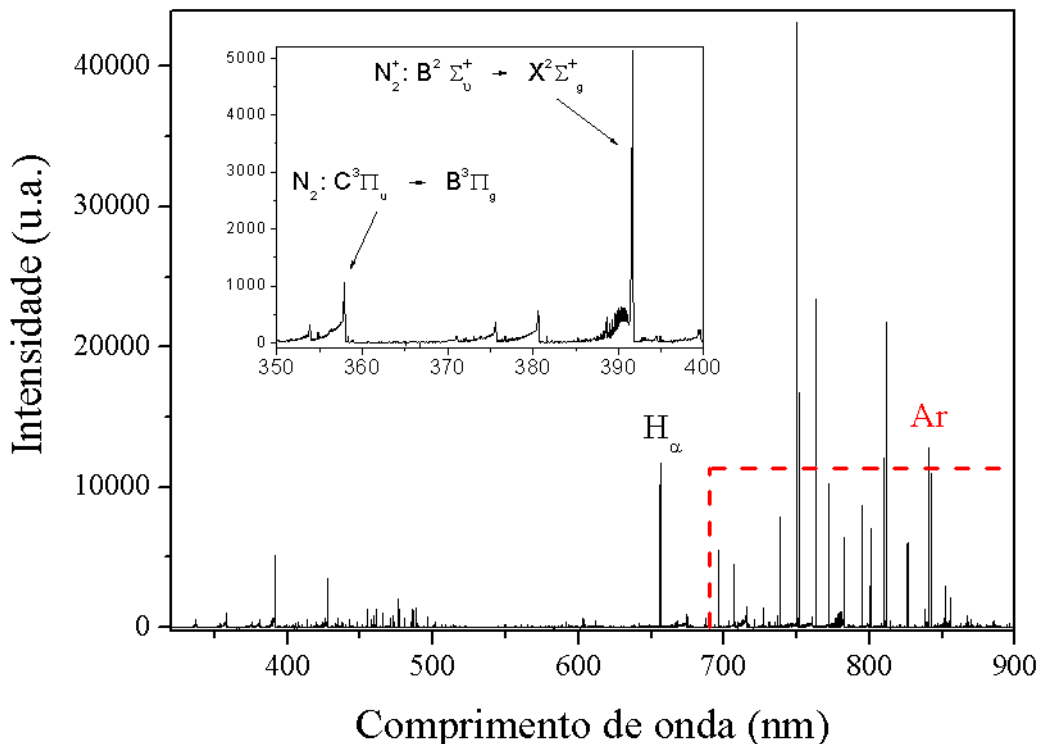


Figura 44 – Espectro de emissão óptica da mistura Ar + H₂ + N₂ na mesma câmara e nas mesmas condições experimentais de tratamento. Em detalhe, a região utilizada para monitorar a presença do nitrogênio no reator ao longo dos pulsos de gás.

Na Figura 45 apresenta-se a evolução dessas emissões, obtidas para as condições dos tratamentos de nitretação utilizados neste trabalho. Primeiramente, tem-se fluxo de nitrogênio para o plasma, logo após sua interrupção, e novamente fluxo de nitrogênio, mostrando-se assim o comportamento anterior e posterior ao corte do gás nitrogênio no reator.

Uma vez desligado o controlador de fluxo de massa (CFM desligado, linha em vermelho na Figura 45), rapidamente observa-se o início da queda nas emissões do nitrogênio. Contudo, tem-se um considerável tempo de residência do nitrogênio após seu corte efetivo, devido ao volume da câmara (que estava com nitrogênio), à pressão de trabalho utilizada e à capacidade da bomba de vácuo em expelir os gases. De fato, após 37s a emissão do N₂⁺ cai para 10% do nível anterior ao corte, mas vai atingir os valores do *background* somente após aproximadamente 60 segundos.

A resposta ao comando de retornar o fluxo é mais demorada. Dadas as características dos fluxímetros e das linhas de gás, as emissões só deixam o nível do *background* cerca de 26s

após o comando para abertura do controlador de fluxo de massa (CFM ligado, em verde na Figura 45). Uma vez detectadas novamente as emissões do nitrogênio, o tempo para se retornar aos mesmos patamares anteriores ao corte é da ordem de 40s.

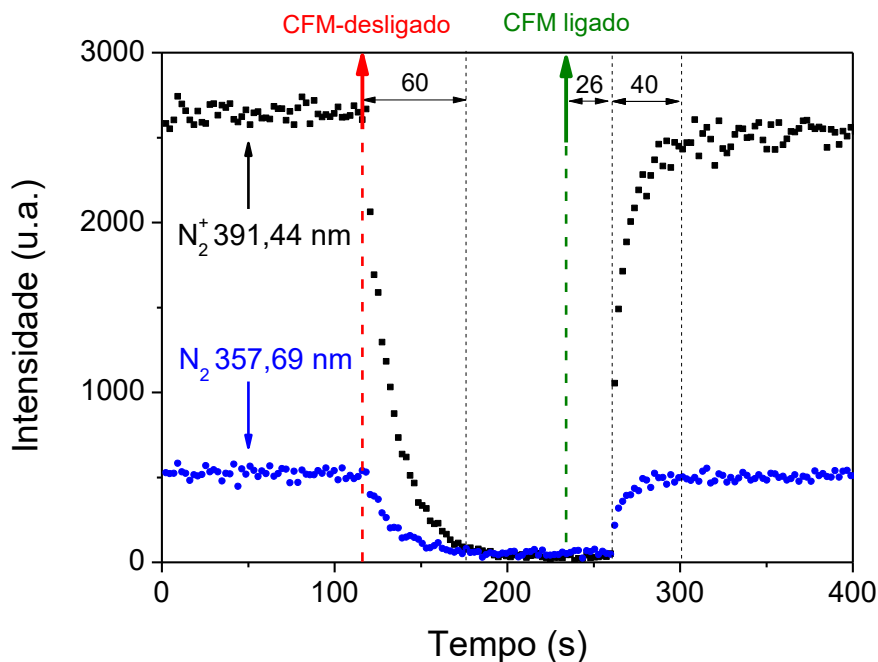


Figura 45 – Evolução da emissão óptica do nitrogênio molecular (357,60nm) e do íon molecular do nitrogênio (391,4 nm) simulando os pulsos empregados nos tratamentos.

Esse resultado indica que os períodos de tempo em que o fluxo de nitrogênio esteve desligado, que variaram entre 10 e 18 minutos, são amplamente suficientes para estudar o efeito de cessar a oferta de nitrogênio na nitretação.

4.2. CAMADAS NITRETADAS

Para avaliação dos efeitos do fluxo intermitente de nitrogênio na mistura gasosa com relação ao crescimento da camada, inicialmente serão comparadas as espessuras de camada referentes aos tratamentos contínuos e pulsados de 10 em 10 minutos, com diferentes tempos totais de tratamento.

Na Figura 46 apresentam-se: à esquerda as micrografias das amostras submetidas a tratamentos contínuos e à direita tratamentos pulsados na condição 10/10. As imagens foram alinhadas de modo a facilitar a comparação das camadas obtidas para tratamentos contínuos e pulsados de mesmo tempo total de tratamento. As micrografias (a) e (b) referem-se respectivamente às amostras 1C e 1P1010; o par (c) e (d) refere às micrografias de 2C e 2P1010, respectivamente; por fim (e) e (f) referem-se às amostras 4C e 4P1010, respectivamente. Os ataques foram realizados com Marble por 75s.

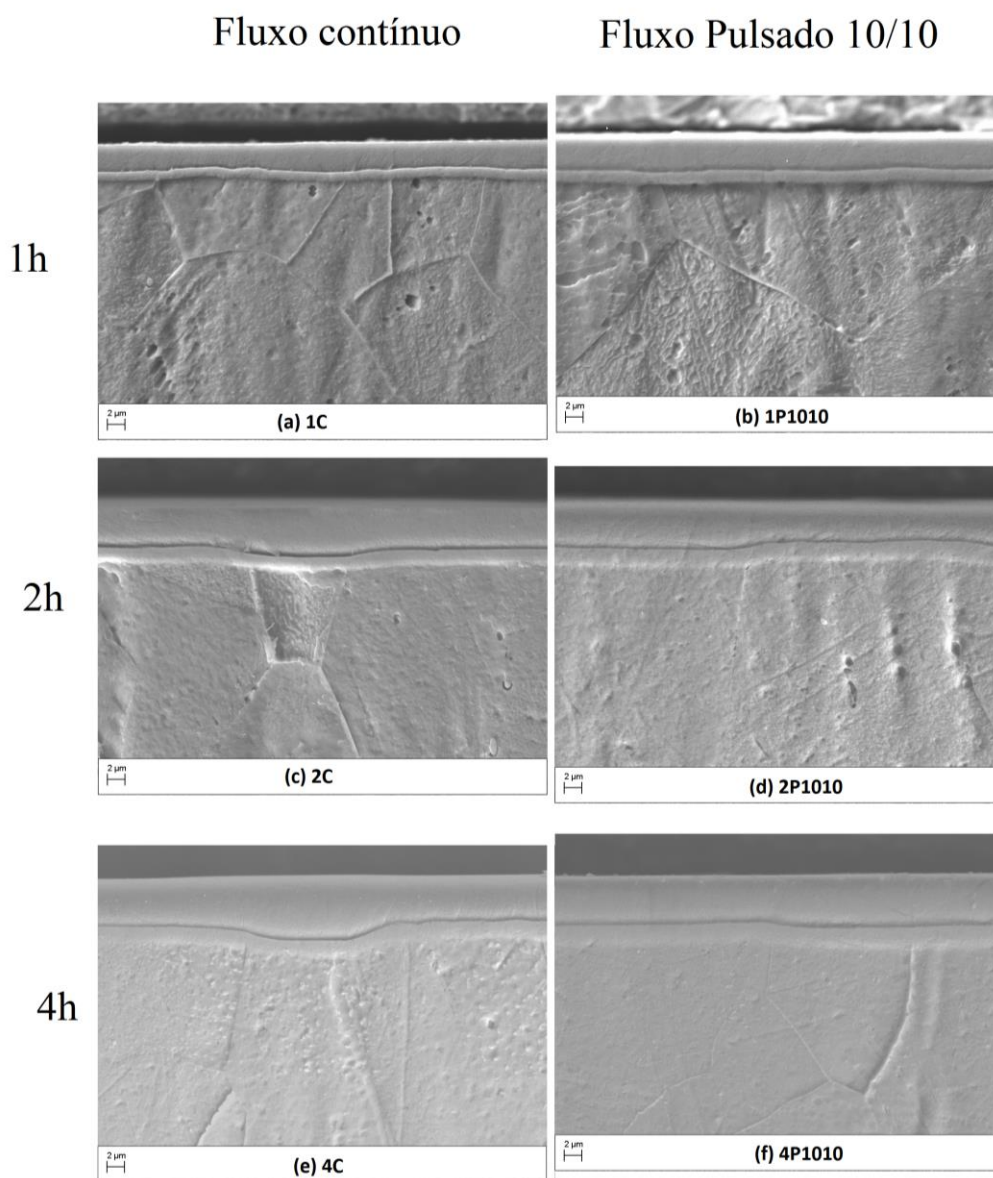


Figura 46 – Micrografias das amostras nitretadas obtidas via MEV. Imagens à esquerda (a),(c) e (e) referem-se aos tratamentos com fluxo contínuo e à direita, (b), (d) e (f) aos tratamentos com fluxos pulsados 10/10.

As espessuras de camada dos tratamentos de 0,5; 1; 2 e 4 horas, bem como as respectivas taxas de crescimento são apresentadas na Figura 47 e encontram-se detalhadas na Tabela 8. Como as medições de camada das amostras tratadas por 0,5h foram realizadas utilizando-se microscopia óptica e para as demais condições foi utilizada microscopia eletrônica, as linhas entre os pontos referentes a 0,5h e 1h encontram-se tracejadas.

A diminuição da taxa de crescimento parabólico da camada com o aumento do tempo de tratamento pode ser correlacionado com resultados publicados em outra pesquisa, em que se nota que o coeficiente de difusão do nitrogênio tende a diminuir com o aumento do tempo de tratamento [46]. Outro estudo também obteve menor taxa de crescimento parabólico da camada para maiores tempos de tratamento, em nitretação por plasma D.C. do AISI 316L à 380°C [48].

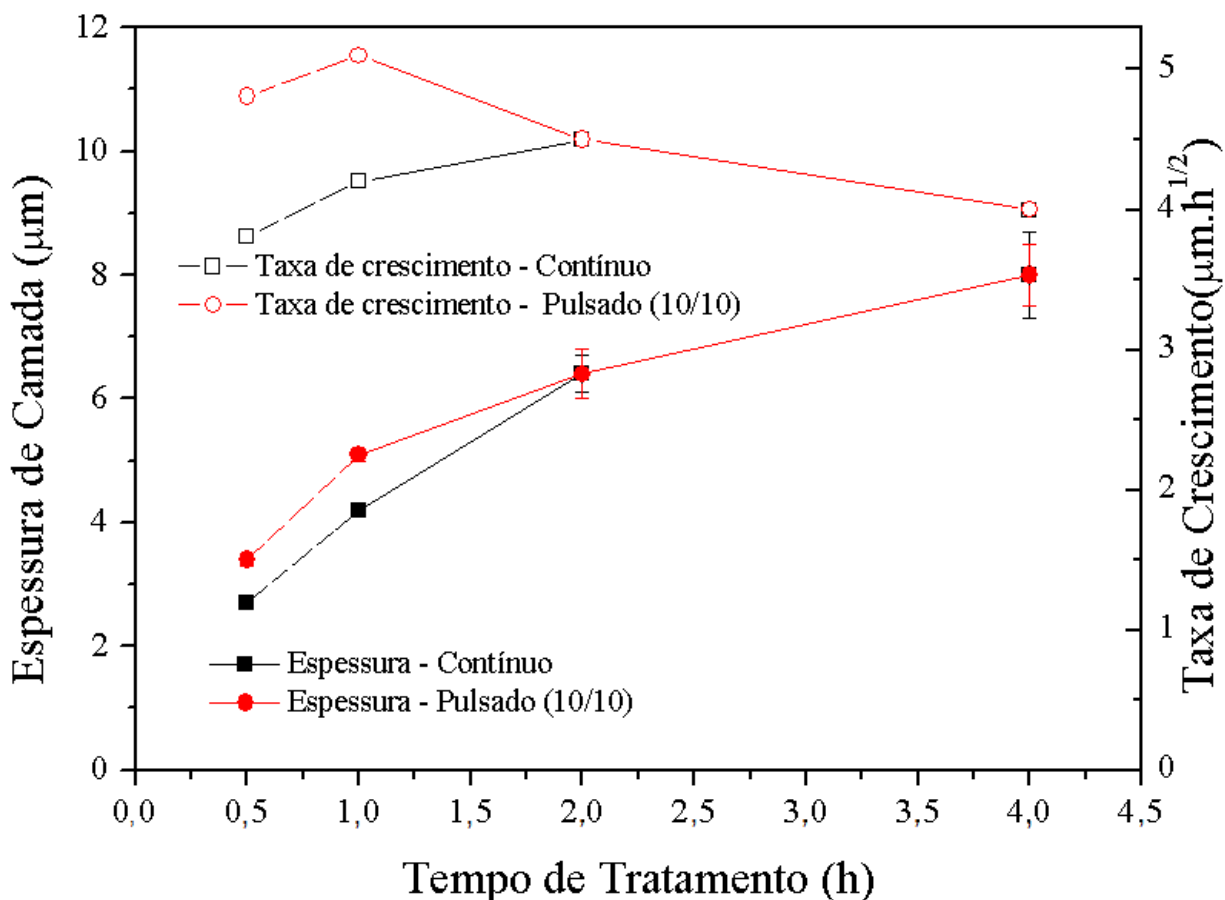


Figura 47 – Espessuras de camada e taxas de crescimento das camadas em função do tempo de tratamento, com fluxo de nitrogênio contínuo e pulsado 10/10.

Tabela 8 – Espessuras de camadas obtidas após nitretações

Amostra	Espessura da camada superficial (μm)	Espessura da camada interna (μm)	$\frac{\text{Espessura C. S.}}{\text{Espessura C. T.}}$	Espessura total da camada (μm)	Taxa de crescimento parabólico ($\mu\text{m h}^{-1/2}$)
0,5C	2,4 \pm 0,2	0,9 \pm 0,04	72,7%	3,3 \pm 0,2	4,67
0,5P1010	2,5 \pm 0,1	1,1 \pm 0,4	69,4%	3,6 \pm 0,1	5,09
1C	3,0 \pm 0,2	1,2 \pm 0,1	71,4%	4,2 \pm 0,1	4,20
1P1010	3,6 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	70,6%	5,1 \pm 0,1	5,10
2C	4,7 \pm 0,3	1,7 \pm 0,2	73,4%	6,4 \pm 0,3	4,53
2P1010	4,6 \pm 0,3	1,8 \pm 0,1	71,9%	6,4 \pm 0,4	4,53
4C	6,2 \pm 0,5	1,9 \pm 0,4	77,5%	8,0 \pm 0,7	4,00
4P1010	5,9 \pm 0,6	2,1 \pm 0,1	73,8%	8,0 \pm 0,5	4,00

Percebe-se que para as condições de meia hora e uma hora de tratamento o crescimento das camadas foi maior para os tratamentos com fluxo pulsado de nitrogênio. Para as demais condições de nitretação, considerando-se comparações entre os mesmos tempos totais de tratamento, tanto para as condições contínuas quanto pulsadas 10/10, foram obtidas as mesmas espessuras de camada.

Esses resultados são interessantes pois, no caso dos tratamentos com fluxo pulsado de nitrogênio (10/10), o tempo em que o gás esteve presente na mistura gasosa foi de metade do tempo dos tratamentos contínuos. Isso sugere uma cinética acelerada, ao menos no início do tratamento, quando o gás é pulsado. MÄNDL, S. e colaboradores [40] mostraram que a difusividade do nitrogênio na austenita expandida é dependente da concentração do nitrogênio, podendo variar em um fator da ordem de dez vezes.

Naquele trabalho é calculada a maior taxa de difusão para uma faixa intermediária de concentração de nitrogênio, entre 15 e 20%a, no entanto, sabe-se que a austenita expandida pode conter teores de nitrogênio da ordem de 30%a. Assim, apresenta-se como hipótese para esse maior crescimento da camada nos experimentos com fluxo pulsado a manutenção de um menor potencial de nitrogênio na austenita expandida. Propõe-se que a camada de austenita expandida inicialmente formada logo atinja concentrações elevadas de nitrogênio. Ao cessar do fluxo de nitrogênio, e com seu consquente movimento difusivo para o interior do material, sua concentração na camada de austenita expandida cai para valores próximos àqueles que resultam em maior taxa de difusão. Como será visto adiante, essa hipótese é suportada pela expansão da austenita observada nos difratogramas de raios-X e pelas medidas de dureza.

Para avaliação do efeito dos tempos de pulsos de nitrogênio com relação ao crescimento da camada, foram comparadas diferentes proporções de tempo de fluxo e corte de fluxo do gás, para tratamentos com duração de 2 horas. Serão apresentados a seguir os resultados das nitreções com as seguintes combinações de pulso (tempo com fluxo de nitrogênio em minutos / tempo com corte de fluxo, em minutos): 02/18, 03/17, 05/15 e 10/10.

A Figura 48 apresenta as micrografias correspondentes às amostras nitretadas por duas horas. Novamente observa-se que houve a formação de camadas duplas. Os tratamentos com condições de pulsos de nitrogênio com fluxo de gás por 2 e 3 minutos resultaram em camadas mais finas, sendo a camada da amostra 2P0317 um pouco mais espessa que a 2P0218. Já os tratamentos com pulsos de nitrogênio com fluxo de gás por 5 e 10 minutos apresentam praticamente a mesma espessura de camada, considerando-se o intervalo de incertezas das medições.

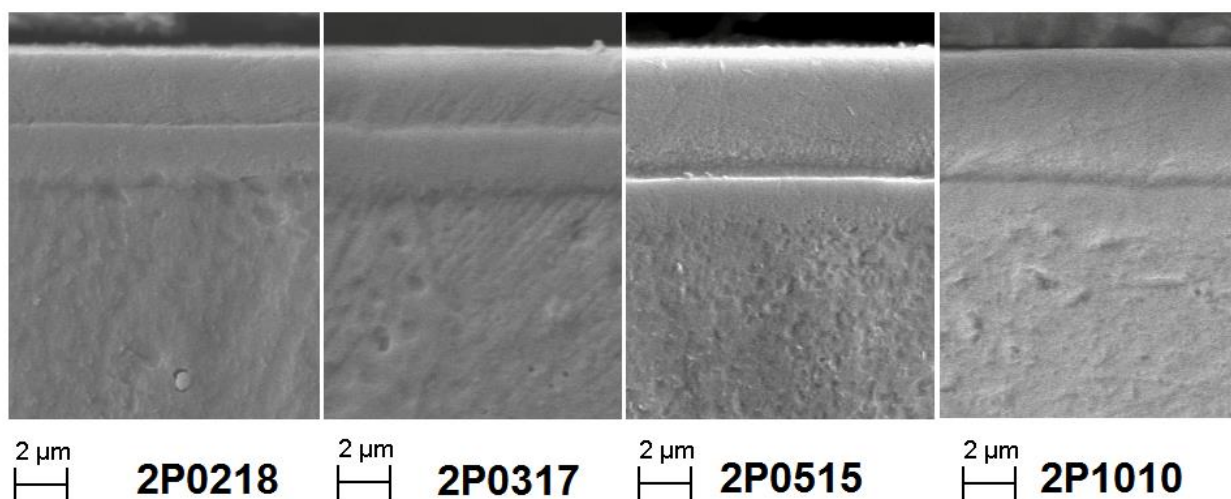


Figura 48 – Micrografias das amostras 2P0218, 2P0317, 2P0515 e 2P1010, alinhadas de modo a se permitir a comparação visual das camadas nitretadas.

As espessuras de camada e as respectivas taxas de crescimento referentes aos tratamentos com variações nas condições de pulso de gás são apresentadas na Figura 49 e detalhadas na Tabela 9. Para avaliar graficamente o efeito dos pulsos, a Figura 49 apresenta a espessura de camada e a taxa de crescimento parabólico em função do *duty cycle*. Para efeito comparativo é apresentado o ponto relativo à amostra tratada com fluxo contínuo de nitrogênio, equivalente ao *duty cycle* de 100%.

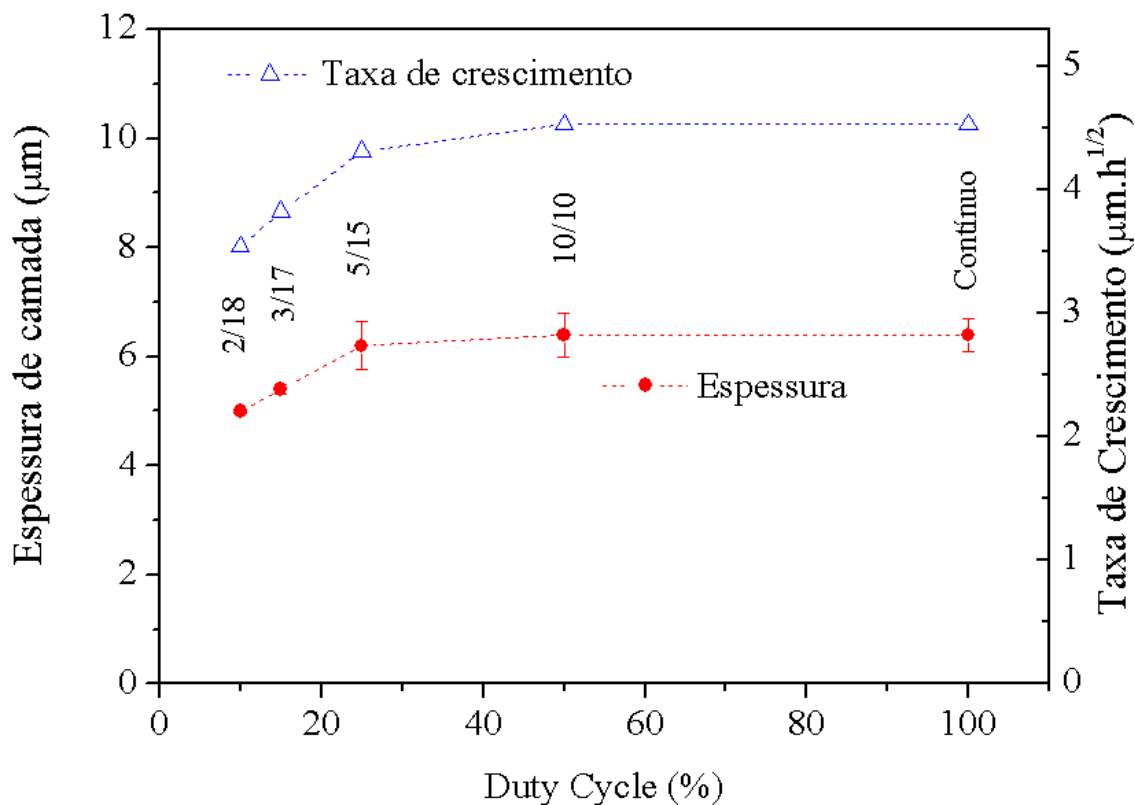


Figura 49 – Espessura de camada e taxa de crescimento parabólico das camadas em função do “duty cycle”, resultados referentes às nitreções com duração total de duas horas.

Percebe-se que as condições de pulso adotadas exercem influência sobre o crescimento da camada, sendo observado que pulsos mais curtos de nitrogênio resultaram em menores taxas de crescimento. No entanto, os pulsos de maior duração, 5/15 e 10/10 apresentam mesma taxa de crescimento parabólico da amostra tratada em fluxo contínuo, considerado o intervalo de confiança das medidas.

Tabela 9 – Espessuras de camada de amostras nitretadas por duas horas a diferentes condições de pulso de gás

Amostra	Espessura da camada superficial (μm)	Espessura da camada interna (μm)	Camada superficial / Camada total	Espessura total da camada (μm)	Taxa de crescimento parabólico ($\mu\text{m h}^{-1/2}$)
2P0218	2,9 \pm 0,09	2,1 \pm 0,1	58,0%	5,0 \pm 0,03	3,54
2P0317	3,2 \pm 0,05	2,2 \pm 0,04	59,3%	5,4 \pm 0,09	3,82
2P0515	4,7 \pm 0,4	1,4 \pm 0,2	77,1%	6,1 \pm 0,43	4,31
2P1010	4,6 \pm 0,3	1,8 \pm 0,2	71,9%	6,4 \pm 0,40	4,53
Contínua	4,7 \pm 0,3	1,7 \pm 0,2	73,4%	6,4 \pm 0,30	4,53

A partir das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), percebe-se que houve formação de camada dupla para todas as condições de tratamento. Portanto, de modo a diferenciá-las, a região da camada que se encontra logo abaixo da superfície será tratada como camada superficial (CS) e a região abaixo dessa como camada interna (CI), as espessuras de ambas somadas resultam na espessura total da camada (CT).

Alguns autores reportam que a camada dupla é constituída por uma região superficial com maiores concentrações de nitrogênio (γ_N) em relação à camada interna, com maiores concentrações de carbono (γ_C) [54,57].

Conforme descrito na Seção 3.3.6, amostras de experimentos preliminares foram submetidas à análise de GDOES, para quantificação das concentrações de nitrogênio e carbono da camada nitretada. Os resultados são apresentados na Figura 50, à esquerda encontra-se o gráfico da concentração de nitrogênio (a) em relação à profundidade analisada e à direita o gráfico da concentração de carbono em relação à profundidade (b).

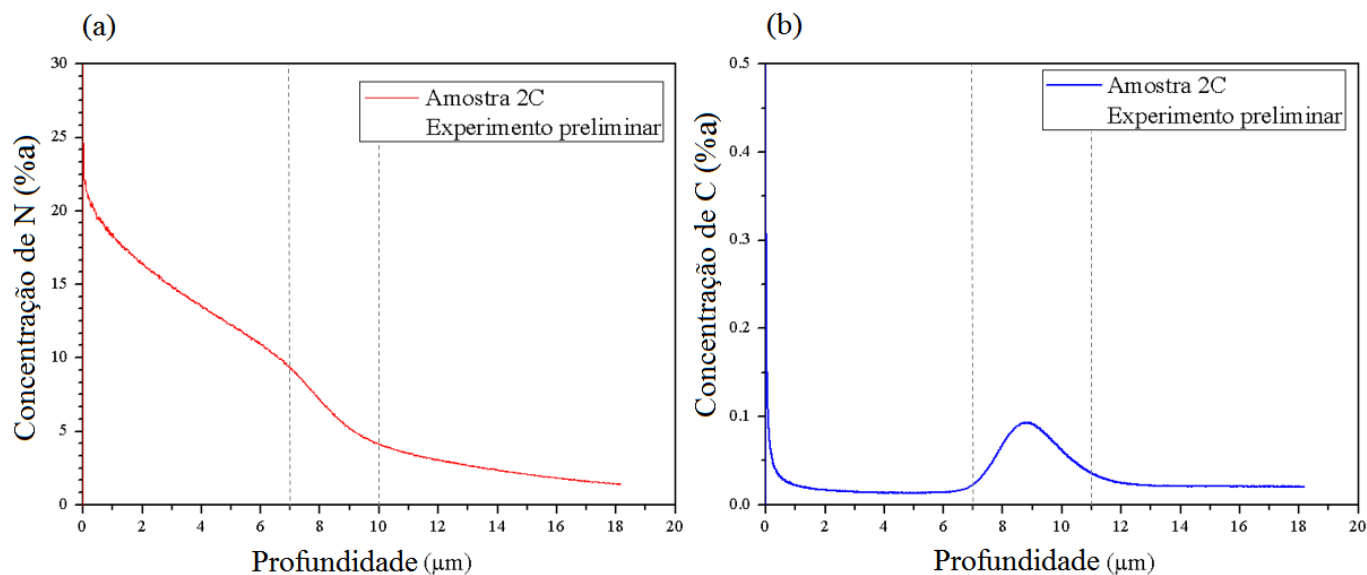


Figura 50 – Concentrações de (a) nitrogênio (%a) à esquerda e (b) carbono (%a) à direita, ao longo da camada nitretada de uma amostra de experimento preliminar.

Percebe-se que o perfil de concentração de nitrogênio, Figura 50 (a), apresenta mudança de comportamento com queda na concentração para a faixa de 7 μm a 10 μm , conforme indicam as linhas tracejadas no gráfico. Em contrapartida, existe um pico de concentração de carbono na camada que vai de 7 μm a 11 μm , cujo valor máximo encontra-se a aproximadamente 8,5 μm de profundidade. Embora o pico de carbono corresponda a menos de 0,1%a, esse valor é quase oito vezes maior do que a concentração de carbono existente no material sem tratamento.

Embora a técnica de GDOES tenha sido realizada apenas na fase de experimentos preliminares, assume-se que as demais camadas nitretadas apresentem características semelhantes, no que se refere à distribuição dos elementos intersticiais. Portanto a camada superficial será denominada como γ_N e a camada interna como γ_{Nc} .

A Figura 51 apresenta as proporções entre as espessuras das camadas superficiais (CS) com relação às espessuras totais das camadas (CT), para diferentes tempos e condições de tratamento, conforme valores previamente apresentados nas Tabelas 8 e 9. Observa-se em (a) que o aumento do tempo de tratamento faz com que as taxas CS/CT aumentem, tanto para condições contínuas quanto pulsadas, o que não ocorreu apenas para a condição 0,5C.

A proporção é muito semelhante quando comparados os tratamentos contínuos e pulsados de mesma duração (Figura 51a). Já para condições de pulso diferentes, a relação CS/CT é muito menor em tratamentos curtos.

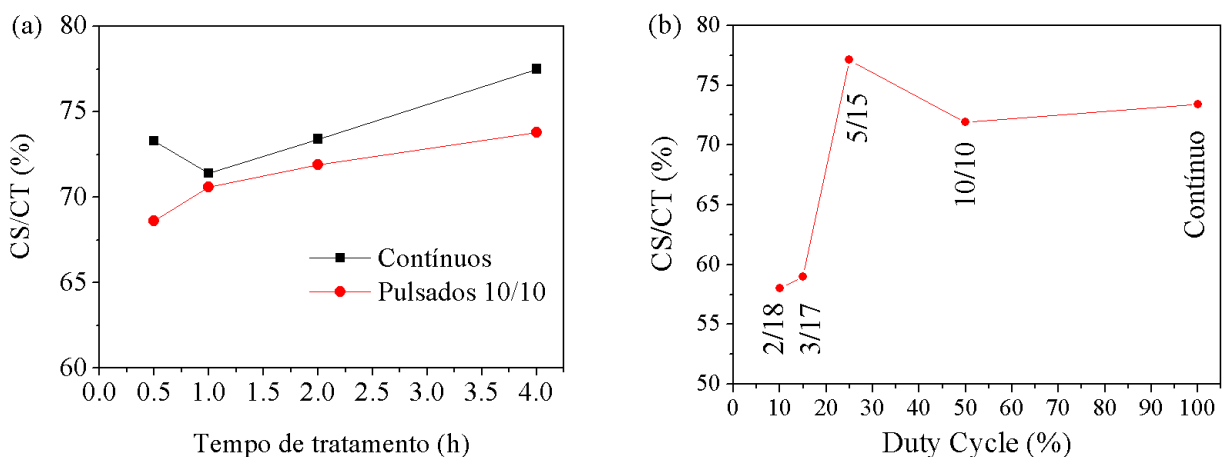


Figura 51 – Proporção CS/CT (%) em relação (a) aos tempos de tratamento e (b) à fração do período de pulso de gás em que houve fluxo de nitrogênio (“*duty cycle*”).

Adicionalmente, o detalhamento da constituição das camadas, na Tabela 9, mostra que os tratamentos sob pulsos mais curtos de nitrogênio (2P0218 e 2P0317) produzem camadas totais (CT) menos espessas. Observa-se também que tais condições produziram camadas superficiais (γ_N) menores. No entanto, para essas mesmas amostras as camadas internas (γ_{NC}) são maiores do que naquelas tratadas com oferta de nitrogênio mais prolongada (2P0515 e 2P1010).

É aceito que a maior concentração de carbono na camada interna é fruto da introdução do nitrogênio na superfície, que força a migração do carbono para o interior do material [54,57]. Análises adicionais, como as medidas dos perfis de concentração de nitrogênio e carbono dessas camadas são necessárias para melhor compreender tais resultados, pois aparentemente a força motriz para “empurrar” o carbono para o interior do material é menos pronunciada quando os pulsos são mais curtos.

Se os pulsos de gás resultarem em controle não apenas sobre a espessura de camada, mas sobre as concentrações de nitrogênio na superfície tratada, pode-se controlar seu nível de

expansão, dureza e de tensões residuais. Como exemplo, tratamentos de nitretação do aço AISI 316L sinterizado resultaram em níveis excessivos de tensões residuais, o que levou ao surgimento de trincas na camada nas regiões próximas aos poros, onde ocorreram alívios de tensões [14]. Como exemplo de uma possível aplicação, supõe-se que o emprego de pulsos de nitrogênio pode estender a utilização desse tratamento para os aços inoxidáveis sinterizados, sem o inconveniente da formação de trincas.

4.3. CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA MICROESTRUTURA

Avaliando-se as micrografias apresentadas na Figura 46 é perceptível que quanto maior o tempo de tratamento maior também a resistência ao ataque tanto da camada nitretada quanto do material logo abaixo da camada. As amostras que foram mais atacadas são as de uma hora de tratamento, indicadas na Figura 46 (a) e (b). As amostras de duas horas de tratamento (c) e (d) apresentam comportamento intermediário ao das amostras tratadas por quatro horas (e) e (f), que foram as menos atacadas.

Além de diferenças percebidas com relação ao ataque químico entre diferentes amostras, foram observadas também regiões com diferentes respostas ao ataque em cada amostra. A Figura 52 apresenta a micrografia da amostra 2P0515, que retrata tal condição.

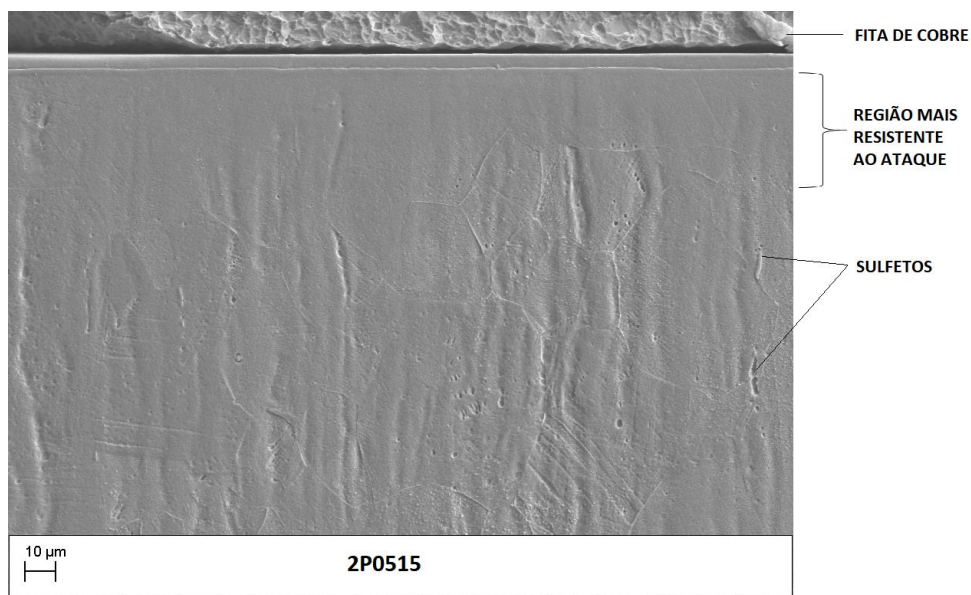


Figura 52 – Micrografia da amostra 2P0515, mostrando regiões com diferente resistência ao ataque químico e identificação de alguns sulfetos.

Houve menor ataque à camada e determinada região abaixo dela. A partir de aproximadamente 20 μ m da superfície, o ataque químico promoveu maior revelação da microestrutura, que permite a identificação de alguns sulfetos e contornos de grãos. Esse é um efeito benéfico promovido pela nitretação, pois evidencia-se maior resistência à corrosão da superfície e região subsuperficial.

Uma vez que os ataques foram realizados em condições idênticas, e levando-se em conta o comportamento do perfil de nitrogênio medido por GDOES apresentado na Figura 50 (a), o aspecto mais resistente ao ataque pode ser resultado de uma maior introdução de nitrogênio em tratamentos mais prolongados.

A partir das micrografias também foram percebidas variações no crescimento da camada nitretada ao longo de diferentes grãos. Esse efeito já foi observado por outros autores, conforme citado anteriormente na revisão bibliográfica e está relacionado ao crescimento preferencial da camada em determinadas direções cristalográficas, de acordo com variações no coeficiente de difusão [18,52].

A Figura 53 mostra a micrografia da amostra 4C, na qual foi desenhado um retângulo para destacar variações na espessura da camada nitretada que ocorrem em diferentes grãos. O mesmo comportamento é evidenciado na Figura 54, da micrografia da amostra 4P1010. Esse fenômeno ocorre tanto para tratamentos contínuos quanto pulsados e fica mais evidente em tratamentos de maior tempo total de duração, devido à maior espessura de camada.

Através da técnica de EDS, também foram avaliadas as composições químicas de alguns pontos de interesse em diferentes amostras, conforme indicado por letras nas imagens da Figura 55.

Nas regiões C, D, E e F, foram encontrados elevados teores de enxofre e manganês, além de cobre em D, E e F. Altos teores de enxofre e Ni foram detectados em A, B e G, além de elevado teor de cobre em A. Tais resultados indicam que esses compostos sejam prováveis resíduos de escória proveniente do processo de fundição que se solidificaram com o material [83]. Tais impurezas são indesejadas, uma vez que podem reduzir a resistência à corrosão do material nas regiões em que estão presentes [21].

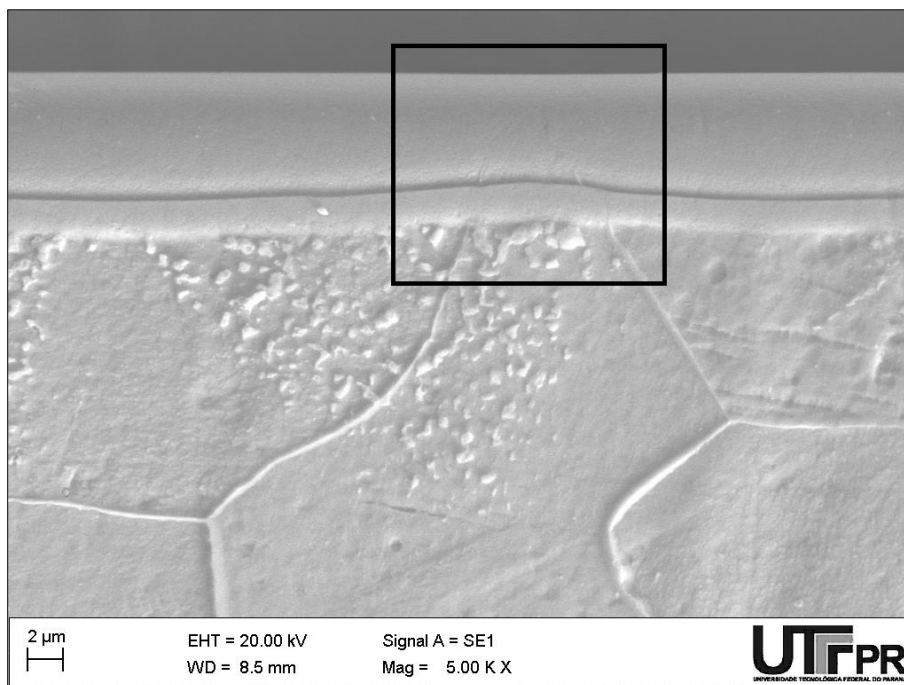


Figura 53 – Imagem de MEV da amostra 4C, na qual notam-se variações na espessura da camada ao longo de diferentes grãos.

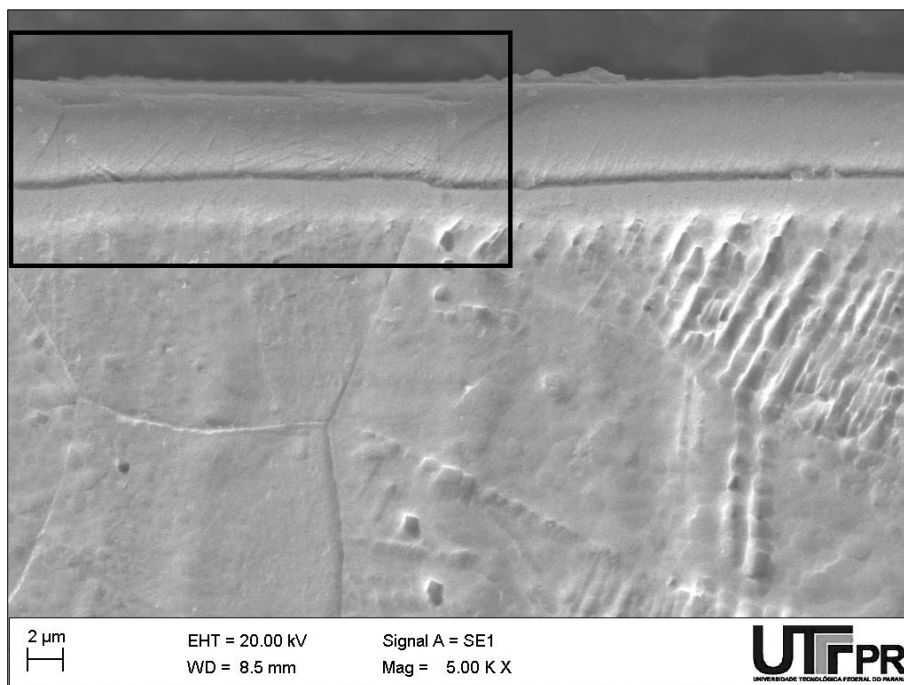


Figura 54 – Imagem de MEV da amostra 4P1010, na qual notam-se variações na espessura da camada ao longo de diferentes grãos.

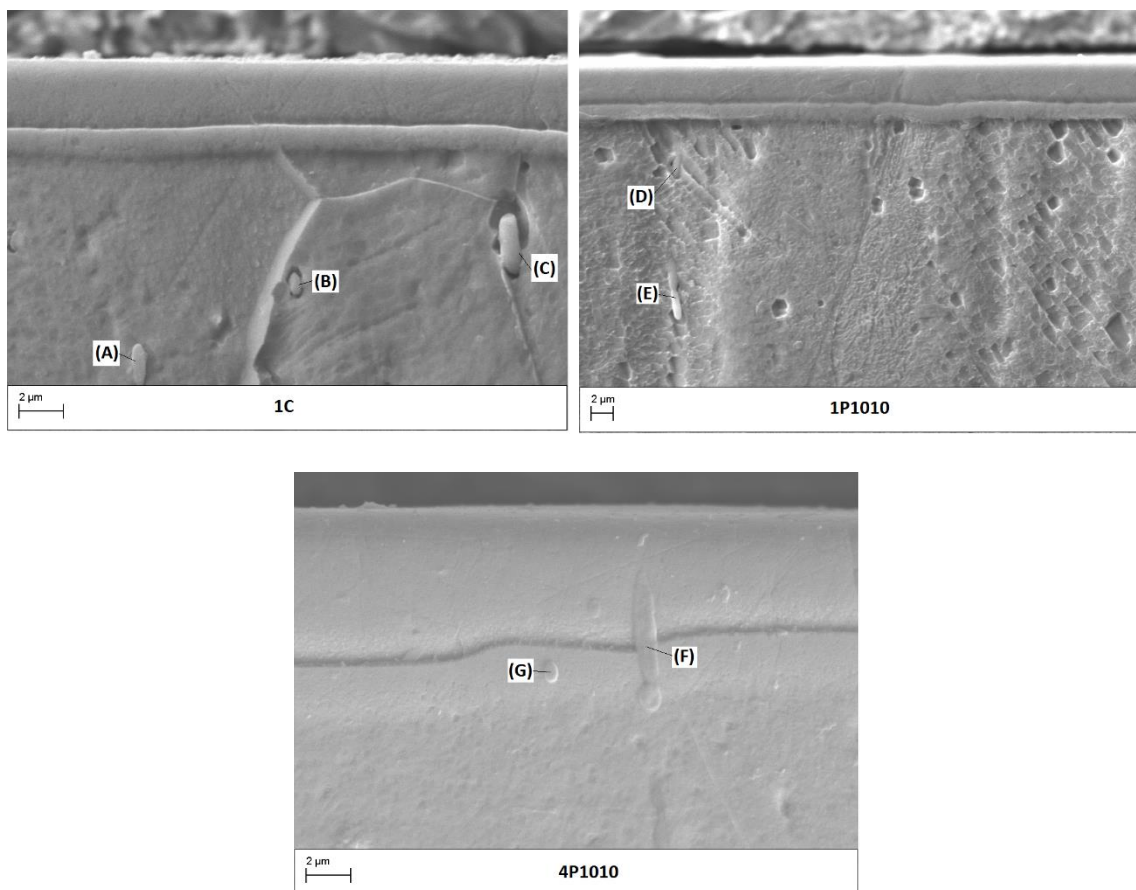


Figura 55 – Micrografias de diferentes amostras, evidenciando regiões cuja composição química foi avaliada.

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Serão apresentados a seguir os resultados da difração de raios-X e a identificação de fases referentes às amostras nitretadas. De acordo com publicações prévias [35,39,69,77], nos difratogramas da austenita expandida podem ser observados picos mais largos em relação ao material sem tratamento, devido à deformação do reticulado cristalino [84]; também menor intensidade ou até mesmo o desaparecimento dos picos de altos ângulos de difração [35,39,69,77,85]. O alargamento dos picos pode ser atribuído a gradientes de concentração de nitrogênio, presença de tensões residuais e defeitos cristalinos na camada [86]. Já o desaparecimento de picos pode ser relacionado a mudanças na orientação dos grãos que ocorrem durante a nitretação [50].

Tais características podem ser observadas nas Figuras Figura 56 e Figura 57, que apresentam as difrações de raios-X para a faixa de 2θ de 35 a 100° de todas as amostras nitretadas e do EF como referência. Para essa faixa de varredura do ângulo de incidência, a profundidade de penetração dos feixes de raio-X variou de $2,2 \mu\text{m}$ ($2\theta=35^\circ$) a $5,7 \mu\text{m}$ ($2\theta=100^\circ$), de acordo com resultados obtidos a partir da Equação 3.3, considerando-se a fração de intensidade difratada de 95%.

Tomando-se como base os picos do material no estado de fornecimento (EF) mostrados nas Figuras Figura 56 e Figura 57, percebe-se que para todas as condições de nitretação houve formação de austenita expandida, o que provoca o deslocamento dos picos para a esquerda. O efeito é mais visível para os picos referentes aos planos (1 1 1) e (2 0 0), de maiores intensidades.

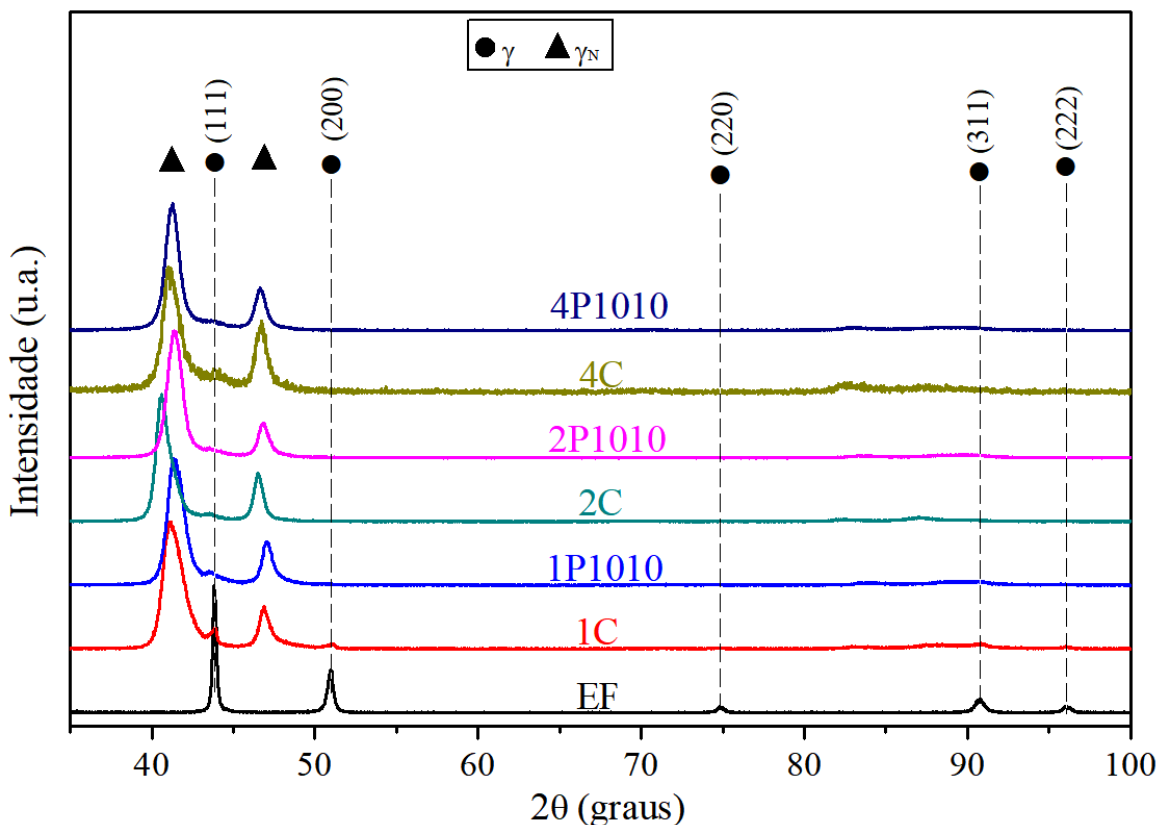


Figura 56 – Difração de Raios-X das amostras nitretadas com fluxo contínuo e pulsado 10/10.

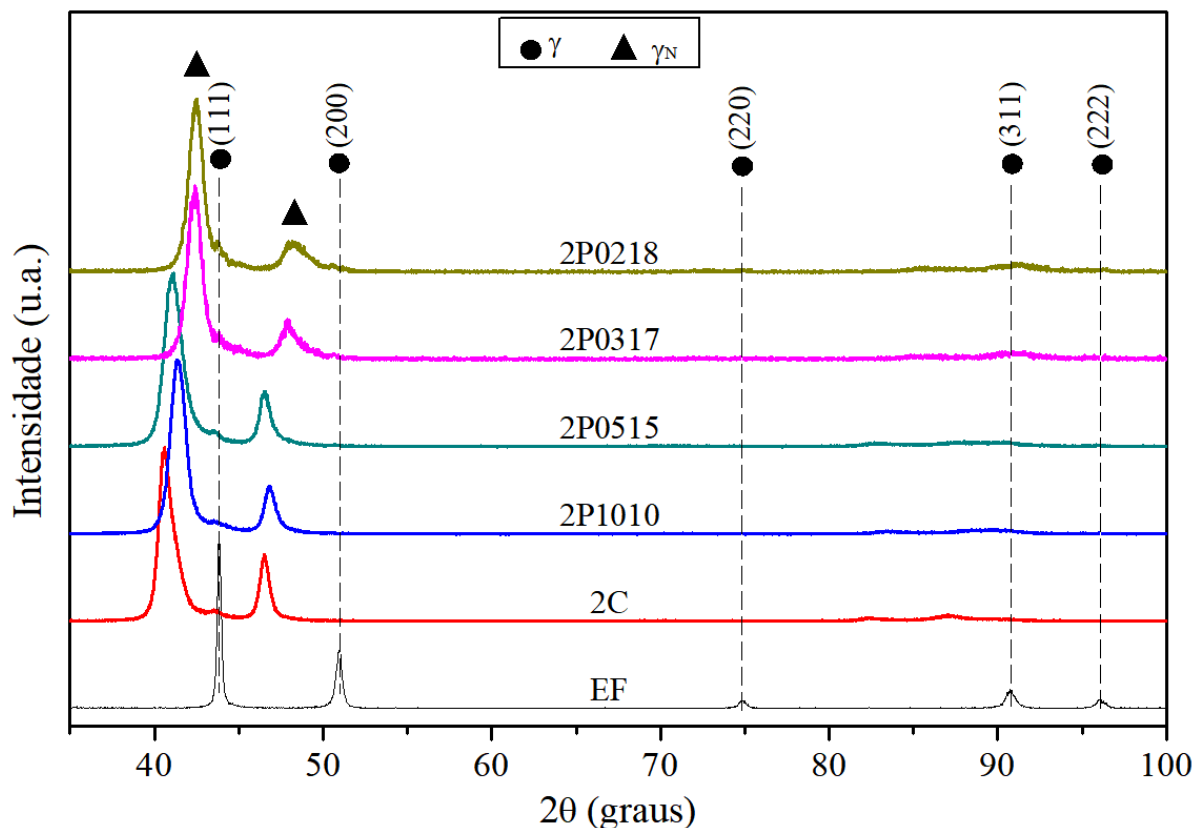


Figura 57 – Difração de Raios-X das amostras nitretadas por duas horas, com diferentes condições de pulsos de nitrogênio.

Outro aspecto observado é que para todas as amostras o pico da austenita a $43,8^\circ$ (2θ) foi detectado mesmo após a nitretação. Para 2θ de $43,8^\circ$ a profundidade de penetração do feixe de raios-X é de $6,36 \mu\text{m}$, para 99,9% da fração de intensidade total difratada. A espessura de camada é maior do que esse valor apenas para as amostras nitretadas por quatro horas. No entanto, observa-se que até para as condições 4C e 4P1010 o pico é detectado mesmo com baixa intensidade, o que indica a contribuição do material do substrato nos resultados.

Em nenhuma amostra foi detectada a formação de nitretos, uma vez que foi utilizada baixa temperatura e também tempos curtos de tratamento [4,10,54,79]. Estudos mostram que durante as nitretações utilizando curto tempo de tratamento (2h), a baixas temperaturas (400°C), pode ocorrer a formação de uma camada muito fina de nitretos de cromo e ferrita [18], decorrentes da decomposição da austenita expandida [45,54,79], mas que devido à pequena espessura não são detectáveis por DRX [18]. Portanto os resultados mostram-se em concordância com publicações prévias.

Na Tabela 10 encontram-se as distâncias interplanares (d), os parâmetros de rede (a) e os percentuais de expansão do reticulado ($\Delta\alpha/a$ %), para os planos (1 1 1) e (2 0 0), além da razão T entre as expansões obtidas para o plano (2 0 0) em relação à (1 1 1), sendo os dois últimos parâmetros aplicáveis somente às amostras nitretadas.

Tabela 10 – Distâncias interplanares, parâmetros de rede e percentual de expansão do reticulado

Amostra	$d_{(111)}$	$d_{(200)}$	$a_{(111)}$	$a_{(200)}$	$\frac{\Delta\alpha}{a_{(111)}}$ %	$\frac{\Delta\alpha}{a_{(200)}}$ %	T
E.F.	2,065	1,793	3,576	3,585	-	-	-
1C	2,194	1,939	3,800	3,878	6,26	8,17	1,31
1P1010	2,183	1,931	3,781	3,863	5,71	7,74	1,36
2C	2,223	1,952	3,850	3,904	7,65	8,90	1,16
2P1010	2,182	1,940	3,779	3,881	5,66	8,25	1,46
4C	2,198	1,945	3,807	3,890	6,45	8,51	1,34
4P1010	2,189	1,947	3,791	3,894	6,00	8,62	1,42
2P0218	2,128	1,893	3,686	3,795	3,08	5,58	1,81
2P0317	2,132	1,899	3,692	3,798	3,24	5,94	1,83
2P0515	2,198	1,952	3,808	3,905	6,47	8,91	1,38

Os espaçamentos interplanares referentes aos planos (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) não foram reportados pois, para as condições 2C, 2P1010 e 4C não foi possível a identificação dos picos referentes ao plano (2 2 0), que deveria estar localizado um pouco à esquerda de $2\theta = 75^\circ$. O desaparecimento de tal pico já foi previamente observado por outros pesquisadores [50] e pode ser atribuído a rotações com relação às orientações originais dos grãos durante a nitretação. Isso faz com que após o tratamento a nova orientação não seja detectável pelo ensaio na configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , o que é válido para curtos tempos de tratamento, e pode variar de acordo com o processo de tratamento adotado [50].

Comparando-se os resultados de expansão do reticulado cristalino obtidos para os planos (1 1 1) e (2 0 0), para todas as amostras nitretadas, tanto de fluxo contínuo como pulsado, tem-se maior expansão do reticulado para o plano (2 0 0), o que corrobora constatações de outros pesquisadores, mostrando que existe maior difusão para esse plano cristalográfico [35,69,77]. Tais resultados são apresentados na Figura 58.

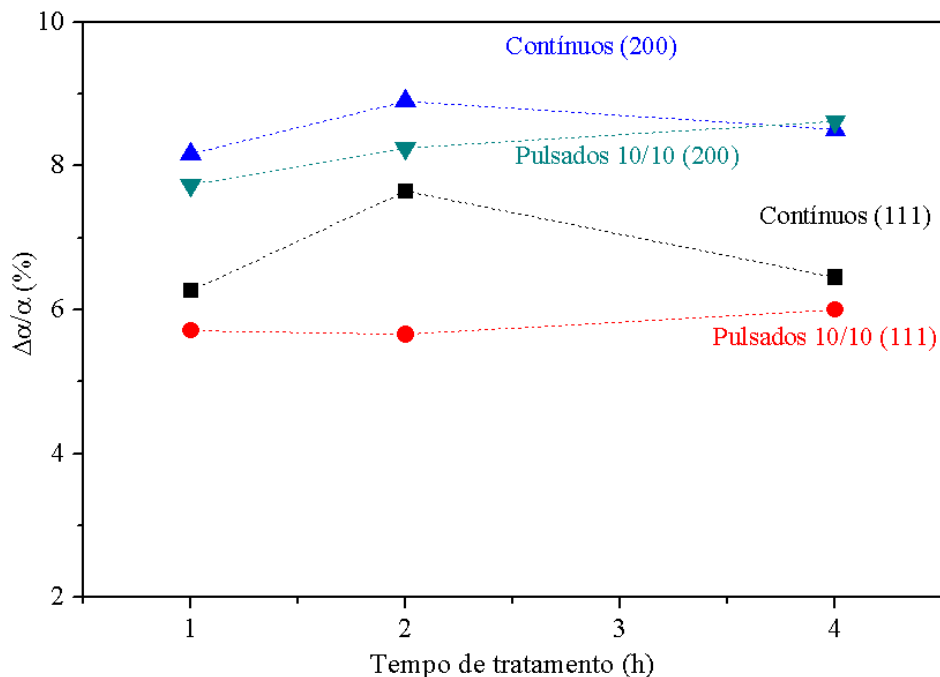


Figura 58 – Expansão do reticulado cristalino em relação aos planos (1 1 1) e (2 0 0), para tratamentos contínuos e pulsados 10/10.

Observa-se que a condição de duas horas de nitretação com fluxo contínuo apresenta os valores de expansão do reticulado mais elevados, quando em comparação com tratamentos pulsados 10/10. Para o plano (1 1 1), os tratamentos pulsados não apresentam grandes variações de expansão do reticulado, mesmo considerando-se tratamentos de diferentes durações. Ainda para o plano (1 1 1), essa tendência deixa de ser observada apenas para a condição de duas horas.

Quando comparados tratamentos contínuos e pulsados 10/10, a condição 2C apresenta os maiores valores de expansão, tanto para o plano (1 1 1) quanto para o (2 0 0), com relação às nitretações realizadas por uma e quatro horas.

A Figura 59 apresenta os difratogramas de raios-X para a faixa de 2θ de 39 a 52°, referentes às condições contínuas e pulsadas 10/10. Para os mesmos tempos de tratamento, observa-se que nas amostras com fluxo pulsado de nitrogênio o deslocamento dos picos é menor para o plano (1 1 1). No entanto, para o plano (2 0 0), conforme aumentam os tempos de tratamento, diminuem as diferenças de posição entre os picos das condições pulsadas 10/10 e

contínuas. Para o caso dos tratamentos de quatro horas, o pico (2 0 0) da condição pulsada está ligeiramente mais deslocado para a esquerda. Os valores podem ser verificados a partir dos dados da Tabela 10.

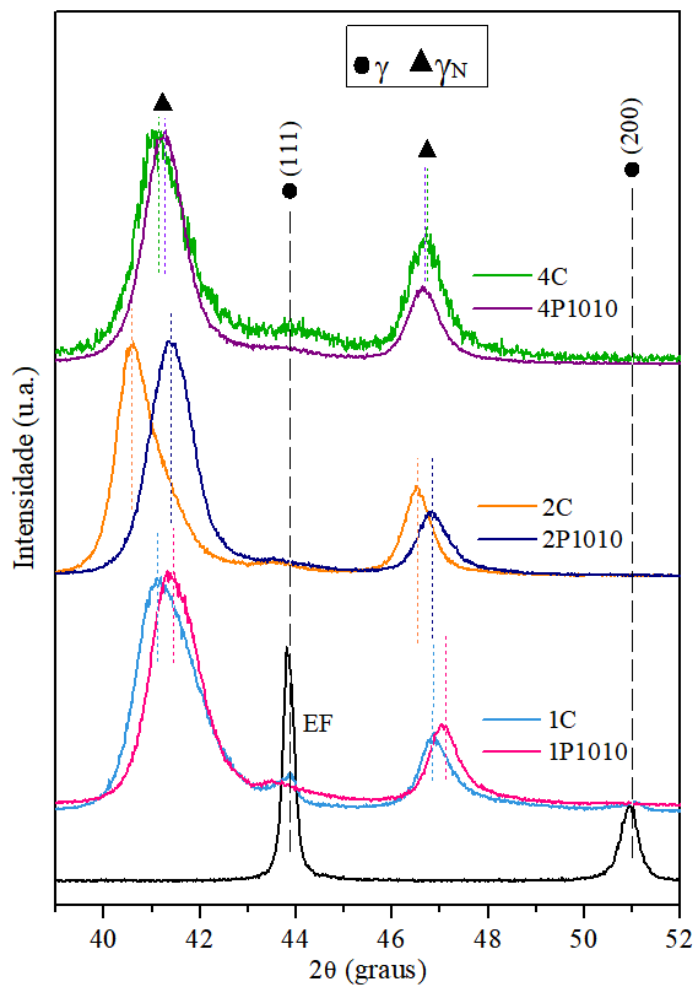


Figura 59 – Difração de raios-X das condições de nitretação contínua e com fluxo pulsado 10/10, além do material no estado de fornecimento.

Comparando-se os tratamentos de uma hora de duração, para a condição 1C, tem-se uma camada nitretada menor ($4,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$) em relação a 1P1010 ($5,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$). Em contrapartida, a condição contínua ocasionou maiores expansões do reticulado, tanto para o plano (1 1 1) quanto para (2 0 0). Tais resultados mostram uma possível concentração mais elevada de nitrogênio na camada da condição 1C, comparativamente à condição pulsada 1P1010.

Para os tratamentos de duas horas, a expansão do reticulado de 2C, é maior para ambos os planos cristalinos, se comparada à condição 2P1010 (ver Figura 59). A diferença para (1 1 1) é 1,4 vez maior e para (2 0 0) é 1,1 vez maior. Como as espessuras de camada obtidas para ambas foi de 6,4 μm , pode-se inferir que a camada nitretada da amostra 2C tenha maior concentração de nitrogênio, o que ocasionou as maiores expansões do reticulado.

Para as nitretações de quatro horas de duração, (ver Figura 59), as expansões do reticulado são muito similares entre a condição contínua e pulsada 10/10. Para o plano (1 1 1), a expansão do reticulado de 4C é 1,08 vez maior do que para 4P1010. Mas para o plano (2 0 0), a diferença é ainda menor, 1,01 vez maior do que para a condição pulsada, ou seja, praticamente a mesma.

Portanto, das análises realizadas entre tratamentos contínuos e pulsados 10/10, percebe-se que a condição 2C resultou nas maiores expansões do reticulado cristalino tanto para o plano (1 1 1), quanto para o plano (2 0 0).

Para melhor compreensão acerca dos efeitos dos pulsos de gás adotados e do comportamento dos tratamentos de duas horas, na Figura 60 tem-se a expansão do reticulado em função dos *duty cycles* adotados.

Agora observa-se que a maior expansão do reticulado entre todas as amostras foi a da condição 2P0515, de 8,91% para o plano (2 0 0), valor muito próximo ao obtido para a condição 2C que resultou em expansão de 8,90%.

O aumento no tempo de fluxo ligado de nitrogênio para as condições pulsadas, tende a aumentar as expansões do reticulado cristalino. No entanto, comparando-se a expansão obtida para as amostras 2P0515 e 2P1010, percebe-se que 2P0515 resultou em maior expansão do que 2P1010, para ambos os planos cristalográficos, mesmo 10/10 sendo uma condição de maior tempo de nitrogênio ligado nos pulsos.

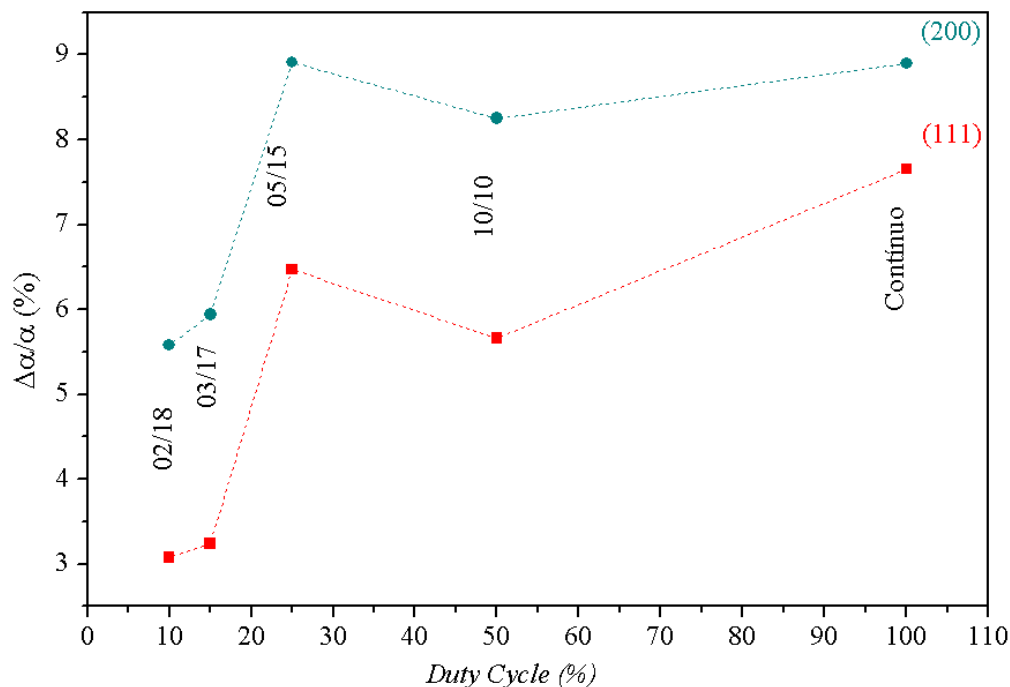


Figura 60 – (a) Expansão do reticulado para os planos (2 0 0) e (1 1 1), em relação ao *duty cycle* das nitreções com duração total de duas horas.

Esses resultados ficam bastante claros ao se observar a Figura 61, que mostra os difratogramas referentes aos tratamentos realizados por duas horas, com diferentes condições de pulso, além da condição contínua e do material no estado de fornecimento como referência, para a faixa de 2θ de 38 a 53°.

Dentre todos os experimentos realizados, incluindo tratamentos de uma e quatro horas, a máxima expansão obtida para o plano (1 1 1) foi de 7,65% (condição 2C) e para o plano (2 0 0), a expansão foi de 8,91% (condição 2P0515). Uma publicação anterior [77] apresentou expansão do reticulado de 7,96% para o plano (1 1 1) e de 9,67% para o plano (2 0 0). Portanto, as expansões do reticulado obtidas para o plano (1 1 1) são semelhantes ao que foi obtido por outros autores. Já para o plano (2 0 0), a expansão máxima obtida nos presentes experimentos, foi menor do que o reportado por outros autores [77]. Isso pode ser devido aos diferentes parâmetros de tratamento adotados em cada uma das pesquisas e ao estado de fornecimento das amostras.

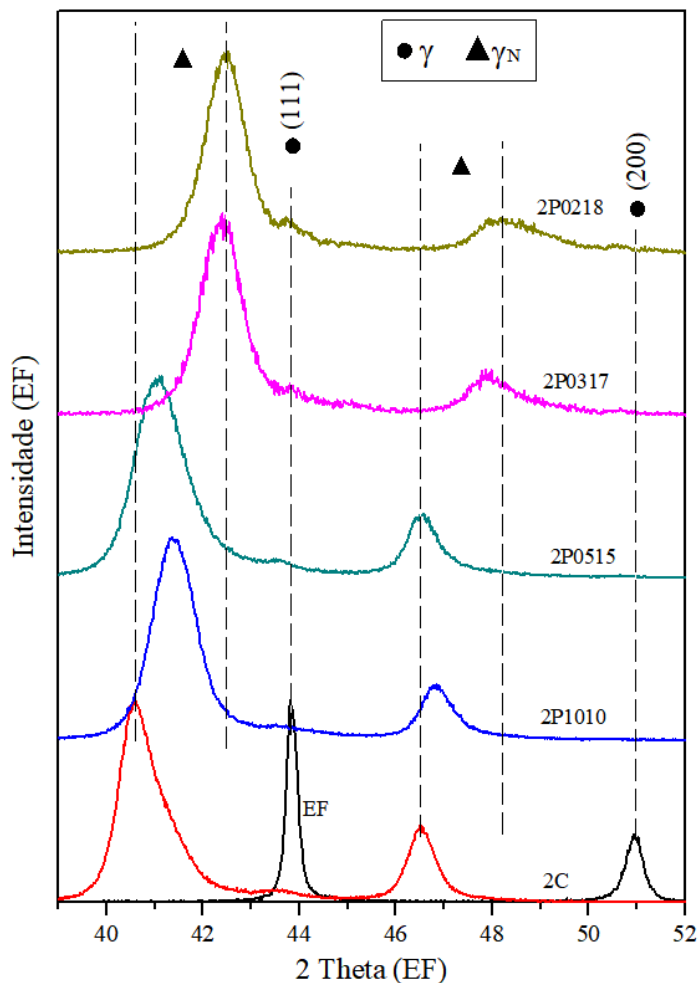


Figura 61 – Difratomogramas das amostras tratadas por duas horas e material no estado de fornecimento, para a faixa de 2θ de 38 a 53°.

Constata-se também que, ao serem comparadas todas as condições de nitretação, que existe maior diferença entre a expansão obtida para o plano (2 0 0) em relação a (1 1 1), para os tratamentos pulsados em relação aos contínuos de mesma duração total de tratamento. Além disso, esse efeito é ainda mais acentuado para menores tempos de fluxo de nitrogênio ligado nos pulsos, atingindo os valores mais elevados para as condições 2P0317 ($T = 1,83$) e 2P0218 ($T = 1,81$).

Para todos os tempos de nitretação foi observado que o tratamento pulsado promove menor deslocamento dos picos referentes à austenita expandida, o que indica que as distâncias interplanares são menores e consequentemente o mesmo ocorre para os parâmetros de rede

[51]. A única ressalva cabe à condição 2P0515, que apresentou praticamente a mesma expansão do reticulado que a condição 2C, para o plano (2 0 0).

Além disso, as maiores expansões do reticulado cristalino devem estar associadas à concentração de nitrogênio na austenita expandida. Já com relação aos tempos totais de tratamento, a amostra 4C pode ter apresentado menor expansão do reticulado devido à possível formação de nanoprecipitados de CrN [87], que não são detectáveis por análise de DRX [18].

4.5. TENSÃO RESIDUAL

A aplicação da técnica de medição de tensão residual não promoveu resultados conclusivos, no entanto retrata uma condição que pode ser encontrada futuramente por outros pesquisadores e por isso é aqui reportada. Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 62, gerado pelo difratômetro, os pontos resultam em uma curva $\sin^2(\psi)$ oscilatória. Comportamento esse que foi observado para todas as amostras. De acordo com o que consta na literatura, curvas oscilatórias para $\sin^2(\psi)$ indicam que o material apresenta elevado grau de texturização [51]. Tais diferenças não homogêneas de tensões no material [88] inviabilizaram a medida de tensão residual nas amostras do presente trabalho.

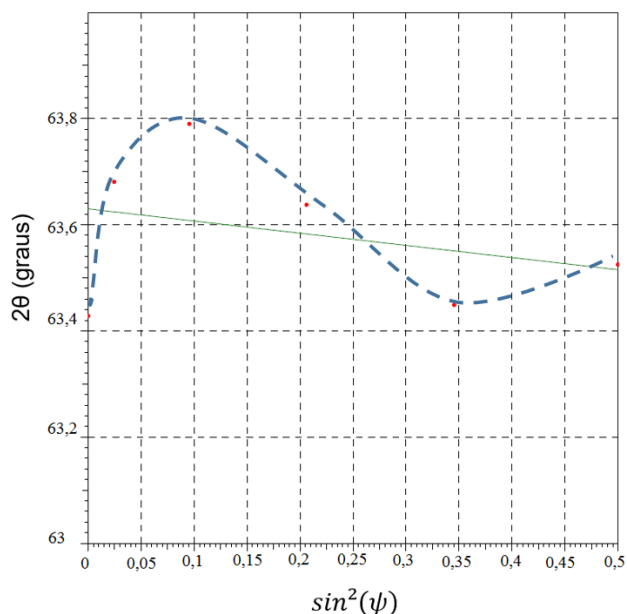


Figura 62 – Gráfico $\sin^2(\psi)$ em relação a 2θ , gerado pelo difratômetro. A linha azul tracejada liga os pontos (em vermelho) obtidos pelas leituras de difração.

4.6. DUREZA

Foi utilizada a técnica de nanoindentação para avaliação da dureza das camadas nitretadas, sendo obtidos resultados de dureza (GPa) em função da profundidade de penetração (μm), que serão apresentados a seguir.

Para efeitos de comparação em relação aos valores de dureza obtidos para tratamentos contínuos e pulsados 10/10 e também a diferentes condições de pulso, tem-se a seguir as Figuras Figura 63 e Figura 64. A Figura 63 mostra a dureza em relação à profundidade de indentação para as amostras de tratamentos contínuos e pulsados na condição 10/10, que foram nitretadas durante os mesmos tempos totais de tratamento. E a Figura 64 apresenta os resultados referentes aos tratamentos de duração de duas horas, que inclui a condição contínua e as diversas condições de pulsos.

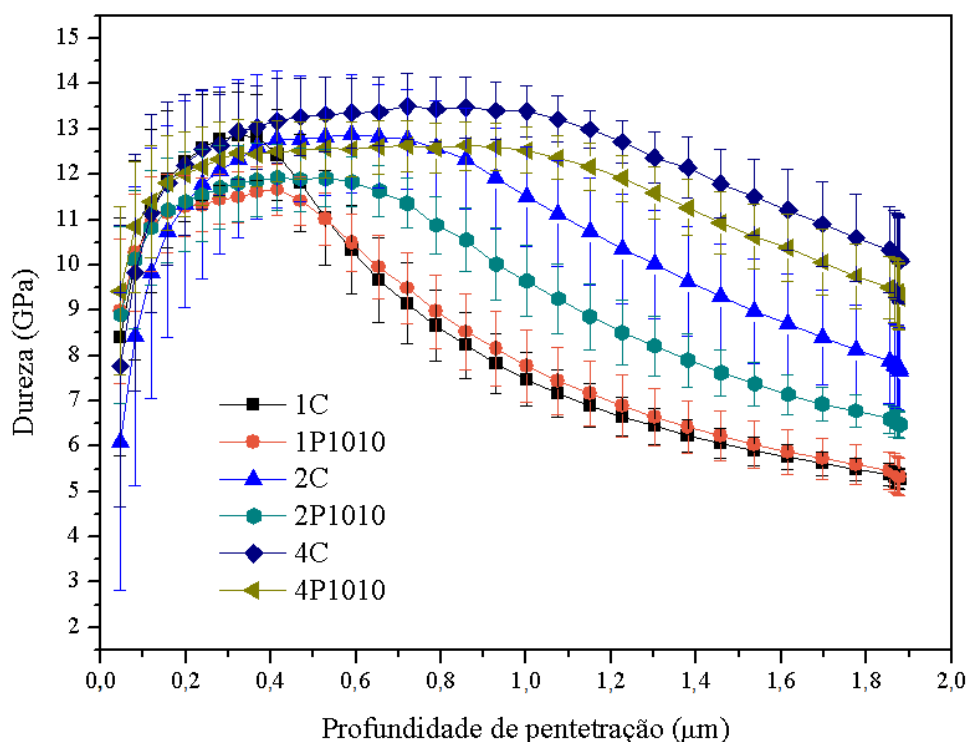


Figura 63 – Dureza por profundidade de penetração dos tratamentos de mesmos tempos totais de duração; contínuos e pulsados 10/10.

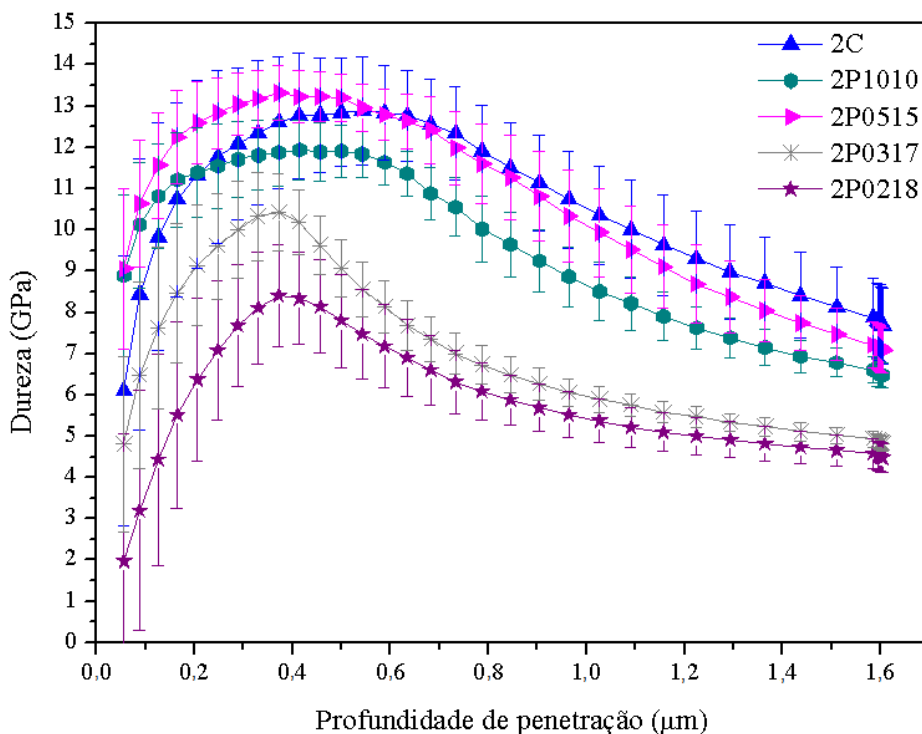


Figura 64 – Dureza por profundidade de penetração dos tratamentos de duas horas, contínuo e pulsados 10/10, 5/15, 3/17 e 2/18.

A partir dos resultados é possível verificar que devido às incertezas das medições, a dureza obtida para diferentes condições de tratamento são equivalentes. A dureza superficial de cada amostra foi estimada como o valor mais elevado encontrado nos perfis de nanoindentação apresentados nas Figuras Figura 63 e Figura 64 e são apresentadas na Tabela 11.

Considerando-se os valores nominais, a dureza superficial mais elevada obtida foi de 13,5 GPa, para a amostra da condição 4C, valor 3,6 vezes maior do que a dureza do material no estado de fornecimento. Já a condição 2P0218 apresentou a menor dureza entre as amostras tratadas, no entanto, tal dureza ainda é 2,2 vezes maior do que a do material no estado de fornecimento. Esse resultado é bastante interessante, pois a condição 2P0218 é a de menor tempo de fluxo de nitrogênio ligado de todas as condições pulsadas, o que representa apenas 10% do tempo total de tratamento com fluxo de nitrogênio. Portanto, os valores de dureza de todas as amostras nitretadas são consideravelmente mais elevados que os do material em seu estado de fornecimento.

Tabela 11– Dureza do material no estado de fornecimento e dureza superficial das amostras nitretadas

Amostra	Dureza Superficial Média (GPa)
E.F.	3,9 ± 0,3
1C	12,9 ± 1,0
1P1010	11,7 ± 0,6
2C	12,9 ± 1,3
2P1010	11,9 ± 0,7
4C	13,5 ± 0,7
4P1010	12,6 ± 0,5
2P0218	8,4 ± 1,2
2P0317	9,7 ± 0,9
2P0515	13,3 ± 0,7

Como parâmetro de comparação, para o aço AISI 316L em estado de fornecimento solubilizado, nitretado por plasma utilizando-se fonte D.C., a 400 °C, por doze horas e com mistura gasosa de 25% N₂ + 75% H₂, pesquisadores obtiveram dureza superficial de 15,3 ± 3 GPa [39]. Contudo, para tal condição foi verificada a formação de nitreto de cromo detectável por DRX na camada nitretada, o que difere dos resultados obtidos na presente pesquisa e deve estar relacionado à maior duração do tratamento adotado naquele trabalho. As condições utilizadas no experimento do referido artigo [39] são similares às condições utilizadas no presente estudo, com exceção ao estado de fornecimento do material, da mistura gasosa na atmosfera de tratamento e das fases formadas. Portanto, nota-se que os resultados são semelhantes, e que a maior dureza reportada no estudo [34] pode ter sido bastante influenciada pela formação de Cr₂N.

Para comparação entre tratamentos contínuos e pulsados 10/10, são apresentados a seguir os gráficos comparativos, que incluem os valores de erros das medições. A Figura 65 mostra o gráfico de dureza das nitretações 1C e 1P1010 em relação à profundidade de penetração.

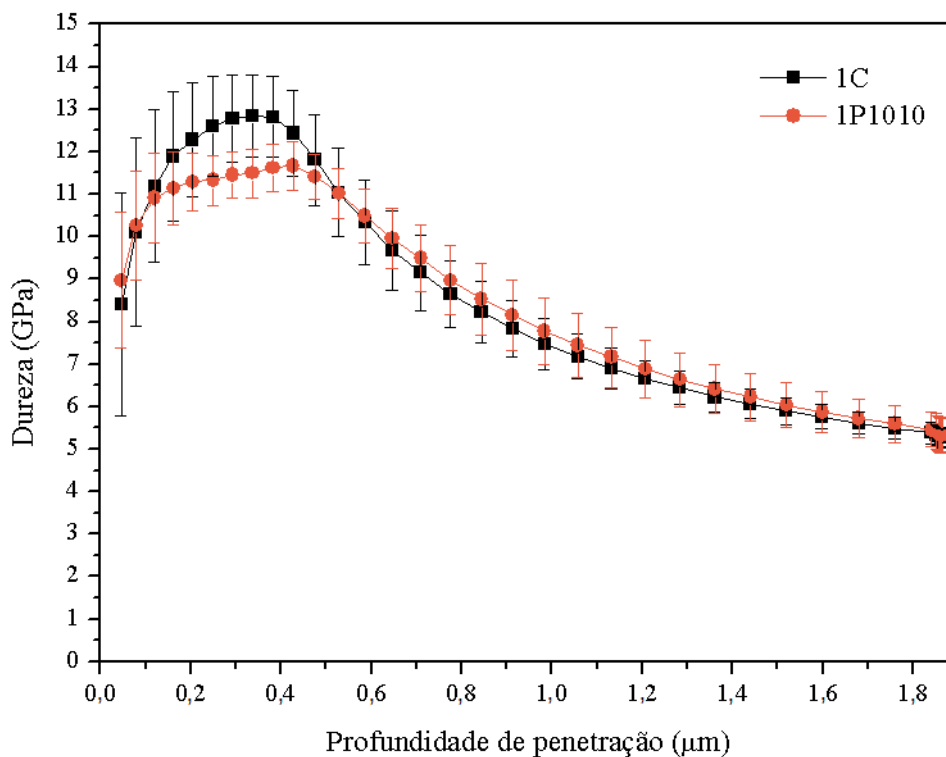


Figura 65 – Dureza por profundidade de penetração das amostras 1C e 1P1010.

Percebe-se que existe tendência de menor dureza para a amostra da condição pulsada (1P1010) em relação à contínua (1C). A dureza superficial de 1C é de $12,9 \pm 1,0$ GPa, enquanto para 1P1010 tem-se $11,7 \pm 0,6$ GPa. Ou seja, considerando-se as incertezas das medições, a dureza máxima para a condição 1C seria de 13,8 GPa, e de 12,2 GPa para a condição 1P1010. Sendo assim, a dureza superficial máxima da condição contínua seria 1,1 vez maior.

Na Figura 66 tem-se as mesmas informações da figura anterior, agora para as condições 2C e 2P1010. Observa-se comportamento similar ao das amostras nitretadas por uma hora, em que para os valores nominais de dureza, observa-se tendência de menor dureza para a amostra da condição pulsada em relação à contínua. Contudo, ao serem considerados os erros, existe sobreposição de valores para ambas as condições.

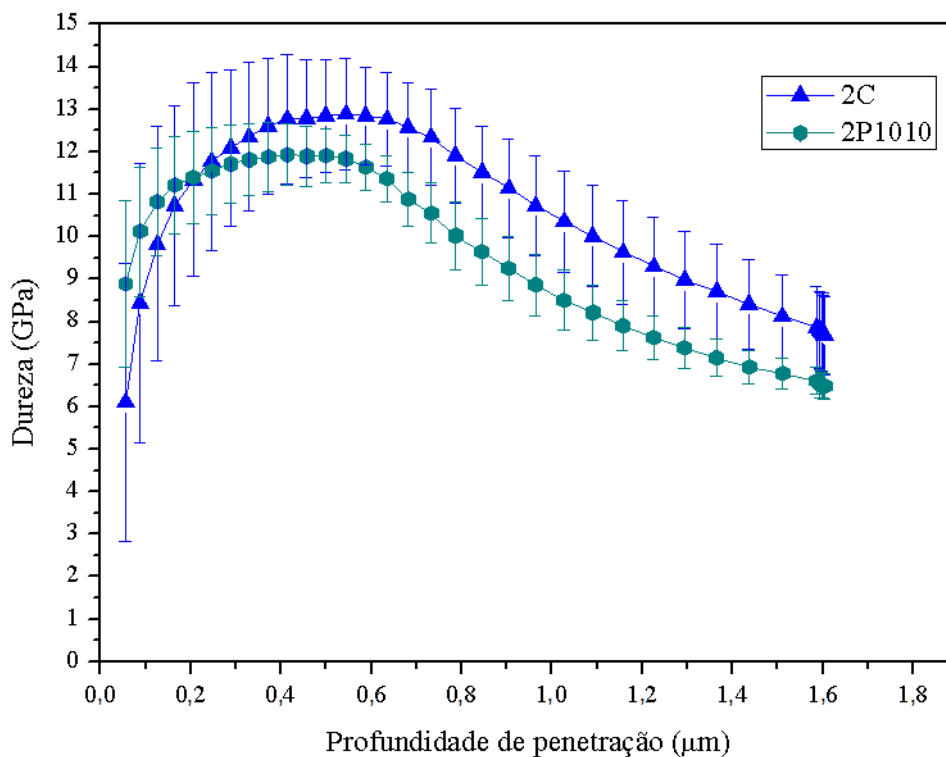


Figura 66 – Dureza por profundidade de penetração das amostras 2C e 2P1010.

A dureza superficial para a condição 2C é de $12,9 \pm 1,3$ GPa e para o tratamento pulsado 2P1010 é de $11,9 \pm 0,7$ GPa, valores semelhantes aos obtidos para os tratamentos com duração de uma hora. Considerando-se a máxima dureza superficial para cada condição, para 2C a dureza superficial máxima seria de 14,2 GPa e para 2P1010, de 12,7 GPa. Assim, para o tratamento contínuo a dureza também seria 1,1 vez maior do que a condição pulsada.

Já para as condições de nitretação por quatro horas, os resultados de dureza em relação à profundidade de penetração são mostrados na Figura 67. Novamente é observado o comportamento de menor dureza para a condição pulsada 10/10 em relação ao tratamento contínuo, considerando-se os valores nominais de dureza. Porém ao serem considerados os erros, os valores se sobrepõem para determinados intervalos.

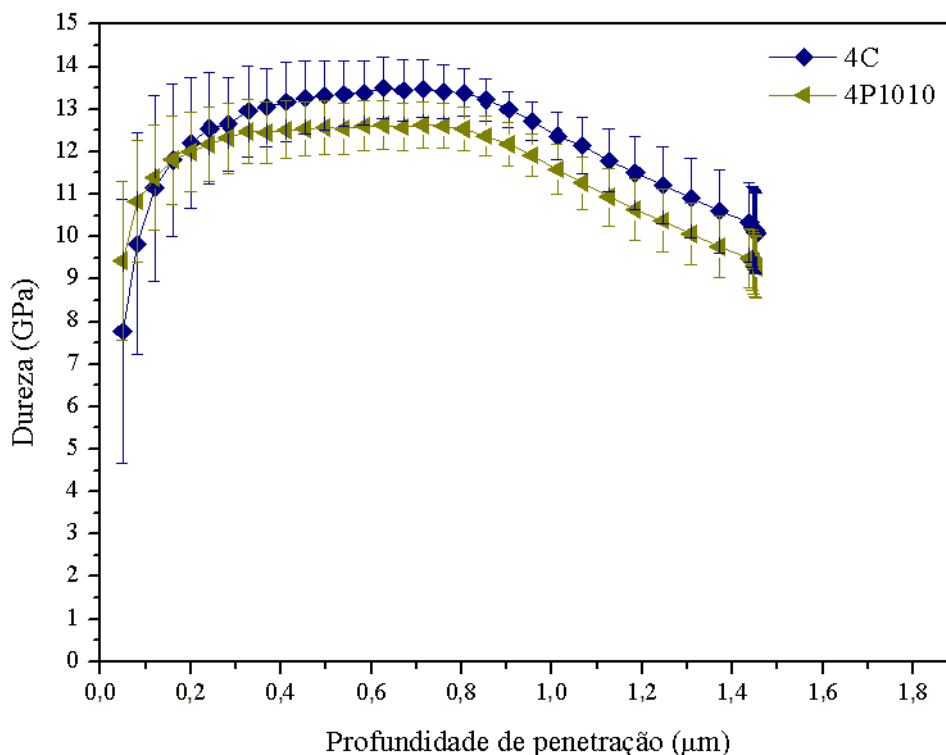


Figura 67 – Dureza por profundidade de penetração das amostras 4C e 4P1010.

A dureza superficial máxima obtida para a condição 4C é de $13,5 \pm 0,7$ GPa, enquanto para a condição 4P1010, é de $12,6 \pm 0,6$ GPa. Sendo assim, a dureza máxima para a condição contínua seria de 13,2 GPa e de 12,1 GPa para a pulsada. Portanto, a dureza superficial máxima da contínua seria 1,1 vez maior do que o obtido para a condição pulsada, resultado que também foi verificado para as condições de tratamento por uma e duas horas.

Graficamente, na Figura 68 (a), é possível observar que tratamentos contínuos e pulsados 10/10 de mesma duração, exibem a mesma dureza máxima, considerando-se o intervalo de confiança da medida. Por outro lado, as amostras tratadas em fluxo pulsado apresentam a tendência de atingirem menores valores de dureza, tratando-se dos valores nominais de dureza. Nessa comparação as amostras do tratamento pulsado 10/10 ficaram metade do tempo em plasma de apenas Argônio-Hidrogênio. Novamente, a proximidade dos valores de dureza sugere que o enriquecimento superficial com nitrogênio deve ocorrer rapidamente, atingindo um limite de concentração na austenita expandida. O fenômeno de nitretação é, então limitado pela difusão no estado sólido, e no período sem gás deve ocorrer a distribuição do nitrogênio já inserido na camada de austenita expandida para o interior da

amostra. Mesmo com o considerável tempo de pulso desligado, de 10 minutos, a dureza não teve queda acentuada (se comparado ao tratamento em fluxo contínuo), indicando que a quantidade de nitrogênio, já presente no material, é suficiente para continuar o crescimento da camada.

Para os tratamentos com duração de duas horas, os resultados de dureza são apresentados na Figura 68 (b). Tem-se a dureza em função da fração de tempo de fluxo de nitrogênio ou “*duty cycle*”, que varia de 10 a 100%, sendo o valor máximo representado pela amostra de tratamento contínuo. Percebe-se que pulsos de gás muito curtos, representando 10 a 15% do período, resultaram em valores de dureza menores, sendo verificado assim um efeito mais pronunciado do corte do nitrogênio.

Conforme mencionado anteriormente, a menor dureza, possivelmente resultado de uma menor concentração de nitrogênio na camada de austenita expandida, deve estar associada a níveis mais baixos de tensões residuais. Dessa forma, é razoável dizer que o pulsar do nitrogênio permite controlar o nível de tensões na camada superficial. Assim, inconvenientes como as mencionadas trincas observadas para o AISI 316L [14,15,17] e os problemas de ferromagnetismo [21] pelo excesso de nitrogênio podem ser contornados pelo emprego de tratamentos com fluxo intermitente de nitrogênio.

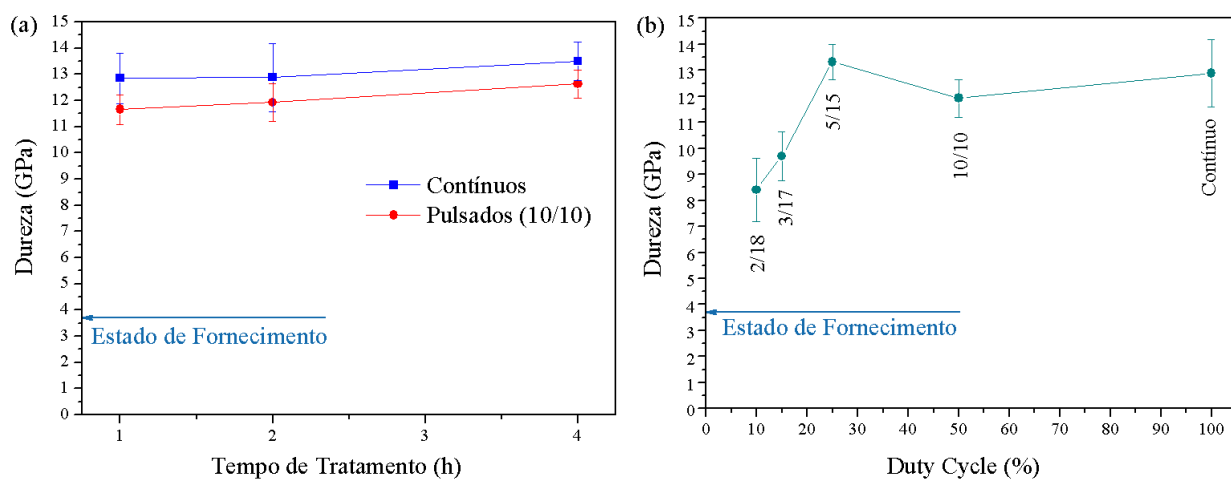


Figura 68 – (a) Dureza por profundidade de penetração para tratamentos contínuos e pulsados 10/10, em função do tempo de tratamento. (b) Dureza em função da fração do tempo de fluxo de nitrogênio no período de pulso de gás (*duty cycle*).

Ao serem considerados os valores nominais de dureza, a amostra 2P0515 apresenta dureza mais elevada do que todas as outras pulsadas, inclusive maior do que a obtida para a amostra da condição contínua 2C. Contudo, considerando-se os erros, existe sobreposição de resultados para as condições 2P0515, 2C e 2P1010, para determinada faixa de valores. No entanto, ao serem considerados os valores de dureza superficiais máximos de acordo com os erros, a condição contínua apresenta a maior dureza.

Por outro lado, os difratogramas da amostra 2P0515 também apresentam maior nível de expansão da austenita. Análises mais detalhadas, contemplando as concentrações de nitrogênio e carbono, devem ser empregadas futuramente para melhor compreender esse resultado.

Os valores máximos de dureza superficial, considerando-se os valores máximos de erro para cada condição, colocam as amostras na seguinte ordem crescente de dureza: 2P0218, 2P0317, 2P1010, 2P0515 e 2C. Para tal critério de análise, os maiores tempos de pulso de gás nitrogênio promovem aumento de dureza superficial, exceto pelo comportamento observado para a condição 2P0515, que resultou em dureza maior do que a obtida para a condição 2P1010.

Tratando das condições contínua e 2P0515, nota-se que essa condição de pulso resultou em dureza bastante elevada, que é equivalente a 98,6% da dureza da condição contínua. Esse resultado tem grande relevância, pois para tal tratamento pulsado, o nitrogênio esteve ligado em apenas 25% do tempo do tratamento.

5. CONCLUSÕES

Serão agora apresentadas as conclusões formuladas a partir dos resultados obtidos para os experimentos da presente pesquisa, acerca da influência do fluxo intermitente (pulsado) de nitrogênio na nitretação por plasma do aço AISI 316L.

Tratando-se da taxa de crescimento parabólico da camada, obtida para tratamentos com fluxo pulsado de nitrogênio e duração total de duas horas, conclui-se que: com o aumento do “*duty cycle*” tem-se também aumento da taxa de crescimento parabólico da camada até certo ponto, a partir do qual atinge-se a estabilização.

As taxas de crescimento dos tratamentos com “*duty cycle*” de 25 e 50% podem ser consideradas iguais à do tratamento com fluxo contínuo de nitrogênio, ou seja, as espessuras de camada obtidas são iguais para tais condições. A obtenção de camadas de mesma espessura por tratamentos contínuos e pulsados é muito relevante. Isso porque no caso dos tratamentos com fluxo intermitente de nitrogênio, o tempo em que o nitrogênio esteve presente na mistura gasosa foi consideravelmente menor em relação às condições de tratamento com fluxo contínuo.

Já com relação aos efeitos do fluxo pulsado de nitrogênio para diferentes tempos totais de tratamento, conclui-se que as taxas de crescimento parabólico são maiores para as condições de fluxo pulsado 10/10 em que o tempo total de tratamento é pequeno. Esse comportamento ocorreu para os tratamentos de meia hora e uma hora de duração. Enquanto que para os tratamentos mais longos, de duas e quatro horas, o crescimento das camadas para tratamentos contínuos e com fluxo pulsado 10/10 se igualaram. O maior crescimento para os tratamentos com fluxo pulsado 10/10 e curtos tempos de tratamento sugere uma cinética acelerada, ao menos no início das nitretações. Apresenta-se como hipótese para esse maior crescimento da camada, a manutenção de um menor potencial de nitrogênio na austenita expandida. Propõe-se que a camada de austenita expandida inicialmente formada logo atinja concentrações elevadas de nitrogênio. Porém, quando ocorre o corte do fluxo de nitrogênio no reator, a concentração do nitrogênio na camada de austenita expandida cai para valores próximos àqueles que resultam em elevada difusão, o que leva ao maior crescimento da camada.

Com relação à camada nitretada, para todas as condições de tratamento foram obtidas camadas duplas. Quanto maiores os “*duty cycles*”, percebe-se tendência à obtenção de camadas superficiais maiores em relação à espessura total de camada, comparativamente aos demais tratamentos com diferentes “*duty cycles*”. A partir disso conclui-se os períodos de corte do fluxo

nos tratamentos pulsados produziram camadas superficiais menores, em relação às demais condições de pulso. Esse comportamento fica bastante evidente para as condições de nitretação por duas horas com pulsos 02/18 e 03/17. Diante disso e da hipótese de que a camada interna é formada por γ_{Nc} , aparentemente a força motriz para “empurrar” o carbono para o interior do material é menos pronunciada quando os pulsos são mais curtos. Comparando-se as condições de mesmo total de tratamento, nota-se tendência de aumento da proporção da espessura da camada superficial em relação à espessura total da camada, com o aumento do tempo. Além disso, as condições de fluxo contínuo resultam em maiores proporções em relação às condições pulsadas 10/10, demonstrando que maiores tempos de fluxo de nitrogênio apresentam maior capacidade de “empurrar” o carbono para o interior do material.

Sobre a formação de fases nas camadas, observou-se que para todas as condições de nitretação, apenas a austenita expandida foi detectável pela técnica de difração de raios-X. Portanto conclui-se que o fluxo pulsado não afetou a formação de fases, ao menos para a temperatura adotada nesta pesquisa.

Com relação à expansão do reticulado cristalino, para todas as condições de nitretação a expansão é maior para o plano (2 0 0) em relação ao (1 1 1). O fluxo intermitente de nitrogênio na condição 10/10 apresenta tendência a ocasionar menores expansões tanto para o plano (2 0 0) quanto para o plano (1 1 1), com relação aos tratamentos contínuos. No entanto, dependendo das condições de tratamento e do plano cristalino avaliado, as diferenças entre tratamentos contínuos e pulsados é pequena. Com relação ao tratamento de duas horas contínuo, que resultou em maiores expansões do reticulado em relação ao tratamento de quatro horas contínuo, supõe-se que isso seja devido a formação de nanoprecipitados no tratamento de quatro horas.

Observa-se que quanto maiores os tempos de fluxo de gás, maiores as expansões do reticulado obtidas. Das diferentes condições de pulso adotadas, a 05/15 deve ter promovido maiores concentrações de nitrogênio na camada, um indicativo disso é dada expansão do reticulado e pela dureza superficial obtidas, que foram mais elevadas do que para a condição de pulso 10/10.

A relação entre a expansão do reticulado para o plano (2 0 0) em relação ao plano (1 1 1), permite constatar que quanto menores os “duty cycles”, maior é a tal proporção. Portanto os pulsos de gás parecem favorecer a difusão ao longo do plano (2 0 0).

Com relação à dureza superficial das amostras nitretadas, constata-se que a faixa de valores resultante das medições se sobrepõe para diferentes condições. Observa-se tendência de obtenção de menores durezas superficiais para os tratamentos com fluxo pulsado de nitrogênio.

Considerando-se apenas os valores nominais, a maior dureza superficial foi obtida para a amostra da condição 4C (13,5 GPa), com aumento de 3,6 vezes, comparando-se com o estado de fornecimento. Já a condição 2P0218 apresentou a menor dureza entre as amostras tratadas (8,4 GPa), no entanto, a dureza ainda é 2,2 vezes maior do que a do material no estado de fornecimento. Pode-se concluir então que mesmo com apenas 10% do tempo total de tratamento com fluxo de nitrogênio, o aumento da dureza é significativo.

Por fim, a utilização de fluxo pulsado de nitrogênio, para as condições de pulso 05/15 e 10/10 resulta em camadas nitretadas com características muito semelhantes a das obtidas em tratamentos com fluxo contínuo de gás. Tem-se então grande potencial de uso para os tratamentos com fluxo pulsado, uma vez que, para aplicações industriais ou de tratamentos em larga escala, representaria reduções no consumo de gás nitrogênio da ordem de 25% a 50%.

Em contrapartida, para as condições de pulso de nitrogênio 02/18 e 03/17, em comparação aos tratamentos contínuos, resultam em menores espessuras de camada, taxas de crescimento parabólico e dureza. Para esses casos os efeitos do pulso de gás são mais significativos, uma vez que representam 10% e 15% do tempo de fluxo dos tratamentos contínuos, respectivamente.

Diante do que foi exposto, pode-se concluir que a utilização do fluxo pulsado de nitrogênio é capaz de promover o controle da formação das camadas nitretadas, no ponto pertinente à taxa de crescimento parabólico da camada, dureza, expansão do reticulado cristalino e por consequência a concentração de nitrogênio na camada. Portanto, o fluxo pulsado pode ser utilizado como fator de controle para evitar-se a formação de trincas na camada.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Repetir os ensaios para a condição 2P0515, de modo a serem melhor avaliados os resultados obtidos para tal condição. Além disso, realizar um estudo acerca dos desvios padrão que serão encontrados.

Avaliar os efeitos dos pulsos de nitrogênio em nitretações por plasma a temperaturas mais elevadas ($>425^{\circ}\text{C}$), com relação à formação de fases na camada nitretada. Verificar se existe a possibilidade de evitar-se a precipitação de nitretos através da utilização de pulsos.

Também faz-se necessário avaliar as concentrações de nitrogênio e carbono ao longo das camadas nitretadas, de modo a se clarificar o efeito dos pulsos de nitrogênio na composição da camada dupla.

Para as condições de pulso 02/18 e 03/17 são necessários ensaios de resistência à corrosão, para se verificarem quais são os efeitos do prolongado tempo de *sputtering* a que o material fica sujeito.

A utilização de fluxo pulsado deve ser investigada também para outros gases, para se verificar qual a influência dos pulsos sobre a difusão das espécies. Além disso, o conceito da utilização do fluxo pulsado pode ser aplicado tanto para tratamentos por plasma como gasosos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COBB, H. M. **The History of Stainless Steel**. Ohio: ASM International® The materials Information Society, 2010. Disponível em: <www.asminternational.org>.
2. ISSF - INTERNATIONAL STAINLESS STEEL. Book of new Applications, Bruxelas, p. 57, 2009.
3. LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
4. LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science & Engineering**, China, 2009. 39-104.
5. ISSF - INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM. **Stainless Steel in Figures 2017**. ISSF - International Stainless Steel Forum. Bruxelas, p. 26. 2017.
6. ISSF - INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM. **A solução ferrítica. Propriedades; Vantagens; Aplicações**. [S.l.]. 2004.
7. CARBÓ, HÉCTOR MARIO. **Aços inoxidáveis: aplicações e especificações**. Arcelor Mittal. [S.l.], p. 29. 2008.
8. DAVIS, J. R. Surface Hardening of Steels. Process Selection Guide. [S.l.]: ASM International, 2002. p. 141-194.
9. PARASCANDOLA, W.; MÖLLER, W. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperature. **Applied Physics Letters**, Colorado, v. 76, n. 16, Fevereiro 2000.
10. CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low-Temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels - An Introduction. In: MIENO, T. **Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions**. [S.l.]: InTech, 2016. Cap. 5, p. 574.
11. TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment. Metallurgy and Technologies**. 2ª. ed. Portland: CRC Press. Taylor and Francis Group., v. 1, 2006.
12. LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburising. **Surface Engineering**, v. 9, n. 1, 1993.
13. MELLO, C. H. D. **Estudo da concentração de metano na atmosfera de tratamento de cementação à plasma em baixa temperatura de ferro puro sinterizado**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
14. MENDES, A. F. et al. Low-Temperature Plasma Nitriding of Sintered PIM 316L Austenitic Stainless Steel. **Materials Research**, v. 17, p. 100-108, 2014.

15. STINVILLE, J. C. et al. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 1947-1951, 2010.
16. FERNANDES, F. A. P. et al. Measurement and tailoring of residual stress in expanded austenite on austenitic stainless steel. **Materials Science & Engineering A**, v. 701, p. 167-173, 2017.
17. BARANOWSKA, J.; ARNOLD, B. Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 6623 - 6628, 2006.
18. FEWELL, M. P. et al. The nature of expanded austenite. **Surface & Coatings Technology**, Australia, 2000. 300-306.
19. YAZICI, M. et al. The effect of plasma nitriding temperature on the electrochemical and semiconducting properties of thin passive films formed on 316 L stainless steel implant material in SBF solution. **Surface & Coatings Technology**, 2014. 181-188.
20. SUMITA, M.; HANAWA, T.; TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials - review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 24, p. 753-760, 2004.
21. BUSS, G. A. M.; DONATH, K. S.; VICENTE, M. G. Utilização de aços inoxidáveis em implantes. **BIT - Boletim Informativo de Tecnovigilância**, Brasília, p. 1-6, 2011.
22. ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook. Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 1990.
23. MANOVA, D. et al. **Corrosion resistance of AISI 316L stainless steel nitrided by three different plasma assisted techniques**. 1st Workshop on surface treatments of corrosion resistant alloys. São Paulo: [s.n.]. Julho 2014.
24. MATWEB. **http://www.matweb.com**, 2017. Acesso em: 17 Julho 2017.
25. ASGARI, M. et al. Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 529, p. 425-434, 2011.
26. LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. 2^a. ed. Nova Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
27. CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. 1^a. ed. Danvers: Wiley-Interscience Publication, 1980.
28. PANEL ON PLASMA PROCESSING OF MATERIALS, PLASMA SCIENCE COMMITTEE, BOARD ON PHYSICS AND ASTRONOMY, NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges**. Washington: National Academy Press, 1991. p. 88.

29. HUDIS, M. Study of ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v. 44, 1973. ISSN 1489.
30. TIBBETTS, G. G. Role of nitrogen atoms in "ion-nitriding". **Journal of Applied Physics**, n. 45, 1974. ISSN 5072.
31. LEE, Y. W.; LEE, H.-I.; CHUNG, T. H. Dissociation fraction in low-pressure inductively coupled N₂-Ar and O₂-Ar plasmas. **Current Applied Physics**, República da Coreia, 2011.
32. MÖLLER, W. et al. Surface process and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v. 136, p. 73-79, 2001.
33. CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. **Surface Engineering**, v. 21, p. 445-455, 2005. ISSN 5-6.
34. FERNANDES, F. A. P. et al. On the determination of stress profiles in expanded austenite by grazing incidence X-ray diffraction and successive layer removal. **Acta Materialia**, v. 94, p. 271-280, 2015.
35. WU, D. et al. Orientation dependence of nitrogen supersaturation in austenitic stainless steel during low-temperature gas-phase nitriding, Cleveland, v. 79, p. 339-350, Julho 2014.
36. MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Nitrogen diffusion in austenitic stainless steel and the formation of expanded austenite. **Defect and Diffusion Forum**, v. 188-190, p. 125-136, 2001.
37. MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, 2006. 4215-4218.
38. CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. On the crystallographic structure of S-phase. **Scripta Materialia**, Lyngby, v. 50, p. 35-37, 2004.
39. TSCHIPTSCHIN, P.; PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. **Revista Escola de Minas**, v. 63, p. 137-141, 2010.
40. MÄNDL, S. et al. Nitrogen diffusivity in expanded austenite. **Surface & Coatings Technology**, v. 174-175, p. 1191-1195, 2003.
41. CALLISTER, W. D. J.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
42. WILLIAMSON, D. L. et al. Role of Chromium in high-dose, high-rate, elevated temperature nitrogen implantation of austenitic stainless steels, v. 235, 1992.
43. JESPERSEN, F. N.; HATTEL, J. H.; SOMMERS, M. J. A. Modelling the evolution of composition-and stress-depth profiles in austenitic stainless steels during low-temperature

- nitriding. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 24, p. 31, 2016.
44. PARASCANDOLA, S. et al. Analysis of deuterium induced nuclear reactions giving criteria for the formation process of expanded austenite. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B 136-138, p. 1281-1285, 1998.
45. MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Concentration dependent nitrogen diffusion coefficient in expanded austenite formed by ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 91, 2002. ISSN 9737.
46. MOSKALIOVIENE, T.; GALDIKAS, A. Stress induced and concentration dependent diffusion of nitrogen in plasma nitrided austenitic stainless steel. **Vacuum**, v. 86, p. 1552-1557, 2012.
47. TKACZ-ŚMIECH, K. et al. Nitrogen Diffusion and Stresses During Expanded Austenite Formation in Nitriding. **Defect and Diffusion Forum**, v. 371, p. 49-58, 2017.
48. KEDDAM, M. et al. Characterization of the expanded austenite developed on AISI 316LM steel by plasma nitriding. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 53, p. 47-52, 2017.
49. SINGER, I. L. Compositions of metals implanted to very high fluences. **Vacuum**, v. 34, n. 10/11, p. 853-859, 1984.
50. TEMPLIER, C. et al. On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 2551-2558, 2010.
51. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3^a. ed. Harlow: Pearson, 2014. 283-303; 451-484 p.
52. ÖZTÜRK, O.; WILLIAMSON, D. L. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel. **AIP: Journal of Applied Physics**, Colorado, Janeiro 1995.
53. WU, D. et al. Ferromagnetism in interstitially hardened austenitic stainless steel induced by low-temperature gas-phase nitriding. **Scripta Materialia**, v. 65, p. 1089-1092, 2011.
54. HERAS, E. D. L. et al. Plasma nitriding of 316L stainless steel in two different N₂-H₂ atmospheres - Influence on microstructure and corrosion resistance. **Surface & Coatings Technology**, v. 313, p. 47-54, 2017.
55. BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steel. **Vacuum**, Florença, 2016. 51-60.

56. YETIM, A. F.; ALSARAN, A.; ÇELIK, A. Investigation of tribological and electrochemical properties of dual layer after low temperature plasma carbo-nitriding. **Surface Engineering**, v. 26:3, p. 178-184, 2010.
57. CZERWIEC, T. et al. On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding. **Surface & Coatings Technology**, 2006. 5289-5295.
58. BORGIOLO, F. et al. Low temperature glow-discharge nitriding of a low nickel austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, 2010. 3410-3417.
59. CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 267-277, 2000.
60. TROMAS, C. et al. Hardness and elastic modulus gradients in plasma-nitrided 316L polycrystalline stainless steel investigated by nanoindentation tomography. **Acta Materialia**, v. 60, p. 1965-1973, 2012.
61. ZOLOTOREVSKY, N. Y.; ZISMAN, A. A. Allowance for internal microstresses and texture in evaluation of residual stresses in cold-drawn steel wires with micromechanical models. **Materials Science Forum**, v. 495-497, p. 1505-1510, 2005.
62. VIANA, N. F. **Efeito da deformação plástica no processo de seleção de variantes na transformação martensítica no aço inoxidável austenítico AISI 301L**. Fortaleza: Dissertação de Mestrado, 2010.
63. WILLEMSE, P. F.; NAUGHTON, P.; VERBRAAK, C. A. X-ray Residual Stress Measurements on Cold-drawn Steel Wire. **Materials Science and Engineering**, v. 56, p. 25-37, 1982.
64. FOSSATI, A. et al. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time. **Surface & Coatings Technology**, 2006.
65. REIS, R. F.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. Nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: Influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, 13, 2008. 304-315.
66. MANOVA, D. et al. Analysis of in situ XRD measurements for low energy ion beam nitriding of austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, Leipzig, v. 256, p. 64-72, 2013.
67. LIANG, W. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. **Applied Surface Science**, Dalian, n. 211, p. 308-314, 2003.
68. YETIM, A. F. et al. Surface modification of 316L stainless steel with plasma nitriding. **Kovove Mater**, 2008. 105-115.

69. BORGIOLI, F. et al. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface & Coatings Technology**, Dezembro 2005. 2474-2480.
70. LI, Y.; WANG, Z.; WANG, L. Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time. **Applied Surface Science**, v. 298, p. 243-250, 2014.
71. SOUZA, R. R. M. et al. Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N₂/H₂) on the nitrided layers properties. **Vacuum**, v. 86, p. 2048-2053, 2012.
72. NEGM, N. Z. A study on rf plasma nitriding at a constant power in different H₂-N₂ mixtures at different temperatures. **Material Science and Engineering B**, n. 129, p. 207-210, 2006.
73. LAMIM, T. S. **Cementação e nitretação-cementação a plasma em baixa temperatura em ferro puro sinterizado**. Florianópolis: Dissertação de mestrado, 2016.
74. DORÉ, M. et al. Plasma nitriding-carburizing and nitrocarburizing-carburizing at low temperature of sintered pure iron. **21º CBECIMAT**, Cuiabá - MT, 2014.
75. LARISH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. **Surface & Coatings Technology**, Freiberg, p. 205-211, 1999.
76. YETIM, A. F.; YAZICI, M. Wear Resistance and Non-Magnetic Layer Formation on 316L Implant Material with Plasma Nitriding. **Journal of Bionic Engineering**, v. 11, p. 620-629, 2014.
77. BORGIOLI, F. et al. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure, v. 200, p. 5505-5513, 2006.
78. WILLIAMSON, D. L.; DAVIS, J. A.; WILBUR, P. J. Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing.
79. MANOVA, D. et al. Influence of temperature on layer growth as measured by in situ XRD observation of nitriding of austenitic stainless steel. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 307, p. 310-314, 2013.
80. ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook. Metallography and Microstructures of Case-Hardening Steel. [S.l.]: [s.n.], v. 9, 2004. p. 627-643.
81. PEARSE, R. W. B.; GAYDON, A. G. **The identification of molecular spectra**. 4^a. ed. Londres: Chapman and Hall, 1976.
82. FRIEDL, R.; FANTZ, U. Spectral intensity of the N₂ emission in argon low-pressure arc discharges for lighting purposes. **New Journal of Physics**, v. 14, p. 043016, 2012.

83. ZETTERMAN, L. F. **Caracterização da escória de aço inoxidável com vistas a seu reaproveitamento no processo de produção do aço**. Porto Alegre: Dissertação de Mestrado, 2001.
84. CHRISTIANSEN, T. L.; HUMMELSHOJ, T. S.; SOMERS, M. A. J. Expanded austenite, crystallography and residual stress. **Surface Engineering**, v. 26, p. 242-247, 2010.
85. VALENCIA-ALVARADO, R. et al. gN-shift as a function of N2 content in AISI 304 nitriding. **Vacuum**, n. 81, p. 1434-1438, 2007.
86. WANG, L.; SHIJUN, J.; JUNCAI, S. Effect of nitriding time on the nitride layer of AISI 304 austenitic stainless steel, v. 200, p. 5067 - 5070, 2006.
87. ZAGONEL, L. F. et al. Nanosized precipitates in H13 tool steel low temperature plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 207, p. 72-78, 2012.
88. NOYAN, I. C.; COHEN, J. B. **Residual Stress. Measurement by Diffraction and Interpretation**. 1ª. ed. Berlim: Springer-Verlag, 1987.