

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

DAIR GABRIEL DITZEL

ANÁLISE ESTRUTURAL E EVOLUÇÃO TÉRMICA DO AÇO AUSTENÍTICO-
FERRÍTICO ASTM 2507 SUBMETIDO À IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE NITROGÊNIO

PONTA GROSSA
2020

DAIR GABRIEL DITZEL

ANÁLISE ESTRUTURAL E EVOLUÇÃO TÉRMICA DO AÇO AUSTENÍTICO-
FERRÍTICO ASTM 2507 SUBMETIDO À IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE NITROGÊNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração em Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências/Física.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza

PONTA GROSSA
2020

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

D617 Ditzel, Dair Gabriel
Análise estrutural e evolução térmica do aço austenítico-ferrítico ASTM 2507 submetido à implantação iônica de nitrogênio / Dair Gabriel Ditzel. Ponta Grossa, 2020.
99 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.

1. Liga fe-cr-ni. 2. Austenita expandida. 3. Estabilidade de fases. 4. Piii. 5. Nanoindentação. I. Souza, Gelson Biscaia de. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530.1

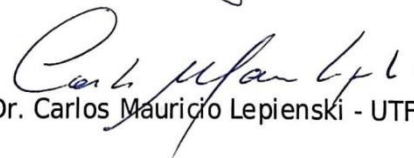
TERMO DE APROVAÇÃO

Dair Gabriel Ditzel

**“Análise estrutural e evolução térmica do aço austenítico-ferrítico
ASTM 2507 submetido à implantação iônica de nitrogênio”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr.  Gelson Biscaia de Souza - UEPG/PR


Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski - UTFPR/PR


Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo - UEPG/PR

Ponta Grossa, 05 de março de 2020.

AGRADECIMENTOS

A Deus por conceder força e sabedoria na condução dos estudos.

A minha esposa Taisa, filhas e demais familiares pelo incentivo.

Ao prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza, pelo esforço, paciência e companheirismo na orientação deste trabalho.

Ao Rafael Fillus Chuproski e a Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo por colaborar com tratamento e medidas em amostras, e aos demais colegas de laboratórios que colaboraram de maneira indireta.

Ao Núcleo de Excelência em Engenharia de Superfícies com ênfase em tratamentos Assistidos por Plasma (NESAP – convênio Fundação Araucária/UFPR 15/2017), por conceder amostras e realizar ensaios.

Aos Profs. Carlos M. Lepienski (UTFPR) e Rodrigo P. Cardoso (UFSC), coordenadores do NESAP.

Ao Prof Julio Cesar Klein das Neves (UTFPR), pelas medidas de WDS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pelas medidas de DRX in situ durante o tratamento térmico, que permitiram a execução deste trabalho (proposta 20170672).

Ao C-LABMU pelas diversas análises.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

RESUMO

A microestrutura dos aços inoxidáveis super duplex é caracterizada por grãos que apresentam apenas a fase austenítica γ (CFC) ou ferrítica α (CCC). Como consequência, o tratamento de superfície desses materiais por métodos assistidos por plasma produzirá modificações diferenciadas em cada fase. Na austenita, a alteração dominante é a fase S (γ_N), no entanto não há consenso sobre a ferrita, que pode se converter até mesmo em γ_N . Esta fase é metaestável e decai sob altas temperaturas, o que compromete o desempenho da camada protetora. Nitretou-se o ASTM 2507 por implantação iônica por imersão em plasma em diferentes temperaturas (300-400 °C), tempos (2-8 h) fluências de íons (Γ) e densidade de energia (E_{pulso}), mantendo-se a tensão em 10 kV. As amostras foram então submetidas a tratamentos térmicos até 470 °C em atmosfera inerte com acompanhamento *in situ* da estrutura por difração de raios X, utilizando-se radiação síncrotron. Estes experimentos permitiram compreender a estabilidade das fases nas camadas modificadas sobre o material austenítico-ferrítico e também elucidar sua composição original, como segue. A fase S foi predominante em ambas as estruturas γ e α , em todas as superfícies modificadas. Elevando-se as condições de nitretação, formou-se também ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, CrN e Cr₂N. A precipitação dessas fases pode ter ocorrido preferencialmente em grãos α devido à sua menor solubilidade de nitrogênio e maior concentração de cromo. Pelas mesmas razões, as camadas na ferrita foram até 59% mais finas que na austenita. Os maiores valores de dureza (12 GPa) foram obtidos na presença de precipitados. A modificação em 300 °C – 4 h, produzida sob as menores condições de Γ e E_{pulso} , apresentou camadas equivalentes nos dois tipos de grãos com ~0,8 μ m de espessura, contendo apenas γ_N , 9 % em peso de teor de nitrogênio e dureza de 7 GPa. Sob recozimento, a fase S decaiu parcial e rapidamente por difusão a partir de 400 °C, originando γ_N com menor concentração de nitrogênio e γ com pequenas quantidades de soluto intersticial. Os limites da camada se estenderam mais na α que na γ , variando em até três vezes. Houve também difusão intergranular de nitrogênio com sentido preferencial $\gamma \rightarrow \alpha$. Observou-se a dependência do processo de decaimento com a concentração de nitrogênio existente na camada: ocorreu depleção do cromo e formação de nitretos de ferro nas superfícies produzidas com maiores valores de Γ e E_{pulso} (350 °C – 8 h e 400 °C – 4 h). Tal precipitação não ocorreu na 300 °C – 4 h. Nessa superfície, o coeficiente de dilatação térmica da fase S foi $2,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 20% maior que na austenita.

Palavras-chave: liga Fe-Cr-Ni, austenita expandida, estabilidade de fases, PIII, nanoindentação, WDS, EBSD.

ABSTRACT

The microstructure of the super duplex stainless steels is featured by grains presenting one of two single phases, austenite γ (FCC) or ferrite α (BCC). Consequently, plasma-based surface treatments produce different changes in each of them. The prevailing modification in austenite is the S-phase (γ_N); however, no consensus exist regarding ferrite, which can be converted even into γ_N . The metastable γ_N phase decays under high temperatures, a phenomenon that can compromise the performance of such coatings in service. The ASTM 2507 was nitrided by plasma immersion ion implantation under different temperatures (300-400 °C), times (2-8 h), ion fluences (Γ) and energy densities (E_{pulse}), but the same 10 kV voltage. Afterwards, the samples were annealed up to 470 °C in inert atmosphere, with *in situ* structure analysis by X-ray diffraction using synchrotron radiation. These experiments allowed the understanding of the thermal stability of phases on the modified layers, as well as the inference of their pristine composition in the austenitic-ferritic alloy, as follows. The S-phase predominated in grains of both γ and α structures in all the modified surfaces. By raising the nitriding conditions, ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, CrN and Cr₂N were also produced. Such phases precipitated mainly in ferrite grains due to the lower nitrogen solubility and higher chromium content. Likewise, the layers on ferrite were up to 59% thinner than those on austenite. Surfaces with precipitates presented the highest hardness values, 12 GPa. The 300 °C – 4 h nitriding, produced under the lowest Γ and E_{pulse} , contained only γ_N in both α and γ grains, whose layers presented equivalent thicknesses (~0.8 μ m), nitrogen contents (9 wt%) and hardness (7 GPa). During the annealing, the S-phase decayed rapidly and partially by diffusion from 400 °C, resulting in γ_N with lower nitrogen concentration and γ with small quantities of retained solute atoms. The layer expanded most in α grains by heating, increasing up to three times in thickness. The $\gamma \rightarrow \alpha$ intergranular nitrogen diffusion through grain boundaries was also evidenced. The decay process was observed to depend on the nitrogen amount originally retained in the layers: the chromium depletion and formation of iron nitrides were more significant in the layers produced under the highest Γ and E_{pulse} values (350 °C – 8 h and 400 °C – 4 h). Such kind of decay was not observed in the 300 °C – 4 h. The thermal expansion coefficient of the S-phase for this sample was $2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 20 % higher than the austenite one.

Keywords: Fe-Cr-Ni alloy, expanded austenite, phase stability, PIII, nanoindentation, WDS, EBSD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Em 1, ocorre a distribuição uniforme das cargas iônicas e elétrons, no tempo $t = 0$; em 2 forma-se a bainha com espessura S_0 , pela repulsão dos elétrons situados na região; em 3, $t = \omega_{pi}^{-1}$, alguns íons foram implantados, contribuindo para diminuição dos íons na região; em 4, quando $t \sim 5/\omega_{pi}$, a bainha segue para um estado dito estacionário. O plano superior, em amarelo, delimita a bainha com a região do plasma mais equilibrada de cargas.....	17
Figura 2.2 – Organização atômica da austenita, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), e da ferrita, cúbica de corpo centrado (CCC).....	24
Figura 3.1 – Esquema representando a barra cilíndrica que originou as amostras de aço inoxidável ASTM 2507, com a indicação de uma das amostras cortadas.....	28
Figura 3.2 – Diagrama esquemático das partes que integram o equipamento de PIII disponível na UEPG, o equipamento foi desenvolvido pela PlasmaLIITS, empresa situada em (Campinas, SP), adquirido com recursos do Projeto FINEP Revespetro.....	31
Figura 3.3 – Rampa realizada no tratamento das amostras no LNLS. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min; em cada patamar, aguardou-se a estabilidade por 1 minuto, para então se obter os difratogramas.....	36
Figura 4.1 – Mapa de fases obtido por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em uma região representativa da superfície do aço ASTM 2507.....	39
Figura 4.2 – Mapa de fases, determinado por EBSD, comparado aos mapas dos elementos químicos Fe, Cr, Ni e Mo, os quais foram obtidos simultaneamente por EDS.....	40
Figura 4.3 – Morfologia da superfície do aço ASTM 2507 adquirida por microscopia eletrônica de varredura (FEG). a) Disposição dos grãos de austenita e ferrita na face da amostra que será submetida à nitretação (modo de elétrons retroespalhados). b) Corte transversal e subsequente ataque químico de Murakami, revelando que os grãos são alongados nessa direção (modo de elétrons secundários). As fases austenita e ferrita são indicadas por γ e α respectivamente.....	41
Figura 4.4 – Difratogramas de raios X do aço inoxidável ASTM 2507 de referência (não tratado) e nitretado por PIII nas condições indicadas. α = ferrita; γ = austenita; ϵ = $Fe_{2-3}N$; γ' = Fe_4N ; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de Cromo.....	42
Figura 4.5 – Resultados de espessura para as amostras nitretadas em 350 °C sob diferentes tempos de tratamento, correlacionadas com a fluência de íons e a densidade de energia por pulso (Tabela 3.3). A = austenita; F = ferrita.....	46
Figura 4.6 – Espessura das camadas nitretadas, separadas por fase, antes e depois do tratamento térmico até 470 °C, obtidas com auxílio do software ImageJ (2009). Sendo, Ferrita ATT = Ferrita Antes do Tratamento Térmico, Austenita ATT = Austenita Antes do Tratamento Térmico, Ferrita DTT = Ferrita Depois do Tratamento Térmico e Austenita DTT = Austenita Depois do Tratamento.....	48

Figura 4.7 – Análise da concentração de nitrogênio sobre a austenita e ferrita, obtida no topo das amostras (ou seja, nas superfícies nitretadas), antes do tratamento térmico. Os resultados são apresentados em % em peso. A profundidade de penetração do feixe foi de 0,12 μ m. Ferrita ATT = Ferrita Antes do Tratamento Térmico e Austenita ATT = Austenita Antes do Tratamento Térmico.....	50
Figura 4.8 – Medidas do teor de nitrogênio na secção transversal, em % peso, após tratamento térmico em 470 °C nas amostras nitretadas em 300 °C – 4 h, 350 °C – 8 h e 400 °C – 4 h.....	51
Figura 4.9 – Morfologia da superfície do aço ASTM 2507 tratado em 300 °C - 4 h, adquirida por microscopia eletrônica de varredura (FEG) no modo de elétrons retroespalhados. Os grãos de austenita (γ) são mais escuros que os de ferrita (α). a) Amostra apenas tratada por PIII. b) Amostra tratada por PIII e subsequente tratamento térmico em 470 °C. Em ambas, é possível observar uma matriz de indentações realizadas com ponta piramidal de base triangular sob carga de 20 mN.....	52
Figura 4.10 – Corte transversal da amostra nitretada em 300 °C por 4 h, no modo de elétrons retroespalhados com ampliação de 10kX. A imagem menor no canto inferior direito apresenta ampliação de 2kX. α = Ferrita e γ = Austenita. a) antes tratamento térmico e b) após tratamento térmico. Em b) pode ser observado as estruturas em formato de “agulha” nos grãos de ferrita.....	53
Figura 4.11 – EDS realizado transversalmente à camada modificada na amostra nitretada em 300 °C - 4 h, antes e após o tratamento térmico realizado em 470 °C. Os perfis foram obtidos para fases individuais, sendo ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.....	54
Figura 4.12 – (a) Difratomogramas de raios X obtidos <i>in situ</i> durante a fase de aquecimento (rampa térmica) na amostra nitratada em 300 °C – 4 h. $\square$ = ferrita; $\square$ = austenita; ε = Fe ₂₋₃ N; γ' = Fe ₄ N; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de cromo. A profundidade de análise estimada é de 0,8 μ m, calculado com a ferramenta <i>on-line</i> “X-ray Attenuation Length” (GULLIKSON, 1995), desenvolvido a partir do trabalho de Henke et. al. (HENKE;GULLIKSON; DAVIS, 1993). As linhas tracejadas foram indexadas com base na temperatura de 100 °C. (b) um destaque de (a).....	56
Figura 4.13 – Informações calculadas para a austenita $\gamma(111)$ e fase S $\gamma_N(111)$ a partir dos difratogramas das Figuras 4.11 e 4.13, utilizando-se o software livre Fityk (WOJDYR, 2010) e funções lorentzianas para o ajuste, considerando-se ambas a austenita e a fase S como estruturas cúbicas: (a) parâmetros de rede; (b) intensidades integradas dos picos; (c) altura à meia largura – FWHM.....	58
Figura 4.14 – (a) Difratomogramas de raios X adquiridos durante a fase isotérmica para a amostra nitretada em 300 °C por 4h. O difratograma em vermelho foi adquirido logo após a estabilidade em 470 °C, e o último está em azul. Os ângulos abaixo de 45° e acima de 60 ° não apresentam modificações relevantes para essa amostra, e portanto não são mostrados. α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe ₂₋₃ N; γ' = Fe ₄ N; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de cromo. As linhas tracejadas foram indexadas com base na temperatura de 470 °C. (b) um destaque de (a), mostrando apenas o primeiro e o último difratogramas.....	61
Figura 4.15 – (a) Valores de dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras de referência (Ref) e nitretada na condição 300 °C - 4h. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.....	64

Figura 4.16 – Dureza dos grãos de ferrita e austenita para a amostra de referência (Ref) e nitretada em 300 °C - 4h, e, obtidos por indentação com carregamento único de 20 mN. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.....	65
Figura 4.17 – Morfologia da superfície do aço ASTM 2507 tratado em 350 °C – 8 h, adquirida por microscopia eletrônica de varredura (FEG) no modo de elétrons retroespalhados. Os grãos de austenita (γ) são mais escuros que os de ferrita (α). a) Amostra apenas tratada por PIII. b) Amostra tratada por PIII e subsequente tratamento térmico em 470 °C. Em ambas, é possível observar uma matriz de indentações realizadas com ponta piramidal de base triangular sob carga de 20 mN.....	67
Figura 4.18 – Corte transversal da amostra 350 °C – 8 h sendo α = Ferrita e γ = Austenita. Para a) antes do tratamento térmico em 470 °C e b) após tratamento térmico em 470 °C. A imagem principal com ampliação de 10kX e a menor com 2kX.....	69
Figura 4.19 – Perfis de EDS obtidos no corte transversal da amostra 350 °C – 8 h, antes e após o tratamento térmico realizado em 470 °C, separados por fases. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.....	70
Figura 4.20 – (a) Difratogramas de raios X obtidos <i>in situ</i> durante a fase de aquecimento (rampa térmica) na amostra nitratada em 350 °C – 8 h. α = ferrita; γ = austenita; ϵ = Fe ₂₋₃ N; γ' = Fe ₄ N; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de cromo. A profundidade de análise estimada é de 0,8 μ m, calculado com a ferramenta <i>on-line</i> “X-ray Attenuation Length” (GULLIKSON, 1995), desenvolvido a partir do trabalho de Henke et. al. (HENKE;GULLIKSON; DAVIS, 1993). As linhas tracejadas foram indexadas com base na temperatura de 100 °C. (b) um destaque de (a).....	72
Figura 4.21 – Difratogramas de raios X obtidos <i>in situ</i> durante a fase isotérmica do tratamento térmico na amostra nitratada em 350 °C – 8 h, α = ferrita; γ = austenita; ϵ = Fe ₂₋₃ N; γ' = Fe ₄ N; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = Nitreto de Cromo; Fe ₂ O ₃ = Oxido de ferro e Cr ₂ O ₃ = Oxido de cromo. A profundidade de análise estimada foi de 0,8 μ m.....	75
Figura 4.22 – a) Perfis de dureza e b) de módulo de elasticidade para as amostras de referência (Ref) e nitretada na condição 350 °C – 8 h. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.....	77
Figura 4.23 – Dureza dos grãos de ferrita e austenita para a amostra de referência (Ref) e nitretada em 350 °C – 8 h, e, obtidos por indentação com carregamento único de 20 mN. Para Austenita ATT = Austenita Antes do Tratamento Térmico, Ferrita ATT = Ferrita Antes do Tratamento Térmico, Austenita DTT = Austenita Depois do Tratamento Térmico e Ferrita DTT = Ferrita depois do Tratamento Térmico.....	78
Figura 4.24 – Morfologia da superfície da amostra tratada em 400 °C por 4h. Para a) antes do tratamento térmico em 470 °C e b) posterior ao tratamento térmico em 470 °C.....	80
Figura 4.25 – Corte transversal da amostra tratada e 400 °C por 4h, para a) amostra sem tratamento térmico em 470 °C e b) para amostra tratada em 470 °C.....	81
Figura 4.26 – Perfis de EDS obtidos no corte transversal da amostra 400 °C – 4 h, antes e após o tratamento térmico realizado em 470 °C, separados por fases. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.....	82

- Figura 4.27 – (a) Difratogramas de raios X obtidos *in situ* durante a fase de aquecimento (rampa térmica) na amostra nitrada em 400 °C – 4 h. α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe₂₋₃N; γ' = Fe₄N; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de cromo. A profundidade de análise estimada é de 0,8 μ m, calculado com a ferramenta *on-line* “X-ray Attenuation Length” (GULLIKSON, 1995), desenvolvido a partir do trabalho de Henke et. al. (HENKE;GULLIKSON; DAVIS, 1993). As linhas tracejadas foram indexadas com base na temperatura de 100 °C. (b) um destaque de (a)..... 84
- Figura 4.28 – Difratogramas da isoterma aplicada no tratamento da amostra nitrada em 400 °C – 4 h, α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe₂₋₃N; γ' = Fe₄N; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = Nitreto de Cromo. A profundidade de análise estimada é de 0,8 μ m..... 85
- Figura 4.29 – (a) Valores de dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras de referência (Ref) e nitretada na condição 400 °C - 4h. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico..... 87
- Figura 4.30 – Dureza dos grãos de ferrita e austenita para a amostra de referência (Ref) e nitretada em 400 °C – 4 h, e, obtidos por indentação com carregamento único de 20 mN. Para Austenita ATT = Austenita Antes do Tratamento Térmico, Ferrita ATT = Ferrita Antes do Tratamento Térmico, Austenita DTT = Austenita Depois do Tratamento Térmico e Ferrita DTT = Ferrita depois do Tratamento Térmico..... 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores de especificações de composição química em porcentagem em peso para a solubilidade de elementos de liga, no aço <i>ASTM 2507</i> , em balanço com ferro (Fe).....	23
Tabela 3.1 – Composição dos elementos químicos do aço inoxidável superduplex <i>UNS S32750</i> . Os resultados obtidos com WDS são apresentados em porcentagem em peso e balanço com Ferro.....	29
Tabela 3.2 – Relação das variáveis utilizadas no tratamento por PIII. Os valores correspondem às médias ponderadas pelos intervalos de tempo em que os valores foram anotados.....	32
Tabela 3.3 – Densidade superficial de energia por pulso (E_{Pulso}), calculados conforme equação 2.7, e fluência de íons (Γ), conforme equação 2.12.....	33
Tabela 4.1 – Valores de espessura para as camadas formadas sobre a austenita e sobre a ferrita, determinadas com auxílio do software ImageJ (2009) sobre imagens de FEG.....	45

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	ALGUMAS CARACTERÍSTICAS GERAIS SOBRE O PLASMA.....	16
2.1.1	Bainha do Plasma.....	16
2.1.2	Produção de Elétrons Secundários no Plasma.....	18
2.1.3	Decapeamento (<i>Sputtering</i>).....	19
2.2	PN e PIII.....	20
2.3	A ENERGIA POR PULSO E FLUÊNCIA.....	21
2.4	O AÇO <i>UNS S32750</i>	22
2.5	ESTRUTURA CRISTALINA DO AÇO SUPER DUPLEX.....	23
2.6	MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DO AÇO SUPER DUPLEX POR PLASMA.....	25
2.7	ESTABILIDADE TÉRMICA DA FASE S.....	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1	PREPARAÇÃO METALOGRAFICA.....	28
3.2	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO AÇO.....	29
3.3	TRATAMENTO DO AÇO POR PIII DE NITROGÊNIO.....	30
3.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPOSICIONAL.....	33
3.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO <i>ASTM 2507</i>	34
3.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS DA SUPERFÍCIE DO <i>ASTM 2507</i>	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1	MODIFICAÇÃO DAS SUPERFÍCIES POR PIII.....	39
4.2	EVOLUÇÃO TÉRMICA DAS CAMADAS NITRETADAS.....	47
4.2.1	Evolução Térmica da Superfície Nitretada em 300 °C – 4 H.....	52
4.2.2	Evolução Térmica da Superfície Nitretada em 350 °C – 8 H.....	66
4.2.3	Evolução Térmica da Superfície Nitretada em 400 °C – 4 H.....	79
5	CONCLUSÕES.....	90
6	TRABALHOS FUTUROS.....	92
	REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

A microestrutura dos aços inoxidáveis da classe duplex é caracterizada por lamelas alternadas da fase austenítica (cúbica de face centrada) e da ferrítica (cúbica de corpo centrado). As proporções dessas fases no material são aproximadamente equivalentes. Isto, em associação aos teores de elementos presentes na liga (em %peso: 22-23 Cr, 4,5-6,5 Ni, 3-3,5 Mo, 0,1-0,2 N), confere propriedades mecânicas e de resistência à corrosão elevadas aos aços duplex quando comparados a aços de outras classes, como os austeníticos, tornando-os elegíveis para aplicações nas indústrias de celulose e papel, química, petroquímica, de alimentos e bebidas (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Alguns desses materiais, denominadas de *super duplex*, apresentam quantidades maiores dos elementos de liga (em %peso: 24-26 Cr, 6-8 Ni, 3-5 Mo, 0,2-0,3 N), o que eleva ainda mais sua resistência tribo-mecânica e à corrosão, viabilizando seu emprego em ambientes altamente corrosivos e com temperaturas elevadas (BOESCH, 1989; TOTTEN et al., 2012). Esse é o caso, por exemplo, dos dutos de extração de petróleo em águas marinhas e em unidades de geração de energia (OTÁROLA et al., 2005).

Ainda que apresentem ótimo desempenho, algumas situações agressivas exigem que as resistências ao desgaste e à corrosão dos aços duplex e super duplex sejam elevadas a um patamar superior para se garantir a durabilidade do material em serviço. É o caso, por exemplo, da exploração de gás e óleo em regiões geológicas situadas abaixo do assoalho oceânico no mar territorial brasileiro (Pré-Sal), onde o produto extraído é rico em elementos altamente corrosivos como Cl^- e H_2S . Além disso, o óleo percorre os dutos misturado a areia, que causa abrasão em seu interior (PEDROSA JR; CORREIA, 2013). Para se evitar a deterioração e diminuir a frequência na substituição de peças, buscam-se revestimentos adequados que resistam ao efeito sinérgico de tribo-corrosão nesses ambientes. A nitretação, cementação ou nitro-cementação das superfícies por métodos assistidos por plasma produzem camadas com alguns micrometros de espessura que podem atuar como revestimento único para esse fim ou, então, servir como substrato para a deposição de filmes duros nas superfícies, tais como o DLC, o que aumenta sua resistência à adesão (DALIBÓN et al., 2019).

Dentre os processos citados, a nitretação é a técnica de interesse neste trabalho. Os íons de nitrogênio, inseridos nos materiais ocasionam distorções e

tensões residuais, alojando-se nos interstícios da rede cristalina. Nos aços que apresentam estrutura unicamente austenítica, a saturação de nitrogênio chega a valores de ~25% em átomos, que é muito superior às condições de equilíbrio (<< 1%) (DONG, 2010; MANOVA et al., 2017). Esta supersaturação caracteriza a fase S ou austenita expandida (γ_N). Por outro lado, a concentração de nitrogênio atingida na estrutura de aços ferríticos é bastante inferior à da austenita; além disso, os átomos do soluto tendem a se agregar nos contornos de grão (PANICAUD et al., 2012), embora também possam se manter em solução sólida e formar a ferrita expandida (KURELO, 2019).

A difusão e a solubilização de nitrogênio são bastante diferentes nas fases austenita e ferrita, o que torna difícil, senão impossível, obter modificações uniformes em toda a superfície de aços duplex e super duplex. Todos os estudos sobre nitetação a baixas temperaturas (300-500 °C) nesses aços austeníticos-ferríticos, que serão mencionados a seguir, concordam com a formação da fase S nos grãos originalmente austeníticos. No entanto, a dinâmica das transformações na ferrita ainda é tema de discussão, visto que esta fase pode eventualmente reter algum nitrogênio atômico ou estabilizado na forma de precipitados, ou então se *converter* em γ_N pela presença do nitrogênio, que é elemento estabilizador da austenita. Esse fenômeno é sugerido em vários estudos (ALPHONSA et al., 2015; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; BIELAWSKI; BARANOWSKA, 2010; BLAWERT et al., 1999). É interessante que tal transformação não é observada em aços com estrutura unicamente ferrítica, o que pode se explicar pelas composições químicas das ligas (BLAWERT; SCHNEEWEISS, 1999).

Por outro lado, Tschiptschin et al. (2017) verificaram que, para o aço duplex AISI 2205 nitretado em 400 °C, a natureza da estrutura formada sobre a ferrita é a mesma da matriz (cúbica de corpo centrado) com adição de nitretos do tipo $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ com geometria hexagonal.

Uma preocupação nos tratamentos de nitretação é a possibilidade de imobilização do cromo pela ligação com nitrogênio, o que ocasiona a deterioração da resistência à corrosão (ALPHONSA et. al., 2015; BLAWERT et. al., 1996; FERNANDES et al., 2010). Mändl et al. (2005) verificaram que, durante a nitretação em aços austeníticos, esse fenômeno (chamado de depleção do cromo) pode ocorrer a partir de ~350 °C. Em geral, assume-se a temperatura de tratamento de

400 °C como limite superior nos tratamentos para se formar camadas livres da depleção (embora o fenômeno dependa da estrutura cristalina do aço e de sua composição).

Sob recozimento (aquecimento) da peça após a nitretação, o nitrogênio retido na camada modificada pode migrar para níveis mais profundos, ou ainda originar subprodutos pelo decaimento da fase S, que é metaestável, levando à formação de nitretos de cromo (CrN) e de ferro (γ -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N) (BRINK et al., 2014; LI; SUN; BELL, 1999; TSCHIPTSCHIN et al., 2017). O desenvolvimento dessas fases é acelerado em temperaturas acima de 450 °C (BRINK et al., 2014; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005; TSCHIPTSCHIN et al., 2017). Logo, ainda que as superfícies modificadas pelos processos assistidos por plasma possam trazer ganhos reais nos quesitos de resistência tribológica e de corrosão, a temperatura de trabalho é uma limitação crítica a ser considerada. Este pode ser o caso em algumas das aplicações às quais se destinam os aços duplex e super duplex.

O foco deste trabalho está na nitretação de um aço do tipo super duplex (o SAF 2507 ou ASTM 2507, também denominado UNS S32750¹) pela técnica de implantação iônica por imersão em plasma – PIII. Enquanto as técnicas convencionais de nitretação por plasma (PN) se constituem em processos termoquímicos (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016), na PIII ocorre a implantação efetiva de íons a profundidades de alguns nanômetros abaixo da superfície, efeito que se associa à difusão térmica para a formação da camada modificada (WOOD et al, 2000). Assim, a concentração de nitrogênio retido na superfície pode ser maior do que aquela obtida sob as mesmas condições de temperatura e tempo em tratamentos por PN (KURELO, et al., 2018)

O emprego desta técnica no aço super duplex já foi objeto de estudo em nosso grupo de Pesquisas (DE OLIVEIRA, 2016). O presente trabalho visa dar continuidade nessa linha, avaliando-se a estabilidade térmica das superfícies modificadas quando expostas a temperaturas de até 470 °C. Este valor está acima da temperatura na qual há consenso para o início do decaimento da fase S, que se dá em torno de 400 °C. A estrutura das camadas foi monitorada por difração de raios X realizada *in situ*, concomitantemente ao aquecimento do material, no Laboratório

¹ SAF significa *Sandvik Austenite Ferrite*, sendo Sandvik a empresa sueca que criou a liga; UNS corresponde a *Unified Numbering System*.

Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Esta abordagem é inédita para um aço austenítico-ferrítico nitretado por PIII. Os objetivos do estudo foram os seguintes:

- compreender os fenômenos resultantes da adição de energia térmica à camada, ou seja, o mecanismo de decaimento térmico das fases oriundas da nitretação;
- obter *insights* sobre a composição original da camada modificada produzida sob diferentes condições de PIII (especificamente, a fluência de íons e a densidade de energia de implantação).

Como será visto neste trabalho, esta última tarefa não é trivial no aço duplex devido à sua estrutura ferrítica e austenítica. O acompanhamento da evolução térmica se constituiu em um método sofisticado de análise que trouxe contribuições reais ao estudo do material.

Destaca-se também que este trabalho faz parte de um esforço do Núcleo de Excelência NESAP (Engenharia de superfícies com ênfase em processos assistidos por plasma – UFPR, UTFPR, UEPG e PUC-PR) para o estudo do aço ASTM 2507 modificado por diferentes técnicas de nitretação por plasma.

O capítulo que virá a seguir trará informações básicas sobre diversos temas envolvidos neste estudo e que serão fundamentais para a análise dos resultados. Os métodos experimentais serão apresentados no capítulo 3. O capítulo 4 abordará, inicialmente, as características estruturais e microestruturais do aço super duplex antes e após os tratamentos por PIII e, em seguida, tratará da evolução térmica das camadas para cada uma das condições de nitretação estudadas. As conclusões serão apresentadas no capítulo 5.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ALGUMAS CARACTERÍSTICAS GERAIS SOBRE O PLASMA

Plasma é o gás ionizado que possui um mesmo número de íons, que são as cargas positivas, e de elétrons, que são cargas negativas. O plasma pode surgir de uma descarga elétrica produzida em um gás confinado em baixas pressões (CHAPMAN, 1980). Esse processo tem por finalidade ionizar o gás aprisionado, que pode ser, por exemplo, nitrogênio, hidrogênio, argônio ou metano (BRUNATTO, 2000).

O plasma pouco ionizado é comumente utilizado nos laboratórios de pesquisas, largamente utilizado para o tratamento de materiais, como aços, e como catalizador de reações químicas. A temperatura do plasma está tipicamente entre a temperatura ambiente e 1000 °C (CHAPMAN, 1980), o que caracteriza um plasma frio.

No plasma altamente ionizado, a densidade de elétrons é $n_e \approx n_i \approx n$, considerando n_e densidade de elétrons, n_i densidade de íons e n a densidade do gás é dada em m³. A temperatura também é importante. Para que se consiga ionizar o gás totalmente, necessita-se de altas temperaturas; nessas condições, e em equilíbrio, considera-se que $T_e = T_i = T$, onde T_e é a temperatura de elétrons, T_i a temperatura dos íons e T é a temperatura do gás ionizado, todas dadas em eV (LIEBERMAN, 2000).

A fração de moléculas de gás ionizada x_{iz} é dada por

$$\frac{n_i}{n + n_i} = x_{iz}, \quad (2.1)$$

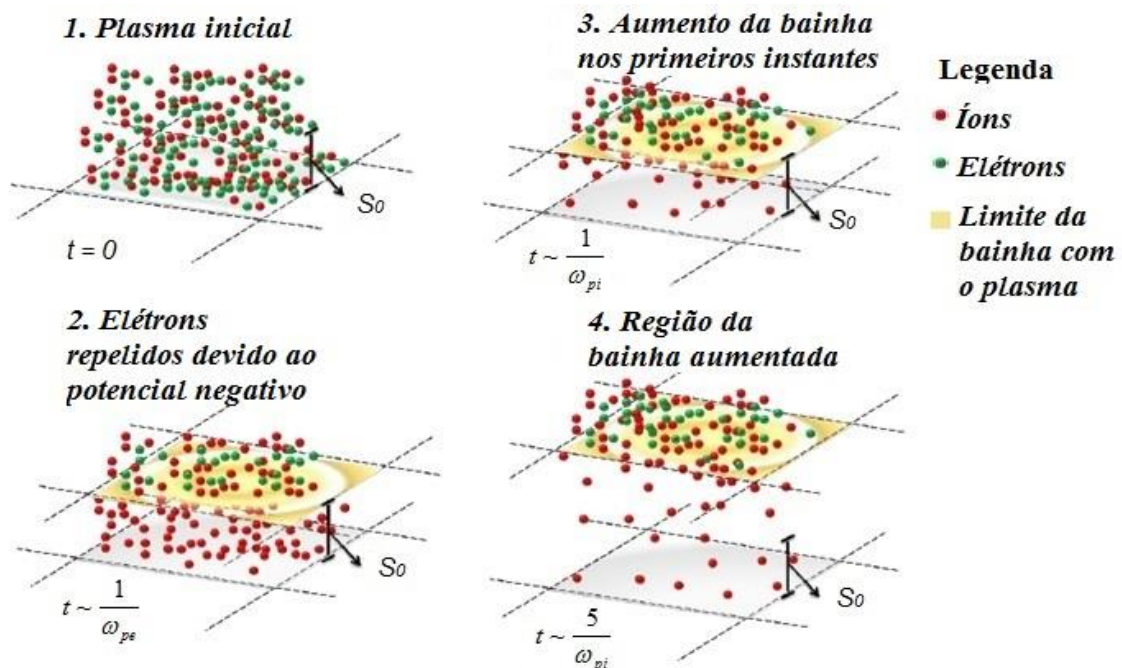
onde $x_{iz} \approx 1$ para o plasma altamente ionizado em altas pressões e temperaturas, contendo elementos puros, e $x_{iz} \ll 1$ para plasma frio (LIEBERMAN, 2000).

2.1.1 Bainha do Plasma

A bainha catódica é uma região sem plasma, cuja formação e expansão ocorrem durante os primeiros instantes em que um potencial $-V_0$ é aplicado no

cátodo. Considerando que os elétrons possuem massa muito inferior aos íons, eles respondem rapidamente ao potencial negativo aplicado no cátodo e são repelidos em direção ao ânodo, que são as paredes da câmara que contém o plasma. O tempo de resposta ao campo elétrico é inversamente proporcional à frequência de elétrons do plasma ω_{pe}^{-1} , sendo ω_{pe} a frequência de oscilação natural de elétrons. Por sua vez, os íons respondem mais lentamente, pois possuem maior massa em relação aos elétrons, e permanecem na região da bainha catódica (LIEBERMAN, 2000). Devido a esse fenômeno, forma-se uma bainha matriz com espessura S_0 (o termo “matriz” se refere à permanência dos íons, separados pelos espaços deixados pelos elétrons). A aceleração dos íons presentes na bainha matriz e sua implantação no cátodo acontece em uma escala de tempo ω_{pi}^{-1} , onde ω_{pi} é a frequência de oscilação natural dos íons (LIEBERMAN, 2000). A Figura 2.1 representa os instantes iniciais da formação da bainha, na qual um potencial $-V_0$ é aplicado no cátodo, a fim de expulsar os elétrons e manter os íons na região afetada pelo potencial.

Figura 2.1 – Em 1, ocorre a distribuição uniforme das cargas iônicas e elétrons, no tempo $t = 0$; em 2 forma-se a bainha com espessura S_0 , pela repulsão dos elétrons situados na região; em 3, $t = \omega_{pi}^{-1}$, alguns íons foram implantados, contribuindo para diminuição dos íons na região; em 4, quando $t \sim 5/\omega_{pi}$, a bainha segue para um estado dito estacionário. O plano superior, em amarelo, delimita a bainha com a região do plasma mais equilibrada de cargas.



Fonte: (DE OLIVEIRA, 2016).

Na medida em que os íons são implantados no cátodo, ocorre uma queda na sua densidade na bainha catódica. Os elétrons e íons que antes se encontravam para além do plano que delimita o plasma da bainha matriz são, então, imersos na faixa onde o potencial $-V_0$ atua fortemente, de modo que mais elétrons são expulsos do local e mais íons são expostos ao campo elétrico aplicado (WOOD et al., 2000).

O alcance do potencial no plasma, levando à geração da bainha matriz, pode chegar até alguns comprimentos de Debye (WOOD et al., 2000), que é definido como

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 T_e}{en_0}} \quad (2.2)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, T_e temperatura de elétrons, e a carga elementar do elétron e n_0 a densidade do plasma (WOOD et al., 2000). O potencial aplicado no cátodo pode ser descrito pela seguinte equação:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{|x|}{\lambda_{De}}\right), \quad (2.3)$$

sendo x a distância do cátodo e V_0 a tensão aplicada.

A bainha não se expande indefinidamente. Em escalas de tempo mais longas, o sistema alcança um estado estacionário e a espessura da bainha é determinada pela lei de Child (WOOD et al., 2000):

$$S = \lambda_{De} \left(\frac{2V_0}{T_e} \right)^{\frac{3}{4}} \frac{\sqrt{2}}{3}, \quad (2.4)$$

em que S é a expansão limite da bainha formada.

2.1.2 Produção de Elétrons Secundários no Plasma

Os íons altamente acelerados, que atingem a superfície do cátodo, depositam neste uma grande quantidade de energia. Parte dessa energia pode causar a emissão de elétrons secundários, acelerados para longe da amostra em direção às paredes da câmara (WOOD et al., 2000). Assim, surge uma corrente de elétrons que passa pelo cátodo, de modo que a corrente total é

$$I_{tot} = I_{se} + I_i = I_i(1 + \gamma_{se}), \quad (2.5)$$

onde I_i é a corrente de íons, I_{se} a corrente de elétrons secundários e γ_{se} o coeficiente de elétrons secundários. Shamim (1991) e colaboradores encontraram uma dependência entre o coeficiente de elétrons secundários e a energia do íon acelerado, de acordo com a equação empírica

$$\gamma_{\phi} = \gamma_{20} \sqrt{\frac{\phi}{20}}, \quad (2.6)$$

onde γ_{20} é o coeficiente relacionado à tensão de aceleração de 20 kV, e ϕ a tensão para a qual se pretende determinar γ_{ϕ} . Na utilização do nitrogênio como gás de trabalho em 20 kV em um alvo de aço inoxidável 304, consegue-se cerca de 4,8 como coeficiente de elétrons secundários (SHAMIM et. al, 1991).

A produção de elétrons secundários pode gerar efeitos que podem ser benéficos ou não. Os elétrons emitidos são acelerados e atingem a parede da câmara de vácuo, onde depositam calor, que deve ser removido por resfriamento ativo em sistemas de alta potência. Pode ainda ocorrer emissão de raios X, que exigem blindagem de chumbo adicional em sistemas de alta tensão. Por outro lado, os elétrons secundários contribuem para aumentar o grau de ionização do plasma (SHAMIM et al., 1991; WOOD et al., 2000).

2.1.3 Decapeamento (*Sputtering*)

O *sputtering* é um dos fenômenos físicos que ocorrem na interação entre os íons do plasma e a peça em tratamento. Nesse fenômeno, os íons acelerados em direção ao cátodo colidem com energia suficiente para a remoção de átomos da superfície (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000).

Geralmente, o *sputtering* é utilizado como método de limpeza superficial, pois consegue remover a camada de óxido natural da superfície dos metais. Ele depende de inúmeros fatores, como ângulo de incidência, energia do íon incidente e energia de ligação do material bombardeado (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000).

O *sputtering* é um fenômeno importante na implantação iônica, pois ele influi diretamente na espessura final da camada formada. Existe uma competição entre a

ejeção de átomos do alvo e a entrada de átomos do plasma na superfície. O *sputtering* é quantificado pelo rendimento (Y), que é a razão entre o número médio de átomos emitidos do substrato e o número de partículas incidentes (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002).

2.2 PN E PIII

Dentre os vários métodos existentes para tratamento das superfícies com nitrogênio, destacam-se a nitretação por plasma (PN), bastante comum e utilizada comercialmente, e a implantação iônica por imersão em plasma (PIII, do inglês *Plasma Immersion Ion Implantation*), empregada neste estudo.

Na região do cátodo ocorre a formação de uma bainha, que é uma região onde não há plasma, mas essencialmente espécies iônicas e neutras. Os elétrons são repelidos dessa região pelo campo elétrico negativo. Os íons interagem com a superfície do cátodo, onde está o material a ser tratado, produzindo reflexões, remoção de átomos (*sputtering*) e, em menor grau para a faixa de energias da PN, implantações (ALVES JR, 2006). Parte da energia transferida ao cátodo nesses processos eleva sua temperatura, o que favorece a difusão das espécies iônicas do plasma.

A descrição do mecanismo envolvido na PN ainda não é bem conhecido (PASTUKH, 2016); pode-se dizer, no entanto, que ele é mediado pelo *sputtering* do cátodo, combinação destes átomos com espécies presentes na bainha e subsequente redeposição na superfície.

A PIII se refere ao processo que utiliza feixes de íons com energias entre 1 a 100 keV, combinados com a disponibilidade de íons do plasma nas múltiplas faces das amostras (CONRAD, 2000). Esta técnica permite produzir regiões ricas em nitrogênio nas proximidades da superfície metálica (DE OLIVEIRA, 2016).

O método de PIII garante a inserção efetiva de íons na superfície, independentemente da existência de camadas passivas de óxidos ou da temperatura. A temperatura, no entanto, ainda é um parâmetro fundamental na PIII de materiais metálicos, tanto quanto na PN, pois as profundidades de implantação são tipicamente de poucos nanômetros. Após a implantação, a energia térmica garante a difusão dos íons na matriz que, dependendo da estrutura, podem atingir dezenas ou centenas de micrometros (KURELO et al., 2018).

2.3 A ENERGIA POR PULSO E FLUÊNCIA

O controle das modificações impostas às superfícies por processos de implantação assistidos por plasma pode ser realizado de diversas formas. O método mais recorrente é o controle pela temperatura. Este, no entanto, valoriza apenas os efeitos de difusão, negligenciando fatores como a dose de íons retidos na superfície. Em geral, a dose é determinada mensurando-se os íons implantados, após o tratamento. Uma estimativa aproximada para a dose é a fluência (Γ), que é a quantidade de íons que chegam até superfície dos materiais por unidade de área. Como descrito por Goebel (2000) e coautores, essa relação é dada por

$$\Gamma = \frac{J_i L f t}{\bar{Z} e} . \quad (2.7)$$

Na equação, J_i é a densidade de corrente de íons, L a largura de pulsos, f a frequência de repetição dos pulsos, e representa a carga elétrica elementar, $\bar{Z}$ a carga dos íons e t é tempo total do tratamento realizado. O emprego da fluência para o controle das modificações também é insuficiente, pois desconsidera-se os íons refletidos e a recessão da superfície como produto do *sputtering*, que pode ser significativo (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002).

De Oliveira (2018) e colaboradores estudaram o aço ASTM 2507 tratado por PIII e apresentaram uma proposta para o controle das propriedades da camada formada, que se relaciona com a energia total depositada no cátodo. A quantidade de fase S (austenita expandida por nitrogênio em solução sólida), que é o produto principal da nitretação nesse material, como será visto adiante, aumenta linearmente com a densidade energia entregue pelos íons do plasma ao material em cada pulso de alta tensão (E_{pulso}):

$$E_{pulso} = \frac{E}{A} = \frac{Pt}{A} , \quad (2.8)$$

onde $P = IV$ é a potência, o que torna a equação acima em

$$\frac{E}{A} = VJt . \quad (2.9)$$

A energia por cada pulso gerado pelo sistema é a energia entregue ao material em um intervalo de tempo transcorrido $t = L$. Considerando-se somente a contribuição dos íons, tem-se

$$E_{pulso} = \frac{E}{A} = VJ_i L, \quad (2.10)$$

onde

$$J_i = \frac{J_t}{(1 + \gamma_{se})}. \quad (2.11)$$

Por fim, a densidade de energia por pulsos em relação a uma determinada área é (De Oliveira et al., 2018)

$$E_{pulso} = \frac{VJ_t L}{(1 + \gamma_{se})} \quad (2.12)$$

2.4 O AÇO UNS S32750

Os aços inoxidáveis são geralmente utilizados em aplicações que exigem níveis altos de resistência mecânica, ou ainda são selecionados por propriedades mecânicas dentre algumas classes. Comumente empregados em ambientes industriais extremamente agressivos, como processos químicos e petroquímicos (OTÁROLA et al., 2005).

A característica inoxidável da liga se deve à presença de cromo; por definição, sua quantidade deve ser de no mínimo 10,5% em peso em solução sólida (MODENESI, 2001). O cromo promove a formação de uma camada de óxido passiva na superfície do material (SEDRIKS, 1986). Esta camada é capaz de impedir a corrosão e de se autorregenerar, em caso de algum dano mecânico e/ou químico na superfície (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

O aço inoxidável super duplex UNS S32750 é também chamado de super duplex ASTM 2507 pelo fato de possuir em sua composição 25% em peso de cromo e 7% em peso de níquel, segundo dados dos fabricantes SANDVIK e Avesta. Este material pertence ao sistema Fe-Cr-Ni, e apresenta estrutura cristalina ferrítica e austenítica em frações aproximadas de 50% para cada fase.

A inserção dos elementos C, Mn, P, S, Si e Mo ajudam a estabilizar as fases ferrita e austenita em baixas temperaturas. O aço apresenta propriedades diferenciadas, como resistência mecânica e à corrosão elevadas, quando comparado a outros aços com estrutura única austenítica, ferrítica ou martensítica (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Segundo Lippold e Kotecki (2005), algumas ligas possuem limites para a solubilidade de elementos químicos durante a sua produção. Assim, a tabela abaixo apresenta a faixa de valores de composição química aceitáveis para o aço *ASTM 2507*. Valores intermediários para os elementos químicos Mn, Si, Cu, P, C e S são aceitos dentro dos limites máximos e mínimos.

Tabela 2.1 – Valores de especificações de composição química em porcentagem em peso para a solubilidade de elementos de liga, no aço *ASTM 2507*, em balanço com ferro (Fe).

Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	P	C	S
24-26	6-8	3-5	0,24-0,32	≤1,2	≤0,8	≤0,035	≤0,03	≤0,02

Fonte: Adaptado de Gunn (1997).

2.5 ESTRUTURA CRISTALINA DO AÇO SUPER DUPLEX

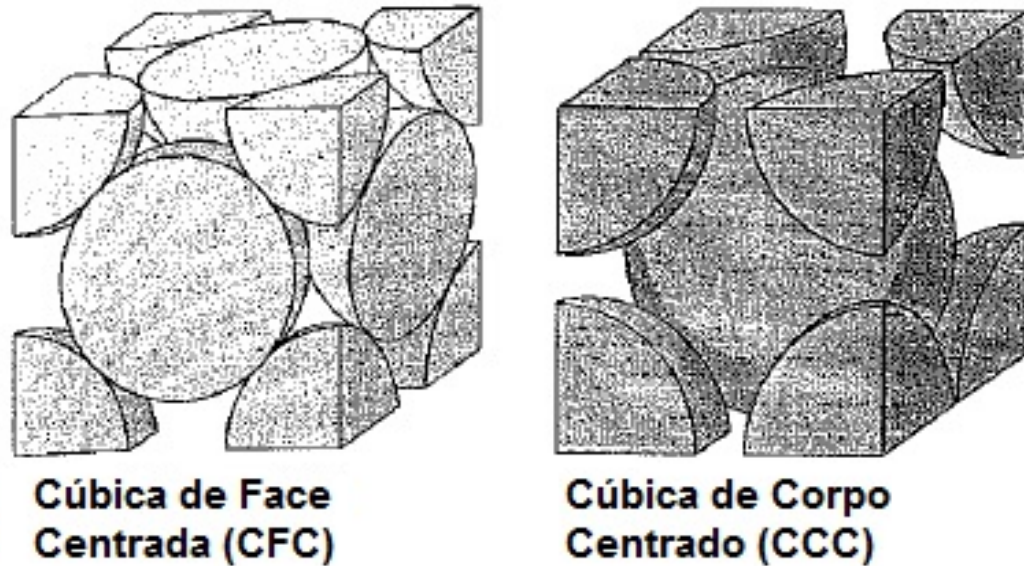
Uma das características do aço super duplex é sua microestrutura, que apresenta grãos micrométricos com estrutura cristalina austenítica ou ferrítica, cuja composição é variável. Por definição deve ter lamelas alternadas de ferrita e austenita, cuja permanência não é possível na ausência de outra fase. A austenita tem estrutura cúbica de face centrada (CFC) enquanto a ferrita é cúbica de corpo centrado (CCC) (CALLISTER, 2002). A Figura 2.2 apresenta a organização atômica das duas estruturas.

As fases ferrita e austenita nas ligas Fe-Cr-Ni apresentam resposta diferenciada à solubilidade e à difusividade de elementos químicos como o nitrogênio (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005). A solubilidade de nitrogênio é maior na estrutura austenítica, que possivelmente pode acomodar um número maior de átomos do soluto nos interstícios octaédricos (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; DE OLIVEIRA, 2016). Por sua vez, a difusividade do nitrogênio é maior na ferrita (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Difusão é o fenômeno da migração em etapas dos átomos de um sítio para outro do retículo cristalino, ou ainda, o transporte de matéria no estado sólido por movimento atômico, induzido por agitação térmica (MEHRER, 2007). Assim, o átomo

que foi implantado nas camadas mais superficiais pode atingir uma profundidade maior pela ação da temperatura de tratamento.

Figura 2.2 – Organização atômica da austenita, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), e da ferrita, cúbica de corpo centrado (CCC).



Fonte: Adaptado de Chiang; Birnie; Kingery (1997).

Assume-se que a difusão do nitrogênio através da matriz em estado sólido obedece à equação de Arrhenius, que é empregada para descrever a dependência térmica de reações químicas:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{k_B T}\right), \quad (2.13)$$

onde D é o coeficiente de difusão, D_0 é o fator de frequência em “colisões por segundo”, dado em cm^2/s , que produzem “ D reações por segundo”, na interpretação química da equação, e Q é a energia de ativação, dado em cal/mol , k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura, em kelvin (BOBADILLA; TSCHIPTSCHIN, 2015; BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006). Na implantação, D e D_0 possuem unidades de área por tempo.

O valor de Q para a fase ferrítica é de $\sim 0,79$ eV/átomo e para a austenita $\sim 1,74$ eV/átomo (DONG, 2010). Assim, percebe-se que a difusão é mais rápida na ferrita do que na austenita. O fator Q depende das condições do tratamento e, em geral, é determinado para certas faixas de temperatura (PINEDO; MONTEIRO, 2004; WILLIAMS; FAULKNER, 1987; WILLIAMSON; WEI; WILBUR, 1994).

Devido às diferenças na solubilidade e difusividade entre as fases, o nitrogênio inserido no aço super duplex por métodos assistidos por plasma, que é o tema de interesse neste trabalho, não encontrará condições iguais. As regiões modificadas poderão apresentar espessuras diversas ao longo do material, como foi observado no *ASTM 2507* por DE OLIVEIRA et al. (2018), no aço duplex AISI F51 por PINEDO et al. (2013) e no aço *duplex 2205* por ALPHONSA et al. (2015). Por outro lado, Bobadilla e Tschiptschin (2015) concluíram que a difusão nas duas fases é, aparentemente, semelhante no aço duplex 2205 nitretado por plasma.

2.6 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DO AÇO SUPER DUPLEX POR PLASMA

Na literatura, encontra-se que a dureza em fases de ambas as estruturas está entre 4,5 GPa (ASGARI et al., 2013; KURELO, 2019) e 5,5 GPa (DE OLIVEIRA, 2016).

Como já mencionado, o aço *ASTM 2507* é formado por duas fases, com diferentes respostas para a solubilidade e a difusão das espécies implantadas. Após tratamentos por PIII ou PN em atmosferas contendo nitrogênio, observa-se que a dureza nos aços duplex pode se elevar em mais de duas vezes (ASSMANN et al., 2011; NAGATSUKA et al., 2010; TSCHIPTSCHIN et al., 2017). Além disso, nas aplicações nas quais a resistência à corrosão é imprescindível, as temperaturas de tratamento devem ser tipicamente inferiores a 400 °C de modo a se evitar a sensibilização, que é a imobilização do cromo na forma de nitretos (MANOVA et al., 2017).

Nos aços com estrutura apenas austenítica, os tratamentos assistidos por plasma levam à formação de uma camada contendo nitrogênio em solução sólida, denominada de austenita expandida, fase S ou γ_N , que pode atingir concentrações tão elevadas quanto 25% em átomos na estrutura (DONG, 2010; MANOVA et al., 2017). A dureza da fase S é de ~13,5 GPa; outra vantagem é a conservação da resistência à corrosão do material (BUHAGIAR, 2009; FOSSATI et al., 2006; SUN; HARUMAN, 2006).

Existem evidências que, nos aços com estruturas austeníticas e ferríticas, esta última fase se converta em austenita expandida. Há, assim, a formação de uma camada de austenita expandida sobre ambas as fases. (ALPHONSA et al., 2015;

CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; BLAWERT et al., 1999; BIELAWSKI; BARANOWSKA, 2010).

A transformação é consequência das diferenças taxas de retenção e migração de nitrogênio nas estruturas ferrita e austenita. Na ferrita, a concentração de nitrogênio atinge rapidamente valores de saturação; como o nitrogênio é elemento estabilizador da austenita, ocorre a transformação de fases e formação de γ_N num grão que era, originalmente, ferrítico (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006). No aço duplex 2507, de OLIVEIRA et al. (2018), utilizando PIII, verificaram que a obtenção da fase S em ambas ferrita e austenita, ou a formação de fase S e nitretos, depende da energia por pulso (seção 2.3) aplicada no processo de PIII.

A transformação da ferrita em austenita em aços do tipo duplex não é, no entanto, consensual. Pinedo et al. (2013) usando a nitretação por plasma, observaram a formação de ferrita expandida localizada nas regiões da fase ferrítica sobre o aço duplex F51.

Tschiptschin (2017) e colaboradores relataram dificuldades em se detectar a verdadeira natureza da camada formada sobre a ferrita no aço ferrítico-austenítico 2205. Eles observaram que, ao utilizar a nitretação por plasma convencional, a concentração de nitrogênio difere entre as fases, como consequência dos coeficientes de difusão do nitrogênio específicos para cada uma, estes se diferem em $10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 20°C . Ao tratar o mesmo aço com PN em 350°C e 400°C , Alphonsa et al. (2015) utilizando-se da nitretação convencional, verificaram que grãos com a fase ferrita apresentaram dureza aumentada em relação à fase austenita, o que pode ser atribuído a uma alta concentração de nitrogênio retida na fase ferrítica.

As informações da literatura apresentadas nesta seção indicam que a modificação por plasma da fase austenita, que origina a fase S, é relativamente bem entendida, para a qual há resultados abundantes. Em contrapartida, a natureza da estrutura formada pelo nitrogênio sobre a ferrita nos aços duplex ainda é controversa, sendo essa uma das motivações para o presente estudo.

2.7 ESTABILIDADE TÉRMICA DA FASE S

A fase S é uma fase metaestável (DONG, 2010; MANOVA et al., 2017), sendo sensível à temperatura. Sua estabilidade térmica é um tema ainda em estudo.

Diversos experimentos envolvendo condições térmicas variadas têm sido realizados para melhor investigar essa questão, como será visto a seguir. Ressalta-se que a estabilidade térmica é o tema principal deste trabalho, para as superfícies do aço ASTM 2507 nitretadas por PIII.

O decaimento da fase S leva à precipitação de nitretos de ferro e a difusão de nitrogênio na matriz. Tschiptschin (2017) e colaboradores estudaram o aço AISI 316L nitretado por plasma convencional em 400 °C. Utilizando-se de tratamentos isotérmicos, eles mantiveram a temperatura constante durante a varredura por raios X *in situ*, na faixa entre 400 °C e 600 °C. Os autores relatam que, até a isoterma de 400 °C, a estrutura da fase S permanecia estável, ocorrendo apenas difusão.

Para o mesmo aço e temperatura de 427 °C, Brink (2014) e co-autores relataram que, acima dessa temperatura, ao utilizar a nitretação gasosa, ocorre uma diminuição do parâmetro de rede da fase S, justificado pela perda do nitrogênio intersticial no volume analisado. Eles também observaram que o nitreto de cromo surge a partir da decomposição e redistribuição de nitrogênio da fase S em temperaturas próximas a 450 °C - 477 °C, além de formar ferrita. Desta maneira, parte do nitrogênio colabora para formação de precipitados, e outra parte é perdida em forma de N₂ gasoso (BRINK et al., 2014; TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

Ainda no aço AISI 316, em tratamentos térmicos a 500 °C, foi possível identificar nos difratogramas os picos de nitreto de cromo, fase S e ferrita (CrN + S + α), sendo que a ferrita e o nitreto de cromo evoluem juntos com o incremento da temperatura, evidenciando a decomposição da fase S (BRINK et al., 2014; LI; SUN; BELL, 1999; TSCHIPTSCHIN et al., 2017;).

Assim sendo, à medida que o nitreto de cromo se forma, ele é particionado, o que deixa a austenita com menor teor de cromo (TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

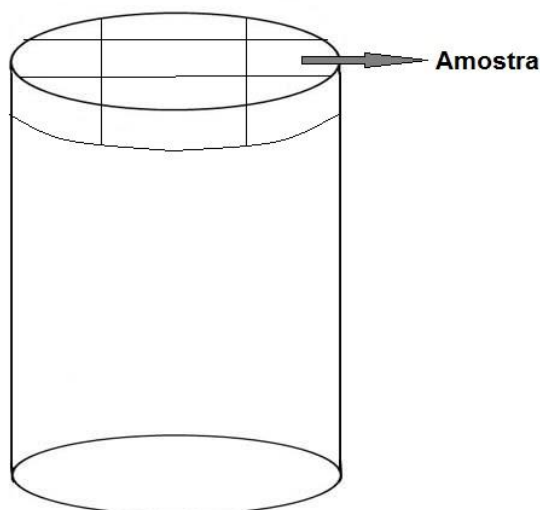
Para temperaturas acima de 500 °C, a difusão térmica controla a cinética do processo. Surge uma fase S intermediária ou transitória, que possui menor parâmetro de rede e teor de nitrogênio quando comparada com a fase S primordial, sendo um produto do decaimento da fase (BRINK et al., 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

O aço utilizado para estudo foi o super duplex *UNS 32750* (ASTM 2507). As amostras foram cortadas pela técnica de eletroerosão a fio a partir de uma barra maciça cilíndrica, como mostra a Figura 3.1. As amostras apresentaram dimensões finais de aproximadamente 20 mm de comprimento, 20 mm de largura e 3 mm de espessura.

Figura 3.1 – Esquema representando a barra cilíndrica que originou as amostras de aço inoxidável ASTM 2507, com a indicação de uma das amostras cortadas.



Fonte: O autor.

Para a realização do tratamento de superfície e dos testes de caracterização, as superfícies das amostras foram polidas mecanicamente até se obter condições especulares, no Laboratório de Propriedades Mecânicas e Superfícies do DEFIS/UEPG. Utilizou-se lixas de SiC (P80, P180, P320, P500, P600, P800, P1000, P1200, P2000 e P2400) e pastas diamantadas com tamanho de partículas em suspensão de 9 μm , 6 μm , 3 μm e 1 μm ; para finalizar o procedimento, utilizou-se uma composição de 1/5 de sílica coloidal em suspensão, com grãos de 0,05 μm , e 4/5 de H_2O_2 . A limpeza das amostras foi realizada em banhos de ultrassom sucessivos de 30 minutos cada, com acetona, álcool isopropílico e finalmente água destilada.

Em quatro amostras foi realizado um procedimento para produzir uma superfície polida livre de tensões causadas por pressão mecânica, as amostras foram submetidas a ensaios de difração de elétrons retroespalhados (EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*).

O polimento manual dessas amostras foi realizado com lixas de Carbetto de Silício (SiC) com granulações P320, P600, P1000, e P1200, e a limpeza das amostras foi realizada como descrito anteriormente. Em seguida, elas passaram por um polimento eletrolítico no Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. Utilizou-se uma solução contendo 800 mL etanol, 60 mL ácido perclórico e 140 mL de água destilada. As amostras permaneceram em contato com a solução por 10 s, sob tensão de 40 V e corrente de 1 A. Após, as amostras novamente foram limpas em banho ultrassom de 30 minutos com água destilada.

3.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO AÇO

A composição dos elementos químicos contido no aço, apresentada na Tabela 3.1, foi determinada por espectroscopia de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS – *Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy*) do fabricante Rigaku (modelo ZSX PRIMUS II), equipamento disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários – C-LABMU – da UEPG. Comparando-se a composição do material com os valores disponíveis na literatura, sumarizados na Tabela 2.1, observa-se que os principais elementos, Cr e Ni, estão dentro dos valores esperados; há pequenas variações nos demais, que podem ser resultado da contagem elevada de carbono. Esta contagem de carbono não condiz com o valor real existente na amostra, visto que a técnica de WDS não é confiável para elementos com número atômico baixo. A contaminação da superfície da amostra é pouco provável, visto que ela foi limpa antes do procedimento e manuseada com o devido cuidado.

Tabela 3.1 – Porcentagem em peso dos elementos químicos do aço inoxidável superduplex UNS S32750 em balanço com Ferro.

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	P	C*
61,84	25,60	6,45	3,88	0,76	0,28	0,16	0,03	1,00

Fonte: O autor.

* O equipamento não possui sensibilidade para o Carbono (C).

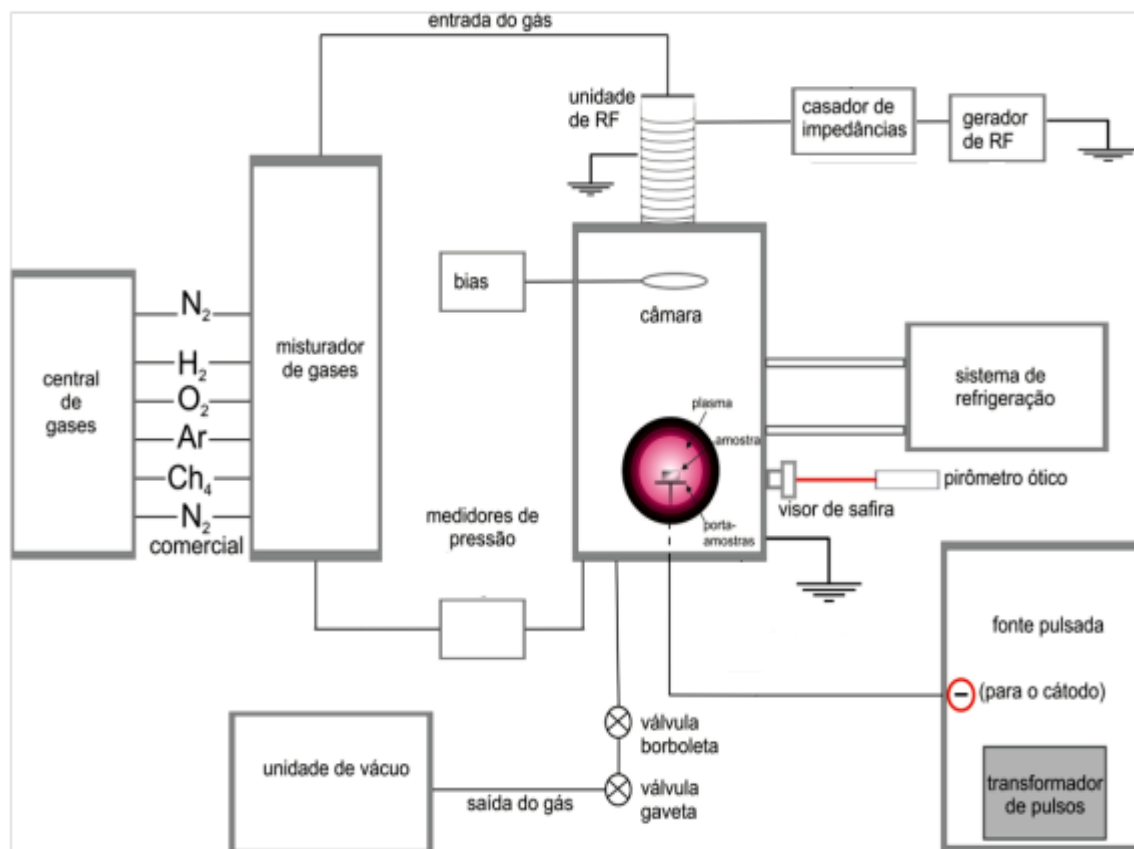
A proporção entre as fases cristalinas contidas no aço super duplex foi quantificada por difração de elétrons retroespalhados (EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*) do fabricante Oxford, realizado em duas amostras no C-LABMU/UEPG. A amostra foi posicionada no interior de um microscópio eletrônico de varredura com efeito de campo (FEG) do fabricante Tescan (modelo MIRA 3), sob um ângulo de 70° com o feixe de elétrons incidente, utilizando-se tensão de aceleração de 20 kV. As áreas analisadas foram de 400 µm x 400 µm.. As imagens de EBSD serão apresentadas no Capítulo 4.

3.3 TRATAMENTO DO AÇO POR PIII DE NITROGÊNIO

O equipamento de PIII do Laboratório de Implantação Iônica e Plasma (LIIP) da UEPG, produzido pela PlasmaLIITS, é composto pelas seguintes unidades, bomba de vácuo com pressão final na ordem de 1×10^{-1} Pa, câmara de aço inoxidável de 100 L com um sistema de resfriamento por água circulante com temperatura entre 15 °C e 20 °C, integrado em janelas e na fonte de plasma remoto, sistema de plasma remoto por radiofrequência com potência de até 300 W e frequência de ~13,6 MHz, conectado em paralelo a um casador de impedâncias do tipo capacitivo e indutivo, que reduz as ondas estacionárias geradas por fatores como o tamanho inadequado do condutor, misturador de gases e controlador de fluxo de massa para Ar, H₂, N₂ e O₂ ultra-puros (99,9995%) e N₂ comercial, fonte pulsada de 25 kV com controle de frequência de 0,5 – 4 kHz, largura de pulsos 10 – 50 µs e corrente 0 – 1 A, pirômetro ótico modelo PL21 na faixa de 250 °C a 1200 °C para medidas de temperatura.

A Figura 3.2 mostra as partes integradas do sistema de PIII disponível na Universidade Estadual de Ponta Grossa. O sistema é robusto e fornece condições para implantação de íons em diversas superfícies metálicas, favorecendo o desenvolvimento de fases e precipitados característicos na modificação de superfícies.

Figura 3.2 – Diagrama esquemático das partes que integram o equipamento de PIII disponível na UEPG, o equipamento foi desenvolvido pela PlasmaLIITS, empresa situada em (Campinas, SP), adquirido com recursos do Projeto FINEP Revespetro.



Fonte: Adaptado de Serbena (2013). Imagem: B. C. E. S. Kurelo e G. B. de Souza.

O procedimento para a nitretação das superfícies foi o seguinte:

As amostras foram posicionadas no cátodo, dentro da câmara, no dia anterior para se iniciar o bombeamento até se atingir a pressão de base entre 2×10^{-1} Pa e 3×10^{-1} Pa. Realizou-se duas ventilações utilizando o nitrogênio comercial, para remoção da umidade da câmara, de maneira que a válvula de gás era aberta quando a pressão interna da câmara alcançava ~ 5 Pa e fechada ao atingir ~ 200 Pa. A câmara foi preenchida com a mistura de 70% Ar e 30% H₂ (1,75 e 0,75 SCCM, respectivamente); após cerca de 30 minutos, tempo necessário para estabilidade da pressão ($\sim 1,81$ Pa), realizou-se com esta atmosfera o processo de *sputtering* para remoção de camadas de óxidos e sujidades das superfícies. O tempo deste procedimento foi de 20 min com os seguintes parâmetros: corrente de $\sim 0,112$ A, tensão de ~ 3 kV, frequência de 728 kHz, largura de pulsos em 30 μ s. A temperatura não foi verificada, pois estava situada abaixo de 250 °C, que é a escala mínima do pirômetro. O *bias* foi mantido em 24 V e a potência do RF em 150 W para todo o

processo. Logo após o *sputtering*, preparou-se a câmara para a nitretação. As amostras foram tratadas em 300 °C, 350 °C e 400 °C por tempos de 2 h a 8 h, conforme mostra a Tabela 3.2.

Em todos os casos, a atmosfera de tratamento foi composta por uma mistura de 60% N₂ e 40% H₂ (2,85 SCCM e 1,9 SCCM, respectivamente) sob pressão de ~3 Pa. A pureza dos gases desta etapa e da anterior foi de 99,9995%. Durante todo o processo, a tensão foi mantida em ~10 kV e a largura de pulsos em 30 µs, com o *bias* polarizado sob 24 V e potência da fonte de plasma remoto em 150 W. As diferentes temperaturas foram obtidas por meio da variação da frequência na faixa entre 0,7 kHz e 1 kHz, como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Relação das variáveis utilizadas no tratamento por PIII. Os valores correspondem às médias ponderadas pelos intervalos de tempo em que os valores foram anotados.

Amostra	Pressão (Pa)	Tempo (h)	I (A)	Tensão (V)	T (°C)	Frequência (Hz)
300°C – 4h	3 ±0,5	4h	0,564 ±0,02	10000 ±500	300 ±2	800 ±25
350°C – 2h		2h	0,856 ±0,04		350 ±8	891 ±48
350°C – 4h		4h	0,888 ±0,008		350 ±3	981 ±1
350°C – 8h		8h	0,816 ±0,003		350 ±3	981 ±39
400°C – 4h		4h	0,992 ±0,02		400 ±3	981 ±5
Referência		-	-		-	-

Fonte: O autor.

A variação nos valores dos parâmetros, registrados durante o tratamento, advém de alterações intrínsecas ao processo de nitretação por PIII que são ajustados conforme necessário.

Utilizando-se de resultados de Shamim et al. (1991), De Oliveira et al. (2018) e as variáveis registradas no processo de nitretação, calculou-se o coeficiente de elétrons secundários γ_{se} pela equação 2.11.

A densidade superficial de energia de implantação por pulso E_{pulso} e a fluência (Γ), apresentados na Tabela 3.3, foram calculados a partir das equações 2.7 e 2.12, considerando-se a área do cátodo do PIII de 80 cm².

Tabela 3.3 – Densidade superficial de energia por pulso (E_{pulso}), calculados conforme equação 2.7, e fluência de íons (Γ), conforme equação 2.12.

Amostra	$E_{\text{pulso}} \text{ (J/cm}^2\text{)}(10^6)$	Fluência (íons/cm ²)(10 ¹⁸)
300°C – 4h	5,6 ±0,01	4,0 ±0,1
350°C – 2h	8,6 ±0,01	3,4 ±0,1
350°C – 4h	8,9 ±0,01	7,8 ±0,1
350°C – 8h	8,2 ±0,01	14,4 ±0,1
400°C – 4h	9,9 ±0,01	8,7 ±0,1

Fonte: o autor.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPOSICIONAL

Para averiguar a composição química das amostras após a nitretação, foi empregado um equipamento de WDS que difere do equipamento descrito na seção 3.2.

O equipamento, fabricado pela empresa OXFORD Instruments (modelo IncaWave 500) está acoplado a um microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO MA15, que permite medir o teor de nitrogênio presente na superfície do material tratado com maior precisão. O equipamento está disponível no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR (CMCM-UTFPR).

O volume de interação para essas análises foi simulado com o *software* CASINO, indicando uma profundidade de penetração de elétrons de ~0,12 μm , e tamanho do raio do feixe de 0,405 μm . Devido a presença de óxidos, foi utilizada uma metodologia diferenciada para obter os dados do teor de nitrogênio das amostras, relatada por DURAND (2019).

Com finalidade de analisar a espessura e a retenção de nitrogênio nas camadas originadas da nitretação, as amostras foram seccionadas em uma cortadeira de precisão MTI (modelo SYJ-160), com um disco de corte diamantado e velocidade de 160 rpm. A seção transversal foi polida mecanicamente como descrito na seção 3.1, e limpas em banhos de ultrassom.

Após o polimento da superfície, realizou-se um ataque químico para evidenciar a camada nitretata. O ataque foi realizado com a utilização do reagente

Murakami, contendo 3 g de hidróxido de potássio, 3 g de ferricianeto de potássio e 6 mL água destilada. O tempo do ataque foi ~5 min, mantendo-se uma temperatura constante de ~80 °C. Nesse procedimento, ataca-se preferencialmente o cromo contido nas ligas metálicas. As amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura com efeito de campo – FEG do fabricante Tescan (modelo MIRA 3), no modo de elétrons secundários. A contagem de elementos através das camadas modificadas foi realizada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva – EDS (*energy dispersive spectroscopy*), do fabricante Oxford (modelo X-ACT), instalada no FEG. Visto que o nitrogênio era o elemento de interesse e sua energia de excitação é $E_{K\alpha} = 0,392$ eV, a tensão de aceleração dos elétrons foi a menor possível, ajustada para 10 kV, de modo a se obter contagens suficientemente elevadas de fótons com o tamanho do feixe em 0,065 μm .

É importante ressaltar que o equipamento de EDS possui uma limitação quanto ao seu emprego em regiões próximas a borda, ou cantos das amostras. O feixe incidente sofre um espalhamento para longe do detector, logo pouca informação retorna para ele, isso gera imprecisão na medida adquirida, o que interfere na contagem de nitrogênio e também de outros elementos e assim colaborando para propagação de erros.

Assim como o WDS, o EDS também não é uma técnica adequada para elementos químicos com baixo número atômico. Para se evitar imprecisões desnecessárias, optou-se por quantificar a razão N/Fe, que é suficiente para se observar variações da presença de nitrogênio com a profundidade.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO ASTM 2507

A caracterização estrutural foi realizada em duas etapas. Na primeira, empregou-se um equipamento Shimadzu (modelo XRD-7000) do Laboratório Multiusuário da PUC-PR para se verificar o efeito da nitretação sobre o ASTM 2507. O intervalo de varredura utilizado foi de 35° a 75°, com passo de 0,02° e ângulo incidente de 2°. A radiação monocromática usada foi Cu K α , com comprimento de onda $\lambda = 0,154$ nm. A identificação dos picos obtidos nos difratogramas foi realizada com a base de dados PDF (Power Diffraction Files), sendo elas:

- Austenita (γ), 33-397;

- Ferrita (α), 6-696;
- Fe_2N (ϵ), 72-2126;
- Fe_3N (ϵ), 491664;
- Fe_4N (γ'), 86-231;
- CrN, 76-2494;
- Fe_2O_3 , 72-469;
- Cr_2O_3 , 82-1484;

Na segunda etapa da caracterização estrutural, avaliou-se a estabilidade térmica das modificações impostas pela nitretação, na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, em Campinas - SP). A energia dos raios X foi fixada em $E = 7 \text{ keV}$ ($\lambda = 0,1773 \text{ nm}$) para evitar a fluorescência do ferro, que ocorre em $\sim 8 \text{ keV}$. A fonte de luz tem origem em um magneto de 1,67 T do anel LNLS, operando a 1,37 GeV.

Nesta fase, nem todas as amostras da Tabela 3.2 puderam ser analisadas, em razão do tempo cedido na linha XRD2; apenas as amostras 300 °C – 4 h, 350 °C – 8 h e 400 °C – 4 h foram selecionadas para estes experimentos.

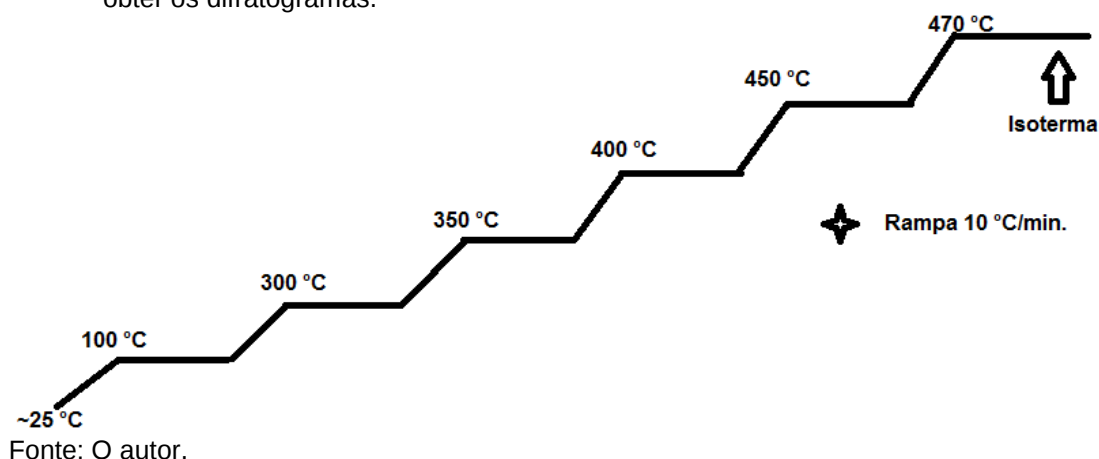
A razão para a escolha dessas condições se justifica em estudos futuros, que são planejados no âmbito do grupo de pesquisas NESAP (Núcleo de Excelência em Engenharia de Superfícies). Nitretações semelhantes no mesmo material foram realizadas concomitantemente em outras duas instituições e com equipamentos diferentes: plasma GD pulsado na UFPR e plasma com micro-ondas na UTFPR. Nesses equipamentos, o tempo é um fator importante, o que justifica a escolha da condição 350 °C – 8 h.

As amostras foram inseridas em um forno de modelo F1000, cuja faixa de trabalho se situa entre a temperatura ambiente até $\sim 1000 \text{ °C}$; a rampa de recozimento (aquecimento) do forno pode ser realizada em até 20 °C/min com precisão de 1 °C . O difratômetro utilizado foi um Huber 92784 equipado com um detector de raios X Mythen 1k, 1280 pixels em $50 \text{ }\mu\text{m}$, 2 kHz de taxa de aquisição (MOLLEJA, 2019). As amostras foram analisadas *in situ* durante o recozimento, sob ângulo de incidência fixo de 5° , na faixa angular de $30^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. Para facilitar a interpretação dos difratogramas, sempre que possível a análise se restringiu à faixa $45^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

Levando-se em consideração a energia de raios X utilizada, e baseando-se na composição química do aço, utilizou-se a ferramenta *on-line* “X-ray Attenuation Length”², baseada no trabalho de Henke *et al.* (1993). Considerando-se a incidência de 5°, a profundidade perpendicular à superfície, na qual a intensidade do feixe difratado e detectado equivale a 1/e da intensidade que incide sobre a superfície, é de aproximadamente 0,8 μm .

O tratamento térmico consistiu de uma rampa de aquecimento com velocidade de 10 °C/min, entre a temperatura ambiente (~25 °C) até 470 °C. A amostra foi mantida em condição isotérmica, na temperatura máxima, por ~218 minutos em atmosfera de He. Nesta condição, os difratogramas foram obtidos em intervalos de ~7 min. A Figura 3.3 esquematiza a rampa térmica utilizada no tratamento.

Figura 3.3 – Rampa realizada no tratamento das amostras no LNLS. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min; em cada patamar, aguardou-se a estabilidade por 1 minuto, para então se obter os difratogramas.



Os picos evidenciados nos difratogramas foram indexados por comparação com as fichas PDF citadas acima. Na temperatura de 100 °C eles foram comparados e confirmados pela literatura existente.

O acréscimo da temperatura até 470 °C deslocou os picos para ângulos menores devido à dilatação térmica, fenômeno que será relatado no Capítulo 4. Porém, o acompanhamento da evolução estrutural será apresentado apenas a partir de 100 °C. Este fato se deve à manipulação das amostras durante os ensaios – após se obter o difratograma à temperatura ambiente, lamentavelmente elas foram retiradas do equipamento e mais tarde reposicionadas para o aquecimento. Logo, o

² http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

reposicionamento pode ter sido diferente entre os testes, o que resultou em difratogramas divergentes para uma mesma amostra devido à orientação preferencial dos grãos na superfície.

Assumindo-se que os picos da austenita γ foram afetados apenas pela dilatação e que a sua diminuição na intensidade não alterou seu posicionamento, estes foram tomados como referência na identificação das fases a partir de 100 °C. Como será visto, enquanto os picos de austenita (γ) se deslocaram no sentido dos ângulos menores, os picos da fase S se deslocaram para ângulos maiores. Assumindo que os picos das fases de nitretos foram influenciados majoritariamente pela dilatação, como a fase γ , sua indexação durante as etapas de aquecimento e isoterma seguiu, da mesma forma, o acompanhamento de sua evolução desde a temperatura mais baixa de tratamento.

3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA SUPERFÍCIE DO ASTM 2507

Empregou-se um equipamento de indentação instrumentada ASMEC (modelo UNAT), com penetrador de diamante com geometria Berkovich, que é uma pirâmide com base triangular. A função de área da ponta foi calibrada em padrões de quartzo e ASTMira. Realizou-se dois procedimentos. No primeiro, as propriedades das superfícies modificadas foram analisadas como um todo, sem distinção de fases. Segundo de SOUZA (2010), a dureza e o módulo de elasticidade são afetados de maneira significativa quando se tem uma superfície rugosa. O processo PIII afeta a morfologia das superfícies, embora o grau de rugosidade é bastante inferior ao produzido por condições similares em outros métodos de modificação, como a PN. Utilizou-se a técnica QCSM (*Quasi Continuous Stiffness Measurement*), que é menos sensível à presença de asperidades nas superfícies. Nessa técnica, o penetrador avança de maneira quase contínua, enquanto o módulo de elasticidade e a dureza são medidos para certos intervalos de carga. A carga utilizada para esse ensaio foi de 400 mN. Programou-se uma matriz de identações 4 X 4, separadas 100 μ m de distância umas das outras.

No segundo procedimento, foi possível analisar as fases individualmente, com uma técnica que permite aquisição de medidas rápidas. O penetrador permanece em contato com a amostra por 5 s. A carga para esse procedimento foi de 20 mN, escolhida de modo a produzir impressões pequenas e garantir

informações de grãos individuais. A matriz foi de 10 X 10, com distância entre testes de 20 μm . Com auxílio de imagens de FEG no modo de elétrons retroespalhados e mapa de elementos químicos gerados por EDS, com o teor do Cr, Ni e Mo nas fases foi possível verificar e separar em qual fase o teste foi realizado.

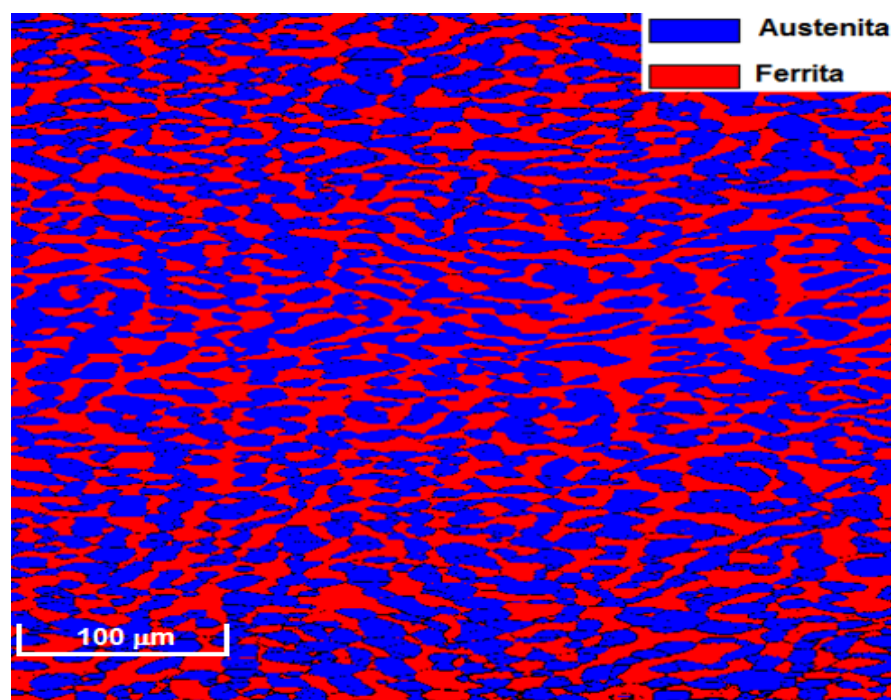
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo tem por finalidade apresentar as análises estruturais *in situ* do decaimento térmico do aço super duplex *ASTM 2507* nitretado por PIII, correlacionadas às modificações microestruturais e nas propriedades mecânicas decorrentes do aquecimento. Antes, porém, apresenta-se a caracterização circunstanciada das superfícies modificadas do modo como foram produzidas, que são únicas para as condições de PIII empregadas neste trabalho. Ressalta-se que a técnica de PIII difere da nitretação por plasma convencional (PN) por ser uma implantação efetiva, de modo que a estrutura da camada modificada depende das variáveis de implantação, e não apenas da temperatura.

4.1 MODIFICAÇÃO DAS SUPERFÍCIES POR PIII

Para identificação e quantificação das fases no aço *ASTM 2507*, realizou-se difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em duas amostras de referência (não nitretadas). Ambas as amostras apresentaram resultados semelhantes. A distribuição de fases é apresentada na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Mapa de fases obtido por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em uma região representativa da superfície do aço *ASTM 2507*.

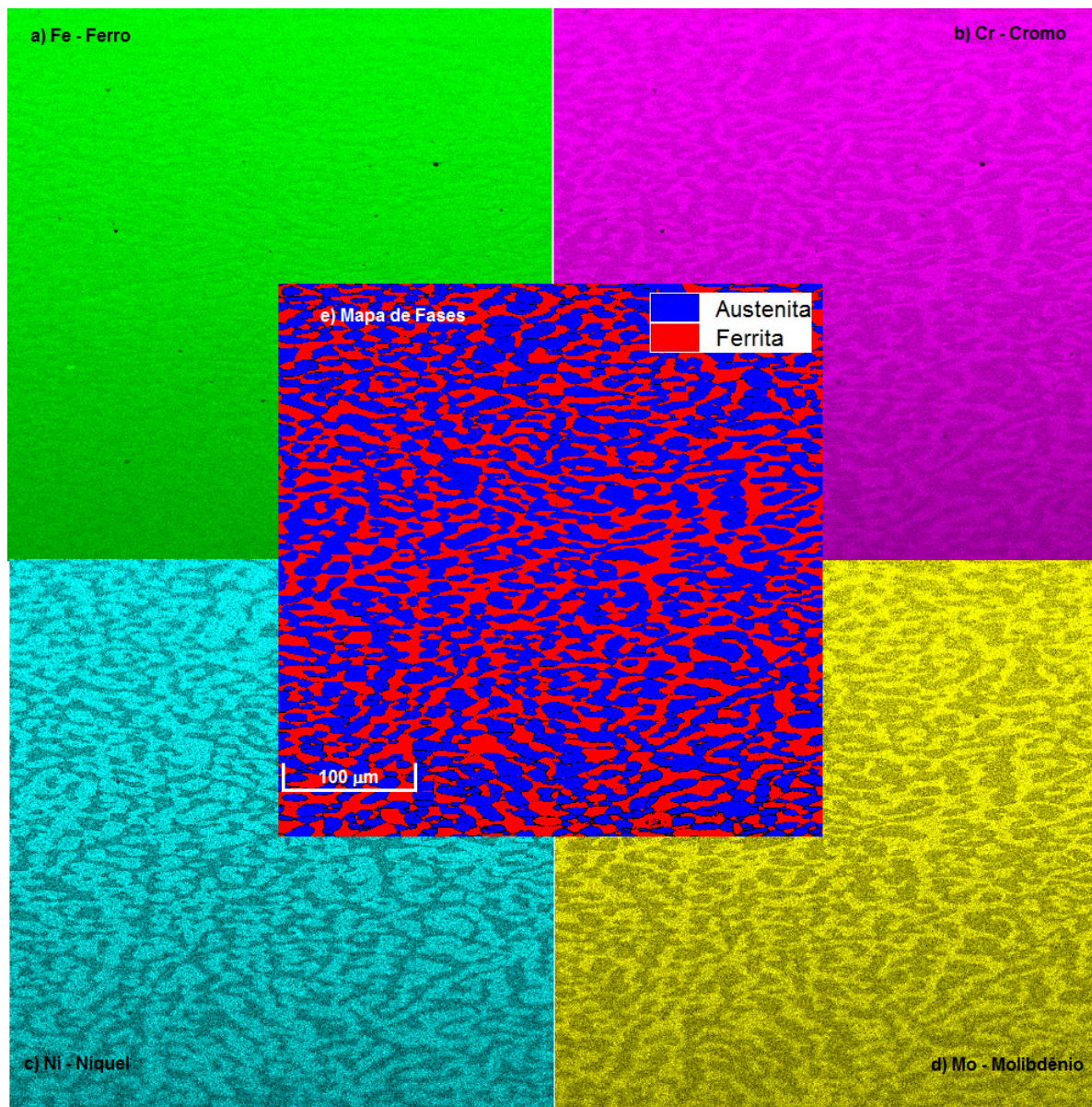


Fonte: O autor.

Observou-se que as amostras contêm um percentual de cada fase de 44,1% de ferrita e 55,9% de austenita, o que está de acordo com as proporções esperadas para este material (FOLKHARD, 1988; ZHANG, 2009)

Embora não mostrados aqui, os resultados de EBSD também revelaram que a distribuição de direções cristalinas foram randômicas em ambas as fases. Simultaneamente ao EBSD, identificou-se a distribuição dos principais elementos químicos da liga (Fe, Ni, Cr e Mo) por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), como mostra a Figura 4.2.

Figura 4.2 – Mapa de fases, determinado por EBSD, comparado aos mapas dos elementos químicos Fe, Cr, Ni e Mo, os quais foram obtidos simultaneamente por EDS.



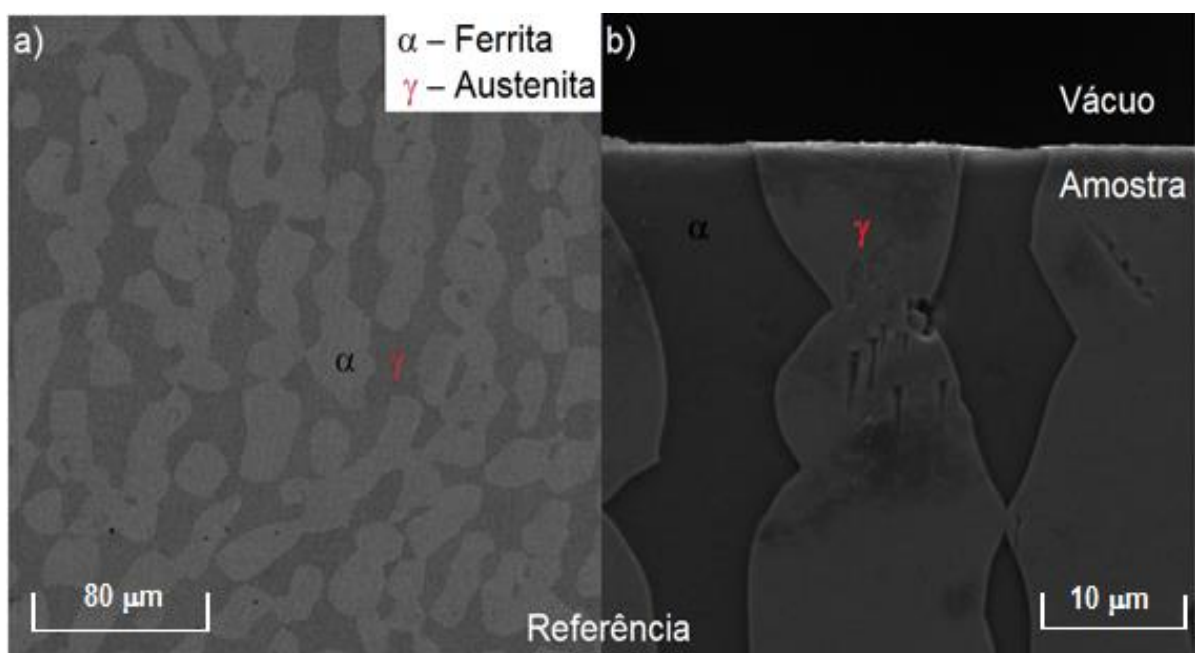
Fonte: O autor.

Verifica-se que a retenção de Ni (tons mais claros) é mais significativa na fase austenita, uma vez que ele é o principal elemento formador da fase em questão. O Mo e o Cr, são mais presentes nas regiões que representa a ferrita, visto que tais elementos químicos são estabilizadores dessa fase. Estes resultados estão de acordo com a literatura (DONG, 2010; GUNN, 1997; LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Durante a produção do material, há uma partição dos elementos de liga, em função de sua afinidade/estabilização em algumas regiões específicas da amostra, que é o principal mecanismo responsável pela fase cristalina que será solidificada. O níquel é um elemento estabilizador da austenita que, quando em associado ao cromo, contribui para melhora na resistência à corrosão do aço inoxidável. O molibdênio, por sua vez, é estabilizador da ferrita; ele contribui para a passividade e a resistência química dos aços inoxidáveis, mesmo na presença de cloretos (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

As fases de cada região, quando visualizados por meio de elétrons retroespalhados no FEG, podem ser identificadas com ou sem ataque de reagentes químicos, como mostra a Figura 4.3.

Figura 4.3 – Morfologia da superfície do aço *ASTM 2507* adquirida por microscopia eletrônica de varredura (FEG). a) Disposição dos grãos de austenita e ferrita na face da amostra que será submetida à nitretação (modo de elétrons retroespalhados). b) Corte transversal e subsequente ataque químico de Murakami, revelando que os grãos são alongados nessa direção (modo de elétrons secundários). As fases austenita e ferrita são indicadas por γ e α , respectivamente.



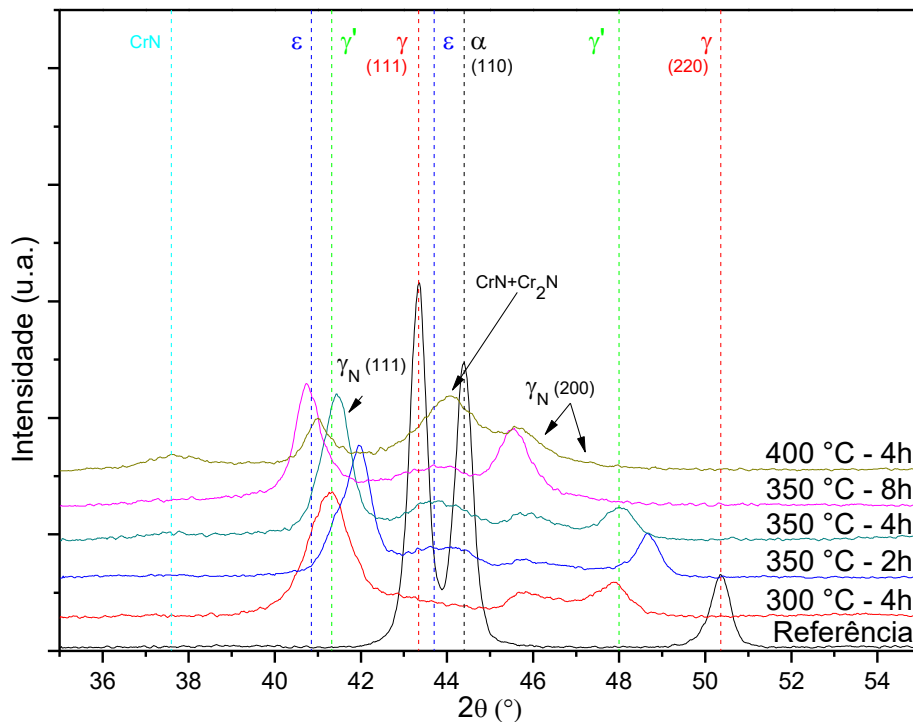
Fonte: O autor.

As regiões mais claras (Fig. 4.3a) correspondem a fase ferrita (α), com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado; a tonalidade mais escura mostra a austenita (γ), de estrutura cristalina cúbica de face centrada. A diferença na tonalidade ocorre devido à composição química em cada fase, que foi determinada, concomitantemente à obtenção destas imagens, por EDS pontual (não mostrado aqui). Na Figura 4.3b, verifica-se que a fase austenita está em alto relevo em relação aos de ferrita. Isto se justifica pelo ataque químico que tem preferência pelo cromo contido nas fases (VANDER VOORT; LUCAS, 2004).

Com esta metodologia, que emprega elétrons retroespalhados no FEG, foi possível identificar as fases austenita e ferrita em todas as superfícies deste estudo, nitretadas ou não.

Todas as amostras nitretadas foram analisadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento convencional (com radiação $\text{CuK}\alpha$), antes dos ensaios com tratamento térmico. Os difratogramas são apresentados na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Difratogramas de raios X do aço inoxidável ASTM 2507 de referência (não tratado) e nitretado por PIII nas condições indicadas. α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe_{2-3}N ; γ' = Fe_4N ; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de Cromo.



Fonte: O autor.

A (Fig. 4.4) apresenta os DRX para as diferentes condições de temperatura e tempos de tratamento, sumarizados na Tabela 3.2. As linhas verticais tracejadas indicam posições angulares para os compostos e fases, de acordo com fichas cristalográficas PDFs listadas na seção 3.5.

Após a nitretação, observa-se o aparecimento de picos relativos à austenita expandida pelo nitrogênio (γ_N , fase S), em posições angulares à esquerda dos planos (111) e (200) da austenita. A γ_N apresenta tipicamente picos largos, devido à justaposição de várias fases subestequiométricas do tipo Fe_xN_y , que caracterizam microdeformações na rede cristalina pela presença de nitrogênio em solução sólida. Estes resultados estão de acordo com diversos relatos, em especial Dong (2010) e Manova et al. (2017).

Nota-se que o pico $\gamma_N(200)$ se apresenta muito mais deslocado que o $\gamma_N(111)$ em relação aos seus pares na austenita, além de serem duplos, isto é, é possível identificar dois parâmetros de rede médios correspondentes a eles. A deformação anisotrópica entre as direções cristalinas é um tema ainda em aberto, como pontuam Manova et al. (2017). O pico duplo pode ser consequência da formação preferencial de bandas de deslizamento nessa direção (MANOVA; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2017). Ambas as questões não fazem parte do escopo deste trabalho, e são aqui apenas indicadas como características típicas e reconhecíveis da fase S.

Os picos $\gamma_N(111)$ se sobrepuseram a posições angulares esperadas para nitretos do tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. A existência ou não de precipitados desta natureza será melhor explorada nos tratamentos térmicos acompanhados *in situ* por DRX, vistos nas próximas Seções.

Em princípio, a formação desses compostos nas ligas Fe-Cr-Ni austeníticas não é esperada em temperaturas de nitretação relativamente baixas, como 350 °C (DONG, 2010). Na implantação iônica, no entanto, o nitrogênio retido parte para a difusão quando já está efetivamente inserido na matriz, o que difere das nitretações convencionais como a PN, que são processos termoquímicos (CARDOSO, MAFRA; BRUNATTO, 2016). Assim, a concentração de nitrogênio necessária para a formação de nitretos *pode* ser alcançada na PIII, independentemente da temperatura de tratamento.

Os nitretos ε e γ' contribuem mais nos difratogramas das amostras 350 °C – 8 h e 400 °C – 4 h do que em 300 °C por 4h, assim como observado por De Oliveira (2016) na mesma temperatura de tratamento e para o mesmo aço ASTM 2507.

Algumas condições de nitretação foram mais favoráveis à formação de precipitados, se comparadas às demais. Foi possível observar a formação de nitreto de cromo na amostra de 400 °C, caracterizado pelo pico em $\sim 37,5^\circ$, mostrado na Figura 4.4. A formação de nitretos de cromo do tipo Cr_2N e CrN pode ocorrer em temperaturas acima de 400 °C nas ligas Fe-Cr-Ni, com quantidades atômicas de nitrogênio de $\sim 33\%$ e $\sim 50\%$ (MASSALSKI, 1986).

A ocorrência desses precipitados também foi verificada por CHRISTIANSEN e SOMERS (2005) no aço AISI 329 duplex nitretado em 450 °C por 23 h. Porém, a formação de precipitados de CrN não detectáveis por DRX pode se iniciar em temperaturas tão baixas quanto 350 °C em ligas austeníticas nitretadas por PIII (MANDL et al., 2005), sendo que este também pode ser o caso aqui.

Outra observação importante na Figura 4.4 é a ausência, nas amostras nitretadas, dos picos γ e α relativos ao substrato. Se estão presentes, eles apresentam baixa intensidade e estão sobrepostos a outras fases. A análise foi realizada em ângulo de incidência de 2° ; a profundidade de análise foi de $0,16\ \mu\text{m}$, calculada pela ferramenta *on-line* “X-ray Attenuation Length”, baseada no trabalho de Henke et al. (1993). As regiões superficiais modificadas se estendem para além dessa espessura, como será visto a seguir.

Assim, os raios X interagem apenas com a camada modificada pela nitretação, sem informações do substrato. Mais adiante, veremos que, diferentemente deste caso, os picos de γ e α serão identificados sob difração de raios X com radiação sincrotron, na qual a profundidade de análise também ficou contida na espessura das camadas modificadas. Uma possível explicação para tal contradição pode estar nas diferenças entre os arranjos experimentais (com radiação $\text{CuK}\alpha$ e sincrotron), o que de alguma forma afeta a eficiência do cálculo da profundidade de análise pelo algoritmo de Henke et al. (1993). Ou, talvez, ela se deva à intensidade do feixe incidente, que foi muito superior com radiação sincrotron, o que destaca melhor as fases presentes na região de análise e que podem incluir γ e α .

A Tabela 4.1 sumariza as espessuras das camadas modificadas. Esses valores foram medidos de forma visual no FEG pela delimitação entre camada e substrato, e podem não corresponder às medidas reais. Isto se deve ao gradiente de concentração de nitrogênio nas camadas, que pode ou não ser afetado pelo reagente utilizado no ataque químico. Algumas imagens dos cortes transversais serão apresentadas nas próximas Seções.

Tabela 4.1 – Valores de espessura para as camadas formadas sobre a austenita e sobre a ferrita, determinadas com auxílio do software ImageJ (2009) sobre imagens de FEG.

Amostras	Espessura da Camada sobre a Austenita ATT	Espessura da Camada sobre a Ferrita ATT
	(μm)	(μm)
300 °C – 4 h	0,8 $\pm$ 0,2	0,8 $\pm$ 0,1
350 °C – 2 h	2,0 $\pm$ 0,5	1,0 $\pm$ 0,4
350 °C – 4 h	2,9 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,4
350 °C – 8 h	2,4 $\pm$ 0,2	1,0 $\pm$ 0,7
400 °C – 4 h	2,7 $\pm$ 0,5	1,1 $\pm$ 0,3

Fonte: O autor.

* ATT = Antes do Tratamento Térmico.

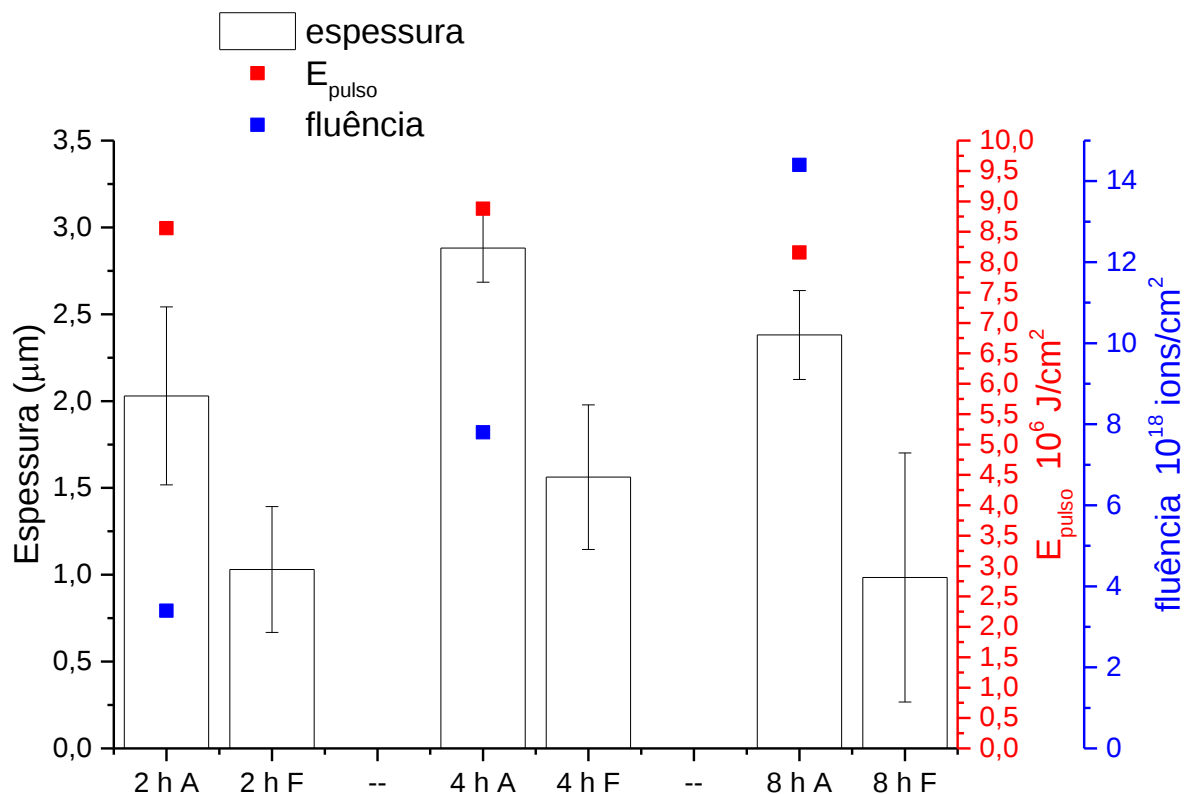
Em 300 °C – 4 h, as espessuras de camada foram muito similares nos grãos de ambas as fases. Em todos os demais casos, as camadas sobre grãos de austenita (de $\sim 1 \mu\text{m}$ até $\sim 3 \mu\text{m}$) foram mais espessas que sobre a ferrita (de $\sim 1 \mu\text{m}$ até $\sim 1,5 \mu\text{m}$). Este resultado está de acordo com de OLIVEIRA et al. (2018) para o mesmo aço ASTM 2507, mas outros autores observaram o efeito contrário em outros aços duplex, isto é, camadas mais espessas na ferrita.

Sendo a difusão do nitrogênio na ferrita mais rápida do que na austenita, qual a razão para a formação de camadas mais finas sobre essa fase? O teor de cromo na fase ferrítica do aço super duplex (24-26% peso) é maior que nos duplex (22-23% peso) (GUNN, 1997). A retenção de solutos pode, então, ser maior, ou seja, quanto mais cromo há na fase ferrítica (que já retém a maior parte desse elemento, Figura 4.2), o que ocorre pelo mecanismo de aprisionamento em sítios de cromo (DONG, 2010). Isto resultaria na difusão mais lenta do nitrogênio no super duplex (de OLIVEIRA et al., 2018). Outra consequência dessa retenção pode ser a

transformação de ferrita em austenita expandida pela presença do nitrogênio como elemento estabilizante, o que já foi mencionado anteriormente e que será importante no entendimento da estrutura das superfícies, discutida das próximas Seções.

A Figura 4.5 apresenta resultados para todas as amostras nitretadas em 350 °C, sob diferentes tempos de tratamento. É possível verificar que há um aumento da espessura sobre a ferrita e austenita entre 2 h e 4 h. Diferentemente, sob nitretação por 8 h, há um decréscimo na camada da austenita quando comparada às condições de 2 h e 4 h.

Figura 4.5 – Resultados de espessura para as amostras nitretadas em 350 °C sob diferentes tempos de tratamento, correlacionadas com a fluência de íons e a densidade de energia por pulso (Tabela 3.3). A = austenita; F = ferrita.



Fonte: O autor.

Esses resultados podem parecer contra intuitivos. A fluência (equação 2.7), sumarizada na Tabela 3.3, aumenta com o tempo de tratamento; como o tempo é a única variável que diferencia as amostras 350 °C, poderia-se esperar que a quantidade de nitrogênio retido aumentasse proporcionalmente a ela. Porém, a exposição da amostra por tempo prolongado ao processo de nitretação ocasiona

uma competição entre o nitrogênio implantado e o processo de *sputtering*. Esse último é um fator que limita a espessura da camada formada sobre ambas as fases, uma vez que a superfície sofre recessão devido à remoção de átomos, que ocorre simultaneamente à implantação (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002).

As amostras 350 °C – 2 e 4h não foram avaliadas pelo tratamento térmico com avaliação estrutural *in situ*, que será discutido nas próximas Seções. No entanto, elas foram úteis para se averiguar o comportamento do nitrogênio implantado em relação ao tempo. Independentemente do tempo em que a superfície é submetida ao PIII, conclui-se que (i) a camada sobre a austenita foi mais influenciada pelo processo de nitretação, e (ii) que não houve ganho efetivo na espessura, proporcionalmente à energia despendida, devido aos processos competitivos descritos acima. Ao menos na faixa de fluência e energias de implantação empregadas neste estudo, o papel pouco relevante do tempo se apresenta como um diferencial do processo de PIII em relação à nitretação convencional (na qual o tempo influencia efetivamente a espessura da camada).

A análise das amostras nitretadas em 350 °C também corroborou para a validade da energia por pulso (Equação 2.12), proposta por de OLIVEIRA et al. (2018), no controle das modificações de superfície. Propõe-se que essa variável engloba vários efeitos do PIII, incluindo-se os térmicos, de retenção de nitrogênio e de *sputtering*. Note-se que, enquanto a fluência não contribuiu para se prever os efeitos reais da nitretação, a energia por pulso E_{pulso} foi praticamente igual nos três casos (Figura 4.5), que apresentaram camadas com a mesma espessura. Esta análise pode ir além, mas não corresponde aos objetivos do trabalho e será deixada para outros estudos.

4.2 EVOLUÇÃO TÉRMICA DAS CAMADAS NITRETADAS

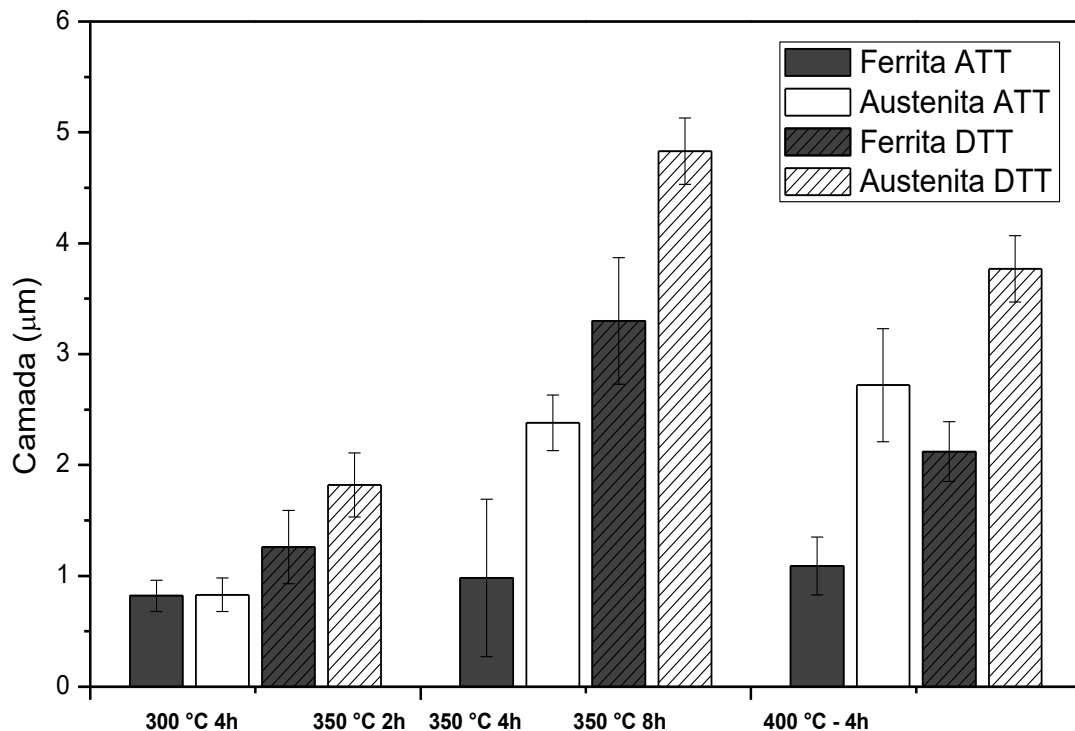
As amostras tratadas por PIII que foram submetidas ao tratamento térmico até 470 °C com avaliação estrutural *in situ* são apresentadas nesta Seção, com o objetivo de se avaliar a estabilidade das fases produzidas na nitretação. Para nortear as discussões, inicialmente apresentamos algumas análises que contemplam as superfícies antes e depois do tratamento térmico.

A Figura 4.6 apresenta medidas das camadas produzidas pela implantação de nitrogênio, antes e depois do tratamento térmico, inferidas com base nas imagens

de FEG no modo de elétrons secundários (SE), e dispendo-se de aumentos diversos para fins estatísticos.

Após tratamento térmico, todas as camadas aumentaram em espessura, tanto na austenita quanto na ferrita. Esse aumento se deve à difusão do nitrogênio já contido em ambas as fases, que é controlada pela temperatura de tratamento térmico. Porém, os ganhos em espessura foram maiores nos grãos de ferrita.

Figura 4.6 – Espessura das camadas nitretadas, separadas por fase, antes e depois do tratamento térmico até 470 °C, obtidas com auxílio do software ImageJ (2009). Sendo, Ferrita ATT = Ferrita Antes do Tratamento Térmico, Austenita ATT = Austenita Antes do Tratamento Térmico, Ferrita DTT = Ferrita Depois do Tratamento Térmico e Austenita DTT = Austenita Depois do Tratamento Térmico.



Fonte: O autor.

As fases ferrita e austenita apresentam um comportamento diferenciado entre si no que diz respeito à difusão térmica e a solubilidade, como já discutido na seção 2.5 (Equação 2.13). Em suma, a difusão é mais rápida na ferrita do que na austenita. Com base nessas diferenças, a expansão proporcionalmente maior na camada sobre a ferrita em relação à austenita, como mostra a Figura 4.6, pode ser

facilmente compreendida. Porém, se ocorre transformação da ferrita em austenita expandida pela presença do elemento estabilizante nitrogênio (o que será investigado com propriedade nas amostras submetidas ao tratamento térmico), não haveria razão para expansões diferentes nos dois tipos de fases.

Os valores de Q (eq. 2.13) reportados para a austenita expandida por nitrogênio em aços variam de 0,8 a 1,45 eV/átomo sendo, portanto, menores que a energia de ativação da austenita. A formação de precipitados de nitretos, se ocorreu, aumentaria a energia de ativação, resultando em uma difusão ainda mais lenta de nitrogênio na matriz (PINEDO; MONTEIRO, 2004). A possível explicação é a transformação reversa da austenita expandida para ferrita ou ferrita expandida nos grãos α com o tratamento térmico. Esta hipótese será retomada adiante, nas análises estruturais.

A análise de WDS pontual no topo de cada fase foi realizada com a finalidade de se analisar a retenção de nitrogênio na fase ferrítica e na austenítica, antes de submeter as amostras ao tratamento térmico. As medidas da concentração estão em porcentagem peso de nitrogênio e são apresentadas na Figura 4.7. Vale ressaltar que a técnica de PIII utilizada deposita uma grande quantidade de nitrogênio nos níveis mais rasos,.

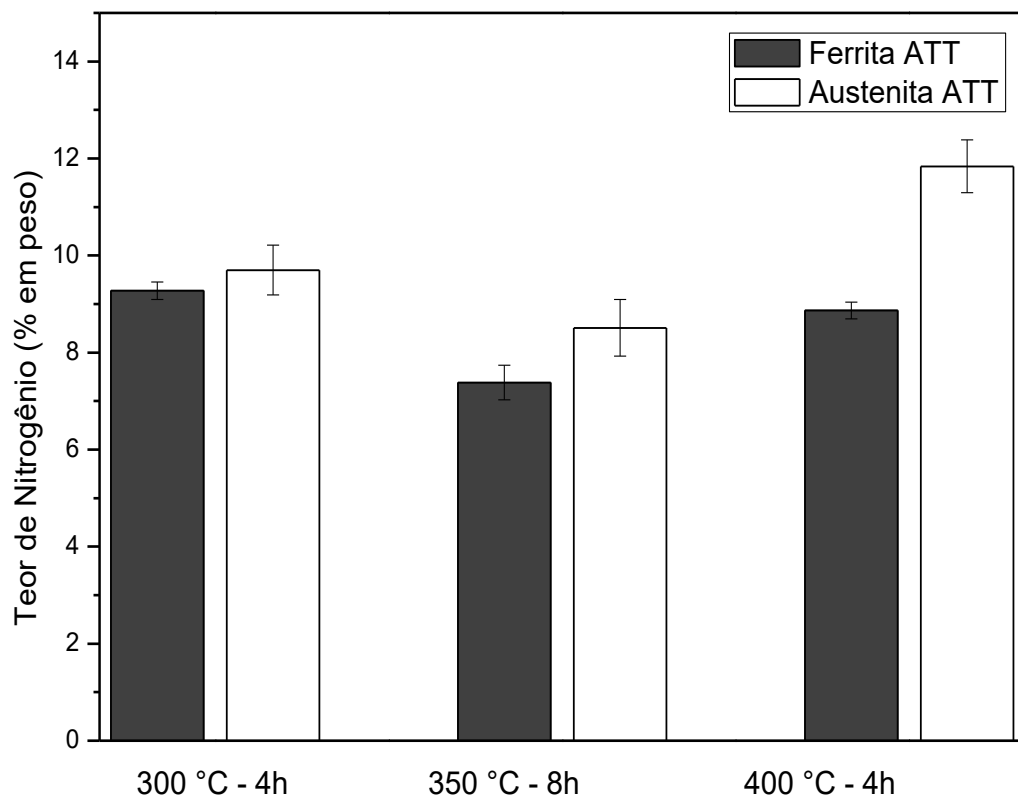
Ao comparar a austenita e a ferrita antes do tratamento térmico, verifica-se que em 300 °C – 4 h as barras de erro se sobrepõem; logo pode-se concluir que ambas as fases possuem o mesmo teor de nitrogênio. Porém, a concentração de nitrogênio antes do tratamento térmico se apresenta de maneira desigual na 350 °C – 8 h e 400 °C – 4 h, sendo maior na austenita, o que está de acordo com a literatura e com a capacidade de retenção nessa fase (BIELAWSKI; BARANOWSKA, 2010; HORVATH et al., 1998).

Todas as amostras foram preparadas sob a mesma tensão de 10 kV (Tabela 3.2), de modo que o alcance médio dos íons implantados foi aproximadamente igual em todas as temperaturas; no entanto, a fluência de íons Γ e a energia por pulsos foram *menores* na condição 300 °C – 4h do que nas demais (Tabela 3.3).

Assim, este resultado para a alta concentração poderia ser explicado pela difusão mais lenta do soluto na temperatura menor de 300 °C. No entanto, é importante ressaltar que a profundidade de análise para o WDS é muito superficial ($\sim 0,12 \mu\text{m}$) e pode não corresponder à concentração de nitrogênio através de toda a

espessura da camada modificada, o que pode ainda dificultar a compreensão de fenômenos associados à superfície.

Figura 4.7 – Análise da concentração de nitrogênio sobre a austenita e ferrita, obtida por WDS no topo das amostras (ou seja, nas superfícies nitretadas) por antes do tratamento térmico. Os valores são apresentados em % em peso. A profundidade de penetração do feixe foi de 0,12 μm . Ferrita ATT = Ferrita Antes do Tratamento Térmico e Austenita ATT = Austenita Antes do Tratamento Térmico.



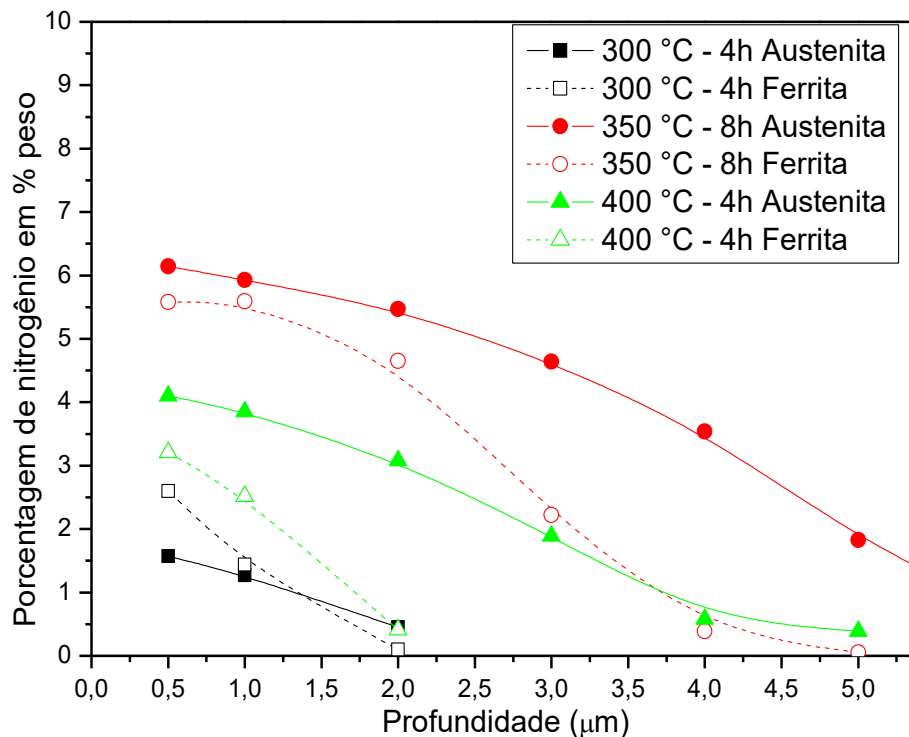
Fonte: O autor.

De fato, como será visto a seguir, o perfil de nitrogênio através dessa camada foi o menor entre os três casos, e não o maior. Após o tratamento térmico, não foi possível obter medidas de teor de nitrogênio diretamente na superfície nitretada devido à formação de óxidos durante o aquecimento, apesar do fluxo de gás inerte na câmara. Desse modo, obteve-se contagens de nitrogênio na secção transversal das amostras, como mostra a Figura 4.8.

As medidas de WDS na secção transversal foram realizadas a partir da profundidade de 0,5 μm devido a limitações técnicas, como descrito na seção 3.4. É possível verificar que a retenção de nitrogênio foi maior ao longo da camada

formada sobre ferrita e austenita na condição 350 °C – 8 h, seguida pela 400 °C – 4 h. A menor retenção foi observada para a 300 °C – 4 h.

Figura 4.8 – Medidas do teor de nitrogênio na secção transversal, em % peso, após tratamento térmico em 470 °C nas amostras nitretadas em 300 °C – 4 h, 350 °C – 8 h e 400 °C – 4 h.



Fonte: O autor.

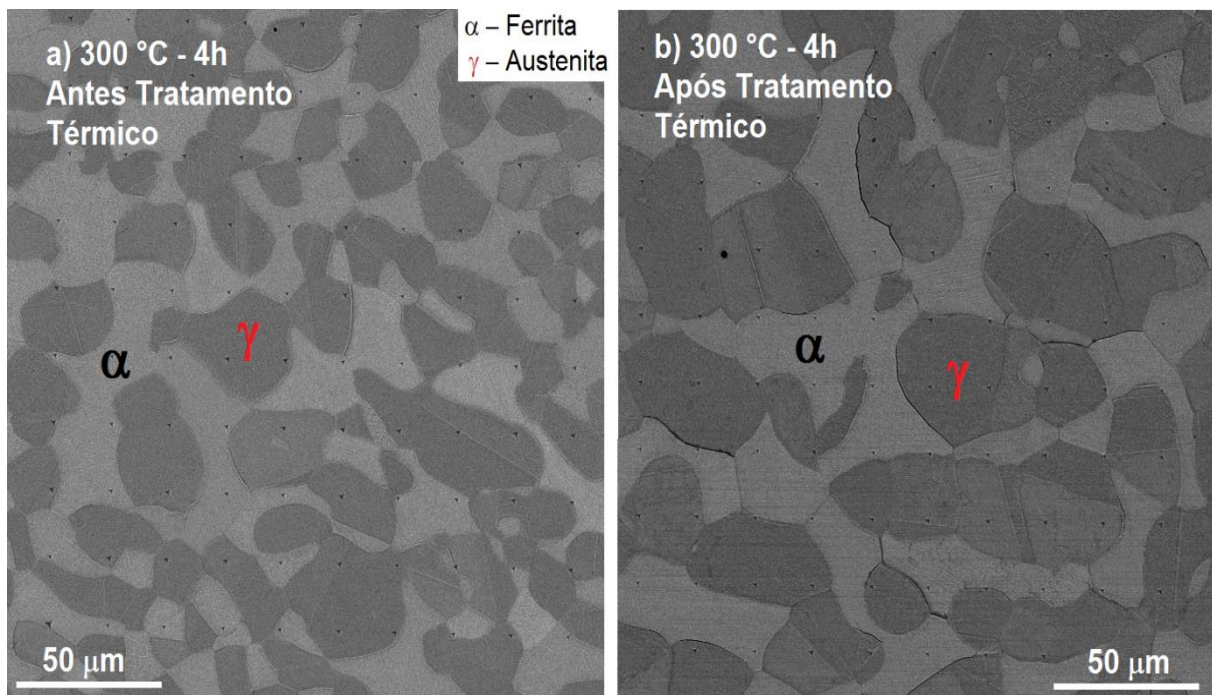
Os perfis de nitrogênio através do corte transversal das camadas foram também medidos por EDS, e serão apresentados nas seções seguintes. O EDS é um processo menos sensível a contagens de elementos leves, como o nitrogênio, do que o WDS; além disso, o EDS é sensível à presença de óxidos e pode gerar imprecisão nos dados obtidos. Ele foi, no entanto, a técnica de mais fácil acesso para esta pesquisa. Os perfis obtidos por EDS que serão apresentados estão de acordo com os da Figura 4.8, de modo que vamos assumir os EDS como corretos e utiliza-los para nortear as discussões do trabalho, deste ponto em diante.

4.2.1 Evolução Térmica da Superfície Nitretada em 300 °C – 4 H

As morfologias antes e após o tratamento térmico da superfície da amostra nitretada na condição 300 °C – 4 h são apresentadas na Figura 4.9.

Após o tratamento térmico, houve um aparente aumento no tamanho dos grãos, porém as imagens não foram obtidas exatamente na mesma região da superfície. Outra possibilidade, que será discutida ao longo deste trabalho, é a conversão de grãos de ferrita em austenita expandida pela presença de nitrogênio como elemento estabilizador de fase (BRINK et al., 2014; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006), o que poderia ter algum efeito na morfologia.

Figura 4.9 – Morfologia da superfície do aço ASTM 2507 tratado em 300 °C - 4 h, adquirida por microscopia eletrônica de varredura (FEG) no modo de elétrons retroespalhados. Os grãos de austenita (γ) são mais escuros que os de ferrita (α). a) Amostra apenas tratada por PIII. b) Amostra tratada por PIII e subsequente tratamento térmico em 470 °C. Em ambas, é possível observar uma matriz de indentações realizadas com ponta piramidal de base triangular sob carga de 20 mN. As imagens não correspondem a mesma região nitretada.



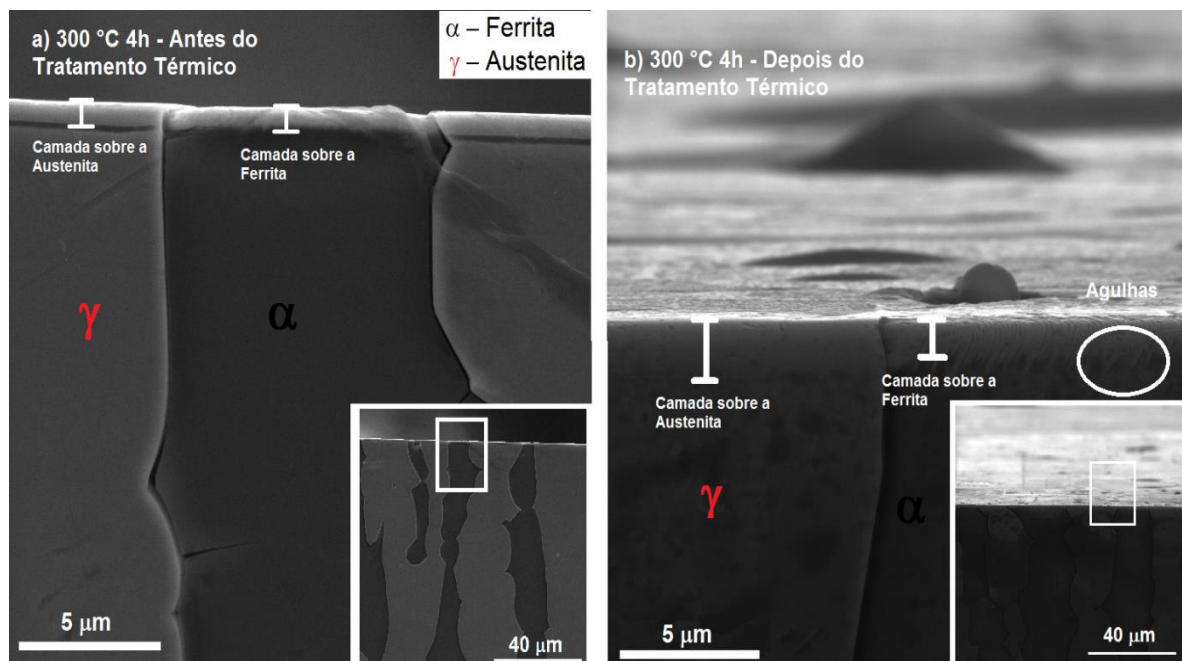
Fonte: O autor.

Observa-se também maclas em vários grãos de austenita (escuros), caracterizados por faixas transversais. As maclas são características da fase austenítica, e resultam de deslocamentos atômicos, que são produzidos a partir de forças mecânicas de cisalhamento; no entanto, elas também se originam durante

tratamentos térmicos (CHIANG, BIRNIE E KINGERY, 1997). Ressalta-se que essas imagens não foram adquiridas na mesma região da amostra.

A Figura 4.10 apresenta a morfologia observada no corte transversal das amostras, após ataque químico. Nos grãos de ferrita, foi possível identificar a presença de estruturas finas em formato de agulhas. Essas estruturas podem indicar a formação de nitretos de ferro na amostra, como verificado por vários autores em materiais ferríticos e austeníticos-ferríticos (BLAWERT et al., 2001; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005; PINEDO; VARELA e TSCHIPTSCHIN, 2013). Elas podem também indicar linhas de deslizamento (*slip bands*), que é um fenômeno comum na ferrita (CHIANG, BIRNIE; KINGERY, 1997).

Figura 4.10 – Corte transversal da amostra nitretada em 300 °C por 4 h, no modo de elétrons retroespalhados com ampliação de 10kX. A imagem menor no canto inferior direito apresenta ampliação de 2kX. α = Ferrita e γ = Austenita. a) antes tratamento térmico e b) após tratamento térmico. Em b) pode ser observado as estruturas em formato de “agulha” nos grãos de ferrita.



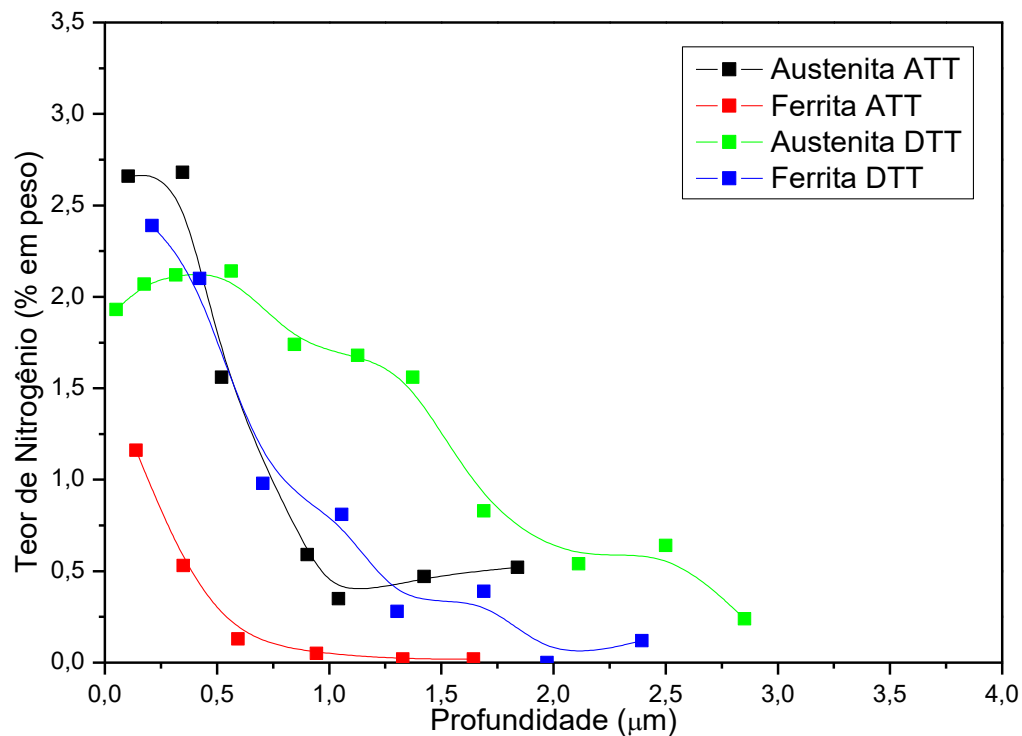
Fonte: O autor.

A espessura das camadas sobre as fases foram semelhantes antes do tratamento térmico, sendo $\sim 0,9 \mu\text{m}$ para ambas. Após o tratamento, elas se tornaram $\sim 1,5 \mu\text{m}$ $\sim 2 \mu\text{m}$ para ferrita e austenita, respectivamente, como mostra a Figura 4.6. Ressalta-se que as medidas são comparativas, pois ambas as imagens estão na mesma ampliação de 10 kX e ainda foram realizadas em diversas regiões.

A camada sobre a ferrita, após tratamento térmico, apresentou aumento menor do que a camada sobre a austenita. O procedimento empregado na medida da espessura foi visual, e portanto pode não corresponder à espessura exata da camada formada.

Assim é necessário utilizar o EDS para verificação da quantidade de nitrogênio retida sobre as fases. A Figura 4.11 apresenta resultados de EDS para a amostra nitretada em 300 °C – 4 h, antes e após tratamento térmico.

Figura 4.11 – EDS realizado transversalmente à camada modificada na amostra nitretada em 300 °C - 4 h, antes e após o tratamento térmico realizado em 470 °C. Os perfis foram obtidos para fases individuais, sendo ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.



Fonte: O autor.

O perfil de nitrogênio total medido na austenita foi sempre maior do que na ferrita, tanto antes quanto depois do tratamento térmico. Isto difere dos resultados de WDS, Figura 4.7; no entanto, aquela medida foi obtida no topo da camada, em regiões bem mais rasas do que estas, no corte transversal.

A condição 300 °C – 4 h apresentou boa correlação entre a profundidade dos platôs de nitrogênio (Figura 4.11) e as espessuras medidas visualmente (Figura

4.6). O aumento da camada em ambas as fases após o tratamento térmico se deve à migração do nitrogênio superficial para níveis mais profundos (BIELAWSKI; BARANOWSKA, 2010; DONG, 2010; TSCHIPTSCHIN et al., 2017) e à consequente depressão dos perfis. Por exemplo, em $\sim 1 \mu\text{m}$ de profundidade na Figura 4.11, antes do tratamento térmico havia uma concentração $\sim 0,5 \%$ em peso de nitrogênio na austenita; depois do tratamento térmico ela subiu para $\sim 1,7 \%$ em peso para essa mesma posição. Assim, as concentrações nas camadas mais profundas se tornaram mais elevadas em detrimento da retenção de nitrogênio em regiões próximas à superfície. Pode-se ainda considerar que houve uma possível degaseificação, embora isto não pode ser verificado.

A concentração de nitrogênio nos grãos de ferrita se *elevou* consideravelmente após o tratamento térmico. Ressalta-se que os perfis foram tomados em duplicada e em regiões diferentes, apresentando o mesmo comportamento nas duas medidas. Esse fato, observado exclusivamente na $300^\circ\text{C} - 4 \text{ h}$, pode ter sido causa de anomalias experimentais ou efeitos do ataque químico, que foi realizado antes das medidas visuais e de EDS. Outra possível causa é a difusão intergranular entre grãos vizinhos de fases diferentes. Os contornos de grão são caracterizados por baixo grau de cristalinidade (BOBADILLA; TSCHIPTSCHIN, 2015; VERTYAGINA; MAHFOUF; XU, 2013).

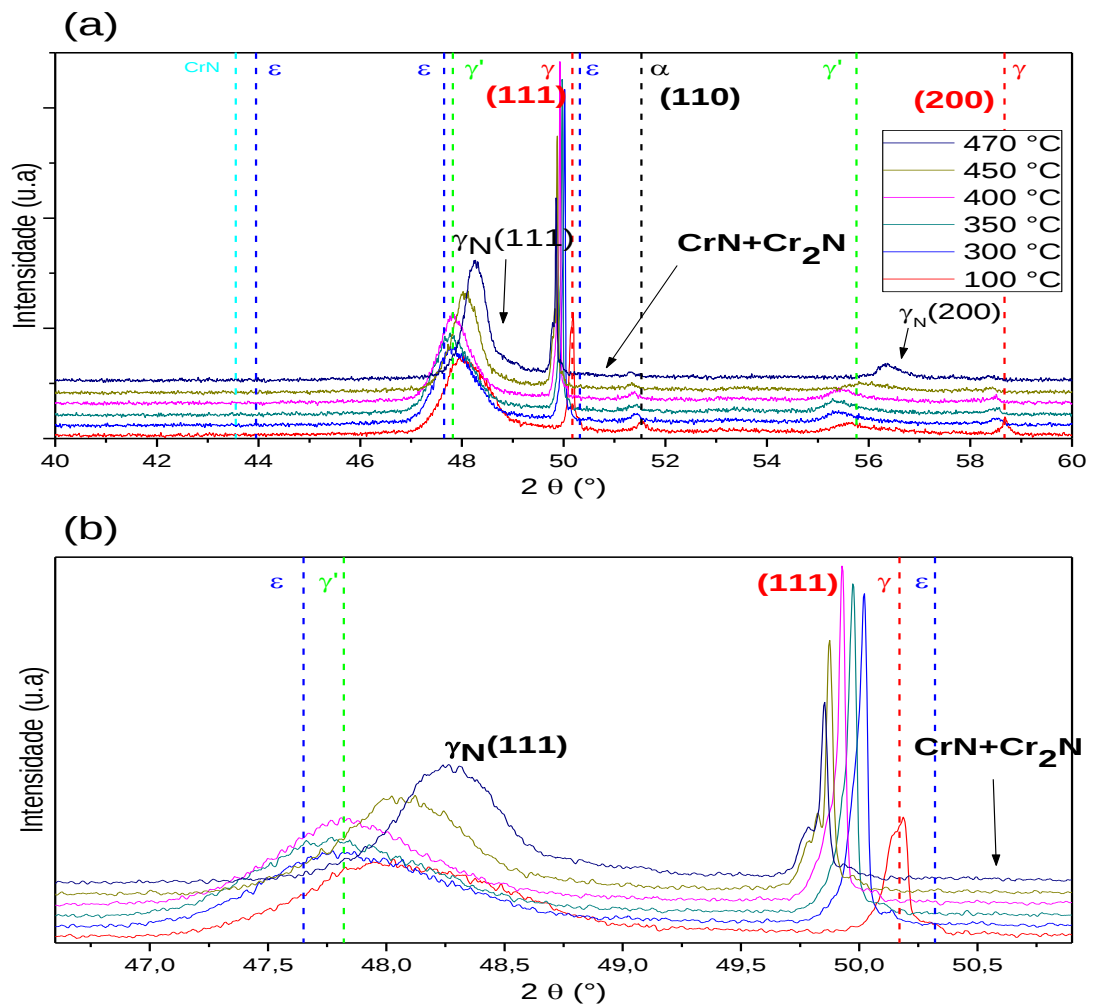
Neste material austenítico-ferrítico, isto poderia levar a uma direção preferencial de migração de nitrogênio da austenita para a ferrita devido à maior difusão neste último.

Para acompanhar a mudança estrutural da camada nitretada durante o aquecimento, efetuou-se uma rampa térmica, como descrito na seção 3.5. A Figura 4.12 mostra os difratogramas obtidos durante a fase de aquecimento, da temperatura de 100°C até 470°C .

Os difratogramas com radiação sincrotron em temperatura ambiente foram adquiridos separadamente para todas as amostras, antes do tratamento térmico, mas não são mostrados aqui. Durante o procedimento de troca de amostras no difratômetro, pode ser que a amostra não tenha sido posicionada na mesma orientação em que estava no primeiro experimento, à temperatura ambiente. Isto modificou consideravelmente a intensidade relativa dos picos e impossibilitou sua comparação com os difratogramas obtidos durante a fase de aquecimento.

As indexações dos picos nos difratogramas, indicadas pelas linhas tracejadas, não correspondem exatamente aos valores constantes nos arquivos PDF listados na seção 3.5. A indexação corresponde às posições observadas no difratograma de 100 °C, a partir da qual cada pico foi monitorado para se acompanhar seu deslocamento durante o aquecimento até 470 °C, esse procedimento foi adotado para as demais amostras analisadas.

Figura 4.12 – (a) Difratogramas de raios X obtidos *in situ* durante a fase de aquecimento (rampa térmica) na amostra nitrada em 300 °C – 4 h. α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe_{2-3}N ; γ' = Fe_4N ; γ_{N} = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de cromo. A profundidade de análise estimada é de 0,8 μm , calculado com a ferramenta *on-line* “X-ray Attenuation Length” (GULLIKSON, 1995), desenvolvido a partir do trabalho de Henke et. al. (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993). As linhas tracejadas foram indexadas com base na temperatura de 100 °C. (b) um destaque de (a).



Os difratogramas adquiridos durante a rampa térmica mostram um deslocamento inicial de picos de α e γ para ângulos menores, na medida em que a temperatura do tratamento se eleva. Esse fenômeno é causado pela dilatação térmica do material (TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

A penetração dos raios X foi de $\sim 0,8 \mu\text{m}$ para todos os difratogramas, calculada utilizando-se a ferramenta *on-line* “X-ray Attenuation Length” (GULLIKSON, 1995), desenvolvido a partir do trabalho de Henke et. al. (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993). De acordo com essa estimativa, a análise foi restrita apenas às camadas produzidas pela nitretação, conforme Figura 4.6, de modo que não se esperariam contribuições do substrato de austenita e ferrita. Os picos dessas fases, no entanto, aparecem nos difratogramas da Figura 4.12, em especial a austenita (γ), mesmo na temperatura mais baixa analisada (100°C). A camada pode, portanto, constituir-se de uma mistura da matriz original com as fases produzidas na nitretação, na forma de precipitados. Outra possibilidade, que é mais condizente com os resultados deste trabalho, é que a austenita detectada esteja de fato abaixo da camada modificada, e que a profundidade de análise real seja superior àquela que foi inferida.

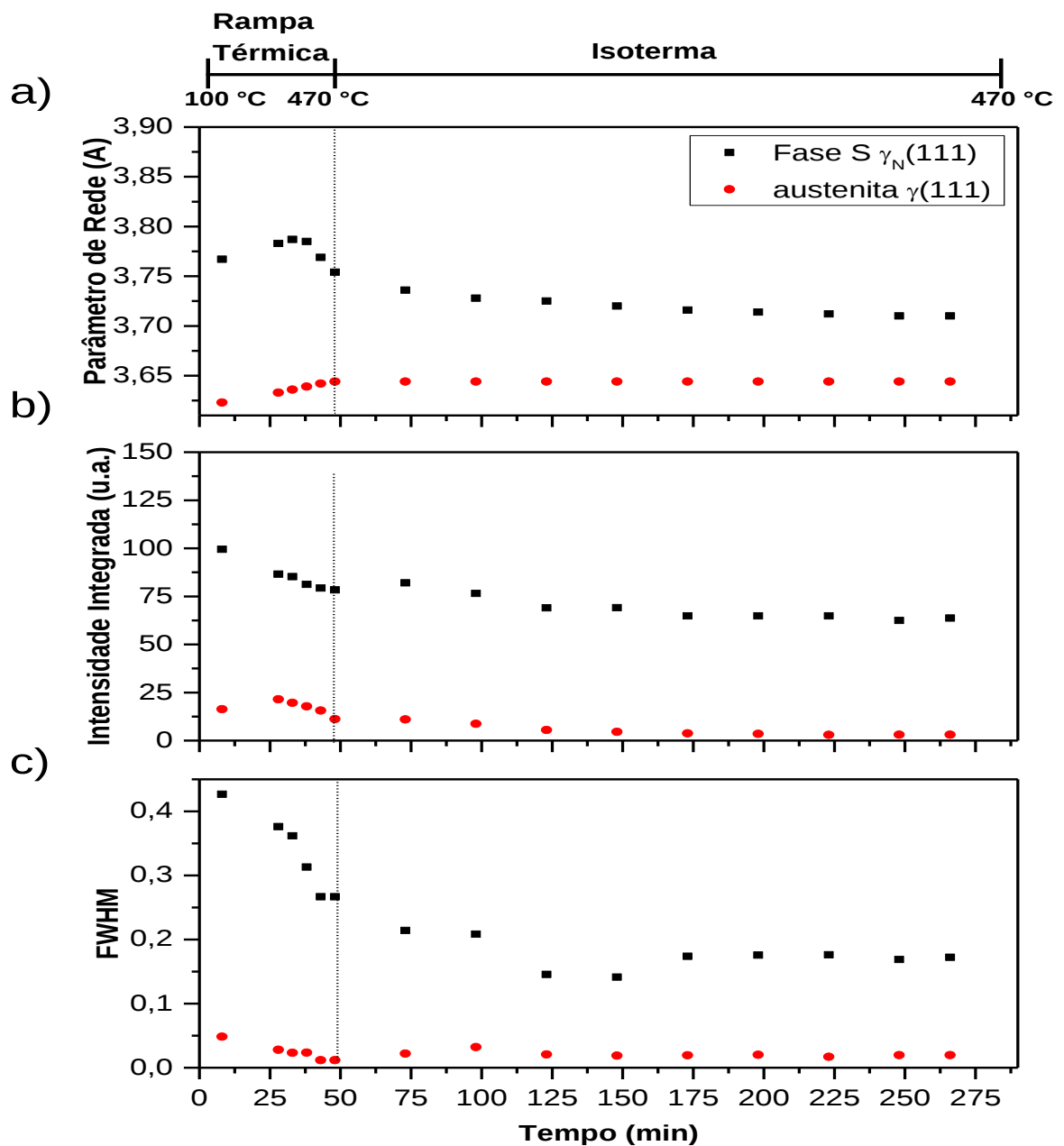
A Figura 4.13 mostra a evolução no parâmetro de rede dos planos (111) da austenita e da fase S, calculados com base na deconvolução dos picos utilizando curvas Lorentzianas, as quais apresentaram melhor ajuste. O comportamento em ambas as fases para o plano (200), não mostrado aqui, apresentou a mesma tendência que o (111). A Lei de Bragg foi empregada no cálculo das distâncias interplanares; no entanto, vale ressaltar que os valores para a fase S são apenas aproximações, pois a geometria dessa fase difere da estrutura cúbica devido a efeitos anisotrópicos de expansão da rede, o que ainda não está bem determinado (MÄNDL e RAUSCHENBACH, 2000).

O coeficiente de dilatação linear calculado entre 100°C e 470°C para a austenita foi $\sim 1,68 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, e está de acordo com a literatura (BRINK et al., 2014; FEWELL; PRIEST, 2008; TSCHIPTSCHIN et al., 2017). Para a fase S, o coeficiente de dilatação de $2,20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ foi calculado até 350°C (atingido em ~ 33 min de tratamento térmico), que é a faixa na qual o parâmetro de rede aumenta com a temperatura. Existe a possibilidade de que esses cálculos estejam subestimados,

pois durante a rampa térmica já pode haver o decaimento do nitrogênio inserido na fase S, fenômeno que se sobrepõe à dilatação térmica.

Após ~33 min na rampa térmica da Figura 4.13a, observa-se uma mudança de comportamento na fase S (γ_N). Seu parâmetro de rede passou a cair com a temperatura, evidenciando o caráter metaestável da fase.

Figura 4.13 – Informações calculadas para a austenita $\gamma(111)$ e fase S $\gamma_N(111)$ a partir dos difratogramas das Figuras 4.11 e 4.13, utilizando-se o software livre Fityk (WOJDYR, 2010) e funções lorentzianas para o ajuste, considerando-se ambas a austenita e a fase S como estruturas cúbicas: (a) parâmetros de rede; (b) intensidades integradas dos picos; (c) altura à meia largura – FWHM.



Esse fenômeno também é visível na Figura 4.11b, pelo retorno do pico de γ_N situado em $2\theta \sim 48^\circ$ para ângulos maiores, ou seja, na direção *contrária* daquela esperada para a dilatação. Nessa temperatura de $\sim 400^\circ\text{C}$, a difusão do soluto, responsável pela expansão da camada (Fig. 4.6) e pelo alívio nas tensões residuais na rede (BRINK et al., 2014; TSCHIPTSCHIN et al., 2017) tornou-se mais importante e se sobrepôs a dilatação térmica.

O alívio nas tensões residuais pelo decréscimo na concentração de nitrogênio intersticial também se evidencia na análise da largura à meia altura (FWHM – *full width at half maximum*) dos picos de γ_N , Figura 4.13c, que caiu continuamente de 100°C a 470°C . A queda prosseguiu durante a isoterma. Na fase γ , o FWHM apresentou uma queda mais suave durante a rampa térmica e, depois, manteve seu valor na isoterma. A alteração no FWHM está relacionada à mudança no gradiente de concentração de nitrogênio presente na região analisada pelos raios X: quanto mais longo é o platô, mais estreito é o pico. A estabilização do FWHM pode ser relacionada à estabilidade no crescimento da camada.

Concomitantemente à redução na contribuição da fase S, observa-se na Figura 4.13b o aumento da intensidade integrada do pico relativo à $\gamma(111)$ ($2\theta \sim 50,2^\circ$), de 100°C a 300°C , ainda que a camada esteja se expandindo em direção à matriz (Figura 4.6). Pode-se inferir que a instabilidade da fase S, seja pela migração de nitrogênio na matriz ou pela degaseificação ainda que esta não tenha sido detectada, origina a matriz austenítica com baixa concentração de solutos (BRINK et al., 2014; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005; TSCHIPTSCHIN et al., 2017), o que contribui para o aumento da intensidade de $\gamma(111)$. Enquanto a fase supersaturada é caracterizada por picos de DRX exclusivos (visivelmente separados da austenita), o pico da matriz γ com baixa concentração de solutos apresenta apenas um deslocamento discreto da posição angular devido ao aumento no seu parâmetro de rede. Este fenômeno, no entanto, se confundiu na Figura 4.12b com a dilatação térmica, pois ambas atuaram para diminuir o ângulo de difração. Algum aumento no FWHM poderia também ser esperado na austenita com baixa concentração de nitrogênio, mas isto não foi observado.

Após o aumento inicial até 300°C , a área integrada da austenita $\gamma(111)$ (Figura 4.13b) passou a decair talvez devido à intensificação da difusão térmica do nitrogênio intersticial e à consequente expansão da camada.

Considere-se que a profundidade de análise dos difratogramas permanece a mesma e que a absorção de raios X é similar entre as fases S, γ e γ com algum nitrogênio em solução sólida (MANOVA et al. 2017). Assim, a fração relativa do substrato γ foi menor quanto mais a fase S se expandiu. Apesar disso, atingindo-se a temperatura máxima de 470 °C, observa-se claramente na Figura 4.12b dois parâmetros de rede para o $\gamma(111)$ (o pico principal e o ombro à sua esquerda em $2\theta \sim 49,8^\circ$), sendo que o parâmetro maior se deve às tensões na rede causadas pelo nitrogênio intersticial, e o menor à matriz austenítica. Vale ressaltar que, em condições normais, a concentração de nitrogênio na austenita é $<0,65\%$, mas na fase S pode atingir 25 % at (DONG, 2010). A intensidade da fase S [$\gamma_N(111)$] também cai nessa faixa de temperaturas até 470 °C, e não aumenta, como se poderia esperar; este fato provavelmente se relaciona à redução na concentração de solutos intersticiais, apesar do aumento na espessura da camada.

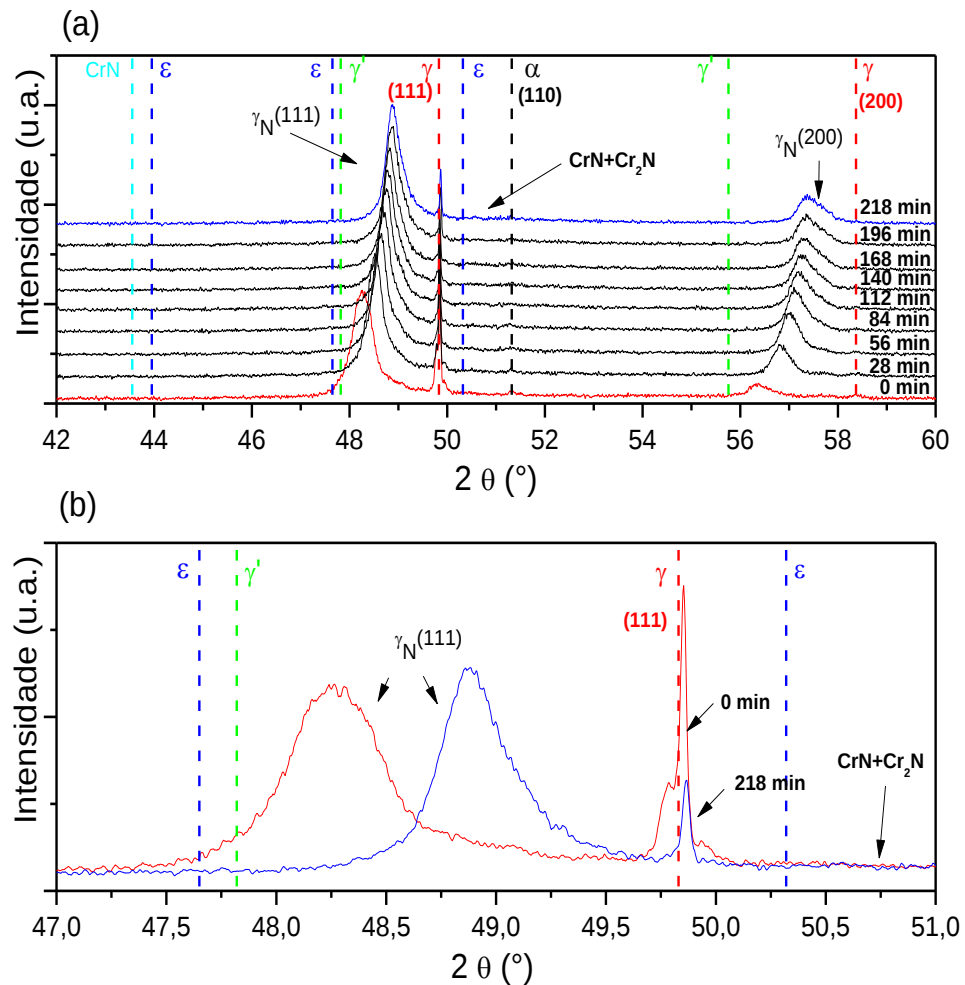
A fase S está apenas nos grãos de austenita? Como visto na Figura 4.4, ambos os picos $\gamma(111)$ e $\alpha(110)$ de austenita e de ferrita do substrato apresentavam intensidade similar, mas nesta condição 300 °C – 4 h a intensidade do $\alpha(110)$ foi pequena e praticamente não se alterou com a temperatura (Figura 4.12), apesar da expansão da camada (Figuras 4.6 e 4.10).

Nos aços ferríticos, a ferrita pode reter nitrogênio intersticial e formar a ferrita expandida α_N , que se diferencia dos picos de ferrita pelo aumento (discreto) no seu parâmetro de rede (PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013). Neste caso, porém, os resultados são condizentes com outro fenômeno. O aporte de nitrogênio durante a implantação iônica levou à *transformação* da camada nos grãos ferríticos em austenita expandida γ_N que, com a temperatura, decaíram para α , α_N ou mesmo γ [afinal, a intensidade dos picos de austenita aumentaram com a temperatura de 100 °C para 300 °C, enquanto o pico $\alpha(110)$ permaneceu inalterado em toda a rampa térmica – Figura 4.12]. Diversos autores sugerem tal conversão (BIELAWSKI; BARANOWSKA; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005). Outra possibilidade é a formação de nitretos de ferro ou cromo nos grãos de ferrita, embora estes não foram evidenciados claramente na Figura 4.12.

Para se compreender melhor a respeito da estabilidade da fase S e da camada sobre a ferrita, analisou-se também a amostra na condição isotérmica em

470 °C por ~218 min, realizada logo após a rampa térmica. A evolução das fases é apresentada na Figura 4.14.

Figura 4.14 – (a) Difratogramas de raios X adquiridos durante a fase isotérmica para a amostra nitretada em 300 °C por 4h. O difratograma em vermelho foi adquirido logo após a estabilidade em 470 °C, e o último está em azul. Os ângulos abaixo de 45° e acima de 60 ° não apresentam modificações relevantes para essa amostra, e portanto não são mostrados. α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe_{2-3}N ; γ' = Fe_4N ; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de cromo. As linhas tracejadas foram indexadas com base na temperatura de 470 °C. (b) um destaque de (a), mostrando apenas o primeiro e o último difratogramas.



Fonte: O autor.

Na isoterma a dilatação é descartada. Isso pode ser observado em $\sim 49,7^\circ$ em que a austenita se mantém estável na posição relatada, uma vez que a temperatura é constante durante o tratamento; sendo assim, as alterações se devem apenas aos decaimentos ocorridos nas fases cristalinas (DELHEZ et al, 1996). Como os raios X são incididos no mesmo local durante todo o processo, é possível verificar que a queda na concentração de nitrogênio no volume analisado persistiu

durante a isoterma, o que se evidenciou pela contínua diminuição no parâmetro de rede da fase S (γ_N), mostrada na Figura 4.13a. Os picos dessa fase também diminuíram de intensidade e de FWHM, embora em taxas bem menores do que as observadas na rampa térmica (Figura 4.12). Isto corrobora à continuidade na uniformização das microdeformações produzidas pela presença de nitrogênio na fase supersaturada e à sua difusão na matriz.

Novamente, não há indicação clara da precipitação de nitretos de ferro ou cromo nesta amostra. O pico da fase S em $2\theta \sim 48^\circ$ na Figura 4.14b deixa a região esperada para os nitretos do tipo γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N e se desloca para ângulos maiores. Ressalta-se que a temperatura empregada pode ter sido suficiente para a decomposição desses compostos, principalmente de ϵ para γ' , mas o tempo para sua completa dissolução é superior ao empregado neste recozimento (JIRÁSKOVÁ et. al., 2001; LIAPINA, LEINEWEBER; MITTEMEIJER, 2006; TESSIER et. al., 2000). Para a técnica de nitretação empregada no presente trabalho, tanto a formação quanto a estabilidade dos nitretos depende fortemente da temperatura utilizada (BLAWERT et al., 2001). Pode-se afirmar de que, no início, a fase dominante nas camadas nitretadas era apenas a fase S, e esta não decaiu em nitretos de ferro com o aquecimento. Se houve decaimento, sua contribuição foi muito pequena para ser detectada pela técnica empregada.

Outros fenômenos interessantes foram observados durante a isoterma. A Figura 4.14b mostra somente o primeiro (azul) e o último (vermelho) difratogramas dessa etapa do aquecimento. No decorrer do tratamento térmico, o pico da ferrita se manteve na mesma intensidade e posição angular de $2\theta \sim 51,5^\circ$. Por outro lado, o pico da austenita $\gamma(111)$ em $2\theta \sim 49,8^\circ$, que durante o aquecimento (Figuras 4.12) aumentou seu parâmetro de rede e apresentou incremento inicial na intensidade integrada, aqui manteve o parâmetro de rede mas *diminuiu* drasticamente a intensidade, como se observa na Figura 4.13. O desdobramento do parâmetro de rede da $\gamma(111)$ em dois valores não foi mais visualizado ao final da isoterma. Logo, a evolução da intensidade integrada da austenita $\gamma(111)$ foi semelhante àquela observada na fase S [$\gamma_N(111)$], embora nesse caso tanto a intensidade quanto o parâmetro de rede diminuíram a uma taxa aproximadamente constante até o final na isoterma (ao passo que o parâmetro de rede não mudou na austenita). A competição entre expansão da camada e diminuição na concentração de nitrogênio afetaram a

intensidade integrada, mas não foi possível separar tais fenômenos nestes resultados.

Os comportamentos das fases S e γ nos difratogramas são compreendidos com base nas limitações da técnica. O volume analisado pelo DRX permaneceu inalterado, independentemente da fase dominante ser γ , fase S em qualquer concentração ou γ com algum soluto intersticial (MANOVA et al. 2017). Como a fase S estava em franco decaimento, e não em formação, os fenômenos acima descritos são condizentes com o aumento da espessura da camada contendo fase S durante a isoterma, como visto na Figura 4.6, embora com concentração de nitrogênio (inferida pelo parâmetro de rede e FWHM, Figura 4.13) menores do que no início do aquecimento. Quanto maior a espessura, maior a contribuição da fase S aos difratogramas, e menor a quantidade de fótons espalhados pelos grãos γ , γ com nitrogênio intersticial ou α do substrato. Possivelmente o decaimento da fase S na fase austenítica com baixa concentração de solutos teve continuidade, mas isso foi ocultado nos difratogramas pela expansão da camada.

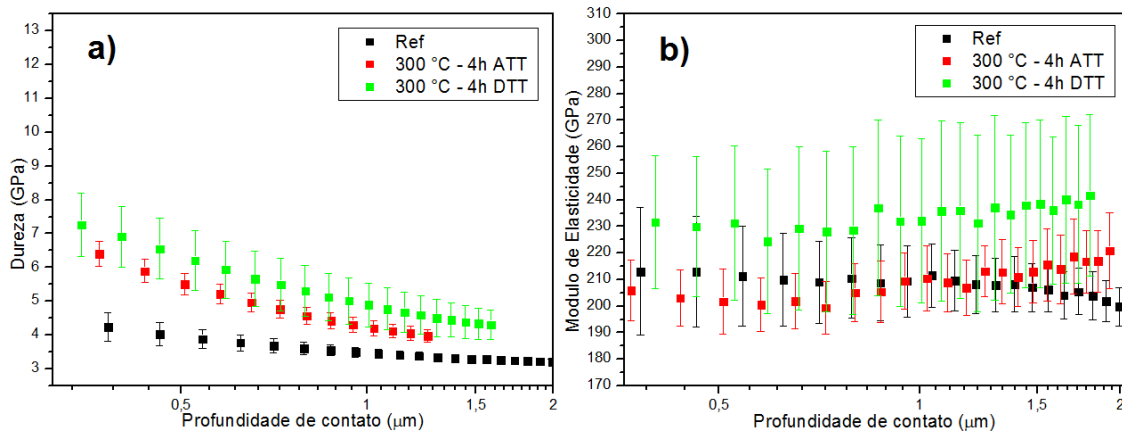
Assim, durante a fase de aquecimento de 100 °C a 470 °C que durou ~48 min, os efeitos inferidos das análises estruturais *in situ* foram a difusão de nitrogênio e o decaimento da fase S na fase austenítica com baixa concentração de soluto; durante a isoterma de ~218 min sob a temperatura máxima, o efeito dominante foi a expansão da camada na matriz.

Os resultados de dureza e módulo de elasticidade são apresentados na Figura 4.15, os valores correspondem ao comportamento coletivo de ambas as fases; a dureza individual de cada uma será discutida mais adiante.

A nitretação realizada em 300 °C – 4 h elevou a dureza da amostra em relação à referência. O decréscimo rápido no perfil da camada é indicativo de camada dura formada sobre substrato mole, pois o valor da dureza é uma função da razão entre a profundidade e a espessura da camada formada (FISCHER-CRIPPS, 2004).

A dureza se eleva ainda mais com o subsequente tratamento térmico em 470 °C. A difusão de nitrogênio promoveu o aumento na espessura da camada, como visto nas Figuras 4.6 e 4.10, o que reduz a influência do substrato nas medidas, para uma mesma profundidade de penetração.

Figura 4.15 – (a) Valores de dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras de referência (Ref) e nitretada na condição 300 °C - 4h. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.



Fonte: O autor.

O campo de deformações plásticas, que depende da carga aplicada no material, se propaga para além do contato com a ponta do indentador. Assim, quanto mais espessa a camada, maior será o volume do campo de deformações que ficará circunscrito na região modificada. É interessante que o aumento na espessura da camada parece ter superado os efeitos deletérios à dureza causados pela redução na concentração de nitrogênio na fase S.

Ressalta-se que os valores da Figura 4.15 correspondem ao comportamento conjunto da camada modificada e do substrato. Para penetrações que correspondem até 10% da espessura, pode-se evitar a influência do substrato nas medidas (FISCHERCRIPPS, 2004; SAHA; NIX, 2002). As camadas modificadas nesta condição tiveram espessura menor que 2 μm , mas o primeiro ponto medido estava situado em $\sim 0,2 \mu\text{m}$ devido a limitações técnicas do equipamento utilizado.

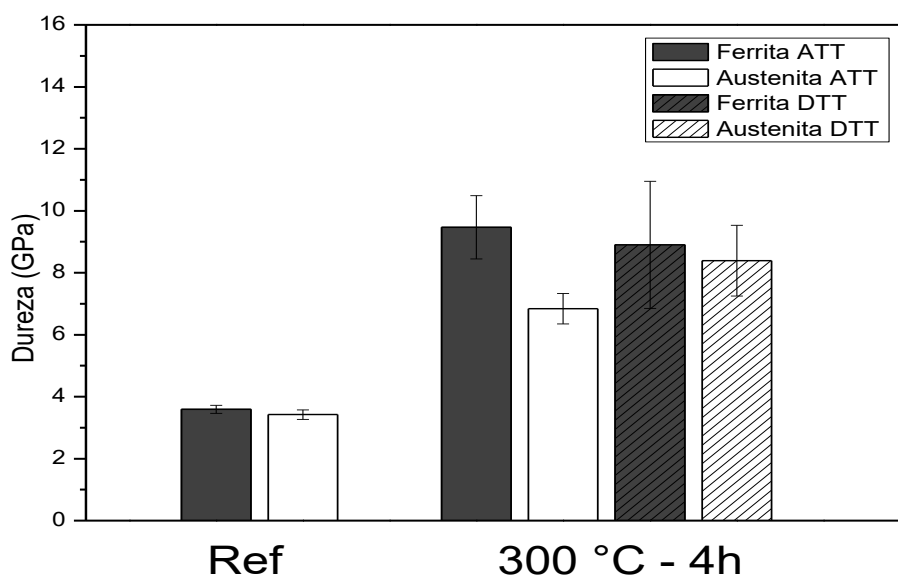
A presença de nitretos na superfície das amostras é um fator que colabora fortemente para o endurecimento. Os precipitados duros produzem uma atmosfera de Cottrell que dificultam o movimento de discordâncias geradas pela penetração da ponta no material (MEYERS; CHAWLA, 2009). Tais precipitados poderiam estar tanto nos grãos de austenita quanto de ferrita. Porém, como visto na análise estrutural (Fig. 4.11 - 4.14), a presença de nitretos na camada modificada não ficou evidente nesta amostra, mesmo após o tratamento térmico. O mais provável é que eles não tenham se formado nesta condição de nitretação, nem mesmo durante o tratamento térmico. Observou-se as estruturas aciculares no limite inferior da

camada após o aquecimento (Figura 4.10), mas sua natureza não está clara pelos resultados obtidos neste trabalho.

O módulo de elasticidade (Figura 4.15b) variou entre as condições nitretada e com tratamento térmico por razões semelhantes, ou seja, pela mudança estrutural e aumento da espessura da camada. No entanto o campo de deformações elásticas associado ao módulo se propaga para distâncias muito maiores que o campo de deformações plásticas, de modo que a influência do substrato nessa propriedade é sempre maior (SAHA; NIX, 2002). O módulo de elasticidade é uma propriedade que se relaciona às ligações entre átomos da rede cristalina (FISCHERCRIPPS, 2004).

Realizou-se testes de indentação em grãos ferríticos e em grãos austeníticos separadamente, os quais são apresentados na Figura 4.16. Na referência (que é o valor do substrato), a diferença na dureza entre grãos de austenita e de ferrita é pequena – o valor para ambos foi de ~4 GPa. Após a nitretação e antes do tratamento térmico, os valores para austenita e ferrita foram de ~6,8 GPa e ~9,5 GPa respectivamente; depois, eles passaram para ~9,5 GPa e ~8,9 GPa, tornando-se bastante próximos entre si.

Figura 4.16 – Dureza dos grãos de ferrita e austenita para a amostra de referência (Ref) e nitretada em 300 °C - 4h, e, obtidos por indentação com carregamento único de 20 mN. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.



Fonte: O autor.

A ferrita retém mais cromo (Figura 4.2), e este elemento exerce papel fundamental na formação da fase S pelo mecanismo conhecido como aprisionamento em sítios de cromo (DONG, 2010). Logo, sua dureza foi maior porque haveria mais nitrogênio retido nessa fase (BRINK et. al., 2014), embora isso não foi possível de ser confirmado pelos resultados de EDS da Figura 4.11. Com o decaimento parcial da fase S pelo tratamento térmico, a expansão da camada pela difusão de nitrogênio foi mais significativa nos grãos austeníticos. Mesmo havendo redução nas tensões geradas na rede devido à fase S que apresenta menor concentração de nitrogênio, o efeito do substrato na dureza medida também se tornou menor após o tratamento térmico em razão da camada mais espessa, elevando assim as durezas medidas em ambas as fases.

Em resumo, na amostra 300 °C – 4 h ($\Gamma = 4 \times 10^{18}$ íons/cm²; $E_{pulso} = 5,6 \times 10^6$ J/cm²), os resultados indicaram que ambos os grãos de ferrita e austenita se converteram em austenita expandida (fase S - γ_N) pela nitretação por PIII, produzindo camadas com espessuras semelhantes de ~0.9 μ m. A fase S decaiu parcial e rapidamente redistribuiu o nitrogênio contido quando aquecida até 470 °C, levando à difusão do nitrogênio na matriz e possível degaseificação (embora isto não tenha sido quantificado).

Esse fenômeno estendeu os limites da camada modificada de modo diferente para grãos originalmente austeníticos e ferríticos, o que elevou os valores de suas propriedades mecânicas, e produziu também a fase γ com baixa concentração de nitrogênio (que difere da fase S, supersaturada). Nitretos de cromo ou ferro não foram claramente identificados, antes ou após o tratamento térmico, o que pode estar relacionado à quantidade de nitrogênio retido nas condições de nitretação empregadas nesta amostra.

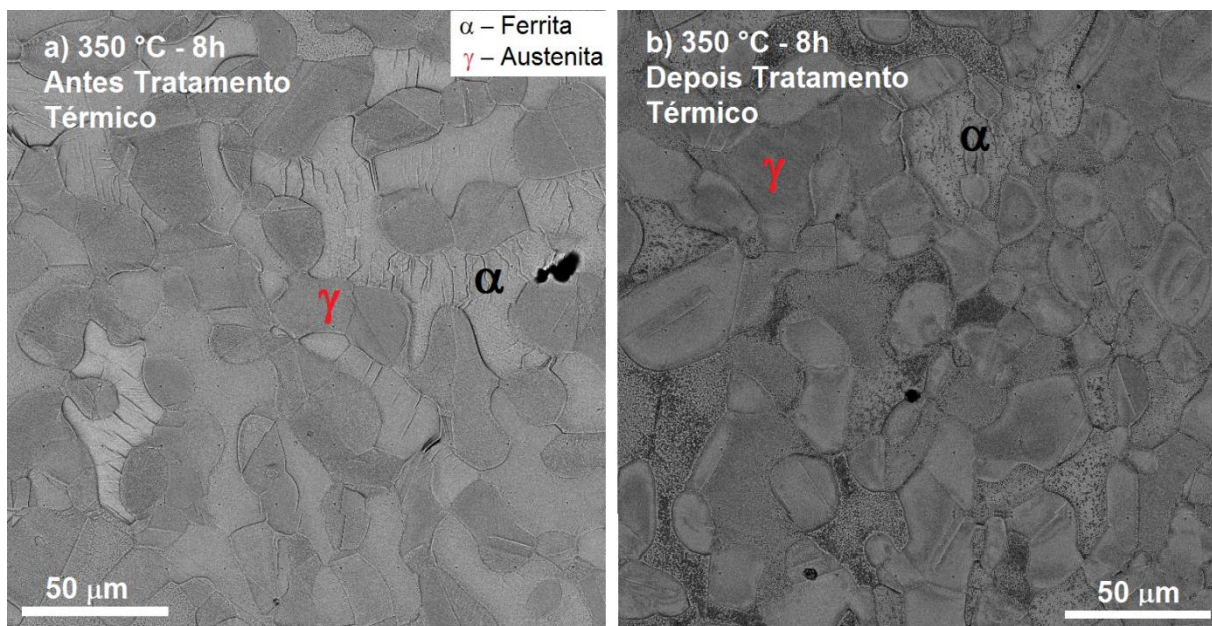
4.2.2 Evolução Térmica da Superfície Nitretada em 350 °C – 8 H

A Figura 4.17 apresenta a morfologia observada pelo FEG na superfície da amostra, antes e após tratamento térmico. As imagens foram obtidas utilizando-se os mesmos parâmetros, mas não correspondem à mesma região da superfície. As imagens também mostram indentações realizadas com carga de 20 mN. Dessa maneira, é possível verificar que o tamanho das impressões deixadas nessa

amostra são menores do que aquelas produzidas na amostra de 300 °C – 4 h (Fig. 4.9). Isso é um indicativo inicial de que esta superfície apresenta dureza maior (como será visto em detalhes adiante).

Verifica-se que houve bastante diferença na morfologia dos grãos. A textura foi mais plana nos grãos de austenita, enquanto os grãos de ferrita apresentaram possíveis “trincas” na superfície. Maclas também podem ser identificadas nos grãos austeníticos.

Figura 4.17 – Morfologia da superfície do aço ASTM 2507 tratado em 350 °C – 8 h, adquirida por microscopia eletrônica de varredura (FEG) no modo de elétrons retroespalhados. Os grãos de austenita (γ) são mais escuros que os de ferrita (α). a) Amostra apenas tratada por PIII. b) Amostra tratada por PIII com subsequente tratamento térmico em 470 °C. Em ambas, é possível observar uma matriz de indentações realizadas com ponta piramidal de base triangular sob carga de 20 mN. As imagens não correspondem a mesma região nitretada.



Fonte: O autor.

A diferença na textura e nas tonalidades de cinza após o tratamento térmico foram mais pronunciadas para essa condição de nitretação do que na 300 °C – 4 h. Ainda houve grãos com contornos mais claros e outros mais escuros, que caracterizam diferenças na composição química (BIELAWSKI; BARANOWSKA, 2005), porém as tonalidades foram menos acentuadas do que antes do aquecimento. A explicação pode ser a presença de uma camada de óxidos, relativamente espessa, formada na superfície apesar do fluxo de hélio mantido

durante o tratamento térmico, como já mencionado anteriormente nos resultados de WDS (Figura 4.7).

A Figura 4.18 apresenta a morfologia observada no corte transversal, após ataque químico. Com auxílio de EDS pontual, foi possível identificar as fases presentes no material da mesma maneira que para 300 °C – 4 h. Imediatamente nota-se a significativa expansão da camada após o tratamento térmico.

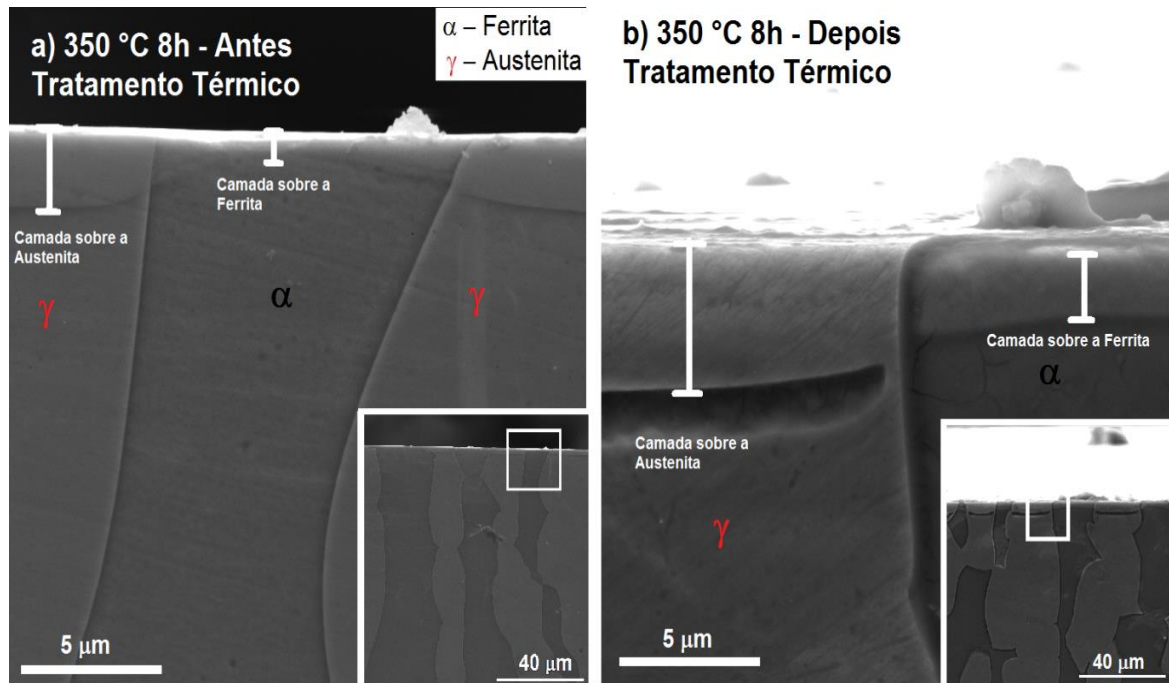
A camada sobre a ferrita antes do tratamento térmico foi mais delgada no centro do grão. Isso pode ser atribuído a uma diferente distribuição do nitrogênio sobre a superfície da amostra, concentrando-se em direção aos contornos de grão, como sugerido por PANICAUD et al. (2012). Note-se que existiu uma clara continuidade na linha de interface ao se passar do grão austenítico para o ferrítico, e deste para outro austenítico. Esta observação corrobora a difusão intergranular preferencial da austenita para a ferrita, mencionada anteriormente na Seção 4.2.1. Neste caso, porém, ela se evidenciou já na superfície nitretada, mesmo antes do recozimento, provavelmente devido à combinação da difusão intergranular com a migração de nitrogênio implantado para contornos de grão. Para essa amostra, não foi possível observar estruturas em formato de “agulhas”, vistas na Fig. 4.10 da amostra 300 °C – 4 h.

A difusão do nitrogênio para camadas mais profundas colaborou fortemente para o aumento na camada nitretada em grãos de ambas as fases. A amostra em questão foi aquela que apresentou os maiores aumentos de espessura, como se observa na Figura 4.6.

Para a camada formada sobre a austenita foi possível identificar um aumento na espessura da camada de ~49%. As medidas das espessuras obtidas foram de ~2,38 μm para austenita antes e ~4,83 μm posterior ao tratamento térmico em 470 °C.

O aumento foi ainda mais significativo na ferrita, correspondendo a um incremento de mais de três vezes. A espessura aumentou de ~0,98 μm (antes do tratamento) para ~3,3 μm . Medidas realizadas ao longo de vários grãos ferríticos após o tratamento térmico indicaram que a distribuição do nitrogênio ao longo desses grãos se tornou mais uniforme, reduzindo-se bastante a diferença de espessuras entre centro e borda.

Figura 4.18 – Corte transversal da amostra 350 °C – 8 h sendo α = Ferrita e γ = Austenita. Para a) antes do tratamento térmico em 470 °C e b) após tratamento térmico em 470 °C. A imagem principal foi obtida com ampliação de 10kX e a menor com 2kX.

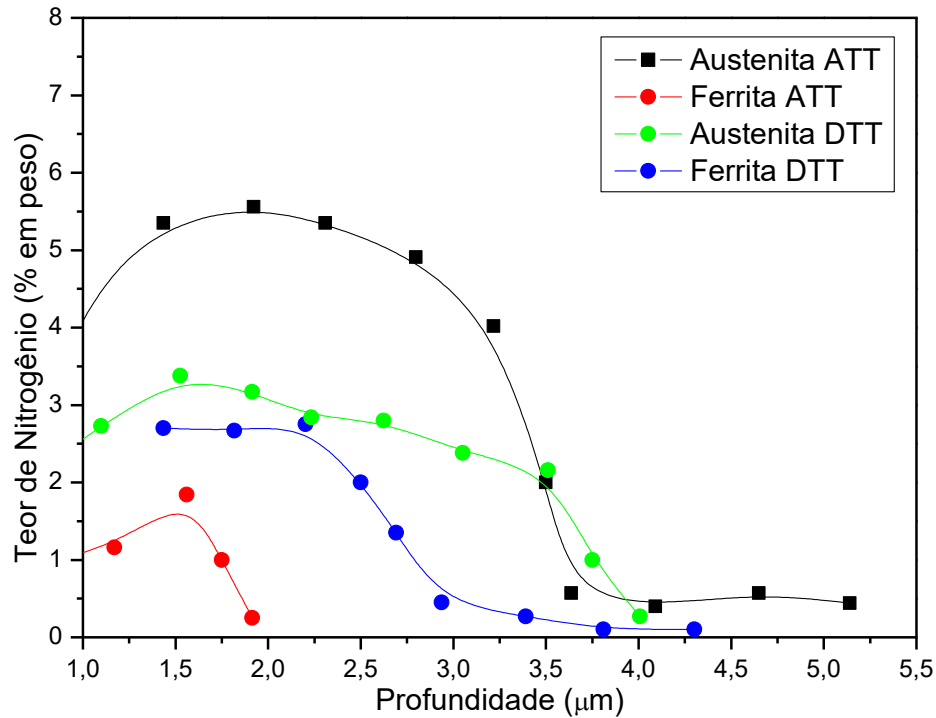


Fonte: O autor.

Ressalta-se que o limite entre camada e substrato identificados na Figura 4.18 podem não corresponder exatamente às regiões de alta concentração de solutos intersticiais, devido à presença de gradientes de concentração de nitrogênio que podem responder de modo diferente ao ataque químico. Ainda assim, as medidas visuais da espessura de camadas foram condizentes com os perfis de concentração de nitrogênio obtidos por EDS, mostrados na Figura 4.19, pelo menos para os grãos de austenita. Esta condição 350 °C – 8 h apresentou a maior retenção de nitrogênio entre as três amostras submetidas ao tratamento térmico, seguida pela 400 °C – 4 h (que será analisada na próxima Seção).

Observa-se que a concentração de nitrogênio foi maior na camada sobre a austenita, antes e após o aquecimento. Nessa fase, a concentração de nitrogênio medida na secção transversal da camada, antes do tratamento térmico, apresentou um platô até ~2,5 μ m.

Figura 4.19 – Perfis de EDS obtidos no corte transversal da amostra 350 °C – 8 h, antes e após o tratamento térmico realizado em 470 °C, separados por fases. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.



Fonte: O autor.

Após o recozimento, verifica-se um decréscimo na concentração de nitrogênio na camada sobre a austenita, porém o platô se tornou mais extenso, atingindo ~3,5 μm de profundidade. Vale ressaltar que a fase S (supersaturada em átomos intersticiais) é caracterizada por platôs de concentração, enquanto as fases austenita e ferrita com baixa concentração de solutos intersticiais apresentam perfis de nitrogênio decrescentes com a profundidade (DONG, 2010).

O teor de nitrogênio sobre grãos de ferrita na superfície apenas nitretada, antes do tratamento térmico, parece não corresponder à análise visual (Figuras 4.6 e 4.18) e, certamente, também não corresponde à situação real existente nesses grãos. Mesmo sendo realizados em duplicata, os ensaios não foram conclusivos neste caso, o que pode ser atribuído às limitações da técnica e do equipamento utilizado, assim como já relatado anteriormente, além de falhas na preparação da amostra (que, idealmente, deve ser em ângulo reto, sem abaulamentos). O perfil correto deve ter sido bem superior ao medido, crescente e seguindo a tendência dos

pontos medidos. Outra possibilidade, já mencionada na Seção 4.2.1, é a difusão intergranular de nitrogênio na direção preferencial da austenita para a ferrita, o que produziria, após o aquecimento, o platô verificado sobre a ferrita na Figura 4.19.

A difusão térmica que se tornou evidente nas Figuras 4.18 e 4.19 é um forte indício da instabilidade do nitrogênio retido sobre a austenita e a ferrita. O nitrogênio pode difundir e interagir com a matriz, que está logo abaixo das camadas formadas, podendo ainda se recombinar para formar nitreto de cromo e demais subprodutos (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005; TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

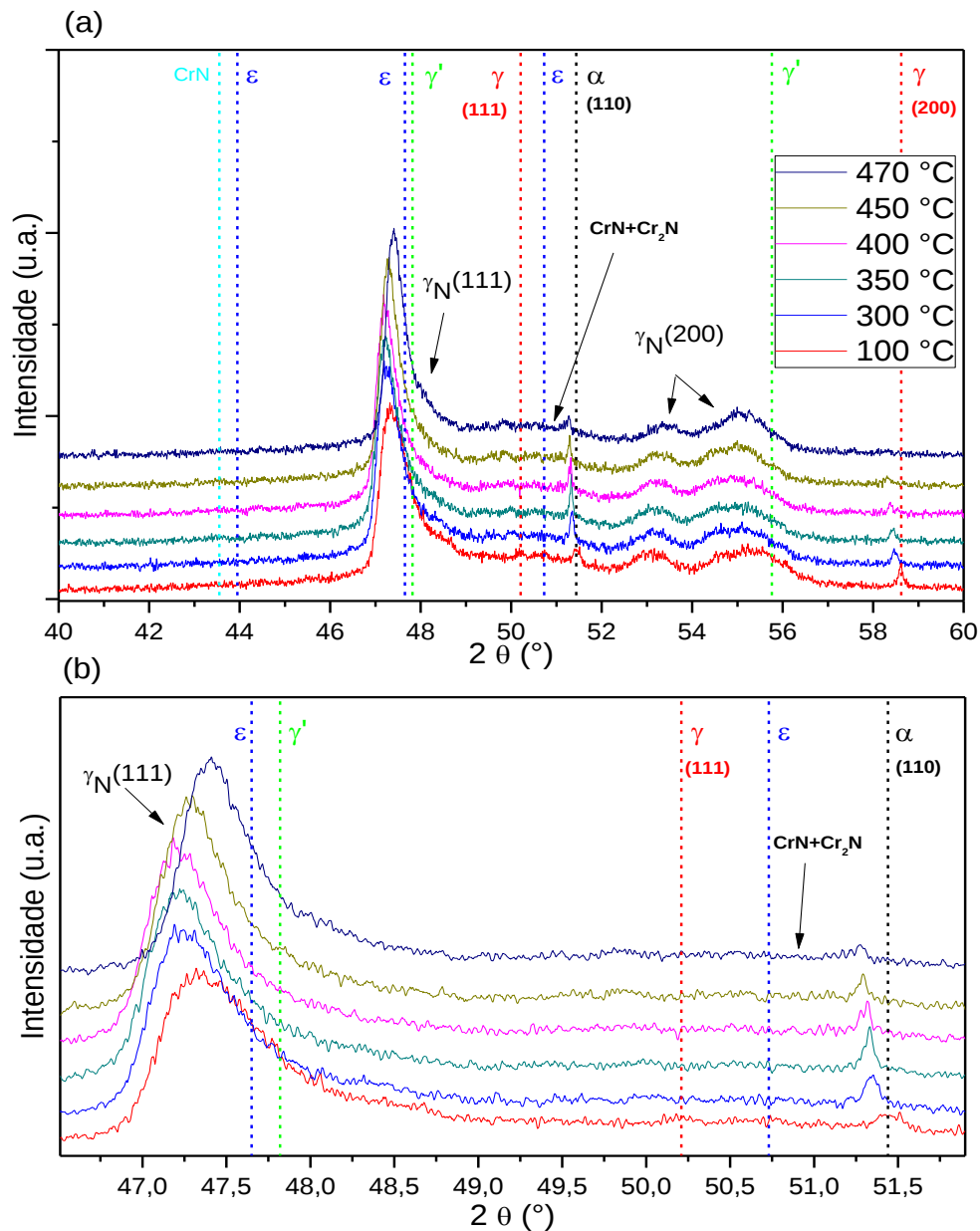
Os difratogramas obtidos *in situ* durante a execução da rampa térmica são apresentados na Figura 4.20. O pico mais intenso em $2\theta \sim 47,5^\circ$ contempla nitretos $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ e $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e a fase S (γ_N). A fase S é caracterizada por forte anisotropia, de modo que os deslocamentos angulares em relação aos picos de austenita γ diferem entre os planos (111) e (200) devido às retenções de nitrogênio específicas em cada direção, o que leva a diferentes parâmetros de rede entre ambos (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005; MANOVA et al., 2017). No entanto, o plano (200) da fase S (γ_N) foi, nesta condição de nitretação, caracterizado por um pico duplo nas posições $\sim 52^\circ$ e $\sim 57^\circ$.

A existência de um pico duplo largo para o plano (200) da fase S é também relatado por Manova et al. (2017), que destaca que os diferentes parâmetros de rede podem ser duas fases, ou seja, a fase S com contribuição de nitretos. Outra explicação aceitável para este fenômeno é a microestrutura interna de grãos individuais, uma vez que a fase S apresenta uma grande quantidade de falhas de empilhamento e maclas (BLAWERT et al, 2001; DONG, 2010).

A sobreposição de fases (expandidas e nitretos) e o desdobramento do plano $\gamma_N(200)$ dificultou a obtenção de dados cristalográficos nesta amostra, de modo que variáveis como parâmetro de rede, intensidade integrada e FWHM serão abordados apenas qualitativamente para ela.

Durante a rampa térmica, os picos (com exceção do mais intenso) se deslocam para ângulos menores devido à dilatação. O pico de austenita $\gamma(111)$ não apareceu nestes difratogramas da Figura 4.20, cuja profundidade de análise foi $\sim 0,8 \mu\text{m}$; ele também não foi visível no difratograma correspondente da Figura 4.4, que analisou $\sim 0,16 \mu\text{m}$ de profundidade.

Figura 4.20 – (a) Difratomogramas de raios X obtidos *in situ* durante a fase de aquecimento (rampa térmica) na amostra nitrada em 350 °C – 8 h. α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe_{2-3}N ; γ' = Fe_4N ; γ_{N} = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de cromo. A profundidade de análise estimada é de 0,8 μm , calculado com a ferramenta *on-line* “X-ray Attenuation Length” (GULLIKSON, 1995), desenvolvido a partir do trabalho de Henke et. al. (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993). As linhas tracejadas foram indexadas com base na temperatura de 100 °C. (b) um destaque de (a).



Fonte: O autor.

Este fato difere da condição 300 °C – 4 h (Figura 4.11), com picos bastante pronunciados para $\gamma(111)$, o que certamente se relaciona ao fato de que a camada modificada no presente caso foi mais espessa (~4,8 μm) sobre grãos de austenita.

Um fato interessante revelado na Figura 4.20 é a existência pico $\gamma(200)$ no início da rampa térmica, enquanto o $\gamma(111)$ praticamente já não se fazia presente. Isto se deve à saturação de nitrogênio durante a nitretação, que é mais rápida na direção (111) e mais lenta na (200) (MÄNDL; MANOVA, 2019). Assim, a camada modificada pode ter sido mais espessa nos grãos com direção cristalográfica (111). Com a continuidade do aquecimento, o $\gamma(200)$ diminuiu drasticamente sua intensidade devido à difusão de nitrogênio e aumento da espessura nesses grãos com a temperatura de aquecimento.

A presença do pico da fase α na Figura 4.20b é rapidamente compreendida quando se considera a baixa espessura inicial da camada formada por nitetação sobre grãos dessa fase, como mostram as Figuras 4.6 e 4.18, que é da mesma ordem que a profundidade de análise dos raios X ($\sim 0,8 \mu\text{m}$). Como o pico $\alpha(110)$ em $51,4^\circ$ tende a desaparecer com o aumento da temperatura (e da difusão térmica), pode-se afirmar que ele corresponde ao substrato e não à camada.

No pico principal que envolve $\gamma_N(111) + \gamma' + \varepsilon$, os efeitos da dilatação térmica prevaleceram nos primeiros momentos durante a rampa de aquecimento. A partir de 400°C se observa um nítido decaimento, com retorno do pico para ângulos maiores (ou seja, a diminuição do parâmetro de rede enquanto houve aumento da temperatura), sugerindo perda do conteúdo intersticial e alívio de tensões residuais. O mesmo ocorreu com o $\gamma_N(200)$, embora o efeito tenha sido menos evidente neste plano com pico duplo e FWHM grande.

Esse fenômeno corresponde ao início do decaimento da fase S pela difusão de nitrogênio dentro do volume analisado pelos raios X. No entanto, diferentemente da amostra $300^\circ\text{C} - 4 \text{ h}$ (Figura 4.12), o pico principal que envolve $\gamma_N(111) + \gamma' + \varepsilon$ na Figura 4.20 *permanece* na região dominada pelos nitretos ao final da rampa térmica.

Embora ainda não se possa afirmar com propriedade neste ponto do estudo, estes resultados são compatíveis com a existência de precipitados de γ' e ε na superfície antes do aquecimento (isto será confirmado logo adiante). Nas fichas PDF listadas na Seção 3.5, os picos mais intensos para essas fases (obtidos a partir do pó, sem orientação preferencial) são esperados justamente nessa posição angular de $\sim 48,5^\circ$. O aquecimento mudou a intensidade e o FWHM do pico $\gamma_N(111) + \gamma' + \varepsilon$, mas aparentemente a variação não afetou muito a porção do pico situada na região

angular de domínio dos nitretos. Com o incremento da temperatura, nem mesmo houve variações de intensidade em outras posições angulares esperadas para esses compostos, na Figura 4.20. Isso também corrobora ao fato de que a fase S provavelmente não decaiu em nitretos γ' e ε nessa fase do tratamento térmico. A sobreposição de picos de nitretos e da fase S para a mesma temperatura e no mesmo aço ASTM 2507 também foi relatada por Kurelo (2019) e De Oliveira (2016).

Quando submetida a temperaturas elevadas, a fase S também pode decair em nitretos de cromo. Porém, não se verificou o aparecimento e nem desenvolvimento desses compostos durante a rampa térmica.

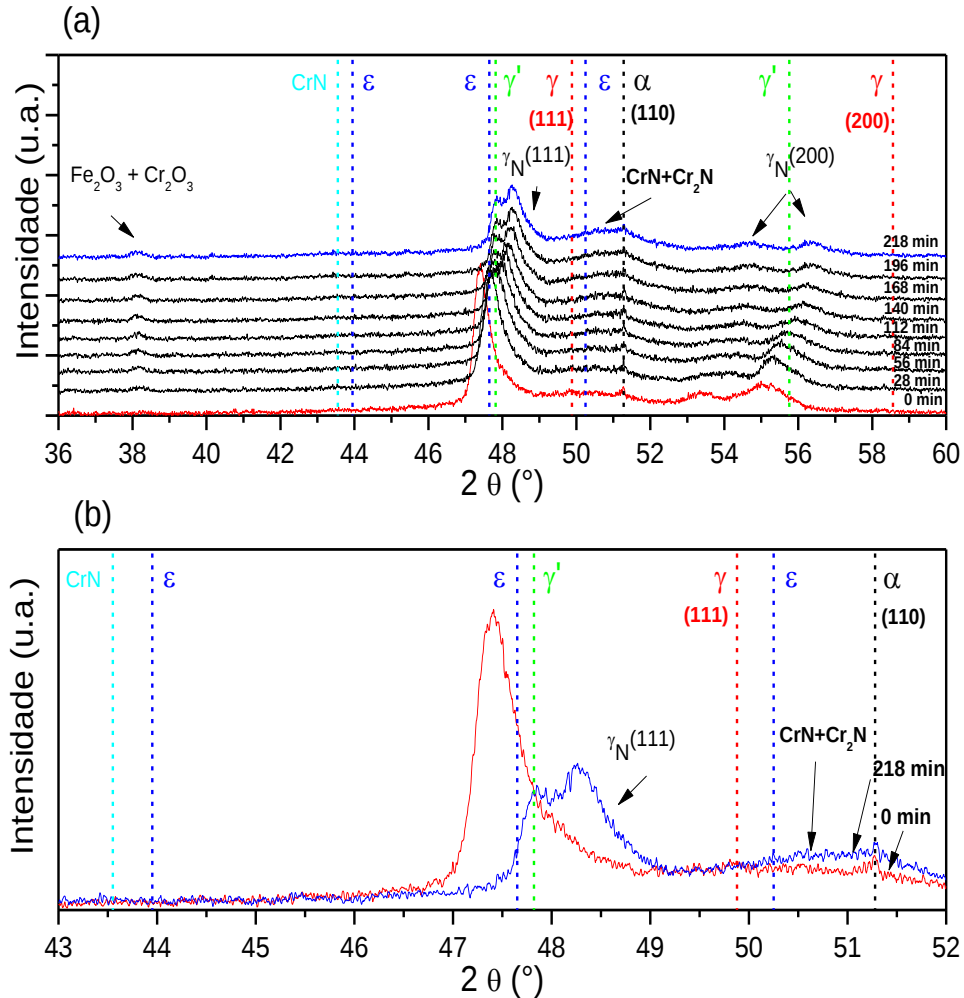
A Figura 4.21 apresenta os difratogramas adquiridos durante o tratamento isotérmico em 470 °C. Esses resultados, de imediato, revelam a continuidade no decaimento da fase S pelo deslocamento do pico principal em $2\theta \sim 47,5^\circ$.

A distância interplanar média da fase S diminuiu continuamente, assim como a intensidade dos picos $\gamma_N(111)$ e $\gamma_N(200)$, o que sugere redução na concentração de nitrogênio intersticial. Esse comportamento se assemelha ao que foi visto na amostra de 300 °C – 4 h, Figura 4.13. Neste caso, no entanto, a queda na intensidade foi bem mais acentuada.

Possivelmente não houve apenas difusão de solutos na matriz, mas também decaimento em subprodutos como nitretos de ferro, o que também foi sugerido por autores como Brink et al. (2014) e Tschiptschin et al. (2017). Enquanto o pico de $\gamma_N(111) + \gamma' + \varepsilon$ diminuía sua intensidade, a região entre 50° e 51° experimentou incremento durante a isoterma (Figura 4.21b). Isto é compatível com o aumento na contribuição de nitretos ε e de austenita, que neste caso foi, provavelmente, austenita com baixa concentração de nitrogênio. É possível observar também um aparente aumento no pico relativo ao nitreto de cromo CrN e Cr₂N em $\sim 50,7^\circ$, sugerindo que uma fração do nitrogênio colaborou para sua formação. Os óxidos de cromo e de ferro, identificados no ângulo de $\sim 38,5^\circ$, são provavelmente oriundos de alguma porção residual de oxigênio advindo da vedação incorreta do sistema utilizado.

Comentou-se anteriormente que, devido à sobreposição de picos na região que se estende entre $\sim 47^\circ$ e $\sim 49^\circ$, não foi possível distinguir corretamente entre contribuições de nitretos e da fase S.

Figura 4.21 – Difrátogramas de raios X obtidos *in situ* durante a fase isotérmica do tratamento térmico realizado na amostra nitrada em 350 °C – 8 h, α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe_{2-3}N ; γ' = Fe_4N ; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = Nitreto de Cromo; Fe_2O_3 = Óxido de ferro e Cr_2O_3 = Óxido de cromo. A profundidade de análise estimada foi de 0,8 μm .



Fonte: O autor.

Este problema se resolveu na isoterma, Figura 4.21b, onde é possível verificar claramente a separação do pico $\gamma_N(111) + \gamma' + \varepsilon$ em duas contribuições distintas. Após o término do processo, a posição do pico atribuído aos nitretos manteve sua posição angular média em $\sim 47,6^\circ$, diferentemente da fase S, que passou por uma redução no parâmetro de rede. Ressalta-se que não se descarta a possibilidade da decomposição de nitretos, em especial do $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ para $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, na temperatura de recozimento de 470 °C (JIRÁSKOVÁ et. al., 2001; LIAPINA, LEINEWEBER; MITTEMEIJER, 2006; TESSIER et. al., 2000).

Volta-se, nesta amostra 350 °C – 8 h, à questão sobre o que havia na camada modificada sobre os grãos de ferrita. A nitretação produziu nas superfícies a

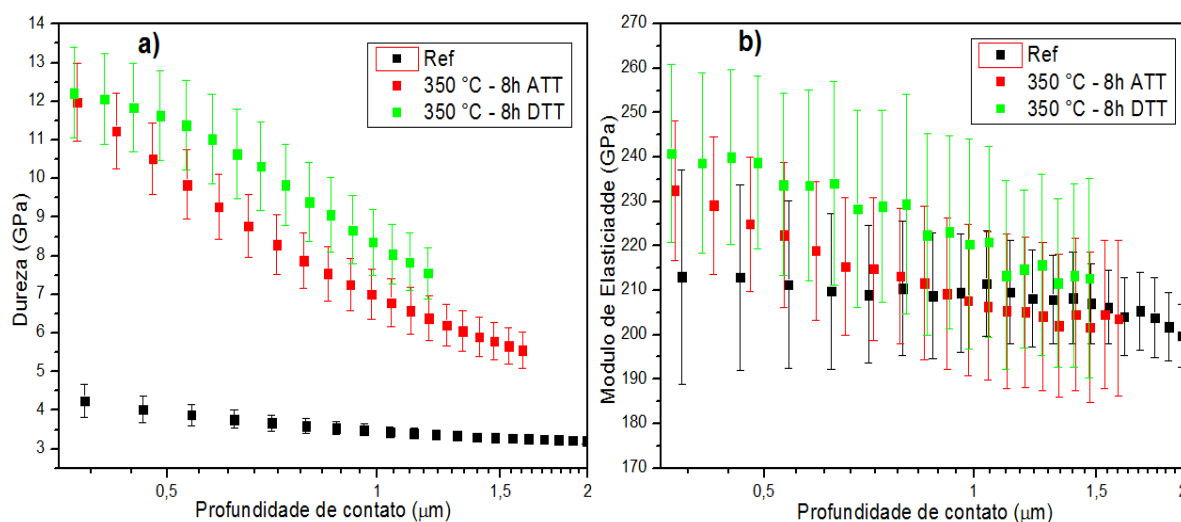
fase S e nitretos γ' e ϵ . A formação de precipitados de nitretos numa temperatura relativamente baixa de nitretação seria estranha à nitretação convencional, mas é algo possível na PIII como também observado por Blawert et al. (2001) devido à implantação efetiva e à alta fluência de íons, que foi 3,5 vezes maior nesta condição do que na 300 °C – 4 h (Tabela 3.3). Pinedo et al. (2013) e Manova et al. (2017) ressaltam que a ferrita não retém nitrogênio de maneira significativa. Assim, a rápida saturação atingida durante a implantação pode ter levado à precipitação preferencial de γ' e ϵ em grãos dessa fase. Na temperatura de 350 °C pode haver também o surgimento de ferrita expandida, como sugerido por outros autores (DE OLIVEIRA et al., 2018; PINEDO et al., 2013). Não se descarta a formação da fase S nos grãos de ferrita pela presença de nitrogênio, que é elemento estabilizador da austenita. Observe-se, na Figura 4.6 e Figura 4,18, que os grãos originalmente ferríticos ganharam mais em espessura com o tratamento térmico. Esse fato pode, então, estar associado a dois fatores competitivos. Havendo mais cromo nesses grãos, a expansão da fase S (com menor concentração de nitrogênio) foi mais rápida pelo processo de aprisionamento em sítios de cromo (DONG, 2010). Alternativamente, a energia térmica fornecida ao material teve, como consequência, a formação de nitretos γ' , ϵ e CrN.

Os resultados de dureza e módulo de elasticidade são apresentados na Figura 4.22. Os valores correspondem ao comportamento coletivo de ambas as fases; a dureza de cada fase será discutida mais adiante.

Antes do tratamento térmico, o perfil de dureza medido a partir de 200 nm de profundidade se caracterizava por uma curva decrescente. Houve aumento na dureza após o aquecimento, o qual foi mais significativo nesta superfície do que na 300 °C – 4 h (Figura 4.15) devido à presença de nitretos ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, além de nitrogênio em solução sólida em profundidades maiores. Além da elevação do perfil de dureza, pode-se identificar o estabelecimento de um platô com ~12 GPa até ~0,5 μ m de profundidade.

O perfil do módulo de elasticidade (Fig. 4.22b) também se elevou após tratamento térmico, mas proporcionalmente menos do que a variação observada na dureza.

Figura 4.22 – a) Perfis de dureza e b) de módulo de elasticidade para as amostras de referência (Ref) e nitretada na condição 350 °C – 8 h. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.



Fonte: O autor.

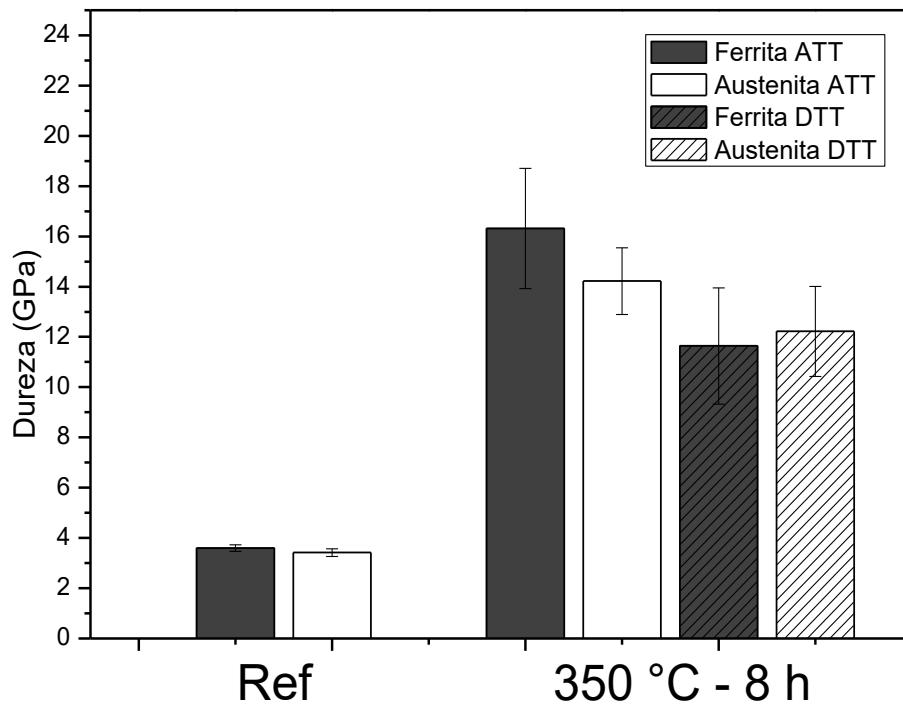
O ganho menor se deve ao fato de que esta propriedade compreende a média das respostas elásticas do volume de interações, e este se constitui, possivelmente, em precipitados do tipo $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ em uma matriz da fase S. A Figura 4.23 mostra o comportamento individual de cada fase, para os resultados de dureza obtidos por nanoindentação.

A Figura 4.23 apresenta os valores de dureza para grãos de diferentes fases, medidos individualmente. A análise realizada na amostra nitretada em 350 °C – 8 h antes do tratamento térmico aponta uma dureza de ~16 GPa para grãos de ferrita, valor situado um pouco acima da austenita, que foi de ~14 GPa. A dureza maior medida na ferrita corrobora para que nitretos do tipo $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$, identificados nos difratogramas (Figuras 4.20 - 4.21), estejam presentes nessa fase, ainda que a concentração de nitrogênio medida nela por WDS tenha sido a menor (Figura 4.7). Na superfície 300 °C – 4 h, a dureza também foi maior em grãos de ferrita do que de austenita (Figura 4.16); no entanto, naquele caso não haviam nitretos e a explicação mais provável foi a maior retenção de nitrogênio na fase S, associada ao teor de cromo presente na fase.

É interessante que, após tratamento térmico, grãos de ambas as fases apresentaram dureza similar de ~12 GPa. Isto poderia indicar que houve melhor distribuição do nitrogênio entre as fases; porém, o mais provável é que se trata de um resultado fortuito, porque as modificações impostas pelo tratamento térmico

foram bastante diferentes entre grãos de austenita e ferrita, como discutido anteriormente.

Figura 4.23 – Dureza dos grãos de ferrita e austenita para a amostra de referência (Ref) e nitretada em 350 °C – 8 h, obtidos por indentação com carregamento único de 20 mN. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico



Fonte: O autor.

A espessura da camada na amostra de 350 °C – 8 h (Fig. 4.6) aumentou pelo aquecimento e causou um efeito competitivo com a redução na concentração de nitrogênio. Há uma aparente contradição destes resultados com os perfis de dureza mostrados na Figura 4.22, que foram maiores após o tratamento térmico, e não menores. Deve-se, no entanto, considerar que os testes da Figura 4.23 foram realizados com carga mais baixa (20 mN), e tiveram maior influência dos erros devidos ao arredondamento da ponta do que os testes da Figura 4.22, realizados com 400 mN. Assim, os valores individuais apresentados para as fases não são absolutos, embora sejam válidos para fins comparativos.

Em resumo, na amostra 350 °C – 8 h ($\Gamma = 7,8$ íons/cm²; $E_{pulso} = 8,9 \times 10^6$ J/cm²), produzida sob fluência iônica 3,5 vezes superior à condição 300 °C – 4 h, houve formação da fase S (γN) em grãos de ambas as fases, e também de

precipitados do tipo ε -Fe₂₋₃N e γ '-Fe₄N. Os nitretos prevaleceram, possivelmente, em grãos originalmente ferríticos, devido à baixa solubilidade do nitrogênio nessa fase, tornando-os mais duros que os grãos auteníticos. As camadas sobre grãos de austenita, nas quais a modificação predominante foi a fase S, apresentaram espessura ~1,5 vezes maior que as camadas na ferrita.

Com o tratamento térmico, a fase S decaiu para estados com menor concentração de nitrogênio, e também em nitretos de ferro e cromo. A difusão mais significativa na matriz foi observada em grãos de ferrita, possivelmente devido ao maior teor de cromo presente nessa fase e à afinidade desse elemento com o nitrogênio no estado sólido. Um mecanismo possível para esse fenômeno pode ser o seguinte: (i) na nitretação a ferrita se converte em austenita expandida; (ii) durante o aquecimento o nitrogênio retido difunde na matriz ferrítica do substrato, também promovendo sua conversão parcial em austenita expandida. As consequências do aquecimento, embora diferentes nos dois grãos, resultaram em durezas semelhantes e, no geral, superiores às daquelas da superfície apenas nitretada.

4.2.3 Evolução Térmica da Superfície Nitretada em 400 °C – 4 h

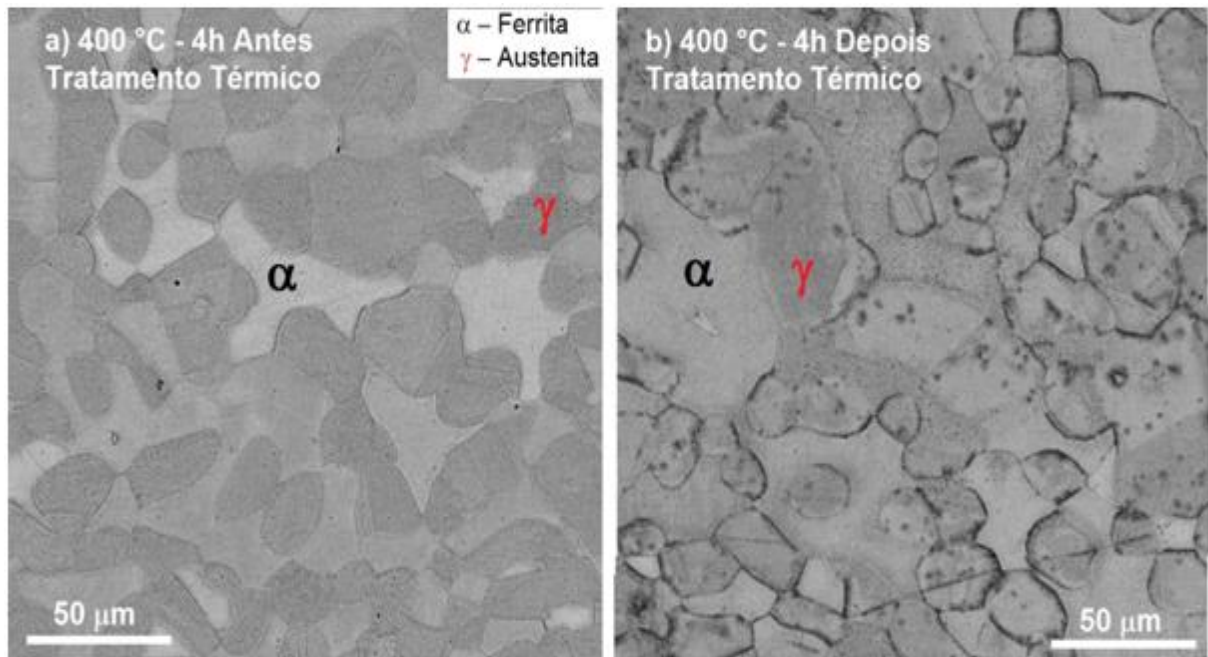
A amostra nitretada em 400 °C – 4 h apresentou a maior retenção de nitrogênio entre as três condições estudadas, como se observa na Figura 4.7. A diferença na retenção de nitrogênio entre as fases também se evidenciou na mudança da morfologia das superfícies após a nitretação, sendo a 400 °C – 4 h aquela que apresentou a variação mais significativa. Este fato também foi relatado por DE OLIVEIRA et al. (2018).

A formação da camada nitretada é acompanhada por altas tensões compressivas, que causam deformações plásticas na austenita e na ferrita; o efeito é mais aparente sob temperaturas elevadas de nitretação (FOSSATI et al., 2005). Embora a fluência de íons neste caso tenha sido inferior à 350 °C – 8 h, a energia por pulso foi a maior dentre as amostras analisadas neste trabalho (Tabela 3.3), o que justifica as alterações observadas.

Na Figura 4.24a, obtida por FEG com elétrons retroespalhados, os tons de cinza mais escuros indicam grãos austeníticos, e os que tem aspecto mais liso e claro representam grãos de ferrita. Há também uma aparente mudança na forma dos grãos quando se comparam as Figuras 4.3a, 4.17a e 4.24a, talvez evidenciando

fases ou estruturas diferentes que cresceram e se diferenciaram dentro de um grão originalmente α ou γ . A análise deste fenômeno será tema de estudos futuros.

Figura 4.24 – Morfologia da superfície da amostra tratada em 400 °C por 4h. Para a) antes do tratamento térmico em 470 °C e b) posterior ao tratamento térmico em 470 °C.



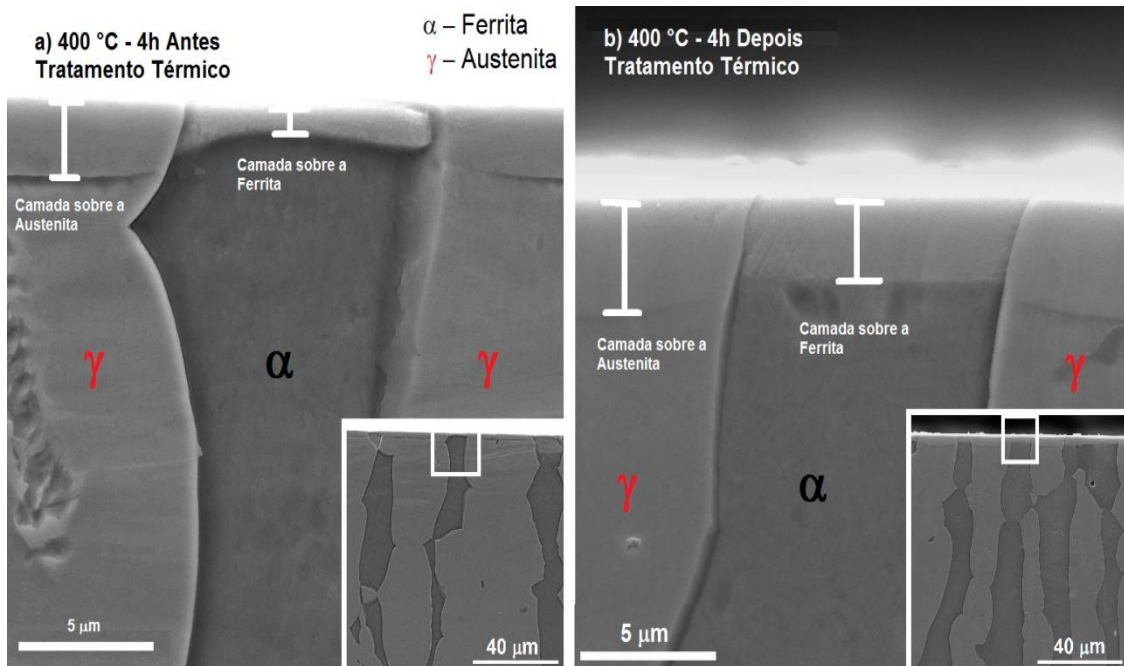
Fonte: O autor.

Outras alterações parecem ter ocorrido após o tratamento térmico, como mostra a Figura 4.24b; vale, no entanto, lembrar que houve oxidação na câmara de tratamento térmico, o que em parte explica as diferentes morfologias visualizadas na amostra.

O corte transversal da amostra nitretada em 400 °C - 4 h é mostrado na Figura 4.25. Inicialmente, a diferença entre as espessuras das camadas sobre grãos de ferrita e austenita foi significativa (ver também a Figura 4.6). O estreitamento no centro dos grãos de ferrita pode estar associado à migração de nitrogênio para contornos de grão durante a implantação iônica (BIEŁAWSKI; BARANOWSKA, 2010; BOBADILLA; TSCHIPTSCHIN, 2015; JIRÁSKOVÁ et. al., 2001; LIAPINA, LEINEWEBER; MITTEMEIJER, 2006; TESSIER et. al., 2000) e também pela difusão intergranular, mencionada na Seção 4.2.2. Após o tratamento térmico, as camadas formadas sobre grãos de austenita aumentaram a espessura de $\sim 2,7 \mu\text{m}$ para $\sim 3,8$

μm (~40%). Por sua vez, a camada sobre grãos de ferrita aumentaram proporcionalmente mais, de $\sim 1.1 \mu\text{m}$ para $\sim 2.12 \mu\text{m}$ (~93%).

Figura 4.25 – Corte transversal da amostra $400^\circ\text{C} - 4\text{ h}$ sendo α = Ferrita e γ = Austenita. Para a) antes do tratamento térmico em 470°C e b) após tratamento térmico em 470°C . A imagem principal foi obtida com ampliação de 10kX e a menor com 2kX.



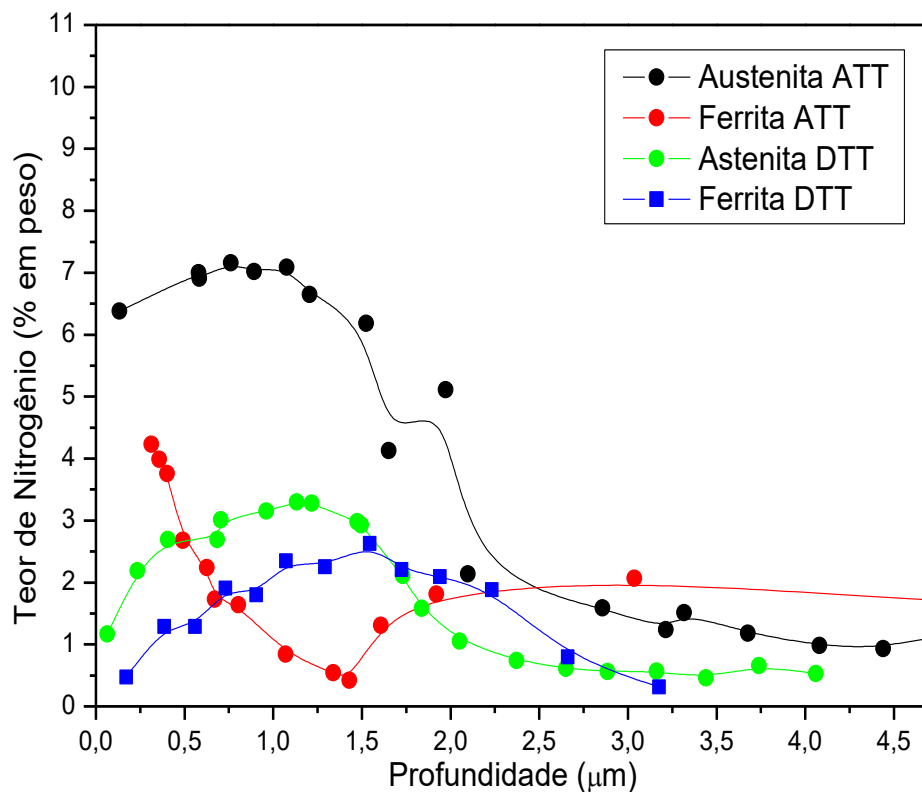
Fonte: O autor.

A diferença nas espessuras das camadas nitretadas resulta das diferenças nos limites de solubilidade e velocidade de difusão do nitrogênio entre a ferrita e austenita, sendo maior nesta última (NAGATSUKA, 2010). Como já discutido na Seção 2.5, embora a solubilidade seja menor na ferrita, a difusão de nitrogênio nessa fase é maior do que na austenita. Durante o processo de nitretação ocorrido por 4 h na temperatura de 400°C , concomitante a entrada de nitrogênio na superfície, também ocorre difusão intensa. Esta última redistribuiu o nitrogênio para níveis mais profundos. Pode, também, ter ocorrido a conversão da ferrita em austenita expandida nestes grãos que contém maior teor de cromo, os quais foram liberados sob aquecimento e difundiram na matriz. Isso poderia explicar a evolução maior da camada, de modo semelhante ao que ocorreu na condição $350^\circ\text{C} - 8\text{ h}$. Esta possibilidade será discutida ao longo desta Seção.

Com a finalidade de observar a concentração de nitrogênio nas camadas mais profundas, foram realizadas medidas de EDS, apresentadas na Figura 4.26.

Antes do tratamento térmico, até $\sim 1,7 \mu\text{m}$ de profundidade havia um platô com concentração de $\sim 7\%$ em peso para a austenita, mas apenas um *perfil decrescente* na ferrita. Talvez houvesse um platô na ferrita, mas inferior a $0,5 \mu\text{m}$, o qual não foi possível medir. Após o aquecimento, o nitrogênio retido foi redistribuído e se apresentou mais homogêneo entre as fases (Fig. 4.26), observando-se platôs tanto na ferrita quanto na austenita. Novamente, neste caso, parte do nitrogênio retido na austenita pode ter migrado, via contornos de grão, para a ferrita, o que justificaria o perfil significativamente maior nessa fase após o recozimento.

Figura 4.26 – Perfis de EDS obtidos no corte transversal da amostra $400^\circ\text{C} - 4\text{ h}$, antes e após o tratamento térmico realizado em 470°C , separados por fases. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.



Fonte: O autor.

O aumento considerável em profundidade na ferrita, em concordância com a Figura 4.25, pode estar associado à difusão mais rápida do nitrogênio nessa fase (BIELAWSKI; BARANOWSKA, 2010; TSCHIPTSCHIN et. al., 2017). Além disso, sabe-se (Figura 4.2) que a ferrita contém a maior parte do cromo presente na liga, e que este elemento é retentor de nitrogênio (DONG, 2010).

Nesta condição 400 °C – 4 h, mais do que nas anteriores, ficou mais evidente nos perfis de nitrogênio que os grãos originalmente ferríticos provavelmente se transformaram em austenita expandida na nitretação. Os platôs, que são uma característica da fase S (DONG, 2010) e não de outras situações, como a ferrita expandida (KURELO, 2019), se expandiram mais nos grãos originalmente ferríticos após o tratamento térmico, como visto claramente na Figura 4.26. Vale ressaltar que a espessura da camada observada visualmente na Figura 4.25 se relaciona à retenção de nitrogênio nessa região, e pode excluir a região do gradiente decrescente entre a camada e o substrato (DONG, 2010; MANOVA et al., 2017).

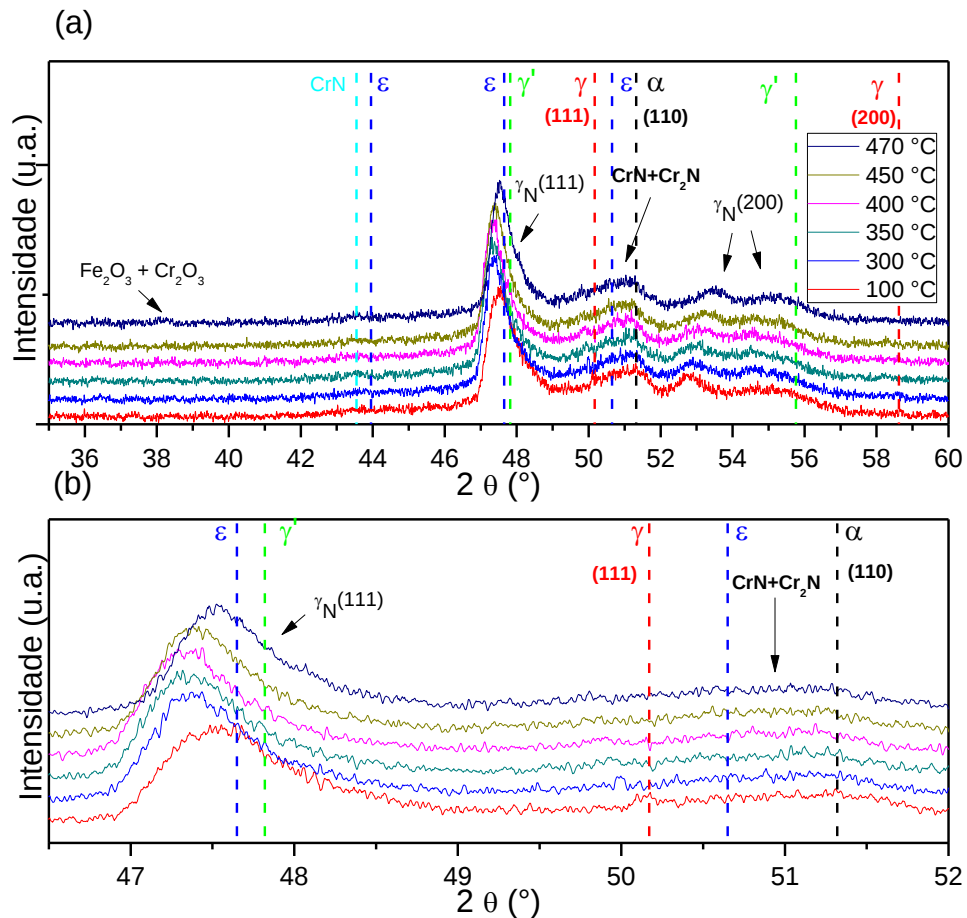
A Figura 4.27 apresenta os resultados dos difratogramas da análise estrutural *in situ*, obtidos durante a fase de rampa térmica.

Alguns aspectos já foram discutidos nas amostras anteriores e se repetem neste caso: o decaimento da fase S (γ_N) sobreposta à dilatação térmica evidenciado pela diminuição do parâmetro de rede do pico em $2\theta \sim 47,5^\circ$, e a existência de picos duplos para o plano $\gamma_N(200)$. O pico do plano $\gamma_N(111)$ está sobreposto a contribuições dos nitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$. A existência de nitretos nessa temperatura de nitretação no aço ASTM 2507 também foi relatada por De Oliveira et al. (2018). Não se observam picos relativos ao substrato (γ e α) devido à profundidade de análise dos raios X ($\sim 0,8 \mu\text{m}$), que é inferior à espessura das camadas (Figura 4.6).

A amostra nitretada já apresentava, antes do tratamento térmico, uma sobreposição de picos na faixa entre $\sim 49^\circ$ e $\sim 52^\circ$, sugestiva da contribuição de nitretos CrN, Cr_2N e ϵ , além de possível (embora de difícil verificação) austenita com baixa concentração de nitrogênio e ferrita expandida. Esta característica é também evidente no DRX apresentado na Figura 4.4. Com o tratamento térmico, a intensidade nessa faixa angular aumentou, e houve ainda surgimento, embora discreto, de óxidos de ferro e cromo (devido a problemas de vedação na câmara de tratamento).

A Figura 4.28 apresenta os difratogramas obtidos durante a fase isotérmica do tratamento, realizada em 470 °C.

Figura 4.27 – (a) Difratogramas de raios X obtidos *in situ* durante a fase de aquecimento (rampa térmica) na amostra nitrada em 400 °C – 4 h. α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe_{2-3}N ; γ' = Fe_4N ; γ_{N} = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = nitreto de cromo. A profundidade de análise estimada é de 0,8 μm , calculado com a ferramenta *on-line* “X-ray Attenuation Length” (GULLIKSON, 1995), desenvolvido a partir do trabalho de Henke et. al. (HENKE; GULLIKSON; DAVIS, 1993). As linhas tracejadas foram indexadas com base na temperatura de 100 °C. (b) um destaque de (a).



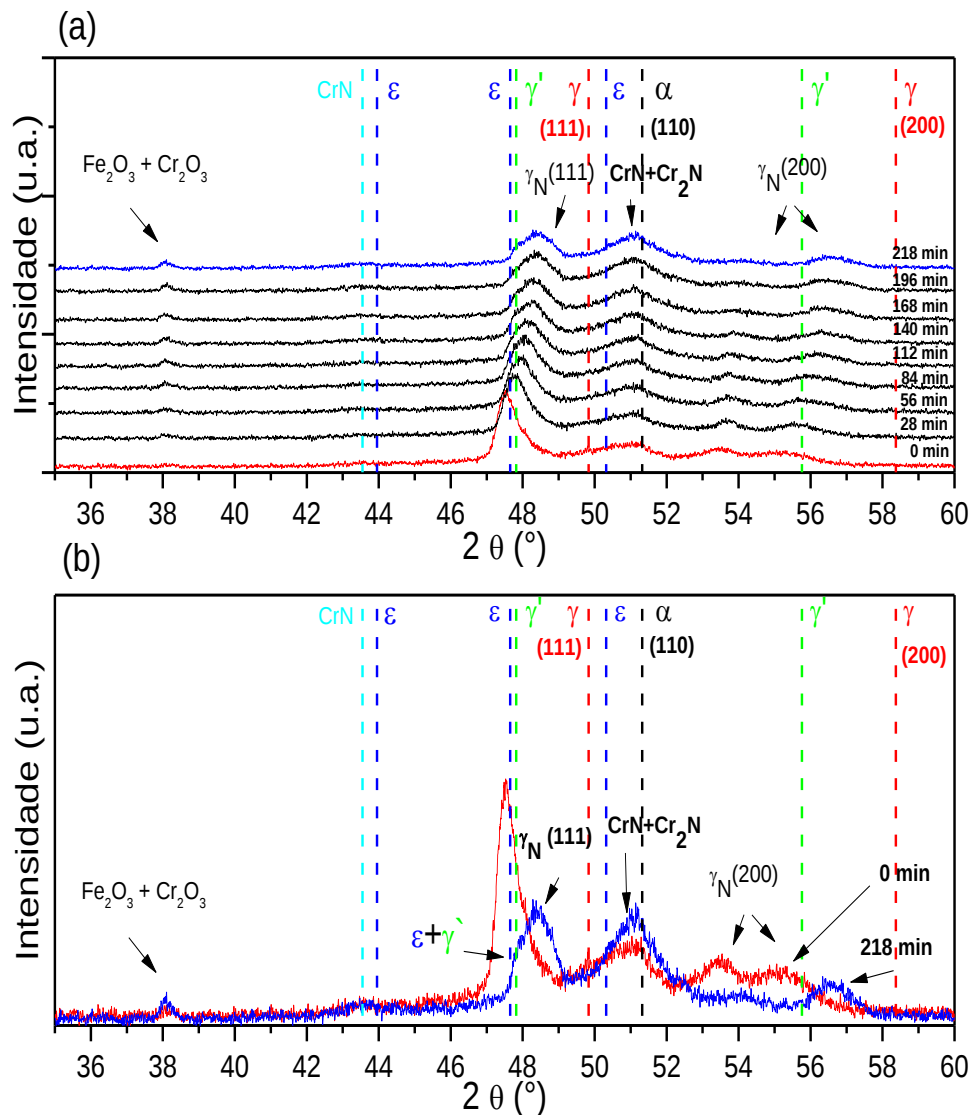
Fonte: O autor.

O pico de $\gamma_{\text{N}}(111) + \gamma' + \varepsilon$ continuou, nessa fase do tratamento, deslocando-se para ângulos maiores. Ao final da isoterma, além da drástica redução na intensidade, o pico *deixou* a região de domínio dos nitretos. A hipótese é que os nitretos pouco contribuíam nessa posição angular, sendo a fase S, portanto, dominante (KURELO, 2019; DE OLIVEIRA et al., 2018; TSCHIPTSCHIN et. al, 2017) e possivelmente formada em grãos de ambas as fases.

Como já mencionado, pode ter ocorrido a decomposição de nitretos nessas condições de recozimento em 470 °C, principalmente de ε para γ' , mas o tempo

empregado seria insuficiente para sua completa dissolução (JIRÁSKOVÁ et. al., 2001; LIAPINA; LEINEWEBER; MITTEMEIJER, 2006; TESSIER et. al., 2000).

Figura 4.28 – Difratomogramas da isoterma aplicada no tratamento da amostra nitratada em 400 °C – 4 h, α = ferrita; γ = austenita; ε = Fe_{2-3}N ; γ' = Fe_4N ; γ_N = austenita expandida por nitrogênio (fase S) e CrN = Nitreto de Cromo. A profundidade de análise estimada é de 0,8 μm .



Fonte: O autor.

A alteração na intensidade e no parâmetro de rede também foi significativa para o $\gamma_N(200)$, o que corrobora à predominância dessa fase na camada modificada. Note-se que este resultado difere do que foi visto para a amostra 350 °C – 8 h (Figura 4.21), onde havia de fato contribuições de nitretos γ' e ε e de fase S (γ_N) entre $\sim 46^\circ$ e $\sim 49^\circ$. De Oliveira et al. (2018) observaram que o mesmo aço ASTM 2507, nitretado sob a mesma temperatura, apresentava apenas a fase S em sua

superfície. Aqui, no entanto, os difratogramas são condizentes com a presença de nitretos de cromo nas estequiometrias CrN e Cr₂N, cuja contribuição na faixa de ~49° e ~52° aumentou nitidamente com o tratamento térmico. Assim, o decaimento da fase S nos difratogramas ocorreu pela redução na concentração de nitrogênio intersticial e pela formação de nitretos, em especial de nitretos de cromo. O CrN parece também contribuiu para a difração em $2\theta \sim 43,5^\circ$.

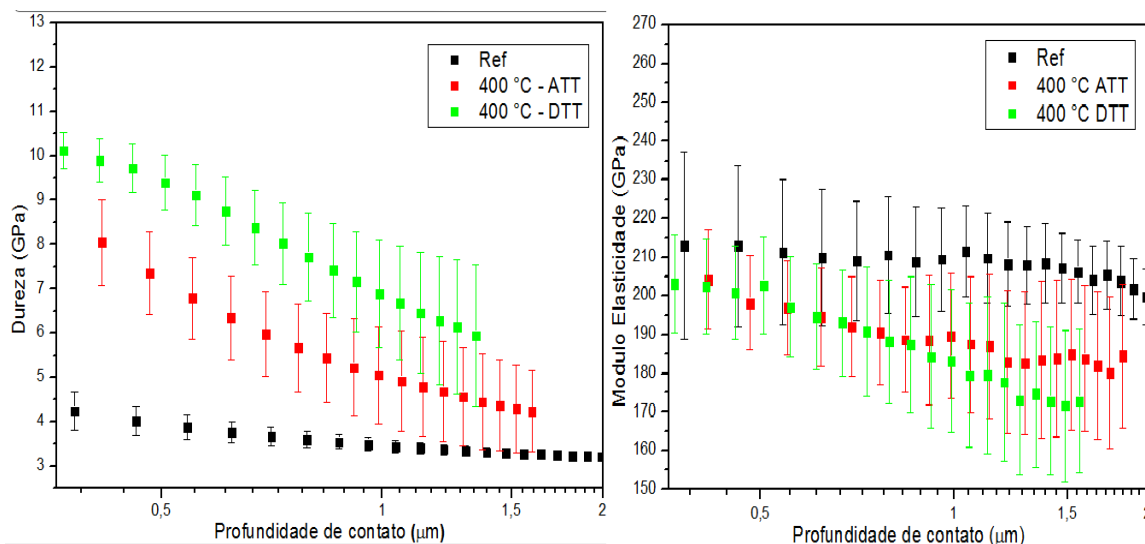
A contribuição dos nitretos de cromo foi maior neste caso, 400 °C – 4 h, do que na condição 350 °C – 8 h. Tal favorecimento foi resultado da alta dosagem de nitrogênio implantada, associada à temperatura elevada para a difusão. Porém, não foi possível, com estes resultados, inferir se uma ou ambas as estequiometrias de nitreto de cromo se localizavam preferencialmente em uma fase ou outra. Considerando a baixa solubilidade de nitrogênio na ferrita, poderia-se esperar a formação de CrN e Cr₂N nos grãos dessa fase. No entanto, Mandl et al. (2005) relataram que a depleção do cromo pode se iniciar na austenita em temperaturas da ordem de 380 °C. Logo, os nitretos de cromo podem ter precipitado nos dois tipos de grãos sobre o ASTM 2507, em especial durante o tratamento térmico.

Os perfis de dureza e módulo de elasticidade das superfícies, antes e após o tratamento térmico, são mostrados na Figura 4.29. As medidas são relativas ao comportamento geral dos grãos austenítico e ferríticos. Após o tratamento térmico, o perfil de dureza se elevou e passou a apresentar um platô até aproximadamente 0,5 µm de profundidade. Esses resultados são coerentes com a difusão do nitrogênio para níveis mais profundos (Fig. 4.26) e com a expansão da camada (Figura 4.25). A dureza é constante em profundidades até 10% da espessura da camada (FISCHERCRIPPS, 2004); então, o platô representa o comportamento médio de grãos α e γ , incluindo a região de transição com o substrato. O aumento no perfil após o aquecimento se relaciona tanto à camada mais espessa, que acomoda uma fração maior das deformações plásticas impostas pela indentação, quanto ao aumento na quantidade de precipitados de nitretos de cromo.

Os perfis de módulo de elasticidade parecem, em princípio, contraditórios com os achados estruturais. Eles foram menores que o substrato, tanto antes quanto após o tratamento térmico, embora houve alterações significativas na espessura e na composição das camadas. Este comportamento tem sido observado em camadas modificadas contendo majoritariamente a fase S, e podem se relacionar à sua

própria característica metaestável. Este assunto é tema de outro estudo em nosso grupo de pesquisas³, que será apresentado em trabalhos futuros.

Figura 4.29 – (a) Valores de dureza e (b) módulo de elasticidade das amostras de referência (Ref) e nitretada na condição 400 °C - 4h. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.



Fonte: O autor.

A Figura 4.30 apresenta a dureza medida em grãos individuais, anterior e posteriormente ao tratamento térmico. Antes do aquecimento, a dureza maior foi medida nos grãos de ferrita em relação aos de austenita, o que é resultado da possível prevalência dos precipitados de nitretos na ferrita – apesar da concentração de nitrogênio, Figura 4.7, ter sido menor para essa fase, que também apresentou menor espessura de camada, Figura 4.6.

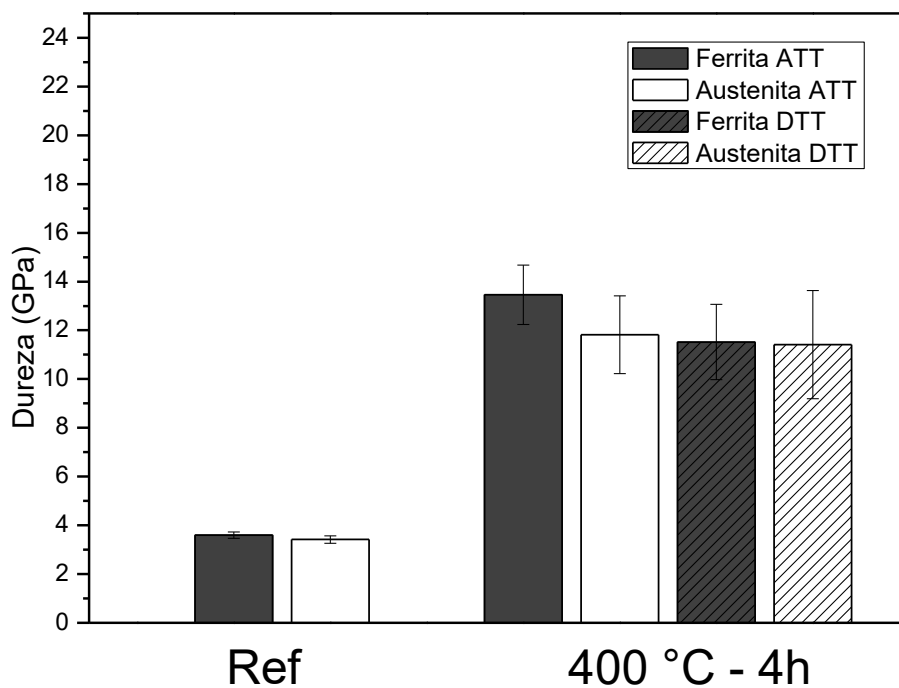
Após tratamento térmico, a dureza ficou muito semelhante nos grãos de ambas às fases. Como já mencionado no caso da 350 °C – 8 h, os resultados da Figura 4.30, que são inferiores àqueles da Figura 4.29, são úteis para comparação, mas não correspondem a valores realísticos devido à baixa penetração do indentador e aos artifícios envolvidos nas medidas, o que limita de certa forma a interpretação dos dados apresentados. Assume-se, então, que a dureza aumentou e foi equivalente nos dois tipos de grãos. Isso se deve à maior quantidade de nitretos de cromo e à espessura das camadas (que ocasiona menor influência do substrato nas medidas). Essas características se sobrepuseram aos efeitos deletérios à

³ Tese de doutorado no PPG Ciências/Física de Willian R. de Oliveira.

dureza causados pela redução na concentração de nitrogênio na fase S, Figura 4.26.

Em resumo, a amostra 400 °C – 4 h ($\Gamma = 8,7$ íons/cm²; $E_{pulso} = 9,9 \times 10^6$ J/cm²), produzida sob a maior temperatura deste estudo, apresentou camadas com a fase S em grãos que eram originalmente austeníticos e ferríticos. Nitretos de cromo CrN e Cr₂N também foram produzidos na nitretação, principalmente nos grãos ferríticos.

Figura 4.30 – Dureza dos grãos de ferrita e austenita para a amostra de referência (Ref) e nitretada em 400 °C – 4 h, obtidos por indentação com carregamento único de 20 mN. ATT = Antes do Tratamento Térmico, DTT = Depois do Tratamento Térmico.



Fonte: O autor.

A ausência de ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, ao menos em quantidades detectáveis nos difratogramas, deveu-se possivelmente a fatores termodinâmicos de difusão e ativação do nitrogênio intersticial, embora esse fenômeno vá além do escopo deste trabalho. Apesar da grande diferença inicial na espessura das camadas, as durezas

foram semelhantes nos dois tipos de grãos, e a dureza geral da superfície foi inferior àquela da 350 °C – 8 h, que apresentou maior contribuição de nitretos ϵ e γ' .

O tratamento térmico produziu o decaimento da fase S pela difusão do nitrogênio contido na fase, evidenciado pela expansão das camadas (em especial na ferrita) associada a menores parâmetros de rede, além da continuidade no fenômeno de depleção do cromo. Na depleção, o cromo se liga com o nitrogênio disponível, conseqüentemente levando à redução da sua disponibilidade livre na matriz. Também houve aqui elevação da dureza da superfície devido a esses fatores, embora o módulo de elasticidade permaneceu inalterado.

5 CONCLUSÕES

O aço inoxidável super duplex ASTM 2507 foi submetido à implantação iônica por imersão em plasma (PIII) de nitrogênio em diferentes condições de fluência de íons (Γ), temperatura e densidade de energia (E_{pulso}). A evolução térmica estrutural das camadas até 470 °C foi monitorada *in situ* durante o aquecimento.

Sobre a composição das camadas. A estrutura original foi inferida tanto por análises prévias ao tratamento térmico quanto durante esse processo, pela evolução das fases com o aquecimento. Todas as camadas modificadas por PIII apresentaram a fase S (γ_N) em grãos de ambas as fases, austenita e ferrita, embora as espessuras tenham sido maiores na primeira. Houve também a precipitação de nitretos de ferro e cromo, com clara dependência com os parâmetros de nitretação. A superfície modificada em 300 °C – 4 h, produzida com menores valores de Γ e E_{pulso} , apresentou apenas a fase S, enquanto a 400 °C – 4 h, formada sob a maior E_{pulso} , apresentou também contribuições de ϵ , γ' , CrN e Cr₂N.

Os estudos aqui realizados também contribuíram para se verificar um fenômeno característico dos tratamentos por PIII. Diferentemente das nitretações convencionais por plasma em baixas energias, na PIII há competição entre implantação efetiva de íons e remoção de material por *sputtering*. Assim, em superfícies tratadas em 350 °C, observou-se pouca variação na espessura e na dureza das camadas em função dos tempos de tratamento (2, 4 e 8 h).

Sobre a estabilidade térmica. As fases produzidas por quaisquer das temperaturas de nitretação por PIII decaíram rapidamente sob aquecimento a partir de 400 °C; o processo teve continuidade em função do tempo de recozimento, sob temperatura constante de 470 °C, mas sob taxa menor. A espessura das camadas aumentou, ocorrendo uma relativa uniformização na espessura e na dureza entre grãos de austenita e de ferrita. Isto, no entanto, foi acompanhado pela precipitação de nitretos de ferro e cromo induzidos pelo aquecimento, o que é um efeito indesejado por afetar a capacidade inoxidável do material.

Sobre os mecanismos de decaimento. Houve clara dependência do decaimento com a concentração de nitrogênio que já estava retido nas camadas. O decaimento térmico se caracterizou, em grande parte, pela difusão de nitrogênio em direção ao substrato, o que possivelmente também ocorreu entre grãos com o

sentido preferencial austenita→ferrita (o que foi claramente evidenciado). Não se observou a precipitação de nitetos de ferro ou cromo na superfície nitretada em 300 °C – 4 h, que fora produzida com menores valores de Γ e E_{pulso} . Elevando-se as condições utilizadas na nitretação e a retenção de nitrogênio na camada, observou-se a formação adicional de ε e γ' (350 °C – 8 h) e também de CrN e Cr₂N (400 °C – 4 h).

6 TRABALHOS FUTUROS

A continuidade deste trabalho pode ser sugerida pelo acompanhamento, além da evolução estrutural, das alterações na morfologia das superfícies nitretadas e submetidas ao tratamento térmico. Esse estudo já foi iniciado no ASTM 2507 nitretado em 350 °C – 4 h. Dessa maneira, outras propriedades podem ser observadas, além das mecânicas e estruturais. Essa análise poderá confirmar a transformação de fase ferrítica-austenítica pela presença de nitrogênio a camada, como visto em vários momentos na presente dissertação.

REFERÊNCIAS

- ALPHONSA, J.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 100, p. 121 – 132, 2015.
- ANDERS, A. **Handbook of Plasma immersion ion implantation and deposition**, John Wiley & Sons, 2000.
- ASGARI, M.; JOHNSEN, R.; BARNOUSH, A. Nanomechanical characterization of the hydrogen effect on pulsed plasma nitrided super duplex stainless steel, Internacional. **Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15520 – 15531, 2013.
- BHADESHIA, H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R. **Steels: microstructure and properties**, 3rd ed. Elsevier Ltd, Amsterdam, 2006.
- BIELAWSKI J.; BARANOWSKA, J. Formation of nitride layers on duplex steel – influence of multiphase substrate. **Surface Engineering**, v. 26, p. 299 – 304, 2010.
- BIELAWSKI J.; BARANOWSKA. J. Microstructure and properties of layers on chromium steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 657 – 66577, 2006.
- BLAWERT, C.; MORDIKE, B.L.; RENSCH, U.; OETTEL, H. The effect of HV in the nitriding of ferritic steels by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 376 – 383, 2001a.
- BLAWERT, C.; MORDIKE, B.L.; JIRÁSKOVÁ, Y.; SCHNEEWEISS, O. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. . **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 189 – 198, 1999.
- BOBADILLA, M.; TSCHIPTSCHIN, A. On the Nitrogen Diffusion in a Duplex Stainless Steel **Materials Research**, v. 18, p. 390 – 394, 2015.
- BOESCH, W. Introduction – Superalloys. In: TIEN, J. K; CAULFIELD, T. (eds.) **Superalloys, Supercomposites and Superceramics**, Academic press inc, 1989.
- BRINK, B.; STAHL, K.; CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Thermal expansion and phase transformations of nitrogen-expanded austenite studied with *in situ* synchrotron X-ray diffraction. **Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 819 – 826, 2014.
- BRUNATTO S. F. **Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco**, Tese, PÓS-MEC, UFSC, 2000.

BUHAGIAR J.; LI X.; DONG H. Formation and microstructural characterisation of S-phase layers in Ni-free austenitic stainless steels by low-temperature plasma surface alloying. . **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 330 – 335, 2009.

CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction. In: MIENO, Tetsu (Ed.). **Plasma Science and Technology Progress in Physical States and Chemical Reactions**, Intech Open, v. 2, p. 107 – 130, 2016.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**, New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHIANG, Y.; M. BIRNIE, D.P.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering**, John Wiley & Sons, New York, 1997.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n.3, p. 675 – 682, 2006.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. **Surface Engineering**, v. 21, n.5-6, pg 445 – 455, 2005.

COTTRELL, A. H. **Introdução à metalurgia**, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 810, 1976.

DALIBÓN E. L.; CZERWIEC T.; TRAVA-AIROLDI V. J.; GHAFOR N.; ROGSTRÖM L.; ODÉN MAGNUS BRÜHL S. P. Characterization of DLC coatings over nitrided stainless steel with and without nitriding pre-treatment using annealing cycles. **Journal of Materials Research and Technology**, p. 1653 – 1662, 2019.

DE OLIVEIRA, W. R. **Dissertação (Ciências /Física)**. Programa de Pós- Graduação em Ciências /Física. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa. 113 f., 2016.

DE OLIVEIRA, W. R.; KURELO, C. E. S.; DITZEL, D. G.; SERBENA, F. C.; FOERSTER, C. E.; DE SOUZA, G. B. On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, n. 434, p. 1161 – 1174, 2018.

DE SOUZA, G. B. **Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas Para Aplicação Biomédica**, 2010. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DELHEZ, R.; KEIJSER T. H. DE J.; LANGFORD I.; LOUER D.; MITTEMEIJER E. J.; SONNEVELD E. J. **The Rietveld Method**, Edited by Robert Alan. Young. 1 ed. 1 vol. 2. New York, NY: Oxford Univ. Press, 1996.

DITZEL, D.G.; de SOUZA, G.B. **Integração de unidades automatizadas para a consolidação de um sistema de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PIII)**, Relatório Semestral. PROPESP – UEPG, 2014.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe – Cr , Co – Cr and Ni – Cr alloys. **International Materials Review**, v.55, n. 2, p. 65 – 98, 2010.

DURAND, L. T. **Qualificação (Engenharia Mecânica e de Materiais)**, Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2019.

FEWELL, M. P.; PRIEST, J. M. High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 9, p. 1802 – 1815, 2008.

FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**, New York: Springer-Verlag, 2004.

FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**, Springer – Verlag Wien New York, p.114 – 143, 1988.

FOSSATI, A.; BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1513 – 1515, 2006.

GOEBEL, D. M.; ADLER, R. J.; BEALS, D. F.; REASS, W. A. Pulser Technology. In: ANDERS, A. **Handbook of Plasma immersion ion implantation and deposition**, New York. Cap. 8, p. 467 – 513, 2000.

GULLIKSON, Eric. X-ray attenuation length. 1995. Disponível em: http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html. Acesso em: 27 out. 2019.

GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels**, Abington Publishing. 1997.

HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30, 000 eV, Z = 1-92. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 54, n. 2, p. 181 – 342, 1993.

HORVATH, W.; PRANTL, W.; STROIBNIGG, H.; WERNER, E. A. Microhardness and microstructure of austenite and ferrite in nitrogen alloyed duplex steels between 20 and 500°C. **Materials Science & Engineering**, A256, p. 227 – 236, 1998.

IMAGEJ. Version 1.8.0. ImageJ.net:ImageJDevelopers, 2009. Acessado em: 10 de mai de 2019.

JIRÁSKOVÁ, Y.; HAVLÍČEK, S.; SCHNEEWEISS, O.; PERINA, V.; BLAWERT, C. Characterization of iron nitrides prepared by spark erosion, plasma nitriding, and plasma immersion ion implantation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 234, p. 477 – 488, 2001.

KURELO, B. C. E. S.; DE OLIVEIRA, W. R.; SERBENA, F. C.; DE SOUZA, G. B. Surface mechanics and wear resistance of supermartensitic stainless steel nitrided by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v 353, p. 199 – 209, 2018.

KURELO, B. C. E. S. **Tese (Ciências /Física)**. Programa de Pós- Graduação em Ciências /Física. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa. 168 f., 2019.

LI, X. Y.; SUN, Y.; BELL T. The stability of the nitrogen s-phase in austenitic stainless steel. *Zeitschrift für Metallkunde*, v.90, p. 901 – 907, 1999.

LIAPINA, T.; LEINWEBER, A.; MITTEMEIJER E.J. Phase Transformations in Iron-Nitride Compound Layers upon Low-Temperature Annealing: Diffusion Kinetics of Nitrogen in ϵ - and γ -Iron Nitrides. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 37A, p. 319 – 330, 2006.

LIEBERMAN, M. A. Fundamentals of plasma and sheaths In: ANDERS, A. (Ed.) **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**, New York. Cap. 2, p.29 – 123, 2000.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J; **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**, Hoboken: John Wiley, 2005.

MÄNDL, S.; MANOVA, D.; NEUMANN H.; PHAM M.T.; RICHTER E.; RAUSCHENBACH B. Correlation between PIII nitriding parameters and corrosion behaviour of austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 104 – 108, 2005.

MÄNDL, S.; MANOVA, D.; RAUSCHENBACH, B. Balancing incident heat and ion flow for process optimization in plasma based ion implantation, **Journal of Physics D. Applied Physics**, v. 35, n. 11, p. 1141 – 1148, 2005.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Anisotropic strain in nitrided austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 6, p. 3323 – 3329, 2000.

MANOVA, D.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. Formation of metastable diffusion layers in Cr-containing iron, cobalt and nickel alloys after nitrogen insertion. **Surface and Coatings Technology**, v.312, p. 81 – 90, 2017.

MANOVA, D.; MÄNDL,S.; RAUSCHENBACH, B. Heat balance during plasma immersion. **Plasma Sources Science Technology**, v. 10, p. 423 – 429, 2001.

MASSALSKI, T.B (Ed.) **Binnary alloys phase diagrams**, Vol. I. ASM, Metals Park OH, 1986.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids: Fundamental, materials, methods, diffusion-controlled processes**, 1a ed. Springer International Publishers, Berlin: 2007.

MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**, 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.

MODENESI, P.J., "Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis". **Senai-Acesita, Coleção Tecnologia da Soldagem**, v. 1, 2001.

MOLLEJA, J. G; BÜRGI, J. M.; KELLERMANN, G.; CRAIEVICH, A. F.; NEUENSCHWANDER, R. T.; JOUAN, P.-Y.; DJOUADI, M. A.; PICCOLI, M.; BEMPORAD, E.; DE FELICIS, D. ; FEUGEAS, J. N. Synchrotron Radiation Applied to Real-Time Studies of the Kinetics of Growth of Aluminum Nitride Thin Multilayers, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 123, n. 7, p. 1679 – 1687, 2019.

MÖLLER, W.; MUKHERJEE, S. Plasma-based ion implantation, **Current Science**, (nod.) p. 237 – 253, 2002.

NAGASTSUKA, K.; NISHIMOTO, A.; AKAMATSY K. Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings technology**, v. 205, p. 295 – 299, 2010.

NASTASI, M.; MÖLLER, W.; ENSINGER, W. Ion implantation and thin-film depositionIn: ANDERS, A (ed.). **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**, New York, Cap. 3, p.125 – 241, 2000.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Material Research**, v.7, n. 6, p. 1564 – 1583, 1992.

OTÁROLA, T.; HOLLNER, S.; BONNEFOIS, B.; ANGLADA, M.; COUDREUSE, L.; MATEO, A Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550 – 700 °C. **Engineering Failure Analysis**, v. 12, n. 2, p. 930 – 941, 2005.

PANICAUD, B.; CHEMKHI, M.; ROOS, A.; RETRAINT, D. Theoretical modelling of iron nitriding coupled with a nanocrystallisation treatment. Application to numerical predictions for ferritic stainless steels. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6611 – 6620, 2012.

PEDROSA JUNIOR, O. A.; CORREIA, A. C. de F. A Extração do petróleo da camada pré-Sal brasileira: desafios e oportunidades, **Advir**, p. 21 – 77 2013.

PICARD, S.; MEMET, J. B.; SABOT, R.; GROSSEAU-POUSSARD, J. L.; RIVIÈRE, J.P.; MEILLAND, R. Corrosion behavior, microhardness and surface characterization of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel, **Materials Science Engineering**, A 303, p. 163 – 172, 2001.

PINEDO, C. E.; VARELA, L. B.; TSCHIPTSCHIN, A. P., Low temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel, **Surface and Coating Technology**, v. 232, p. 839 – 843, 2013.

PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W. A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coating Technology**, v. 179 , p. 119 – 123, 2004.

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23 – 38, 2002.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steel. **Corrosion**, v. 42, 1986.

SERBENA, F. C. **Apresentação do sistema de implantação iônica por imersão em plasma da Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR**. In: 2º Workshop da Rede Revespetro, Curitiba: PUC-PR, 2013.

SHAMIM, M.; SCHEUER, J. T.; FETHERSTON, R. P.; CONRAD, J. R. Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in Plasma Source Ion Implantation. **Journal Applied Physics**, v. 70, p. 4756 – 4759, 1991.

SUN, Y.; HARUMAN, E. Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel. **Vacuum**, v. 81, n. 6, p.114-119, 2006.

TESSIER, F.; NAVROTSKY, A.; NIEWA, R.; LEINEWEBER, A.; JACOBS, H. KIKKAWA, S.; TAKAHASHI, M.; KANAMARU, F.; JDISALVO, F. Energetics of binary iron nitrides. **Solid State Science**, v. 2, p. 457 – 462, 2000.

TOTTEN, G. E.; CASTELETTI, L. C.; FERNANDES, F. A.; GALLEGOS, J. Microstructural characterization of layers produced by plasma nitriding on austenitic and superaustenitic stainless steel grades. **Journal of ASTM International**, v. 9, n. 2, 2012.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; NISHIKAWA, A. S.; VARELA, L. B.; PINEDO, C.E. Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitride 316L austenitic stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 644, p.156 – 165, 2017.

TSCHIPTSCHIN, A.P.; VARELA, L.B.; PINEDO, C.E.; LI, X.Y.; DONG, H. Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 327, p. 83 – 92, 2017.

VANDERVOORT, G. F.; LUCAS, G. M. Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels. In: INTERNATIONAL, A. **Metallography and Microstructures**, Ohio: ASM Handbook, v. 9, 2004.

VERTYAGINA, Y.; MAHFOUF, M.; XU, X. 3D modelling of ferrite and austenite grain coarsening using real-valued cellular automata based on transition function. **Journal Materials of Science**, v. 48, p. 5517 – 5527, 2013.

WILLIAMS, P.I.; FAULKNER, R.G. Chemical volume diffusion coefficients for stainless steel corrosion studies. **Journal Materials of Science**, v. 22, p. 3537 – 3542, 1987.

WILLIAMSON, D.L.; WEI, R.; WILBUR, P.J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f . c . c . alloys under high dose , high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, v. 65, p. 415 – 423, 1994.

WOJDYR, M. Fityk: A general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, p. 1126 – 1128, 2010.

WOOD, B. P.; REJ, D. J.; ANDERS, A.; BROWN I. G.; FAEHL R. J.; MALIK S. M.; MUNSON, C. P. Fundamentals of plasma immersion ion implantation and deposition In: ANDERS, A. (ed.). **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**, New York. Cap. 4, p. 243 – 301, 2000.

ZHANG, L.; JIANG, Y.; DENG, B.; ZHANG, W.; XU, J.; LI, J Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101 **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 5387 – 5392, 2009.

ZHANG, Z.L.; BELL, T. Structure and corrosion resistance of plasma nitride stainless steel. **Surface Engineering**, v.1, 1985.