MARGARITA ROSA BOBADILLA ZIMMERMANN

NITRETAÇÃO A PLASMA DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX 2205

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências: programa de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

São Paulo

2014

MARGARITA ROSA BOBADILLA GAVIRIA

NITRETAÇÃO A PLASMA DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX 2205

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências: programa de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin

São Paulo

2014

exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de dezembro de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Zimmermann, Margarita Rosa Bobadilla

**Nitretação a plasma de um aço inoxidável duplex 2205 /
M.R.B. Zimmermann. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.
87 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.**

**1.Aço inoxidável 2.Nitretação a plasma I.Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúr-
gica e de Materiais II.t.**

A Girl, quem me deu asas para voar

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo cumprimento dos meus sonhos e pelo presente chamado Sofia, quem me dá forças para continuar lutando.

A minha mãe, Girlesa, e a minha irmã, Juliana, pelo seu apoio e a sua companhia desde a distância. A mainhã e a Ju pelo amor e cuidado. Para todas elas, minha eterna gratidão.

A Ângelo Zimmermann, meu esposo, amigo e confidente. Pelo amor, a paciência e acompanhamento durante este processo de mestrado. Por dar-me forças para continuar, Keep Pushing!!!

A família Zimmermann pela sua ajuda nos momentos difíceis

Ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin pela confiança e o apoio durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Eduardo Monlevade pelas discussões sobre ciências dos materiais.

Às minhas amigas Liliane Santos e Claudia Blanco, pela paciência, pela sua confiança no meu trabalho, pelo seu apoio. Por todas as noites batendo papo, pela sua companhia e pela sua valiosa amizade. A elas a minha admiração pelas suas lutas que inspiraram a continuar.

Aos meus companheiros de laboratório, em especial a Anderson, Mario e Arthur.

À Universidade de São Paulo e ao Programa em Engenharia Metalúrgica e de Materiais PMT-EP-USP, e ao CNPQ pela bolsa fornecida.

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex se caracterizam por terem boas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão, no entanto as suas propriedades de resistência ao desgaste são baixas. Para melhorar as propriedades superficiais desses materiais são utilizados tratamentos termoquímicos como a nitretação a plasma. Este tratamento é feito em temperaturas baixas para evitar a formação de nitretos de cromo, os quais quando são formados empobrecem o teor de cromo da matriz metálica, evitando que se forme a camada passiva, que confere resistência a corrosão a este tipo de material. Também, a nitretação a plasma permite que a dureza superficial atinja até dez vezes o valor da dureza inicial do material, o que melhora notavelmente as propriedades de resistência ao desgaste destes aços.

Este estudo tem por objetivo avaliar camadas nitretadas formadas por nitretação a plasma em um aço inoxidável duplex AISI 2205. Para isto foram feitas várias experiências onde se estudou o efeito das variáveis do processo na formação da camada nitretada. Foram feitos tratamentos na temperatura de 400°C sob pressões de 1,8 e 3,6 Torr por 720 min. Outra série de experimentos foi feita entre 350 e 500 ° por 240 min, para avaliar o efeito da temperatura nesse tratamento. Além disso, foi estudado o efeito de diferentes porcentagens de ferrita (40 e 64%) inicialmente presente na microestrutura do material. Para isto foi feito um tratamento térmico de solubilização com têmpera em água a partir de 1200°C por uma hora, no material como recebido. A caracterização das camadas formadas foi feita por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, difração de raios x com radiação Cu K α e difração de raios x de ângulo rasante a 5°. 7

Obtiveram-se camadas nitretadas com espessuras entre 3 μ m e 18 μ m. As espessuras das camadas sugerem que as variáveis: temperatura, tempo e pressão se relacionam com a espessura de forma direta, à medida que aumentam cada uma dessas variáveis, há um aumento da espessura da camada. As imagens obtidas por AFM sugerem que a nitretação a plasma induz mudanças na topografia da superfície, mudando com isto os valores de rugosidade. Também, foi observado que a espessura da camada nitretada é maior na amostra com menor porcentagem de ferrita (40%). Nos difratogramas foi possível identificar a formação de austenita expandida e nitretos de cromo CrN.

Palavras chave: Nitretação a plasma, aço inoxidável duplex, difusão de nitrogênio.

ABSTRACT

The duplex stainless steels are characterized by their good mechanical properties and corrosion resistance, but their wear resistance is low. To improve the surface properties of these materials plasma nitriding thermochemical treatments are used. This treatment is done at low temperatures to avoid chromium nitrides precipitation. CrN precipitation promotes the depletion of chromium of the metallic matrix preventing the formation of the chromium oxide layer that passivates these kind of materials. In addition, the plasma nitriding treatment allows reaching hardness values up to ten times greater the characteristic values of the untreated material, greatly improving the wear resistance of these steels.

The aim of this work is to study nitrided layers formed by plasma nitriding in an AISI 2205 duplex stainless steel. For this, there were made several experiments where it was studied the effect of process variables on the nitrided layer formation. Treatments were performed at temperature of 400 °C under 1.8 and 3.6 Torr pressures during 720 min. Another series of experiments was tested between 350 °C and 500 °C during 240 min, to study the temperature effect. In addition, the effect of different ferrite percentages (40 and 64%) in the microstructure was studied. The ferrite percentage variation was obtained by a heat treatment of quenching in water at 1200 °C for one hour in the material as received. Samples characterization was done by scanning electron microscopy, atomic force microscopy and x-ray diffraction Cu K α , glancing angle x-ray diffraction with an incident angle of 5°.

There were obtained nitrided layer with a thickness between 3 μ m and 18 μ m. Layer thicknesses suggest that the variables: temperature, pressure and time are related to the thickness directly. AFM images obtained suggest that the plasma nitriding induces changes in surface topography, changing the values of roughness of the surface. In addition, it was observed that the layer thickness is bigger in the sample with less ferrite percentage (40%). X-ray patterns show the presence of expanded austenite and CrN.

Key words: plasma nitriding, duplex stainless steel, nitrogen diffusion

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	12
2.1.1 Principais Elementos de Liga	13
2.1.2 Aplicações	14
2.2 NITRETAÇÃO	16
2.3 NITRETAÇÃO PLASMA	17
2.3.1 O estado de plasma	17
2.3.2 Descarga elétrica	18
2.3.3 Reações do plasma em meio nitretante	20
2.3.4 Interações do plasma com o cátodo.....	22
2.3.5 Processo de nitretação a plasma	23
2.3.5.1 Nitretação a plasma por tela ativa	25
2.4 DIFUSÃO	27
2.4.1 Difusão do nitrogênio em aços inoxidáveis	27
2.4.1.1 Perfil de penetração do Nitrogênio	27
2.4.1.2 Mecanismo de difusão em aço inoxidável austenítico.....	29
2.4.1.3 Modelos de difusão para nitrogênio.....	29
2.5 MICROESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA em baixa temperatura (AUSTENITA EXPANDIDA).....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 MATERIAIS	42
3.2 MÉTODOS	42
3.2.1 Tratamento térmico.....	42
3.2.2 Preparação das amostras a serem nitretadas	43
3.2.3 Tratamento de nitretação a plasma	43

3.2.4 Caracterização da camada obtida por nitretação a plasma.....	45
3.2.4.1 Microestrutura da camada nitretada	45
3.2.4.2 Superfície da camada nitretada.....	45
3.2.4.3 Identificação de fases.....	46
3.2.4.4 Microestrutura no estado como recebido	46
3.2.5 Dureza.....	46
 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	 48
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COMO RECEBIDO	48
4.1.1 Composição química	48
4.1.2 Microscopia ótica.....	48
4.1.3 Diagrama de fases	50
4.1.4 Difração de raios X.....	51
4.2 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRABALHO.....	51
4.2.1 Cálculo do coeficiente de difusão em função do tempo de tratamento	52
4.2.2 Cálculo das constantes Q e D ₀	57
4.3 VARIAÇÃO DA MICROESTRUTURA.....	60
4.3.1 Material após tratamento térmico	60
4.3.2 Material após ser nitretado	61
4.3.3 Espessura da camada nitretada	66
4.4 Camada formada por nitretação a plasma	68
4.4.1 Morfologia da camada nitretada	68
4.4.2 Topografia da camada nitretada	74
4.4.2.1 Região da borda.....	75
 5 CONCLUSÕES	 81
 6 TRABALHOS FUTUROS	 83
 7 REFERENCIAS.....	 84

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos e duplex possuem excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. Entretanto, possuem baixa resistência ao desgaste. Os tratamentos termoquímicos de nitretação a 520°C conhecidos por melhorar a dureza e resistência ao desgaste de aços ao carbono melhoram a dureza e a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis, porém com perda de resistência à corrosão. Quando o tratamento de nitretação é feito em baixa temperatura, a precipitação de nitretos de cromo fica inibida e o nitrogênio entra em solução sólida na austenita promovendo expansão do reticulado cristalino CFC, formando uma fase denominada austenita expandida ou fase-S.

No caso dos aços inoxidáveis duplex, a literatura é controversa com relação à possibilidade de formação de austenita expandida em cima de grãos iniciais de austenita e de ferrita da estrutura. Este trabalho possui, portanto, o objetivo de contribuir com o entendimento desta lacuna do conhecimento, estudando a camada obtida por nitretação a plasma, no aço inoxidável duplex AISI 2205. Como objetivos específicos, este trabalho visa obter camadas nitretadas no aço 2205 e caracterizar sua microestrutura antes e depois do tratamento de nitretação a plasma e estudar comparativamente os parâmetros de tratamento: concentração de nitrogênio, temperatura, pressão e tempo na obtenção da camada nitretada.

Este trabalho se divide em duas partes principais. A primeira delas discorre, de forma geral, sobre aços inoxidáveis duplex e sobre o tratamento termoquímico a plasma de nitretação. Em seguida discute-se a difusão do nitrogênio e os mecanismos envolvidos na difusão em aços inoxidáveis austeníticos. Também são descritas as características da camada nitretada a plasma em baixas temperaturas. A segunda parte apresenta os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho os resultados e a discussão desses resultados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços são ligas a base de ferro, tendo o carbono como principal elemento endurecedor. Os aços são chamados inoxidáveis quando têm como elemento de liga o cromo, em um teor mínimo de 10,5 %, o qual lhes permite formar um filme passivo na superfície e proteger a liga contra a corrosão pelo meio onde é usado o material [1].

Os aços inoxidáveis duplex têm como principais elementos de liga Fe, Cr e Ni. Uma liga duplex é definida como uma estrutura de duas fases que possui frações volumétricas de ambas as fases em quantidades significativas, na temperatura ambiente[2]. Neste tipo de aço as duas fases presentes na microestrutura são inoxidáveis, pois possuem pelo menos 10,5 %Cr, necessários para conseguir alta resistência à corrosão [3].

A primeira referência que se tem de estruturas ferrítico-austenítica foi feita por Bain e Griffith em 1927 [4] na revista Trans AIME. Depois, em 1929, a empresa Avesta Jernverk produziu o primeiro aço inoxidável duplex com uma composição de 25%Cr-5%Ni chamado 453E, posteriormente modificado com adições de cerca de 1%Mo e renomeado como 453S. Com a guerra de Coréia entre 1950 e 1951 houve escassez de níquel. Isto diminuiu o uso de aços inoxidáveis austeníticos pelo incremento no preço deste elemento de liga tornando-os mais caros. Consequentemente, houve um impulso para o uso de aços inoxidáveis duplex, pois estes conseguiam resistir melhor à corrosão sob tensão na presença de cloretos. Essa é uma das maiores vantagens destas ligas sobre as ligas austeníticas. Devido a suas melhores propriedades essas ligas foram então usadas para fabricar peças para as indústrias como refinarias de petróleo, processamento de alimentos, papel e farmacêuticos.

Este tipo de aço possui características vantajosas como: uma microestrutura dupla que inibe o crescimento de grão e garante um grão fino no material, a sua

resistência mecânica é cerca de duas vezes maior que a dos aços austeníticos, por ter menor teor de níquel são mais caros do que os aços austeníticos, este material tem maior resistência à corrosão por pite e à corrosão em frestas, bem como corrosão sob tensão em meio clorídrico por ter um teor alto de cromo. Além disso, a estrutura duplex reduz o risco de sensitização e corrosão intergranular.

2.1.1 Principais Elementos de Liga

A microestrutura dos aços inoxidáveis duplex pode ser definida pelo balanço químico entre os elementos de liga estabilizadores de ferrita e de austenita.

O cromo é usado para melhorar a resistência à corrosão, pois permite a formação de uma camada passiva de óxido de cromo [5] na superfície do material. Contudo, existe um limite na quantidade deste elemento. Quando sua fração mássica é muito alta, facilita o aparecimento de fases intermetálicas, como a fase sigma. A presença destas fases geralmente reduz as propriedades mecânicas da liga, como a ductilidade e a dureza, além de diminuir a resistência à corrosão do aço.

O cromo é um estabilizador da fase ferrítica. O molibdênio e o nióbio também são estabilizadores de ferrita. Equações têm sido desenvolvidas para avaliar o efeito dos elementos estabilizadores de ferrita, sendo a equação que melhor modela [6]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,7 \times Nb \quad \text{Eq. 1}$$

O Molibdênio tem efeito benéfico na resistência à corrosão por fresta e por pite em soluções clorídricas. Normalmente é adicionado nas ligas em torno de 3%, pois quantidades maiores a 4% geram fases intermetálicas na liga, em temperaturas de trabalho superiores a 1000°C [3], [5].

O Níquel é um dos principais estabilizadores de austenita. Os elementos C, N, Mn e Cu também são estabilizadores da fase austenítica. O níquel equivalente pode ser calculado pela fórmula:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \times \%C + 20 \times \%N + 0,25 \times Cu + \%Mn \quad \text{Eq. 2}$$

Para se obter uma relação austenita:ferrita próxima de 50% é preciso adicionar estabilizadores de austenita dados pela equação do Ni_{eq} ; por isto o nível de Ni adicionado dependerá da quantidade de cromo presente na liga. A adição deste elemento de liga retarda a formação de fases intermetálicas no material, além de controlar o balanço entre as fases e a partição dos elementos de liga [3].

O Nitrogênio tem os seguintes efeitos nos aços inoxidáveis: incremento na resistência à corrosão por pite, estabilização de austenita e aumento da resistência mecânica [6].

O nitrogênio tem uma alta solubilidade na fase austenítica do material [6] e fica concentrado na interface metal - camada passiva. Durante passivações prolongadas de aços inoxidáveis em soluções com pH ácido, têm sido encontradas superfícies ricas em nitrogênio. Isto explica como o nitrogênio pode influenciar a repassivação do material. Também é conhecido o efeito do nitrogênio na melhoria da resistência à corrosão em frestas. Este fenômeno ocorre porque este elemento induz mudanças na química da solução estagnada na fresta ou no interior do pite e por segregar para a superfície, explicando dessa forma o mecanismo de melhoria de resistência à corrosão por frestas e de maneira análoga a resistência à corrosão por pites [2], [7].

Outra característica importante do nitrogênio é a sua habilidade para estabilizar ligas duplex e retardar a precipitação de fases intermetálicas [3] como sigma ou chi, pela redução de partição de cromo.

2.1.2 Aplicações

Os aços inoxidáveis duplex têm sido usados em aplicações onde antes eram usados aços austeníticos, pois apresentam resistência à corrosão e resistência mecânica superiores às dos aços austeníticos. Isto devido ao seu alto teor de cromo, que é benéfico para trabalho em ambientes com presença de ácidos oxidantes; e aos teores relativamente altos de molibdênio e níquel para resistir à corrosão em ambientes de ácidos redutores. O conteúdo relativamente alto de cromo, mais o

molibdênio e o nitrogênio conferem a estes aços uma boa resistência a corrosão por fresta e por pite em meios clorídricos. A presença da fase ferrítica no material permite aos aços duplex ter uma resistência a corrosão por cloretos maior do que os aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 304 ou 316. Mas, a ferrita é susceptível à fragilização por hidrogênio, pelo qual estes aços não têm boas propriedades de corrosão em ambientes e aplicações onde o hidrogênio possa entrar no material e causar a sua fragilização [8].

Os principais setores onde estes aços são aplicados são: na indústria química, petroquímica, papel, geração de energia, petróleo e gás natural.

Na indústria química e petroquímica estas ligas têm sido usadas em tubulações de limpeza que transportam resíduos altamente corrosivos. Também é utilizada em trocadores de calor e em tanques de armazenamento na produção de detergentes, polipropileno, esterilização de bioprodutos e reagentes químicos.

Os aços inoxidáveis duplex têm sido usados na fabricação de oleodutos, componentes de navios, partes mecânicas como peças para bombas, compressores e válvulas [8], [9] e na indústria de petróleo e gás natural, em geral.

Em algumas aplicações necessita-se, também, de boas propriedades tribológicas. Estas propriedades estão normalmente associadas a valores de dureza elevados. A dureza dos aços inoxidáveis duplex comerciais pode variar entre 283 HV e 318 HV [3], valores esses, ainda muito baixos para um bom desempenho em aplicações para trabalho em meios lamacentos¹, como as encontradas na extração de petróleo em plataformas marítimas e mais recentemente no pré-sal. O petróleo, quando extraído do fundo do mar vem no meio de uma lama contendo partículas de sílica com dureza ~1400 HV. O escoamento do fluido lamacento durante extração do petróleo, promove riscamento das paredes das tubulações, (pela grande diferença de durezas do abrasivo – sílica e da tubulação de aço inoxidável), danificando a camada passiva do material e permitindo que os átomos de cloro presentes no fluido entrem em contato com a superfície do aço, corroendo o material, fazendo que a tubulação precise ser trocada.

¹ Um exemplo de meio lamacento são as misturas de areia, água do mar e petróleo.

Por esta razão têm sido estudados os tratamentos de nitretação a plasma visando a formação de uma camada endurecida na superfície dos aços inoxidáveis para melhorar o desempenho tribológico das peças feitas com este tipo de material.

2.2 NITRETAÇÃO

O processo de nitretação pode ser classificado em três tipos, dependendo do meio usado para o tratamento. Os tipos são: nitretação gasosa, nitretação líquida e nitretação a plasma. Na nitretação gasosa, uma atmosfera de amônia é dissociada liberando nitrogênio para difundir na peça a ser nitretada. O processo em meio líquido consiste em colocar a peça a ser nitretada em um banho de sais do tipo cianetos, que vão liberar nitrogênio. A peça é então tirada e lavada com água para remover o excesso de sais e esfriada [10].

A nitretação a plasma consiste em ter uma peça exposta a um plasma de nitrogênio. O plasma é formado quando um gás é aquecido em temperaturas suficientemente altas para quebrar as ligações moleculares dos átomos e permitir que estes ganhem ou percam elétrons, fiquem ionizados, dando como resultado uma mistura de partículas carregadas (cargas positivas – cátions e negativas - elétrons). Os gases utilizados em atmosferas para nitretação a plasma são formados por uma mistura de nitrogênio e hidrogênio. Os átomos de nitrogênio presentes na atmosfera nitretante atingem a peça, e difundem dentro dela.

Este processo possui vantagens, sobre os outros processos de nitretação, como listado [10]:

- Baixa temperatura de tratamento: os materiais podem ser tratados em uma faixa de temperatura entre 320°C e 550°.
- Controle da camada: tanto a espessura como a estrutura da camada nitretada podem ser controladas através das variáveis do processo.
- Tempo de tratamento menor: o tempo efetivo de tratamento é menor comparado com os tratamentos de nitretação convencionais, pois existe uma

transferência mais efetiva de nitrogênio do plasma para a superfície do material.

- Uniformidade na espessura da camada: a espessura da camada nitretada é uniforme e acompanha a geometria da peça que está sendo tratada.
- Nitretação de partes da peça: partes da peça que não se pretende nitretar podem ser protegidas com materiais isolantes.
- Maior economia: os consumos de gás e de energia são menores quando comparados com os outros processos convencionais.
- Maior controle dos parâmetros de nitretação, levando à maior reprodutibilidade dos resultados, entre várias outras vantagens.

2.3 NITRETAÇÃO A PLASMA

2.3.1 O estado de plasma

O plasma é o quarto estado da matéria e contém tanto espécies neutras - átomos e moléculas - como carregadas - elétrons, cátions e ânions. Na média o plasma é eletricamente neutro, pois qualquer desequilíbrio na carga pode resultar em campos elétricos que tenderão a movimentar as cargas de tal forma que seja eliminado o desequilíbrio nas cargas. Como resultado, a somatória das densidades de elétrons e de íons negativos é igual à densidade de cargas positivas [11].

Um dos parâmetros importantes para caracterizar um plasma é o conceito de grau de ionização, o qual é a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. O valor desta característica varia entre 0 e 1. Quando o valor é muito menor do que a unidade, se diz que o plasma é fracamente ionizado ou é um plasma frio. Este tipo de plasma é aquele que é usado para fazer nitretação a plasma [10].

2.3.2 Descarga elétrica

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos, tanto os elétrons como os íons são acelerados pelo campo elétrico produzido fazendo que estes choquem com outras espécies produzindo mais íons e elétrons, como se mostra na Eq. 3. No caso do processo de nitretação a plasma, dentro do reator o cátodo corresponde à amostra a ser nitretada e o ânodo às paredes do reator.

Onde G^0 corresponde a uma espécie do gás no estado fundamental e G^{+} representa um íon do gás.

A descarga elétrica produz uma corrente que dependerá da voltagem aplicada entre os eletrodos, como mostra a curva na Figura 1. Nesta figura pode-se verificar que existem regiões de descarga elétrica bem definidas [11]. Destas regiões, só aquelas de descarga anômala e de arco são de interesse para modificação de superfícies. As restantes são usadas para estudar o estado fundamental do plasma [12]. Na Figura 1, entre os pontos A e B, a corrente é muito baixa. Isto ocorre porque ela é proporcional à velocidade com a qual os íons e elétrons podem se mover para os eletrodos. Neste caso, o gás se comporta como um condutor ôhmico, tendo uma condutividade que depende da velocidade de produção de íons e elétrons, do coeficiente de recombinação e da mobilidade das cargas. À medida que aumenta a voltagem, a produção de espécies carregadas eletricamente também aumenta, as quais serão aceleradas em direção aos eletrodos e neutralizadas. Entre os pontos B e C, a corrente elétrica aumenta com a voltagem até atingir um valor limite, no qual todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos, e se gera uma corrente de saturação. Uma vez alcançada a corrente de saturação continua-se aumentando a voltagem entre os eletrodos. A corrente aumentará, pois a energia dos elétrons e íons aumenta, produzindo mais espécies carregadas eletricamente. Esta região é chamada de descarga Townsend e, nesta condição, todas as partículas presentes no gás começam o bombardeio do cátodo liberando elétrons secundários e produzindo uma cascata de elétrons, responsável pela descarga autossustentada.

Figura 1: Curva característica da dependência entre densidade de corrente- tensão aplicada entre dois eletrodos, para produzir íons [12].

O efeito de luminescência subnormal, que aparece a partir do ponto D, é a queda de tensão, que ocorre mesmo com o aumento da corrente. Aqui os elétrons secundários são acelerados do cátodo para as espécies que estão no gás. Entre os pontos E e F está a descarga normal, nesta região o gás se torna brilhante. Depois de formada a luminescência, um incremento na tensão é acompanhado por um aumento na corrente, para uma pressão constante. Esta região é chamada de luminescência anômala e é usada na maioria dos processos termoquímicos para modificar superfícies. Esta região apresenta uma alta densidade de corrente além de promover o recobrimento completo e uniforme da superfície tratada [12].

Na descarga luminescente anômala existe uma série de espaços escuros e luminosos que podem ser distinguidos pela distribuição de potencial, densidade de cargas e corrente elétrica, conforme Figura 2.

Figura 2: Aspecto visual do plasma durante a descarga luminescente anômala, apresentado as regiões escuras e luminosas [13].

Na Figura 2, no primeiro espaço escuro ou de Aston, os elétrons possuem uma energia da ordem de 1 eV. Esta baixa energia dos elétrons não consegue excitar as moléculas do gás, pois para isto é necessário ter uma energia mínima de 5 eV. A primeira região luminescente é chamada de luminiscência catódica. Esta surge pela excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. No espaço escuro de Crookes, ou bainha catódica, existe uma baixa concentração de cargas, devido ao gradiente de potencial. Após esta região, existe uma de alta luminosidade. Esta região, chamada luminiscência negativa, é onde ocorrem a maioria dos fenômenos de transferência de carga, ionizações e produção de elétrons secundários. Em um meio nitretante (mistura de nitrogênio com hidrogênio) as reações que se apresentam nesta região serão explicadas no próximo item.

2.3.3 Reações do plasma em meio nitretante

As principais reações que ocorrem na luminiscência negativa podem ser classificadas como segue [14]:

- Ionização: são produzidos íons positivos e dois elétrons pela colisão de elétrons energéticos com as moléculas do gás. Estas reações tem um potencial de ionização de 10 eV. Os elétrons formados podem ionizar novas espécies,

multiplicando o número de elétrons e de espécies positivas dentro do plasma, com isto mantendo a descarga elétrica.

- Excitação: estes tipos de reações se apresentam quando a energia de colisão é menor e não consegue se formar íons.

Onde * identifica que o átomo ficou excitado depois da colisão.

- Relaxação ou emissão: depois das espécies serem excitadas, estas podem emitir fótons se houver um decaimento dos elétrons para níveis menos energéticos. Isto pode ser analisado fazendo uma análise da luz emitida durante a descarga.

Sendo ν a energia do fóton e h a constante de Planck

- Dissociação: dependendo da energia do elétron que colide com as espécies do plasma podem se formar átomos neutros, excitados ou ionizados, em particular para nitrogênio tem-se:

- Recombinação: este tipo de reação ocorre quando espécies ionizadas chocam contra a superfície do cátodo e são liberados elétrons que neutralizam as espécies carregadas presentes no plasma como segue:

Eq. 14

2.3.4 Interações do plasma com o cátodo

Existem vários modelos que explicam as interações do plasma com a superfície do cátodo para o processo de nitretação a plasma, sendo o mais conhecido o modelo de Köbel proposto ao final da década de 1960.

Quando as espécies do plasma interagem com a superfície do cátodo, ocorrem vários fenômenos (Figura 3). Estes fenômenos geram modificações na superfície, dos quais podem ser destacados:

Figura 3: Principais interações do plasma com a superfície do cátodo durante o bombardeio iônico [10].

- *Sputtering*: corresponde a um arrancamento e ejeção de átomos da superfície do cátodo. Isto ocorre devido à transferência de momento e das colisões em cascata das espécies positivas do plasma contra o cátodo. Para que este fenômeno ocorra, é necessário que a energia com a qual ela impacte a superfície seja maior do que a energia de ligação dos átomos na superfície.

Este processo leva a uma limpeza superficial, além de introduzir defeitos cristalinos, acentuando a transferência de massa plasma-superfície [10].

- Emissão de elétrons secundários: o impacto de espécies presentes no plasma com a superfície pode produzir a ejeção de elétrons secundários, os quais são acelerados em direção ao plasma. No plasma vão colidir com as espécies presentes no gás, para produzir mais espécies carregadas e elétrons primários.

2.3.5 Processo de nitretação a plasma

A nitretação é um processo termoquímico que é usado para melhorar as propriedades superficiais de ligas, principalmente ligas ferrosas. Neste tratamento, átomos de nitrogênio difundem dentro da peça metálica formando uma camada de nitretos na superfície chamada camada branca ou de compostos. Esta camada aumenta notavelmente a dureza do metal e com isto uma melhoria nas propriedades tribológicas da superfície como resistência ao desgaste [15], aumento da dureza [16], [17] e resistência à fadiga [18]. Este fenômeno ocorre em aços que serão tratados termicamente. No caso de aços inoxidáveis, o nitrogênio difunde intersticialmente aumentando o parâmetro de rede na estrutura cristalina produzindo tensões residuais na camada.

A nitretação a plasma ocorre em um plasma, de onde saem os átomos de nitrogênio que difundirão para dentro do material. O plasma contém uma mistura de nitrogênio com hidrogênio. Este tratamento é feito dentro de um reator, cujo esquema simplificado é mostrado na Figura 4. Ele consiste basicamente em uma câmara totalmente fechada, que tem dentro um cátodo que é o porta amostra, um ânodo que são as paredes do reator. Além do reator, este aparelho tem uma fonte DC de voltagem pulsada, a qual gera uma onda quadrada que é aplicada entre o cátodo e o ânodo; uma bomba de vácuo conectada na câmara, uma fonte de calor (que podem ser lâmpadas ou resistências elétricas localizadas na parede do forno) usada para atingir a temperatura de tratamento desejada, medidores de pressão, um amperímetro e um voltímetro.

Figura 4: Esquema básico do equipamento para nitretação iônica [10].

Nitretação a plasma é um processo de duas etapas, a primeira conhecida como sputtering e a segunda chamada nitretação como tal. A peça a ser nitretada é colocada dentro da câmara e ligada à bomba de vácuo, quando uma pressão ao redor de 10^{-2} Torr é atingida, permite-se a entrada de um fluxo de argônio e a fonte de tensão é ligada. Com isto, é aplicada uma tensão entre o cátodo e o ânodo que permite a movimentação das cargas livres e dos átomos presentes na atmosfera para formar íons e elétrons livres, de acordo com a Eq. 3.

Na primeira etapa, os íons de argônio são atraídos pelo cátodo, bombardeando a superfície da amostra, ao mesmo tempo em que retiram a camada passiva característica dos aços inoxidáveis. Isto prepara a superfície para facilitar o processo de difusão do nitrogênio, na segunda etapa do processo. Depois de terminado este processo, desliga-se a fonte de tensão, fecha-se a válvula de entrada de argônio e liga-se novamente a bomba de vácuo para retirar totalmente o argônio da câmara. É então atingida a pressão inicial de trabalho anteriormente dita. Desliga-se a bomba de vácuo, permitindo a entrada da mistura nitretante, formada por nitrogênio e hidrogênio. Liga-se a fonte de tensão e se inicia o processo de nitretação

propriamente dito. Os átomos de nitrogênio e hidrogênio, ao entrar em contato com as cargas livres, de acordo com a reação anterior, tornar-se-ão íons. Os íons de nitrogênio especificamente vão ser direcionados ao cátodo. Ao chocar-se contra a superfície da amostra vão desprender elétrons secundários. Estes são atraídos pelo ânodo e no caminho chocam-se com os íons e átomos presentes na atmosfera, permitindo que a descarga do plasma contra a superfície seja sustentável. Isto garante que o processo possa continuar durante o tempo necessário e o nitrogênio consiga difundir dentro do material na quantidade desejada [19].

2.3.5.1 Nitretação a plasma por tela ativa

O tratamento de nitretação a plasma convencional é um processo DC suscetível ao efeito de borda [20]. Este fenômeno de efeito de borda produz uma superfície não uniforme nas amostras, tendo variação de cor nas regiões do centro e da borda. Este efeito é produzido porque as amostras tratadas por nitretação a plasma são submetidas a um potencial catódico alto para conseguir formar o plasma na superfície delas. Como resultado disto, é produzida uma distorção no campo elétrico ao redor dos cantos vivos e bordas, o que determina a distribuição do fluxo de íons; então esta concentração do campo nas bordas gera uma camada nitretada não uniforme na amostra.[21]–[23]

A distorção do campo elétrico na superfície da amostra (Figura 5) depende de como as cargas se distribuem nela, isto é dado pela equação de Laplace [24]:

$$q(r) = kr^{\frac{\pi}{\beta}-1} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde k é um coeficiente que depende do potencial elétrico e da borda, β é o ângulo da borda, e r é a distância da borda.

Figura 5: Variação da densidade de carga na superfície para uma distância r da borda ou um canto vivo para ângulos de $\pi/2$, π e $3\pi/2$.

Para um vale profundo (β pequeno) q fica muito grande o que significa que as cargas não se acumulam nesse local. Para $\beta = \pi$, $q = k$ e a densidade de carga na superfície não depende da distância r . Se $\beta > \pi$, o campo elétrico e a densidade de carga superficial se tornam singular quando r tende a zero; o campo elétrico na proximidade é muito forte. Como consequência disto, as irregularidades no campo elétrico e nas condições de bombardeio variam ao longo da amostra, afetando o balanço de energia e a cinética do processo de nitretação na superfície. [25]

Para evitar o efeito de borda, tem sido desenvolvida a técnica chamada *active screen plasma nitriding* (ASPN). Neste processo, as peças a serem nitretadas ficam dentro de uma tela ou tela ativa metálica na qual é aplicada um potencial catódico. Portanto, o plasma se forma na tela ativa (active screen). O plasma formado aquece a tela ativa e a radiação da tela fornece às peças a temperatura necessária para o tratamento. O plasma formado na tela ativa contém também uma mistura de íons, elétrons e outras espécies ativas na nitretação, as quais podem atravessar a tela ativa e atingir a superfície da peça a ser nitretada [26]. A tela ativa ou *active screen* cumpre duas funções: a primeira é prover as espécies ativas que nitretam à superfície da peça sem que o plasma fique ao seu redor e em segundo lugar, aquecer as peças na temperatura de nitretação pela radiação que a tela ativa produz [27].

Vários autores têm estudado nitretação a plasma usando *active screen* em aços inoxidáveis têm verificado que com esta técnica é produzida uma camada

uniforme na superfície da amostra e que as propriedades da camada nitretada são parecidas com as propriedades de camadas obtidas por nitretação a plasma convencional. [23], [26], [28]–[30]

2.4 DIFUSÃO

O fenômeno da difusão pode ser definido como transporte de massa decorrente do movimento dos átomos no interior do material. Este movimento é produzido pela energia vibracional dos átomos. Para conseguir se movimentar, o átomo deve ter uma energia suficiente para romper as ligações atômicas que o une aos átomos vizinhos. Além disso, a mudança de posição causa distorções no reticulado cristalino. Também é preciso que exista um local livre onde o átomo possa migrar, i.e. uma lacuna.

Existem, então, duas formas de um átomo se difundir dentro de um material. A forma como um átomo viaja dentro de um sólido dependerá do tamanho deste com relação ao tamanho dos átomos que formam o reticulado cristalino. Se for suficientemente pequeno com relação aos átomos vizinhos, ele pode se movimentar através dos interstícios do reticulado cristalino. Mas se o átomo tiver um tamanho semelhante ao do átomo hospedeiro, o seu movimento será através de troca de posições com lacunas no interior do reticulado cristalino.

2.4.1 Difusão do nitrogênio em aços inoxidáveis

2.4.1.1 Perfil de penetração do Nitrogênio

Como o N difunde intersticialmente, a difusão não depende de lacunas no reticulado cristalino e a energia de ativação para difusão é ordens de grandeza menor que a difusão de substitucionais.

Segundo Parascandola et al [31] e Mändl [32] os perfis de profundidade do nitrogênio em aços austeníticos inoxidáveis têm uma forma do tipo platô que decresce lentamente a partir da superfície, e sofre uma mudança brusca de inclinação para finalmente decrescer abruptamente (Figura 6) [33], [31], [34].

Figura 6: Perfil de penetração de nitrogênio em aço inoxidável austenítico. Os dados experimentais correspondem aos pontos. As linhas são as curvas calculadas pelo modelo proposto por Parascandola et al [31].

Além desta observação, verificou-se que as velocidades de nitretação eram maiores, em várias ordens de grandeza, do que aquelas medidas para os mesmo aços em condições próximas do equilíbrio [35], e também que a difusividade do nitrogênio é de 4 a 5 ordens de magnitude mais rápida do que o esperado pelos cálculos feitos a partir dos processos de difusão clássica [34].

Estes perfis não são consistentes com a solução padrão da equação de difusão que é usada para as seguintes condições de contorno: a concentração inicial de nitrogênio na liga N_0 se mantém constante para distância infinita e a concentração de

nitrogênio na superfície $N(0,t)$ se mantém constante durante todo o processo. (Eq. 16).

$$N(x,t) = N(0,t) \left(1 - \frac{\text{erf } x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{Eq. 16}$$

Onde $N(x,t)$ é a concentração do nitrogênio em um tempo t a uma profundidade x , $N(0,t)$ é a concentração constante na superfície. erf é a função erro, tabelada [36].

Diante dessa discrepância, é importante entender o mecanismo de difusão de nitrogênio no interior do material e como as variáveis da difusão se correlacionam para explicar o comportamento da concentração de nitrogênio em função da profundidade.

2.4.1.2 Mecanismo de difusão em aço inoxidável austenítico

Em 1992 D. L. Williamson et al apud [31] propuseram um mecanismo para explicar em escala atômica o aumento da difusão e a mudança de forma da curva do perfil de concentrações de nitrogênio no aço. A hipótese básica é que os átomos de cromo formam armadilhas para o nitrogênio, permitindo a formação de uma camada rica em nitrogênio, a qual tem uma concentração comparável à maior concentração do cromo no aço. Estas concentrações de nitrogênio são atingidas pelo fato que cada átomo de Cr presente no material fará uma armadilha para capturar no mínimo um átomo de nitrogênio. Quando todos os locais de armadilha estão ocupados, o nitrogênio consegue difundir-se rapidamente dentro da camada rica em nitrogênio até chegar à frente dos locais que têm armadilhas ainda livres.

Além da influência do cromo na difusão do nitrogênio, é importante observar que depois que o nitrogênio começa a difundir são produzidas deformações na estrutura cristalina abrindo espaços para que os átomos de nitrogênio difundam mais facilmente, pelo qual pode-se explicar a velocidade maior que tem este processo comparado com o esperado de acordo com a Eq. 16.

2.4.1.3 Modelos de difusão para nitrogênio

Para explicar o mecanismo de difusão do nitrogênio têm sido desenvolvidos basicamente dois modelos matemáticos.

Parascandola et al [31] fez uma experiência onde colocou para difundir isótopos de nitrogênio a fim de estabelecer o quão profundo eles conseguiam chegar dentro do material. Eles se baseiam no fato que o nitrogênio é atraído pelos átomos de cromo dentro da estrutura cristalina, sem levar em conta os esforços que se produzem na célula unitária. Este modelo conhecido como *trapping-detraping* é baseado no mecanismo de difusão de hidrogênio e deutério em α -Si. Os perfis de profundidade destes átomos têm características parecidas com os perfis de profundidade dos isótopos de nitrogênio: (Figura 6)

O isótopo que foi implantado ao final mostra um perfil de profundidade que concorda com a função erro.

O perfil apresenta uma variação brusca quando sua concentração se torna igual à concentração das armadilhas dentro da estrutura cristalina.

As magnitudes dos perfis de profundidade do hidrogênio e do deutério são menores comparados com as dos isótopos de nitrogênio e a concentração do cromo em aços inoxidáveis austeníticos.

Baseados nas similaridades dos perfis do nitrogênio e do hidrogênio, conclui-se que a difusão do nitrogênio depende de um tipo de armadilhas fixas que são representadas por átomos de cromo na célula estática do aço inoxidável austenítico formada por elementos substitucionais. Além disso, assume-se que o nitrogênio fica incorporado nos interstícios e que cada armadilha formada pelos átomos de cromo consegue aprisionar um átomo de nitrogênio. Os isótopos de nitrogênio usados na experiência, ^{14}N e ^{15}N , competem pelas mesmas armadilhas onde eles ficam presos de acordo com a cinética de primeira ordem, então sua taxa de aprisionamento individual é proporcional ao produto de suas respectivas concentrações pela concentração de locais livres de armadilhas. Ambos os isótopos podem ficar livres termicamente das armadilhas para ficar nos locais da solução seguindo a mesma cinética. Assim, o transporte destes isótopos pode ser descrito por quatro equações de difusão e de *trapping-detraping*:

$$\frac{\partial}{\partial t} {}^{14}\text{N}_s(\mathbf{x}, t) = D \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} {}^{14}\text{N}_s(\mathbf{x}, t) + \frac{{}^{14}\text{S}(\mathbf{x}, t)\theta}{\partial t} {}^{14}\text{N}_t(\mathbf{x}, t) \quad \text{Eq. 17}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} {}^{14}\text{N}_t(\mathbf{x}, t) = k_t {}^{14}\text{N}_s(\mathbf{x}, t) [\theta(\mathbf{x}, t) - {}^{14}\text{N}_t(\mathbf{x}, t) - {}^{15}\text{N}_t(\mathbf{x}, t)] - k_d {}^{14}\text{N}_t(\mathbf{x}, t) \quad \text{Eq. 18}$$

E mais duas equações onde ${}^{14}\text{N}_t$, ${}^{14}\text{N}_s$ e ${}^{14}\text{S}$ são substituídos por ${}^{15}\text{N}_t$, ${}^{15}\text{N}_s$ e ${}^{15}\text{S}$, respetivamente e ${}^{15}\text{N}_t$ por ${}^{14}\text{N}_t$.

Nas equações anteriores os símbolos têm os seguintes significados:

t é o tempo

$\mathbf{x}$ é a profundidade

D é o coeficiente de difusão

${}^{14}\text{N}_t$ é a concentração de ${}^{14}\text{N}$ nas armadilhas

${}^{14}\text{N}_s$ é a concentração nos locais da solução de ${}^{14}\text{N}$

${}^{14}\text{S}$ é o termino que representa a fonte, é dizer, o fluxo de ${}^{14}\text{N}$ que está entrando

De forma análoga acontece com o isótopo ${}^{15}\text{N}$,

${}^{15}\text{N}_t$ é a concentração de ${}^{15}\text{N}$ nas armadilhas

${}^{15}\text{N}_s$ é a concentração nos locais da solução de ${}^{15}\text{N}$

${}^{15}\text{S}$ é o termo que representa a fonte, quer dizer, o fluxo de ${}^{15}\text{N}$ que está entrando

$\theta(\mathbf{x}, t)$ é a concentração de cromo

k_t e k_d são os coeficientes de aprisionamento e de não aprisionamento respectivamente.

Do modelo matemático pode-se ver que a difusão do nitrogênio depende da concentração de cromo no aço, além de que a concentração de cada isótopo de nitrogênio depende da concentração do outro isótopo e da concentração de nitrogênio na atmosfera de tratamento.

Os processos de aprisionamento e não aprisionamento são controlados pela difusão, sendo k_d proporcional a $D = D_0 e^{\left(\frac{-E_s}{kT}\right)}$ e k_t é proporcional a $D_0 e^{\left(\frac{-E_t}{kT}\right)}$, onde D_0 é o fator pré-exponencial da difusão, k é a constante de Boltzman, e E_s e E_t são as energias de ativação para a difusão e para o não aprisionamento.

Este modelo foi solucionado computacionalmente tendo como condições de contorno:

O fluxo de nitrogênio que sai é proporcional ao quadrado da concentração de nitrogênio na superfície, que é calculado pela perda de nitrogênio devido a recombinação e da reabsorção dela.

A concentração de nitrogênio é igual a zero no lado oposto da superfície ($x = \infty$). Além disso, tomaram os valores de $D_0 = 1023 \frac{cm^2}{s}$, a energia de ativação de 1.1 eV e a energia de ativação para o não aprisionamento de 1.45 eV.

Nos gráficos das soluções das equações propostas (para modelar o processo de difusão do nitrogênio), junto com os perfis dos isótopos de nitrogênio calculados a partir da experiência feita por Parascandola [31] (Figura 6), pode-se observar que os perfis de nitrogênio tanto calculados como encontrados experimentalmente têm boa concordância.

O objetivo de fazer a comparação entre os dados experimentais com aqueles que foram obtidos pelo modelo matemático é demonstrar que os perfis de profundidade tanto do nitrogênio total como dos isótopos usados são consistentes com o mecanismo de difusão que considera o aprisionamento e não aprisionamento do nitrogênio. Os coeficientes de difusão relativamente pequenos foram tomados dos perfis de concentração do nitrogênio com concentrações máximas menores que

a concentração de aprisionamento. Nestas concentrações a evolução dos perfis de profundidade é dominada pela energia de ativação de não aprisionamento mais que pela energia de ativação da difusão.

Este modelo assume que o cromo se comporta como locais de armadilha para o nitrogênio. Isto concorda com o fato que os nitretos de cromo são mais estáveis que os de ferro o níquel. Ao aumentar a temperatura de tratamento e com isso a mobilidade do cromo, aumentam as chances de formar nitretos de cromo.

Neste modelo não é considerado o mecanismo de difusão nos contornos de grão ou qualquer *potencial termodinâmico* devido à formação de gradientes de tensões residuais. Então o papel desse gradiente não foi levado em conta neste estudo.

O outro modelo que foi desenvolvido chamado o modelo da concentração dependente da difusão é baseado nas leis de Fick. Este tem como objetivo fazer o desenvolvimento matemático entre os níveis microscópico e macroscópico.

Este modelo foi desenvolvido por Mändl et al [32], que propuseram que o coeficiente de difusão do nitrogênio no aço inoxidável austenítico depende da concentração do nitrogênio. Com isso é possível modelar o comportamento do nitrogênio através da segunda lei de Fick (Eq. 19)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D(C) \partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Eq.19}$$

Uma das formas de solucionar ela é através do método de Matano, no qual se tem uma superfície chamada interface de Matano que é colocada na superfície da amostra. A solução é:

$$D(C') = \left(-\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \right)'_C \int_{C_\infty}^{C'} (x - X_M) dC \quad \text{Eq.20}$$

Mändl [32] mostra que é possível modelar o comportamento do nitrogênio pelo método de duas funções erro (Figura 7) com duas longitudes de difusão L_1 e L_2 ,

derivadas do ajuste do perfil com as duas funções erro, assumindo D constante nas duas regiões. O valor de $L_1 = 21\mu\text{m}$ foi obtido do processo rápido, por enquanto $L_2 = 7\mu\text{m}$ é típico do processo lento da difusão.

Figura 7: Perfil de profundidade do Nitrogênio (linha) aproximado por duas funções erro (pontos) com longitudes de difusão L_1 e L_2 [32].

O coeficiente de difusão calculado em função da concentração do nitrogênio pela equação 20 é apresentado em um gráfico na Figura 8.

Na Figura 8, para a concentração de nitrogênio de 5% em fração atômica, a difusividade cresce rapidamente até o valor $0.6-0.7 \times \frac{10^{-10} \text{ cm}^2}{\text{s}}$. Porém, este valor é menor que $0.77 \times \frac{10^{-10} \text{ cm}^2}{\text{s}}$, o qual corresponde à distância de difusão de $L_1 = 21\mu\text{m}$. A origem deste efeito é o desvio do perfil de profundidade para baixas concentrações de nitrogênio da função erro.

Figura 8: Coeficiente de difusão dependente da concentração do nitrogênio. As difusividades que correspondem às distâncias de difusão na figura 7 estão indicadas pelas linhas horizontais [32].

Mändl [32] explica que a difusão começa depois de alcançar uma energia suficientemente alta para a penetração do nitrogênio dentro do aço. Esta penetração é alcançada após deformação elástica da célula unitária que permite a entrada do nitrogênio na estrutura cristalina. Além disso, explica-se que o aumento da dureza da camada obtida por nitretação pode estar correlacionada com as ligações fracas entre os constituintes metálicos, o qual decresce o potencial de barreira para a difusão do nitrogênio. Pode-se dizer que a totalidade do processo está dominada pelo esforço inicial somado à expansão da célula unitária durante a entrada dos átomos de nitrogênio.

Christiansen et al [37] adotaram um modelo numérico para simular a difusão do nitrogênio no aço inoxidável austenítico e a formação de austenita expandida durante a nitretação gasosa. Eles assumiram que a difusão do nitrogênio na austenita expandida depende da concentração. Além disso, assumiram que o equilíbrio local existe entre a fase gasosa e a superfície do sólido, e que a atividade do nitrogênio no estado sólido é diretamente proporcional ao potencial de nitretação.

Os coeficientes de difusão do nitrogênio na austenita expandida foram calculados a partir dos perfis de profundidade do nitrogênio e pelos dados obtidos por termogravimetria durante os processos de nitretação e desnitretação de lâminas

finas de aço inoxidável austenítico. No caso dos aços AISI 304 e AISI 316 foi verificado que a difusividade do nitrogênio neles é função do teor médio de nitrogênio nas lâminas de aço inoxidável austenítico com um valor máximo de nitrogênio de aproximadamente 45 at%.

Christiansen et al [37] também indicaram que a queda abrupta na concentração nos perfis de profundidade pode ser atribuída à tendência dos átomos de cromo de ter ao menos um átomo de nitrogênio como seu vizinho mais próximos uma vez que a solubilidade é excedida (ordem de curto alcance). A cauda longa depois da queda de difusividade pode estar relacionada com a distribuição aleatória do nitrogênio, ou seja, refere-se ao nitrogênio não aprisionado pelo cromo enquanto o limite de solubilidade não for excedido.

As simulações de Christiansen superestimaram a espessura da camada nitretada, o que implicou que a suposição durante a simulação de equilíbrio local entre a fase gasosa e a superfície do sólido pode não ser aplicável.

Ao final foi adotada uma função para a concentração na superfície variável para descrever a mudança da concentração de nitrogênio em função do tempo.

$$N_s(t) = N_{\infty} (1 - e^{-\beta t}) \quad \text{Eq. 21}$$

Onde $N_s(t)$ é a concentração do nitrogênio na superfície em função do tempo

N_{∞} é a concentração do nitrogênio quando o tempo é infinito

β é um parâmetro que foi determinado a ser 0,0001 por modelamento inverso

Usando a concentração na superfície como função do tempo, foram recalculados os perfis de profundidade do nitrogênio e os resultados estão na Figura 9. Pode-se ver que existe uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo.

Figura 9: Perfil de profundidade do nitrogênio. Os pontos pretos correspondem aos dados experimentais e as outras curvas correspondem a perfis calculados para diferentes constantes de equilíbrio [37].

O grande desvio da concentração na superfície de equilíbrio local pode ser devido à aparição de tensões de compressão, devidas à formação e ao crescimento da camada de austenita expandida.

2.5 MICROESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA EM BAIXA TEMPERATURA (AUSTENITA EXPANDIDA)

A camada nitretada produzida na superfície é formada pela difusão do nitrogênio dentro da estrutura cristalina. O nitrogênio ocupa os locais intersticiais das células unitárias, e uma vez saturada a rede cristalina, ele reagirá com os elementos de liga presentes no aço para formar os nitretos.

Na nitretação dos aços inoxidáveis, austeníticos e dúplex, em baixa temperatura, forma-se uma fase chamada austenita expandida, sobre a fase

austenítica da microestrutura devido a uma elevada quantidade de nitrogênio presente no reticulado cristalino. A distorção causada pelo excesso destes átomos causa aumento no parâmetro de rede, o qual é visto como um pico no difratograma deslocado à esquerda do pico original da austenita [15],[38], como se vê na Figura 10.

Figura 10: Difratogramas do aço AISI 304 antes (linha tracejada) e depois de ser nitretado por plasma (linha contínua) por 5 horas a uma temperatura de 450°C [15].

Esta fase é considerada metaestável e é formada a temperaturas de tratamento menores que 450°C, sendo as temperaturas de tratamento ótimas as 400°C [19]. Os aços dúplex, por possuírem duas fases, apresentarão diferenças na camada formada por nitretação a plasma. Na fase ferrítica (cúbica de corpo centrado) o nitrogênio difunde mais facilmente na estrutura de menor grau de compactação em comparação com a fase austenítica (cúbica de fase centrada), que possui um fator de empacotamento maior. Larish et al [19], encontraram que para aços inoxidáveis dúplex tratados a temperaturas menores que 350 °C (Figura 11) a ferrita se transformou em austenita expandida, o qual foi observado, no difratograma, pela redução no conteúdo de ferrita no material em comparação com o material sem tratamento nenhum. Também achou que o comportamento da fase ferrítica tanto no aço inoxidável ferrítico como no aço inoxidável dúplex é bem diferente. Isto acontece

porque a fase ferrítica do aço dúplex contém níquel, o qual ajuda na transformação em austenita.

Figura 11: Difratograma do aço inoxidável dúplex X2CrNiMoN22 5 3, nitretado a plasma a 300 °C por 60h. [19]

Pelo tratamento de nitretação a plasma se formam camadas muito mais espessas no aço ferrítico do que na fase ferrítica do aço dúplex. No aço dúplex, foi verificado que existiam diferenças na espessura da camada entre os grãos ferríticos e austeníticos. Contudo, esta diferença de espessura era muito pequena. Um dos resultados de Larish está na Figura 12. Também se pode observar na micrografia que a borda limite da camada com os grãos austeníticos (brancos) forma ângulos retos.

Figura 12: Microestrutura do aço dúplex X2CrNiMo 22-5-3 nitretado a plasma a 350°C por 26h [19].

Outros autores como Bielawski e Baranowska [38] propõem que a fase ferrítica do aço dúplex se transforma em martensita expandida, o qual é difícil de concluir, pois os picos de difração desta fase são pequenos. Na Figura 13, estes pequenos picos podem ser detectados (na forma de *platô*). Ele se aparenta com o pico da ferrita só que deslocado à esquerda no difratograma, o que equivale a dizer que se forma ferrita expandida, que é a mesma estrutura cristalina da ferrita só que com um parâmetro de rede maior.

Embora a austenita expandida seja um tema amplamente estudado, quanto à sua formação [39], propriedades [40] e processo de difusão do nitrogênio dentro desta fase [32], [41], pouco se tem falado da difusão do nitrogênio na estrutura cúbica de corpo centrado, ferrita, durante o processo de .nitretação a plasma. A literatura existente sobre este tópico é escassa e ainda é um processo que não é conhecido totalmente [42]–[44].

De acordo com a revisão bibliográfica feita fica claro que o processo de nitretação a plasma para aços inoxidáveis ainda não está totalmente entendido, embora o melhoramento das propriedades deste tipo de material tenha uma importância industrial grande. Com este trabalho pretende-se tratar por nitretação a plasma um aço inoxidável dúplex AISI 2205, variando os parâmetros de tratamento: temperatura, tempo e pressão, com o objetivo de estudar o efeito das variáveis de tratamento nas características das camadas nitretadas formadas.

Figura 13: Difrátogramas de um aço dúplex tratado em diferentes condições. 1: 400°C, 85%NH₃; 2: 430°C, 35%NH₃; 3: 430°C, 85%NH₃. S corresponde à austenita expandida e * a martensita expandida [38].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O material usado neste trabalho é um aço inoxidável dúplex comercial UNS S31803 ou também conhecido como AISI 2205. Esta liga tem como composição química: 0,01%C 3,06%Mo 5,82%Ni 21.89%Cr e Fe em balanço. Da chapa de aço AISI 2205 foram cortadas amostras com dois tamanhos diferentes, conforme Tabela 1. As amostras do grupo A foram nitretadas na direção paralela à direção de laminação, enquanto as amostras do grupo B foram nitretadas numa direção perpendicular à direção de laminação. (Tabela 1).

Tabela 1: Características dos grupos em que as amostras foram divididas.

Grupo	Tamanho (cm)	Face Nitretada
A	2x2x1	Paralela à direção normal
B	2x1x0,5	Perpendicular à direção de laminação

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Tratamento térmico

Parte das amostras foi submetida a um tratamento de solubilização por uma hora a uma temperatura de 1200°C, esfriadas em água, com o objetivo de solubilizar parte da austenita presente no material e aumentar a quantidade de ferrita, enquanto outra parte foi utilizada no estado como recebido, com quantidade de ferrita menor. Para a obtenção desta temperatura de tratamento foi usado o programa Thermocalc, para calcular o diagrama de fases específico para esta liga.

3.2.2 Preparação das amostras a serem nitretadas

Todas as amostras foram lixadas com papéis abrasivos de granulometrias sucessivamente menores 180#, 220#, 320#, 400#, 600# e 1200# e polidas com pasta de diamante de granulometria 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m, com o objetivo de ter a superfície a mais lisa e uniforme possível. Esse procedimento visa, também, eliminar vestígios de encruamento da estrutura metalográfica.

3.2.3 Tratamento de nitretação a plasma

Os tratamentos de nitretação a plasma foram feitos em reator híbrido para tratamento dúplex de fabricação própria instalado no Laboratório de Tratamentos de Superfícies a Plasma no Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia da Escola Politécnica da USP. Neste reator é possível obter camadas nitretadas assim como deposição de mono e multicamadas obtidas por PVD. As principais partes do reator são mostradas na Figura 14.

As amostras foram divididas em três grupos. Em cada grupo foi estudada o efeito de uma das variáveis do tratamento, as quais foram pressão, temperatura e quantidade de ferrita no material. Os parâmetros utilizados nos tratamentos se encontram na 2. A superfície que recebeu a camada e as dimensões das amostras estão listadas na Tabela 1.

Figura 14: Foto do reator híbrido para tratamento dúplex. As partes principais do reator estão numeradas como 1-Fonte pulsada, 2-Fluxímetros, 3-Sensores de pressão, 4-Câmara do reator, 5-Controle de fluxo dos gases que entram na câmara (preto) e visualizador de pressão (branco), 6-Controle de temperatura de tratamento [45].

Tabela 2: Parâmetros dos tratamentos de nitretação a plasma. Sendo as variáveis estudadas Grupo 1-pressão, grupo 2- temperatura, grupo 3-Tratamento térmico.

Condição	Atmosfera H:N	Grupo	Variáveis do tratamento			
			#	Temperatura °C	Pressão	Tempo
Como recebido	25% : 75%	1	1	400	1,8 Torr	720 min
			2		3,6 Torr	
	20% : 80%	2	3	350	0,2 Torr	240 min
			4	400		
			5	450		
			6	500		
Tratado Termicamente	25% : 75%	3	7	450	2,5 Torr	360 min
			8			

Cabe anotar que a pressão do tratamento depende do fluxo total dos gases que entra no reator. A maior fluxo, maior pressão.

Os tratamentos foram feitos em duas etapas. Na primeira etapa foi feito um tratamento de *sputtering* com argônio com o objetivo de remover a camada passiva própria dos aços inoxidáveis. Os parâmetros do tratamento estão na Tabela 3. A segunda etapa foi o próprio tratamento de nitretação.

Tabela 3: Parâmetros do tratamento de *sputtering* feito para os grupos 2 e 3 das amostras.

Parâmetro	Sputtering
Corrente	1A
Gás presente na atmosfera	Argônio
Concentração	100%
Tempo (min)	60

3.2.4 Caracterização da camada obtida por nitretação a plasma

3.2.4.1 Microestrutura da camada nitretada

Para observar a microestrutura da camada nitretada e medir a espessura desta na borda da amostra, as amostras foram embutidas em baquelite e preparadas pelo processo descrito anteriormente no item 3.2.2. Para revelar a microestrutura foi preciso também um ataque eletroquímico na superfície da amostra com uma solução aquosa de hidróxido de sódio de concentração a 30%, aplicando uma tensão de 5V por 15 segundos. Este ataque permitiu visualizar a fase ferrítica mais escura do que a fase austenítica do aço inoxidável dúplex.

A visualização da camada nitretada foi feita por Microscopia Ótica-MO (Olympus BX60M) e Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV (Phillips XL30).

3.2.4.2 Superfície da camada nitretada

A visualização da superfície foi feita por MEV e por Microscopia de Força Atômica-AFM (Nanoscópio) do Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da

USP. Utilizando a técnica de AFM conseguiu-se medir a rugosidade da superfície.

3.2.4.3 Identificação de fases

A identificação de fases, tanto na camada como no substrato foi feito por espectrometria de dispersão de energia (EDS) e por difração de raios X. A Difração de raios X foi feita no difratômetro X' PERT de tubo de Cobre $K\alpha$, com comprimento de onda 1,542 Å. A tensão aplicada ao alvo foi de 40 kV e a potência aplicada ao alvo foi de 1,2 kW. Os diagramas de difração foram obtidos usando velocidade de varredura angular de 0,02 °/segundo, o intervalo de varredura de 20 a 100 graus e o tempo de contagem de 8 seg.

3.2.4.4 Microestrutura no estado como recebido

Para a visualização das amostras no estado como recebido, foram selecionadas três amostras sem embutimento. Nelas foi utilizado um polimento eletrolítico com ácido perclórico no equipamento de polimento automático no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

3.2.5 Dureza

As amostras foram submetidas ao ensaio de dureza HV 5 na superfície paralela à direção de laminação no seu estado como recebido, tendo o resultado a média de 10 medidas. Estas medidas foram obtidas em um durômetro modelo Dia Testor 2Rc (cargas de 1 a 250 kg), instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP – PMT), com a carga de 5 kg.

Os ensaios de microdureza foram realizados com uma carga de 10 g na face transversal à face nitretada das amostras tratadas. Estas medidas foram obtidas no microdurômetro HMV-2 (Microhardness Tester Shimadzu) existente no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COMO RECEBIDO

Foi recebida uma chapa de aço AISI 2205 com a direção de laminação indicada por uma seta. Amostras sem embutimento foram cortadas desta chapa, e todas as faces perpendiculares às direções normal, transversal e de laminação foram polidas eletroliticamente. A face perpendicular à direção normal foi submetida ao ensaio de dureza. O resultado do ensaio de dureza desta amostra como recebido foi de 294 ± 8 HV.

4.1.1 Composição química

A composição química do material foi obtida nos laboratórios da empresa Villares Metals. Os elementos que compõem a liga são: 0,010% C 3,06%Mo 5,82%Ni 21.89%Cr, Fe em balanço.

4.1.2 Microscopia ótica

O resultado da microscopia ótica das amostras no estado como recebido estão organizados em dois cubos, como pode ser observado nas Figura 15 e Figura 16, com dois aumentos diferentes.

Nas micrografias é possível verificar que os grãos têm forma de panqueca e não estão distribuídos de forma homogênea no material. Por esta razão, escolheu-se a face normal à direção de laminação para expô-la à atmosfera nitretante como descrito na Tabela 1. Como a quantidade de contornos de grão varia de face para face, é esperado que isso influencia a difusão de nitrogênio na superfície do material, alterando o comportamento da camada nitretada final.

Figura 15: Cubo esquemático representando as micrografias das faces perpendiculares às direções normal, transversal e de laminação; polidas eletroliticamente.

Figura 16: Cubo esquemático representando as micrografias das faces perpendiculares às direções normal, transversal e de laminação; polidas eletroliticamente.

4.1.3 Diagrama de fases

O diagrama de fases calculado para o aço inoxidável AISI 2205 é apresentado na Figura 17. Foi calculado para conhecer a temperatura de tratamento à qual era preciso realizar o tratamento térmico para aumentar a quantidade de ferrita no material.

Como a quantidade de carbono máxima para esta liga comercial é de 0,01%, uma estrutura totalmente ferrítica só poderia ser alcançada para temperaturas superiores a 1100 °C como é mostrado no diagrama de fases calculado. Desta forma a temperatura escolhida para fazer o tratamento térmico foi de 1200 °C.

Figura 17: Diagrama de fases calculado pelo software Thermocalc para o aço inoxidável dúplex AISI 2205

4.1.4 Difração de raios X

Na Figura 18 pode-se observar o difratograma do aço inoxidável dúplex no estado como recebido. É nítido pelos picos que foram identificados, que este material tem duas fases: austenita γ e ferrita α . A austenita possui estrutura cristalina cúbica de fase centrada (CFC), enquanto que a ferrita tem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). O parâmetro de rede de cada fase foi calculado a partir do difratograma. Sendo estes 3,6 Å para a austenita e 2,87 Å para a ferrita.

Figura 18: Difratograma obtido para o aço inoxidável dúplex AISI 2205 no estado como recebido. Pode-se observar duas fases: austenita (γ) e ferrita (α).

4.2 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRABALHO

Na Tabela 4 encontram-se os parâmetros de cada uma das experiências realizadas, nas quais foi modificada apenas a temperatura de trabalho.

Tabela 4 Grupo de amostras 2. Descrição das experiências realizadas para avaliar o efeito da temperatura na espessura final da camada nitretada.

Variáveis do tratamento					Espessura na borda(μm)	
Grupo	#	Temperatura °C	Pressão	Tempo	Austenita	Ferrita
2	3	350	0,2 Torr	240 min	2,0	2,4
	4	400			2,3	3,3
	5	450			11,6	13,4
	6	500			19,6	20,6

A Tabela 4 mostra que o aumento da temperatura de trabalho permite a formação de camadas nitretadas com espessura crescente desde 2,0 até 19,6 μm para a fase austenítica e desde 2,4 até 20,6 para a fase ferrítica. Estes resultados permitem calcular os coeficientes de difusão nesta faixa de temperatura para as fases presentes no material.

4.2.1 Cálculo do coeficiente de difusão em função do tempo de tratamento

A nitretação á plasma é um processo termoquímico, ou seja, um processo no qual a formação da camada pode ser explicada do ponto de vista da difusão no estado sólido.

Partindo dos dados fornecidos pelos componentes de medição próprios do reator onde foram feitas as experiências, podem ser calculados os coeficientes de difusão em função da espessura da camada obtida para cada uma das temperaturas de tratamento.

Os coeficientes de difusão foram calculados para um tempo de 240 min, partindo do pressuposto que a espessura da camada variava em função do tempo pela função, de acordo com a solução aproximada da 2ª Lei de Fick.

A segunda Lei de Fick é definida pela equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 19}$$

Sendo C a concentração que depende de t e x, sendo t o tempo de tratamento, D o coeficiente de difusão e x a distância percorrida pelos átomos.

A solução da segunda Lei de Fick para um sólido semi-infinito no qual se tem uma concentração na superfície constante, própria de processos termoquímicos como nitretação é:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Eq 22}$$

Sendo C_x a concentração na camada para um tempo t a uma distância x a concentração inicial do nitrogênio no aço e C_s a concentração na superfície do material.

Se, $C_x = \frac{C_s + C_0}{2}$ a Eq 23 fica:

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{1}{2} \quad \text{Eq 23}$$

Por tabela de solução para a função erro se tem que $\operatorname{erf}(0.5) = 0.5$, então:

$$d = \sqrt{Dt} \quad \text{Eq. 24}$$

Onde d é a espessura, D o coeficiente de difusão e t o tempo de tratamento.

Isolando D

$$D = \frac{d^2}{t} \quad \text{Eq. 25}$$

Substituindo os valores da espessura e do tempo na equação anterior para calcular o coeficiente de difusão D para cada fase. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5 Cálculo do coeficiente de difusão D em função da espessura na borda da amostra obtida em um tempo 240 min para a fase austenítica e ferrítica.

Temperatura °C	Espessura experimental (m)		D (m ² /s)	
	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita
350	1,98E-06	2E-06	2,73386E-16	4,0691E-16
400	2,33E-06	3E-06	3,769E-16	7,4561E-16
450	1,16E-05	1E-05	9,32314E-15	1,2417E-14
500	1,96E-05	2E-05	2,67E-14	2,9348E-14

Na Tabela 5 observa-se que conforme aumenta a temperatura de tratamento aumenta também a espessura da camada e o coeficiente de difusão.

Os coeficientes calculados na Tabela 5 são os coeficientes aparentes do nitrogênio para as fases ferrita e austenita. Na teoria os coeficientes da fase ferrítica teriam ao redor de duas ordens de grandeza a mais do que os coeficientes do nitrogênio para a fase austenítica. Isto acontece porque a difusão deste sistema não está completamente explicada pela lei de Fick (difusão no sólido). Existem outros mecanismos associados que serão explicados na seção 4.4.1.

O nitrogênio é um átomo que difunde intersticialmente dentro do reticulado cristalino tanto da ferrita como da austenita, no caso dos aços com microestrutura dúplex. O coeficiente de difusão é função da probabilidade de um átomo intersticial para pular de um interstício a outro; esta probabilidade depende da frequência de vibração dos átomos intersticiais dentro da rede cristalina [46]. Ao aumentar a temperatura, a frequência de vibração dos átomos aumenta e também a probabilidade de um átomo de pular de um interstício a outro. Isto aumenta o coeficiente de difusão, que é uma medida do fluxo de material que se difunde dentro de um sólido. Quanto maior D, maior é o fluxo de átomos dentro do material, havendo formação, portanto, de camadas mais espessas em temperaturas maiores.

Alguns autores calcularam coeficientes de difusão de nitrogênio em aço inoxidável austenítico para várias temperaturas, a partir de modelação matemática e medidas experimentais de espessura de camadas nitretadas. Os valores dos coeficientes de difusão achados na literatura encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 Valores de coeficientes de difusão apresentados por vários autores para difusão de nitrogênio em aço inoxidável austenítico. Os últimos três coeficientes de difusão para a temperatura de 400°C correspondem a difusão do nitrogênio em monocristais de 316L com orientação *(001), **(110), ***(111)

D (m2/s)	T (°C)	Aço inoxidável austenítico	Referência
1,68 E-16	380	1Cr18Ni9Ti	[33]
4,81 E-16	400	316L	[41]
7,7 E-16*			[47]
5,0 E-16**			
3,8 E-16***			
4,8 E-15	420	304	[48]
6 E-15	420	316	
9,2 E-15	445		

Não foram encontrados na literatura coeficientes de difusão para nitrogênio em aços inoxidáveis dúplex para nitretação em baixa temperatura. Ao comparar os valores dos coeficientes das Tabela 5 e Tabela 6, pode-se observar que os coeficientes de difusão encontrados neste trabalho, para a austenita, mesmo com microestrutura diferente, são similares aos encontrados na literatura, pois são da mesma ordem de grandeza. Além disto, ao comparar os valores dos coeficientes encontrados para aços inoxidáveis austeníticos percebe-se que não são iguais entre si, mesmo tendo a mesma tendo a mesma estrutura cristalina. Estes valores mostram que a difusão do nitrogênio dentro do reticulado cristalino do aço inoxidável depende da microestrutura do material, dos elementos de liga presentes [37] da orientação cristalográfica (textura) [41], [49], [50] e do ciclo de nitretação [48]. Para a temperatura de 400°C (ver Tabela 6) pode-se ver que os coeficientes de difusão são diferentes entre si. Mas no caso específico do monocristal com orientação (111), o coeficiente calculado é muito próximo ao encontrado neste trabalho para a fase austenítica.

Vários modelos foram propostos para explicar a difusão do nitrogênio no aço inoxidável austenítico: modelo de armadilhas [31], o modelo baseado na segunda lei do Fick e na dependência do coeficiente de difusão da concentração de nitrogênio [32], ou o modelo baseado na combinação dos dois modelos anteriores [37]. Este último é o que melhor explica a difusão do nitrogênio no aço inoxidável austenítico.

A difusão do nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos é um processo que envolve mudanças no volume do material, isto porque a presença do átomo de nitrogênio intersticial produz uma expansão local na célula unitária na matriz do sólido. Este fenômeno implica a aparição local de tensões induzidas pelo gradiente de concentração do nitrogênio dentro do sólido. Isto influencia o transporte de nitrogênio dentro do aço [33], [51].

Nas Figura 8 e na Figura 19 é apresentada a forma como o coeficiente de difusão depende da ocupância (Figura 19) ou concentração de átomos de nitrogênio (Figura 8) na camada nitretada. Esta dependência dos coeficientes de difusão só existe para ocupâncias entre 0,17 e 0,61, tendo o coeficiente máximo de difusão para a ocupância de 0,4. Os átomos de nitrogênio que se difundem dentro da austenita têm como locais de preferência os interstícios octaédricos. A dissolução do nitrogênio na estrutura austenítica produz uma expansão na estrutura cristalina. Para um átomo de nitrogênio conseguir se movimentar de um interstício octaédrico para outro desocupado, este átomo deve ficar temporariamente em um local intersticial tetraédrico o qual é considerado como o estado ativado para a difusão intersticial no reticulado CFC. À medida que ocorre este movimento, a célula unitária se dilata fazendo que os tamanhos dos locais intersticiais fiquem maiores, reduzindo a energia de ativação do processo. Com o aumento da quantidade de nitrogênio na estrutura, a ocupância dos locais intersticiais aumenta. Isto diminui a probabilidade de um átomo de nitrogênio, que se encontra no estado ativado, possa pular a um local não ocupado. Em consequência, o coeficiente de difusão diminui. [37], [52]

O efeito da temperatura no coeficiente de difusão do nitrogênio, em um aço AISI 316, pode ser visto na Figura 19. Este coeficiente aumenta com o aumento da temperatura.

Figura 19: Gráfico do coeficiente de difusão do nitrogênio em função da quantidade de nitrogênio presente na camada formada. Isto para os aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316 que foram submetidos à nitretação gasosa a várias temperaturas por um tempo de 22 horas. [48]

4.2.2 Cálculo das constantes Q e D₀

Baseado nos cálculos do coeficiente de difusão, é possível calcular as constantes Q e D₀ para cada fase do material: austenita (gama) e ferrita (alfa).

Tem-se que:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad \text{Eq. 26}$$

Onde,

D: coeficiente de difusão

D₀: constante pré-exponencial independente da temperatura

Q: energia de ativação para a difusão

R: constante dos gases, 1,987 cal/molK

T: temperatura

$$\ln(D) = \ln\left(D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}\right) \quad \text{Eq. 27}$$

$$\ln(D) = \frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(D_0) \quad \text{Eq. 28}$$

Na Figura 20 se encontra o gráfico de $\ln(D)$ em função de $1/T$. Observa-se pode ser feito um ajuste linear.

Figura 20 curva $\ln(D)$ vrs $1/T$, para cada uma das fases presentes no material: alfa e gama.

Da Eq. 28 se tira que:

$$m = \frac{-Q}{R} \quad \text{Eq. 29}$$

$$b = \ln(D_0) \quad \text{Eq.30}$$

Na Tabela 7 estão os valores de Q e D_0 calculados a partir dos parâmetros da linha de tendência dos dados (m e b).

Tabela 7 Valores de Q e D_0 calculados a partir dos parâmetros m e b da linha de tendência dos dados da Figura 20, para cada fase presente no material

	m	b	R²	Q (cal/mol)	D₀ m²/s
gama	-16159	-10,42	0,9232	32107,93	2,959E-05
alfa	-14977	-11,77	0,8943	29759,29	7,764E-06

Alguns autores calcularam os coeficientes de difusão a partir de modelos matemáticos que descrevem o processo de difusão do nitrogênio no aço inoxidável austenítico. Moskalivione [41] calculou que o valor da constante pré-exponencial era $8,37 \text{ E-6 m}^2/\text{s}$ e Parascandola [31] assumiu para os seus cálculos dos perfis de difusão do nitrogênio uma constante pré-exponencial de $\text{E-7 m}^2/\text{s}$. Para a energia de ativação, tanto Parascandola [31] como Möller [34] assumiram para os seus cálculos o valor de 1,1 eV (25370 cal/mol).

Comparando estes valores com os calculados para a fase gama do aço inoxidável dúplex neste trabalho, pode-se dizer que no caso da energia de ativação, a diferença foi só de 0,18 eV (4151 cal/mol). Isto sugere que a difusão na fase austenítica do aço inoxidável duplex tem uma barreira energética parecida com a encontrada para a difusão do nitrogênio em austenita expandida de aços inoxidáveis austeníticos. Observa-se, também, que a ferrita e a austenita têm energias de ativação parecidas. No caso da constante pré-exponencial, ao comparar o dado de Parascandola [31] com o calculado neste trabalho, a diferença é de mais ou menos uma ordem de grandeza. Mas ao comparar com os dados de Moskaliovien [41], o valor é muito similar, sendo a constante pré-exponencial encontrada neste trabalho menor. Este resultado era esperado, pois a presença da fase ferrítica no material influencia de alguma maneira a difusão do nitrogênio na fase gama. Isso se dá porque um átomo intersticial consegue difundir mais rápido em uma estrutura cúbica

de corpo centrado (ferrita) do que em estrutura cúbica de face centrada (austenita), como será discutido mais adiante.

4.3 VARIAÇÃO DA MICROESTRUTURA

A descrição das experiências que foram realizadas para avaliar o efeito da microestrutura no processo de nitretação a plasma é apresentada na Tabela 8. A amostra 8 foi submetida a um tratamento térmico, para aumentar a quantidade de ferrita em equilíbrio na microestrutura, antes de ser nitretada, enquanto que a amostra 7 só foi nitretada. Neste grupo de amostras objetivou-se avaliar a influência da quantidade de ferrita no processo de nitretação a plasma.

Tabela 8: Grupo de amostras 3. Descrição das experiências realizadas para avaliar o efeito da microestrutura na espessura final da camada nitretada. A amostra 8 foi submetida a um tratamento térmico par aumentar a quantidade de ferrita em equilíbrio na microestrutura, enquanto que a amostra 7 não.

Grupo	Condição	#	Variáveis do tratamento			
			Temperatura °C	Pressão	Tempo	Espessura na borda (µm)
3	Como recebido	7	450	2,5 Torr	360 min	18,1
	Tratado Termicamente	8				13,83

4.3.1 Material após tratamento térmico

Na Figura 21 podem-se observar os difratogramas do material a) como recebido e tratado termicamente e b) material simplesmente como recebido. Observa-se que o tratamento térmico não levou à formação de precipitados, tendo ocorrido somente transformação de parte da austenita em ferrita durante o tratamento. O aço continua tendo duas fases, uma ferrítica e outra austenítica, porém com proporções diferentes. Verifica-se no difratograma que a quantidade de ferrita no material tratado termicamente aumentou. De fato, as medidas obtidas por estereologia quantitativa, apresentadas na Tabela 9, mostram que a quantidade de ferrita na microestrutura aumentou consideravelmente

Figura 21 Comparação dos difratogramas obtidos para o material como recebido e tratado termicamente e o material simplesmente como recebido.

Tabela 9 Quantidade de ferrita e austenita medidas por estereologia quantitativa para o material como recebido e para o material após tratamento térmico.

Condição	#	Austenita (%)	Ferrita (%)
Como recebido	7	59,36	40,63
tratado	8	35,6	64,36

4.3.2 Material após ser nitretado

Nas Figura 22 e Figura 23, encontram-se as comparações dos difratogramas das amostras, antes e depois de serem nitretadas, obtidos por incidência normal como de ângulo rasante. Pode-se ver que as intensidades dos picos principais da austenita e da ferrita estão invertidos, isto devido à forma como foram feitos os testes de difração, o ângulo de incidência muda, e com isto as intensidades dos picos das fases presentes no material por efeito da textura deste.

Nessas figuras, Figura 22 e 23, conseguem-se identificar dois picos que não existem nos difratogramas do material antes de ser nitretado, para ângulos $2\theta = 37,04^\circ$ e $2\theta = 40,58^\circ$. O pico em 37° aparece com uma intensidade muito baixa razão pela qual foi necessário realizar a difratometria com ângulo rasante.

Para a temperatura de 450° a literatura reporta a formação de nitretos de cromo [27]. Isto concorda com os resultados obtidos nesta pesquisa, pois o pico $2\theta = 37,04^\circ$, corresponde ao nitreto de cromo CrN (os outros picos do CrN também foram encontrados, embora não sejam visíveis nos difratogramas aqui apresentados).

Figura 22: Comparação do difratograma obtido para o material como recebido e o difratograma obtido com ângulo rasante para a amostra 7 (linha continua).

Figura 23: Comparação do difratograma obtido para o material após tratamento térmico e o difratograma obtido com ângulo rasante para a amostra 8 (linha continua).

O deslocamento de um pico de austenita para a esquerda significa que houve aumento do parâmetro de rede daquela fase. No difratograma da Figura 25, estão

identificados os picos 1 e 2, deslocados para a esquerda do pico (111) da fase austenítica. Estes picos foram identificados como austenita expandida. O pico que está mais afastado ($40,50^\circ$) do pico original corresponde à formação de austenita expandida nas bordas do corpo de prova, pois esta região tem maior teor de nitrogênio. O pico mais próximo ($43,58^\circ$), corresponde à austenita expandida formada no centro da amostra. A existência dos dois picos se explica pela presença de duas regiões nitretadas onde uma tem maior conteúdo de nitrogênio (borda) portanto maior parâmetro de rede do que a outra (centro) com menor parâmetro de rede devido a um menor teor de nitrogênio.

Figura 24: Difratograma da amostra 7, para 2θ entre valores de 39 e 45° . Os picos enumerados correspondem a 1: austenita expandida nas bordas, 2: austenita expandida no centro da amostra.

A expansão da austenita pôde ser observada, também, para o plano (200). Na Figura 25, observa-se assimetria do pico (200) da austenita, para ângulos 2θ entre os valores $50,48^\circ$ indicando a presença de gradiente de nitrogênio em solução na austenita e formação da austenita expandida no centro da amostra. Enquanto que a formação da austenita expandida na borda da amostra aparece gerando uma assimetria do pico α (110) ao redor de 45° . O difratograma não apresenta um pico

visível nesta região, pois a contribuição do pico (110) da ferrita se confunde como o pico da austenita expandida formada na borda para o pico (200) da austenita.

Figura 25 Difratograma da amostra 7, para 2θ entre valores de 42 e 52°. Os picos enumerados correspondem a 1: austenita expandida nas bordas, 2: austenita expandida no centro da amostra do substrato.

Um detalhe que é importante ressaltar no difratograma da Figura 25 é que o primeiro pico identificado da fase ferrítica (amostras nitretadas) é assimétrico e parece ter uma forma de gradiente. Este gradiente, da mesma forma como observado para os picos da austenita pode ser identificado como sendo de ferrita expandida. Este pico foi observado por Bielawski [42] e outros pesquisadores [53].

Os picos que aparecem nos difratogramas das amostras nitretadas são mais largos do que os picos dos difratogramas das amostras sem nitretar. A presença de picos finos no difratograma indica que a distância entre os planos cristalográficos dentro do cristalito (menor parte orientada dentro do material) é a mesma. O alargamento dos picos significa que os planos deixam de ser equidistantes porque existe uma distorção no reticulado cristalino devido a tensões residuais. Neste estudo as tensões são induzidas pela difusão intersticial do nitrogênio, quem se aloja dentro do material causando distorções e expansão da estrutura cristalina.

O alargamento dos picos tem sido interpretado por autores como Larisch et al [19] como um aumento na célula unitária devido à presença do nitrogênio nos interstícios da camada nitretada. Bielawski *et al* [42] discutem que em temperaturas baixas as transformações para austenita expandida devem ocorrer em pequenos volumes havendo formação de uma estrutura muito fina, o que explicaria o alargamento dos picos de difração.

Blawert *et al* [54] estudaram o processo de *Plasma immersion ion implantation* (PIII) em aços inoxidáveis austeníticos e dúplex. Eles testaram duas temperaturas de tratamento: 400°C e 500°C. Para 400°C eles encontraram que toda a ferrita presente no aço dúplex se transformou em austenita expandida. Enquanto que, para a temperatura de 500°C os picos de austenita expandida são menores e os picos principais do difratograma correspondiam a ferrita e CrN. Eles explicaram que isto poderia ser devido à transformação da fase metaestável de austenita expandida em ferrita e CrN. E também que o potencial termodinâmico que permitiu isto é devido às tensões internas causadas pela supersaturação de nitrogênio na célula unitária. A transformação da ferrita em austenita na presença de um aumento de concentração suficiente de nitrogênio é um processo possível. Pois este elemento de liga é um forte estabilizador de austenita o que pode provocar a transformações de fase. Neste trabalho, a temperatura de tratamento de 450° é intermediária entre as duas temperaturas dos tratamentos estudados por Blawert. Observou-se que houve formação de austenita expandida embora também tenha ocorrido precipitação de nitreto de cromo CrN. A formação deste nitreto é causada porque nesta temperatura de trabalho o cromo tem mobilidade suficiente para se unir ao nitrogênio, que difunde na camada nitretada formando CrN [35].

Bielawski *et al* [38] não conseguiu identificar todos os picos nos difratogramas obtidos para os aços com microestrutura dúplex. Embora ele tivesse encontrado que para um tratamento de nitretação gasosa a 450°C por 3h, toda a austenita se transformou em austenita expandida. Para temperaturas inferiores a 500°C, estes autores observaram que a camada nitretada se caracterizava por não ser homogênea. Ela estava formada principalmente por duas fases, sendo a formada nos grãos austeníticos austenita expandida e nos ferríticos martensita expandida.

4.3.3 Espessura da camada nitretada

Na Tabela 8 são apresentados os valores da espessura média (média das espessuras para as duas fases expandidas formadas na superfície do material), sendo esta maior no material como recebido que foi nitretado do que o tratado termicamente e depois nitretado. Ver Figura 26 e Figura 27.

Figura 26: Micrografia da borda da amostra do material como recebido nitretado (amostra 7).

Figura 27: Micrografia da borda da amostra do material submetido a tratamento térmico e nitretado (amostra 8).

Bielawski [42] explica que a formação da camada nitretada dependerá da composição química do substrato no qual é formada. Neste caso é sabido que o material nitretado possui duas fases: austenita e ferrita. Sendo a concentração de cromo maior na ferrita do que na austenita.

O modelo mais aceito que explica a difusão do nitrogênio no interior de um aço inoxidável austenítico é o modelo de armadilhas [31], [35], [55] no qual é explicado que o ingresso do N está condicionado à quantidade de átomos de N pré-existentes dentro do material. Isto mostra que a difusão do nitrogênio dentro do material depende da concentração desse átomo no material. A afinidade eletrônica do Cr com o N é grande. Assim, os átomos de Cr capturam os átomos de nitrogênio formando armadilhas. Assim que as armadilhas vão sendo preenchidas vai variando, ao mesmo tempo, a velocidade de difusão do nitrogênio na estrutura cristalina.

Se este modelo é aceito para o material estudado, o crescimento da camada em dois materiais com a mesma composição química dependerá da fração de cada fase no material, a quantidade de ferrita e de austenita.

O balanço de fases num material pode ser alterado por meio de tratamentos térmicos nos quais se garanta a mesma quantidade de fases, mas introduzindo a transformação de uma das fases presentes em outra. Neste caso (Tabela 9) o aço tratado termicamente ficou com maior quantidade de ferrita e menor de austenita do que o material como recebido. O aumento da fase alfa implica que o número de armadilhas disponíveis para capturar nitrogênio é maior, motivo pelo qual o crescimento da camada será mais lento. Assim pode-se explicar porque, para uma mesma temperatura e tempo de tratamento, a distância percorrida pelos átomos de nitrogênio no material com maior quantidade de austenita (material como recebido) será maior do que a espessura da camada formada no material com maior quantidade de ferrita (material tratado termicamente).

4.4 CAMADA FORMADA POR NITRETAÇÃO A PLASMA

4.4.1 Morfologia da camada nitretada

Em condições ideais, supondo que a difusão do nitrogênio nas fases de equilíbrio do ferro (ferrita e austenita) e que a formação da camada fosse totalmente controlada pela difusão no volume, é possível calcular a espessura da camada, sabendo-se o coeficiente de difusão em cada temperatura usando a Eq. 31. Na Eq. 24 se tem a relação entre a distância de difusão dos átomos e o coeficiente de difusão. Substituindo a Eq. 26 na Eq.24 fica:

$$d = \sqrt{D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} t} \quad \text{Eq.31}$$

Onde D_0 e Q são as constantes de difusão para o nitrogênio.

Tabela 10 Valores das constantes D_0 e Q para a difusão do nitrogênio no ferro puro nas fases CCC (ferrita) e CFC (austenita) [56]

	D_0 (cm²/s)	Q (cal/mol)
Ferrita	0,0047	18.300
Austenita	0,0034	34.600

Na Tabela 11 encontram-se os coeficientes de difusão teóricos para cada fase calculados, utilizando as constantes D_0 e Q da Tabela 10 e a espessura da camada formada em condições ideais.

Tabela 11 Valores de D (coeficiente de difusão) e d (espessura da camada) em condições ideais (Tabela 10) para cada fase do aço duplex.

Temperatura	D teórico (cm ² /s)		d teórica (cm)		d teórica (μm)	
	gama	alfa	gama	alfa	gama	alfa
350	2,47E-15	1,79E-09	5,964E-06	0,0051	0,0596	51
400	1,97E-14	5,36E-09	1,684E-05	0,0088	0,1684	88
450	1,18E-13	1,38E-08	4,121E-05	0,0141	0,4121	141
500	5,6E-13	3,15E-08	8,98E-05	0,0213	0,898	213

Esses cálculos, entretanto, consideram somente difusão unidirecional em cada uma das fases (ferrita ou austenita) do aço duplex. Segundo os valores da espessura da camada teórica (d), mostrado na Tabela 11, considerando difusão unidirecional, a formação da camada nitretada no material durante o processo de nitretação poderia ser esquematizada como apresentado na Figura 28.

Figura 28 Morfologia teórica da camada formada por difusão de nitrogênio unidirecional pelo tratamento de nitretação num material bifásico.

Esta morfologia é explicada porque existe diferença da difusão do nitrogênio nas duas fases do material. Na difusão de um átomo existem duas propriedades que a afetam diretamente, solubilidade e difusividade.

A solubilidade está associada à quantidade de átomos que podem se hospedar dentro da célula unitária, neste caso a estrutura CFC (austenita) pode acomodar muitos mais átomos de nitrogênio no seu interior do que a estrutura CCC (ferrita).

A difusividade é a “facilidade” que um átomo tem para se movimentar no interior do reticulado cristalino, ultrapassando barreiras constituídos pelos átomos substitucionais do reticulado. Os átomos intersticiais conseguem se movimentar mais rápido dentro da estrutura de corpo centrado porque o fator de empacotamento² é menor, portanto menor densidade atômica, razão pela qual é mais fácil atravessá-la. Já a difusão de nitrogênio na estrutura austenítica é muito mais difícil devido ao maior fator de empacotamento da estrutura CFC, comparado com a da estrutura ferrítica CCC. Em resumo a difusividade é maior na estrutura CCC do que na CFC, e a solubilidade é maior na CFC do que na CCC. Segundo este raciocínio se explica a existência de uma diferença de espessura entre as fases.

A morfologia teórica, calculada acima, apresentada na Figura 29 não corresponde à morfologia encontrada neste estudo (Figura 26 e Figura 27), mostrada na Figura 29

Na Figura 29 pode-se observar que além de haver uma diferença de espessura da camada nas duas fases, determinada por diferentes difusividades e solubilidades em cada uma das fases; devem existir outros fatores que permitem que a espessura nas duas fases chegue a da mesma ordem de grandeza.

² O fator de empacotamento é o número de átomos que existem dentro da célula unitária. No caso da estrutura CCC cabem 2 átomos. Em quanto que na estrutura CFC cabem 4 átomos

Figura 29 Representação esquemática da morfologia da camada formada por nitretação a plasma. Pode-se observar que o limite inferior da camada não é reto, pois apresenta arcos côncavos e convexos.

Esta morfologia da camada também foi encontrada por outros autores. Bielawski et al [42] explicam que esta forma da camada demonstra que a difusão na ferrita e na austenita são diferentes. Sendo o crescimento na fase ferrítica mais rápido do que na fase austenítica, dando origem à concavidade do arco formado na camada. A espessura da camada é maior em cima do grão ferrítico e fica menor em cima do grão austenítico. Christiansen [57] explica que a diferença na espessura de grão a grão é devida ao efeito da diferença nas composições químicas da austenita e da ferrita na solubilidade e difusividade do nitrogênio no desenvolvimento da austenita expandida.

Tabela 12 Valores teóricos e experimentais da espessura da camada (d) para cada uma das fases presentes no material: austenita (gama) e ferrita (alfa).

Temperatura	Espessura teórica (μm)		Espessura experimental (μm)	
	gama	alfa	gama	alfa
350	0,06	50,71	1,98	2,42
400	0,17	87,82	2,33	3,28
450	0,41	140,97	11,59	13,37
500	0,90	212,83	19,60	20,56

Ao comparar os valores das espessuras, teórica e experimental, apresentadas na Tabela 12, observa-se que para a fase ferrítica a espessura teórica é muito maior do que a achada experimentalmente. Na fase austenítica, a espessura experimental é muito maior do que a teórica. Conclui-se que a camada formada na ferrita diminui e aquela formada na austenita aumenta.

Analisando este resultado pode-se pensar que na formação da camada, o fenômeno de difusão do nitrogênio não é unidirecional, como assumido pelo modelo teórico (Figura 28).

Na verdade existem 4 fluxos de nitrogênio que produzem a formação da morfologia experimental da camada:

1. Atmosfera ao material
2. Difusão pelo contorno de grão
3. Fluxo de nitrogênio da ferrita para a austenita.
4. Difusão no volume

Na Figura 30 encontra-se um esquema que mostra os fluxos de nitrogênio no interior da camada formada por nitretação.

Figura 30 Representação esquemática dos fluxos de nitrogênio presentes na camada nitretada. 1-Fluxo de nitrogênio da atmosfera ao interior do material, 2- Fluxo de nitrogênio ao interior do material pelo contorno de grão, 3- Fluxo de nitrogênio da fase ferrítica à fase austenítica, 4- Difusão no volume.

1. Fluxo da atmosfera para o interior do material: por este fluxo o nitrogênio existente no plasma entra no interior do material para formar a camada nitretada. Este é o fluxo principal de nitrogênio e explica o crescimento da camada no interior do material.
2. Difusão pelo contorno de grão: a difusão do nitrogênio ocorre não somente no volume do substrato, mas também pelo contorno de grão. Este fluxo de nitrogênio explica que este átomo ao entrar pelos limites existentes entre as fases gama e alfa, faz que a interface resultante seja formada por concavidades (Figura 29) e não por uma linha reta (Figura 28).

3. Fluxo lateral de nitrogênio da ferrita para a austenita: a difusão de um átomo não só depende dos interstícios disponíveis, onde possa se hospedar e dos obstáculos que existam no material. A difusão depende também do equilíbrio termodinâmico que existe entre as duas fases presentes: alfa e gama, isto é que a atividade no nitrogênio seja a mesma em todas as fases do material. O nitrogênio sempre tenderá a passar da ferrita à austenita para atingir o equilíbrio.
4. Difusão no volume: esse fluxo está dado pela difusão de nitrogênio dentro dos grãos austeníticos e ferríticos. O qual foi explicado acima pelo modelo de trapping-detrapping.

Segundo os três fluxos discutidos no parágrafo anterior, o mecanismo de formação da camada nitretada pode ser proposto como segue:

O nitrogênio presente no plasma nitretante está em forma de cátions. Os átomos deste elemento são atraídos para a superfície da amostra (catodo). Assim que o N atinge a superfície começa a se difundir para o interior do material tanto pelos grãos como pelos seus contornos. À medida em que o material vai se enriquecendo em nitrogênio, os contornos das regiões enriquecidas migram para o interior do grão. À medida em que a camada vai crescendo, parte do nitrogênio presente na fase alfa difunde para a austenita, para com isto tentar atingir o equilíbrio termodinâmico.

4.4.2 Topografia da camada nitretada

Neste trabalho foi realizada nitretação a plasma convencional, razão pela qual as amostras após o tratamento apresentaram duas regiões distintas na superfície, devido ao efeito de borda anteriormente explicado. Por isto foi estudada a mudança na topografia da superfície na amostra 1 (Tabela 2). As duas regiões formadas foram comparadas entre si. Na Figura 31 é apresentada uma micrografia onde se consegue diferenciar as duas regiões.

Figura 31: Micrografia obtida por MEV da superfície nitretada. Pode-se observar as duas regiões obtidas pelo confinamento do plasma na borda (esquerda da imagem). Verifica-se que a borda tem uma rugosidade maior do que a região central da amostra.

4.4.2.1 Região da borda

A camada nitretada foi formada nesta região, na qual o plasma se concentrou. Nas micrografias das Figura 32, Figura 33, Figura 34 e Figura 35 pode-se observar que a rugosidade da superfície da amostra foi alterada de forma heterogênea. Em certas regiões formam-se elevações na superfície. Na micrografia obtida por AFM, observa-se que a rugosidade na superfície é diferente em diferentes regiões, como resultado da presença das duas fases presentes na microestrutura do aço duplex: uma mais lisa e outra que apresenta um relevo formado por linhas paralelas. Na micrografia obtida por MEV (aumento maior) é possível ver que a fase que apresenta linhas paralelas parece mais elevada em relação às áreas menos rugosas.

Então, comparando as micrografias do material antes de ser nitretado (Figura 15 e Figura 16) e após nitretar (Figura 32, Figura 33 e Figura 34), pode-se dizer que

a difusão do nitrogênio dentro do aço gera uma deformação plástica na superfície do material. Na área central, devido ao bombardeamento das espécies presentes no plasma, contra a amostra, foi gerada uma topografia inicial uniforme; e no caso da borda ocorreu houve uma deformação plástica, com formação de elevações claramente definidas, as quais se caracterizam pela presença de linhas paralelas, formando pequenos degraus.

Figura 32 Micrografia da borda da amostra obtida por AFM de contato. Esquerda: scan size 50. Direita: scan size 20. Amostra #1, nitretada a 400 °C por 720 min com $p=1,8$ torr. Pode-se observar a existência de duas regiões presentes: uma com linhas paralelas e outra mais lisa. As linhas paralelas correspondem a bandas de deformação.

Figura 33: Micrografia obtida por MEV da borda da amostra nitretada. Amostra #1, nitretada a 400 °C por 720 min com $p=1,8$ torr. Esta superfície é perpendicular à direção de laminação. Observam-se ilhas que têm linhas paralelas (bandas de deformação) numa matriz lisa, aparentemente sem modificações superficiais.

Figura 34 Superfície da amostra 6. Nitretada a 500 °C por 240 min. Esta superfície é paralela à direção de laminação. Pode-se dizer que existem duas fases, uma delas apresenta bandas de deformação.

Resultados parecidos com os obtidos nas Figura 33 e Figura 34 foram apresentados por Borgioli [44]. Na Figura 35 pode-se ver duas micrografias do aço 316L nitretado em duas condições de pressão diferentes. Vê-se que nos grãos austeníticos do material se apresentam linhas paralelas que parecem ser linhas de escorregamento.

Para saber qual era a fase deformada, foi medida a microdureza HV 0,01 na amostra 5 (Tabela 2). A dureza medida para a fase gama foi de 1167,857 HV e para a fase alfa foi de 993,8 HV. Com isto pode-se identificar a fase alfa como aquela que apresenta as linhas de escorregamento ou bandas de deformação. Assim que o nitrogênio entra no material, consegue atingir uma concentração em solução sólida tão elevada que a deformação do reticulado desenvolve elevadas tensões de compressão que chegam a causar deformação plástica. Esta deformação ocorre por escorregamento na fase austenítica e com desenvolvimento de bandas de deformação na fase ferrítica.

No caso do material monofásico CFC (Figura 355 e Figura 366) as linhas de escorregamento ou bandas de deformação vão se apresentar em todos os grãos da fase presente.

Figura 35: Micrografias da superfície do aço 316L nitretado a 1.5 (a) e 20 (b) hPa. [44]

As micrografias obtidas da superfície tanto as apresentadas neste trabalho como as de Borgioli [44] não foram atacadas quimicamente para revelar a sua microestrutura. Esta morfologia da superfície, de aparência atacada é explicada pelo efeito das elevadas tensões compressivas desenvolvidas no processo de nitretação a plasma em baixa temperatura, devido à formação de fases expandidas, como discutido anteriormente. O efeito da pressão na formação desse relevo pode ser visto na Figura 355, onde se observa maior relevo se desenvolve para menor pressão de trabalho. A medida que a pressão diminui o fluxo de átomos de nitrogênio que incide sobre a superfície da amostra aumenta. Isto devido ao aumento na energia dos íons, pois a tensão de descarga e livre caminho médio aumentam [58].

Estas modificações superficiais no material após nitretação tem sido observadas por outros autores [59], [60]. Sendo a Figura 36 o resultado mostrado por Fossati [59]. Ao comparar a Figura 33 pode-se verificar certa similaridade, embora as condições do tratamento e o material sejam diferentes. Comparando as imagens, vê-se que a evolução da superfície é parecida no caso dos grãos

austeníticos. Mas, na micrografia do aço dúplex é nítido que a fase ferrítica é quem sofre uma “expansão” superficial notável.

Figura 36: Micrografia obtida por MEV da superfície nitretada do aço inoxidável 316L. Nitretado à plasma por 5 horas a uma temperatura de 703K. Fossati [59].

5 CONCLUSÕES

- O plasma, na nitretação a plasma convencional, se concentra nas bordas da amostra. Isso fez com que a borda tenha sido a região intensamente nitretada, ficando o centro menos nitretado, com uma camada mais fina e com menor teor de nitrogênio.
- Os valores dos coeficientes de difusão aparente para o nitrogênio, na fase austenítica, obtidos para as temperaturas 350, 400, 450 e 500 °C foram $2,72 \times 10^{-16}$, $3,7 \times 10^{-16}$, $9,32 \times 10^{-15}$ e $2,67 \times 10^{-14}$ m²/s respectivamente.
- Os valores dos coeficientes de difusão aparente para o nitrogênio, na fase ferrítica, obtidos para as temperaturas 350, 400, 450 e 500 °C foram $4,07 \times 10^{-16}$, $7,45 \times 10^{-16}$, $1,24 \times 10^{-14}$ e $2,93 \times 10^{-14}$ m²/s respectivamente.
- Os valores das energias de ativação obtidos foram 29671,81 cal/mol para a fase gama e 27923,31 cal/mol para a fase alfa.
- Os valores das constantes pré-exponenciais obtidos foram $7,36 \times 10^{-6}$ m²/s para a fase gama e $2,71 \times 10^{-6}$ m²/s para a fase alfa.
- Os valores de espessura de camada de camada nitretada nas regiões ferríticas e austeníticas da amostra não podem ser explicadas por um modelo simples de difusão unidirecional no volume do substrato.
- Os difratogramas obtidos para as amostras 7 e 8 (Tabela 2) mostram que, na nitretação a plasma à 450 °C, existe a formação de austenita expandida. A fase metaestável foi identificada com um pico bem definido no ângulo 2 theta de 40° e uma assimetria no pico ~43,5°. A aparição desse pico mostra que houve uma região com uma alta expansão, que corresponde à borda, indicando maior concentração de nitrogênio difundido. A assimetria do pico ~43,5° corresponde à presença de um gradiente de nitrogênio e a uma baixa expansão do reticulado. A região com esta expansão menor corresponde ao centro da amostra, porque no centro a quantidade de nitrogênio que difundiu foi menor, devido ao efeito de borda que concentra o plasma.

- Os difratogramas obtidos para as amostras 7 e 8 (Tabela 2) mostram que, na nitretação a plasma à 450 °C, existe a formação de ferrita expandida. A fase metaestável foi identificada com uma assimetria no pico $\sim 44^\circ$, que denota a presença de gradiente de concentração de nitrogênio na camada sobre as regiões ferríticas.
- Nas amostras do grupo 3 (Tabela 8) nitretadas a 450 °C, ocorreu a precipitação de nitretos CrN, detectados pela técnica de difração de raios x.
- As camadas nitretadas nas amostras do grupo 3 (Tabela 8) foram observadas. O limite dessas camadas com o substrato possui forma de arco. A concavidade depende da fase na qual o nitrogênio difundiu. Também foi observado que a camada formada na amostra com tratamento térmico prévio de 1200 °C por uma hora (maior quantidade de ferrita) é menor do que no material como recebido.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Estudar com maior profundidade o efeito da quantidade de fase alfa no material na formação da camada nitretada.
- Refinar os cálculos dos coeficientes e das constantes de difusão a partir do mecanismo sugerido neste trabalho, no qual existem vários fluxos de nitrogênio no material.

7 REFERENCIAS

- [1] M. Pohl, "The ferrite / austenite ratio of dúplex stainless steel," *Z Met.*, vol. 86, pp. 97–102, 1995.
- [2] H. D. Solomon and J. T. M. Devine, *Dúplex stainless steels – A tale of two phases*. ASM, R.A. Lula. Ohio: ASM, Metals Park, 1982.
- [3] TMR Stainless, *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel*, Second edi. International Molybdenum Association (IMOA), 2009, p. 64.
- [4] Robert N Gunn, "Developments, grades and specifications," in *Dúplex stainless steels. Microstructure, properties and applications.*, First., Cambridge, England: Abington Publishing, 2003.
- [5] "Properties and Selectiond: Stainless Steel, Tool Materials ans Special Purpose Metals," in *Metals Handbook*, 9a ed., EUA: ASM International, 1980.
- [6] Robert N Gunn, "Alloy design," in *Dúplex stainless steels. Microstructure, properties and applications*, First., Cambridge, England: Abington Publishing, 2003.
- [7] R. C. Newmann and T. Shahrabi, "The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic stainless steel in hydrochloric acid," *Corros. Sci.*, vol. 27, no. 8, pp. 827–838, 1987.
- [8] J. Sik and I. Sup, "Evaluation of thermal aging embrittlement in CF8 duplex stainless steel by small punch test," *J. Nucl. Mater.*, vol. 278, pp. 96–103, 2000.
- [9] J. K. Sahu, U. Krupp, R. N. Ghosh, and H. Christ, "Effect of 475 ° C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 508, pp. 1–14, 2009.
- [10] C. A. Junior, *NITRETAÇÃO A PLASMA Fundamentos e Aplicações*. Editora UFNR, 2001.
- [11] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, *Handbook Of Plasma Processing Technology Fundamentals, Etching, Deposition, And Surface Interactions*. New Jersey, United States of America: Noyes Publications, 1990, p. 523.
- [12] N. A. G. Ahmed, *Ion Planting Technology*. New York: Wiley, 1987, p. 171.
- [13] M. . Manfrinato, "Influência da nitretação a plasma no comportamento em fadiga dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316.," Universidade de Sao Paulo, 2006.
- [14] R. P. Chapmann, *Glow discharge processes - sputtering and plasma etching*. New York: Wiley International, 1980, p. 406.
- [15] E. Menthe, A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, and K. Rie, "Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 133, no. 134, pp. 259–263, 2000.

- [16] J. Baranowska, S. Franklin, and C. Pelletier, "Tribological behaviour and mechanical properties of low temperature gas nitrided austenitic steel in relation to layer morphology," *Wear*, vol. 259, no. 1–6, pp. 432–438, Jul. 2005.
- [17] K. Rammohanrao, S. Mukherjee, P. Raole, and I. Manna, "Characterization of surface microstructure and properties of low-energy high-dose plasma immersion ion-implanted 304L austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 7, pp. 2049–2057, Dec. 2005.
- [18] J. C. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J. P. Riviere, and M. Drouet, "Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 12–13, pp. 1947–1951, Mar. 2010.
- [19] B. Larisch, U. Brusky, and H. Spies, "Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 119, pp. 205–211, 1999.
- [20] C. Kwietniewski, W. Fontana, C. Moraes, A. S. Rocha, T. Hirsch, and A. Reguly, "Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 179, pp. 27–32, 2004.
- [21] C. A. Jr, E. F. Silva, and A. E. Martinelli, "Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 139, pp. 2–6, 2001.
- [22] M. Olzon-Dionysio, M. Campos, M. Kapp, S. de Souza, and S. D. de Souza, "Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316L stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 21–22, pp. 3623–3628, Aug. 2010.
- [23] Y. Li, L. Wang, J. Xu, and D. Zhang, "Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2430–2437, Jan. 2012.
- [24] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics," in *Classical Electrodynamics*, Second., New York: Wiley, 1975, pp. 76–78.
- [25] A. R. P. de Ataíde, C. Alves Jr, V. Hajek, and J. P. Leite, "Effects during plasma nitriding of shaped materials of different sizes," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 167, no. 1, pp. 52–58, Apr. 2003.
- [26] C. X. Li, J. Georges, and X. Y. Li, "Active screen plasma nitriding of austenitic stainless steel," *Surf. Eng.*, vol. 18, no. 6, pp. 453–457, Dec. 2002.
- [27] C. Zhao, C. X. Li, H. Dong, and T. Bell, "Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2320–2325, Dec. 2006.
- [28] S. Corujeira Gallo and H. Dong, "Study of active screen plasma processing conditions for carburising and nitriding austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 24, pp. 3669–3675, Sep. 2009.
- [29] S. Corujeira Gallo and H. Dong, "On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding," *Vacuum*, vol. 84, no. 2, pp. 321–325, Sep. 2010.

- [30] K. Nagatsuka, A. Nishimoto, and K. Akamatsu, "Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, pp. S295–S299, Dec. 2010.
- [31] S. Parascandola, W. Möller, and D. L. Williamson, "The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 16, pp. 2194–2196, 2000.
- [32] S. Mandl, F. Scholze, H. Neumann, and B. Rauschenbach, "Nitrogen diffusivity in expanded austenite," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 175, pp. 1191–1195, 2003.
- [33] A. Galdikas and T. Moskalioviene, "Modeling of stress induced nitrogen diffusion in nitrided stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 12, pp. 3742–3746, Mar. 2011.
- [34] W. Moller, E. Richter, S. Parascandola, T. Telbizova, and R. Gunzel, "Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 136, pp. 73–79, 2001.
- [35] D. L. Williamson, O. Ozturk, R. Wei, and P. J. Wilbur, "Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 65, no. 1–3, pp. 15–23, 1994.
- [36] W. Callister, "Difusão," in *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*, 5a ed., Rio de Janeiro: LCT, 2000.
- [37] T. Christiansen, K. V. Dahl, and M. a. J. Somers, "Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 2, pp. 159–167, Feb. 2008.
- [38] J. Bielawski and J. Baranowska, "Formation of nitrided layers on duplex steel – influence of multiphase substrate," *Surf. Eng.*, vol. 26, no. 4, pp. 299–304, 2010.
- [39] N. Mingolo, a Tschiptschin, and C. Pinedo, "On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 7, pp. 4215–4218, Dec. 2006.
- [40] M. P. Fewell, D. R. G. Mitchell, J. M. Priest, K. T. Short, and G. A. Collins, "The nature of expanded austenite," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, pp. 300–306, 2000.
- [41] T. Moskalioviene, A. Galdikas, J. P. Rivière, and L. Pichon, "Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 10, pp. 3301–3306, Feb. 2011.
- [42] J. Bielawski, J. Baranowska, and K. Szczecinski, "Microstructure and properties of layers on chromium steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22–23, pp. 6572–6577, Jun. 2006.
- [43] J. Baranowska, "Importance of surface activation for nitrided layer formation on austenitic stainless steel," *Surf. Eng.*, vol. 26, no. 4, pp. 293–298, 2010.

- [44] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, and G. Pradelli, "Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5505–5513, May 2006.
- [45] A. Recco, "Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados.," Universidade de Sao Paulo, 2008.
- [46] D. A. Porter and K. E. Easterling, "Diffusion," in *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2^a ed., Chapman and Hall, Ed. London, Weinheim, New York, Melbourne, 1992.
- [47] A. Martinavicius, G. Abrasonis, A. . Scheinost, R. Danoix, F. Danoix, J. C. Stinville, G. Talut, C. Templier, O. Liedke, S. Gemming, and W. Möller, "Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel," *Acta Mater.*, vol. 60, pp. 4065–4076, 2012.
- [48] T. L. Christiansen and M. A. J. Somers, "Determination of the concentration dependent diffusion coefficient of nitrogen in expanded austenite," *Int. J. os Mater. Res.*, vol. 99, no. 9, pp. 999–1005, 2008.
- [49] a. Martinavičius, G. Abrasonis, W. Möller, C. Templier, J. P. Rivière, a. Declémy, and Y. Chumlyakov, "Anisotropic ion-enhanced diffusion during ion nitriding of single crystalline austenitic stainless steel," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 9, p. 093502, 2009.
- [50] O. Öztürk and D. L. Williamson, "Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 8, p. 3839, 1995.
- [51] L. Christiansen, T. and J. Somers, M., a., "Expanded austenite, crystallography and residual stress," *Surf. Eng.*, vol. 26, no. 4, pp. 242–247, 2009.
- [52] M. a. J. Somers and T. Christiansen, "Kinetics of Microstructure Evolution during Gaseous Thermochemical Surface Treatment," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 26, no. 5, pp. 520–528, Oct. 2005.
- [53] C. X. Li and T. Bell, "Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions," *Corros. Sci.*, vol. 48, pp. 2036–2049, 2006.
- [54] C. Blawert, B. L. Mordike, and Y. Jira, "Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 119, pp. 189–198, 1999.
- [55] D. L. Williamson, J. a. Davis, P. J. Wilbur, J. J. Vajo, R. Wei, and J. N. Matossian, "Relative roles of ion energy, ion flux, and sample temperature in low-energy nitrogen ion implantation of Fe□Cr□Ni stainless steel," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 127–128, no. 97, pp. 930–934, May 1997.
- [56] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. México, 2004, p. 1003.

- [57] T. Christiansen and M. a. J. Somers, "Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel," *Surf. Eng.*, vol. 21, no. 5, pp. 445–455, Oct. 2005.
- [58] C. Ruset, S. Ciuca, and E. Grigore, "The influence of the sputtering process on the constitution of the compound layers obtained by plasma nitriding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 1201–1205, Oct. 2003.
- [59] a Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, and T. Bacci, "Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3511–3517, Mar. 2006.
- [60] X. Xu, Z. Yu, L. Wang, J. Qiang, and Z. Hei, "Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 162, pp. 242–247, 2003.