

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**CÂMPUS CURITIBA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE  
MATERIAIS**

**LUCAS TOMAZI DURAND**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO DUPLEX  
UNS S32750 NITRETADO A BAIXA TEMPERATURA COM BAIXA  
POTÊNCIA DE PLASMA**

**CURITIBA**

**2020**

**LUCAS TOMAZI DURAND**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO DUPLEX  
UNS S32750 NITRETADO A BAIXA TEMPERATURA COM BAIXA  
POTÊNCIA DE PLASMA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e de Materiais 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 Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientador: Prof. Marcio Mafra, Dr.

Coorientador: Prof. Julio Cesar Klein das Neves, Dr.

**CURITIBA**

**2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

Durand, Lucas Tomazi

Caracterização microestrutural do aço duplex UNS S32750 nitretado a baixa temperatura com baixa potência de plasma [recurso eletrônico] / Lucas Tomazi Durand.-- 2020.

1 arquivo texto (111 f.): PDF; 6,23 MB.

Modo de acesso: World Wide Web

Título extraído da tela de título (visualizado em 15 abr. 2020)

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020  
Bibliografia: f. 102-106.

1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Nitretação. 3. Aço inoxidável duplex. 4. Aço inoxidável. 5. Espectroscopia óptica. 6. Difração de Raios X. 7. Nitrogênio - Aplicações industriais. I. Mafra, Marcio. II. Neves, Julio Cesar Klein das. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

---

CDD: ed. 23 – 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba  
Bibliotecário: Adriano Lopes CRB-9/1429

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 381

A Dissertação de Mestrado intitulada: **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO DUPLEX UNS S32750 NITRETADO A BAIXA TEMPERATURA COM BAIXA POTÊNCIA DE PLASMA**, defendida em sessão pública pelo Candidato **Lucas Tomazi Durand**, no dia 17 de fevereiro de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Materiais, linha de pesquisa: Caracterização de Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica E De Materiais.

### BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Márcio Mafra - Presidente - UTFPR

Prof. PhD. Carlos Mauricio Lepienski - UTFPR

Prof. PhD. Rodrigo Perito Cardoso - UFPR

Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto - UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 17 de fevereiro de 2020.

## **AGRADECIMENTOS**

De fato, o espaço aqui presente é curto para agradecer a todos os que me ajudaram a chegar até aqui. Inicialmente, agradeço a Deus, pois sei que toda ciência e conhecimento provêm dele, e sem sua graça, misericórdia e bondade eu não teria alcançado cada uma das coisas que alcancei. Deveras, até aqui Ele tem me sustentado.

Agradeço a minha esposa, Ane Elise Alves Durand, que com tanta paciência e mansidão ouviu-me falar por infindáveis horas sobre meus resultados e teorias, suportou minhas longas horas em laboratórios e viagens relativas ao projeto, além de ter toda a longanimidade do meu tempo gasto com a qualificação na semana de nosso casamento. Sem ela eu também não teria chegado aqui.

Agradeço a meus orientadores, professores Marcio Mafra e Julio Cesar Klein das Neves, pelas reuniões, encontros, discussões e revisões. Também aos membros da banca de qualificação, Carlos Maurício Lepiensi e Giuseppe Pintaúde, e professores presentes na banca de defesa, Rodrigo Perito Cardoso, Silvio Francisco Brunatto, por suas sugestões, correções e pela disponibilidade, que muito enriqueceu este trabalho.

Sou grato aos professores participantes do projeto NESAP, que muito enriqueceram as discussões deste trabalho. Ao professor Gelson Biscaia de Souza, da UEPG, e a doutora Bruna Kurelo, que realizaram os ensaios de indentação instrumentada; aos professores Paulo Cesar Soares Junior e Ricardo Diego Torres, da PUC-PR, e às alunas Jessica Turola e Tuany Neves; pela efetuação dos ensaios de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura; e novamente ao professor Carlos Mauricio Lepiensi, por realizar os ensaios de indentação instrumentada na UFPR.

Agradeço ao professor Euclides Alexandre Bernardelli, que muito me auxiliou em discussões, análises e experimentos, e ao professor Rodrigo Lupinacci Villanova, pelo seu muito incentivo, suas sugestões, análises sempre certas e amizade, além de me ser um modelo de professor.

Agradeço profundamente ao aluno Lucas de Souza Gonçalves, que durante seu período de iniciação científica não somente auxiliou neste projeto, como foi

essencial para ele. Sem a sua dedicação e comprometimento este trabalho não teria acontecido da forma que aconteceu. Desejo a você um futuro brilhante.

Sou também grato a alguns colegas, tanto de laboratório quanto de mestrado, que muito me ouviram falar sobre o trabalho (e reclamar muitas vezes), me auxiliaram com sugestões, revisaram trechos do meu texto que tinham sentido apenas em minha cabeça, além de terem muita paciência em me suportar. São eles: Alexandre Gonçalves, Heloisa Colli e Marina Grabarski. Vocês são mais que colegas de bolo, cueca virada e café, são amigos que desejo levar para a vida inteira.

Por fim, agradeço à empresa SIJ Acroni, que nos cedeu amostras com teores de nitrogênio conhecido, utilizadas como padrão para a aplicação da técnica de WDS; e à Fundação Araucária, por conceder-me uma bolsa de técnico de laboratório.

## RESUMO

DURAND, Lucas Tomazi. **Caracterização Microestrutural do Aço Duplex UNS S32750 Nitretado a Baixa Temperatura com Baixa Potência de Plasma**. 2020. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.

A nitretação a baixas temperaturas de aços inoxidáveis é um tratamento que tem sido amplamente estudado nos últimos anos, entretanto, poucos trabalhos se dedicaram a estudar sua aplicação em aços inoxidáveis duplex. Dentre as principais pesquisas a esse respeito, divergências de resultados têm sido obtidas no tocante à estrutura da camada nitretada: diferentes autores indicam formação de austenita expandida sobre ambas as fases, ou de austenita expandida com a presença de nitretos, também de austenita e ferrita expandidas, e, ainda, de camada de compostos. Visando melhor compreender a estrutura da camada nitretada, este trabalho tem por objetivo estudar a microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S32750 após ser nitretado por plasma com aquecimento auxiliar em diferentes condições de tempo e temperatura, a saber: 300°C por 4 h; 350°C por 2 h; 350°C por 4 h; 350°C por 8 h; e 400°C por 4 h. Estudou-se a também evolução do teor de nitrogênio e da microestrutura com o aquecimento posterior à nitretação. Técnicas de caracterizações por microscopia de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de comprimento de onda de raios X (WDS), difração de raios X (DRX) e indentação instrumentada foram realizadas para avaliar a camada formada e suas características. A fim de verificar a evolução do teor de nitrogênio e das fases da camada formada, realizou-se o aquecimento de três amostras selecionadas, com realização concomitante de difração de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os resultados obtidos revelaram a presença de uma camada monofásica de austenita expandida sobre ambas as fases prévias do material, sem a presença de nitretos de cromo. A espessura destas camadas, entretanto, foi pequena, devido à baixa potência de plasma aplicada (15 W). Ainda assim, elevados teores de nitrogênio foram aferidos na camada, desde 8,62% na austenita e 3,61% na ferrita da amostra nitretada a 350°C/2 h, até 14,72% na austenita e 15,53% na ferrita da amostra nitretada a 350°C/8 h (teores em massa), os quais se relacionam com os dados de dureza obtidos, de modo que a maior dureza foi constatada no material mais enriquecido com nitrogênio. O aquecimento realizado nas amostras revelou que somente as amostras com maior concentração de nitrogênio sofrem decomposição da austenita expandida em nitretos de cromo, além da difusão de nitrogênio para o interior da amostra (visualizado em todas as amostras), fazendo com que a espessura de camada aumente.

**Palavras-chaves:** aço inoxidável duplex UNS S32750; nitretação por plasma em baixa temperatura; difração de raios X (DRX); espectroscopia por dispersão de comprimento de onda de raios X (WDS); indentação instrumentada.

## ABSTRACT

DURAND, Lucas Tomazi. **Microstructural Characterization of UNS S32750 Steel Nitrided at Low Temperature with Low Plasma Power**. 2020. Dissertation – Federal University of Technology – Paraná, Post-Graduate Program in Mechanical and Materials Engineering, Curitiba, 2020.

Low-temperature nitriding of stainless steels is a treatment that has been widely studied in recent years, however, few studies have been dedicated to its application in duplex stainless steels. Among the main researches, divergences of results have been obtained regarding the nitrided layer structure: expanded austenite formation on both phases; expanded austenite with the presence of nitrides; expanded austenite and ferrite; and compound layer. In order to better understand the structure of the nitrided layer, this work aims to study the microstructure of UNS S32750 duplex stainless steel after nitriding with auxiliary heating under different time and temperature conditions, namely: 300°C for 4h; 350° C for 2 h; 350° C for 4 h; 350° C for 8 h; and 400°C for 4 h, and the evolution of nitrogen content and microstructure with heating after nitriding. For this, samples of this material were produced and nitrided, and characterizations such as scanning microscopy (SEM), X-ray wavelength dispersive spectroscopy (WDS), X-ray diffraction (XRD) and instrumented indentation were performed to evaluate formed layer and its characteristics. In order to verify the evolution of the nitrogen content and phases of the formed layer, three selected samples were heated, with simultaneous X-ray diffraction performed at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). The results revealed the presence of an expanded austenite monophasic layer over both phases of the material, without the presence of chromium nitrides. The thickness of these layers, however, was small due to the low applied plasma power (15 W), in order to allow resistive heating influence. Nevertheless, high levels of nitrogen were measured in the layer, from 8.62% in austenite and 3.61% in ferrite of the nitrided sample at 350°C / 2 h, up to 14.72% in austenite and 15.53% in ferrite. nitrided sample at 350°C / 8 h (mass contents), which are related to the hardness data obtained, so that the highest hardness was found in the material most enriched with nitrogen. The heating of the samples revealed that only the samples with higher nitrogen concentration expanded austenite decomposes in chromium nitrides, in addition to the diffusion of nitrogen into the sample, causing the layer thickness to increase.

**Keywords:** UNS S32750 Duplex stainless steel; Low temperature plasma nitriding; X ray diffraction (DRX); Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS); nanoindentation.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de Schaffler.....	20
Figura 2 – Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex (UNS S31803) apresentando matriz ferrítica com grãos austeníticos.....	21
Figura 3 – Comparação entre a resistência a pites equivalente (PREN) de diferentes famílias de aços inoxidáveis.....	22
Figura 4 – Micrografia eletrônica típica do aço UNS S32750, apresentando aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita.....	25
Figura 5 – Reprodução do difratograma obtido por Larisch <i>et al.</i> do aço UNS S31803 nitretado a 300°C por 60 h. ....	31
Figura 6 – Reprodução do difratograma obtido por Blawert <i>et al.</i> para o aço UNS S31803 tratado a 400°C por 3 h por PI <sup>3</sup> . ....	33
Figura 7 – Reprodução da micrografia da camada nitretada obtida por Kliauga e Pohl para a amostra tratada a 350°C por 40 h. As setas vermelhas indicam agulhas de Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> formadas sobre fase ferrítica. ....	34
Figura 8 – Reprodução das micrografias das camadas nitretadas obtidas por Kliauga e Pohl para amostras tratadas a 400°C por 20 h. As setas vermelhas indicam agulhas de Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> formadas na fase ferrítica, enquanto a seta azul indica a camada de compostos formada. ....	34
Figura 9 – Reprodução dos difratogramas obtidos por (a) Pinedo <i>et al.</i> e (c) Tschiptschin <i>et al.</i> para o aço UNS S31803 nitretado a 400°C por 20 h. (b) Detalhe da faixa de 41 a 45° do difratograma de (a); e (d) detalhe da faixa de 35 a 55° do difratograma de (c). ....	35
Figura 10 – (a) e (b) Reprodução das micrografias obtidas por Pinedo <i>et al.</i> com detalhes da camada nitretada, apresentando linhas de deslizamento na austenita expandida e bandas de deformação na ferrita expandida em (c) e (d). ....	36
Figura 11 – Reprodução dos mapas de Cr, Ni e N obtidos pela técnica de EPMA por Nagatsuka, Nishimoto e Akamatsu. ....	37
Figura 12 – Morfologia da camada nitretada conforme: (a) calculado; (b) resultado experimental. ....	38
Figura 13 – Fluxos de nitrogênio atuando durante a nitretação do aço inoxidável duplex, de acordo com Bobadilla e Tschiptschin. (i) fluxo da atmosfera para a superfície; (ii) fluxo pelos contornos de grão; (iii) fluxo da ferrita para a austenita; (iv) fluxo dentro de cada fase. ....	39
Figura 14 – Representação dos resultados de dureza obtidos por de Oliveira <i>et al.</i> para o aço UNS S32750 nitretado em diversas condições. ....	42
Figura 15 – Fluxograma apresentando as preparações, análises e ensaios realizados no trabalho proposto. ....	44
Figura 16 – Difratograma do aço inoxidável super duplex AISI 2507, na condição como recebido.....	45
Figura 17 – (a) Micrografia eletrônica do aço UNS S32750 como recebido; (b) Esquema com a indicação do sentido de laminação e da face que será nitretada. ...	45
Figura 18 – Esquema do reator a plasma com aquecimento auxiliar utilizado.....	46
Figura 19 – Representação esquemática da difração em uma amostra plana.....	48
Figura 20 – Representação de uma curva de calibração para medição de elementos leves.....	50
Figura 21 – Representação gráfica do volume de interação simulado com o software CASINO, indicando profundidade de penetração de elétrons de aproximadamente 120 nm. ....	51

Figura 22 – Fluxograma apresentando as preparações, análises e ensaios realizados no segundo conjunto de amostras. ....	54
Figura 23 – Difractogramas do aço UNS S32750 realizados na PUC-PR nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 300°C por 4 h (curva verde-claro); nitretado a 350° C por 4 h (curva azul); e nitretado a 400°C por 4 h (curva rosa). ....	57
Figura 24 – Difractogramas do aço UNS S32750 realizados na PUC-PR nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 350°C por 2 h (curva vermelha); nitretado a 350° C por 4 h (curva azul); e nitretado a 350°C por 8 h (curva verde-mar). ....	58
Figura 25 – Difractogramas do aço UNS S32750 realizados no LNLS nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 300°C por 4 h (curva verde-claro); nitretado a 350° C por 4 h (curva azul); e nitretado a 400°C por 4 h (curva rosa). ....	60
Figura 26 – Difractogramas do aço UNS S32750 realizados no LNLS nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 350°C por 2 h (curva vermelha); nitretado a 350° C por 4 h (curva azul); e nitretado a 350°C por 8 h (curva verde-mar). ....	60
Figura 27 – Detalhes das posições entre 42 e 62° dos difratogramas do aço UNS S32750 realizados no LNLS nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 300°C por 4 h (curva verde-claro); nitretado a 350°C por 2 h (curva vermelha); nitretado a 350° C por 4 h (curva azul); nitretado a 350°C por 8 h (curva verde-mar); e nitretado a 400°C por 4 h (curva verde-mar).....	61
Figura 28 – Micrografia de topo das amostras indicando a região em que foram realizadas as aferições do teor de nitrogênio com WDS. ....	65
Figura 29 – Micrografias das amostras nitretadas a (a) 300°C/4 h; (b) 350°C/2 h; (c) 350°C/4 h; (d) 350°C/8 h; e (e) 400°C/4 h. Ataque: Água Régia. ....	68
Figura 30 – Perfis de Nitrogênio realizados pela técnica de WDS. ....	69
Figura 31 – (a) Difractograma da amostra nitretada a 300°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise; e (b) detalhe da faixa de 46 a 60°. ....	71
Figura 32 – (a) Difractograma da amostra nitretada a 350°C por 8 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°. ....	72
Figura 33 – (a) Difractograma da amostra nitretada a 400°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°. ....	73
Figura 34 – Micrografia das amostras nitretadas a (a) 300°C/4 h; (b) 350°C/8 h; e (c) 400°C/4 h, após aquecimento no LNLS. As setas vermelhas indicam a presença de óxidos de ferro sobre a camada. Ataque: Água Régia. ....	74
Figura 35 – Mapa de concentração de nitrogênio das amostras (a) 300°C/4 h; (b) 350°C/8 h; e (c) 400°C/4 h, após aquecimento no LNLS, realizado com a técnica de WDS. As linhas tracejadas, em branco, indicam o local onde foram realizados os perfis de nitrogênio.....	75
Figura 36 – Perfis de Nitrogênio realizados pela técnica de WDS nas amostras nitretadas após o aquecimento. ....	77
Figura 37 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 300°C por 4 h com e sem aquecimento posterior e sem tratamento. ....	79
Figura 38 – Curva de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 não tratada e nitretada a 350°C por 2 h.....	80
Figura 39 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 350°C por 8 h com aquecimento posterior e sem tratamento. ....	81

Figura 40 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 400°C por 4 h com e sem aquecimento posterior e sem tratamento. ....	82
Figura 41 – Micrografia de topo das amostras nitretadas a (a) 300°C/4 h; (b) 350°C/8 h; e (c) 400°C/4 h, após aquecimento no LNLS. ....	83
Figura 42 – Difratomogramas das amostras nitretadas a 350°C/4 h com 30 W de potência, realizados em difratômetro convencional. ....	85
Figura 43 - Perfil de Nitrogênio da amostra nitretada a 350°C por 4 h com 30 W de potência de plasma, realizado via WDS. ....	86
Figura 44 – Micrografia da amostra nitretada a 350°C por 4 h com 30 W de potência de plasma. Ataque: Água Régia. ....	87
Figura 45 – (a) Difrátograma da amostra nitretada a 350°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise para patamar isotérmico a 450°C; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°. ....	88
Figura 46 – (a) Difrátograma da amostra nitretada a 350°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise para patamar isotérmico a 470°C; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°. ....	89
Figura 47 – (a) Difrátograma da amostra nitretada a 350°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise para patamar isotérmico a 550°C; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°. ....	90
Figura 48 – Comparação entre os espectros à temperatura ambiente, antes e depois do ciclo térmico a 450°C da amostra nitretada a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma. ....	92
Figura 49 – Comparação entre os espectros à temperatura ambiente, antes e depois do ciclo térmico a 470°C da amostra nitretada a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma. ....	92
Figura 50 – Comparação entre os espectros à temperatura ambiente, antes e depois do ciclo térmico a 550°C da amostra nitretada a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma. ....	93
Figura 51 – Mapa de concentração de nitrogênio das amostras nitretadas a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma (a) sem aquecimento posterior; aquecida a (b) 450°C; (c) 470°C; e (d) 550°C, realizado com a técnica de WDS. A concentração de nitrogênio aumenta nas regiões em que as cores tentem ao vermelho/rosa. As linhas tracejadas, em branco, indicam o local onde foram realizados os perfis de nitrogênio. ....	94
Figura 52 – Perfis de nitrogênio para as amostras nitretadas a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma, antes e depois do aquecimento no LNLS, em diferentes temperaturas. ....	95
Figura 53 – Micrografia das amostras nitretadas a 350°C por 4 h com 30 W de potência de plasma, nas condições (a) sem aquecimento posterior; (b) aquecida a 450°C; (c) aquecida a 470°C; e (d) aquecida a 550°C. Ataque: Água Régia. ....	96
Figura 54 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 350°C por 4 h com e sem aquecimento posterior a 450°C e sem tratamento. ....	97
Figura 55 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 350°C por 4 h com e sem aquecimento posterior a 470°C e sem tratamento. ....	98
Figura 56 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 350°C por 4 h com e sem aquecimento posterior a 550°C e sem tratamento. ....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e mecânicas selecionadas do aço superduplex UNS S32750. ....	24
Tabela 2 – Composição nominal do aço UNS S32750. ....	24
Tabela 3 – Trabalhos anteriores publicados sobre nitretação de aços duplex. ....	27
Tabela 4 – Parâmetros de rede calculados para as fases presentes no aço UNS S31803 não tratado e nitretado a plasma, como obtido por Pinedo et al. e Tschiptschin et al. ....	35
Tabela 5 – Parâmetros utilizados no processo de nitretação. ....	46
Tabela 6 – Parâmetro de entrada utilizados para simulação Monte Carlo. ....	50
Tabela 7 – Parâmetros utilizados no segundo processo de nitretação. ....	55
Tabela 8 – Parâmetros de rede calculados para as fases presentes nas amostras em estudo, com base nos difratogramas realizados na PUC-PR. Medidas em nm. ....	59
Tabela 9 – Parâmetros de rede calculados para as fases presentes nas amostras em estudo, com base nos difratogramas realizados no LNLS. Medidas em nm. ....	63
Tabela 10 – Teor de nitrogênio medido na superfície das amostras (% em massa). ....	64
Tabela 11 – Teor, em massa, dos elementos de interesse para o cálculo do cromo e níquel equivalentes do aço UNS S32750 como recebido. ....	66
Tabela 12 – Espessura da camada sobre as fases Fe- $\gamma$ e Fe- $\alpha$ nas amostras nitretadas. Medidas em nm. ....	69
Tabela 13 – Espessura da camada sobre as fases Fe- $\gamma$ e Fe- $\alpha$ nas amostras nitretadas após aquecimento no LNLS. Medidas em nm. ....	77
Tabela 14 – Espessura da camada sobre as fases Fe- $\gamma$ e Fe- $\alpha$ nas amostras nitretadas com 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma, antes e após aquecimento no LNLS. Medidas em nm. ....	96
Tabela 15 – Classes duplex forjadas listadas no UNS do Sistema de Numeração Unificado da ASTM Internacional. ....	109
Tabela 16 – Classes duplex fundidas listadas no UNS do Sistema de Numeração Unificado da ASTM Internacional. ....	110

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

AISI – *American Iron and Steel Institute*;  
C-LABMU – Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG;  
CMCM-UTFPR – Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR;  
DC – Corrente Contínua (do inglês, *direct current*);  
DRX – Difração de Raios X;  
EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*;  
EPMA – *Electron Probe Micro Analyzer*;  
LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;  
LABNANO – Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos.  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;  
MO – Microscopia Óptica;  
NESAP – Núcleo de Excelência em Engenharia de Superfícies com Ênfase em Tratamentos Assistidos por Plasma;  
PI<sup>3</sup> – Implantação Iônica por Imersão a Plasma;  
PRE<sub>N</sub> – Resistência a pites equivalente;  
PUC-PR – Pontifícia Universidade Católica do Paraná;  
QSCM – *Quasi-continuous stiffness measurements*;  
UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa;  
UFPR – Universidade Federal do Paraná;  
UNS – *Unified Numbering System*;  
UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná;  
WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometry*;

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
2	REVISÃO TEÓRICA .....	19
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX .....	19
2.2	AÇO SUPERDUPLEX UNS S32750 .....	23
2.3	NITRETAÇÃO POR PLASMA DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	25
2.3.1	Estrutura da camada nitretada dos aços inoxidáveis duplex.....	26
2.3.2	Espessura e morfologia da camada nitretada dos aços inoxidáveis duplex.....	37
2.3.3	Estudo das propriedades mecânicas da camada nitretada nos aços inoxidáveis duplex.....	40
3	METODOLOGIA.....	43
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E NITRETAÇÃO POR PLASMA .....	43
3.2	CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS NITRETADAS .....	47
3.3	SEGUNDO CONJUNTO DE NITRETAÇÕES E ENSAIOS.....	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1	PRIMEIRO CONJUNTO DE ANÁLISES – POTÊNCIA DE PLASMA DE 15 W.....	56
4.1.1	Morfologia e espessura da camada – Temperatura ambiente .....	56
4.1.2	Morfologia e espessura da camada – Aquecimento e Isotermas .....	70
4.1.3	Propriedades Mecânicas da camada .....	76
4.2	SEGUNDO CONJUNTO DE ANÁLISES – POTÊNCIA DE PLASMA 30 W.....	84
4.2.1	Morfologia e espessura da camada – Temperatura ambiente .....	84
4.2.2	Morfologia e espessura da camada – Aquecimento e Isotermas .....	86
4.2.3	Propriedades Mecânicas da camada .....	95
5.	CONCLUSÕES .....	101
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	103
	REFERÊNCIAS.....	104
	APÊNDICE A.....	109

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são ligas ferrosas baseadas em sistemas Fe-Cr-Ni, cuja microestrutura é uma mistura de ferrita (estrutura CCC) e austenita (estrutura CFC), ambas presentes em parcelas significativas (entre 30 e 70%) [1,2]. São materiais que possuem boa resistência à corrosão, como ocorre com outros aços inoxidáveis, além de propriedades mecânicas (como limite de escoamento e tensão máxima de ruptura), resistência à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão maiores que de aços inoxidáveis austeníticos [1].

Acredita-se que o primeiro aço duplex comercial foi o 453E, desenvolvido em 1929 por Avesta Jernvek. Na sequência há registros que apontam para um erro de fundição de um aço austenítico ocorrido em 1933 na companhia J. Holtzer, no qual a adição de um maior teor de cromo que o usual possibilitou a estabilização das duas fases, ferrita e austenita, no aço [2,3].

Após 1933, pesquisas começaram a ser realizadas para estudar o efeito da formação de frações de ferrita nos aços austeníticos, o que aumentou o limite de escoamento destes materiais sem comprometer a corrosão intergranular. Em 1940, os primeiros pesquisadores patentearam ligas com adição de cobre, o que não só aumentava a resistência à corrosão em meios mais agressivos, como permitia o endurecimento por precipitação [2,3].

No início dos anos 50, devido à escassez de níquel causada pela guerra da Coreia, aços duplex com menores teores de níquel precisaram ser desenvolvidos, os quais apresentavam melhor resistência à corrosão sob tensão por cloretos. Este desenvolvimento seguiu durante os anos 60 e 70, devido a três principais motivos: uma segunda escassez de níquel; a necessidade de materiais resistentes a ambientes mais agressivos, fundamentais para o desenvolvimento da indústria petrolífera; e a melhora das técnicas de produção de aços com atmosfera controlada, permitindo aços com baixos teores de elementos leves, melhor controle da composição e, assim, melhor controle das quantidades de fases formadas [2,3].

Nos anos 80 iniciou-se a produção dos chamados aços inoxidáveis superduplex, os quais apresentam composição de aproximadamente 25% Cr, 7% Ni,

4% Mo, 0,3% N e 1% Cu, resultando no aumento de sua resistência à corrosão por pites, estabilidade térmica durante a soldagem e alto limite de escoamento [2,3].

Nesta mesma época, pesquisas começaram a ser realizadas com o objetivo de aumentar a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis, por meio do tratamento termoquímico de nitretação a plasma [4]. O grande problema da nitretação destes aços mostrou-se a temperatura de tratamento, pois a faixa de temperaturas comumente utilizada (acima de 500°C) favorece a formação de nitretos de cromo, os quais são prejudiciais à resistência à corrosão. Desse modo, as pesquisas mostraram a necessidade de a nitretação dos aços inoxidáveis ser realizada à baixa temperatura – comumente entre 300 e 450°C [5].

Os primeiros pesquisadores a realizarem estudos nessa área foram Z. L. Zhang e T. Bell [6], os quais nitretaram o aço AISI 316 (austenítico) a 400°C e visualizaram a formação de uma camada com alta dureza e boa resistência à corrosão, chamada de austenita expandida, fase S ou fase  $\gamma'$ . Diversos outros autores estudaram a estrutura e as propriedades desta camada em aços inoxidáveis austeníticos [7–12], porém, poucos trabalhos foram realizados a fim de estudar a formação de camadas nitretadas nas outras classes de aços inoxidáveis [5].

Dentre os aços menos estudados quanto à nitretação por plasma encontram-se os aços duplex. Os trabalhos já realizados relataram diferentes observações a respeito das camadas formadas sobre cada uma das fases destes materiais (ferrita e austenita), tanto na espessura [13,14] quanto nas propriedades mecânicas [15]. Além disso, há certa divergência entre a constituição da camada formada: alguns autores relataram a formação de austenita expandida sobre ambas as fases do material [16,17], enquanto outros relataram a formação das fases austenita e ferrita expandidas [15,18], além de um reporte de formação apenas de camada de compostos de nitretos de ferro e cromo [17].

Como as principais aplicações destas ligas se dão em tanques para fluidos corrosivos, tanques digestores para indústria de papel e celulose, equipamentos para exploração de petróleo e gás, plataformas marítimas e equipamentos para dessulfurização de gases [2,19], é extremamente importante acrescentar às excelentes propriedades mecânicas apresentadas por tais aços, a combinação de alta resistência à corrosão e alta resistência ao desgaste da superfície nitretada. Por esse



motivo o estudo da nitretação como ferramenta para aprimorar essas propriedades se faz necessário, tanto para visualizar as fases formadas quanto para compreender sua influência nas propriedades do material.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar as transformações microestruturais sofridas pelo aço inoxidável duplex UNS S32750, decorrentes da nitretação por plasma a baixas temperaturas com aquecimento auxiliar, visando elucidar quais as fases são formadas na camada nitretada e suas principais características (dureza e teor de nitrogênio).

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em analisar as características da camada nitretada formada sobre o aço, sendo eles:

- i. Avaliar a influência das condições de nitretação na estrutura das camadas formadas, por meio de ensaios de difração de raios X (DRX) e medidas do teor de nitrogênio – com a técnica de espectroscopia por dispersão de comprimento de ondas de raios X (WDS);
- ii. Estudar a estrutura da camada formada sobre as fases austenita e ferrita, suas principais características (como espessura, teor de nitrogênio e fases presentes) e sua influência sobre a dureza da camada sobre cada fase, por meio do ensaio de nanoindentação;
- iii. Verificar a evolução do teor de nitrogênio e das fases presentes na camada nitretada, em função de aquecimento posterior à nitretação em atmosfera controlada.

Este trabalho está ligado ao Núcleo de Excelência em Engenharia de Superfícies com Ênfase em Tratamentos Assistidos por Plasma (NESAP), que reúne

pesquisadores da Universidade Federal do Paraná (UFPR), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e da Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUC-PR).

## 2 REVISÃO TEÓRICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Aços inoxidáveis duplex são ligas ferrosas de baixo teor de carbono (menor que 0,08% em massa), ligados normalmente ao cromo, ao níquel e ao molibdênio. Os teores destes elementos variam, respectivamente, de 18 a 27%, de 4 a 7% e de 0 a 4%, permitindo obter uma microestrutura composta de duas fases: ferrita e austenita [2,3]. Outros elementos, como cobre, manganês, nitrogênio e silício também costumam ser adicionados, a fim de melhorar certas propriedades do material [20].

Em se tratando do cromo, sua adição visa a formação da camada passiva sobre a superfície, o que confere ao material resistência à corrosão [21]. Teores elevados deste elemento, entretanto, viabilizam a precipitação de fases intermetálicas, causando redução tanto na ductilidade e na tenacidade quanto na resistência à corrosão [2]. Além disso, o cromo é um elemento alfa-gênico, que favorece a formação de ferrita no aço inoxidável [1]. Outro estabilizador da ferrita é o molibdênio, que também atua aumentando a resistência à corrosão por pites e à corrosão por frestas quando o material se encontra em soluções de cloreto [2].

Quanto ao níquel, sua adição ocorre principalmente para que se obtenha um balanço entre ferrita e austenita, já que este é um elemento gama-gênico, e seu teor depende do teor de cromo e molibdênio do aço. Uma adição excessiva de níquel aumenta a quantidade de austenita, o que causa enriquecimento de cromo e molibdênio na ferrita e, conseqüentemente, a formação de fases intermetálicas fragilizantes [2]. Outros estabilizadores da austenita são o nitrogênio, que também aumenta a resistência à corrosão por pites, por frestas e a resistência mecânica; o cobre, o qual reduz a taxa de corrosão em ambientes não oxidantes (como ácido sulfúrico); e o carbono, cujo teor deve ser baixo para não formar carbonetos de cromo, nos quais tenderia a iniciar a corrosão por pites [2].

Com base no teor dos elementos de liga é possível determinar quais fases estarão presentes no material. O primeiro pesquisador a estudar este conceito foi A. L. Schaeffler [22], que desenvolveu o conceito de cromo e níquel equivalentes. O cromo equivalente consiste em uma relação matemática entre todos os elementos

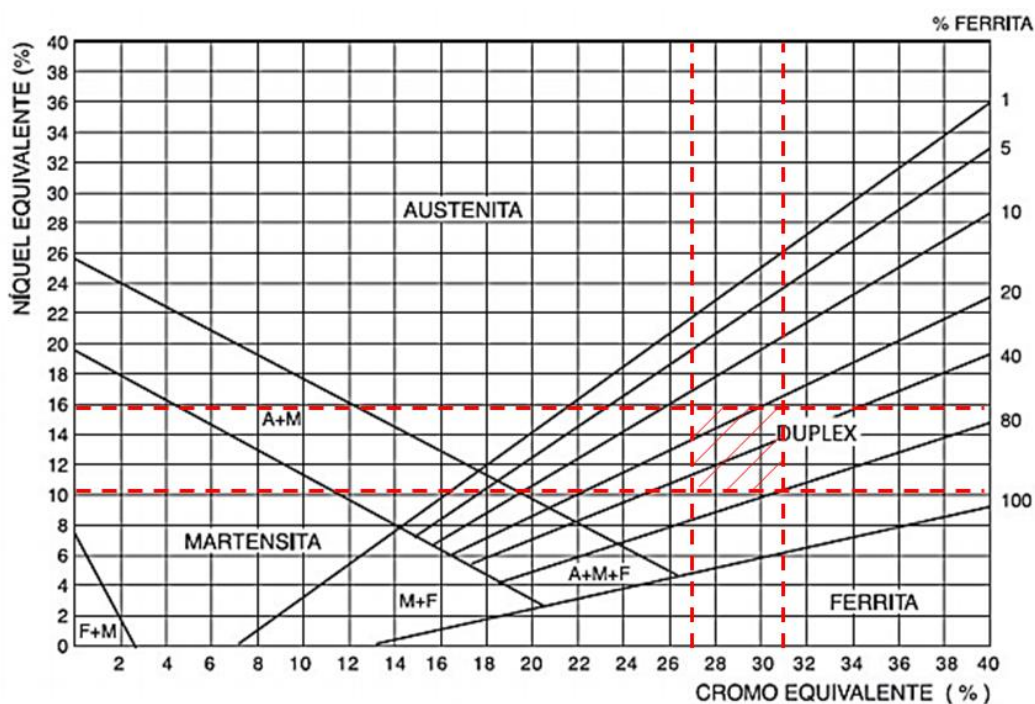
alfagênicos, apresentada na equação (1), enquanto o níquel equivalente consiste em uma relação matemática para os elementos gamagênicos – equação (2).

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\times\%Si + 0,5\times\%Nb \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\times(\%C + \%N) + 0,5\times\%Mn \quad (2)$$

Schaeffler organizou um diagrama, que posteriormente foi revisado por W. T. DeLong, no qual a relação direta entre os valores calculados de cromo e níquel equivalentes resulta na microestrutura do material, permitindo também calcular a porcentagem de cada fase, no caso do duplex [23]. Este diagrama é apresentado na Figura 1, com indicação da região em que se localiza o aço UNS S32750 (objeto de estudo deste trabalho).

**Figura 1 – Diagrama de Schaeffler.**



\*Região hachurada do diagrama corresponde à localização do aço UNS S32750.

**Fonte: Adaptado de Damin, Generoso, e Neto [23].**

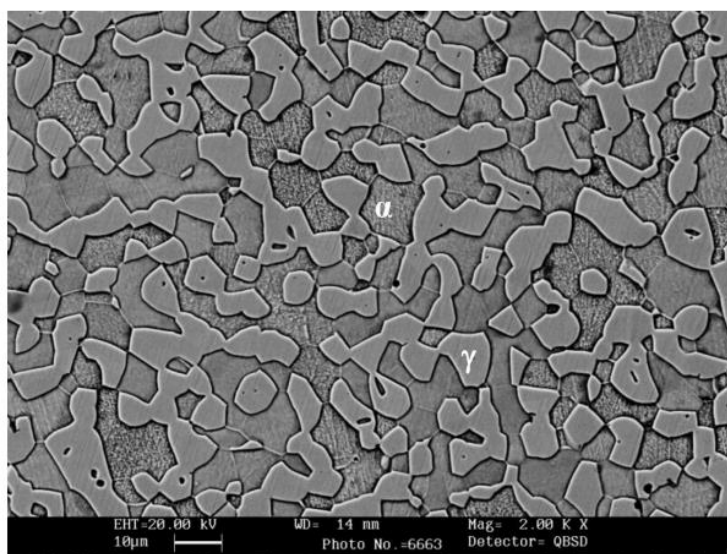
Entretanto, de acordo com Gunn [2], as equações de cromo e níquel equivalentes definidas por Schaeffler não se aplicam com exatidão para aços duplex, pois estes materiais contêm, em sua maioria, cobre (elemento gamagênico). As relações indicadas para tais materiais, de acordo com Gunn, são as apresentadas nas equações (3) e (4), desenvolvidas por Kotecki e Siewert [24].

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7 \times \%Nb \quad (3)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \times \%C + 20 \times \%N + 0,25 \times \%Cu \quad (4)$$

A Figura 2 apresenta a microestrutura típica de um aço inoxidável duplex após ser solubilizado, apresentando matriz ferrítica com ilhas de austenita nela dispersas [25].

**Figura 2 – Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex (UNS S31803) apresentando matriz ferrítica com grãos austeníticos.**



**Fonte: Alphonsa, Mukherjee e Raja [25].**

Os aços duplex apresentam coeficiente de dilatação térmica semelhante ao de aços ao carbono, condutividade térmica maior que dos aços austeníticos, e um leve grau de magnetismo, devido à fase  $\alpha$  [2]. Quanto às propriedades mecânicas, o limite de escoamento é duas vezes maior que dos aços austeníticos e o alongamento de, no mínimo, 25%, de modo que estes materiais possuem comportamento superplástico [23]. Este comportamento é atribuído à estrutura refinada do material, obtida durante a transformação de parte da ferrita em austenita no resfriamento [2].

A dureza dos aços duplex encontra-se entre 28 e 34 HRC, quando o material é tomado como um todo [2]. Entretanto, as fases apresentam diferentes valores de dureza, devido aos diferentes teores de cada elemento e diferentes estruturas cristalinas, como relatado por N. X. Randall *et. al.* (1997) [26]. A tenacidade dos aços duplex é semelhante à de ferríticos e austeníticos à temperatura ambiente, porém, a

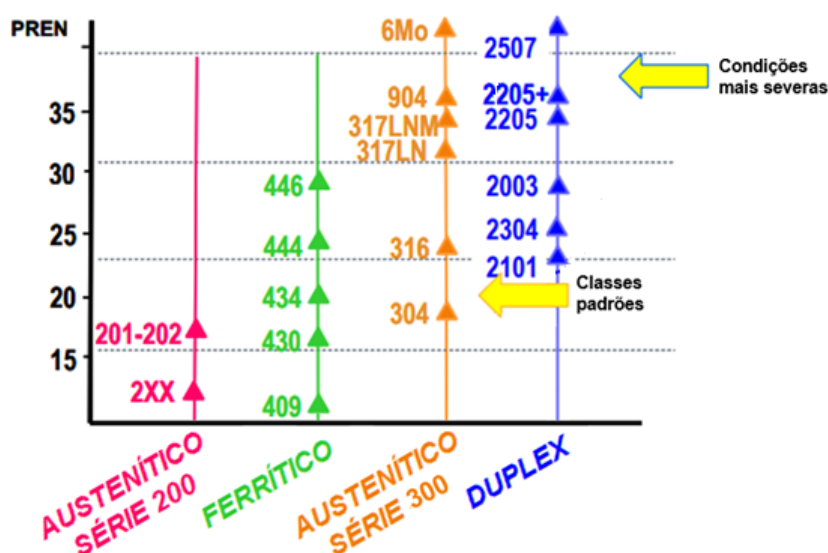
baixas temperaturas os duplex suportam maior energia de impacto: em torno de 100 J à -100°C [2].

Quanto à corrosão uniforme, os aços duplex apresentam menor resistência que os austeníticos quando em ácido sulfúrico, porém em ácido clorídrico, fosfórico e hidróxido de sódio apresentam resistência superior [2,3]. No caso da corrosão por pites, sabe-se que esta característica é determinada pelos elementos de liga presentes no material, indicada pelo índice PRE<sub>N</sub> – resistência a pites equivalente [2] e calculada pela equação (5).

$$PRE_N = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (5)$$

Como estes materiais são compostos por duas fases, calcular o PRE<sub>N</sub> global não tem significância, sendo necessário calcular o PRE<sub>N</sub> de cada fase, e o valor considerado para o material é o menor [23]. A Figura 3 apresenta uma comparação do PRE<sub>N</sub> de vários aços inoxidáveis, calculados e apresentados por J. Charles [27], na qual pode-se visualizar que os aços duplex estão entre os materiais que apresentam melhor resistência à corrosão por pites, sendo indicados para meios mais severos.

**Figura 3 – Comparação entre a resistência a pites equivalente (PRE<sub>N</sub>) de diferentes famílias de aços inoxidáveis.**



Fonte: Adaptado de Charles [27].

Os aços duplex podem sofrer corrosão por frestas, a qual está relacionada também com o PRE<sub>N</sub>, porém, é mais dependente das características de aplicação do

material, como meio, temperatura e tempo [2]. Além disso, havendo precipitação de fase  $\sigma$  (fase intermetálica frágil que pode se precipitar durante a fabricação do aço, dependente do teor de níquel e cromo) pode ocorrer corrosão intergranular, já que os contornos de grão ficam empobrecidos de cromo, que enriquece a fase em questão [23].

A principal classificação dos aços inoxidáveis duplex se dá com base no sistema numérico unificado UNS – sigla inglesa para *unified numbering system* – desenvolvido pela *ASTM Internacional* [28]. Nesta classificação é definida a composição de aços duplex tanto forjados quanto fundidos, conforme apresentado no Apêndice A. Destaca-se, neste ponto, que esta classificação é a que será adotada neste trabalho.

De acordo com tal classificação, os aços duplex são organizados em aços “baixa liga” (*lean duplex*), alta liga (*high duplex*), padrão 22% Cr (*standard*) e superduplex. A diferença entre estes grupos de materiais está tanto no teor de elementos de liga presentes quanto no  $PRE_N$ . Os aços “baixa liga” apresentam menos elementos de liga que os aços duplex padrão, enquanto os aços “alta liga” possuem maior teor de elementos de liga. Já os aços superduplex, classificação em que se encontra o aço UNS S32750 (material estudado neste trabalho), são aqueles que apresentam  $PRE_N$  maior do que 40 [29].

## 2.2 AÇO SUPERDUPLEX UNS S32750

Entre os aços inoxidáveis duplex encontra-se a liga UNS S32750 – correspondente à liga AISI 2507 – aço superduplex, que possui  $PRE_N$  de 42,5 [29]. É um material que combina boas propriedades mecânicas com excelente resistência à corrosão, tanto uniforme quanto por pites, frestas e sob tensão em meio de ácido clorídrico. De maneira semelhante a outros aços duplex, a liga UNS S32750 não é indicada para aplicações em temperaturas abaixo de  $-50^{\circ}\text{C}$  ou acima de  $300^{\circ}\text{C}$ , devido à perda de tenacidade [19].

As principais aplicações desta liga são em vasos de pressão e equipamentos que trabalham em ambiente marinho, devido a sua elevada resistência à corrosão por

pites e alta resistência à tração. Contudo, o aço UNS S32750 também encontra emprego em equipamentos de exploração e refino de petróleo e gás, plantas de dessalinização e na indústria de papel e celulose [19].

Algumas propriedades físicas e mecânicas deste material estão apresentadas na Tabela 1. Destaca-se que tais propriedades são a média das duas fases presentes (austenita e ferrita), já que cada uma se comporta de maneira diferente, devido à variação da composição [23]. A composição da liga é apresentada na Tabela 2, e uma micrografia típica deste aço é apresentada na Figura 4.

**Tabela 1 – Propriedades físicas e mecânicas selecionadas do aço superduplex UNS S32750.**

<b>Densidade [kg.m<sup>-3</sup>]</b>	7800
<b>Coefficiente de expansão térmica 0-100°C</b>	13,0
<b>[µm.m<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>] 0-400°C</b>	14,5
<b>Condutividade térmica a 20°C [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	14,2
<b>Calor específico [kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	0,46
<b>Limite de Escoamento [MPa]</b>	550,0 <sub>mín</sub>
<b>Resistência à Tração [MPa]</b>	795,0 <sub>mín</sub>
<b>Alongamento [%]</b>	15,0 <sub>mín</sub>
<b>Dureza [HB]</b>	310,0 <sub>máx</sub>

Fonte: Adaptado de Atlas Steels [19].

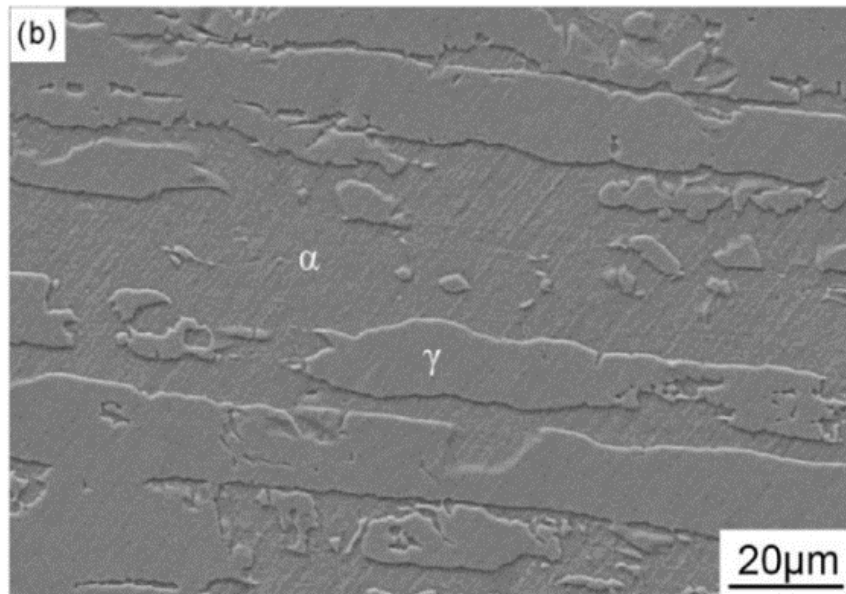
**Tabela 2 – Composição nominal do aço UNS S32750.**

<b>C</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>
0,030 <sub>máx</sub>	0,020 <sub>máx</sub>	0,035 <sub>máx</sub>	0,80 <sub>máx</sub>	1,20 <sub>máx</sub>
<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>N</b>
6,00-8,00	24,0-26,0	3,00-5,00	0,50 <sub>máx</sub>	0,24-0,32

Fonte: Adaptado de Gunn [2].



**Figura 4 – Micrografia eletrônica típica do aço UNS S32750, apresentando aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita.**



**Fonte: Adaptado de Cui *et al.* [30].**

### 2.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

A nitretação por plasma é um processo termoquímico de típica aplicação em aços carbono e aços ferramenta. Consiste na inserção de nitrogênio na superfície destes materiais, comumente na fase ferrítica, por meio de uma descarga luminescente, na faixa de temperatura de 500 a 580°C. Tem por objetivo aumentar a dureza, e conseqüentemente, a resistência ao desgaste do material, além da resistência à fadiga [28]. Este processo, no entanto, não é indicado para aços inoxidáveis, pois nesta faixa de temperatura tais materiais perdem a passivação da superfície, causada pelo óxido de cromo, e conseqüentemente, sua resistência à corrosão, devido à sensitização do aço [5].

Modificações devem ser realizadas no processo de nitretação por plasma para atender os aços inoxidáveis, no que diz respeito à temperatura de tratamento. Para tais materiais, indica-se a nitretação por plasma a baixas temperaturas [6], comumente entre 300 e 450°C. Nesta faixa de temperatura o cromo possui maior afinidade com o nitrogênio do que com o ferro [17], porém, os embriões formados não atingem o raio

crítico necessário para sua estabilização, sendo novamente dissolvidos na matriz [5]. Pesquisadores têm estudado a camada formada pela nitretação por plasma a baixa temperatura sobre aços inoxidáveis austeníticos, principalmente, nomeando-a de austenita expandida, ou fase S [7,9,10,31].

Entretanto, poucos trabalhos de nitretação por plasma a baixas temperaturas de aços inoxidáveis duplex – ou superduplex – foram realizados, de modo que muita incerteza sobre a estrutura da camada ainda exista. Tais trabalhos são apresentados na Tabela 3, resumindo os dados de material e parâmetro de tratamentos aplicados.

Pode-se agrupar as pesquisas realizadas em quatro conjuntos: estudos da estrutura da camada; estudos da espessura e morfologia da camada; estudos das propriedades mecânicas (dureza global e dureza das fases); e estudos das características de corrosão da camada (os quais não encontrarão espaço neste trabalho para discussão, visto que estes ensaios não estão presentes no enfoque aqui proposto).

### 2.3.1 Estrutura da camada nitretada dos aços inoxidáveis duplex

Menthe *et al.* [4] realizaram o primeiro trabalho do qual se tem registro sobre nitretação a baixas temperaturas do aço inoxidável duplex. Os autores afirmaram que a formação de austenita expandida ocorre somente nos aços que possuem cromo, níquel e ferro, como é o caso dos aços austeníticos e dos duplex. Entretanto, os autores não discutiram se a formação da austenita expandida ocorre sobre ambas as fases (ferrita e austenita). Esta discussão foi trazida por outros autores, que encontraram divergências em seus resultados.

Tabela 3 – Trabalhos anteriores publicados sobre nitretação de aços duplex.

Ref.	Aço	Processo	Atmosfera	Outros Parâmetros	T (°C)/t (h)	Estrutura da camada obtida
Menthe <i>et al.</i> [4]	UNS S32900 (AISI F52)	DC pulsado	80%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub>	400 Pa 410 V	400-600°C/5 h	Austenita expandida
Blawert <i>et al.</i> [16]	UNS S31803 (AISI F51)	PI <sup>3</sup>	100%N <sub>2</sub>	150 Pa 45 kV	200°C/3 h 400°C/1 h 400°C/3 h 400°C/7 h 500°C/3 h	Austenita expandida  Austenita expandida, ferrita e nitretos de cromo
Kliauga e Pohl [17]	UNS S31803 (AISI F51)	Plasma pulsado de alta-frequência	67%N <sub>2</sub> + 33%H <sub>2</sub>	150 Pa 470-480 V	350°C/40 h 400°C/20 h	Austenita expandida e nitretos do tipo Fe <sub>4</sub> N ( $\gamma'$ ) e Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> Nitretos de ferro do tipo Fe <sub>4</sub> N, Fe <sub>2,3</sub> N, Fe <sub>2</sub> N e nitreto de cromo Cr <sub>2</sub> N
Blawert <i>et al.</i> [32]	UNS S31803 (AISI F51)	PI <sup>3</sup>	100%N <sub>2</sub>	150 Pa 40 kV	400°C/3 h	Austenita expandida, ferrita e nitretos de cromo

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Trabalhos anteriores publicados sobre nitretação de aços duplex (continuação).

Ref.	Aço	Processo	Atmosfera	Outros Parâmetros	T (°C)/t (h)	Estrutura da camada obtida
Larisch <i>et al.</i> [13]	UNS S31803 (AISI F51)	DC pulsado	40-80% N <sub>2</sub> 10-30% H <sub>2</sub> 10-30% Ar	300 Pa 400-450 V	300°C/60 h	Austenita expandida
					350°C/26 h	
					350°C/40 h	
					500°C/20 h	
Nagatsuka, Nishimoto e Akamatsu [33]	UNS S32550 (AISI F61)	DC  Plasma em gaiola catódica	25%N <sub>2</sub> + 75%H <sub>2</sub>	600 Pa 300 V	400°C/5 h	Austenita expandida formada sobre a austenita apenas Austenita expandida uniformemente distribuída sobre toda a amostra
					450°C/5 h	
					400°C/5 h	
					450°C/5 h	
Pinedo <i>et al.</i> [15]	UNS S31803 (AISI F51)	DC	75%N <sub>2</sub> + 25%H <sub>2</sub>	Não informado	400°C/20 h	Austenita expandida e ferrita expandida
Asgari, Johnsen e Barnoush [34]	UNS S32670 (AISI F55)	DC pulsado	66%N <sub>2</sub>	45-300 Pa 600 V	500°C Tempo não informado	Austenita expandida e nitretos do tipo Fe <sub>2</sub> N, Fe <sub>3</sub> N, Fe <sub>4</sub> N, CrN, Cr <sub>2</sub> N e Mo <sub>2</sub> N

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Trabalhos anteriores publicados sobre nitretação de aços duplex (continuação).

Ref.	Aço	Processo	Atmosfera	Outros Parâmetros	T (°C)/t (h)	Estrutura da camada obtida
Alphonsa, Mukherjee e Raja [25]	UNS S31803 (AISI F51)	DC	80%N <sub>2</sub> + 20%H <sub>2</sub>	500 Pa 400-550 V	350°C/4 h	Austenita expandida  Nitretos do tipo Fe <sub>3</sub> N e CrN
					400°C/4 h	
					450°C/4 h	
					550°C/4 h	
Bobadilla <i>et al.</i> [14]	0,01%C 3,06%Mo 5,82%Ni 21,89%Cr	DC	75%N <sub>2</sub> + 25%H <sub>2</sub>	Não informado	350°C/4 h	Sem informações da constituição da camada
					400°C/4 h	
					450°C/4 h	
					500°C/4 h	
Tschiptschin <i>et al.</i> [18]	UNS S31803 (AISI F51)	Plasma por gaiola catódica	75%N <sub>2</sub> + 25%H <sub>2</sub>	400 Pa 320 V	400°C/20 h	Austenita expandida, ferrita expandida e nitretos de ferro do tipo Fe <sub>3</sub> N
Oliveira <i>et al.</i> [35]	UNS S32750	PI <sup>3</sup>	50%N <sub>2</sub> + 50%H <sub>2</sub>	~ 2 Pa 7-10 kV	292°C/3 h	Austenita expandida e nitretos do tipo Fe <sub>4</sub> N e Fe <sub>2-3</sub> N
					326°C/3 h	
					355°C/3 h	
					401°C/3 h	

Fonte: Autoria própria.

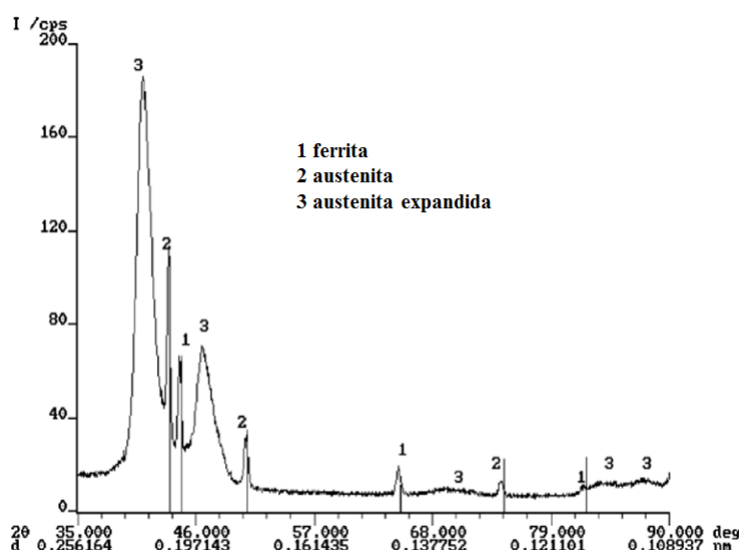
**Tabela 3 – Trabalhos anteriores publicados sobre nitretação de aços duplex (continuação).**

Ref.	Aço	Processo	Atmosfera	Outros Parâmetros	T (°C)/t (h)	Estrutura da camada obtida
Lima [36]	UNS S32750	DC pulsado	70% N <sub>2</sub> + 20% H <sub>2</sub> + 10% Ar	400 Pa 400-700 V	300°C/4 h	Austenita expandida
					350°C/2 h	
					350°C/4 h	
					350°C/8 h	
					400°C/4 h	
					450°C/4 h	

**Fonte: Autoria própria.**

Blawert *et al.* [16] reportaram a transformação das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  da superfície do aço UNS S31803 em fase S durante a nitretação por  $PI^3$  (implantação iônica por imersão a plasma<sup>1</sup>) a 400°C. Este fenômeno também foi visualizado por Larisch *et al.* [13] para o mesmo aço nitretado a 300°C por 60 h e a 350°C, durante 26 e 40 h; e por Alphonsa, Mukherjee e Raja [25] para a nitretação a 350 e 400°C por 4 h do mesmo material. A Figura 5 reproduz o difratograma obtido por Larisch *et al.* para o tratamento realizado a 350°C por 60 h. Pode-se visualizar picos de ferrita e austenita (identificados por 1 e 2, respectivamente), indicando a presença dessas fases no substrato do material, e picos mais largos deslocados mais à esquerda dos picos de austenita, identificados como austenita expandida (picos de número 3). O deslocamento para a esquerda e o alargamento do pico ocorrem devido ao enriquecimento com nitrogênio, o que deforma o reticulado cristalino da austenita [13].

**Figura 5 – Reprodução do difratograma obtido por Larisch *et al.* do aço UNS S31803 nitretado a 300°C por 60 h.**



**Fonte: Adaptado de Larisch *et al.* [13].**

Os resultados obtidos por Blawert *et al.* [16] também mostram que, para temperaturas mais altas de nitretação (a saber, 500°C), ocorre a decomposição da austenita em fases mais estáveis, como ferrita e nitretos de ferro e cromo, sendo a força motriz da transformação a tensão interna excessiva devida à supersaturação de

<sup>1</sup> Implantação iônica por imersão a plasma ( $PI^3$ ): técnica de modificação da superfície na qual o material é imerso em um plasma pulsado a altas tensões negativas (até 300 kV), acarretando na aceleração dos íons presentes no plasma e sua implantação na amostra [49].

nitrogênio. Os autores visualizaram esta transformação para a nitretação por  $\text{PI}^3$  a  $500^\circ\text{C}$  por 3 h, e posteriormente para o mesmo tratamento realizado a  $400^\circ\text{C}$  por 3 h [32]. Outros autores que observaram a decomposição da fase S em fases mais estáveis (nitretos) foram Kliauga e Pohl [17], para a nitretação por plasma pulsado de alta frequência a  $350^\circ\text{C}$  por 40 h; Asgari, Johnsen e Barnoush [34], para a nitretação por plasma pulsado a  $500^\circ\text{C}$ ; Larisch *et al.* [13], para o tratamento por plasma pulsado a  $500^\circ\text{C}$  por 20 h; e Alphonsa, Mukherjee e Raja [25] para o tratamento a  $450$  e  $500^\circ\text{C}$  por 4 h. Oliveira *et al.* [35] observou que, para o tratamento por  $\text{PI}^3$  com temperatura variando de  $292$  a  $401^\circ\text{C}$  por 3 h, ocorria formação de nitretos de ferro, preferencialmente sobre a ferrita, e austenita expandida, preferencialmente sobre a austenita.

A Figura 6 reproduz o difratograma obtido por Blawert *et al.* [32] para o aço UNS S31803 nitretado a  $400^\circ\text{C}$  por 3 h por  $\text{PI}^3$ , o qual foi realizado usando ângulo de incidência fixo em quatro valores: 1, 3, 5 e  $10^\circ$ . Neste difratograma pode-se visualizar a presença da austenita expandida, nitretos de cromo e ferrita (com o reticulado expandido). Os picos de austenita e ferrita referentes ao material de base não são visualizados, pois a camada formada é suficientemente espessa para não permitir obter informações do substrato no ensaio. O ensaio de espectroscopia Mössbauer mostrou que a superfície desta amostra era composta por 91% de austenita expandida e 9% de ferrita, enquanto o aço não tratado apresentava a proporção de austenita/ferrita de 32/68%.

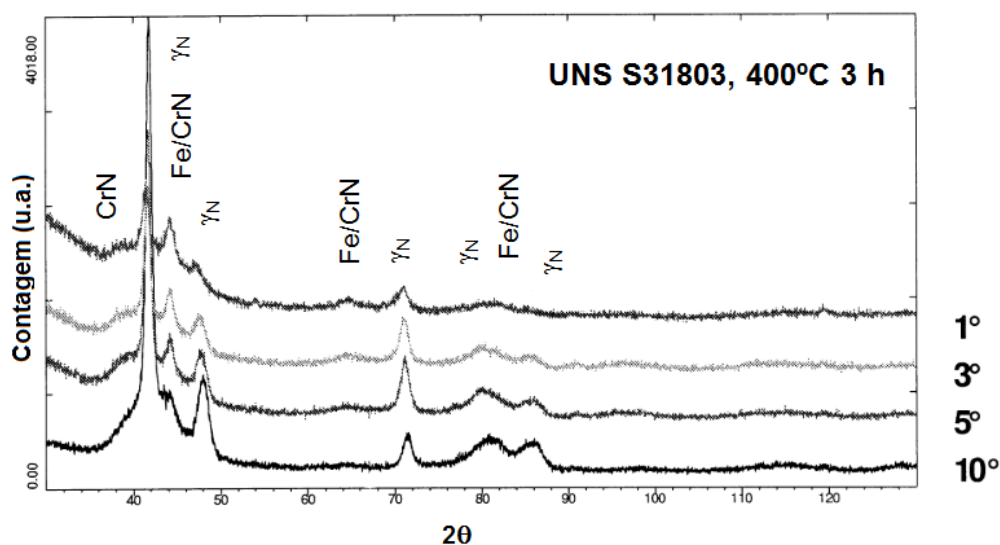
Já a Figura 7 apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura por Kliauga e Pohl [17] do aço UNS S31803 nitretado a  $350^\circ\text{C}$  por 40 h, na qual visualiza-se uma camada composta por austenita expandida distribuída sobre ambas as fases do substrato. Entretanto, sobre a fase ferrítica pode-se também visualizar a formação de agulhas de nitreto  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (indicadas pelas setas vermelhas). Esta formação ocorre somente sobre a fase  $\alpha$ , devido a sua menor solubilidade de nitrogênio, favorecendo a formação de nitretos. Tais formações também foram visualizadas sobre a ferrita nos trabalhos de Asgari, Johnsen e Barnoush [34], e Lima [36].

Kliauga e Pohl [17] também realizaram a nitretação do aço UNS S31803 por plasma pulsado de alta frequência a  $400^\circ\text{C}$  por 20 h, e deste tratamento obtiveram



apenas a formação de uma camada de compostos sobre o material, sem a presença de austenita expandida. A micrografia desta camada (composta por nitretos de cromo e ferro, de acordo com o resultado do DRX, e extremamente trincada) é apresentada na Figura 8, estando indicada pela seta em azul; as setas em vermelho indicam as agulhas de nitretos do tipo  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , que também se formaram sobre a ferrita. De acordo com os autores, a formação da camada de compostos nesta amostra se deve à combinação de plasma de alta frequência com temperatura elevada e longos tempos de processo, fornecendo energia suficiente para a estabilização dos núcleos de nitretos, os quais formam a camada contínua. Os autores também escreveram que é inevitável a formação destes núcleos, principalmente de nitretos de cromo, porém, para temperaturas mais baixas eles acabam ficando dispersos na forma de agulhas, como visto sobre a fase ferrítica da amostra nitretada a  $350^\circ\text{C}$  por 40 h.

**Figura 6 – Reprodução do difratograma obtido por Blawert *et al.* para o aço UNS S31803 tratado a  $400^\circ\text{C}$  por 3 h por  $\text{PI}^3$ .**

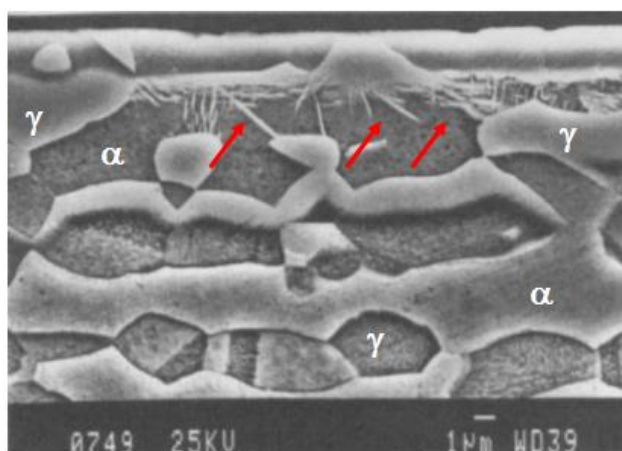


**Fonte: Adaptado de Blawert *et al.* [32].**

Pinedo *et al.* [15] realizaram a nitretação do aço inoxidável duplex UNS S31803 a  $400^\circ\text{C}$  por 20 h, e observaram a formação de austenita expandida e ferrita expandida por meio dos ensaios de DRX e EBSD. Esta mesma formação foi observada posteriormente por Tschiptschin *et al.* [18] para a nitretação por plasma em gaiola catódica a  $400^\circ\text{C}$  por 20 h deste mesmo material. Entretanto, neste último trabalho também se visualizou a formação de nitretos de ferro na camada. Os difratogramas obtidos por Pinedo *et al.* e Tschiptschin *et al.* são reproduzidos na

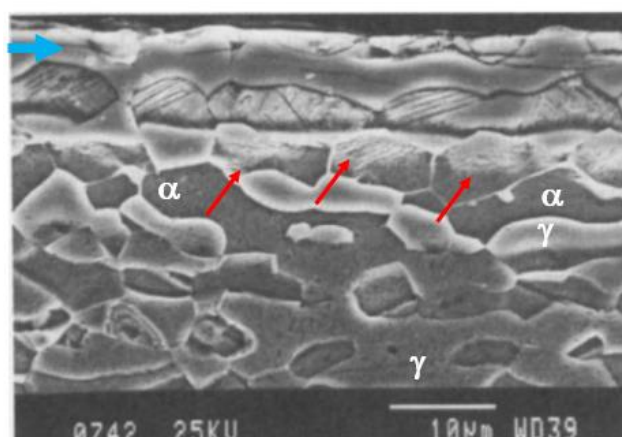
Figura 9, nos quais é possível visualizar a presença de picos das duas fases expandidas (em detalhes em (b) e (d)). Nos dois trabalhos foi calculado o parâmetro de rede para o material não tratado e tratado, que são apresentados na Tabela 4. A partir destes resultados pode-se confirmar a expansão do reticulado cristalino tanto da ferrita quanto da austenita, diferentemente do observado nos trabalhos anteriores.

**Figura 7 – Reprodução da micrografia da camada nitretada obtida por Kliauga e Pohl para a amostra tratada a 350°C por 40 h. As setas vermelhas indicam agulhas de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  formadas sobre fase ferrítica.**



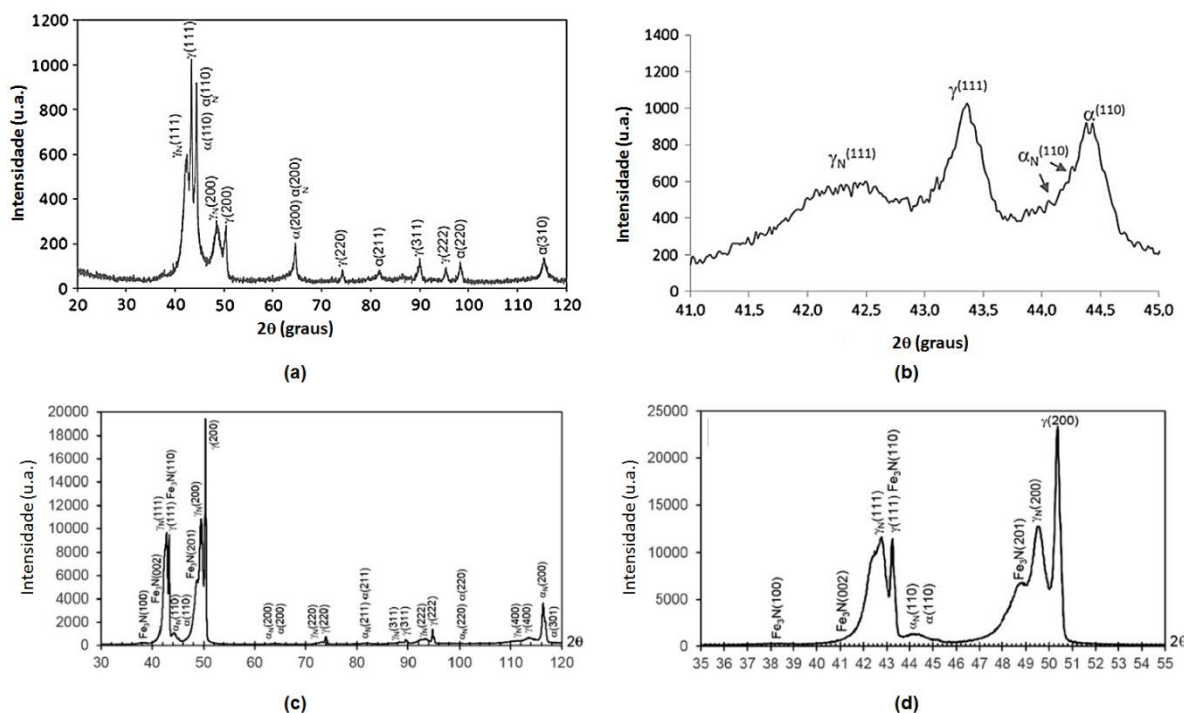
Fonte: Adaptado de Kliauga e Pohl [17].

**Figura 8 – Reprodução das micrografias das camadas nitretadas obtidas por Kliauga e Pohl para amostras tratadas a 400°C por 20 h. As setas vermelhas indicam agulhas de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  formadas na fase ferrítica, enquanto a seta azul indica a camada de compostos formada.**



Fonte: Adaptado de Kliauga e Pohl [17].

**Figura 9 – Reprodução dos difratogramas obtidos por (a) Pinedo *et al.* e (c) Tschiptschin *et al.* para o aço UNS S31803 nitretado a 400°C por 20 h. (b) Detalhe da faixa de 41 a 45° do difratograma de (a); e (d) detalhe da faixa de 35 a 55° do difratograma de (c).**



Fonte: Adaptado de Pinedo *et al.* e Tschiptschin *et al.* [15,18].

**Tabela 4 – Parâmetros de rede calculados para as fases presentes no aço UNS S31803 não tratado e nitretado a plasma, como obtido por Pinedo *et al.* e Tschiptschin *et al.***

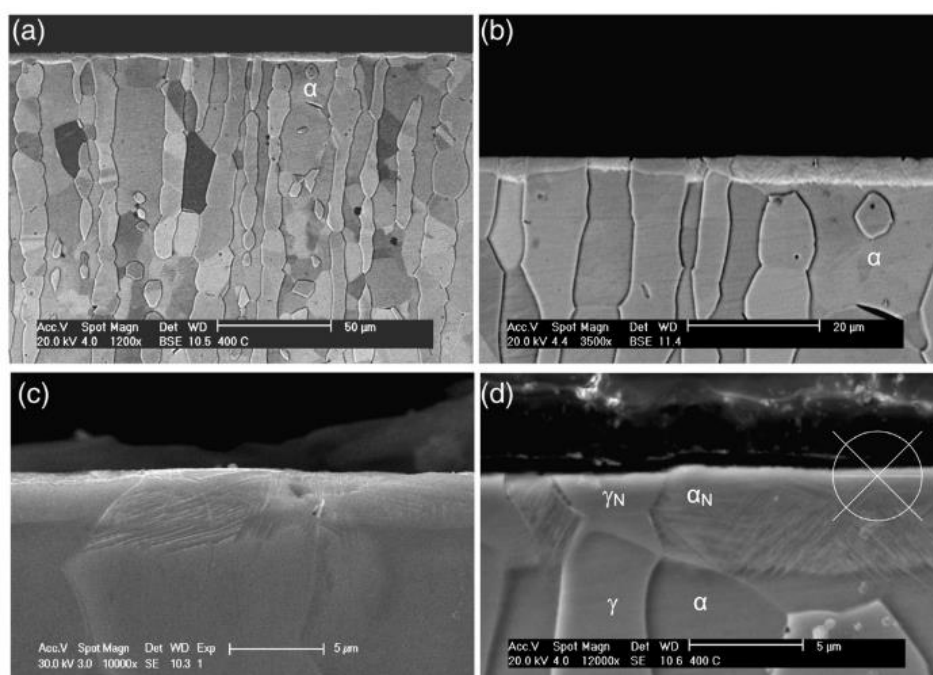
Aço UNS S31803		Parâmetro de rede (nm)	
		Austenita	Ferrita
Pinedo <i>et al.</i>	Não tratado	0,3608	0,2866
	Nitretado a 400°C por 20 h	0,3682	0,2922
Tschiptschin <i>et al.</i>	Não tratado	0,3608	0,2867
	Nitretado a 400°C por 20 h	0,36628	0,2886

Fonte: Adaptado de Pinedo *et al.* (2013) e Tschiptschin *et al.* (2017) [15,18].

De acordo com Pinedo *et al.* [15], as fases expandidas apresentaram altos níveis de deformação, devido à supersaturação com nitrogênio. Esta deformação se

apresenta na austenita expandida como linhas de deslizamento, enquanto na ferrita expandida como bandas de deformação, como indicado na Figura 10.

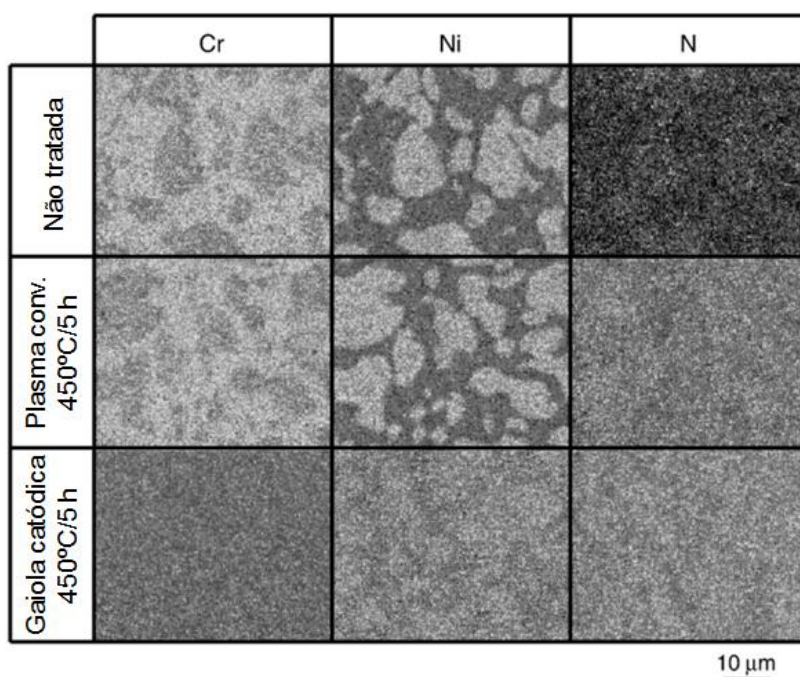
**Figura 10 – (a) e (b) Reprodução das micrografias obtidas por Pinedo *et al.* com detalhes da camada nitretada, apresentando linhas de deslizamento na austenita expandida e bandas de deformação na ferrita expandida em (c) e (d).**



**Fonte: Pinedo *et al.* [15].**

Nagatsuka, Nishimoto e Akamatsu [33] realizaram a nitretação do aço UNS S32550 a 400 e 450°C por 5h, utilizando as técnicas de plasma DC convencional e gaiola catódica. Para o tratamento por plasma DC, a formação da austenita expandida ocorreu somente sobre a austenita prévia, enquanto para o tratamento por gaiola catódica a austenita expandida formou-se sobre ambas as fases. Isto pode ser visualizado na Figura 11, que apresenta o resultado do ensaio de EPMA da superfície da amostra. Para as amostras nitretadas a plasma DC convencional a distribuição de níquel e cromo mantém-se igual no material não tratado, ou seja, a austenita expandida formou-se somente onde havia austenita prévia (mais rica em níquel). Já na amostra tratada pela técnica de gaiola catódica a distribuição de cromo e níquel é igual em todos os grãos, ou seja, há austenita expandida sobre ambas as fases. Os autores atribuíram este ocorrido à pulverização da gaiola e posterior deposição sobre as amostras.

**Figura 11 – Reprodução dos mapas de Cr, Ni e N obtidos pela técnica de EPMA por Nagatsuka, Nishimoto e Akamatsu.**



**Fonte: Adaptado de Nagatsuka, Nishimoto e Akamatsu [33].**

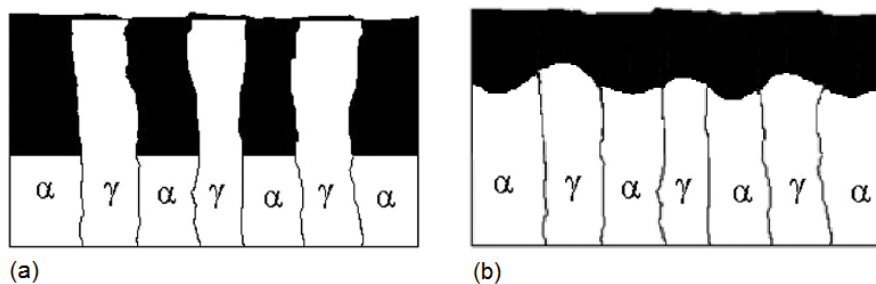
### 2.3.2 Espessura e morfologia da camada nitretada dos aços inoxidáveis duplex

Os pesquisadores que mediram a espessura da camada nitretada em aços duplex visualizaram que ela não é constante, mas varia entre as fases presentes [13,16,18,25,32,34], com exceção da camada composta apenas por nitretos de ferro e cromo [17]. A camada apresenta-se, majoritariamente, mais espessa na ferrita do que na austenita, e alguns autores atribuem este fenômeno ao maior coeficiente de difusão da ferrita do que da austenita [13,16]. Pode-se visualizar a variação na espessura da camada na Figura 10, a qual apresenta a micrografia obtida por Pinedo *et al.* [15] para o aço UNS S31803 nitretado a 400°C por 20 h.

Bobadilla e Tschiptschin [14] realizaram a nitretação de um aço duplex de composição 0,01%C, 3,06%Mo, 5,82%Ni, 21,89%Cr e Fe em balanço, a quatro temperaturas: 350°C, 400°C, 450°C e 500°C, por quatro horas. A partir de seus estudos, os autores propuseram um mecanismo de nitretação a plasma para aços inoxidáveis duplex. De acordo com os autores, a morfologia da camada nitretada obtida experimentalmente apresenta diferenças da camada esperada, calculada a

partir das equações de difusão. A representação esquemática das camadas pode ser visualizada na Figura 12.

**Figura 12 – Morfologia da camada nitretada conforme: (a) calculado; (b) resultado experimental.**



**Fonte: Adaptado de Bobadilla e Tschiptschin [14].**

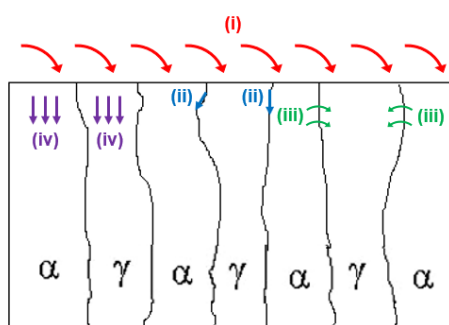
Como o coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita é muito maior do que o da austenita (para 350°C,  $1,78 \times 10^{-9}$  para a fase  $\alpha$ , enquanto  $2,47 \times 10^{-15}$  para a fase  $\gamma$ ), a camada esperada deveria ser muito maior na ferrita (para 350°C, 50,7  $\mu\text{m}$  para a fase  $\alpha$ , enquanto 0,06  $\mu\text{m}$  para a fase  $\gamma$ ). Entretanto, a camada obtida experimentalmente não apresenta essa morfologia. Pelo contrário, a diferença de espessura das camadas não foi maior que 2  $\mu\text{m}$  (para 350°C, 2,4  $\mu\text{m}$  para a fase  $\alpha$  e 2,0  $\mu\text{m}$  para a fase  $\gamma$ ) [14].

Os autores sugeriram a atuação de quatro fluxos de nitrogênio na formação da camada. O primeiro acontece da atmosfera para a amostra, sendo o principal fluxo de nitrogênio responsável pelo crescimento da camada. O segundo fluxo ocorre nos contornos de grão, e explica os átomos de nitrogênio entrando nas fases existentes entre os limites gama e alfa, fazendo com que a interface seja formada por recessos. O terceiro fluxo ocorre da ferrita para a austenita, a fim de que se obtenha o equilíbrio termodinâmico entre as fases. Por fim, o quarto fluxo é a difusão dentro de cada fase (*bulk diffusion*). A Figura 13 esquematiza estes fluxos no material [14].

A partir disso, o seguinte mecanismo de nitretação foi sugerido: o nitrogênio, presente no reator a plasma, encontra-se na forma de cátions, os quais são atraídos para a superfície da amostra, localizada no cátodo (para a configuração utilizada pelos autores). Quando o nitrogênio atinge a superfície, começa a se difundir para o interior do material, tanto pelos grãos quanto por seus contornos. À medida em que o material é enriquecido em nitrogênio, os contornos das regiões enriquecidas migram para o

interior do grão, aumentando a espessura da camada, enquanto parte do nitrogênio presente na ferrita se difunde para a austenita, buscando alcançar o equilíbrio termodinâmico [14].

**Figura 13 – Fluxos de nitrogênio atuando durante a nitretação do aço inoxidável duplex, de acordo com Bobadilla e Tschiptschin. (i) fluxo da atmosfera para a superfície; (ii) fluxo pelos contornos de grão; (iii) fluxo da ferrita para a austenita; (iv) fluxo dentro de cada fase.**



**Fonte: Autoria própria.**

Entretanto, para o plasma DC a taxa de ionização do plasma é da ordem de  $10^{-5}$ , enquanto a taxa de dissociação é algumas ordens de grandeza maior, de modo que haverá maior quantidade de nitrogênio atômico dentro do reator do que de íons de nitrogênio. Por outro lado, mesmo que não seja atraído para a superfície pela polarização da amostra, o nitrogênio atômico, por sua maior concentração, chega até ela em quantidades maiores que os cátions  $N^+$ . Além disso, os cátions  $N^+$  são atraídos apenas quando estão na pré-bainha, ou seja, somente em uma pequena parcela do volume do plasma, os íons que estão muito próximos ao cátodo, são afetados pela polaridade [37]. Estes dois fenômenos não são considerados pelo mecanismo de formação de camada sugerido pelos autores.

Alphonsa, Mukherjee e Raja [25] indicaram que a diferença de espessura da camada formada sobre os grãos austeníticos e ferríticos tende a diminuir com o aumento da temperatura de nitretação. Os autores sugeriram que, para nitretações acima de  $400^{\circ}\text{C}$ , a conversão de ferrita em austenita na superfície faz com que a espessura das camadas se torne similar, observando que para a nitretação a  $500^{\circ}\text{C}$  a espessura das camadas sobre fase  $\alpha$  e  $\gamma$  foi praticamente a mesma.

Em contraposição aos resultados obtidos pelos autores anteriormente citados, de Oliveira *et al.* [35] visualizaram camadas mais espessas na austenita do que ferrita. Para os autores, a explicação para este efeito é o material utilizado na sua pesquisa: um aço superduplex, diferentemente do material utilizado pelos autores anteriores – aços duplex. Como os aços superduplex apresentam maior teor de cromo que os aços duplex (em torno de 26%, em comparação com 22% – teores em massa), e sabendo que o aprisionamento de nitrogênio na ferrita aumenta conforme aumenta-se o teor de cromo, a ferrita dos aços superduplex apresenta menor coeficiente de difusão do que a ferrita dos duplex e maior saturação de nitrogênio. Desse modo, a espessura da camada nitretada é menor, ficando, entretanto, mais enriquecida.

Além do já exposto, Wu *et al.* [38] mostraram que o coeficiente de difusão de nitrogênio é dependente da orientação cristalográfica do grão, e embora o trabalho tenha sido realizado com amostras de aço inoxidável austenítico 316L, as conclusões obtidas podem ser aplicadas também aos aços duplex (ou superduplex). Desse modo, a orientação cristalográfica de cada grão irá afetar na espessura da camada obtida, fazendo com que possa haver variação de espessura considerável entre um grão ferrítico e outro – o mesmo sendo válido para os austeníticos. Este efeito não foi considerado por nenhum dos autores anteriormente citados.

Dessa forma, pode-se depreender dos estudos sobre espessura de camada que haverá variação na espessura das camadas obtidas entre ferrita e austenita, esperando-se encontrar camadas maiores na fase  $\gamma$ . Além disso, conclui-se também que a temperatura de tratamento e a orientação cristalográfica dos grãos analisados são determinantes na diferença entre espessuras obtidas.

### 2.3.3 Estudo das propriedades mecânicas da camada nitretada nos aços inoxidáveis duplex

Os trabalhos que realizaram medições da dureza dos aços inoxidáveis duplex após a nitretação indicaram que, como esperado, a dureza aumenta com o tratamento [4,13,15–17,25,33–35]. Além disso, o tempo e a temperatura do tratamento afetam a dureza final de maneira proporcional, ou seja, maior tempo e maior temperatura fornecem maior dureza da camada [13,16,17,25,33]. Nagatsuka, Nishimoto e



Akamatsu [33] obtiveram, para o aço UNS S32550 nitretado a plasma em gaiola catódica, aproximadamente 700 HV<sub>0,01</sub> de dureza na superfície para o tratamento a 400°C por 5 h, enquanto para o tratamento a 450°C por 5 h a dureza se manteve na faixa de 1100 HV<sub>0,01</sub>, confirmando a relação entre temperatura e dureza. Já Blawert *et al.* [16] obtiveram, para o aço UNS S31803 nitretado a plasma a 400°C, 1050 HV para o tratamento a 7 h e 600 HV para 1 h, afirmando a dependência da dureza do tempo de processo.

Os autores Alphonsa, Mukherjee e Raja [25] e Lima [36] realizaram ensaios de microdureza no topo das amostras nitretadas, realizando indentações na ferrita e austenita prévias, utilizando 10 g de carga. Ambos observaram que a camada sobre a ferrita apresenta-se mais dura do que a camada sobre a austenita. Para a nitretação do aço UNS S31803 a 450°C por 4 h, Alphonsa, Mukherjee e Raja obtiveram uma dureza de 900 HV<sub>0,01</sub> para a camada sobre a fase  $\gamma$ , enquanto 1100 HV<sub>0,01</sub> para a camada sobre a fase  $\alpha$ . Os autores atribuíram este efeito ao maior teor de nitrogênio na ferrita do que na austenita, a saber, 13,09% na fase  $\alpha$  e 8,57% na fase  $\gamma$  (teores em massa, aferidos por WDS) [25]. Entretanto, ressalta-se que a camada obtida por tais autores apresenta presença de nitretos de cromo, os quais influenciam nos resultados do ensaio.

Pinedo *et al.* [15] realizaram perfis de microdureza sobre a ferrita e a austenita de um aço UNS S31803 nitretado a 400°C, utilizando 10 g de carga, além de medições de dureza de topo. Para a dureza da superfície os autores obtiveram valores maiores de 1350 HV<sub>0,01</sub> para ambas as fases, enquanto através dos perfis visualizaram que a austenita apresenta uma queda de dureza mais rápida do que a ferrita (para 5  $\mu$ m de profundidade, a ferrita apresenta dureza de aproximadamente 1000 HV<sub>0,01</sub>, enquanto a austenita apresenta dureza de aproximadamente 700 HV<sub>0,01</sub>).

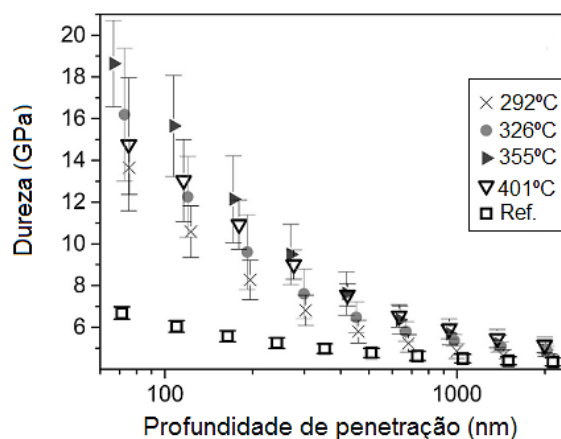
Kliauga e Pohl [17] realizaram o ensaio de indentação instrumentada no aço UNS S31803 nitretado por plasma de alta frequência a 350°C por 40 h e a 400°C por 20 h. Os testes foram realizados dinamicamente com cargas crescentes com ciclos de carga e descarga na faixa de 0,1 a 0,5 N. Os resultados obtidos revelaram que a dureza da amostra nitretada a 400°C (em torno de 1600 HV para uma carga de ensaio de 0,1 N) foi muito maior do que a da amostra nitretada a 350°C (em torno de 1200 HV para uma carga de ensaio de 0,1 N). Entretanto, sobre essa amostra formou-se

apenas uma camada de compostos, de modo que a elevada dureza deve ser atribuída aos nitretos da camada.

De Oliveira *et al.* [35] também realizaram o ensaio de indentação instrumentada (com cargas cíclicas de 2 a 400 mN, 25 pontos experimentais na superfície e penetrador Berkovich) sobre amostras de aço UNS S32750 nitretadas em diversas condições de temperatura, para um tempo de 3 h. Os resultados obtidos pelos autores são reproduzidos na Figura 14, a partir dos quais ficam evidentes alguns fenômenos. Primeiramente, os autores evidenciam que o comportamento de toda a camada é o mesmo, sem distinção entre os valores da camada sobre as fases prévias austenita e ferrita. Além disso, os perfis obtidos são típicos de camadas duras sobre substratos macios, sem platôs na faixa de profundidade analisada.

Os perfis são muito semelhantes para todas as condições de nitretação, de modo que os autores ressaltam que há pouca dependência dos parâmetros de ensaio (naquelas condições experimentais) na nitretação do aço superduplex UNS S32750. Além disso, se for comparada a dureza das amostras nitretadas com a do material não tratado, nota-se um aumento da dureza de praticamente 2,5 vezes (aproximadamente 6 GPa para o material não tratado e 15 GPa para os materiais nitretados, a 100 nm de profundidade de penetração) [35].

**Figura 14 – Representação dos resultados de dureza obtidos por de Oliveira *et al.* para o aço UNS S32750 nitretado em diversas condições.**



**Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* [35].**

### 3 METODOLOGIA

As preparações, os experimentos e as caracterizações realizadas para atingir os objetivos propostos foram agrupadas em três conjuntos: preparação das amostras; nitretação por plasma; e caracterizações estruturais e ensaios mecânicos da camada. Estas etapas estão apresentadas no fluxograma da Figura 15, sendo descritos detalhadamente a seguir.

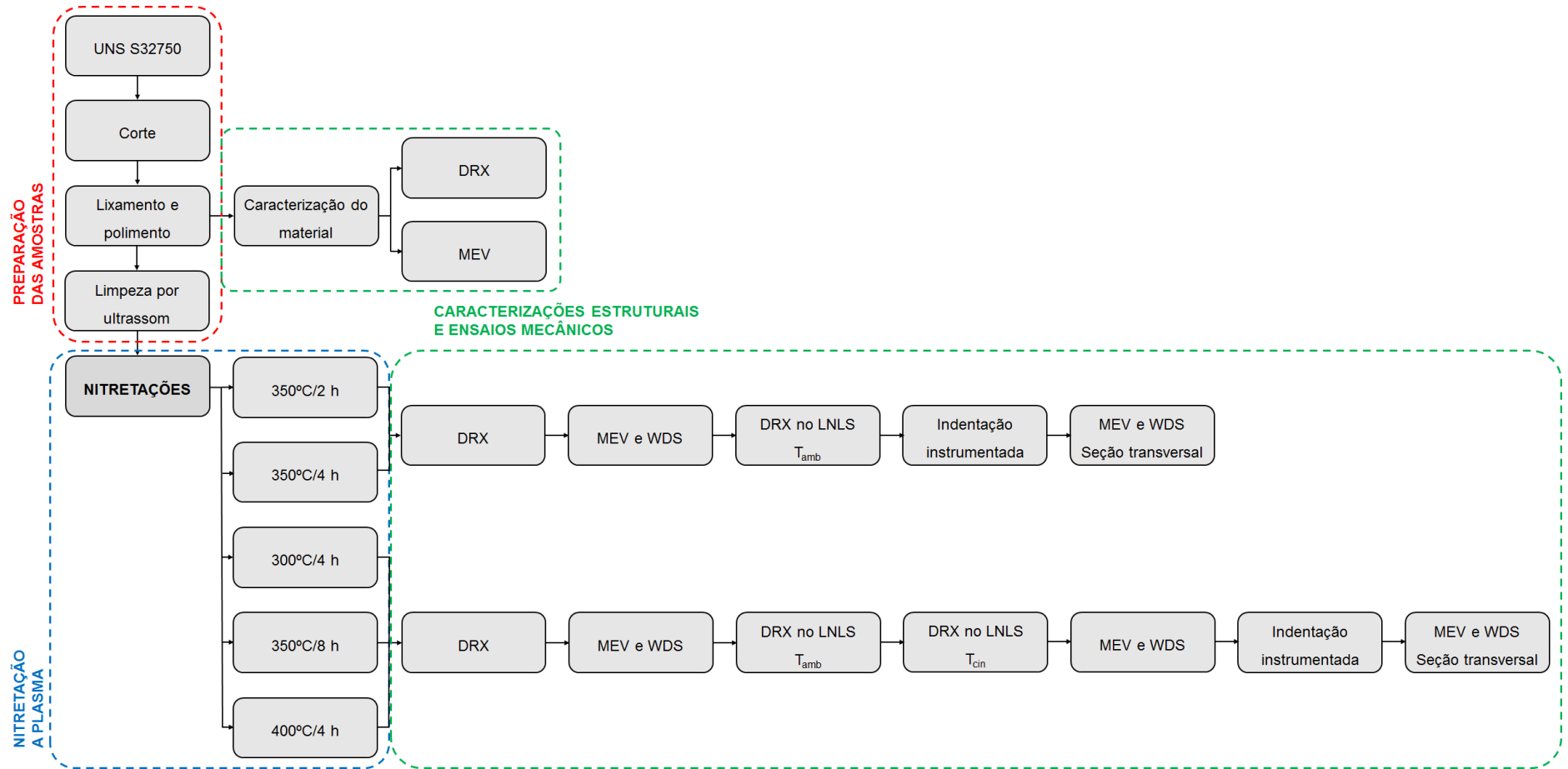
#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E NITRETAÇÃO POR PLASMA

Inicialmente, foram recebidas amostras de aço inoxidável duplex UNS S32750 (cuja composição nominal pode ser encontrada no Tabela 2) nas dimensões de 20 x 25 x 2 mm. Tais amostras foram removidas por eletroerosão de barras cilíndricas com  $\varnothing$  85 mm, e a preparação foi realizada na UFPR, de modo que as amostras, ao serem recebidas, estavam lixadas e polidas. Amostras semelhantes foram entregues para outras universidades participantes do grupo de pesquisa NESAP, a fim de comparar os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de nitretação a plasma.

A Figura 16 apresenta o espectro de difração de Raios X (DRX) do material como recebido, e a Figura 17.a apresenta sua microestrutura, contendo 45% de ferrita e 55% de austenita. Já a Figura 17.b apresenta um esquema no qual estão indicados a face a ser analisada e o sentido de laminação. Tais amostras foram limpas por ultrassom em banho de álcool isopropílico, a fim de serem encaminhadas para o tratamento de nitretação a plasma.

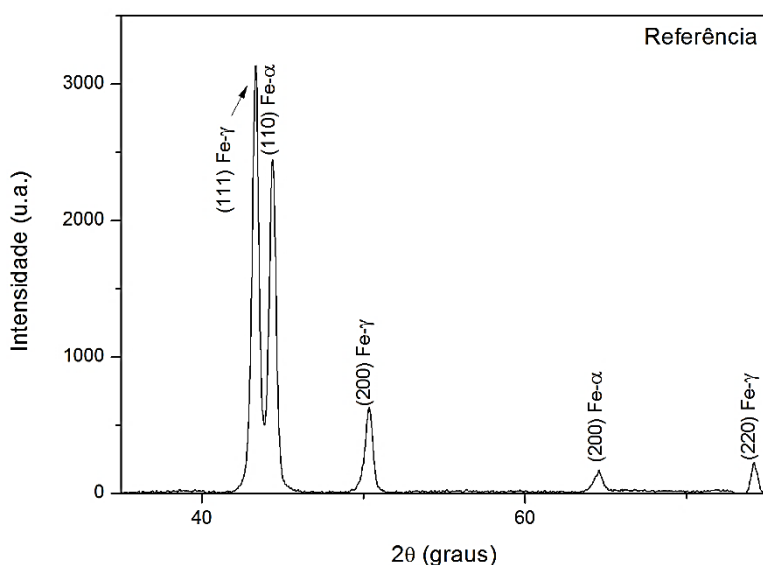
O tratamento de nitretação foi realizado em diferentes condições de tempo e temperatura, em um reator de plasma com fonte pulsada marca *Advanced Energy*, modelo *Pinnacle® Plus+ Pulsed- DC 5 kW Dual Output*, com aquecimento auxiliar, ilustrado na Figura 18. A fim de obter um impacto significativo do aquecimento resistivo, a potência do plasma foi fixada em 15 W, e nesta potência foi realizada tanto o procedimento de ativação da superfície (ou remoção de óxidos) quanto a nitretação propriamente dita. Os parâmetros utilizados durante a nitretação estão descritos na Tabela 5.

**Figura 15 – Fluxograma apresentando as preparações, análises e ensaios realizados no trabalho proposto.**



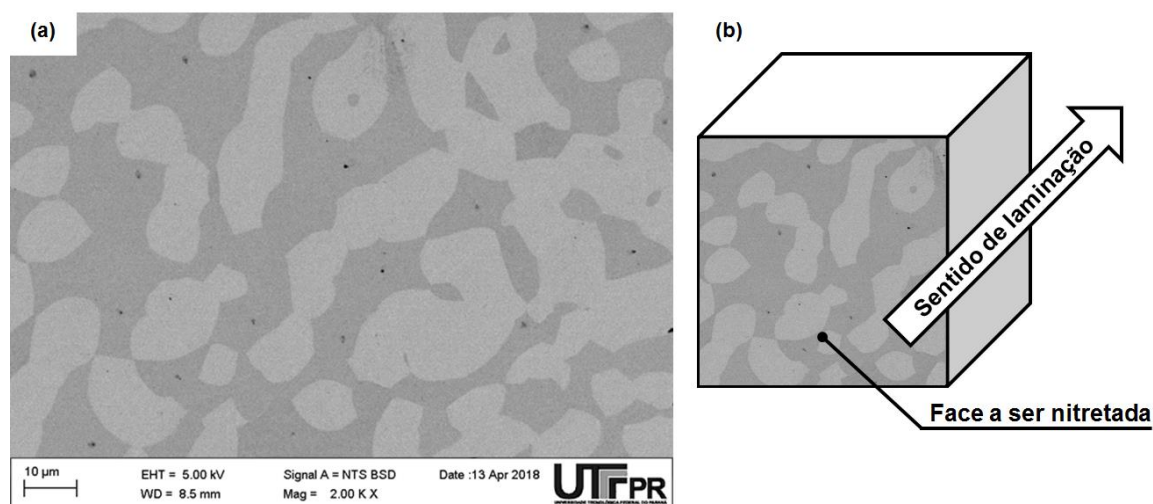
Fonte: Autoria própria.

**Figura 16 – Difratoograma do aço inoxidável super duplex AISI 2507, na condição como recebido.**



**Fonte: Autoria própria.**

**Figura 17 – (a) Micrografia eletrônica do aço UNS S32750 como recebido; (b) Esquema com a indicação do sentido de laminação e da face que será nitretada.**

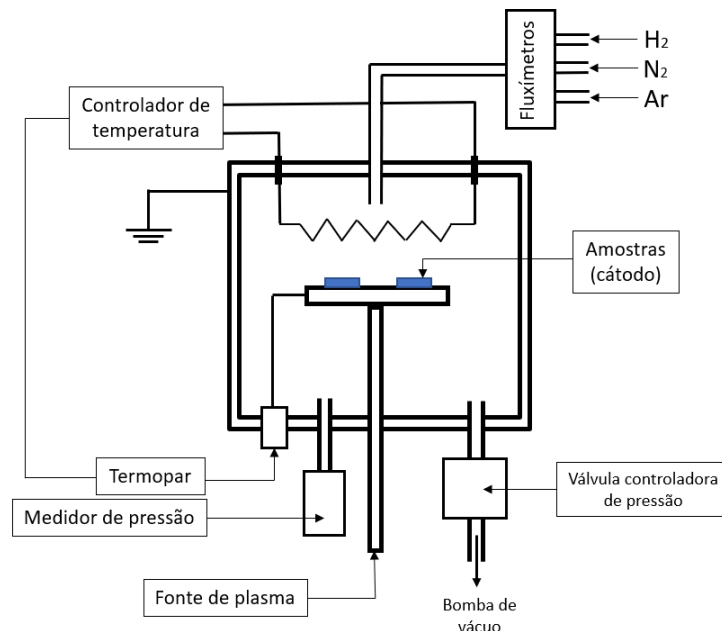


**Fonte: Autoria própria.**

O processo de nitretação tomou início com o aquecimento das amostras em atmosfera de 100% de  $H_2$ , com fluxo de 40 sccm, até  $300^\circ C$ . Nessa temperatura, adicionou-se fluxo de 20 sccm de argônio (Ar) e realizou-se um procedimento de ativação da superfície por 20 minutos, a fim de remover a camada de óxidos, conforme salientado por Reis e Neidert [39]. Em seguida, a temperatura foi elevada até a

desejada, quando foi adicionado fluxo de 140 sccm de nitrogênio para início do tratamento propriamente dito.

**Figura 18 – Esquema do reator a plasma com aquecimento auxiliar utilizado.**



**Fonte: Autoria própria.**

**Tabela 5 – Parâmetros utilizados no processo de nitretação.**

<b>Potência [W]</b>	15
<b>Corrente do plasma [A]</b>	0,05 – 0,06
<b>Corrente na resistência [A]</b>	3,00
<b>Tensão [V]</b>	260 – 300
<b>Pressão [Torr]</b>	3
<b>Composição atmosférica</b>	20% H <sub>2</sub> + 70% N <sub>2</sub> + 10% Ar
<b>Frequência [kHz]</b>	10
<b>Temperatura [°C] / Tempo [h]</b>	300°C/4 h
	350°C/2 h
	350°C/4 h
	350°C/8 h
	400°C/4 h

**Fonte: Autoria própria.**

Para algumas condições de nitretação (a saber, 300°C/4 h, 350°C/8 h e 400°C/4 h) realizaram-se dois lotes de tratamento, o primeiro sendo utilizado para os

estudos da evolução térmica do teor de nitrogênio e da estrutura da camada – amostras que foram analisadas no LNLS (tanto a temperatura ambiente quanto com aquecimento), como será descrito na Seção 3.2 – e o segundo sendo utilizado para as caracterizações posteriores à temperatura ambiente (indentação instrumentada, MEV e WDS da seção transversal).

### 3.2 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS NITRETADAS

Após a realização dos tratamentos termoquímicos, as amostras passaram por duas categorias de análises: caracterizações da estrutura e da morfologia da camada formada; e caracterizações para determinar as propriedades mecânicas (dureza e módulo elástico) da camada.

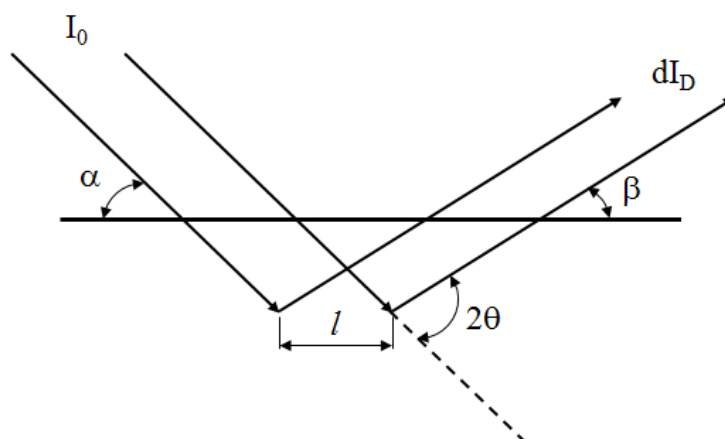
O primeiro ensaio realizado após a nitretação foi a difração de raios X, utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, na PUC-PR, com ângulo de incidência rasante. O equipamento estava configurado para funcionar com radiação de comprimento de onda de 1,5418 Å (elemento emissor cobre), com a fonte fixa em ângulo rasante de 5°, velocidade de varredura de 1°/min e varredura entre 35 e 75°. O objetivo principal deste ensaio foi verificar a formação de fases expandidas na superfície tratada ou precipitação de nitretos.

A partir da energia do feixe, da composição do material e dos ângulos rasantes utilizados pode-se estimar a profundidade de penetração de raios X, por meio da equação (6), que representa a intensidade difratada  $I_D$  por uma camada infinitesimalmente fina, localizada a uma profundidade  $x$  da superfície:

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\text{sen}\alpha} e^{-\mu x \left( \frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}\beta} \right)} dx \quad (6)$$

em que,  $I_0$  é a intensidade do feixe primário;  $a$  é a fração volumétrica da amostra que contém as “partículas” na correta orientação para a reflexão do feixe incidente;  $b$  é a fração de energia incidente que é difratada por unidade de volume;  $\mu$  é o coeficiente de absorção de raios X do material sob análise;  $\alpha$  é o ângulo de entrada do feixe incidente; e  $\beta$  é o ângulo de saída do feixe difratado, representados no esquema da Figura 19 [40].

**Figura 19 – Representação esquemática da difração em uma amostra plana.**



**Fonte: Adaptado de Cullity, B. D. e Stock, S. R. [40].**

Integrando a expressão apresentada na equação (x), obtém-se o total da intensidade difratada por uma camada de profundidade  $x$ , apresentada na equação (7):

$$\int_0^x dI_D = \frac{I_0 ab}{\text{sen}\alpha} \int_0^x e^{-\mu x \left( \frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}\beta} \right)} dx \quad (7)$$

Entretanto, a resolução desta integral é difícil, pois os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $l_0$  são de difícil determinação. Pode-se, no entanto, expressar a intensidade difratada pela camada de profundidade  $x$  como uma fração da intensidade total difratada por uma amostra de espessura infinita, como apresentado nas equações (8) e (9):

$$G_x = \frac{\int_0^x dI_D}{\int_0^\infty dI_D} = \frac{\frac{I_0 ab}{\text{sen}\alpha} \int_0^x e^{-\mu x \left( \frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}\beta} \right)} dx}{\frac{I_0 ab}{\text{sen}\alpha} \int_0^\infty e^{-\mu x \left( \frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}\beta} \right)} dx} \quad (8)$$

$$G_x = 1 - e^{-\mu x \left( \frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}\beta} \right)} \quad (9)$$

ou seja, pode-se calcular qual a fração  $G_x$  da intensidade total difratada que está contribuindo para uma camada superficial de profundidade  $x$ , ou, pode-se calcular qual a profundidade do material contribui com uma fração predeterminada para o sinal difratado (isolando-se a profundidade  $x$  na expressão) [40]. Para o aço UNS S32750 nitretado foi estimada a profundidade de raios X, para uma fração de 90% de sinal difratado, como 0,6  $\mu\text{m}$ .

Em seguida, realizou-se o ensaio de espectroscopia por dispersão de comprimento de onda de raios X (WDS), no Centro Multiusuário de Caracterização de



Materiais da UTFPR (CMCM-UTFPR), utilizando um WDS OXFORD Instruments IncaWave 500 acoplado a um microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO MA15. O objetivo do ensaio foi medir o teor de nitrogênio presente na superfície do material tratado. Utilizar a técnica de espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS) é inviável para esta análise, pois as características construtivas dos detectores fazem com que parte considerável dos fótons de baixa energia (de elementos leves) seja absorvida pelo próprio detector [41], tornando necessária a análise com WDS, mesmo que mais lenta.

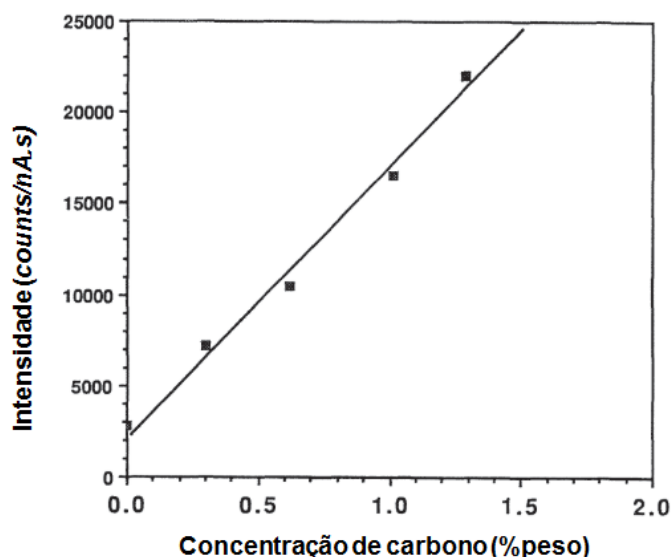
Entretanto, o procedimento padrão de medição com WDS também é inadequado, pois existem limitações inerentes à determinação de elementos leves com tal técnica, como absorção de raios X pela matriz e contaminação da superfície por nitrogênio atmosférico [41,42]. Desse modo, deve-se seguir um procedimento de medição adaptado da norma ISO 16592 (2015), a qual diz respeito a quantificação de carbono [43]. Esta norma sugere a construção de uma curva de calibração, utilizando baixa tensão de aceleração no feixe de elétrons (trazendo a geração de raios X para mais próximo da superfície, de forma a reduzir o trajeto de escape dos fótons de nitrogênio).

A curva é construída a partir de padrões de composição conhecida. Em cada um dos padrões é medido o valor da contagem/tempo com o detector estacionado na posição relativa ao comprimento de onda central do pico de nitrogênio, e posteriormente são descontados os valores dos *backgrounds* à esquerda e à direita do pico. O valor obtido é normalizado pela corrente do feixe, medida com o auxílio de um *Faraday cup*. Após a medição ser realizada em todos os padrões, relaciona-se com o teor de nitrogênio conhecido dos padrões, construindo-se a curva de calibração. A Figura 20 apresenta uma curva meramente didática construída por esse método, para o elemento carbono, a fim de facilitar a compreensão do método.

Para construção da curva, utilizaram-se quatro amostras de aços inoxidáveis com teor de nitrogênio conhecido, a saber: 0,012%N, 0,168%N e 0,246%N, em solução sólida, e de um nitreto de ferro com 9,58%N (valores em massa). Utilizou-se tensão de aceleração no feixe de 5 kV. A fim de verificar a profundidade do volume de interação do feixe com a amostra optou-se por utilizar o software CASINO, o qual realiza a simulação Monte Carlo. Os dados de entrada utilizados na simulação são

apresentados na Tabela 6, enquanto o volume de interação estimado é apresentado na Figura 21, com profundidade de aproximadamente 120 nm.

**Figura 20 – Representação de uma curva de calibração para medição de elementos leves.**



Fonte: Adaptado de Lyman *et al.* [44].

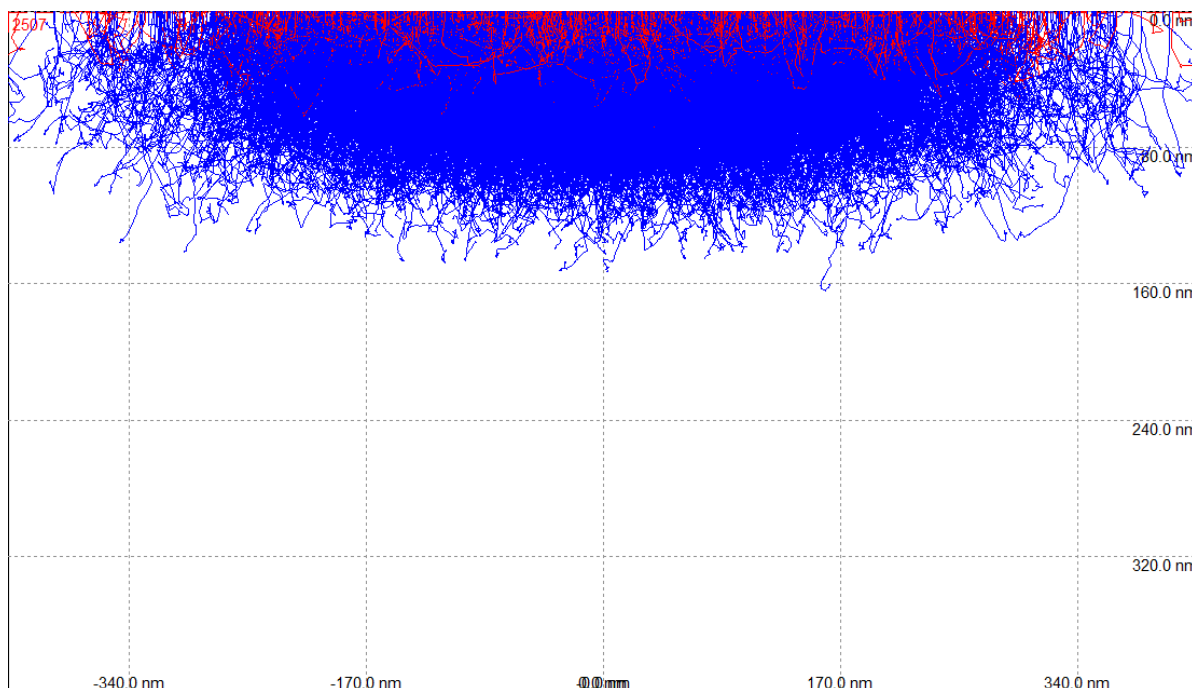
**Tabela 6 – Parâmetro de entrada utilizados para simulação Monte Carlo.**

Tensão de aceleração [kV]	5
Número de elétrons simulados	10.000
Inclinação da amostra (°)	0
Raio do feixe (nm)	405

Fonte: Autoria própria.

Seis pontos de medição foram escolhidos em todas as amostras. Algumas apresentaram, visualmente, diferença entre as duas fases presentes no material (uma se mostrando mais clara e outra mais escura), sendo então realizada a medida de três pontos em cada fase. A fim de descobrir se estas fases correspondiam a ferrita ou austenita prévias, realizou-se medida de níquel (elemento gamagênico) e molibdênio (elemento alfa gênico) por EDS. Utilizando a técnica de construção da curva de calibração, calculou-se o teor de nitrogênio das fases como média dos três (ou seis) pontos.

**Figura 21 – Representação gráfica do volume de interação simulado com o software CASINO, indicando profundidade de penetração de elétrons de aproximadamente 120 nm.**



**Fonte: Autoria própria.**

O ensaio realizado a seguir se deu no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O laboratório trabalha com uma fonte de luz síncrotron de segunda geração (UVX), com 17 estações experimentais, possibilitando análises utilizando radiação infravermelha, ultravioleta e de raios X [45]. A estação utilizada, XRD2, possui uma fonte de dipolo 1.67T, com difratômetro de 6+2 círculos, dois fornos, os quais atingem a temperatura de 1270 K, um *cryojet*<sup>2</sup>, câmaras de umidade e ótica composta por um espelho de Rh para focalização vertical e um monocromador de Si(111) com focalização sagital na horizontal [46]. Esta estação de pesquisa possibilitou análises de difração de raios X em função da temperatura de aquecimento, ou seja, a temperatura era variada e medidas de difração eram realizadas para valores específicos de temperatura.

As amostras foram analisadas em duas etapas: a primeira realizada à temperatura ambiente, e a segunda com elevação da temperatura. Todas as análises utilizaram energia no feixe de 7 keV – equivalente a um comprimento de onda de

<sup>2</sup> *Cryojet*: sistema de resfriamento por jato de nitrogênio criogênico, utilizado para análises cristalográficas a baixas temperaturas [46].

1,7712 Å – varrendo de 30 a 115° durante 5 minutos. As análises a temperatura ambiente foram realizadas em todas as amostras, incluindo uma amostra não tratada (intitulada amostra de referência), com ângulo rasante fixo de 2, 5 e 20°, cujas profundidades de penetração de raios X estimadas foram de 0,4, 0,8 e 3,1 µm, respectivamente. As áreas iluminadas pelo feixe, para cada um dos ângulos de incidência, também foram calculadas, a saber: 3 x 14,3 mm, 3 x 5,7 mm e 3 x 1,4 mm, respectivamente.

Já as análises com variação de temperatura foram realizadas nas amostras tratadas nas seguintes condições: 300°C/4 h, 350°C/8 h, 400°C/4 h. Inicialmente, uma amostra tratada a 400°C/4 h foi aquecida até atingir 600°C, com medições realizadas nas temperaturas de 100, 300, 350 e 400°C, e depois a cada incremento de 10°C. O objetivo era escolher uma temperatura para realização de um patamar isotérmico no aquecimento das outras amostras, na qual as decomposições e transformações de fase ocorressem de maneira lenta o suficiente para serem observadas como função do tempo. A temperatura escolhida foi de 470°C.

Em seguida, as três amostras das condições anteriormente relatadas foram aquecidas até 470°C e mantidas nessa temperatura por 3 h. O aquecimento foi realizado em atmosfera controlada de hélio. As medidas por DRX foram realizadas durante o aquecimento nas temperaturas de 100, 300, 350, 400 e 450°C, e durante a isoterma a 470°C a cada 6 min, com ângulo rasante fixo em 5°. O principal objetivo deste ensaio foi de visualizar a estabilidade da camada nitretada quanto à temperatura elevada, observando a ocorrência ou não ocorrência de degradação das fases expandidas (se presentes) em outras fases.

Após as análises de DRX com aquecimento terem sido realizadas, o teor de nitrogênio na superfície das amostras foi novamente medido por WDS, no CMCM-UTFPR. O objetivo deste ensaio foi verificar se, durante o aquecimento no LNLS, ocorreu redução do teor superficial de nitrogênio (indicando difusão deste elemento). Os mesmos parâmetros utilizados nas análises anteriores de WDS foram utilizados nesta análise.

A fim de verificar a dureza das camadas formadas, as amostras foram ensaiadas por indentação instrumentada com o Sistema Universal de Testes Nanomecânicos ZHN, marca Zwick Roell, no Laboratório de Propriedades

Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos (LABNANO), na Universidade Federal do Paraná (UFPR). O penetrador utilizado foi do tipo Berkovich, método de medição da rigidez quase contínua (QCSM), com carga de aplicação até 100 mN, tempo de medição em cada ponto de 188 s e 95 pontos de medição por amostra. Com o objetivo de diferenciar as propriedades mecânicas das austenita e ferrita prévias, utilizou-se a técnica de microscopia para visualizar em qual fase cada uma das 95 indentações foi realizada (podendo ser na austenita, na ferrita ou na região de contorno), e as curvas foram plotadas como média de dureza dos grãos austeníticos, ferríticos e média global.

Ao final das caracterizações mecânicas, as amostras foram cortadas, lixadas e polidas com diamante 9 e 3  $\mu\text{m}$  e alumina 50 nm, a fim de realizar análises na seção transversal. A primeira análise realizada foi de WDS, com o objetivo de visualizar o perfil de nitrogênio na superfície (aplicando-se a mesma técnica de medida já descrita). Em seguida as amostras foram atacadas com reagente água régia<sup>3</sup> por 45 s, e realizaram-se ensaios de microscopia eletrônica, utilizando o MEV EVO MA15.

### 3.3 SEGUNDO CONJUNTO DE NITRETAÇÕES E ENSAIOS

Devido à baixa potência de plasma com a qual foram nitretadas as amostras até então referidas, a espessura da camada ficou extremamente fina, conforme será detalhado na Seção 4.1.1. Esta pouca penetração de nitrogênio fez com que algumas das caracterizações gerassem resultados inconclusivos, de modo que se optou por realizar a nitretação de quatro novas amostras (intituladas, inicialmente, N1, N2, N3 e N4), desta vez com potência de plasma mais alta, a saber, 30 W (ainda permitindo que a influência do aquecimento resistivo fosse significativa). O fluxograma no novo conjunto de análises é apresentado na Figura 22.

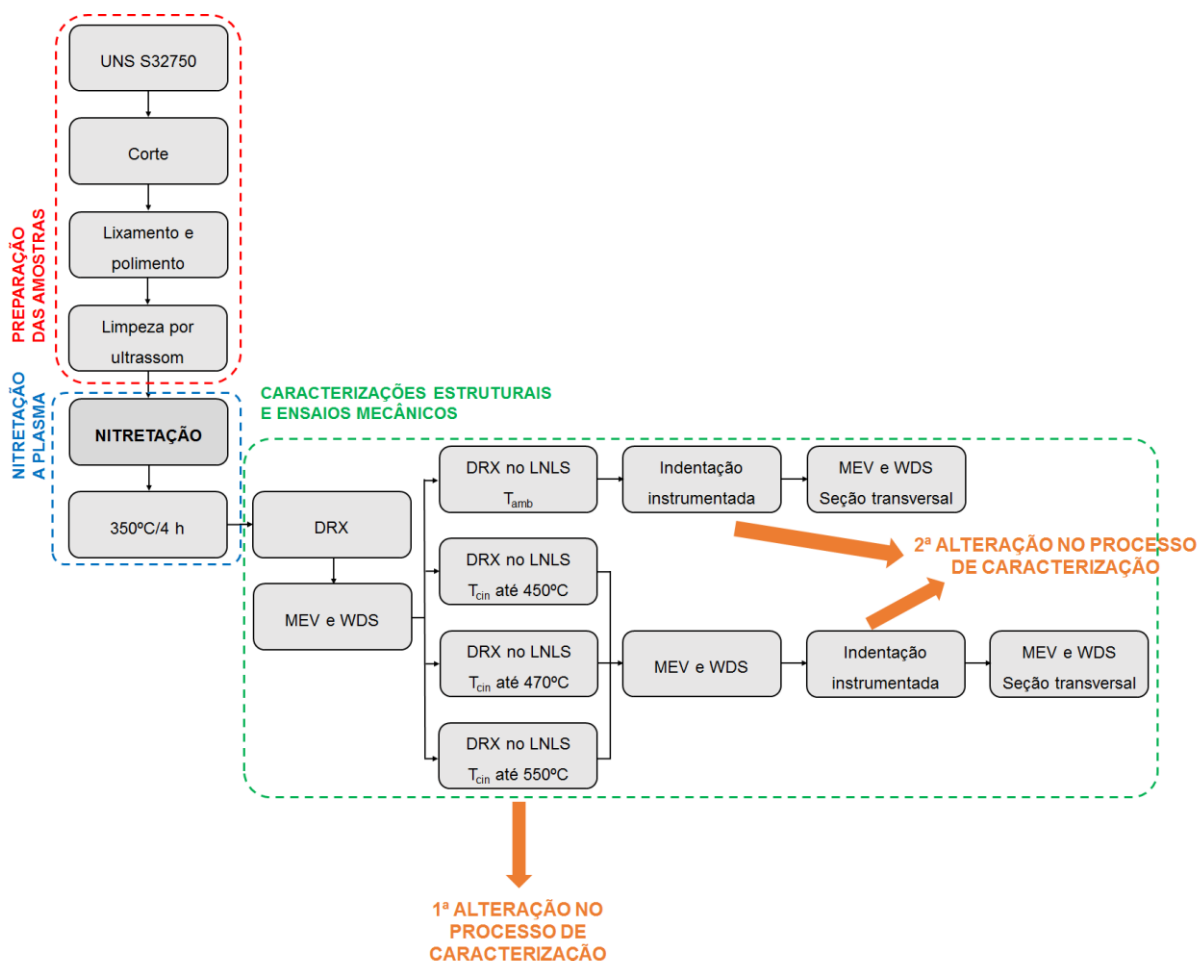
A preparação metalográfica realizada foi a mesma descrita na Seção 3.1. Em seguida, iniciou-se o processo de nitretação. Para tal, as amostras foram acondicionadas no reator e o aquecimento foi realizado com atmosfera de 100% de  $\text{H}_2$  (fluxo de 40 sccm) até 300°C. Ao atingir esta temperatura foi realizado o processo

---

<sup>3</sup> Uma parte de ácido nítrico, uma parte de água e três partes de ácido clorídrico.

de ativação da superfície. Devido ao não enriquecimento com nitrogênio de algumas superfícies tratadas na condição anterior (conforme será exposto na Seção 4.1.1), optou-se por controlar o processo de remoção de óxidos por meio da tensão do plasma, e não da potência. Assim, a tensão foi configurada para 500 V (resultando em uma potência em torno de 75-80 W) e adicionou-se fluxo de 20 sccm de argônio (Ar) por 20 minutos. Em seguida o sistema foi reconfigurado para controle fixo de potência (em 30 W), a temperatura foi elevada até 350°C e foi inserido fluxo de 140 sccm de nitrogênio. Os parâmetros de nitretação aplicados são apresentados na Tabela 7.

**Figura 22 – Fluxograma apresentando as preparações, análises e ensaios realizados no segundo conjunto de amostras.**



**Fonte: Autoria própria.**

Após a nitretação, o processo de caracterização descrito no fluxograma da Figura 22 foi seguido, de maneira semelhante à caracterização das amostras da primeira condição, com apenas duas alterações (indicadas no fluxograma em alaranjado). A primeira diz respeito ao ensaio de DRX no LNLS. Diferentemente do

primeiro conjunto de análises, a varredura se deu na faixa de 35 a 90°, com ângulo de incidência de 10° – iluminando, assim, uma área de 3 x 3 mm da amostra – e energia no feixe de 7 keV (equivalente a um comprimento de onda de 1,7712 Å). Desse modo, a profundidade de penetração de raios X estimada, para o material enriquecido com nitrogênio, foi de 1,6 µm. Além disso, o patamar isotérmico foi realizado em três diferentes temperaturas, a saber: 450, 470 e 550°C, sendo uma das quatro amostras apenas analisada à temperatura ambiente.

**Tabela 7 – Parâmetros utilizados no segundo processo de nitretação.**

<b>Potência [W]</b>	30
<b>Corrente de plasma [A]</b>	0,10 – 0,12
<b>Corrente na resistência [A]</b>	3,00
<b>Tensão [V]</b>	260 – 300
<b>Pressão [Torr]</b>	3
<b>Composição atmosférica</b>	20% H <sub>2</sub> + 70% N <sub>2</sub> + 10% Ar
<b>Frequência [kHz]</b>	10
<b>Temperatura [°C] / Tempo [h]</b>	350°C/4 h

**Fonte: Autoria própria.**

A segunda diferença neste conjunto de análises se deu no ensaio de indentação instrumentada, o qual não foi realizado no LABNANO da UFPR, mas sim no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG. O equipamento utilizado foi o Sistema Universal de Testes Nanomecânicos UNAT-ASMEC, marca Zwich Roell, com penetrador do tipo Berkovich, método de medição da rigidez quase contínua (QCSM), carga total aplicada de 100 mN, tempo de medição em cada ponto de 188 s e 63 pontos de medição por amostra. O mesmo procedimento de tratamento e análise das indentações foi realizado para se obter a média dos valores de dureza da austenita e ferrita.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PRIMEIRO CONJUNTO DE ANÁLISES – POTÊNCIA DE PLASMA DE 15 W

#### 4.1.1 Morfologia e espessura da camada – Temperatura ambiente

Os difratogramas obtidos através do ensaio de difração de raios X na PUC-PR são apresentados nas Figuras 23 e 24, expostos, na primeira figura, os difratogramas referentes aos tratamentos a 4 h (300, 350 e 400°C), e na segunda os tratamentos a 350°C (2, 4 e 8h). Nos tratamentos realizados a 300°C por 4 h, 350°C por 2 h e 350°C por 4 h observam-se picos de austenita (Fe- $\gamma$ ) e ferrita (Fe- $\alpha$ ), relativos ao substrato do material. Tais picos não são observados nas curvas dos tratamentos realizados a 350°C por 8 h e 400°C por 4 h. Pode-se atribuir este ocorrido à diferença de espessura de camada resultante das diferentes condições de tratamentos.

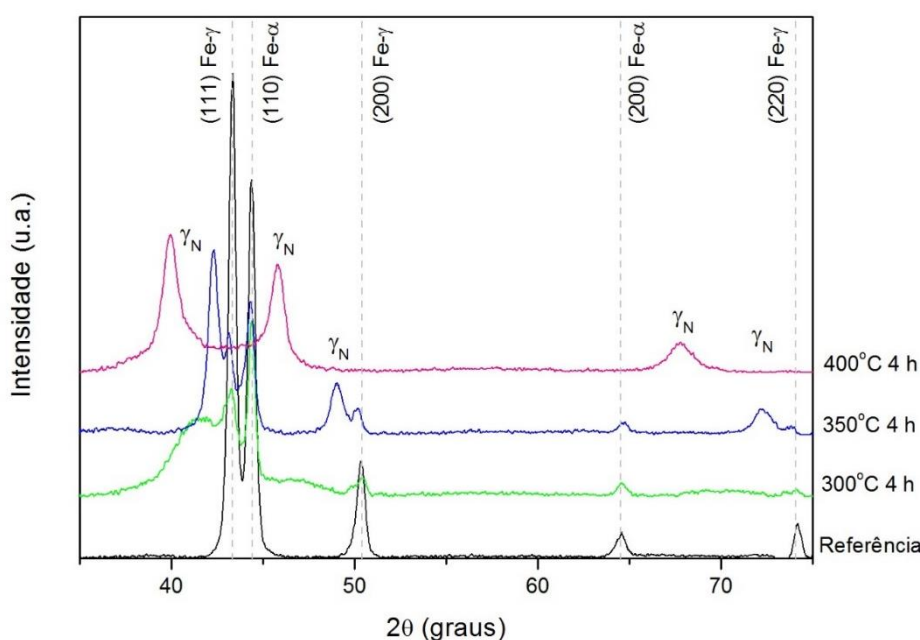
A partir do comprimento de onda da radiação utilizada durante o ensaio de DRX, do ângulo de incidência aplicado e da composição do material, pode-se estimar a profundidade de penetração dos raios X (conforme exposto na Seção 3.2), no caso, 0,6  $\mu\text{m}$ . A partir deste pressuposto, é possível inferir que as camadas enriquecidas com nitrogênio das amostras nitretadas a 350°C por 8 h e a 400°C por 4 h são mais espessas do que 0,6  $\mu\text{m}$ , diferentemente das outras amostras. Ressalta-se, aqui, que a composição na superfície varia entre cada uma das amostras, devido aos diferentes teores de nitrogênio. Entretanto, a diferença entre a atenuação dos raios X sofrida pela amostra não nitretada e pela amostra com maior teor de nitrogênio (teor baseado no resultado do ensaio de WDS) foi insignificante, de modo que a composição utilizada para a estimativa é a do aço UNS S32750.

Os difratogramas também apresentam picos mais largos e deslocados para a esquerda em relação aos picos de austenita, identificados como austenita expandida pelo nitrogênio. Quanto mais à esquerda encontra-se o pico, mais expandido está o reticulado. Desse modo, era esperado obter-se um resultado semelhante ao de Blawert [16], em que, para uma mesma temperatura, o aumento de tempo fizesse com que o pico de austenita expandida se deslocasse mais para a esquerda (o mesmo válido para o tempo constante e aumento de temperatura). Entretanto, isso não é



visualizado, nem para incrementos de temperatura, nem para incrementos de tempo, pois o tratamento a 350°C por 4 h gerou, de acordo com os dados de DRX, uma camada menos expandida que os tratamentos a 300°C/4 h e 350°C/2 h.

**Figura 23 – Difratomogramas do aço UNS S32750 realizados na PUC-PR nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 300°C por 4 h (curva verde-claro); nitretado a 350°C por 4 h (curva azul); e nitretado a 400°C por 4 h (curva rosa).**



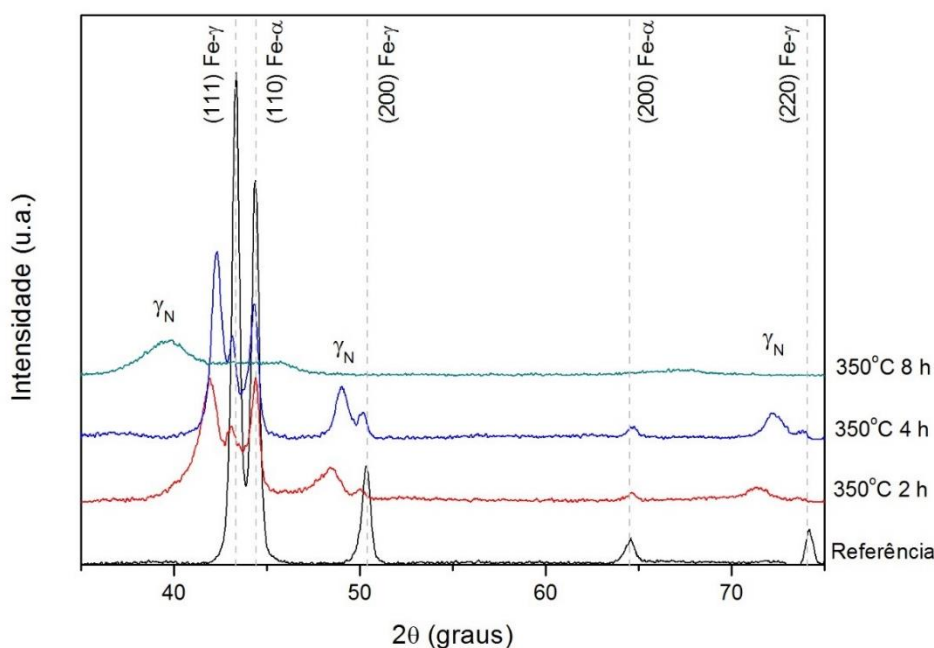
**Fonte: Autoria própria.**

A partir das amostras nitretadas a 350°C por 8 h e a 400°C por 4 h, pode-se inferir que a camada sobre as amostras é monofásica, composta apenas de fase S, já que nenhum outro pico aparece nos difratogramas. Além disso, não foi possível visualizar, para nenhuma das condições de tratamento, picos mais à esquerda dos picos ferrita ou “ombros” à esquerda de tais picos, sendo interpretado como uma ausência da chamada ferrita expandida. Entretanto, devido à baixa intensidade de tais espectros, uma análise mais criteriosa sobre a presença ou não de ferrita expandida foi realizada nos espectros gerados no LNLS, a qual será apresentada na sequência.

Os parâmetros de rede para os picos de austenita, ferrita e austenita expandida foram calculados, e são expostos na Tabela 8. Percebe-se que, na média, os parâmetros de rede calculados para austenita e ferrita são os mesmos entre todas as amostras, não sendo o caso para a austenita expandida. Era esperado que tal parâmetro aumentasse conforme os incrementos de tempo para as amostras

nitretadas a 350°C. Contudo, o parâmetro de rede médio para a nitretação a 4 h (0,3705 nm) se apresentou menor do que para a nitretação de 2 h (0,3743 nm). Acredita-se que este efeito seja decorrente de problemas na nitretação dessa amostra, os quais serão mais discutidos na sequência.

**Figura 24 – Difratogramas do aço UNS S32750 realizados na PUC-PR nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 350°C por 2 h (curva vermelha); nitretado a 350°C por 4 h (curva azul); e nitretado a 350°C por 8 h (curva verde-mar).**



**Fonte: Autoria própria.**

Os difratogramas resultantes dos ensaios realizados no LNLS, para ângulo de incidência de 5°, são apresentados nas Figuras 25 e 26.

Alguns dos efeitos visualizados nas Figuras 23 e 24 podem ser observados nestes difratogramas – presença de picos de austenita expandida em todas as amostras e diferença insignificante entre a posição dos picos de austenita expandida das amostras nitretadas a 350°C por 2 e 4 h. Entretanto, picos de austenita e ferrita são agora visíveis nos espectros das amostras nitretadas a 350°C por 8 h e a 400°C por 4 h, embora sejam muito pequenos. Pode-se depreender que as camadas em todas as amostras são menores que a profundidade de penetração de raios X, neste caso 0,8 µm. Vale ressaltar que estas inferências são apenas estimativas, e que a correta medição da espessura da camada deve ser realizada por outra técnica.

**Tabela 8 – Parâmetros de rede calculados para as fases presentes nas amostras em estudo, com base nos difratogramas realizados na PUC-PR.**

**Medidas em nm.**

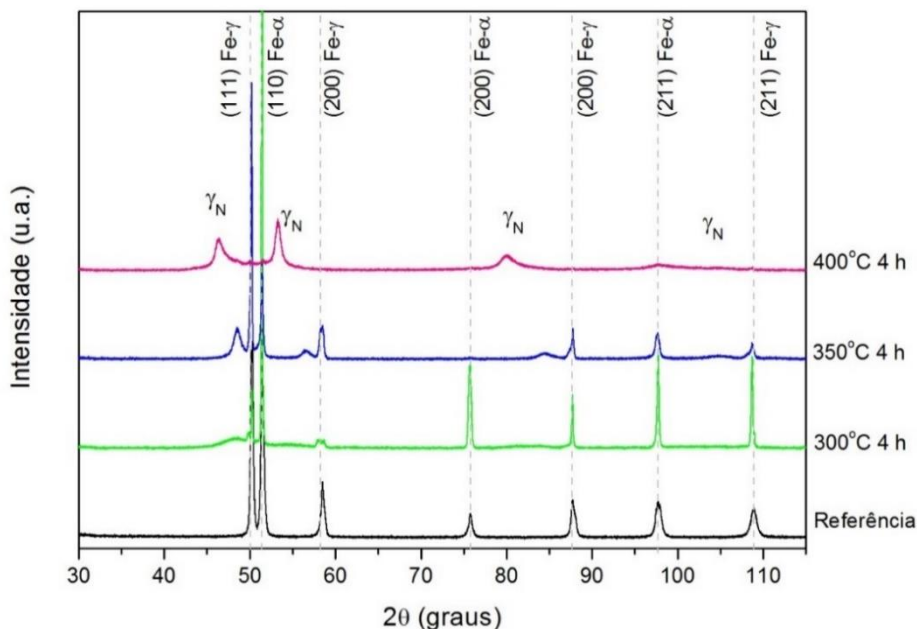
Fase	Plano	Referência	300°C	350 °C	350 °C	350 °C	400 °C
			4 h	2 h	4 h	8 h	4 h
Austenita expandida	(111)	-	0,3647	0,3732	0,3701	0,3923	0,3908
	(200)	-	0,3648	0,3758	0,3714	0,3995	0,3961
	(220)	-	0,3646	0,3739	0,3700	0,3922	0,3909
	<b>Média</b>		<b>0,3647</b>	<b>0,3743</b>	<b>0,3705</b>	<b>0,3947</b>	<b>0,3926</b>
Austenita	(111)	0,3617	0,3622	0,3620	0,3620	-	-
	(200)	0,3624	0,3623	0,3633	0,3620	-	-
	(220)	0,3616	0,3618	0,3614	0,3620	-	-
	<b>Média</b>	<b>0,3619</b>	<b>0,3621</b>	<b>0,3622</b>	<b>0,3620</b>	-	-
Ferrita	(110)	0,2885	0,2885	0,2885	0,2892	-	-
	(200)	0,2887	0,2888	0,2885	0,2883	-	-
	<b>Média</b>	<b>0,2886</b>	<b>0,2887</b>	<b>0,2885</b>	<b>0,2887</b>	-	-

**Fonte: Autoria própria.**

Ademais, pode-se observar em tais difratogramas a presença de dois picos de austenita expandida para determinados planos cristalográficos em algumas das amostras. A fim de facilitar a visualização destes duplos picos, a Figura 27 apresenta detalhes dos espectros entre 42 e 62° (a fim de mostrar os picos de maior intensidade), nos quais verifica-se que apenas a amostra nitretada a 350°C por 4 h não apresenta este comportamento.

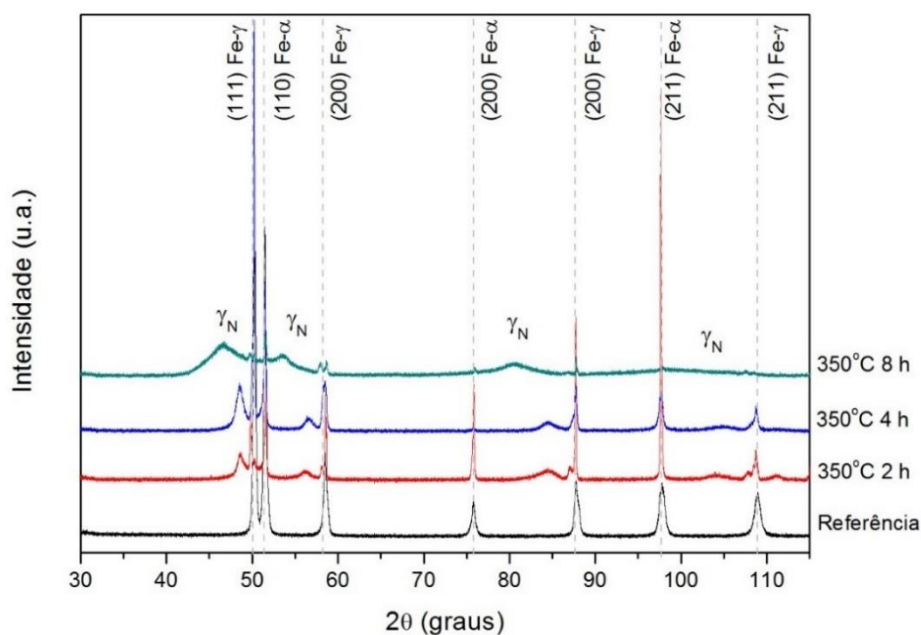
Os primeiros picos de austenita expandida, mais à esquerda, apresentam características semelhantes aos picos reportados em outros trabalhos [16,17,25,33], a saber, intensidade reduzida e alargamento do pico – atribuído à tensão na rede; assimetria – decorrente do gradiente de concentração; e deslocamento para ângulos menores – característico da já relatada expansão do reticulado. Já os segundos picos variam em suas características, sendo, geralmente, mais alargados e assimétricos que os picos de austenita.

**Figura 25 – Difratomogramas do aço UNS S32750 realizados no LNLS nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 300°C por 4 h (curva verde-claro); nitretado a 350° C por 4 h (curva azul); e nitretado a 400°C por 4 h (curva rosa).**



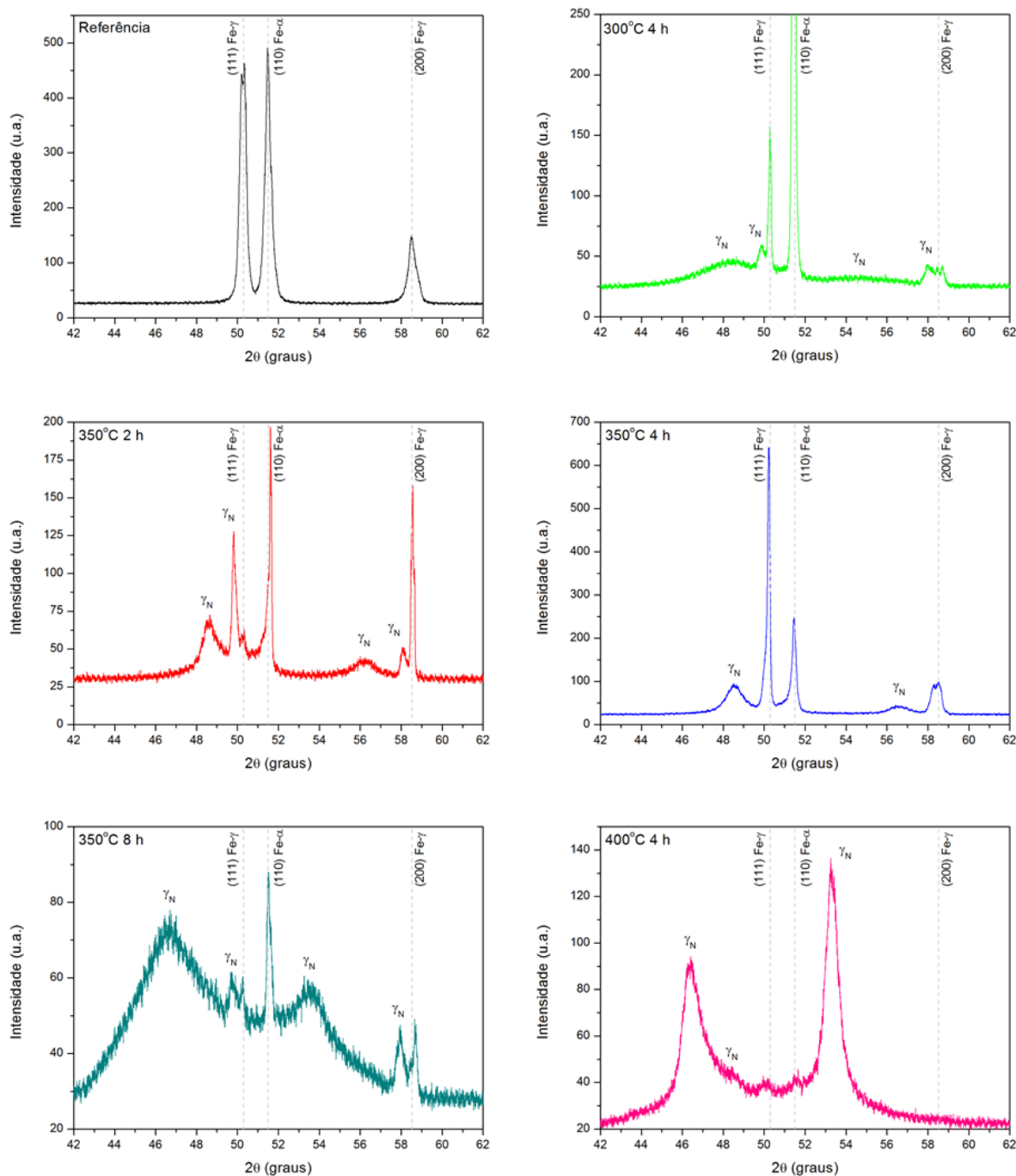
**Fonte: Autoria própria.**

**Figura 26 – Difratomogramas do aço UNS S32750 realizados no LNLS nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 350°C por 2 h (curva vermelha); nitretado a 350° C por 4 h (curva azul); e nitretado a 350°C por 8 h (curva verde-mar).**



**Fonte: Autoria própria.**

**Figura 27 – Detalhes das posições entre 42 e 62° dos difratogramas do aço UNS S32750 realizados no LNLIS nas seguintes condições: sem tratamento (curva preta); nitretado a 300°C por 4 h (curva verde-claro); nitretado a 350°C por 2 h (curva vermelha); nitretado a 350°C por 4 h (curva azul); nitretado a 350°C por 8 h (curva verde-mar); e nitretado a 400°C por 4 h (curva verde-mar).**



**Fonte: Autoria própria.**

A fim de explicar a presença dos picos duplos de austenita expandida, duas hipóteses foram inicialmente desenvolvidas. A primeira hipótese diz respeito à

transformação de austenita e ferrita em fase S. O primeiro pico, mais à esquerda, corresponderia à austenita expandida proveniente da austenita prévia presente na superfície, enquanto o segundo pico seria decorrente da ferrita prévia. Por esta perspectiva, teria ocorrido transformação de ferrita em austenita expandida. Embora alguns pesquisadores tenham reportado uma possível transformação de ferrita em austenita expandida [25,32,34], nenhum deles visualizou dois picos de  $\gamma_N$ . O efeito visualizado por todos os autores foi de surgimento de apenas um pico, muito alargado e assimétrico, correspondente a toda a fase metaestável da superfície. Com base nisso, esta hipótese foi deixada de lado na análise dos resultados obtidos.

A segunda hipótese, mais acreditada, é de que os picos duplos correspondem à diferença de tensão na rede cristalina com o aumento da profundidade. Sabe-se que o processo difusivo faz com que haja um perfil de nitrogênio, maior na superfície e menor com a aproximação do fim da camada, de modo que a rede mais superficial está mais tensionada que a parcela logo abaixo dela. Como o processo de difração no LNLS apresenta maior resolução do que o método convencional, é possível visualizar picos duplos no LNLS que não são visíveis no DRX obtido na PUC-PR.

Semelhantemente ao efetuado para os difratogramas gerados na PUC-PR, calcularam-se, também, os parâmetros de rede para as amostras ensaiadas no LNLS, os quais são apresentados na Tabela 9. Nota-se que os parâmetros de rede médios para austenita e ferrita são aproximadamente os mesmos para todas as amostras, e se apresentam iguais aos calculados a partir dos espectros gerados na PUC-PR. Quanto às austenitas expandidas, um fenômeno diferente ocorre. Percebe-se que o parâmetro de rede do segundo pico de fase S possui o mesmo valor para três amostras (300°C/4 h, 350°C/2 h e 350°C/8 h), e que está próximo desse valor para as outras duas.

Quanto ao primeiro pico, novamente percebe-se que não há variação entre o parâmetro para os tratamentos a 350°C por 2 e 4 h, e que o aumento de tempo e temperatura fez com que o parâmetro de rede também aumentasse. Quanto à amostra 300°C/4 h, ela apresenta um parâmetro de rede calculado maior que o parâmetro dos dois tratamentos a 350°C com tempos menores. Acredita-se que isso ocorra pois os primeiros picos de austenita expandida nesta amostra ficaram muito

largos e baixos (devido ao pouco nitrogênio na camada e pequena espessura), fazendo com que seja difícil calcular precisamente a posição central dos picos.

Em nenhum dos difratogramas, sejam os gerados na PUC-PR ou no LNLS, visualiza-se a presença de picos de nitretos de cromo do tipo CrN ( $2\theta = 43,5; 50,7; e 74,5^\circ$ ) ou Cr<sub>2</sub>N ( $2\theta = 43,8; 47, 1; 50,1; e 66,3^\circ$ ). Isto posto, pode-se concluir que não houve formação de tais compostos, ao menos em níveis detectáveis, atingindo-se um dos objetivos da nitretação a baixa temperatura.

**Tabela 9 – Parâmetros de rede calculados para as fases presentes nas amostras em estudo, com base nos difratogramas realizados no LNLS.**

**Medidas em nm.**

Fase	Plano	Referência	300°C	350°C	350°C	350°C	400°C
			4 h	2 h	4 h	8 h	4 h
Austenita expandida 1	(111)	-	0,3741	0,3724	0,3732	0,3873	0,3891
	(200)	-	0,3838	0,3746	0,3741	0,3933	0,3952
	(220)	-	0,3791	0,3731	0,3729	0,3873	0,3892
	(311)	-	-	0,3712	0,3708	0,3897	0,3896
	Média	-	<b>0,3790</b>	<b>0,3728</b>	<b>0,3728</b>	<b>0,3894</b>	<b>0,3908</b>
Austenita expandida 2	(111)	-	0,3638	0,3643	0,3633	0,3648	0,3738
	(200)	-	0,3655	0,3647	0,3636	0,3647	0,3644
	(220)	-	0,3636	0,3645	0,3631	0,3645	-
	(311)	-	-	0,3642	0,3626	0,3643	0,3711
	Média	-	<b>0,3643</b>	<b>0,3643</b>	<b>0,3632</b>	<b>0,3646</b>	<b>0,3698</b>
Austenita	(111)	0,3615	0,3610	0,3615	0,3614	0,3611	0,3615
	(200)	0,3623	0,3612	0,3619	0,3622	0,3614	0,3618
	(220)	0,3614	0,3615	0,3619	0,3614	0,3613	0,3613
	(311)	0,3610	0,3615	0,3626	0,3615	0,3618	0,3617
	Média	<b>0,3616</b>	<b>0,3613</b>	<b>0,3620</b>	<b>0,3616</b>	<b>0,3614</b>	<b>0,3616</b>
Ferrita	(110)	0,2883	0,2885	0,2882	0,2886	0,2882	0,2882
	(200)	0,2887	0,2885	0,2880	-	0,2878	0,2881
	(211)	0,2880	0,2880	0,2884	0,2880	-	0,2884
	Média	<b>0,2883</b>	<b>0,2883</b>	<b>0,2882</b>	<b>0,2883</b>	<b>0,2880</b>	<b>0,2882</b>

Fonte: Autoria própria.

O teor de nitrogênio na superfície das amostras foi aferido utilizando-se a técnica de WDS, e o resultado deste ensaio é apresentado na Tabela 10. Como o volume de geração possui profundidade aproximada de 120 nm, os valores indicados correspondem à média do teor de nitrogênio em uma camada com esta profundidade. Desse modo, é possível que nas primeiras camadas atômicas o material esteja muito mais enriquecido com nitrogênio, porém, não é possível conhecer tal valor a partir da técnica aplicada.

**Tabela 10 – Teor de nitrogênio medido na superfície das amostras (% em massa).**

	Referência	300°C 4 h	350°C 2 h	350°C 4 h	350°C 8 h	400°C 4 h
<b>Austenita prévia</b>	0,42	12,84	8,62	4,95	14,72	13,65
<b>Ferrita prévia</b>	0,00	6,34	3,61	2,96	15,53	7,93

**Fonte: Autoria própria.**

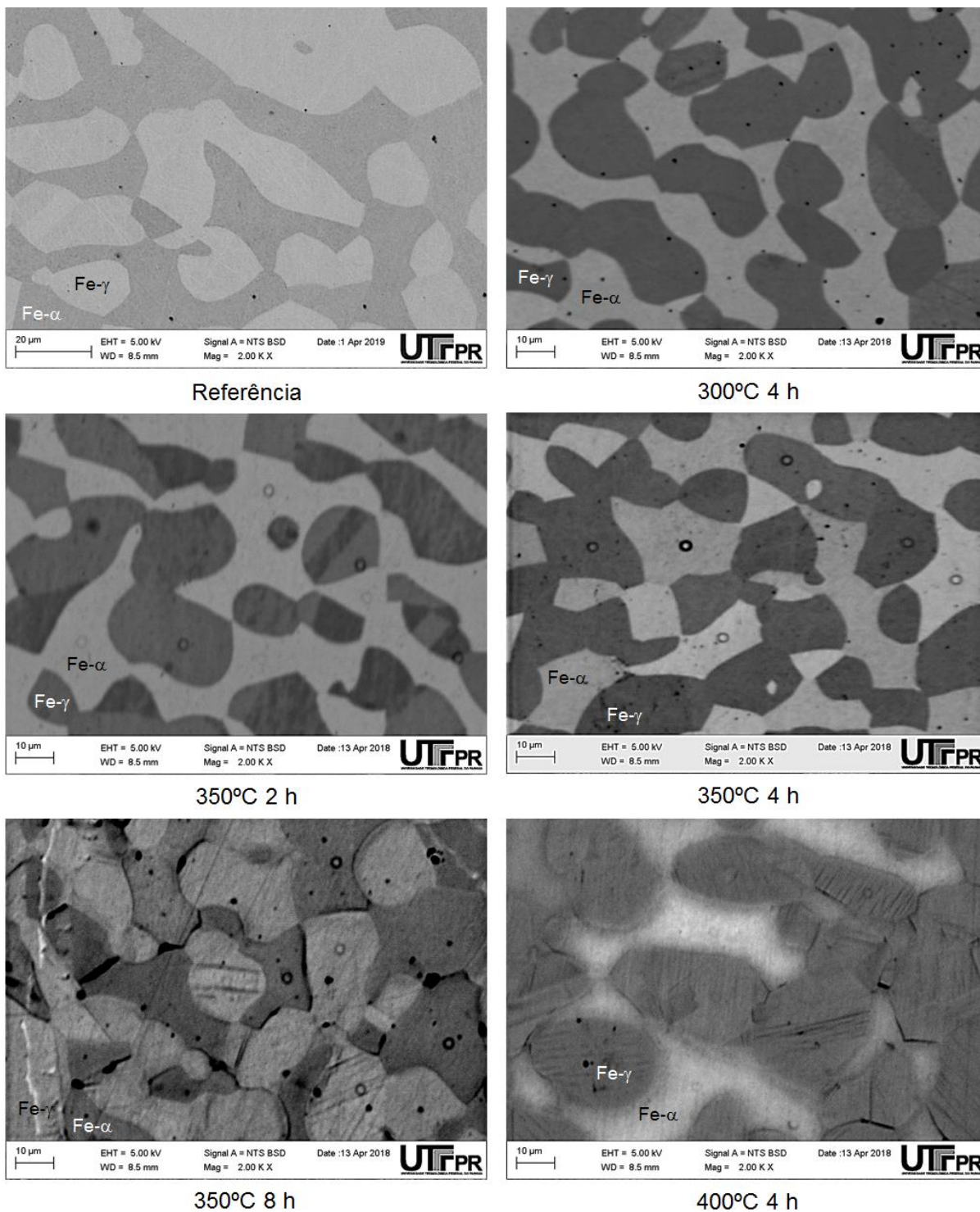
As regiões em que foram realizadas as medidas são apresentadas na Figura 28. Vê-se a presença de grãos mais claros e outros mais escuros, os quais foram identificados como austenita prévia (Fe- $\gamma$ ) e ferrita prévia (Fe- $\alpha$ ) com base em medidas de Ni e Mo por EDS – embora em alguns grãos austeníticos seja possível visualizar maclas, o que facilita a distinção da microestrutura. Além disso, nas micrografias das amostras nitretadas a 350°C/8 h e a 400°C/4 h é possível visualizar linhas de deformação sobre os grãos austeníticos.

Com exceção da amostra nitretada a 350°C por 8 h, todas as amostras apresentam um valor maior de nitrogênio na austenita do que na ferrita prévia na superfície. Esta amostra apresenta, praticamente, o mesmo valor de nitrogênio nas duas fases (o que corresponde a, aproximadamente, 40% de nitrogênio atômico), indicando que atingiu-se o ponto de saturação deste elemento nas fases presentes. Além disso, percebe-se que a amostra nitretada a 350°C por 4 h apresenta o menor teor de nitrogênio em ambas as fases, explicando o fato da austenita expandida desta amostra apresentar o menor parâmetro de rede. Como já citado, acredita-se que este



tratamento tenha apresentado algum problema, explicando os resultados discrepantes obtidos para tal amostra.

**Figura 28 – Micrografia de topo das amostras indicando a região em que foram realizadas as aferições do teor de nitrogênio com WDS.**



Fonte: Autoria própria.

Com os resultados fornecidos pela técnica de WDS, pode-se fazer algumas deduções sobre a morfologia da camada. Sabe-se que o nitrogênio é um elemento gamagênico [2], de modo que o excesso de nitrogênio na rede cristalina tende a estabilizar a austenita na superfície – no caso, austenita expandida pelo nitrogênio. Tomando o menor teor de nitrogênio medido em um grão prévio de ferrita (2,96% em massa para a amostra 350°C/4 h), pode-se calcular o cromo e níquel equivalente para estes grãos da amostra, a partir das equações (3) e (4). Para tal, o teor de outros elementos é necessário, os quais foram aferidos pela técnica de EDS e são apresentados na Tabela 11.

A partir de tais teores, obtiveram-se os valores de 32,52% para o parâmetro cromo equivalente, e 65,06% para o níquel equivalente – valor que ultrapassa o limite superior do eixo das ordenadas no diagrama de Schaeffer, apresentado na Figura 1.

Baseado nisso, pode-se depreender que a ferrita prévia foi transformada em austenita expandida, por meio da modificação da rede cristalina decorrente do enriquecimento com nitrogênio. Como este efeito ocorreu na amostra menos enriquecida em nitrogênio, pode-se concluir que também ocorreu nas com maior concentração deste elemento. Este resultado está de acordo com o obtido por outros pesquisadores [4,13,16,25,33], os quais reportaram a transformação de austenita e ferrita em austenita expandida.

**Tabela 11 – Teor, em massa, dos elementos de interesse para o cálculo do cromo e níquel equivalentes do aço UNS S32750 como recebido.**

<b>Elemento</b>	<b>Austenita</b>	<b>Ferrita</b>
<b>Cr</b>	24,76	27,40
<b>Ni</b>	8,04	5,16
<b>Mo</b>	3,43	5,12
<b>C*</b>	0,04	0,02
<b>Nb</b>	0,00	0,00
<b>Cu</b>	0,00	0,00

\*Valores calculados a partir da composição global da liga, não medidos por EDS para o material.

**Fonte: Autoria própria.**

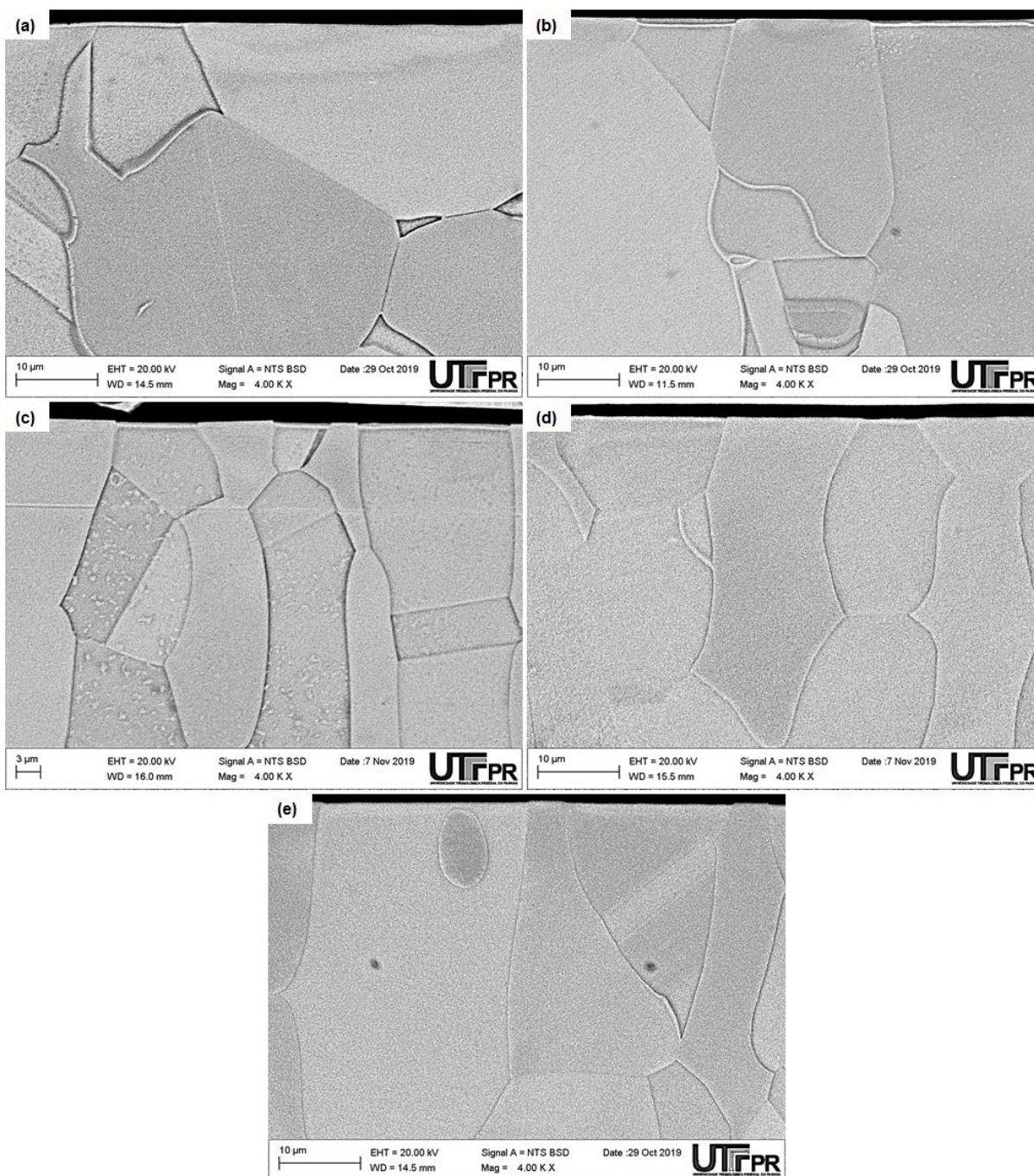
A Figura 29 apresenta as micrografias da seção transversal obtidas pela técnica de MEV, nas quais é possível visualizar as camadas formadas. Nota-se que as camadas nitretadas são, de fato, muito estreitas (na faixa dos nanômetros). A espessura média destas camadas sobre cada uma das fases é apresentada na Tabela 12. Todas as amostras apresentam uma camada maior na austenita do que na ferrita – diferentemente do proposto no modelo de Bobadilla e Tschiptshin [14], porém, semelhante ao obtido por de Oliveira *et al.* [35]. Este efeito pode ser compreendido pelo aço utilizado ser um superduplex, com maior teor de cromo na ferrita do que os aços duplex – fenômeno detalhado em [35]. Ressalta-se, entretanto, que como as espessuras estão muito finas, a análise de MEV não é a técnica mais indicada para medir com precisão as espessuras.

Através da análise de tais imagens também não foi evidenciada a presença de nitretos de  $Fe_{16}N_2$  em formato acicular entre a camada formada e os grãos ferríticos, como reportado por outros pesquisadores [17,34].

A fim de conhecer o teor de nitrogênio em perfil nas camadas formadas, aplicou-se a técnica de WDS para realizar medições na seção transversal das amostras. O resultado obtido é fornecido na Figura 30. O primeiro ponto experimental foi de 0,5  $\mu m$  de profundidade, escolhido pois, como o diâmetro do feixe de elétrons utilizado para tais análises era de 810 nm, optar por uma profundidade inicial menor que essa acarretaria uma parcela da área do feixe fora da amostra, interferindo na contagem obtida e adulterando o resultado.

Percebe-se, da análise dos pontos experimentais e das medidas de espessura, que a amostra com maior teor de nitrogênio, em perfil, é a amostra nitretada a 350°C por 2 h, além de ser a amostra com maior camada sobre a austenita. Este resultado opõe-se às conclusões sobre espessura de camada extraídas dos difratogramas para as amostras nitretadas a 350°C/8 h e 350°C/4 h. Isso se deve ao fato de que as amostras em que foram realizados os espectros de DRX foram produzidas no primeiro lote (conforme detalhado na Seção 3.2), enquanto as análises na seção transversal foram realizadas nas amostras do segundo lote do primeiro conjunto de nitretações.

**Figura 29 – Micrografias das amostras nitretadas a (a) 300°C/4 h; (b) 350°C/2 h; (c) 350°C/4 h; (d) 350°C/8 h; e (e) 400°C/4 h. Ataque: Água Régia.**



**Fonte: Autoria própria.**

Acredita-se que dois parâmetros experimentais tenham afetado estes resultados, tanto da amostra nitretada a 350°C/4 h – a qual não apresentou o comportamento esperado – quanto das amostras do segundo lote de nitretação. O primeiro foi a baixa potência de plasma aplicada na nitretação (15 W), a qual tinha o objetivo de permitir uma maior influência do aquecimento resistivo. Em decorrência deste baixo valor, a taxa de dissociação do nitrogênio é menor, diminuindo assim a

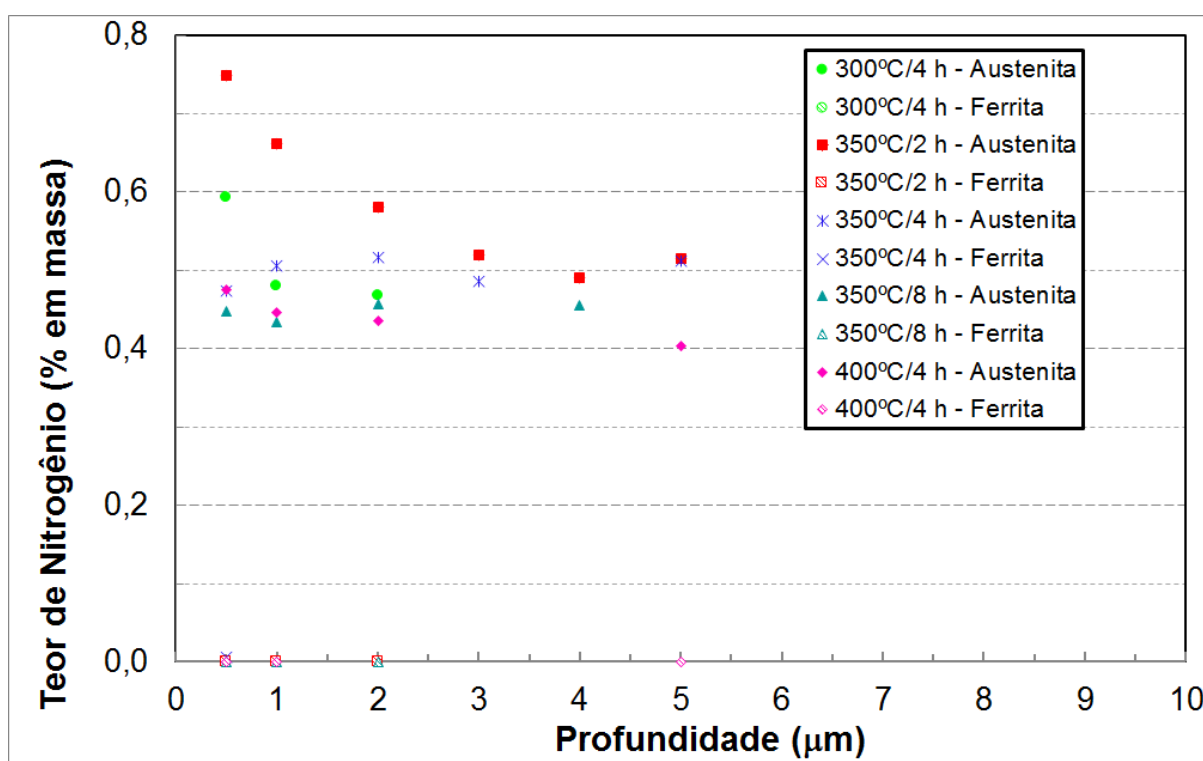
concentração de nitrogênio atômico, responsável pela nitretação. Além disso, as interações entre espécies do plasma e amostra são menos energéticas, fazendo com que a nitretação ocorra mais lentamente [37].

**Tabela 12 – Espessura da camada sobre as fases Fe- $\gamma$  e Fe- $\alpha$  nas amostras nitretadas. Medidas em nm.**

	300°C/4 h	350°C/2 h	350°C/4 h	350°C/8 h	400°C/4 h
Fe- $\gamma$	455 $\pm$ 20	741 $\pm$ 80	544 $\pm$ 50	577 $\pm$ 80	sem camada
Fe- $\alpha$	163 $\pm$ 20	160 $\pm$ 30	456 $\pm$ 60	462 $\pm$ 40	sem camada

Fonte: Autoria própria.

**Figura 30 – Perfis de Nitrogênio realizados pela técnica de WDS.**



Fonte: Autoria própria.

Noutra etapa do tratamento, o processo de limpeza por *sputtering*, realizado a 300°C antes da inserção de nitrogênio com o objetivo remover ou reduzir a camada de óxidos da superfície [39], foi realizado com a mesma potência de plasma da nitretação, no caso, 15 W – acarretando em uma tensão no plasma máxima de 300 V. Como os íons estavam menos energéticos, a ativação da superfície não foi efetiva,

fazendo com que ainda houvesse uma barreira para o enriquecimento superficial com nitrogênio na etapa de nitretação propriamente dita. Esses dois pontos auxiliam no entendimento da baixa espessura de camada, e podem ser os responsáveis pelo comportamento estranho das espessuras.

Por esses motivos, novos ensaios foram realizados em um novo conjunto de amostras, os quais foram detalhados na Seção 3.3. O principal objetivo destes novos ensaios foi o de gerar novos dados que melhor permitissem a compreensão da estrutura da camada nitretada. Tais resultados serão apresentados na Seção 4.2.1.

#### 4.1.2 Morfologia e espessura da camada – Aquecimento e Isotermas

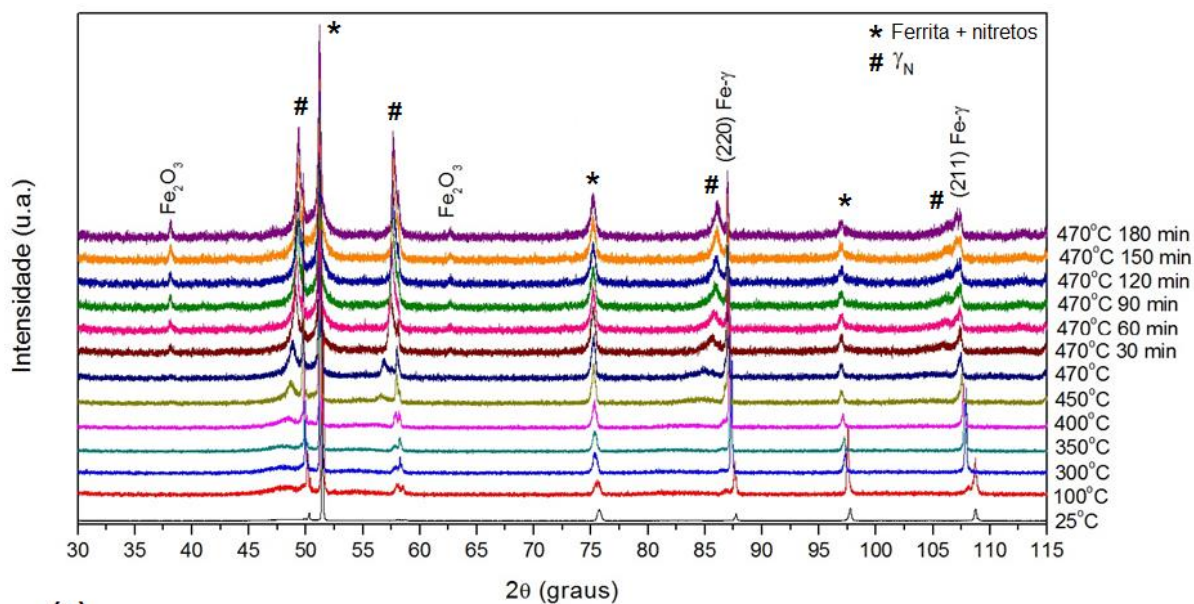
As Figuras 31 a 33 apresentam os difratogramas gerados no LNLS durante o aquecimento das amostras nitretadas a 300°C por 4 h, 350°C por 8 h e 400°C por 4 h, respectivamente (com detalhes dos picos entre 42 e 60°). Percebe-se que o aquecimento de todas as amostras fez surgir óxido de ferro na superfície do tipo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de aproximadamente 400°C – provavelmente por problemas com o isolamento do sistema utilizado neste ensaio. Tais óxidos podem ser visualizados nas micrografias da seção transversal das amostras, apresentadas na Figura 34, sendo indicados pelas setas em vermelho.

As amostras nitretadas a 350°C por 8 h e a 400°C por 4 h, as quais tinham maior teor de nitrogênio, apresentam, além da formação de óxidos, formação de nitreto de cromo do tipo CrN, indesejável por prejudicar a resistência à corrosão. Tais picos começam a surgir a partir da temperatura de 450°C, já que tais óxidos são conseguidos atingindo o raio crítico para crescimento na faixa de 425 a 900°C [5]. Não foram visualizados estes nitretos na amostra 300°C/4 h após o aquecimento devido, provavelmente, ao baixo teor de nitrogênio na camada desta amostra – quando comparado às outras. Não foi possível visualizar, nem nos difratogramas, nem nas micrografias, presença de nitretos aciculares do tipo Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> após o aquecimento.

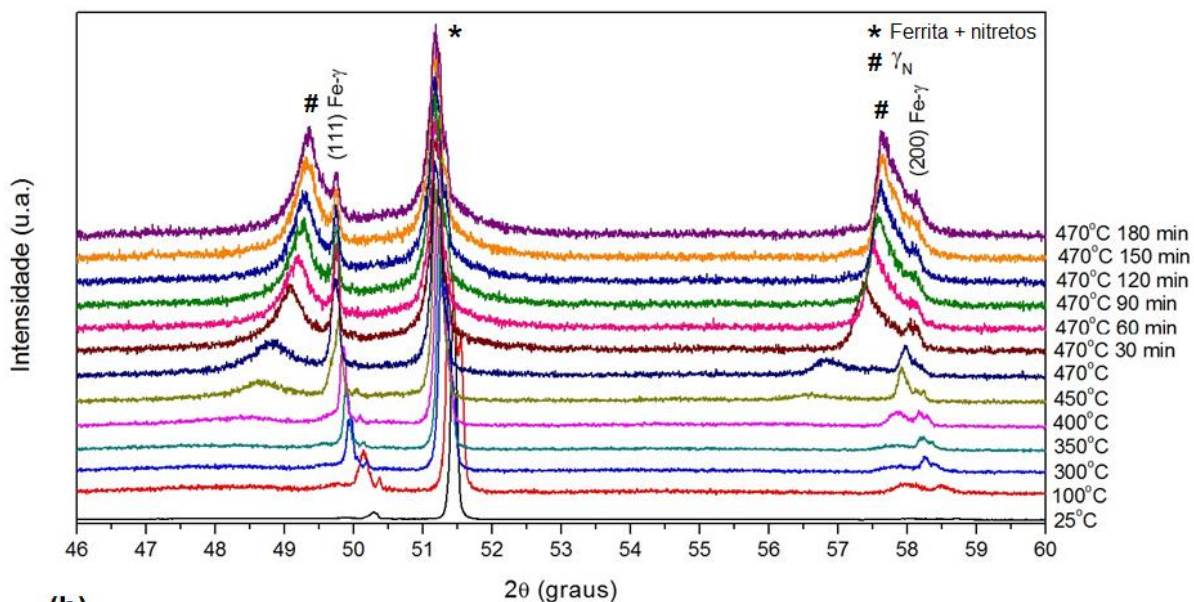
Percebe-se também que todos os picos de austenita e ferrita deslocam-se para a esquerda durante o aquecimento, devido à expansão do reticulado cristalino em decorrência da dilatação térmica. Já os picos de fase S deslocam-se para a esquerda até certa temperatura, a partir da qual seu deslocamento começa a

acontecer para a direita. Como a alta temperatura permite a difusão de nitrogênio, este elemento começa a migrar para dentro do material (avançando em profundidade a camada enriquecida), e, para manter o balanço de massa, faz com que a superfície fique menos enriquecida, sendo a causa para o deslocamento dos picos à direita.

**Figura 31 – (a) Difratoograma da amostra nitretada a 300°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise; e (b) detalhe da faixa de 46 a 60°.**



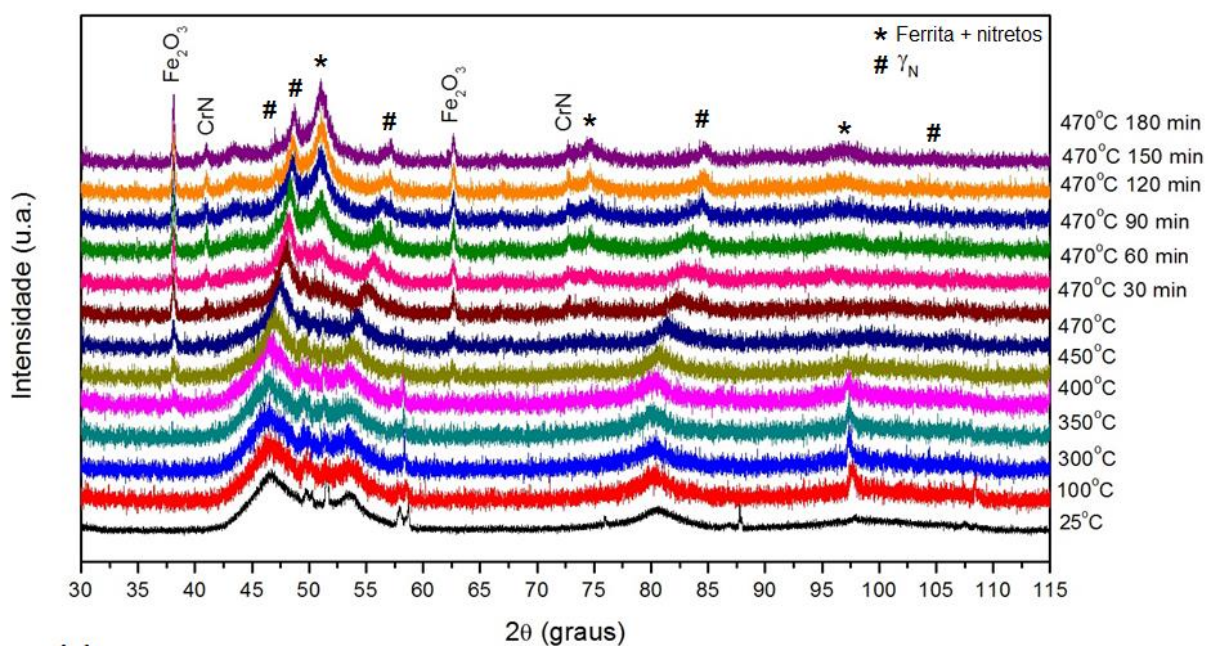
(a)



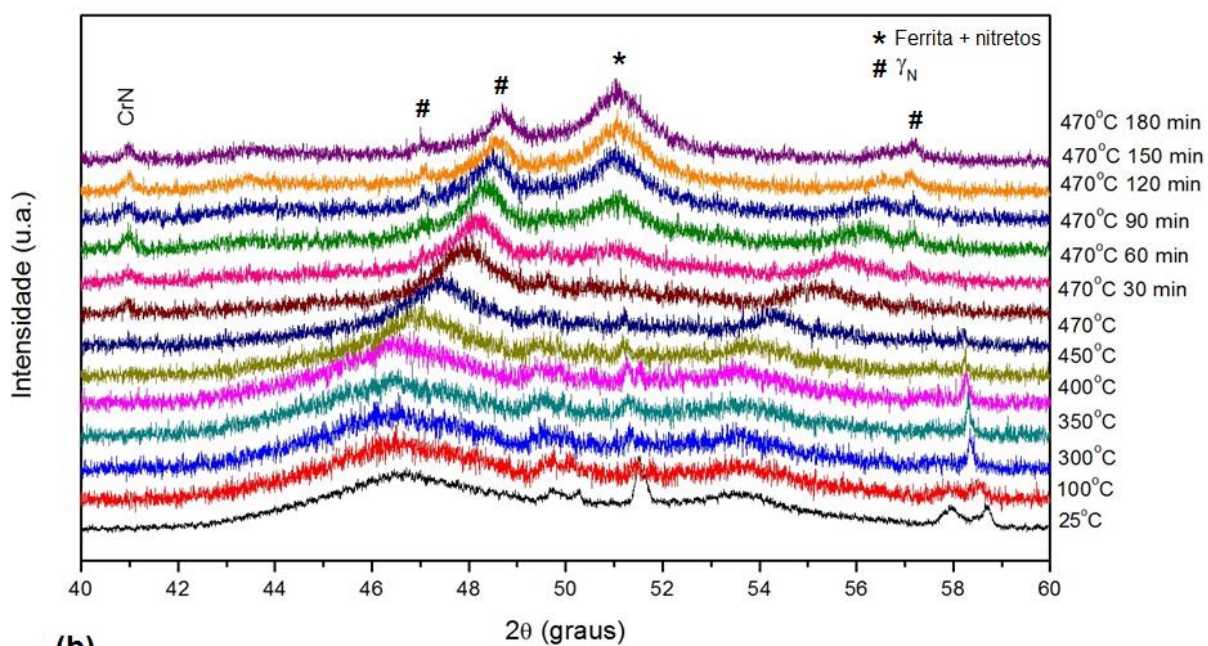
(b)

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 – (a) Difratoograma da amostra nitretada a 350°C por 8 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°.



(a)

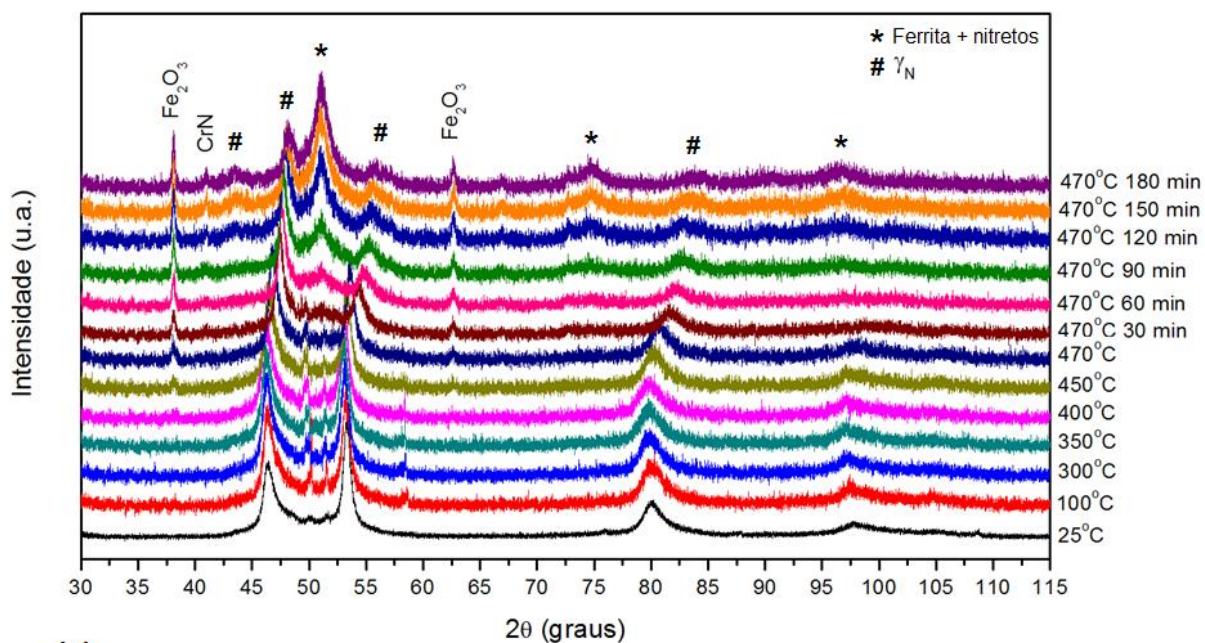


(b)

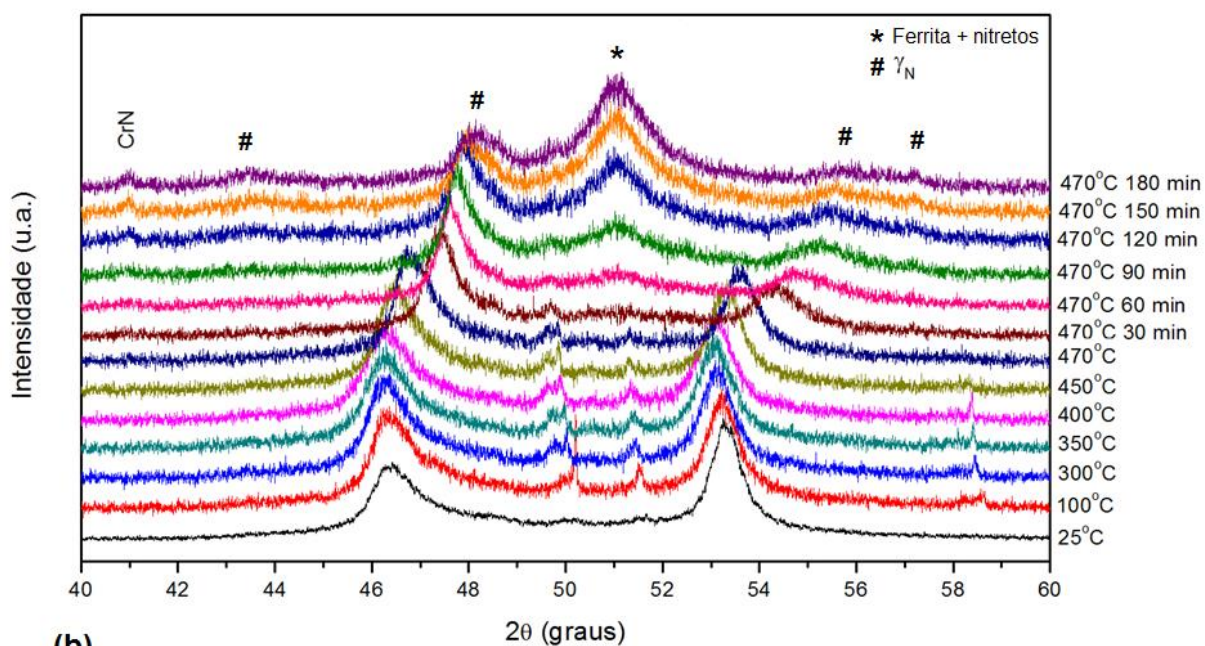
Fonte: Autoria própria.



Figura 33 – (a) Difratograma da amostra nitretada a 400°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°.



(a)



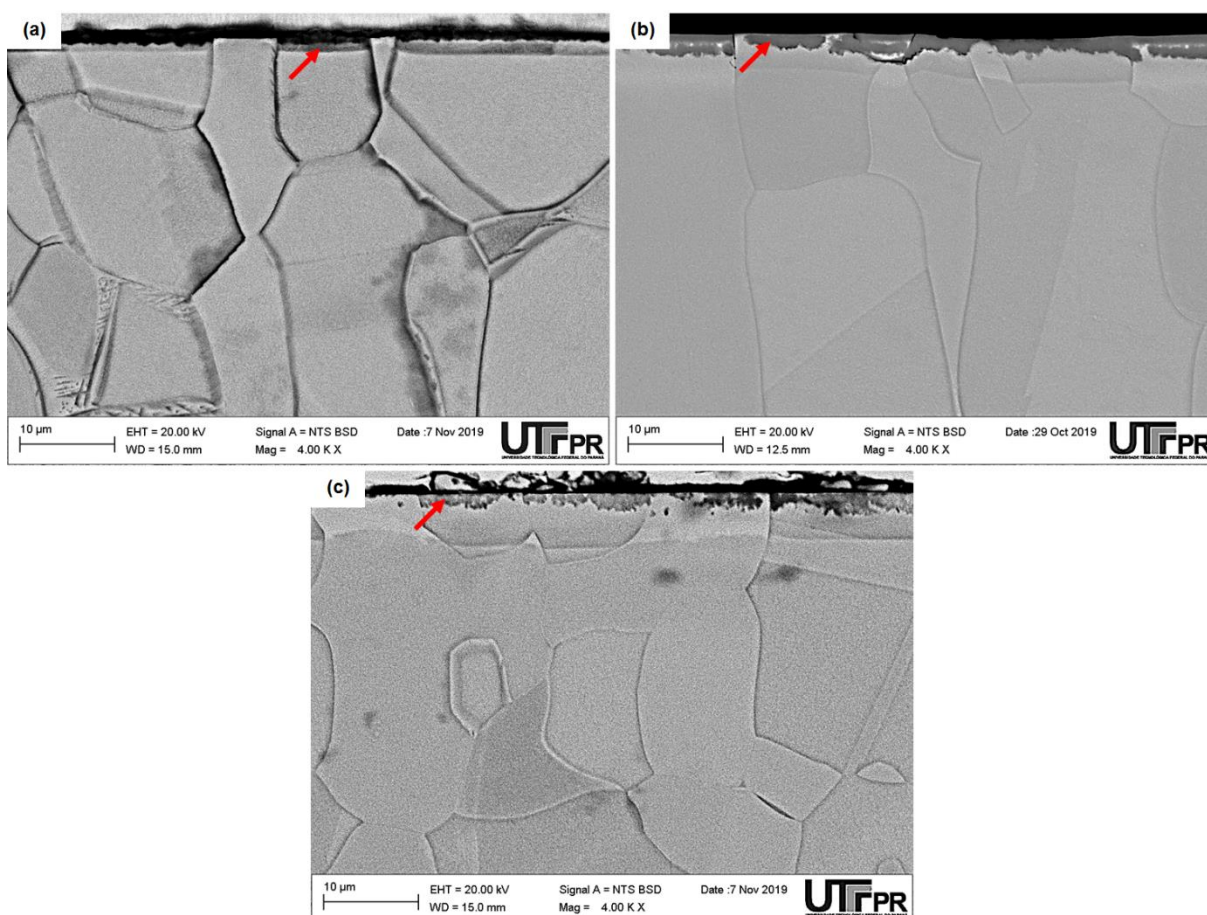
(b)

Fonte: Autoria própria.

Para a amostra 300°C/4 h (Figura 31) pode-se visualizar um alargamento dos picos da ferrita – alargamento esse mais perceptível no pico (110), a 51,5° à temperatura ambiente – decorrente, mais provavelmente, do enriquecimento dessa fase com nitrogênio. Já nas amostras 350°C/8 h (Figura 32) e 400°C/4 h (Figura 33) pode-se visualizar um desaparecimento dos picos de austenita e ferrita a uma

temperatura próxima de 450°C, e durante a isoterma os picos de ferrita ressurgem, muito mais largos e intensos. Acredita-se que a austenita expandida presente nessas amostras, durante o aquecimento e manutenção à 470°C, começa um processo de decomposição em ferrita e nitretos de cromo, ferro e molibdênio (alguns deles com os picos na região do pico de ferrita<sup>4</sup>, todos nanocristalinos). Desse modo, o desaparecimento dos picos de austenita e ferrita é explicado pelo avanço da camada em profundidade no material, e o surgimento de novos picos na região da ferrita, muito alargados, se deveria a uma nova fase surgindo no material, composta de Fe- $\alpha$  e nitretos.

**Figura 34 – Micrografia das amostras nitretadas a (a) 300°C/4 h; (b) 350°C/8 h; e (c) 400°C/4 h, após aquecimento no LNLS. As setas vermelhas indicam a presença de óxidos de ferro sobre a camada. Ataque: Água Régia.**

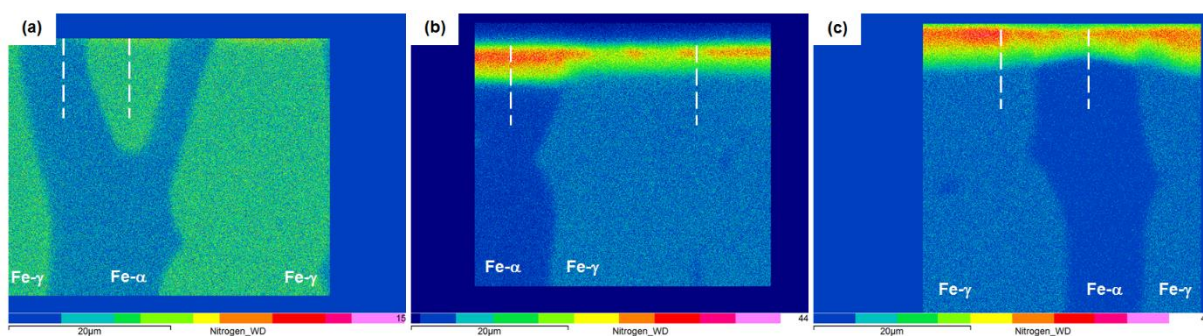


**Fonte: Autoria própria.**

<sup>4</sup> Para a região do pico (111) da ferrita, que a temperatura ambiente se localiza a aproximadamente 51,5° (com base na radiação de 1,77119 Å), existem picos de Cr<sub>2</sub>N a 50,0°, CrN a 50,7°, Mo<sub>2</sub>N a 49,9°, Fe<sub>3</sub>N a 50,4°, Fe<sub>2</sub>N a 49,8° e Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> a 51,6°.

Mapas de concentração de nitrogênio, realizados pela técnica de WDS, são apresentados na Figura 35, mostrando a camada enriquecida sobre as três amostras aquecidas no LNLS (durante o ensaio de DRX). Analisando o mapa referente à amostra 300°C/4 h, nota-se que a camada, mesmo após o aquecimento, continua fina e localiza-se majoritariamente sobre a austenita, o que está de acordo com o difratograma da Figura 31.b, no qual visualizam-se picos largos de austenita expandida com intensidade maior que a dos picos de austenita, além de um pico muito intenso de ferrita e pouco alargado (já que a camada sobre esta fase é mínima).

**Figura 35 – Mapa de concentração de nitrogênio das amostras (a) 300°C/4 h; (b) 350°C/8 h; e (c) 400°C/4 h, após aquecimento no LNLS, realizado com a técnica de WDS. As linhas tracejadas, em branco, indicam o local onde foram realizados os perfis de nitrogênio.**



**Fonte: Autoria própria.**

Quanto à amostra nitretada a 350°C por 8 h, o mapa de composição de nitrogênio, apresentado na Figura 35.b, revela que a camada nitretada está maior e com maior concentração de nitrogênio na ferrita do que na austenita, o que está de acordo com a hipótese de decomposição da austenita expandida em ferrita e nitretos nanocristalinos junto da expansão dessa camada. Entretanto, o mesmo efeito de ressurgimento e alargamento de um pico na região da ferrita é observado na amostra nitretada a 400°C por 4 h (Figura 33.b), embora o mapa de nitrogênio (Figura 35.c) mostre que os grãos de austenita estão mais enriquecidos com nitrogênio próximo à superfície do que os grãos de ferrita. Este resultado pode significar que a austenita expandida que se decompõe em Fe- $\alpha$  e nitretos não é somente a formada sobre a ferrita, mas também a formada sobre austenita.

Além disso, pode-se compreender a camada ser maior na ferrita para a amostra 350°C/8 h e maior na austenita para a amostra 400°C/4 h a partir da

dependência da orientação cristalográfica do grão na difusão de nitrogênio, como apresentado por Wu *et al.* [38]. Como não se conhece a orientação do grão ferrítico sobre o qual se realizou o mapa de nitrogênio não é possível afirmar que este seja de orientação (110), o qual espera-se que esteja mais enriquecido que a austenita.

Em tais amostras também foram construídos perfis de nitrogênio, em ambas as fases, utilizando-se a técnica de WDS, apresentados na Figura 36. Os perfis foram realizados nos locais indicados pelas linhas tracejadas na Figura 35. Percebe-se que a austenita encontra-se mais enriquecida com nitrogênio, de fato, do que a ferrita, com exceção da amostra 350°C/8 h. Além disso, percebe-se que o teor de nitrogênio das amostras 350°C/8 h e 400°C/4 h é extremamente elevado próximo à superfície, muito mais elevado do que o teor observado nas amostras sem aquecimento nitretadas à mesma temperatura. Isso se deve, como já exposto, a problemas durante a nitretação das amostras anteriormente analisadas (ver Seção 4.1.1).

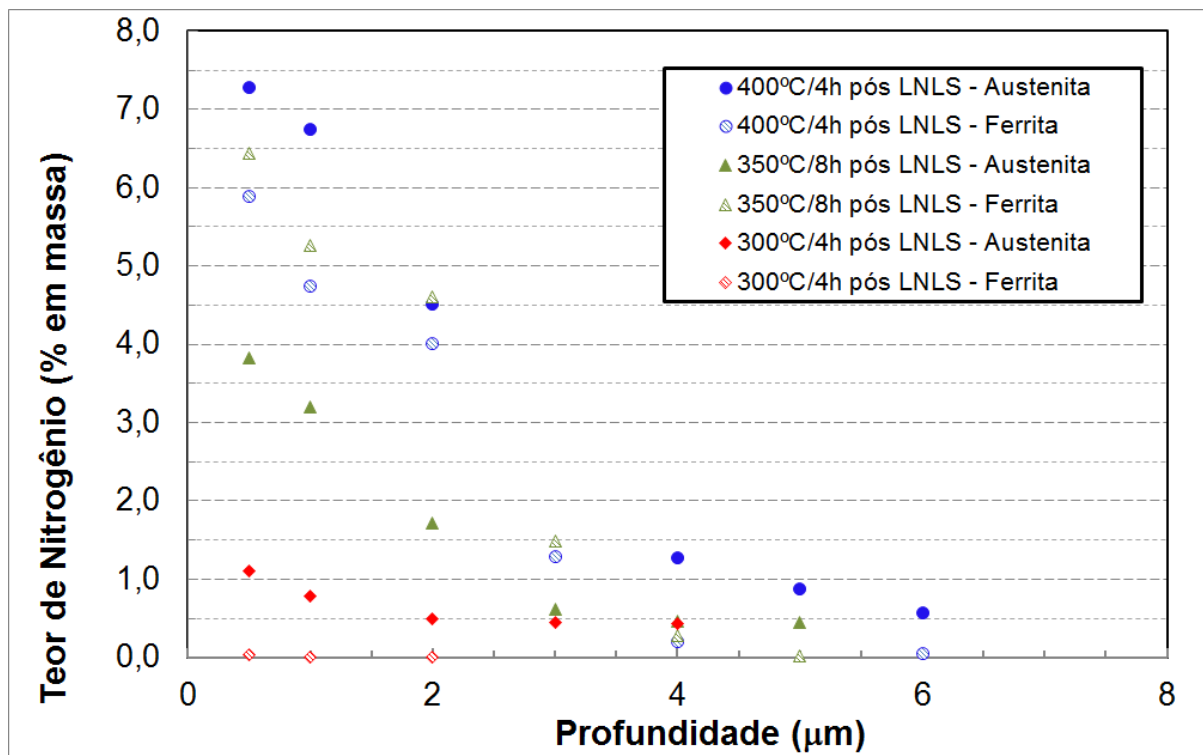
A espessura das camadas após o aquecimento, medida a partir das micrografias da Figura 34, é fornecida na Tabela 13. Nota-se que, em comparação com as espessuras das amostras sem aquecimento (Tabela 12), estas camadas são muito maiores, devido à difusão ocorrida durante o aquecimento. Além disso, percebe-se que a camada sobre a austenita é significativamente maior que sobre a ferrita, com exceção da amostra 350°C/8 h – na qual as amostras apresentam em torno do mesmo valor, provavelmente devido à saturação das fases com nitrogênio, como anteriormente exposto. Ressalta-se que as espessuras das camadas em diferentes grãos apresentaram uma grande variação (que pode ser verificada pelo elevado desvio padrão), em decorrência da orientação cristalográfica.

#### 4.1.3 Propriedades Mecânicas da camada

A dureza foi medida nas amostras pela técnica de indentação instrumentada, e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 37 a 40, como curvas de dureza *versus* profundidade de penetração. As figuras fornecem a comparação entre propriedades para a condição nitretada sem aquecimento posterior, com aquecimento posterior (com exceção da amostra 350°C/2 h, a qual não foi aquecida) e sem

nitretação (embora a amostra tenha sido aquecida, para não haver influência de encruamento no resultado).

**Figura 36 – Perfis de Nitrogênio realizados pela técnica de WDS nas amostras nitretadas após o aquecimento.**



Fonte: Autoria própria.

**Tabela 13 – Espessura da camada sobre as fases Fe- $\gamma$  e Fe- $\alpha$  nas amostras nitretadas após aquecimento no LNLS. Medidas em nm.**

	300°C/4 h	350°C/8 h	400°C/4 h
<b>Fe-<math>\gamma</math></b>	1323 $\pm$ 130	3866 $\pm$ 300	5312 $\pm$ 400
<b>Fe-<math>\alpha</math></b>	537 $\pm$ 120	3969 $\pm$ 350	3990 $\pm$ 400

Fonte: Autoria própria.

Foi possível distinguir as fases prévias (austenita e ferrita) na superfície do material, o que possibilitou diferenciar as propriedades da camada formada sobre a ferrita para a da austenita, com exceção da amostra 350°C/8 h com aquecimento posterior, de modo que estes resultados são apresentados como média da amostra inteira, por não ser possível distinguir as fases prévias sobre a superfície. Micrografias de topo das amostras após aquecimento não fornecidas na Figura 41, permitindo a visualização das fases.

Ressalta-se que o ensaio não foi realizado na amostra nitretada a 350°C por 4 h, visto que os resultados anteriores (DRX e WDS) mostraram que a nitretação nela aplicada não foi efetiva; nem na amostra nitretada a 350°C por 8 h sem aquecimento posterior, pois a micrografia desta amostra mostrou uma camada menor do que a camada visualizada nas outras amostras – levando a inferência de que a nitretação nesta amostra também não foi efetiva.

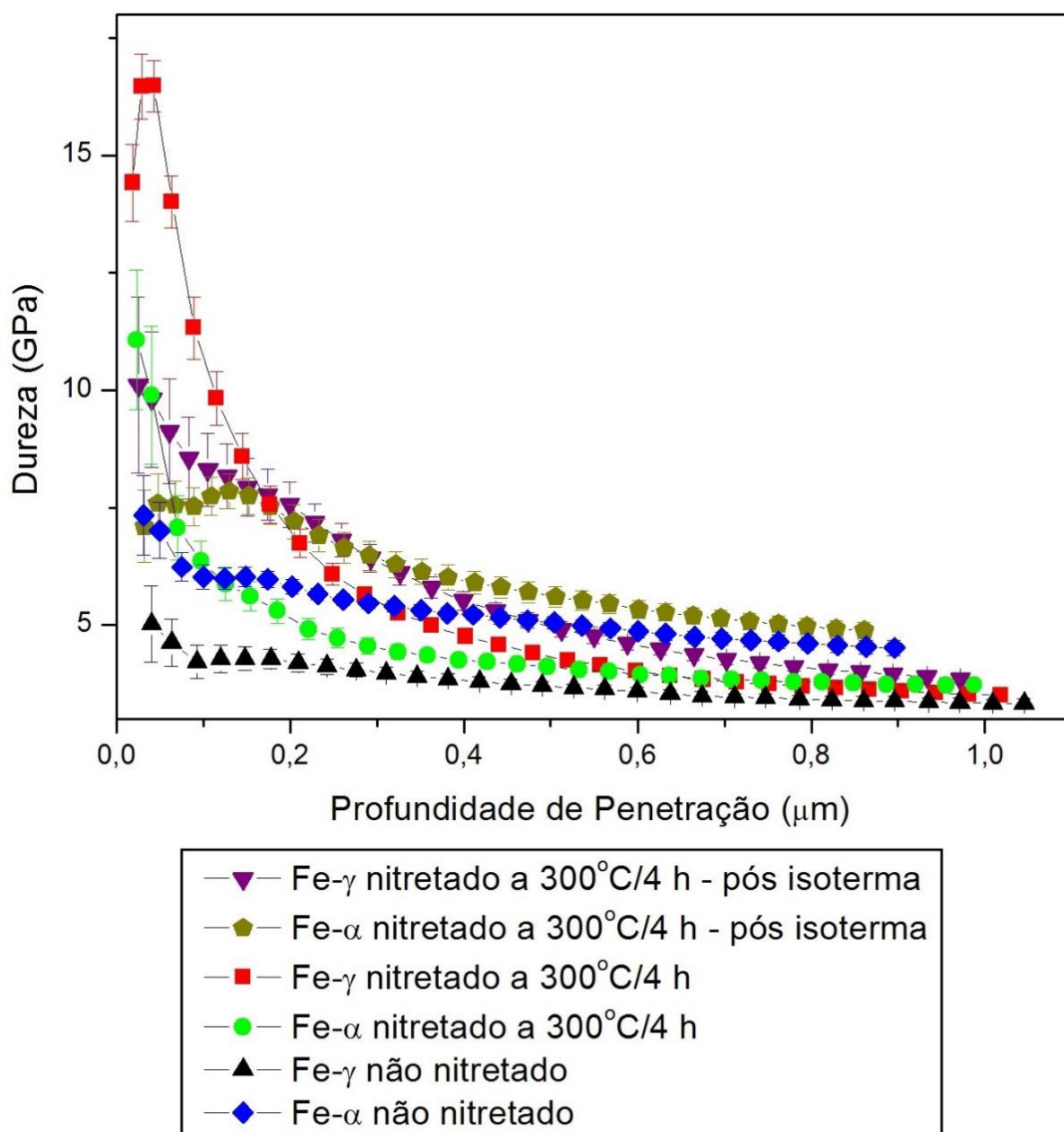
A partir da análise das curvas de dureza apresentadas, percebe-se que as fases  $\alpha$  e  $\gamma$  do material não nitretado apresentam diferença de dureza, sendo a ferrita (curva em preto) mais dura do que a austenita (curva em azul), em conformidade com [47]. As nitretações fizeram com que, próximo à superfície, a austenita ficasse mais endurecida do que a ferrita, como exposto nas Figuras 37, 38 e 40, referentes às nitretações a 300°C/4 h, 350°C/2 h e 400°C/4 h, respectivamente. Este fenômeno é decorrente do maior teor de nitrogênio nessa fase, que insere maiores tensões no reticulado cristalino e acarreta maior dureza do material (conforme pode ser visualizado na Tabela 10 e na Figura 30).

Da análise da Figura 37, referente à dureza da amostra nitretada a 300°C/4 h, percebe-se que a dureza da ferrita nitretada (curva em verde) é maior do que a dureza da ferrita não tratada (curva em azul) até aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  de profundidade de penetração. Percebe-se também que a tendência da dureza da fase  $\alpha$  nitretada, para maiores profundidades de penetração, é para os valores da dureza da austenita (em torno de 4 GPa), a qual é em torno de 1 GPa menor do que da ferrita não nitretada. De Oliveira *et al.* [35], que visualizaram um efeito semelhante para a condição de nitretação do aço UNS S32750 a 401°C por 3 h, atribuíram este ocorrido para a transformação de ambas as fases em austenita expandidas. Já a austenita nitretada (curva em vermelho) é mais dura que a austenita não nitretada (curva em preto) até aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  de profundidade de penetração, valor a partir do qual as durezas mantêm-se no mesmo patamar.

A dureza das fases  $\alpha$  (curva em amarelo escuro) e  $\gamma$  (curva em roxo) após aquecimento no LNLS, para pequenas profundidades de penetração (até aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  para a fase  $\alpha$  e 0,2  $\mu\text{m}$  para a fase  $\gamma$ ), é menor do que para as fases nitretadas, em decorrência da difusão de nitrogênio para o interior do material. Além disso, a dureza da ferrita após aquecimento (curva em amarelo escuro),

para maiores profundidades de penetração, tende para o valor de dureza da ferrita não nitretada (curva em azul), diferentemente da dureza da ferrita após nitretação (curva em verde) – cuja dureza tende para a da austenita não nitretada (curva em preto).

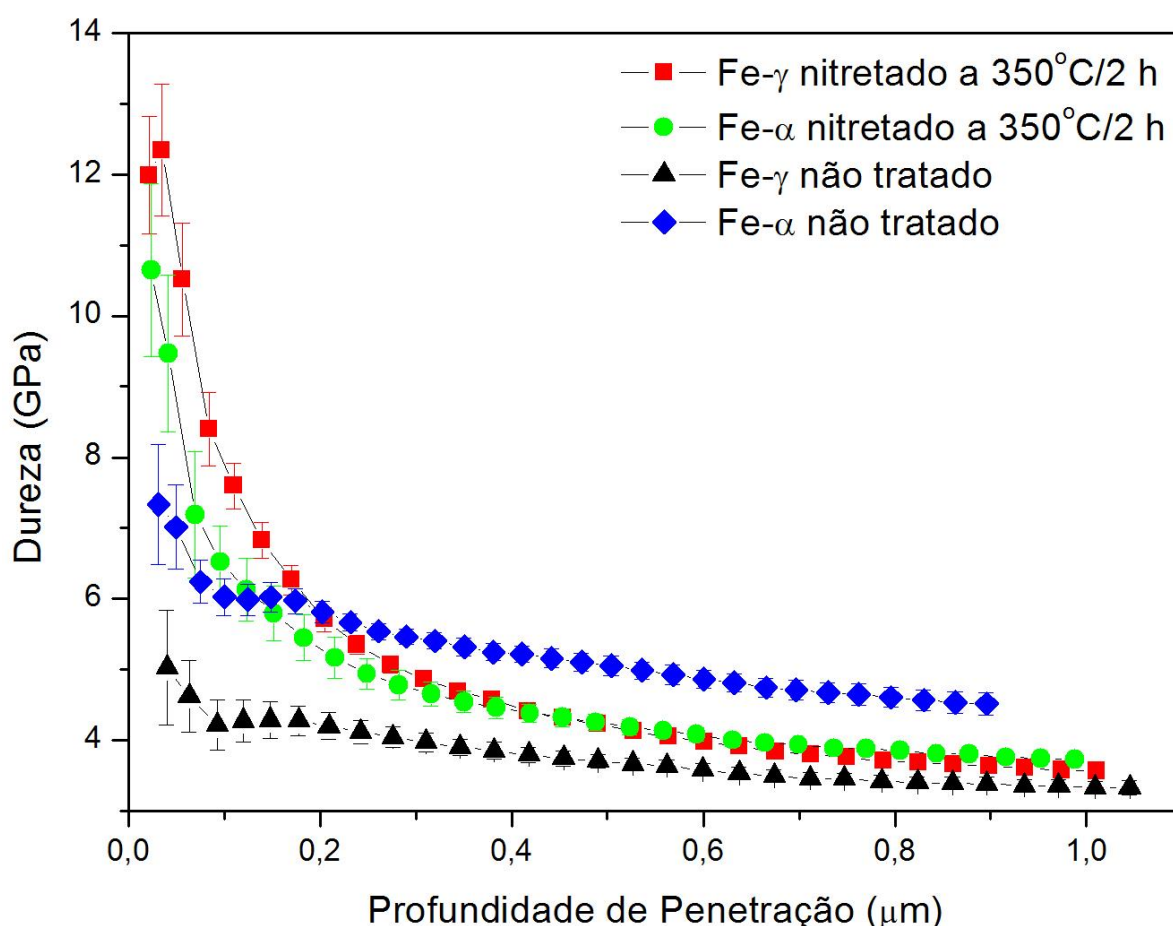
**Figura 37 – Curvas de dureza *versus* profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 300°C por 4 h com e sem aquecimento posterior e sem tratamento.**



**Fonte: Autoria própria.**

Quanto à amostra nitretada a 350°C por 2 h, vê-se na Figura 38 a mesma tendência da dureza da ferrita nitretada (curva em verde) para a dureza da austenita não nitretada (curva em preto), para maiores profundidades de penetração, semelhantemente ao observado para a austenita tratada a 300°C por 4 h. Além disso, percebe-se também que a dureza da ferrita nitretada é maior do que a da fase não nitretada (curva em azul) até pouco mais de 0,1  $\mu\text{m}$  de profundidade de penetração, e que a austenita nitretada (curva em vermelho) é maior do que a da austenita não nitretada até aproximadamente 0,8  $\mu\text{m}$  de profundidade de penetração, quando é possível considerar que as duas amostras apresentam a mesma dureza (em torno de 4 GPa).

**Figura 38 – Curva de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 não tratada e nitretada a 350°C por 2 h.**



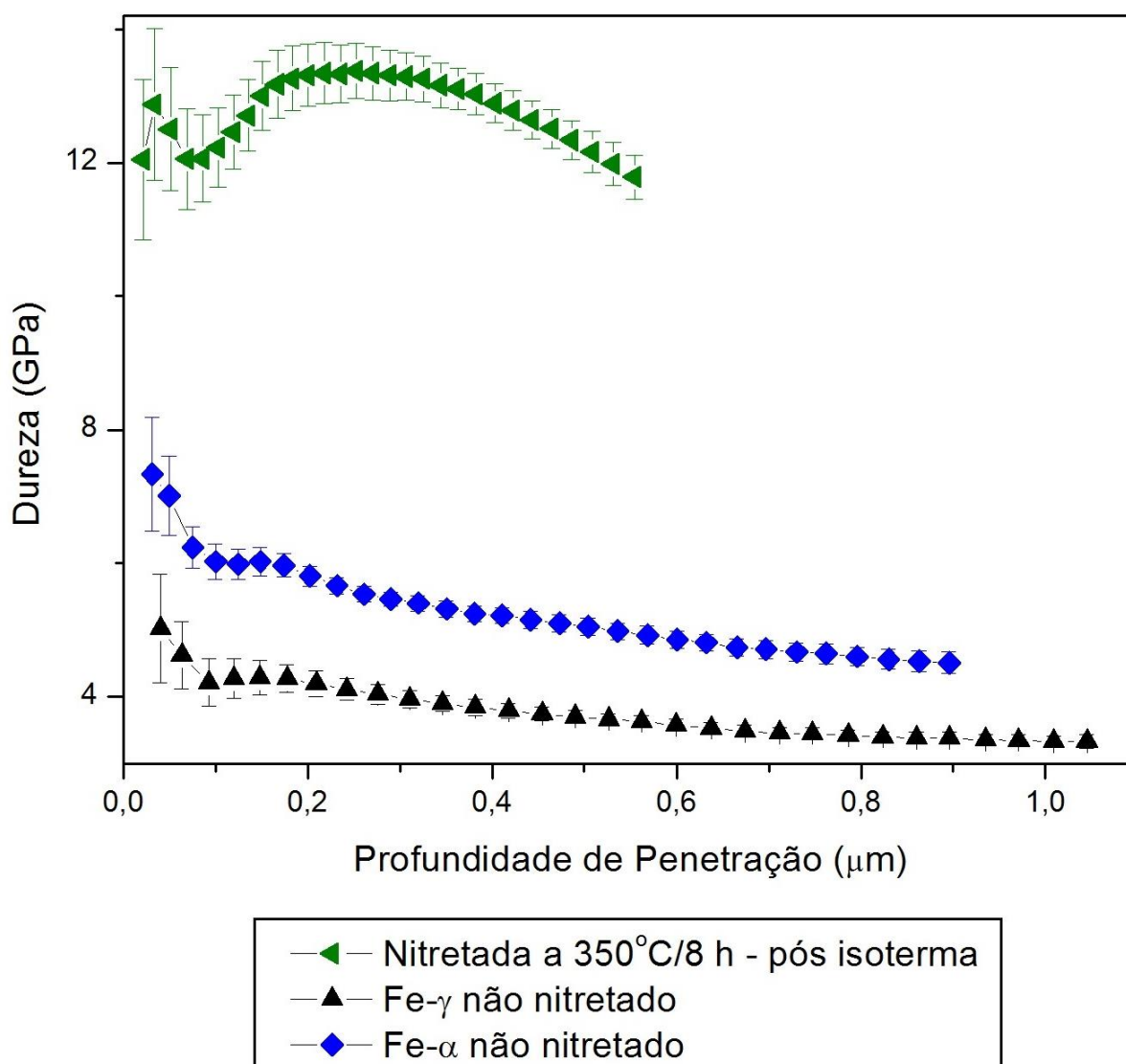
**Fonte: Autoria própria.**

Já a dureza das fases das amostras nitretadas a 350°C/8 h e 400°C/4 h com aquecimento posterior é muito maior quando comparada com a do material não



nitretado, e o formato da curva de dureza também é diferente, pois tais amostras apresentam um valor de máxima dureza na subsuperfície. Acredita-se que isso se deva à presença de óxidos, decursivos de problemas de contaminação da atmosfera durante o aquecimento no LNLS, o que reduz a dureza nas regiões onde estes compostos se encontram. Além disso, a própria difusão de nitrogênio, na ausência de uma atmosfera nitretante, faz com que a superfície fique menos enriquecida e a subsuperfície mais enriquecida com nitrogênio, como exposto por Tschiptschin *et al.* [48].

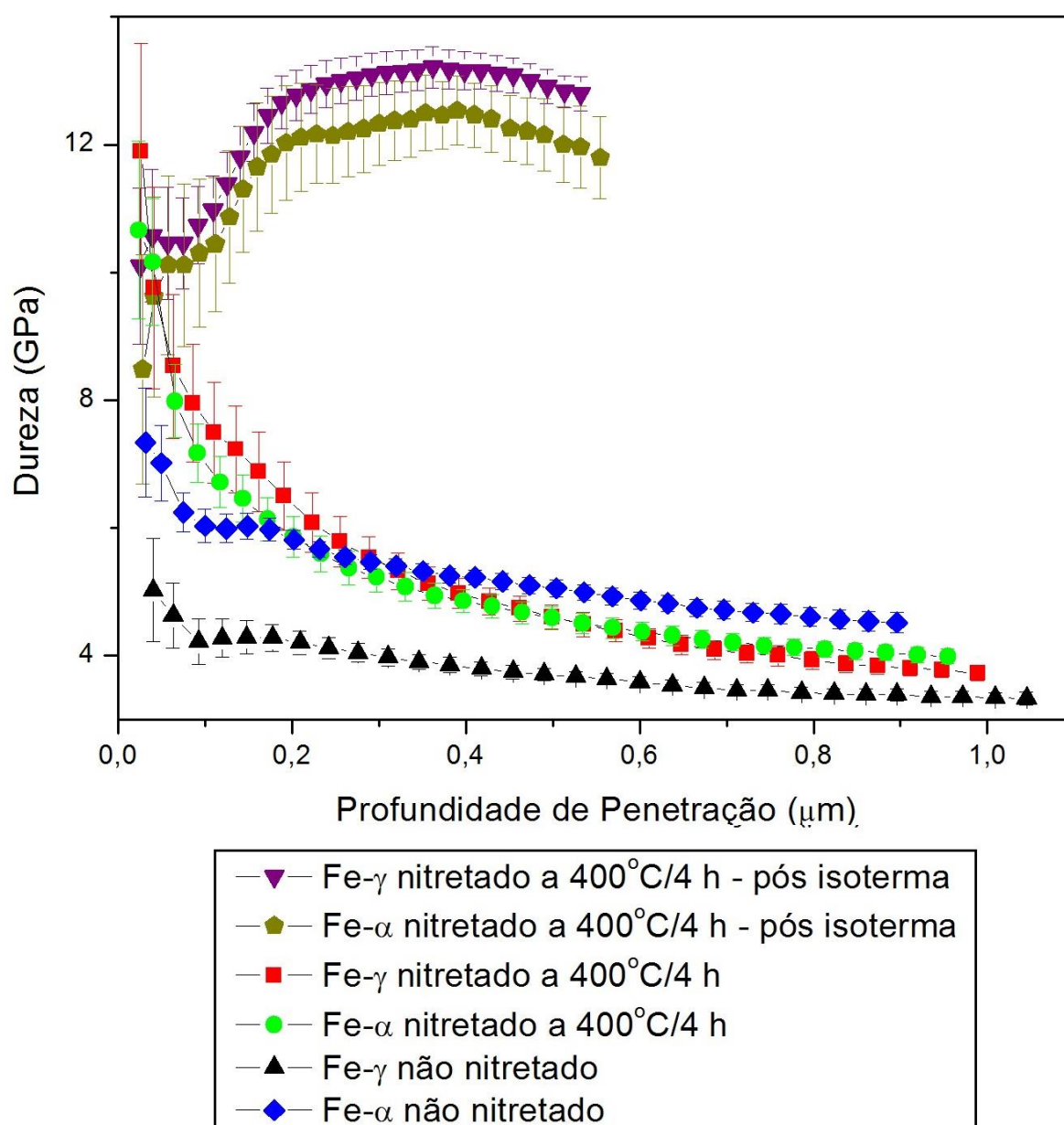
**Figura 39 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 350°C por 8 h com aquecimento posterior e sem tratamento.**



Fonte: Autoria própria.

Estas amostras, após aquecidas, apresentaram elevado teor de nitrogênio na camada, a qual é muito mais espessa do que as camadas das amostras não aquecidas. Por este motivo a dureza é muito maior do que a das fases não nitretadas por uma profundidade de penetração maior, apresentando apenas próximo a 0,4  $\mu\text{m}$  de profundidade de penetração queda no valor.

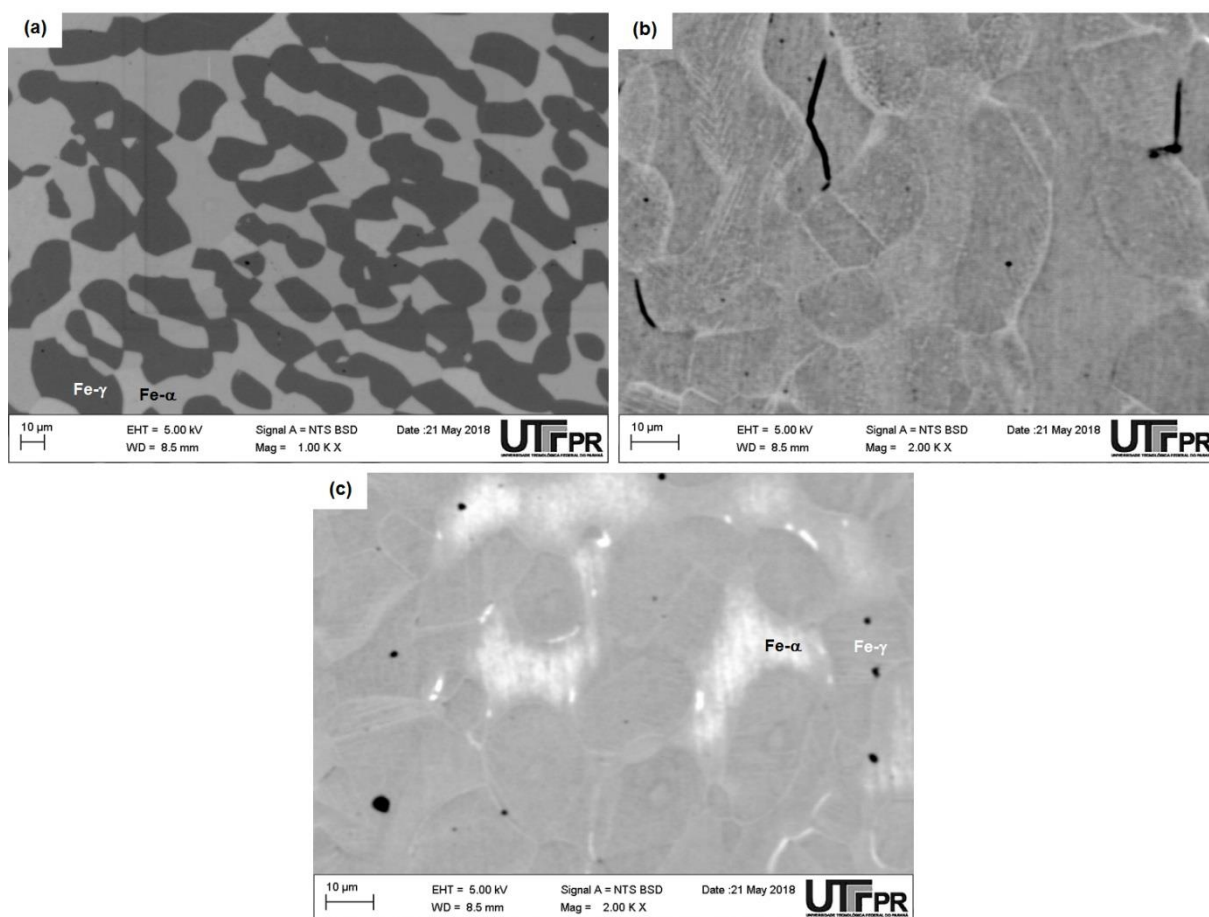
**Figura 40 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 400°C por 4 h com e sem aquecimento posterior e sem tratamento.**



Fonte: Autoria própria.

Como já exposto, a Figura 39 apresenta apenas a curva de dureza da amostra nitretada a 350°C/8 h após aquecimento, sem distinção de fases, pela dificuldade de distinguir a ferrita da austenita após o ensaio (conforme observa-se na Figura 41.b). Entretanto, é possível perceber, através das barras de erro, que os valores de ferrita e austenita não apresentaram grande variação de dureza entre si – já que as barras de erro são relativamente pequenas (têm o mesmo tamanho das barras de erro das amostras nitretadas em outras condições, como por exemplo da amostra apresentada na Figura 38).

**Figura 41 – Micrografia de topo das amostras nitretadas a (a) 300°C/4 h; (b) 350°C/8 h; e (c) 400°C/4 h, após aquecimento no LNLS.**



**Fonte: Autoria própria.**

Efeito semelhante observa-se na Figura 40, na qual percebe-se pouca diferença de dureza entre as fases  $\alpha$  e  $\gamma$  nitretadas com aquecimento posterior (curvas amarelo escuro e roxo, respectivamente). De fato, o máximo valor de dureza para a austenita nitretada a 400°C/4 h com aquecimento posterior foi de 13,2 GPa, a 0,36 μm

de profundidade de penetração, enquanto para a ferrita foi de 12,6 GPa, a 0,39  $\mu\text{m}$  de profundidade de penetração (menos de 5% de variação de um valor para o outro).

Ainda sobre a Figura 40, percebe-se que a dureza do material nitretado a 400°C/4 h sem aquecimento posterior, tanto a da ferrita quanto a da austenita, apresenta o valor mais elevado apenas na superfície (10,7 GPa na ferrita e 11,9 GPa na austenita), tendo um rápido decréscimo para valores entre aos de dureza da ferrita e da austenita (aproximadamente 4,5 GPa). Como nota-se na Tabela 12 e na Figura **29**, a amostra nitretada a 400°C/4 h analisada não apresentou espessura de camada visível pela técnica de MEV, e de fato, o resultado de dureza destas fases mostra que apenas ocorreu endurecimento muito próximo à superfície.

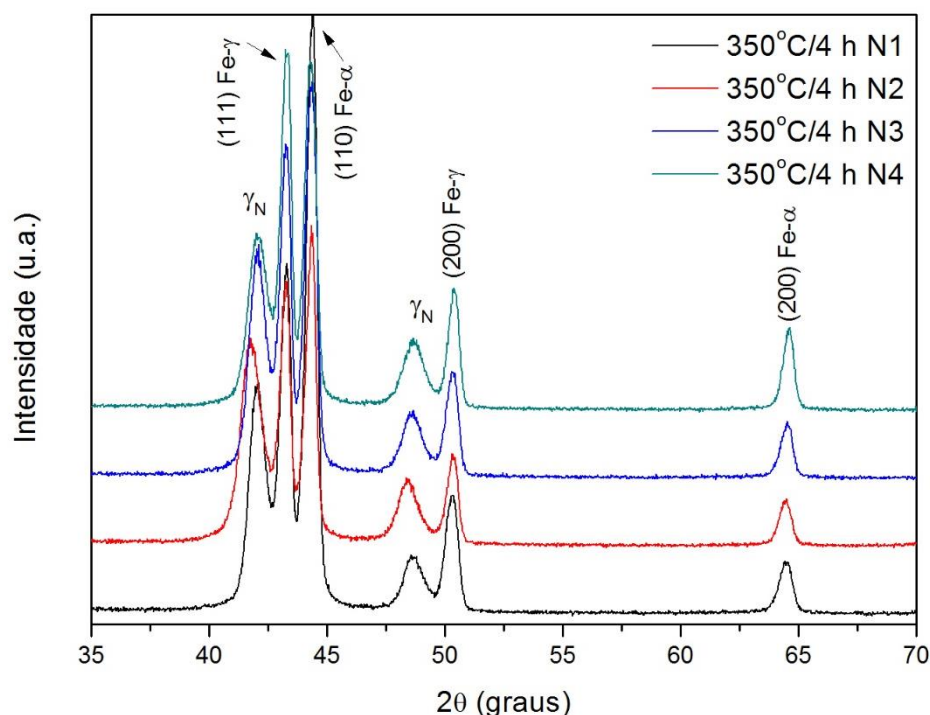
## 4.2 SEGUNDO CONJUNTO DE ANÁLISES – POTÊNCIA DE PLASMA 30 W

### 4.2.1 Morfologia e espessura da camada – Temperatura ambiente

Como anteriormente exposto, a nitretação utilizando 15 W de potência não foi efetiva para formação de uma camada espessa o suficiente para que os ensaios realizados fossem conclusivos sobre a morfologia desta camada. Em decorrência disso, novas amostras foram produzidas, nitretadas a 350°C/4 h com potência de plasma de 30 W, cujos difratogramas realizados na PUC-PR são apresentados na Figura 42.

A partir dos difratogramas apresentados, nota-se que todas as amostras tiveram formação de austenita expandida na superfície, e que, com exceção da amostra denominada N2, todas elas apresentaram os picos de austenita expandida na mesma posição – cujo parâmetro de rede calculado para o pico (111) foi 0,3723 nm. Entretanto, a maior expansão do reticulado cristalino para a amostra N2 (parâmetro de rede calculado de 0,3745 nm) não foi significativa em relação às outras amostras, permitindo a análise comparativa das amostras. Além disso, nenhum pico de ferrita expandida ou ombro nos picos de ferrita pode ser visualizando, indicando a não existência desta fase na superfície da amostra – semelhantemente aos resultados anteriores, referentes à nitretação com 15 W de potência de plasma.

**Figura 42 – Difratogramas das amostras nitretadas a 350°C/4 h com 30 W de potência, realizados em difratômetro convencional.**



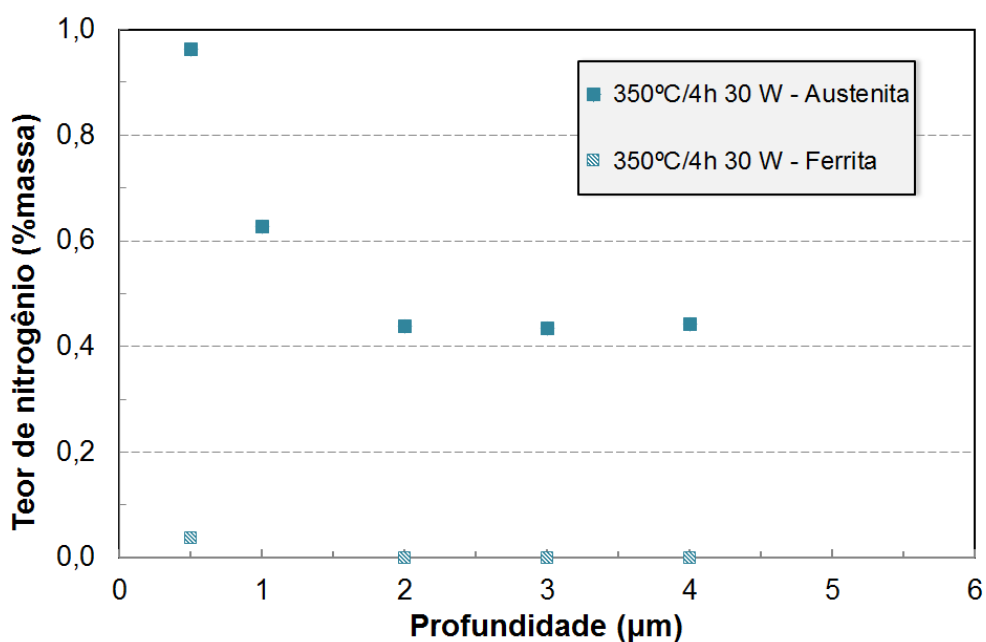
**Fonte: Autoria própria.**

O teor de nitrogênio das amostras (na superfície de topo) foi aferido com a técnica de WDS, obtendo-se 5,82% de nitrogênio na austenita e 3,16% na ferrita (teores em massa). De maneira semelhante à realizada com a amostra nitretada com 15 W de potência de plasma a 300°C/4 h, foram calculados os parâmetros de cromo e níquel equivalente (a partir das medidas dos elementos presentes no material e apresentados na Tabela 11) da superfície da amostra nitretada. Obteve-se 69,06% de  $Ni_{eq}$  e 32,52% de  $Cr_{eq}$  para a fase  $\alpha$ , e 125,84% de  $Ni_{eq}$  e 28,19% de  $Cr_{eq}$  para a fase  $\gamma$ , o que, como para a amostra anteriormente citada, faz com que a superfície encontre-se no campo austenítico do diagrama de Schaeffler (Figura 1), sendo mais um indício da transformação das fases superficiais em austenita expandida.

A amostra N4 foi seccionada e o perfil de nitrogênio medido, também por WDS, para cada uma das fases, sendo apresentado na Figura 43. Percebe-se que a camada enriquecida com nitrogênio na austenita é mais espessa do que na ferrita, e a concentração deste elemento é maior. De fato, aferições da espessura da camada foram realizadas após o ataque químico com água régia na seção transversal – micrografia apresentada na Figura 44 – obtendo-se, na austenita, espessura de

647,7 ± 32 nm, e, na ferrita, 455,2 ± 103 nm. O mesmo efeito foi visualizado nas amostras nitretadas com 15 W de potência de plasma (conforme apresentado na Figura 30), contrariando o modelo de formação de camada nitretada para aços duplex proposto por Bobadilla e Tschiptschin [14], porém em conformidade com os resultados obtidos por de Oliveira, *et al.* [35] para nitretação de um aço superduplex.

**Figura 43 - Perfil de Nitrogênio da amostra nitretada a 350°C por 4 h com 30 W de potência de plasma, realizado via WDS.**

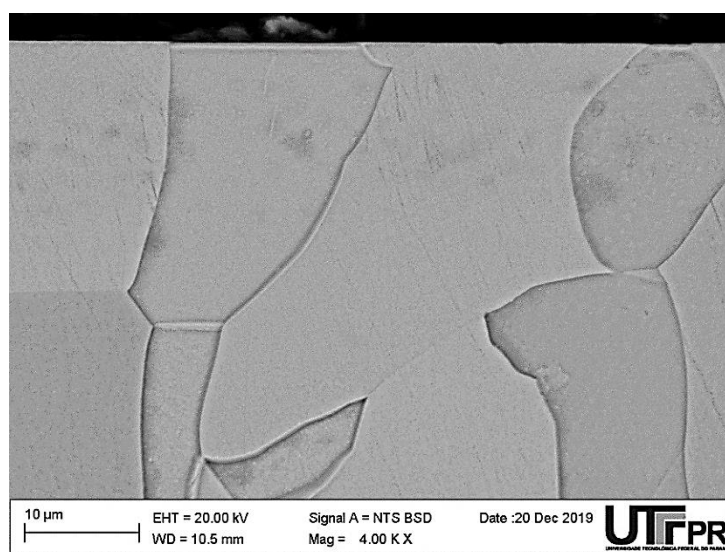


**Fonte: Autoria própria.**

#### 4.2.2 Morfologia e espessura da camada – Aquecimento e Isotermas

As amostras nitretadas a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma, de maneira semelhante ao primeiro conjunto de análises, foram aquecidas no LNLS para visualização da evolução térmica das fases presentes. Os aquecimentos foram realizados até três diferentes temperaturas – a saber 450°C, 550°C e 470°C – e nelas as amostras foram mantidas por determinado tempo – em um patamar isotérmico. Os difratogramas obtidos como resultado desse ensaio são fornecidos nas Figuras 45 a 47.

**Figura 44 – Micrografia da amostra nitretada a 350°C por 4 h com 30 W de potência de plasma. Ataque: Água Régia.**

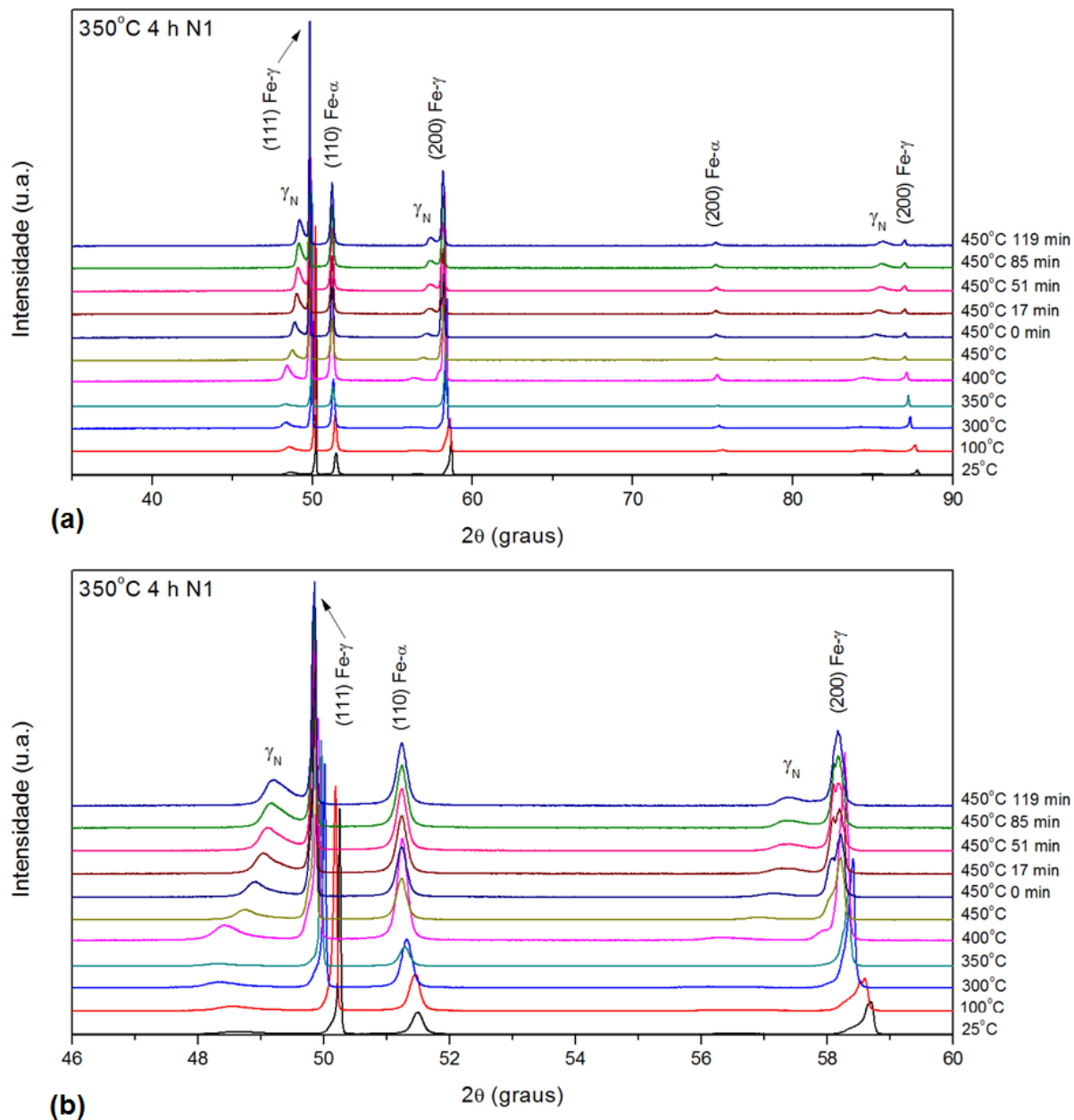


**Fonte: Autoria própria.**

Não se observam picos duplos de austenita expandida nestes difratogramas nem a presença de ombros nos picos de ferrita ou picos mais deslocados à esquerda, os quais seriam referentes a presença de ferrita expandida. Isto sustenta a teoria de que os picos duplos de  $\gamma_N$  eram decorrentes de tensão na rede cristalina, e não desinentes, um deles, da austenita prévia, e outro, da ferrita prévia, já que não há presença de ferrita expandida e, de acordo com as medidas de teor de nitrogênio a ferrita está enriquecida com este elemento (mesmo que uma camada muito pequena).

Além disso, não foi possível visualizar alargamento do pico (110) da ferrita durante o aquecimento ou o patamar isotérmico, como foi visto na amostra nitretada com 15 W de potência de plasma a 300°C/4 h, que foi aquecida no LNLS (Figura 31), nem desaparecimento dos picos de ferrita e posterior aparecimento de Fe- $\alpha$  + nitretos, conforme observado nas amostras nitretadas a 350°C/8 h (Figura 32) e a 400°C/4 h (Figura 33), aquecidas. Isso pode significar que, nestas amostras, não ocorreu decomposição de austenita expandida em ferrita e nitretos, semelhantemente à amostra 300°C/4 h nitretada com 15 W de potência, levando à hipótese de que esta decomposição ocorre apenas para camadas muito enriquecidas com nitrogênio.

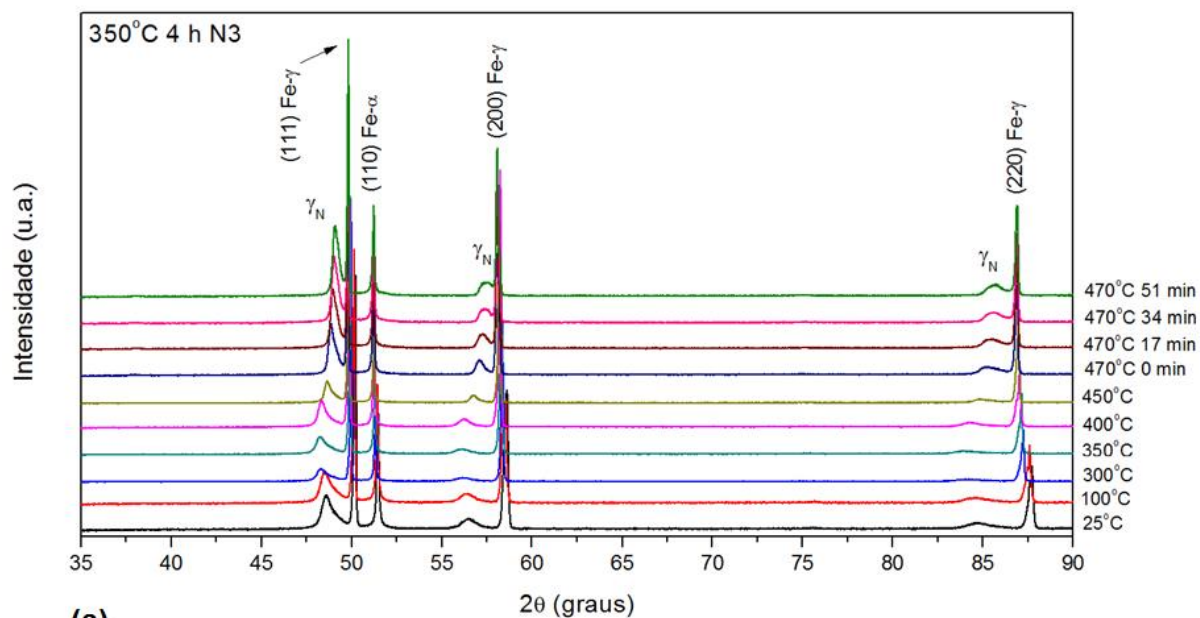
Figura 45 – (a) Difratoograma da amostra nitretada a 350°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise para patamar isotérmico a 450°C; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°.



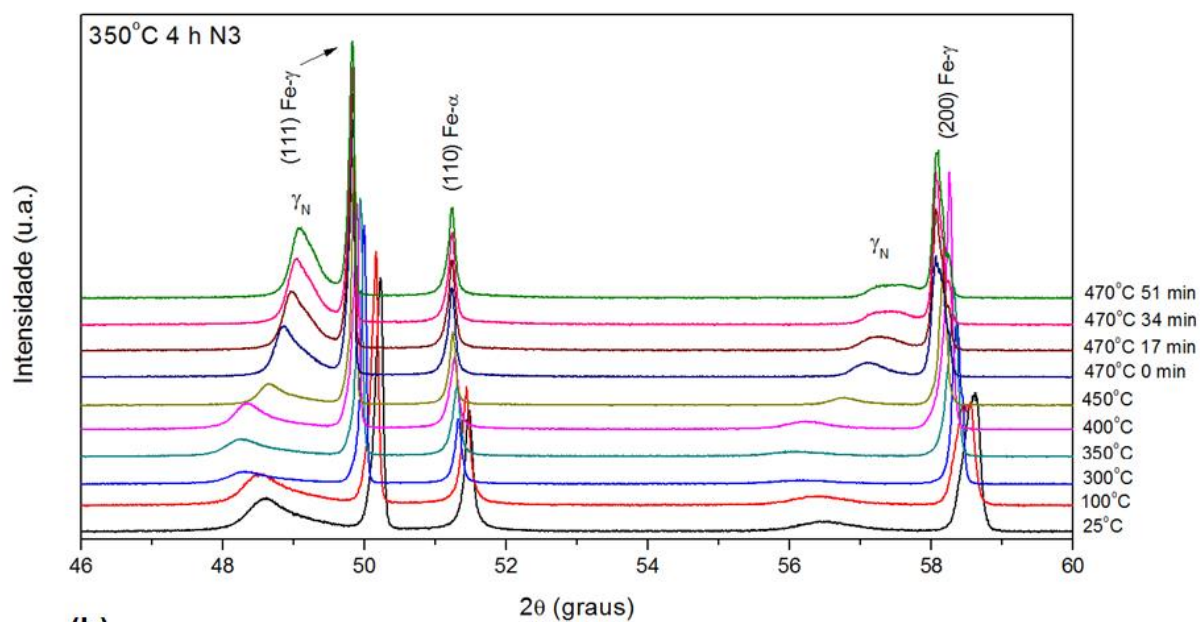
Fonte: Autoria própria.



Figura 46 – (a) Difratoograma da amostra nitretada a 350°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise para patamar isotérmico a 470°C; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°.



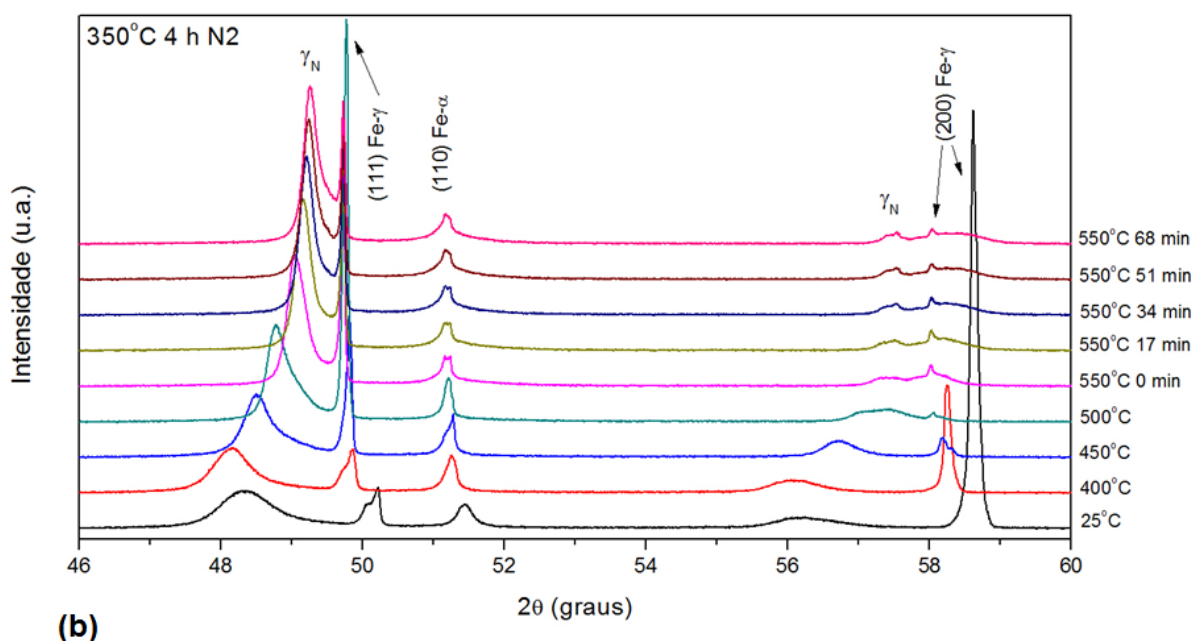
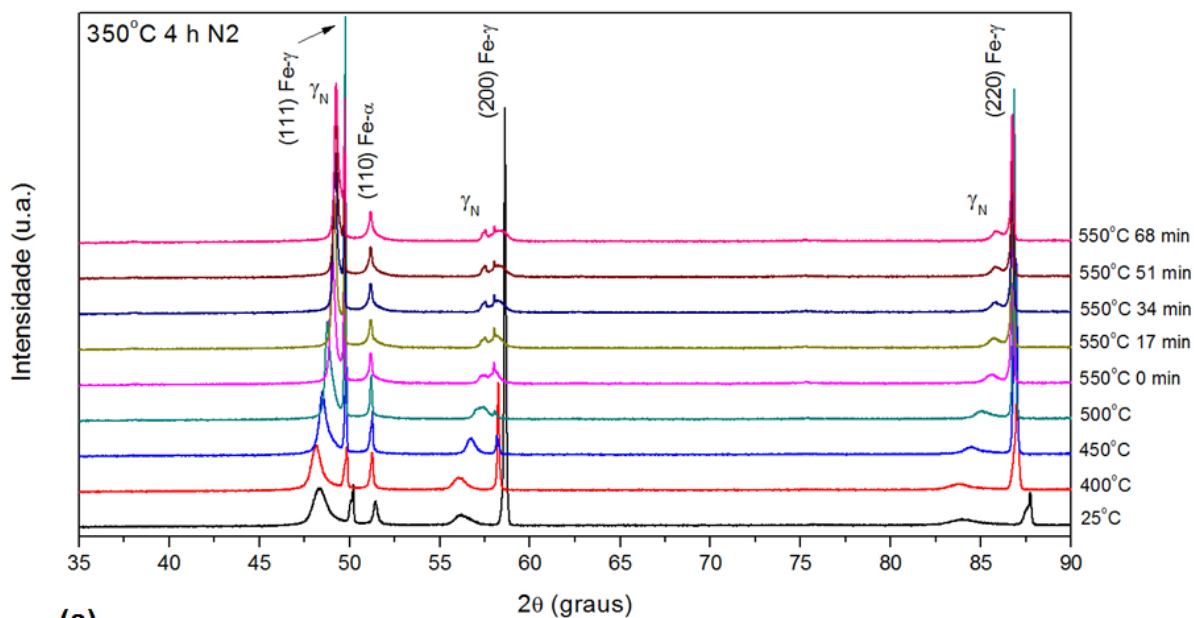
(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

**Figura 47 – (a) Difratograma da amostra nitretada a 350°C por 4 h em diferentes temperaturas e diferentes tempos de análise para patamar isotérmico a 550°C; e (b) detalhe da faixa de 40 a 60°.**



**Fonte: Autoria própria.**

Os difratogramas não indicam o surgimento de óxido de ferro durante o aquecimento/patamar isotérmico, como nos casos anteriores, nem o aparecimento de picos de nitretos de cromo (semelhantemente ao ocorrido com a amostra nitretada a 300°C/4 h com 15 W de potência de plasma). Entende-se disto que a camada destas

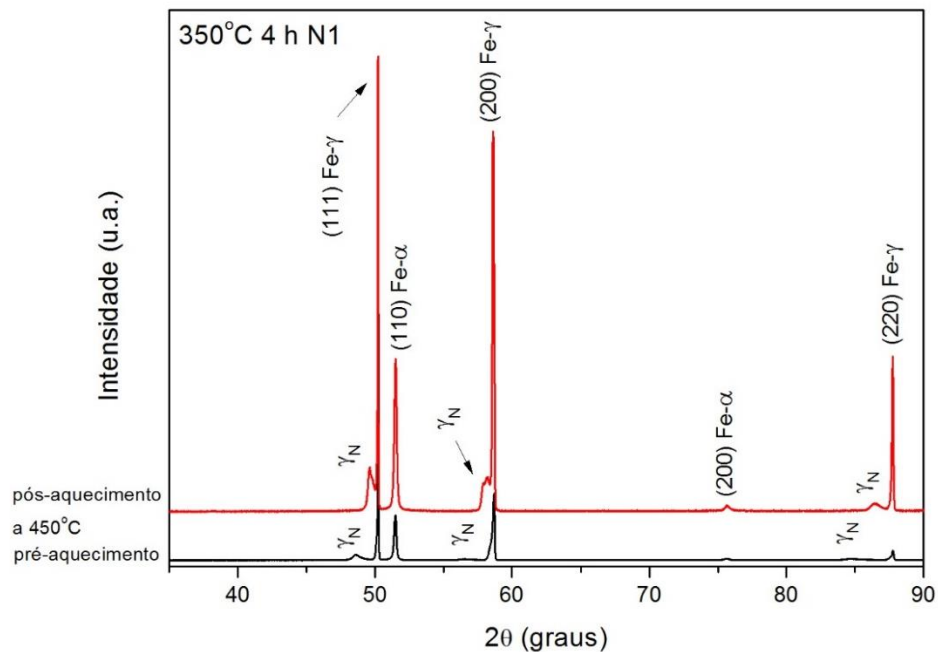
amostras (tanto da amostra nitretada a 300°C/4 h com 15 W quanto a 350°C/4 h com 30 W) é sobremodo fina e com concentração de nitrogênio mais baixa, não havendo nitrogênio na superfície suficiente para a formação de nitretos (mesmo a temperatura de patamar isotérmico estando dentro da faixa de estabilização destes compostos), ocorrendo então apenas difusão. Este efeito é vantajoso, pois a camada superficial está endurecida (em decorrência da tensão superficial causada pelo nitrogênio), e mesmo durante um aquecimento até 550°C com manutenção nessa temperatura não ocorre sensitização.

Os únicos efeitos visualizados nestes difratogramas foram o deslocamento para a esquerda dos picos de austenita e ferrita, durante o aquecimento – em consequência da expansão do reticulado cristalino causada pela dilatação – e o inicial deslocamento para a esquerda com posterior desvio para a direita dos picos de austenita expandida – em virtude da dilatação inicial e posterior empobrecimento de nitrogênio da superfície por efeito da difusão deste elemento para o núcleo do material.

A fim de comparar o estado inicial e final das amostras aquecidas no LNLS, realizou-se mais uma aquisição de espectro a temperatura ambiente, após o ciclo térmico a que foram submetidas. As comparações entre os espectros antes e depois do aquecimento, à temperatura ambiente, são fornecidas nas Figuras 48 a 50, para as amostras aquecidas até 450, 470 e 550°C, respectivamente, nas quais a curva em preto é referente à amostra antes do aquecimento e a curva em vermelho à amostra depois do aquecimento.

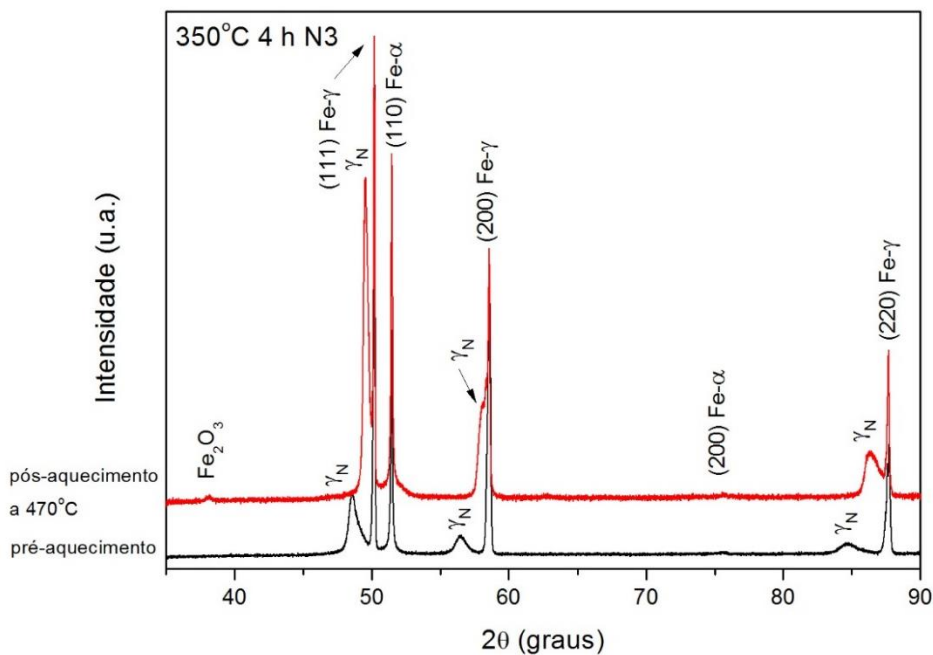
Pode-se constatar que, para as duas amostras aquecidas a maiores temperaturas, ocorreu o surgimento de picos de óxido de ferro do tipo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , provavelmente durante o resfriamento da amostra (já que nos difratogramas referentes ao aquecimento e isoterma tais picos não foram visualizados). Percebe-se também, neste caso para as três condições analisadas, que os picos de austenita expandida deslocaram-se todos para a direita – devido ao menor reticulado cristalino – e aumentaram de intensidade – derivado da difusão de nitrogênio para o núcleo do material, aumentando a espessura da camada.

**Figura 48 – Comparação entre os espectros à temperatura ambiente, antes e depois do ciclo térmico a 450°C da amostra nitretada a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma.**



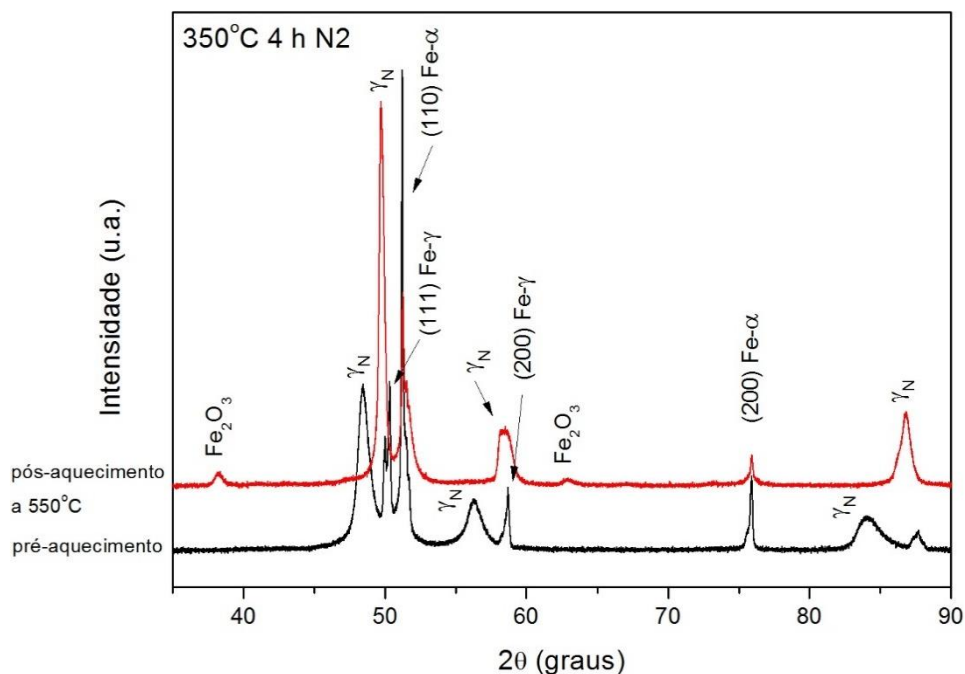
Fonte: Autoria própria.

**Figura 49 – Comparação entre os espectros à temperatura ambiente, antes e depois do ciclo térmico a 470°C da amostra nitretada a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma.**



Fonte: Autoria própria.

**Figura 50 – Comparação entre os espectros à temperatura ambiente, antes e depois do ciclo térmico a 550°C da amostra nitretada a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma.**

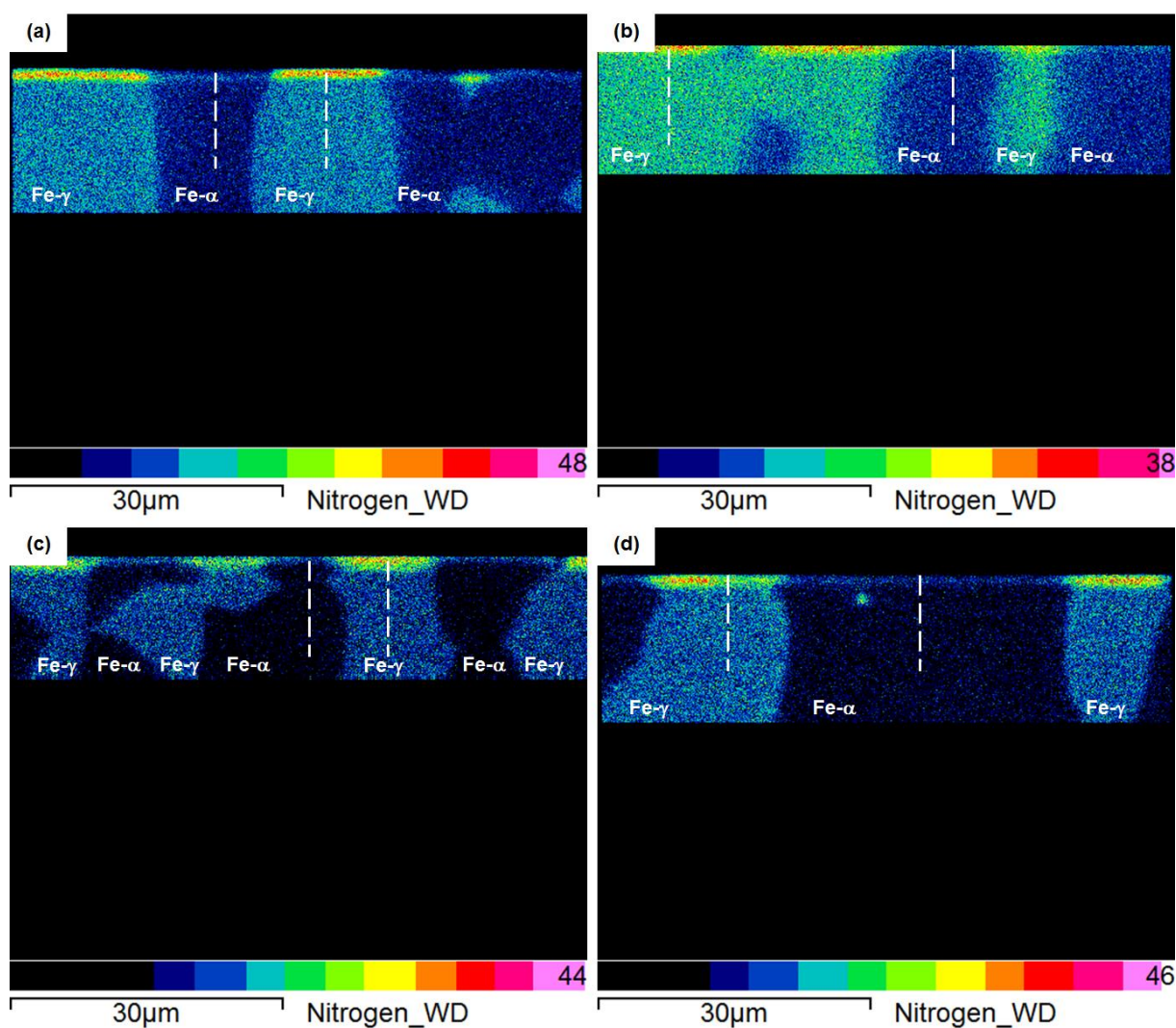


**Fonte: Autoria própria.**

A fim de verificar a variação no teor de nitrogênio e espessura de camada como função do aquecimento posterior à nitretação, mapas de nitrogênio por WDS, medidas do perfil deste elemento e micrografias das seções transversais foram realizados. Os mapas de concentração de nitrogênio são apresentados na Figura 51, a partir dos quais revelam a maior riqueza deste elemento na austenita do que na ferrita. Entretanto, não é possível visualizar grandes diferenças de concentração entre as camadas de cada amostra.

A Figura 52 apresenta os perfis de nitrogênio para as quatro condições relacionadas. De fato, não é possível perceber grandes diferenças entre os perfis das diferentes condições, quando se analisa a mesma fase. Isso não é um indício de não haver ocorrido difusão e aumento da camada (efeito que foi observado nos difratogramas obtidos no LNLS – Figuras 45 a 50). Esse resultado apenas indica que o aumento de camada não pode ser percebido pela técnica de WDS (já que a área integrada para obter o valor de teor de nitrogênio possui um diâmetro de mais de 800 nm).

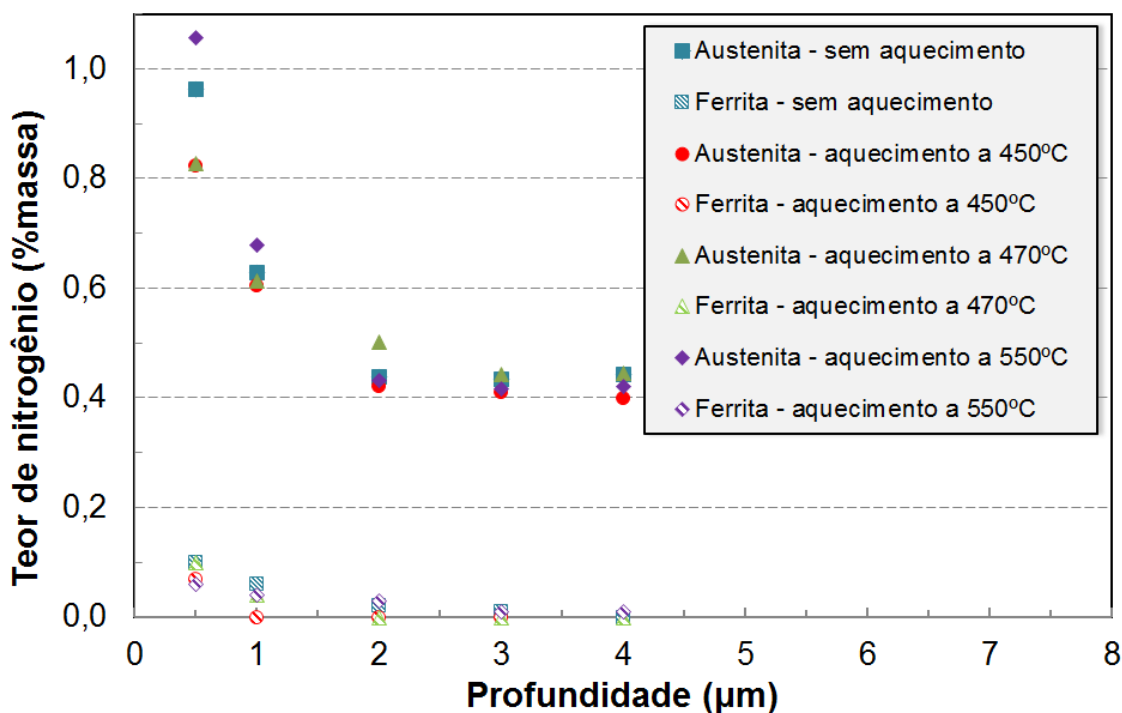
**Figura 51 – Mapa de concentração de nitrogênio das amostras nitretadas a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma (a) sem aquecimento posterior; aquecida a (b) 450°C; (c) 470°C; e (d) 550°C, realizado com a técnica de WDS. A concentração de nitrogênio aumenta nas regiões em que as cores tentem ao vermelho/rosa. As linhas tracejadas, em branco, indicam o local onde foram realizados os perfis de nitrogênio.**



**Fonte: Autoria própria.**

Medidas da espessura das camadas foram realizadas, após ataque das amostras (micrografias apresentadas na Figura 53), sendo apresentadas na Tabela 14. Nota-se que a amostra aquecida a 550°C no LNLS apresentou a camada mais espessa, conforme esperado. Além disso, as amostras aquecidas a 450°C e 470°C não apresentaram grande variação na espessura da camada, embora sejam maiores que a camada sobre a amostra sem aquecimento posterior.

**Figura 52 – Perfis de nitrogênio para as amostras nitretadas a 350°C/4 h com 30 W de potência de plasma, antes e depois do aquecimento no LNLS, em diferentes temperaturas.**



Fonte: Autoria própria.

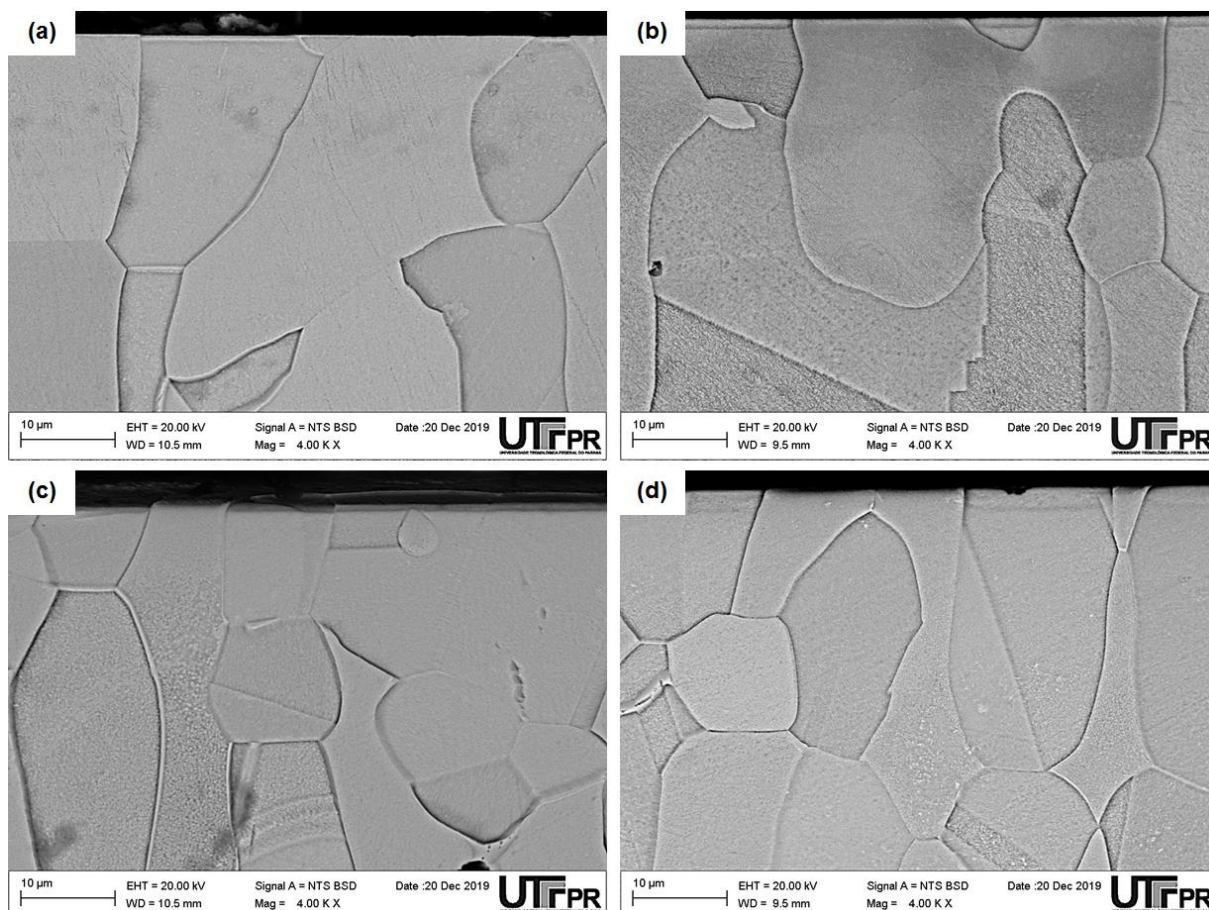
#### 4.2.3 Propriedades Mecânicas da camada

As Figuras 54 a 56 apresentam as curvas de dureza *versus* profundidade de penetração, obtidas do ensaio de indentação instrumentada, todas apresentando a dureza das fases sem nitretação (curvas em azul e preto), das fases nitretadas a 350°C/4 h com potência de plasma de 30 W (curvas em verde e vermelho) e aquecidas no LNLS em diferentes temperaturas (curvas em roxo e amarelo escuro).

As curvas não apresentam os valores de dureza abaixo de 150 nm, devido ao valor superior para o arredondamento de ponta ser de 200 nm (o que torna as medidas para profundidades menores de 150 nm imprecisas). Nota-se, em todas as curvas, que a maior dureza, mais próximo à superfície, é da austenita nitretada sem aquecimento (curva em vermelho – dureza em torno de 7 GPa a 0,15 μm), enquanto

para maiores profundidades a ferrita não nitretada (curva em preto) encontra-se mais endurecida (em torno de 5 GPa a  $0,9 \mu\text{m}$ ).

**Figura 53 – Micrografia das amostras nitretadas a  $350^\circ\text{C}$  por 4 h com 30 W de potência de plasma, nas condições (a) sem aquecimento posterior; (b) aquecida a  $450^\circ\text{C}$ ; (c) aquecida a  $470^\circ\text{C}$ ; e (d) aquecida a  $550^\circ\text{C}$ . Ataque: Água Régia.**



Fonte: Autoria própria.

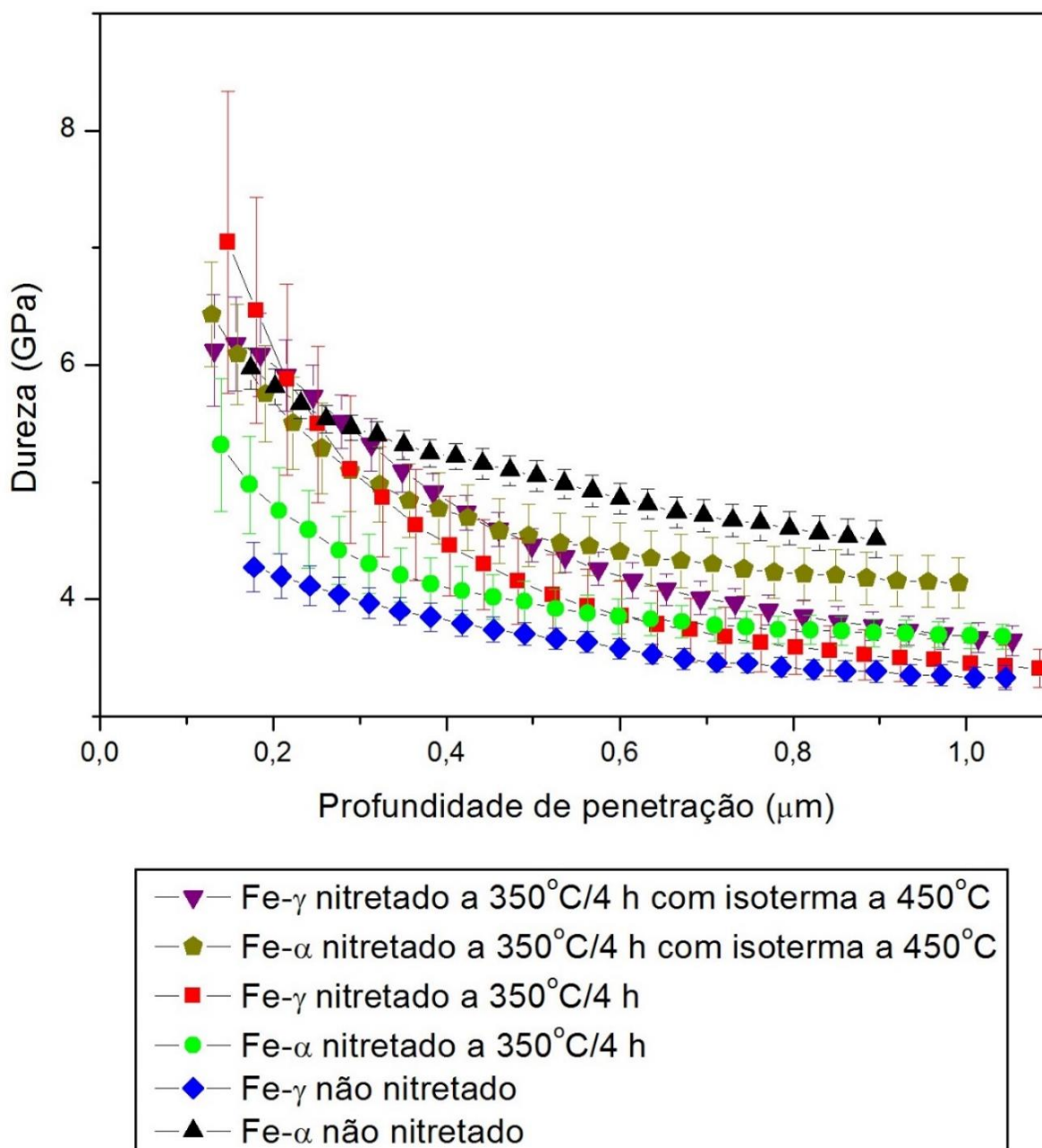
**Tabela 14 – Espessura da camada sobre as fases  $\text{Fe-}\gamma$  e  $\text{Fe-}\alpha$  nas amostras nitretadas com  $350^\circ\text{C}/4$  h com 30 W de potência de plasma, antes e após aquecimento no LNLS. Medidas em nm.**

	Sem aquecimento	Aquecida a $450^\circ\text{C}$	Aquecida a $470^\circ\text{C}$	Aquecida a $550^\circ\text{C}$
$\text{Fe-}\gamma$	$650 \pm 30$	$1061 \pm 20$	$1058 \pm 50$	$2096 \pm 220$
$\text{Fe-}\alpha$	$455 \pm 100$	$754 \pm 70$	$766 \pm 70$	$1387 \pm 20$

Fonte: Autoria própria.



**Figura 54 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 350°C por 4 h com e sem aquecimento posterior a 450°C e sem tratamento.**

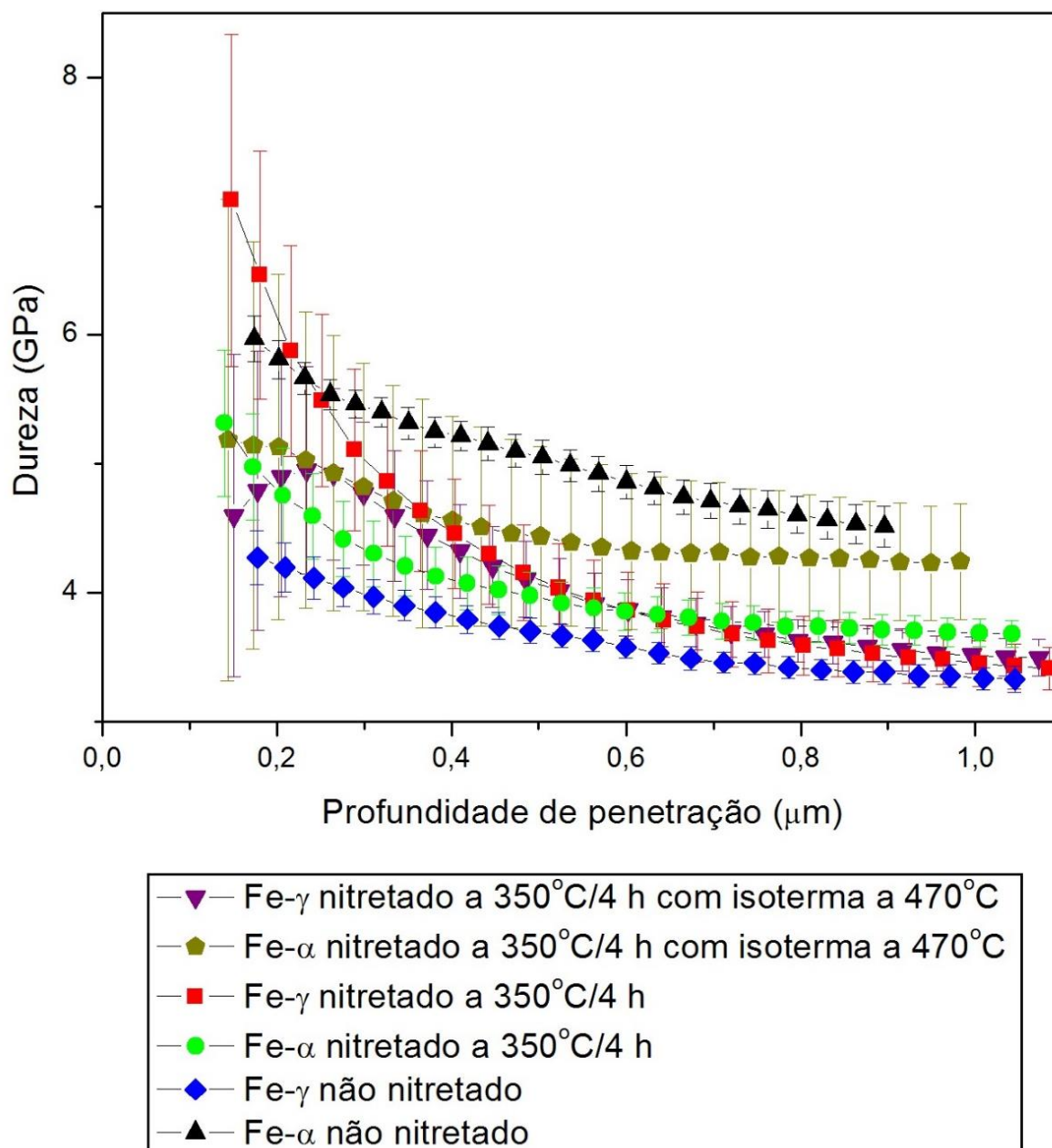


**Fonte: Autoria própria.**

Além disso, observa-se que a dureza da austenita e da ferrita nitretadas sem aquecimento posterior (curva vermelha e verde, respectivamente) tendem, para maiores profundidades, à dureza da austenita não nitretada. O mesmo efeito foi visualizado para as amostras nitretadas a 15 W de potência, conforme já apresentado

na Seção 4.1.3, além de no trabalho de De Oliveira *et al.* [35], como também relatado na mesma seção.

**Figura 55 – Curvas de dureza *versus* profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 350°C por 4 h com e sem aquecimento posterior a 470°C e sem tratamento.**

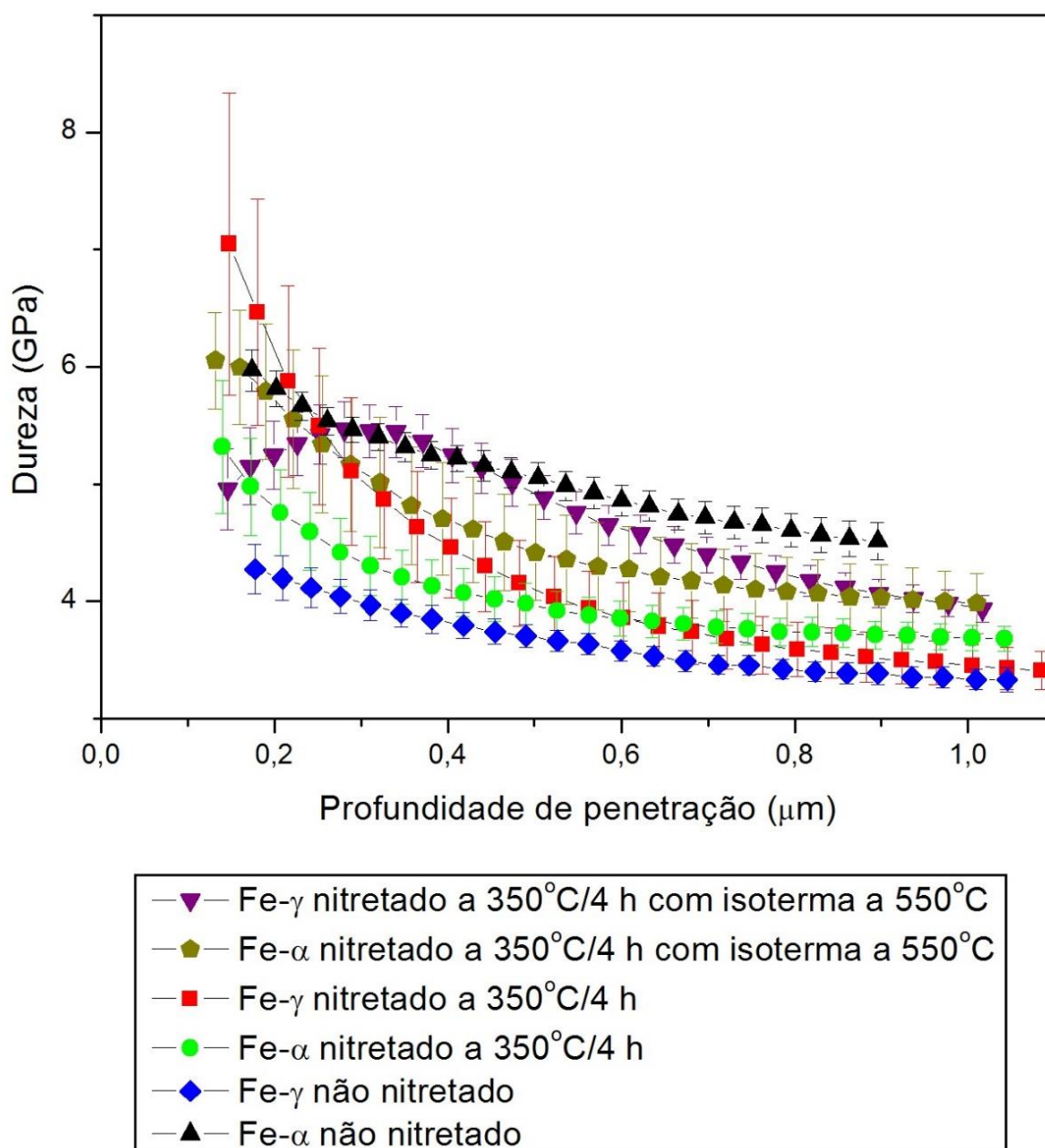


**Fonte: Autoria própria.**

A partir da Figura 54, constata-se que a dureza da fase  $\gamma$  da amostra nitretada e posteriormente aquecida a 450°C (curva em roxo) é menor que a da fase  $\gamma$  apenas nitretada (curva em vermelho). Esta queda no valor é muito menor que a queda sofrida

pelas amostras aquecidas a maiores temperaturas (470 e 500°C), afinal, a camada avançou menos em profundidade, devido à menor temperatura de difusão.

**Figura 56 – Curvas de dureza versus profundidade de penetração para a amostra de aço UNS S32750 nitretada a 350°C por 4 h com e sem aquecimento posterior a 550°C e sem tratamento.**



**Fonte: Autoria própria.**

Além disso, observa-se também desta figura que, para profundidades maiores do que aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$ , a dureza da austenita nitretada e aquecida a 450°C é levemente maior do que a da austenita somente nitretada, efeito justificado pela

difusão de nitrogênio para o interior da amostra. Efeito semelhante pode-se visualizar para a ferrita nitretada e aquecida (curva em amarelo escuro) e a ferrita somente nitretada (curva em verde), com a diferença de que esta fase não apresenta perda de dureza nas proximidades da superfície. Dessa forma, a curva de dureza da ferrita aquecida posteriormente é, praticamente, a reprodução da curva apenas nitretada, com um deslocamento para valores maiores.

Quanto ao aquecimento realizado a 470°C, embora a temperatura seja pouco maior do que a anterior (no caso, 450°C), a camada de óxidos foi maior (já permitindo a visualização de um pico de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no espectro vermelho da Figura 49), o que resultou na redução da dureza mais próxima à superfície (até aproximadamente 0,3  $\mu\text{m}$ ) da austenita com aquecimento posterior (curva em roxo), conforme exposto na Figura 55. Para profundidades de penetração maiores de 0,3  $\mu\text{m}$ , a dureza se iguala à da austenita nitretada (curva em vermelho), aproximadamente a mesma da austenita não nitretada (curva em azul). O efeito do aquecimento na dureza da ferrita é mais pronunciado, fazendo com que a dureza permaneça maior para qualquer profundidade de penetração (comparação entre as curvas em amarelo escuro e verde) – efeito decorrente da difusão de nitrogênio para o interior do material.

Sobre o aquecimento a 550°C, pode-se observar, da Figura 56, que além de menos endurecida na superfície (devido aos óxidos e à difusão, como já exposto), a austenita nitretada e aquecida posteriormente (curva em roxo) apresenta uma dureza maior que a da austenita. O mesmo efeito é visualizado para a ferrita nitretada e posteriormente aquecida (curva em amarelo escuro), e, para profundidades de penetração maiores de 0,8  $\mu\text{m}$ , as duas curvas praticamente se sobrepõem (indicando valores iguais de dureza para as duas fases, na faixa de 4 GPa a 1  $\mu\text{m}$ ).

Depreende-se disso que durante a nitretação ocorreu transformação das fases da superfície em austenita expandida, tanto da ferrita como a austenita – conforme sustentado por diversos autores, como Blawert *et al.* [16] e Alphonso *et al.* [25]. Entretanto, como a camada é muito pequena, é por demais difícil perceber a influência da transformação nas propriedades mecânicas das amostras. Após o aquecimento, como ocorre difusão e aumento da camada (praticamente duplicado a espessura, conforme exposto na Tabela 14) a transformação das fases em austenita expandida é mais perceptível.

## 5. CONCLUSÕES

Apoiado nos resultados obtidos neste trabalho sobre a nitretação do aço inoxidável duplex UNS S32750, algumas conclusões podem ser atingidas:

1. A nitretação por plasma a baixas temperaturas foi efetiva em promover modificações microestruturais na superfície das amostras, transformando tanto a fase austenítica quanto a fase ferrítica em austenita expandida pelo nitrogênio. Ressalta-se que não foi observado, para nenhuma das condições de nitretação, surgimento de ferrita expandida, sensitização (formação de nitretos de cromo) ou presença de nitretos aciculares do tipo  $Fe_{16}N_2$  entre a camada e os grãos de ferrita.
2. O tempo de nitretação é um parâmetro de grande influência nas características da camada obtida. Foi possível observar, para a nitretação com 15 W de potência e 350°C de temperatura, teores de nitrogênio de 8,62% no Fe- $\gamma$  e 3,61% no Fe- $\alpha$  da amostra nitretada a 2 h, enquanto para a amostra nitretada a 8 h os teores foram de 14,72% no Fe- $\gamma$  e 15,53% no Fe- $\alpha$  (teores em massa).
3. De maneira semelhante, a temperatura também é um parâmetro de grande influência nas características da camada obtida. Para a nitretação com 15 W de potência de plasma e tempo de 4 h, para uma temperatura de 300°C obteve-se 12,84% de nitrogênio no Fe- $\gamma$  e 6,34% no Fe- $\alpha$ , enquanto para temperatura de 400°C os teores foram de 13,65% no Fe- $\gamma$  e 7,93% no Fe- $\alpha$  (teores em massa).
4. O processo de ativação da superfície, com o objetivo de remover os óxidos de cromo por pulverização, é necessário para o bom funcionamento do processo de nitretação.
5. As superfícies nitretadas apresentaram maior dureza do que as superfícies não nitretadas, para ambas as fases, com os grãos austeníticos se manifestando mais duros do que os ferríticos nas camadas mais superficiais – já que apresentam maior teor de nitrogênio. Tomando a amostra nitretada a 400°C por 4 h, com 15 W de potência de plasma, a austenita nitretada apresentou dureza na superfície de 12 GPa, enquanto a ferrita nitretada, 10,5 GPa. Para maiores profundidades de penetração, a dureza das fases nitretadas tende para o valor

de dureza da austenita não tratada, 4 GPa, enquanto a ferrita não tratada apresenta dureza de aproximadamente 5 GPa.

6. O aquecimento posterior à nitretação é responsável por aumentar a espessura da camada nitretada, por difusão de nitrogênio.
7. O aquecimento das amostras com menor teor de nitrogênio na camada formada não acarretou sensitização da superfície, de modo que somente as amostras nitretadas a 350°C/8 h e 400°C/4 h, com 15 W de potência de plasma, apresentaram formação de nitretos de cromo.
8. A dureza da superfície das amostras reduz com o aquecimento posterior, tanto por empobrecimento desta região por migração do nitrogênio para o núcleo do material quanto por formação de óxidos na superfície (preferencialmente sobre a austenita), enquanto a subsuperfície tem a tendência em ficar mais endurecida.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar estudos da influência da potência do plasma na formação da camada nitretada no aço UNS S32750, utilizando a técnica de nitretação a plasma com aquecimento resistivo.
2. Efetuar ensaios de corrosão nas amostras de aço superduplex nitretadas, a fim de visualizar o efeito do tratamento na resistência à corrosão das superfícies.
3. Executar ensaios de desgaste e tribocorrosão nas amostras nitretadas, com o objetivo de visualizar a influência do tratamento na resistência ao desgaste das amostras produzidas.
4. Aplicar técnicas de caracterização não utilizadas nesse trabalho, como MET e espectroscopia Mössbauer, com o objetivo de confirmar características da camada salientadas no trabalho; e aplicar técnicas experimentais, como EBSD, a fim de atestar a influência da orientação cristalográfica dos grãos austeníticos/ferríticos na espessura da camada e teor de nitrogênio.
5. Aplicar técnicas de caracterização não utilizadas neste trabalho para comprovar ou descartar a hipótese de transformação da austenita expandida em ferrita e nitretos, após aquecimento.

## REFERÊNCIAS

- [1] ASM International. **ASM Handbook. Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. ASM International, 1990.
- [2] Gunn, R.N. **Duplex Stainless Steel**. Gunn, R. N. Abington: Abington Publishing, 1997.
- [3] Alvarez-armas, I. **Duplex Stainless Steels : Brief History and Some Recent Alloys**. *Recent Patents on Mechanical Engineering*, v. 1,n. 1, p. 51–57, 2008. DOI: 10.2174/2212797610801010051
- [4] Menthe, E. *et al.* **Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel**. *Surface and Coatings Technology*, v. 74–75,n. 24, p. 412–416, 1995. DOI: 10.1016/0257-8972(95)08246-8
- [5] Cardoso, R.P., Mafra, M. e Brunatto, S.F. **Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction**. In: *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*. InTech, 2016. DOI: 10.5772/61989
- [6] Zhang, Z.L. e Bell, T. **Structure and Corrosion Resistance of Plasma Nitrided Stainless Steel**. *Surface Engineering*, v. 1,n. 2, p. 131–136, 1985. DOI: 10.1179/sur.1985.1.2.131
- [7] Fewell, M.. *et al.* **The nature of expanded austenite**. *Surface and Coatings Technology*, v. 131,n. 1–3, p. 300–306, 2000. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00804-5
- [8] Blawert, C. *et al.* **Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3**. *Surface and Coatings Technology*, v. 136,n. 1–3, p. 181–187, 2001. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)01050-1
- [9] Christiansen, T. e Somers, M.A.J. **On the crystallographic structure of S-phase**. v. 50,n. August 2003, p. 35–37, 2004. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.09.042
- [10] Borgioli, F. *et al.* **Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment temperature**. *Surface and Coatings Technology*,



- v. 200,n. 7, p. 2474–2480, 2005. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.110
- [11] Bielawski, J., Baranowska, J. e Szczecinski, K. **Microstructure and properties of layers on chromium steel**. Surface and Coatings Technology, v. 200,n. 22-23 SPEC. ISS., p. 6572–6577, 2006. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.037
- [12] Fernandes, F.A.P. *et al.* **Decomposition of expanded austenite in AISI 316L stainless steel nitrated at 723K**. n. November 2014, 2012. DOI: 10.1179/1749514812Z.00000000025
- [13] Larisch, B., Brusky, U. e Spies, H.J. **Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures**. Surface and Coatings Technology, v. 116–119, p. 205–211, 1999. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00084-5
- [14] Bobadilla, M. e Tschiptschin, A. **On the Nitrogen Diffusion in a Duplex Stainless Steel**. Materials Research, v. 18,n. 2, p. 390–394, 2015. DOI: 10.1590/1516-1439.337714
- [15] Pinedo, C.E., Varela, L.B. e Tschiptschin, A.P. **Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 232, p. 839–843, 2013. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.06.109
- [16] Blawert, C. *et al.* **Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 85,n. 1, p. 15–27, 1996. DOI: 10.1016/0257-8972(96)02880-0
- [17] Kliauga, A.M. e Pohl, M. **Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 98,n. 1–3, p. 1205–1210, 1998. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00240-5
- [18] Tschiptschin, A.P. *et al.* **Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 327,n. January, p. 83–92, 2017. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.018
- [19] Steels, A. **Atlas Steel Technical Handbook of Stainless Steel., Stainless Steel Grade Datasheets**. Newcastle: Atlas Steels Technical Department, 2013.

- [20] Honggang, Z. *et al.* **Effect of cooling rate on solidification structure and linear contraction of a duplex stainless steel.** n. August, p. 239–243, 2012.
- [21] Llewellyn, D.T. e Hudd, R.C. **Steels : Metallurgy and Applications, 3° ed.** Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
- [22] Guiraldenq, P. e Hardouin Duparc, O. **The genesis of the Schaeffler diagram in the history of stainless steel.** Metallurgical Research & Technology, v. 114,n. 6, p. 613, 2017. DOI: 10.1051/metal/2017059
- [23] Damin, K.V.S., Generoso, D.J. e Neto, F.C. **Aços inoxidáveis duplex : uma breve visão.** Revista Liberato, v. 18,n. 29, p. 1–132, 2017. Disponível em: [http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista\\_SIER/v.18%2Cn.29%282017%29/08-Art-08-Acolnox-13-jun.pdf](http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.18%2Cn.29%282017%29/08-Art-08-Acolnox-13-jun.pdf)
- [24] Kotecki, D.J. e Siewert, T.A. **WRC-1992 constitution diagram for stainless steel weld metals : A modification of the WRC-1988 diagram.** Welding Reserch Supplement, p. 171–178, 1992. DOI: 10.1007/978-1-61779-582-4
- [25] Alphonsa, J., Mukherjee, S. e Raja, V.S. **Study of plasma nitriding and nitrocarburising of AISI 430F stainless steel for high hardness and corrosion resistance.** Corrosion Engineering Science and Technology, v. 53, p. 51–58, 2015. DOI: 10.1080/1478422X.2017.1396648
- [26] Randall, N.X. *et al.* **Novel nanoindentation method for characterising multiphase materials.** Thin Solid Films, v. 308–309,n. 1–4, p. 297–303, 1997. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00558-0
- [27] Charles, J. **Past, Present and Future of the Duplex Stainless Steels.** In: *9th Duplex Conference.* World Stainless, 2007, p. 1–10,. Disponível em: <http://worldstainless.org/NR/rdonlyres/850A3BA9-9175-43B4-B729-12245A164C3A/3330/Pastpresentandfutureoftheduplexstainlesssteels.pdf>
- [28] Silva, A.L.C. e Mei, P.R. **Aços e Ligas Especiais, 3° ed.** p. 646, 2014.
- [29] Chater, J. **What 's In a Name?: Categories and grades of stainless steel and corrosion-resistant alloys.** 2015.
- [30] Cui, Z. *et al.* **Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated**

- desulfurized flue gas condensates**. Evaluation and Program Planning, v. 118, p. 31–48, 2017. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.01.016
- [31] Reis, R.F., Maliska, A.M. e Borges, P.C. **Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1**. Journal of Materials Science, v. 46,n. 3, p. 846–854, 2011. DOI: 10.1007/s10853-010-4827-3
- [32] Blawert, C. *et al.* **Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253**. Surface and Coatings Technology, v. 116–119, p. 189–198, 1999. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00086-9
- [33] Nagatsuka, K., Nishimoto, A. e Akamatsu, K. **Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding**. Surface and Coatings Technology, v. 205,n. SUPPL. 1, p. S295–S299, 2010. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.012
- [34] Asgari, M., Johnsen, R. e Barnoush, A. **Nanomechanical characterization of the hydrogen effect on pulsed plasma nitrided super duplex stainless steel**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38,n. 35, p. 15520–15531, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.08.137
- [35] de Oliveira, W.R. *et al.* **On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel**. Applied Surface Science, v. 434, p. 1161–1174, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.021
- [36] Lima, J.F.V. **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 (UNS S32750) NITRETADO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA**. 2019, p. 124. Dissertação - UFPR, Curitiba, 2019.
- [37] Chapman, B. **Glow Discharge Processes: sputtering and plasma etching**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [38] Wu, D. *et al.* **Orientation dependence of nitrogen supersaturation in austenitic stainless steel during low-temperature gas-phase nitriding**. Acta Materialia, v. 79, p. 339–350, 2014. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.07.007
- [39] Reis, R.F. dos e Neidert, R. **Influência da limpeza prévia por sputtering na**

- nitretação por plasma de aços inoxidáveis.** *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 16,n. 2, p. 683–689, 2011. DOI: 10.1590/S1517-70762011000200004
- [40] Cullity, B.D. e Stock, S.R. **Elements Of X-Ray Diffraction, 3rd Editio.** Addison-Wesley Publishing Company, 2001.
- [41] Goldstein, J. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.** 2003. DOI: 10.1007/978-1-4615-0215-9
- [42] Durand, L.T., Durante, G.C. e Silverio, F.G. **Método para quantificação do teor carbono em aços por meio da técnica de WDS.** 2016, p. 74. TCC - UTFPR, Curitiba, 2016.
- [43] INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 16592: Microbeam analysis – Electron probe microanalysis – Guidelines for determining the carbon content of steels using a calibration curve method.** p. 12, 2012.
- [44] Lyman, C.E. *et al.* **Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy, 1º ed.** New York: Springer US, 1990. DOI: 10.1007/978-1-4613-0635-1
- [45] LNLS. **Linhas de luz aceleradores cronograma status.** [sem data]. Disponível em: <https://www.lnls.cnpem.br/uvx/> [Acessado 31 outubro 2018]
- [46] LNLS. **UVX | XRD2.** [sem data]. Disponível em: <https://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xrd2/overview/> [Acessado 31 outubro 2018]
- [47] Argandoña, G. *et al.* **Effect of the temperature in the mechanical properties of austenite, ferrite and sigma phases of duplex stainless steels using hardness, microhardness and nanoindentation techniques.** *Metals*, v. 7,n. 6, 2017. DOI: 10.3390/met7060219
- [48] Tschiptschin, A.P. *et al.* **Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel.** *Thin Solid Films*, v. 644,n. May, p. 156–165, 2017. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.06.065
- [49] Silva, M.M. da. **Modificação de Propriedades Superficiais da Liga Ti-6Al-4V por processos assistidos a plasma em baixas temperaturas.** 2007, p. 231. ITA, São José dos Campos, 2007.

## APÊNDICE A

**Tabela 15 – Classes duplex forjadas listadas no UNS do Sistema de Numeração Unificado da *ASTM Internacional*.**

UNS	Elemento, em peso (%)										
	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	W	N
<b>Baixa liga</b>											
S31500 (3RE60)	0,030 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	1,40-2,00	1,20-2,00	4,25-5,25	18,0-19,0	2,50-3,00	-	-	-
S32304 (2304)	0,030 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	2,50 <sub>máx</sub>	3,00-5,50	21,5-24,5	-	0,05-0,60	-	0,05-0,20
S32404 (Uranus 50)	0,040 <sub>máx</sub>	0,010 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	2,00 <sub>máx</sub>	5,50-8,50	20,5-22,5	2,00-3,00	1,00-2,00	-	0,20 <sub>máx</sub>
<b>22% Cr padrão</b>											
S31803 (2205)	0,030 <sub>máx</sub>	0,020 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	2,00 <sub>máx</sub>	4,50-6,50	21,0-23,0	2,50-3,50	-	-	0,08-0,20
S32205	0,030 <sub>máx</sub>	0,020 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	2,00 <sub>máx</sub>	4,50-6,50	22,0-23,0	3,00-3,50	-	-	0,14-0,20
<b>Alta liga</b>											
S31200 (44LN)	0,030 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,045 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	2,00 <sub>máx</sub>	5,50-6,50	24,0-26,0	1,20-2,00	-	-	0,14-0,20
S31260 (DP3)	0,030 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,75 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	5,50-7,50	24,0-26,0	2,50-3,50	0,20-0,80	0,10-0,50	0,10-0,30
S32550 (Ferralium)	0,040 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	1,50 <sub>máx</sub>	4,50-6,50	24,0-27,0	2,90-3,90	1,50-2,50	-	0,10-0,25
S32900 (329)	0,080 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	0,75 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	2,50-5,00	23,0-28,0	1,00-2,00	-	-	

**Fonte: Adaptado de Gunn [2].**

**Tabela 15 – Classes duplex forjadas listadas no UNS do Sistema de Numeração Unificado da ASTM Internacional (continuação).**

S32950 (7-Mo Plus)	0,030 <sub>máx</sub>	0,010 <sub>máx</sub>	0,035 <sub>máx</sub>	0,60 <sub>máx</sub>	2,00 <sub>máx</sub>	3,50-5,20	26,0-29,0	1,00-2,50	-	-	0,15-0,35
<b>Superduplex</b>											
S32520 (Uranus52N+)	0,030 <sub>máx</sub>	0,020 <sub>máx</sub>	0,035 <sub>máx</sub>	0,80 <sub>máx</sub>	1,50 <sub>máx</sub>	5,50-8,00	24,0-26,0	3,00-5,00	0,50-3,00	-	0,20-0,35
S32750 (2507)	0,030 <sub>máx</sub>	0,020 <sub>máx</sub>	0,035 <sub>máx</sub>	0,80 <sub>máx</sub>	1,20 <sub>máx</sub>	6,00-8,00	24,0-26,0	3,00-5,00	0,50 <sub>máx</sub>	-	0,24-0,32
S32760 (Zeron 100)	0,030 <sub>máx</sub>	0,010 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	6,00-8,00	24,0-26,0	3,00-4,00	0,50-1,00	0,50-1,00	0,20-0,30
S39226	0,030 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,75 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	5,50-7,50	24,0-26,0	2,50-3,50	0,20-0,80	0,10-0,50	0,10-0,30
S39274 (DP3W)	0,030 <sub>máx</sub>	0,020 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,80 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	6,00-8,00	24,0-26,0	2,50-3,50	0,20-0,80	1,50-2,50	0,24-0,32
S39277 (AF918)	0,025 <sub>máx</sub>	0,002 <sub>máx</sub>	0,025 <sub>máx</sub>	0,80 <sub>máx</sub>	-	6,50-8,00	24,0-26,0	3,00-4,00	1,20-2,00	0,80-1,20	0,23-0,33

Fonte: Adaptado de Gunn [2].

**Tabela 16 – Classes duplex fundidas listadas no UNS do Sistema de Numeração Unificado da ASTM Internacional.**

UNS	Elemento, em peso (%)										
	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Outros
<b>22% Cr padrão</b>											
J92205 (2205)	0,030 <sub>máx</sub>	0,020 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	1,50 <sub>máx</sub>	4,50-6,50	21,0-23,5	2,50-3,50	1,00 <sub>máx</sub>	0,10-0,30	-
193183 (KCR-D183)	0,030 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	2,00 <sub>máx</sub>	2,00 <sub>máx</sub>	4,00-6,00	20,0-23,0	2,00-4,00	1,00 <sub>máx</sub>	0,08-0,25	0,50-1,50 Co

Fonte: Adaptado de Gunn [2].

Tabela 11 – Classes duplex fundidas listadas no UNS do Sistema de Numeração Unificado da ASTM Internacional (continuação).

<b>Alta Liga</b>											
J93345 (Escoloy)	0,080 <sub>máx</sub>	0,025 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	-	1,00 <sub>máx</sub>	8,00-11,0	20,0-27,0	3,00-4,50	-	0,10-0,30	-
J93370 (JCD-4MCu)	0,040 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	4,75-6,00	24,5-26,5	1,75-2,25	2,75-3,25	-	-
J93371 (3A)	0,060 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	4,00-6,00	24,0-27,0	1,75-2,50	2,75-3,25	0,15-0,25	-
193372 (CD-4MCuN)	0,040 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	4,70-6,00	24,5-26,5	1,70-2,30	2,70-3,30	0,10-0,25	-
J93550 (KCR-D283)	0,030 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	2,00 <sub>máx</sub>	2,00 <sub>máx</sub>	-	23,0-26,0	5,00-8,00	1,00 <sub>máx</sub>	0,08-0,25	0,50-1,50 Co
<b>Superduplex</b>											
93380 (Zeron 100)	0,030 <sub>máx</sub>	0,025 <sub>máx</sub>	0,030 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	6,50-8,50	24,0-26,0	3,00-4,00	0,50-1,00	0,20-0,30	0,50-1,00 W
J93404 (Alloy 958)	0,030 <sub>máx</sub>	-	-	1,00 <sub>máx</sub>	1,50 <sub>máx</sub>	6,00-8,00	24,0-26,0	4,00-5,00	-	0,10-0,30	-

Fonte: Adaptado de Gunn [2].