

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

REGIANE GORDIA DRABESKI

ESTUDO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE SUPERFÍCIES DA
LIGA HASTELLOY X MODIFICADAS POR PLASMA

PONTA GROSSA
2025

REGIANE GORDIA DRABESKI

ESTUDO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE SUPERFÍCIES DA
LIGA HASTELLOY X MODIFICADAS POR PLASMA

Tese de defesa apresentada como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.
Coorientadora: Prof. Dra. Maria Margareth da Silva

PONTA GROSSA

2025

Drabeski, Regiane Gordia

D756 Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de superfícies da liga Hastelloy X modificadas por plasma / Regiane Gordia Drabeski. Ponta Grossa, 2025.
76 f.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.

1. Tratamento térmico. 2. Fotoacústica. 3. Drx com ângulo rasante. I. Souza, Gelson Biscaia de. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

REGIANE GORDIA DRABESKI

**ESTUDO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE SUPERFÍCIE
DA LIGA HASTELLOY X MODIFICADA POR PLASMA**

Tese apresentada para obtenção do título de doutora em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de concentração de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 19 de dezembro de 2025

Documento assinado digitalmente
 **GELSON BISCAIA DE SOUZA**
Data: 19/12/2025 21:08:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Gelson Biscaia de Souza
(presidente da banca)
Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 **ANDERSON GERALDO MARENDIA PUKASIEWICZ**
Data: 23/12/2025 15:28:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Anderson Geraldo Marendia Pukasiewicz
Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento assinado digitalmente
 **MICHELLE SOSTAG MERUVIA**
Data: 22/12/2025 15:31:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Michelle Sostag Meruvia
Doutora em Física
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Documento assinado digitalmente
 **FRANCISCO CARLOS SERBENA**
Data: 23/12/2025 17:35:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Francisco Carlos Serbena
Doutor em Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 **DANIELE TONIOLO DIAS FERREIRA ROSA**
Data: 22/12/2025 15:47:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Daniele Toniolo Dias Ferreira da Rosa
Doutora em Física
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento assinado digitalmente
 **WILLIAN RAFAEL DE OLIVEIRA**
Data: 24/12/2025 12:34:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Willian Rafael de Oliveira
Doutor em Física
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico este trabalho aos meus filhos Sara e Ravi.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por mais essa oportunidade.

À minha família meus filhos Sara e Ravi, meus pais Regina e José, ao meu esposo Felipe por todo o apoio nessa caminhada.

Agradeço ao meu orientador(a) Prof. Dr. Gelson Biscaia de, pela sabedoria com que me guia nesta trajetória.

À Prof. (a) Dr(a). Daniele Toniolo por todo o auxílio no mestrado e no doutorado.

Ao Prof. Dr. Anderson Geraldo Marenda Pukaszewicz, pela doação das amostras e auxílio em todas as fases do projeto.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

Este trabalho está inserido na proposta UEPG / ITA "Técnicas inovadoras de processamento e tratamento superficial de materiais para a indústria aeroespacial", Chamada Pública N 01/2019 - APOIO À FORMAÇÃO DE DOUTORES EM ÁREAS ESTRATÉGICAS, Processo CNPq 400897/2019-9.

A Secretaria do Curso, pela cooperação.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto. (Carl Sagan).

RESUMO

A superliga de níquel Hastelloy X, desenvolvida pela Haynes Internacional, é empregada na área aeroespacial há várias décadas. Devido às condições extremas de trabalho em turbinas de aeronaves, peças produzidas com esse material demandam de revestimentos que ofereçam proteção tribológica e anti-corrosiva, auxiliem na dissipação de calor e ainda apresentem algum grau de capacidade autolimpante. Os estudos desta tese se inserem nesse contexto, visando-se contribuir para o entendimento de modificações de superfície realizadas no material. O substrato de Hastelloy X foi nitretado por plasma de descarga luminosa em temperaturas de 400 °C a 700 °C. As propriedades mecânicas do material foram avaliadas por meio de ensaios de nanoindentação; a estrutura e microestrutura foram analisadas por meio de difração de raios X, espectroscopia micro-Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. A difusividade térmica foi determinada pelo método fotoacústico de dependência do sinal traseiro. Sempre que necessário, a avaliação das superfícies nitretadas levou em consideração as alterações térmicas produzidas nos respectivos substratos. A nitretação em 400°C produz camadas ricas na fase austenita expandida – fase S; em temperaturas mais elevadas (600-700°C) ocorre também formação) de nitretos metálicos, como Cr₂N. A difusão do nitrogênio na matriz obedece a uma correlação complexa e dinâmica com a temperatura devido ao efeito competitivo de retenção de nitrogênio em precipitados. Por essa razão, a camada mais espessa (6,5 µm) e com maior teor de nitrogênio (22% na superfície) é alcançada na nitretação realizada na temperatura intermediária de 600 °C. No tratamento em 400 °C, com predominância da fase S, a dureza *H* é de 15 GPa, que representa um incremento de 6,2 vezes em relação ao substrato; o módulo de elasticidade *E* se eleva em 21% após o processo de nitretação. Esses resultados levam à melhor correlação *H/E*, que é um indicativo da resistência ao desgaste da superfície. A difusividade térmica da liga é alterada pela nitretação a plasma; as mudanças na composição e na estrutura da camada superficial aparentam impactar mais essa propriedade do que a formação de carbeto na matriz. Em comparação com o Hastelloy X não tratado ($2,7 \times 10^{-5}$ m²/s), os valores de difusividade aumentaram em mais de 100% (entre 400 °C e 600 °C) e em até 2,4 vezes a 700 °C. Esses resultados são de importância intrínseca para a capacidade de sustentação de carga e de dissipação de calor das superfícies modificadas.

Palavras-chave: Tratamento Térmico. Fotoacústica. DRX Com Ângulo Rasante.

ABSTRACT

The nickel-based superalloy Hastelloy X, developed by Haynes International, has been used in the aerospace industry for several decades. Due to the extreme operating conditions in aircraft turbines, components manufactured from this material require coatings that provide tribological and anticorrosive protection, assist in heat dissipation, and also exhibit some degree of self-cleaning capability. The studies presented in this thesis are framed within this context, aiming to contribute to the understanding of surface modifications applied to this material. Hastelloy X substrates were plasma nitrided by glow discharge at temperatures ranging from 400 °C to 700 °C. The mechanical properties of the material were evaluated by nanoindentation tests; the structure and microstructure were analyzed by X-ray diffraction, micro-Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. Thermal diffusivity was determined by the photoacoustic rear-signal dependence method. Whenever necessary, the evaluation of nitrided surfaces took into account the thermal changes produced in the respective substrates. Nitriding at 400 °C produces layers rich in the expanded austenite phase - S phase; at higher temperatures (600–700 °C), the formation of metallic nitrides, such as Cr₂N, also occurs. Nitrogen diffusion in the matrix follows a complex and dynamic correlation with temperature due to the competitive effect of nitrogen retention in precipitates. For this reason, the thickest layer (6.5 μm) with the highest nitrogen content (22% at the surface) is achieved in nitriding performed at the intermediate temperature of 600 °C. In the treatment at 400 °C, with predominance of the S phase, the hardness *H* reaches 15 GPa, representing a 6.2-fold increase relative to the substrate; the elastic modulus *E* increases by 21% after the nitriding process. These results lead to the best *H/E* correlation, which is an indicator of surface wear resistance. The thermal diffusivity of the alloy is altered by plasma nitriding; changes in the composition and structure of the surface layer appear to impact this property more strongly than the formation of carbides in the matrix. Compared with untreated Hastelloy X ($2.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), the values increased by more than 100% (between 400 °C and 600 °C) and by up to 2.4 times at 700 °C. These findings are intrinsically important for the load-bearing capacity and heat dissipation performance of the modified surfaces.

Keywords: Heat Treatment. Photoacoustics. Depth-Resolved XRD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenho esquemático de uma turbina de aeronave, com indicações de suas partes principais e os tipos de superligas do fabricante Haynes adequados a cada aplicação	16
Figura 2 - Plasma gerado durante o processo de nitretação via GD a 600°C, nitretação com atmosfera 50% N ₂ + 50% H ₂ em volume.	28
Figura 3 – Esquema do aparato experimental da técnica GD da UEPG: câmara de vácuo em aço 316 (1), janela óptica (2), porta amostras/cátodo (3), trava de segurança (4), bomba de vácuo (5), misturador/controlador de gases (6), termopar (7), controlador de pressão (8), fonte de tensão e corrente (9).	29
Figura 4– Esquema de célula fotoacústica modelo RG, onde l_g é a espessura da coluna de gás, l_s espessura da amostra, l_b espessura do suporte e $2\pi\mu_g$ a camada fronteira da geração do sinal PA, sendo μ_g comprimento de difusão térmico do gás, l_s a espessura da amostra, l_b a espessura do suporte e l_g a espessura da camada de gás dentro da célula	32
Figura 6 – Montagem do aparato para medida de difusividade térmica pela técnica do sinal traseiro.	37
Figura 7 - Imagens de elétrons secundários por MEV da superfície da liga Hastelloy X, (a) antes e (b) após a solubilização a 1175 °C por 1 hora. O número de precipitados foi drasticamente reduzido após o processo de solubilização. (c) Uma inspeção mais detalhada dos precipitados remanescentes revelou, por EDS, diferentes composições elementares. (d) Perfis de difração de raios X da Hastelloy X no estado bruto (como recebida) e após solubilização. As posições angulares das fases M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆ e σ são indicadas apenas para fins de referência. γ = austenita (fase cúbica de face centrada).	41
Figura 8 - Perfis de profundidade de nitrogênio nas camadas nitretadas, obtidos por EDS pontual. As espessuras das camadas, inferidas na posição central da região de queda acentuada do N, foram de aproximadamente 5,5 μ m e 6,5 μ m para as condições PN400 e PN600, respectivamente.	42
Figura 9- (a) Difrátogramas de raios X das superfícies nitretadas por plasma, comparadas com os respectivos volumes (TT) e com a condição apenas solubilizada, evidenciando a formação da austenita expandida, γ_N . O ângulo de incidência foi de 20°, correspondente a uma profundidade de análise estimada em 1,39 μ m. O asterisco (*) indica uma fase de expansão de baixa ordem, com menor concentração de solução sólida que a γ_N . (b) Os deslocamentos dos picos do substrato podem resultar da nucleação de precipitados, como os carbeto M ₇ C ₃ e M ₂₃ C ₆ . O padrão de referência da fase σ é apresentado apenas para fins comparativos. γ = austenita (fase cúbica de face centrada).	46
Figura 10 (a) Difrátogramas de raios X com incidência rasante da superfície da Hastelloy X, nitretada por plasma a 400 °C, obtidos sob ângulos de incidência de 2° a 30°. As profundidades de sondagem estimadas variaram de 0,14 μ m a 2 μ m. O padrão de referência da fase σ é mostrado apenas para comparação. (b) Uma inspeção mais detalhada dos picos assimétricos próximos à posição $\gamma(111)$ revela a natureza estratificada da camada modificada, em concordância com o perfil de %N mostrado em (c): uma fina camada contendo nitretos na superfície, predominantemente γ_N na região do platô, e a presença de uma fase expandida de ordem inferior, indicada por (*), localizada na interface com o substrato γ	48

Figura 11 - (a) Difrátogramas de raios X com incidência rasante da superfície da Hastelloy X, nitretada por plasma a 600 °C, obtidos sob ângulos de incidência de 2° a 30°. As profundidades de sondagem estimadas variaram de 0,14 µm a 2 µm. O padrão de referência da fase σ é apresentado apenas como comparação. (b) Uma inspeção mais detalhada do pico em $2\theta \approx 37^\circ$, contrastada com a distribuição de nitrogênio através da camada modificada (c), permite atribuí-lo a uma convolução entre a fase γN e os nitretos de cromo.	51
Figura 12 - Espectros Micro-Raman das superfícies de Hastelloy X nitretadas por plasma. Consulte a Tabela 5 para possíveis contribuições nos padrões de espalhamento.....	53
Figura 13. (a) Difrátogramas de raios X em incidência rasante da superfície do Hastelloy X, nitretada a plasma a 700 °C (PN700), adquiridos em ângulos de incidência de 2° a 30°. As profundidades de análise calculadas variaram de 0,14 µm a 2 µm. Os padrões de referência das fases consideradas na análise são fornecidos para comparação. (b) Uma inspeção mais detalhada revela que o pico principal se desloca progressivamente em direção à posição $\gamma_{(111)}$, à medida que o volume de interação dos raios X se expande para cobrir a interface camada-substrato — observação sustentada pelo perfil atômico de %N e pelas profundidades de penetração dos raios X mostradas em (c).....	56
Figura 14- Perfis de dureza e módulo de elasticidade, medidos por nanoindentação com o método QCSM nas superfícies nitretadas (PN). No lado oposto das amostras, correspondente aos volumes tratados termicamente (TT), os ensaios foram realizados apenas com carga máxima de 400 mN.....	60
Figura 15 – Gráfico linear típico do sinal PA normalizado, em função de da resposta do microfone, para o material solubilizado Hastelloy X.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Composição química da superliga Hastelloy X	19
Tabela 2: Definição de parâmetros físicos utilizados na espectroscopia fotoacústica, em que o sub-índice i refere-se aos meios: gás (g), suporte (b), e amostra (s). Alguns termos das equações serão definidos ao longo do texto.	31
Tabela 3 - Composição da Hastelloy X, obtida por análise EDS no material solubilizado.....	34
Tabela 4 - Nomenclatura e condições de tratamento aplicadas à Hastelloy X. PN refere-se à nitretação a plasma e TT ao tratamento térmico.....	35
Tabela 5 - Os espalhamentos Raman dos compostos candidatos a constituir a camada mais externa do Hastelloy X nitrurado, de acordo com a literatura, para serem comparados com a Figura 6. Os números sublinhados indicam os picos de maior intensidade.	54
Tabela 6 - Propriedades mecânicas das superfícies de Hastelloy X tratadas termicamente (TT) e nitretadas por plasma (PN).	59
Tabela 7– Resposta experimental da difusividade térmica para o Hastelloy X solubilizado e difusividade térmica efetiva para o Hastelloy X nitretado, comparadas às características relevantes das amostras analisadas.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS	Air Plasma Spray
C	Carbono
CFC	Estrutura Cúbica de Faces Centradas
C-Labmu	Complexo de Laboratórios Multiusuários
Co	Cobalto
Cr	Cromo
E	Módulo de Elasticidade Reduzido
EBPVD	Physical Vapor Deposition by Electron Beam
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EUA	Estados Unidos da América
Fe	Ferro
GD	Glow Discharge
<i>H</i>	Dureza
H	Hidrogênio
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel
LAPTO	Laboratório de Propriedades Termo-ópticas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mo	Molibdênio
M ₆ C	Carbeto de orientação cúbica na Austenita
M ₂₃ C ₆	Carbeto de Orientação Cúbica na Austenita
N	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
Ni	Níquel
QCSM	Quase-Continuous Stiffness Mesurement
PAS	Photoacoustic Spectroscopy
PDF	Power Diffraction Fille
RG	Rosencwaig e Gersho
RF	Rádio Frequência
SLM	Fusão Seletiva a Laser
TBC's	Thermal Barrier Coating (revestimentos de barreira térmica)
T2F	Técnica de Defasagem dos Dois Feixes
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa

UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
W	Tungstênio

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Coeficiente de absorção
α	Difusividade térmica
α_t	Coeficiente de dilatação térmica
β	Coeficiente de absorção óptica
γ	Razão entre os calores específicos do gás à pressão e volumes constantes
γ	Austenita Expandida
C_i	Calor específico
f	Frequência de modulação da radiação incidente
K_i	Condutividade térmica
λ_D	Comprimento de Debye
μ_i	Comprimento de difusão térmica
P_0	Pressão ambiente
ρ_i	Densidade de massa
T_0	Temperatura ambiente
V_0	Diferença de Potencial
ω	Frequência angular da radiação incidente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 OBJETIVO GERAL.....	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
1.3 METAS	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 AS SUPERLIGAS DE NÍQUEL E SUA IMPORTÂNCIA NO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS AEROESPACIAIS	22
2.2 NITRETAÇÃO	25
2.2.1 Nitretação por plasma ou <i>Glow Discharge</i> - <i>GD</i>	26
2.3 PROPRIEDADE TERMO-ÓPTICA – DIFUSIVIDADE TÉRMICA	29
2.3.1 Modelo Teórico para Determinação da Difusividade Térmica	30
2.3.2 Modelo descrito por Rosencwaig e Gersho (RG) para difusão térmica na amostra.....	31
2.3.3 Medidas de difusividade térmica com a técnica fotoacústica do sinal traseiro	33
3. METODOLOGIA	34
3.1 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA DAS AMOSTRAS.....	34
3.2 PROCESSO DE NITRETAÇÃO	34
3.3 ANÁLISES MICROSCÓPICAS.....	35
3.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	36
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS	36
3.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN	37
4. RESULTADOS.....	39
4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL	39
4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	57
4.3 DIFUSIVIDADE TÉRMICA	62
5. CONCLUSÕES	66
SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

As aeronaves são um meio de transporte, trabalho e defesa de grande importância na atualidade. Espera-se, de sua estrutura, boa durabilidade e resistência às condições de trabalho. A ciência e a engenharia de materiais são as áreas responsáveis por desenvolver e aprimorar os materiais empregados na sua construção e manutenção (Eriksson, 2013).

Em um motor de aeronave, o ar que entra frontalmente é comprimido, depois forçado para uma câmara de combustão, onde o combustível é injetado e inflama a mistura. Os gases formados expandem-se rapidamente e saem pela parte traseira da câmara de combustão. Esses gases exercem a mesma força em todas as direções, fornecendo impulso para frente à medida que escapam para a parte traseira da turbina.

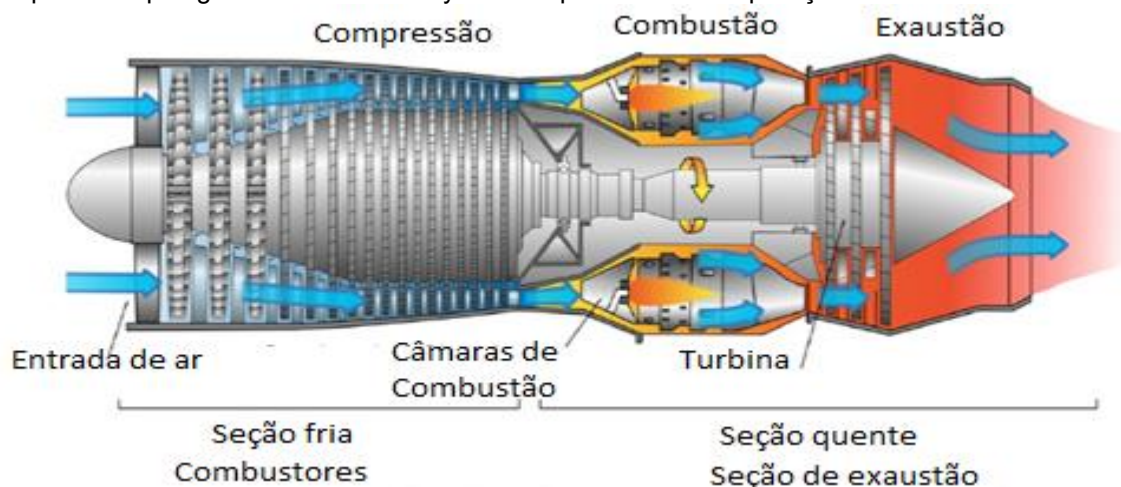
Essas aplicações demandam materiais avançados de engenharia, os quais apresentam propriedades diferenciadas em relação a materiais comuns. Eles são necessários para a produção de aeronaves e satélites mais resistentes, apresentando propriedades adequadas como densidade, rigidez, resistência, tenacidade, resistência à corrosão e à oxidação, capacidade térmica e difusividade térmica.

As superligas foram desenvolvidas com foco a essas aplicações e satisfazem, em grande parte, as exigências de trabalho em turbinas, visto que estas possuem resistência à alta temperatura e à corrosão (Wang *et al.*, 2019).

As superligas estão entre os materiais que apresentaram maior evolução. Dentre a gama de superligas disponíveis, destacam-se as de níquel (Ni), Cobalto (Co) e Cromo (Cr), as quais são utilizadas em componentes de motor, como lâminas de turbina de alta pressão, discos, câmara de combustão, pós-combustores e reversores de empuxo (Zhang; Zao 2013; Mouritz, 2012).

A superliga de níquel Hastelloy X (Ni, 22%Cr, 18%Fe, 9%Mo, 1,5%Co, 0.6%W, em %peso), desenvolvida pela Haynes International, é utilizada na área aeroespacial há várias décadas. Este será o material investigado neste trabalho de doutorado. A Figura 1 mostra um esquema de turbinas de aeronaves e os materiais oferecidos pelo fabricante para cada parte do dispositivo (Haynes, 2025).

Figura 1 – Desenho esquemático de uma turbina de aeronave, com indicações de suas partes principais e os tipos de superligas do fabricante Haynes adequados a cada aplicação



Fonte: Adaptado de Haynes, 2025.

A superliga Hastelloy X se destina tanto ao estágio de combustão quanto de exaustão, em componentes como lâminas de pá, dutos, combustores, injetores de combustível e suportes de chama. Além das aplicações aeroespaciais, a superliga Hastelloy é encontrada em turbinas a gás industriais (Haynes, 2025).

As superligas à base de níquel, como a Hastelloy X ou a Inconel 718, foram desenvolvidas para ambientes severos, mas o contato com a atmosfera proveniente da queima de combustíveis, bem como a alta temperatura de trabalho, ainda não a torna suficiente para suportar todas as condições de trabalho. A corrosão a quente se apresenta como um dos desafios principais, visto que a temperatura de trabalho contínua fica em torno de 1000°C.

Para proteger as lâminas e palhetas da turbina, foi necessário o desenvolvimento de revestimentos protetores, como as barreiras térmicas (TBCs – *Thermal Barrier Coatings*). Esses revestimentos consistem em uma camada metálica à base de NiCoCrAlY ou NiAl, e uma camada superior cerâmica, geralmente zircônia estabilizada com ítria (YSZ, do inglês *yittria stabilized zirconia*), com o objetivo de proporcionar isolamento térmico e proteção contra a oxidação (Bogdam; Peter, 2024). A seleção dos materiais apropriados com propriedades melhoradas, como condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica e resistência mecânica, é fundamental para alcançar o desempenho desejado dos TBC's (Ashofteh; Rajabzadeh, 2024).

Além disso, estudos apontam que os TBC's podem permitir o aumento da temperatura operacional de superligas à base de níquel em até 100 °C, o que supera

os avanços advindos da melhoria das ligas metálicas em si (Bogdam; Peter, 2024). A combinação resultante entre superligas e revestimentos é essencial para garantir maior durabilidade, eficiência e segurança no ambiente extremo das turbinas de aeronaves (Ashofteh; Rajabzadeh, 2024).

A produção destes revestimentos pode ser realizada de diversas formas, tais como spray de plasma (*Air Plasma Spray* - APS), oxi-combustível de alta velocidade (*High Velocity Oxygen Fuel* - HVOF) e deposição física de vapor assistida por feixe eletrônico (*Physical Vapor Deposition by Electron Beam* – EBPVD) (Silveira, 2018).

As propriedades do revestimento TBC e da superliga divergem em alguns fatores, como é o caso do coeficiente de dilatação. Após sucessivos ciclos térmicos de trabalho, o revestimento sofre trincas, ocorrendo maior propagação de calor e acúmulo de sujidades advindas da queima de combustível como enxofre e vanádio, e sais presentes na atmosfera como cloreto de sódio, o que promove o processo de corrosão (Sfar, *et al.*, 2002; Musalek *et al.*, 2016; Karimi, 2017).

O ambiente de trabalho severo exige o aprimoramento das TBC's com o objetivo de fornecer uma barreira adicional contra falhas no material, o que pode ser obtido pela aplicação de camadas intermediárias ou mesmo pela sua substituição por tratamentos alternativos. É nesse quesito que se encontra a justificativa central desta investigação. Avalia-se o emprego da nitretação assistida por plasma na produção de superfícies modificadas da superliga Hastelloy X, as quais poderão ser utilizadas isoladamente como produto final ou em associação com outros revestimentos protetivos.

A aplicação de uma camada intermediária entre o metal e o revestimento cerâmico visa melhorar a adesão, o que pode resultar da redução de tensões na interface, bem como atuar como proteção adicional contra a corrosão em caso de falha do revestimento principal. (Alimohammadi *et al.*, 2025; Renuka; Anderson, 2025). Por exemplo, os autores Takahashi *et al.* (2020) avaliaram a aplicação de uma camada intermediária de óxido de alumínio entre o substrato a base de níquel e o TBC a uma temperatura de até 1150 °C, que contribuiu para reduzir a taxa de crescimento e a propagação de trincas, resultando em uma maior durabilidade do TBC. Outras pesquisas indicam que *interlayers* (camadas intermediárias) metálicos como NiAl ou NiCr, aplicados via processos como HVOF ou APS, melhoram a durabilidade dos TBCs sobre Hastelloy X, aumentando a resistência ao ciclo térmico, especialmente em testes realizados entre 1135 °C e 1165 °C (Pauzi *et al.*, 2020). Esses estudos não

avaliam o uso de nitretação, mas ressaltam a aplicação de *interlayers* metálicos como estratégia eficaz para evitar falhas prematuras.

A nitretação por plasma tem potencial para promover a estabilidade mecânica e térmica da superfície por meio da difusão e retenção de nitrogênio na estrutura cristalina da superliga (Schibicheski *et al.*, 2024). Sendo estabelecido um gradiente de concentração de nitrogênio na camada superficial, resulta num gradiente de tensões residuais compressivas em direção ao substrato. Isto minimiza os impactos da transferência de solicitações mecânicas sobre a camada, com efeitos benéficos à prevenção do trincamento e do deslocamento.

Outros materiais, como aços austeníticos e superligas, como a série Fe-Cr e Co-Cr, utilizam a nitretação como barreira protetora. Um exemplo de aplicação são os dutos da indústria petrolífera (Ueda *et al.*, 2016; Saravanan *et al.*, 2020). Nos aços e superligas austeníticos, com alto teor de cromo, a nitretação realizada em temperaturas baixas, tipicamente menores que 400 °C, originam uma camada modificada com nitrogênio em solução sólida, que ocupa preferencialmente interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada (CFC), denominada de austenita expandida γ_N , ou ainda fase S. O que diferencia esta solução sólida do que se observa em outros metais nitretados é sua capacidade de facilmente atingir o estado de supersaturação, com concentrações de nitrogênio de 20 a 30 at.%, o que está muito acima do equilíbrio termodinâmico (menor que 1 at.% nessas ligas) (Dong, 2010; Manova, 2017). A camada modificada rica em fase S aumenta consideravelmente a resistência mecânica e tribológica da superfície do material (Manova, 2017). Além disso, há potenciais ganhos às propriedades anticorrosivas, como demonstrado por Liu (2013), Liu *et al.* (2023) e Kurelo (2022) em aços inoxidáveis.

A proposta desta tese é contribuir em duas frentes de estudo sobre a fase S que ainda são pouco exploradas, ou mesmo carentes de entendimento. O primeiro tema foca na formação e nas propriedades básicas de camadas superficiais produzidas por nitretação por plasma na liga Hastelloy X, o que, de nosso conhecimento, ainda não foi investigada. É fato que a literatura científica é profícua em estudos sobre nitretação por plasma da superliga de níquel austenítica Inconel 718, como se observa em Pantoja *et al.* (2025); Palma Calabokis *et al.* (2024), Camacho *et al.* (2024) e Dhanabalan *et al.* (2025). Essa liga apresenta composição química bastante semelhante à Hastelloy X, como mostra a Tabela 1. A Inconel 718 e

a Hastelloy X diferem nos elementos Nb, Al, Ti, Mo e W, que são cuidadosamente ponderados para favorecer situações específicas. Por exemplo, a Hastelloy X apresenta elevada resistência à oxidação, mas não é possível controlar sua resistência mecânica por meio de tratamentos térmicos. Diferentemente, a Inconel 718 pode ser endurecida por precipitação, o que se obtém pela nucleação das fases intermetálicas γ' -Ni₃(Al,Ti) e γ'' -Ni₃Nb (Reed; Rae, 2014). Nesta linha de raciocínio, as variações composicionais entre as duas ligas podem ser suficientes para impactar significativamente a formação e as propriedades da camada nitretada, o que respalda um estudo dedicado à liga Hastelloy X. Sendo este um tema inédito, os tratamentos de superfície serão realizados sob diferentes parâmetros de modo a permitir a comparação de camadas constituídas da fase S com camadas compostas, contendo nitretos dos elementos de liga da fase S.

TABELA 1– Composição química da superliga Hastelloy X. e Inconel 718 em porcentagem em peso.

Elemento	Hastelloy X	Inconel 718 %
Níquel	47 %	50-55%
Cromo	22 %	17-21%
Ferro	18 %	Até 23%
Molibdênio	9 %	2,8-3,3%
Cobalto	1,5 %	Máx 1%
Tungstênio	0,6 %	-
Carbono	0,1 %	0,08%
Manganês	Máx. 1 %	0,35%
Sílica	Máx. 1 %	0,35%
Boro	Máx. 0,008 %	-
Nióbio	Máx. 0,5 %	5%
Alumínio	Máx. 0,5 %	-
Titânio	Máx. 0,15 %	0,65-1,15%

Fonte: Haynes (2025), Tao *et al.* (2022).

O segundo tema diz respeito às propriedades térmicas da camada nitretada. Como visto, a condutividade térmica do revestimento protetivo é um quesito fundamental quando se visa ao emprego nos ambientes severos encontrados em turbinas de aeronaves, visto que o ambiente das turbinas leva os materiais ao limite da física. A superfície nitretada deve ser compatível com o revestimento TBC não apenas para lhe conferir maior resistência mecânica, mas também para proteger o volume da peça contra o superaquecimento. O estudo das propriedades térmicas de camadas muito finas em relação às dimensões da peça é complexo e pouco estudado. Prandel *et al.* (2013), por meio da técnica de célula fotoacústica aberta, reportaram

variações na difusividade térmica do aço inoxidável AISI 304 causadas pela nitretação por plasma. Numa contribuição mais recente, Somer *et al.* (2025) avaliaram sistematicamente as componentes termoelástica e de termodifusão do sinal fotoacústico produzido em amostras constituídas por camadas duplas, nas quais os autores demonstram que a resposta é sensível a alterações na proporção entre as camadas. A abordagem nesta tese será pela técnica fotoacústica de dependência do sinal traseiro a qual, como será demonstrado, permitirá inferir variações importantes na difusividade térmica da liga devido à presença das diferentes camadas micrométricas produzidas pela nitretação por plasma.

1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar sistematicamente a aplicação de métodos de nitretação assistida por plasma à superliga de níquel Hastelloy X, visando à utilização da camada modificada como produto final ou como adjuvante a outras camadas depositadas, com foco às suas propriedades mecânicas e termo-ópticas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter superfícies da superliga de níquel Hastelloy X modificadas pela técnica de nitretação por plasma (*glow discharge*), variando-se o parâmetro de temperatura numa ampla faixa para se identificar a formação da austenita expandida por nitrogênio (γ_N , fase S), bem como a precipitação de outras fases tais como nitretos, carbeto e fases alotrópicas no substrato.
- Correlacionar as propriedades mecânicas das superfícies modificadas com suas características estruturais e microestruturais, com atenção à natureza estratificada da camada e às alterações causadas ao volume do material pelo aporte de energia térmica da nitretação;
- Selecionar superfícies modificadas que sejam estruturadas em uma camada principal, constituída majoritariamente pela fase S, e por camadas duplas ou multicamadas que contenham fase S e nitretos de elementos de liga, para em seguida avaliar-se os efeitos dessas composições na difusividade térmica do material;

- Comparar e relacionar os resultados obtidos visando a uma condição ótima de tratamento do material para sua aplicação em ambientes severos.

1.3 METAS

- Identificar o efeito da microestrutura e composição química da liga Hastelloy X nas fases formadas pelo tratamento de nitretação por plasma sob diferentes temperaturas (entre 400 e 700°C);
- Caracterizar as camadas produzidas quanto à composição química e microestrutura, por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Identificar as fases formadas após os tratamentos por difratometria de raios X – DRX, avaliando-se a evolução estrutural através das camadas pelo emprego de ângulos rasantes, relacionando-a à permeação de nitrogênio no material;
- Determinar as propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) das superfícies por nanoindentação;
- Caracterizar a difusividade térmica dos materiais nitretados pela técnica de dependência do sinal traseiro.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, serão apresentados os fundamentos teóricos acerca da utilização de superligas de níquel, nitretação por descarga luminosa de superfícies protetoras e as técnicas de caracterização do material.

2.1 AS SUPERLIGAS DE NÍQUEL E SUA IMPORTÂNCIA NO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS AEROESPACIAIS

Materiais inovadores, como as superligas à base de níquel, vêm sendo estudados e aprimorados intensamente nos últimos anos. Estes têm um papel importante na melhoria da estrutura e eficiência de aeronaves, pois diversas partes da estrutura desses veículos, sejam eles comerciais ou militares, estão sujeitas a condições variadas e severas de trabalho. É razoável, portanto, afirmar que os materiais empregados em espaçonaves estão entre os mais avançados já desenvolvidos ou aprimorados (Zhang; Zao, 2013).

As superligas de níquel, ferro-níquel e cobalto empregadas em turbinas de aeronaves são exemplos de materiais que experimentaram grande avanço em seu desenvolvimento, a partir dos anos 1950, visando aplicações aeroespaciais (Ditelmitz; Zhang, 2013). A temperatura é um dos fatores limitantes no interior de turbinas de propulsão, que podem atingir valores tão elevados quanto 1300 °C. O titânio e suas ligas não são adequados para esses ambientes, pois suas propriedades mecânicas começam a se deteriorar em ~550 °C. Embora as superligas, em especial as de níquel, apresentem densidade bem maior (8-9 g/cm³) que as ligas de titânio (4,5 g/cm³), elas apresentam alto grau de preservação de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas sob altas temperaturas (950-1300 °C), mesmo por longos períodos de tempo e em ambientes extremamente corrosivos. As superligas são, portanto, os materiais de escolha para o projeto de turbinas de alto desempenho (Mouritz, 2012; Ditelmitz, 2013). Sem o emprego desses materiais, a velocidade e a potência das aeronaves modernas seria muito inferior, visto que a temperatura é uma variável central para se extrair a máxima eficiência energética dos combustíveis (Mouritz, 2012).

As superligas como a Hastelloy X, que é o objeto de estudo nesta tese, possuem níquel como elemento predominante, somado a altos teores de cromo, que

é muito solúvel no níquel e pode atingir valores de 35% em peso sob temperaturas de ~500 °C (Ditelmiz, 2013). A produção de todas as superligas de níquel se baseia nessa propriedade. A porcentagem de Cr varia de 10 a 20% em peso, diluída em pelo menos 50% em peso de Ni. Em geral, outros dez tipos de elementos fazem parte da liga, principalmente Al e Ti (até 8% combinados) e Co (5-15%), além de quantidades menores de Mo, W e C (Mouritz, 2012). O Cr e o Al são os materiais responsáveis pela resistência à corrosão das superligas (Peng; Wang, 2003).

Algumas superligas empregadas na indústria aeroespacial são a Kovar™, Haynes 25™, Invar™, Inconel 718™ e Hastelloy X™ (Protomatic, 2025). A última é um exemplo de superliga austenítica de solução sólida que não é endurecível por precipitação, de modo que suas propriedades mecânicas não são particularmente altas. Em contrapartida, a resistência à corrosão e à oxidação dessas ligas é elevada pela ausência de interfaces entre fases (Ditelmiz, 2013; Liu, 2013). A Inconel 718, também uma liga austenítica, é endurecível por precipitação, o que significa que suas propriedades mecânicas podem ser calibradas pela formação de precipitados intermetálicos γ' -Ni₃(Al,Ti) e γ'' -Ni₃Nb dispersos na matriz (Reed; Rae, 2017).

A liga Hastelloy X é uma patente da empresa Haynes International, a qual a apresenta destacando seu uso amplo em motores de turbinas a gás na zona de combustão, dutos de transição, pós-combustores e tubos de escape (Haynes, 2025). A liga é composta principalmente por níquel, cromo, ferro e molibdênio. A combinação de tais elementos fornece uma excepcional resistência à corrosão e a altas temperaturas de trabalho. A liga é facilmente soldável (pela ausência de Ti e Al) e pode ser empregada em turbinas e câmaras de combustão que operam até 1200 °C (Ditelmiz, 2013; Haynes, 2025).

A demanda do mercado pelo aprimoramento dos materiais aeroespaciais, bem como o surgimento de novas ligas ou o desenvolvimento de revestimentos com potencial protetor, conferem relevância a novas pesquisas na área na tentativa de se solucionar problemas recorrentes, sejam eles falhas abruptas, corrosão ou superaquecimento (Pourbabak, 2019). A proteção térmica é um fator de interesse neste estudo. Ainda que a característica central das superligas seja a manutenção de boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, tais valores não são tão altos quanto aqueles encontrados em situação de trabalho. Por exemplo, o ponto de fusão da liga Hastelloy X é de 1355 °C, bastante próximo do que se registra nas turbinas de aeronaves em operação (Haynes, 2025). O processo físico de queima de

combustível envolve, naturalmente, temperaturas elevadas, mas estas são trabalhadas para que se mantenham no maior patamar possível (superior a 1100°C) visando-se à redução do consumo de combustível (Liu *et al.*, 2013).

A proteção contra o superaquecimento das estruturas internas de turbinas, como as palhetas, exige o emprego de revestimentos de barreira térmica (TBC – *thermal barrier coatings*). Em geral, tais revestimentos são aluminetos como MCrAlY (M = metal) e compostos baseados em zircônia (Mouritz, 2012, Mishra *et al.*, 2013). As camadas depositadas devem, idealmente, apresentar propriedades autolimpantes, obtidas por tratamentos adicionais que as tornam superhidrofóbicas de modo a impedir o acúmulo de líquidos nas lâminas da turbina (Mishra *et al.*, 2013; Kovářík *et al.*, 2016). Os TBC's contribuem para aumentar o tempo de vida útil do material, que está diretamente relacionado com a resposta à corrosão e à temperatura de trabalho.

Os TBC's apresentam baixa adesão quando comparados a outros revestimentos; sua porosidade é elevada (de até 20%), assim como a rugosidade, o que intensifica o atrito entre peças em movimento (Kopec, 2024). Há ainda falhas que se manifestam em trincas no revestimento, provenientes de tensões causadas pela diferença nos coeficientes de dilatação entre as duas interfaces (Liu *et al.*, 2023; Sfar, *et al.*, 2002). Outro componente importante de falha se relaciona às mudanças na microestrutura da interface entre metal base e revestimento. Os fatores responsáveis são transformações de fase, difusão no estado sólido, crescimento de grão, precipitação, segregação, coalescência de partículas de segunda fase, rearranjo de discordâncias e trincas (Limiar, 2014; Liu *et al.*, 2023). Estas falhas permitem que os elementos corrosivos da atmosfera gerada pela queima de combustível, tais como enxofre, vanádio e cloreto de sódio, entrem em contato direto com a superliga (Mani *et al.*, 2025; Musalek *et al.*, 2016).

Para aumentar a vida útil dos materiais usados nas turbinas de aeronaves, é necessário desenvolver novas soluções substitutas ou aliadas aos TBCs, como o emprego de camadas intermediárias entre a superliga metálica e o revestimento térmico. Esta pesquisa de doutorado tem como objetivo contribuir com essa demanda, melhorando as propriedades da superliga Hastelloy X por meio de um processo de modificação de superfície que insere nitrogênio na estrutura do material. Esse processo, conhecido como nitretação, forma camadas superficiais cuja espessura pode variar de alguns micrômetros até décimos de milímetro. Essas camadas geram um gradiente de tensões residuais que ajuda a manter a estabilidade dos filmes

aplicados sobre elas, mesmo sob condições de estresse térmico ou mecânico (Limiar, 2014; Sfar *et al.*, 2002).

A nitetação de superligas de níquel por métodos gasosos ou assistidos por plasma, especialmente no caso da classe Inconel, foi estudada por vários autores ao longo das décadas, como Leroy *et al.* (2001) He *et al.* (2004), Dong (2010), Kovaci *et al.* (2016), Palma Calabokis *et al.* (2024), Camacho *et al.* (2024) e Dhanabalan *et al.* (2025). Até onde foi possível verificar em bases de dados científicas, disponíveis no Portal de Periódicos da Capes (www.periodicos.capes.gov.br), não existe, ainda, estudos sobre a nitretação da Hastelloy X, embora exista em outras ligas da série Hastelloy como no trabalho de Matsuda *et al.* (1987), Casteletti *et al.* (2011). Logo, a literatura também carece de estudos investigativos sobre a caracterização de suas propriedades termo-ópticas. Nesta pesquisa de doutorado, objetiva-se, portanto, uma superfície mecanicamente resistente e com propriedades térmicas adequadas, sendo essas características igualmente importantes para a aplicação da superliga na área aeroespacial.

2.2 NITRETAÇÃO

A nitretação é um processo termoquímico que realiza mudanças na superfície do material por meio da inserção de nitrogênio, ação cria uma região modificada rica em precipitados. Tais mudanças na superfície resultam em propriedades diferentes em relação ao material da base, como, por exemplo, a dureza, o módulo de elasticidade, a difusividade térmica, e as resistências à corrosão e ao desgaste (Prandel *et al.*, 2013). A camada modificada pode conter uma zona superficial de compostos, tipicamente nitretos, seguida de uma região de difusão com nitrogênio em solução sólida. Nas ligas Fe-Cr-Ni, como nos aços inoxidáveis e superligas de níquel austeníticos, a região de difusão é particularmente espessa e de maior interesse que a camada frágil com nitretos; sua dureza é de aproximadamente 13,5 GPa, mais que três vezes superior à do substrato. Outra vantagem importante desta camada é a preservação ou melhoria da resistência à corrosão do material (Schibicheski *et al.*, 2024). A nitretação de interesse neste trabalho é o processo assistido por plasma, que é menos poluente que as nitretações gasosas e em banhos salinos, além de permitir a obtenção de camadas equivalentes em tempos de tratamento muito menores (De Souza, 2010).

A Hastelloy X é uma superliga com matriz austenítica e, portanto, sujeita à formação da camada contendo nitrogênio em solução sólida pelo tratamento assistido por plasma. O volume intersticial da matriz austenítica é maior que o das estruturas ferríticas e martensíticas, com solubilidade até 24 vezes maior para carbono e nitrogênio (Dong, 2010; Manova *et al.*, 2017). Ainda assim, a estrutura formada se constitui numa fase distinta da matriz, conhecida como austenita expandida γ_N ou fase S, pelo fato de reter nitrogênio em concentrações “colossais” (em torno de 25 at.%), até duas ordens de grandeza maiores do que se observa no equilíbrio termodinâmico (Dong, 2010; Manova *et al.*, 2017). O mecanismo responsável pela formação da fase S é ainda controverso e tem sido tema de estudos diversos na literatura, em destaque os trabalhos de Manova *et al.* (2017), Maendl *et al.* (2023), Czerwicz, T. *et al.* (2019) e Tong *et al.* (2019). Porém, há consenso que o nitrogênio é imobilizado localmente em interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) pela sua afinidade com átomos de cromo, que são elementos substitucionais da liga, novos solutos tendem a desalojar átomos aprisionados, que difundem adiante para novas armadilhas de cromo que estejam disponíveis (Maendl *et al.*, 2023). A estrutura cristalina resultante não é mais uma CFC pura com parâmetros de rede dilatados, e nem mesmo uma outra rede de Bravais única (De Oliveira *et al.*, 2021). Possivelmente, estabelece-se uma combinação de agregados com estruturas variadas, na medida em que há retenção preferencial de nitrogênio em determinadas direções cristalinas. Esta característica da fase γ_N se revela facilmente em ensaios de difração de raios X (DRX), manifestando-se no surgimento de picos largos e deslocados para maiores distâncias interplanares em relação aos picos do material base (Dong, 2010).

2.2.1 Nitretação por plasma ou *Glow Discharge* - GD

Os processos desta natureza utilizam como base o plasma como fonte de íons, no qual estes são acelerados por meio de diferenças de potencial DC ou RF da ordem de $10^2 - 10^3$ V.

Sob um campo elétrico, elétrons e íons positivos do gás movimentam-se em direções contrárias no interior da câmara de tratamento. Sob baixas pressões, os elétrons colidem com átomos e moléculas livres, gerando processos como colisões elásticas, excitação, ionização e, raramente, a formação de íons negativos. Os íons positivos são capazes de liberar elétrons do cátodo e se recombinar com elétrons para

formar átomos com estabilidade neutra. Os elétrons liberados do cátodo contribuem para aumentar a taxa de ionização do gás. Para valores suficientemente elevados de diferença de potencial, o gás torna-se luminoso, estabelecendo-se o plasma que conduz uma corrente elétrica entre 10^{-6} e 10^{-1} A. A fração de espécies ionizadas da descarga luminosa é pequena, entre 10^{-8} e 10^{-6} , caracterizando este como um plasma fracamente ionizado. O volume central do plasma apresenta potencial negativo, mas de pequena intensidade; a queda de potencial mais importante ocorre nas proximidades do cátodo, onde elétrons se afastam e íons positivos são acelerados em direção a este (Alves, 2006; Souza, 2010a).

A Figura 2 apresenta uma imagem gerada durante o processo de nitretação por plasma na configuração *Glow Discharge* com corrente contínua (DC). A imagem foi capturada durante um processo de nitretação com atmosfera 50% N₂ + 50% H₂ em volume, onde a parte luminescente (rosa) corresponde ao volume do plasma. No entorno das amostras é possível identificar halos, os quais delimitam a bainha catódica onde ocorre a queda de potencial e a aceleração dos íons.

Sob as baixas tensões de aceleração da GD, o modo como o nitrogênio é absorvido é pouco conhecido; pode-se afirmar que ocorre a combinação deste com átomos da superfície ejetados em colisão com outros íons do plasma (Pastukh, 2016). De qualquer modo, a nitretação assistida por plasma de baixa energia se constitui em um processo termoquímico, devido ao estabelecimento de uma camada modificada não depende apenas da interação de espécies ionizadas com a superfície, mas também da sua difusão térmica na matriz (Cardoso; Mafra; Brunato, 2016).

Em ligas metálicas como aquelas baseadas em titânio, os aços e as superligas de níquel, as temperaturas de nitretação são tipicamente maiores que 300 °C para que as camadas modificadas apresentem espessuras da ordem de micrometros ou centenas de micrômetros (Ceccareli, 2008; Manova *et al.*, 2017). A energia térmica pode ser originada do próprio plasma, ou ser obtida de um sistema de aquecimento auxiliar.

Figura 2 - Plasma gerado durante o processo de nitretação via GD a 600°C, nitretação com atmosfera 50% N₂ + 50% H₂ em volume.



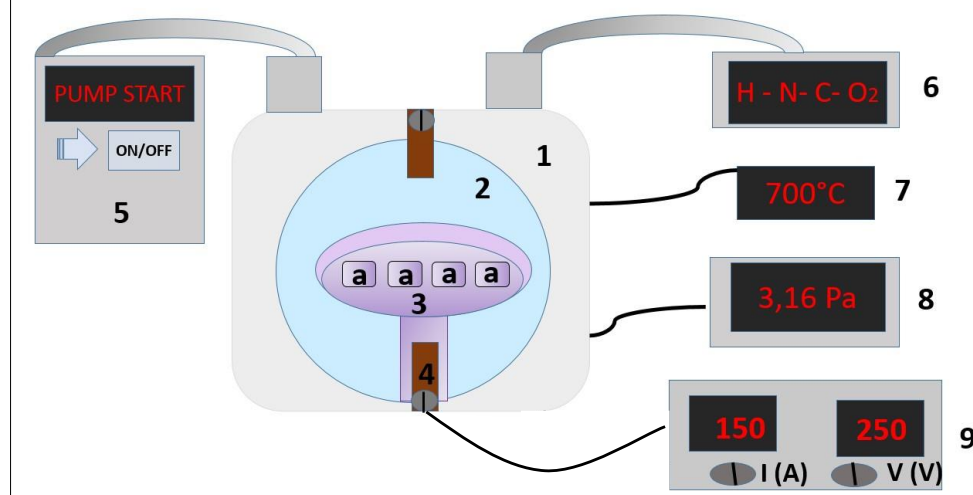
Fonte: A autora.

Dentre as vantagens desta técnica, Alves (2006) cita as seguintes:

- Utilização de baixas energias e não produção de resíduos químicos;
- Economia de gás utilizado devido à baixa pressão;
- Temperatura e tempo podem ser menores que processos convencionais;
- Possível controle de estrutura e espessura das camadas e zonas de difusão;
- O plasma é aproximadamente uniforme na superfície e a espessura da camada também, não dependendo diretamente da distância entre eletrodos.

Diante de tais fatores, esta técnica foi o tratamento de escolha para as modificações de superfície neste trabalho. A configuração do sistema disponível na UEPG é apresentada na Figura 3. Neste sistema, a temperatura do cátodo é controlada pelas variáveis do processo e advém do balanço energético do plasma.

Figura 3 – Esquema do aparato experimental da técnica GD da UEPG: câmara de vácuo em aço 316 (1), janela óptica (2), porta amostras/cátodo (3), trava de segurança (4), bomba de vácuo (5), misturador/controlador de gases (6), termopar (7), controlador de pressão (8), fonte de tensão e corrente (9).



Fonte: A autora.

2.3 PROPRIEDADE TERMO-ÓPTICA – DIFUSIVIDADE TÉRMICA

A geração do efeito fotoacústico ocorre através da interação da luz modulada com a matéria. A amostra iluminada recebe radiação eletromagnética e gera calor. Dentro da célula fotoacústica PA (do inglês *Photoacoustic*), confina-se o material a ser analisado, que recebe luz modulada. Por consequência, a geração de calor também é modulada, que resulta em variações de pressão na célula. A variação de pressão é detectada por um microfone acoplado ao sistema. O sinal fotoacústico pode ser gerado por três mecanismos: difusão térmica, expansão térmica e flexão termoelástica (Drabeski *et al.*, 2019).

A difusividade térmica é a propriedade de interesse, cuja detecção se baseia no processo de transferência periódica de calor da amostra para o gás próximo a ela. O gás se expande e se contrai, gerando a onda acústica, que se propaga até atingir a junção amostras-gás (Drabeski, 2019; DIAS, 2005).

Para a superliga Hastelloy X não foram encontrados dados experimentais de difusividade térmica obtidos por técnicas fotoacústicas, do mesmo modo que não há resultados para a face nitretada dessa superliga. Os autores Kyzy *et al.* (2015) realizaram medidas de difusividade térmica para a Hastelloy X pela técnica de *Flash Laser*, obtendo uma difusividade efetiva de $2.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ para uma temperatura de 20°C, seus ensaios ainda analisaram o comportamento da difusividade térmica até a

temperatura de 1300 °C, apresentando um aumento da difusividade em temperaturas elevadas. Na realidade, a literatura científica sobre difusividade térmica em camadas micrométricas ou superfícies modificadas é muito escassa. Encontrou-se apenas um trabalho na literatura, de Prandel e colaboradores (2013), que reportam medidas de difusividade térmica pela técnica de célula fotoacústica aberta (OPC) realizadas no aço inoxidável AISI 304 nitretado por plasma. Os autores encontraram que a nitretação resulta em elevação da difusividade, o que pode indicar que a amostra dissipará calor mais rapidamente que o substrato, quando aplicada em condições de trabalho.

2.3.1 Modelo Teórico para Determinação da Difusividade Térmica

A tabela a seguir relaciona as grandezas presentes no efeito fotoacústico, classificadas em térmicas, ópticas e geométricas, que serão aplicadas no decorrer do trabalho.

TABELA 2 - Definição de parâmetros físicos utilizados na espectroscopia fotoacústica, em que o sub-índice i refere-se aos meios: gás (g), suporte (b), e amostra (s). Alguns termos das equações serão definidos ao longo do texto.

Parâmetro	Denominação
K_i	Condutividade térmica
C_i	Calor específico
$\alpha_i = \frac{K_i}{\rho_i C_i}$	Difusividade térmica
F	Frequência de modulação da radiação incidente na célula
$\omega = 2\pi f$	Frequência angular da radiação incidente
$a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$	Coefficiente de difusão térmica
$\mu_i = (1/a_i)$	Comprimento de difusão térmica
$\sigma_i = (1 + j)a_i$	Coefficiente complexo de difusão térmica
$\gamma = \left(\frac{C_p}{C_v}\right)$	Razão entre os calores específicos do gás à pressão e volumes constantes
β	Coefficiente de absorção óptica
$l_\beta = \frac{1}{\beta}$	Comprimento de absorção óptica
P_0	Pressão ambiente
T_0	Temperatura Ambiente

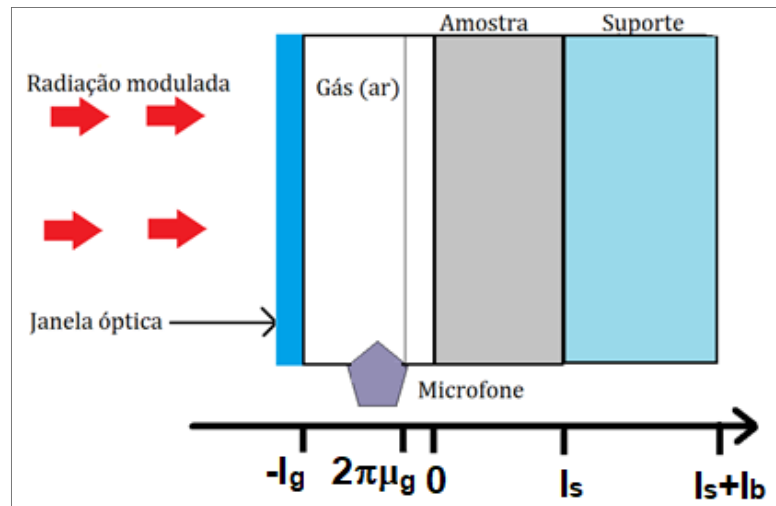
Fonte: Drabeski (2019).

2.3.2 Modelo descrito por Rosencwaig e Gersho (RG) para difusão térmica na amostra

Nos anos 1970, Parker concluiu que a difusão térmica está relacionada com a geração de um sinal fotoacústico, de modo que a intensidade do sinal gerado depende diretamente da potência luminosa. O sinal fotoacústico depende da frequência de modulação da luz incidente na superfície da amostra e do comprimento de difusão térmica μ (PARKER, 1970).

Os pesquisadores Rosencwaig e Gersho (RG) apresentaram a resolução da equação de difusão térmica para três meios envolvidos na medida, ar, suporte e amostra, como representado na Figura 4, em que l_i representa o comprimento em cm para cada meio considerado.

Figura 4– Esquema de célula fotoacústica modelo RG, onde l_g é a espessura da coluna de gás, l_s espessura da amostra, l_b espessura do suporte e $2\pi\mu_g$ a camada fronteira da geração do sinal PA, sendo μ_g comprimento de difusão térmico do gás, l_s a espessura da amostra, l_b a espessura do suporte e l_g a espessura da camada de gás dentro da célula



Fonte: Drabeski (2019).

Em casos unidimensionais, como é o caso deste modelo de célula, define-se a seguinte equação diferencial parcial para a difusão de calor na amostra:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0. \quad (1)$$

A função $f(x,t)$ é dada por $f(x,t) = (1/Ki)(\partial/\partial x)I(x,t)$ e representa os termos da fonte de calor, sendo α_i a difusividade térmica, Ki a condutividade térmica, I a intensidade da radiação modulada em função do tempo t . O modelo descrito por RG admite que apenas a amostra absorve a radiação incidente. O sistema padrão da Figura 4 é descrito por equações diferenciais acopladas e é matematicamente modelado para encontrar a flutuação de temperatura nas interfaces.

No modelo RG, o tamanho da coluna de gás responsável pela contribuição da geração do efeito fotoacústico é descrito por $2\pi\mu_g$, em que μ_g é o comprimento de difusão térmico do gás. A coluna de gás no interior da célula fotoacústica assume o papel de pistão térmico durante a transformação adiabática. A pressão exercida pela onda acústica no interior da célula fotoacústica é devido a um movimento periódico do

pistão e é calculada a partir da lei do gás adiabático (Dias, 2005). O resultado para a variação de pressão é dado por

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{l_g \sigma_g T_0} e^{i\omega t} . \quad (2)$$

O sinal fotoacústico é a parte não temporal de δP (equação 2). As variáveis P_0 e T_0 são a pressão ambiente e a temperatura média na amostra, respectivamente. O parâmetro $\gamma = C_p / C_v$ é a razão entre os calores específicos a pressão (C_p) e a volume constantes (C_v). O fator $\theta(0)$ é a flutuação de temperatura na interface amostra-gás, $\omega = 2\pi f$, f é a frequência de modulação da radiação incidente. Vale ressaltar que as técnicas fotoacústicas são versáteis, mostrando-se importantes e promissoras para a caracterização de novos materiais.

2.3.3 Medidas de difusividade térmica com a técnica fotoacústica do sinal traseiro

A difusividade térmica mede a velocidade de propagação do calor em um material. O modelo de difusão térmica de Rosencwaig-Gersho (RG) (Rosenwaig; Gersho, 1976) prevê, para a configuração de iluminação traseira mostrada na Figura 4, que o sinal fotoacústico (PA) para uma amostra termicamente grossa ($l_s a_s \gg 1$) é dado por (Marquezini *et al.*, 1991):

$$S_T \propto \frac{1}{f} e^{-b\sqrt{f}} , \quad (3)$$

Onde S_T é o sinal fotoacústico traseiro, l_s é a espessura da amostra, f é a frequência de modulação, e $b = \sqrt{\frac{\pi l_s^2}{\alpha_s}}$. Esta equação pode ser reescrita para a difusividade térmica da amostra: $\alpha_s = \pi \left(\frac{l_s}{b}\right)^2$.

A equação 7 será válida na região de frequência de modulação em que a amostra é termicamente espessa. (Perondi; Miranda 1987)

($a_s = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}$ = coeficiente de difusão térmica da amostra).

Portanto, o sinal fotoacústico traseiro S_T decresce exponencialmente com $\sqrt{f}$; assim, ajustando os dados experimentais e obtendo o valor de (b) , é possível estimar a difusividade térmica.

3. METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA DAS AMOSTRAS

A superliga Hastelloy X, recebida em condições comerciais, foi solubilizada a 1175 °C por 1 hora e resfriada por têmpera em água fria, seguindo estudos disponíveis na literatura sobre a homogeneização da microestrutura (Ditelmitz; Zhang; 2013; MANOJ et al., 2020). As amostras foram cortadas em dimensões de 20 x 10 x 2 mm.

A preparação da superfície foi realizada manualmente com lixas de granulação de 80 a 3.000, seguida de polimento com soluções de alumina de 1 µm, 0,3 µm e 0,05 µm, nas duas maiores faces de cada amostra. A Tabela 3 apresenta a composição da liga, obtida por espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

TABELA 3 - Composição da Hastelloy X, obtida por análise EDS no material solubilizado.

Elemento	Ni	Cr	Fe	Mo	W	Ti	Al
Peso %	47	22.4	19.4	8.7	1.0	0.3	0.2

Fonte: A autora.

3.2 PROCESSO DE NITRETAÇÃO

A nitretação a plasma por corrente contínua (DC) foi realizada em uma câmara de descarga luminosa. A pressão de base foi de 10^{-2} Pa. Antes do processo de nitretação, as superfícies foram limpas por pulverização catódica (*sputtering*) em plasma com atmosfera composta por 50% Ar e 50% H₂ durante 20 minutos a 300 °C. Em seguida, a câmara foi novamente evacuada e a mistura gasosa foi introduzida, consistindo em um fluxo 50% N₂ e 50% H₂ em volume. O tempo de tratamento foi de 3 h.

As nitretações foram realizadas em uma faixa de temperatura de 400 °C a 700 °C. Com o aumento da temperatura, a superfície do Hastelloy X sofreu mudança gradualmente de uma solução sólida de nitrogênio (austenita expandida γ_n) para fases nitretadas. As condições 400 °C, 600 °C e 700 °C foram selecionadas a partir de uma

avaliação prévia por serem aquelas que apresentam proporções variadas entre a camada de compostos e a de difusão, o que é de interesse para este estudo.

A Tabela 4 apresenta a nomenclatura das amostras e os respectivos parâmetros de tratamento. O lado oposto das faces nitretadas, que ficaram protegidas das interações com o plasma por estar em contato com o cátodo, serviu para avaliar os efeitos térmicos no volume da Hastelloy X. Essas amostras estão identificadas como TT (tratadas termicamente) na Tabela 4.

TABELA 4 - Nomenclatura e condições de tratamento aplicadas à Hastelloy X. PN refere-se à nitretação a plasma e TT ao tratamento térmico.

Amostra	Tratamento	Tempo (h)	Pressão (Pa)	Corrente (mA)	Tensão (V)	Temperatura (°C)
Substrato	Recebido	-	-	-	-	-
Sol	Solubilizado	-	-	-	-	-
PN400 TT400	Nitretada Tratamento térmico ¹	3	324 ± 0,6	268 ± 2	428 ± 1	400 ± 3
PN600 TT600	Nitretada Tratamento térmico ¹	3	282 ± 0,9	382 ± 2	555 ± 1	600 ± 2
PN700 TT700	Nitretada Tratamento térmico ¹	3	185±0,7	527 ± 3	725 ± 1	700 ± 1

¹ As condições PN e TT correspondem a duas faces da mesma amostra, exposta e protegida da interação com o plasma, respectivamente.

Fonte: A autora.

3.3 ANÁLISES MICROSCÓPICAS

As superfícies das amostras foram atacadas com um reagente variante da água régia (10 mL de H₂O₂, 20 mL de água destilada, 20 mL de HNO₃ e 20 mL de HCl) para análises microscópicas, porém o ataque químico não revelou a camada nitretada. A morfologia das superfícies antes e depois da nitretação, assim como a análise da seção transversal das camadas modificadas, foram avaliadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão de emissão de campo (Tescan Mira3). O equipamento conta com microanálise por Espectroscopia de

Dispersão de Energia de Raios X – EDS (modelo Oxford XMaxN SDD), o que permitiu caracterizar a composição química das superfícies.

3.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Rigaku Ultima IV. Os difratogramas foram obtidos com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) usando a geometria de incidência rasante, com ângulos de incidência de 2° a 30° (o maior ângulo permitido), coletados entre $30^\circ \geq 2\theta \geq 60^\circ$ em modo contínuo, a uma velocidade de $0,3^\circ/\text{min}$. As fases foram identificadas com base na comparação com arquivos de difração de pó disponíveis: CrN 33-397, Cr_2N 35-803, γ 33-395, Ni_4N 36-1300, $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 49-1336, Mo_2N 24-768.

Compreender a profundidade de análise do DRX foi crucial para este estudo. Para isso, considerou-se o parâmetro de profundidade de penetração. Ele corresponde à profundidade média que um feixe de raios X atinge dentro de um sólido, calculada com base em trajetórias retilíneas e na atenuação da intensidade do feixe até $1/e$ do valor original, como resultado das interações fóton-matéria (Cullity; Stock, 2001). A maior parte das informações registradas em um difratograma, aproximadamente 63%, origina-se de uma camada com espessura igual à profundidade de penetração. As profundidades de sondagem neste relatório foram calculadas por meio do modelo de Henke (Henke; Gullikson, 1993). O cálculo da profundidade de penetração varia da amostra de referência para a amostra com nitrogênio, mas para fins comparativos, desconsiderou-se a contribuição de nitrogênio na camada, uma vez que este é um elemento leve que apresenta baixos coeficientes de atenuação para fótons de raios X.

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

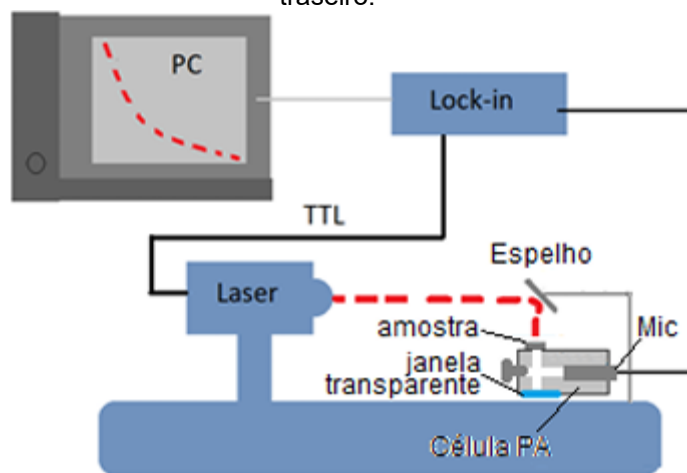
A dureza e o módulo de elasticidade foram determinados por nanoindentação (UNAT, ASMEC). Os ensaios foram realizados com uma ponta piramidal de Berkovich, diretamente sobre as superfícies nitretadas e tratadas termicamente, com cargas de até 400 mN, seguindo o método QCSM (Medição de Rigidez Quase Contínua). Padrões de sílica fundida e safira foram utilizados para determinar a função

de área do penetrador com o auxílio de software embarcado. O arredondamento da ponta foi estimado em cerca de 200 nm, o que limita a obtenção de resultados confiáveis em profundidades menores que esse valor (Fischer-Cripps, 2004).

3.6 MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA

No arranjo experimental (Figura 6), a luz emitida sobre a amostra provém de um laser (650 nm, 350 mW, vermelho), modulado por um amplificador Lock-in (SR830, Stanford Research System), utilizando um sinal lógico TTL. O feixe de luz modulado é direcionado para a amostra (feixe traseiro). A amostra é fixada com gel de silicone em uma célula fotoacústica (PA) de alumínio e vedado um orifício de 6 mm de diâmetro com silicone. Um microfone (4943-L-001, Brüel & Kjaer) é acoplado a uma das paredes da célula PA e conectado ao amplificador de sinal. As amostras foram pintadas de preto para garantir a difusão térmica no material e foram iluminadas na superfície nitretada.

Figura 5 – Montagem do aparato para medida de difusividade térmica pela técnica do sinal traseiro.



Fonte: Drabeski (2019).

3.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para investigar mais profundamente as modificações em regiões muito finas nas superfícies superiores, foi utilizada a análise por espectroscopia micro-Raman (Xplora Plus, Horiba), que opera com um laser de 660 nm e potência de radiação de

35 mW, incidindo diretamente em regiões micrométricas localizadas nas superfícies das amostras. Em cada amostra, foram obtidos cinco espectros com feixe não polarizado, utilizando lente com aumento de 50x, tempo de integração de 30 segundos e 5 co-adições. O tamanho estimado do ponto de análise foi de 2 μm de diâmetro.

4. RESULTADOS

4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

4.1.1 Substrato

Segundo a literatura (Zheng *et al.*, 2025; Marchese *et al.*, 2018; Mandi Pandi, 2024) os carbeto Cr_{23}C_6 e Mo_6C são os precipitados mais comuns encontrados na matriz da liga Hastelloy X, nucleados durante o processo de fabricação ou após tratamentos térmicos. Esses carbeto geralmente se formam em temperaturas entre 800 e 1050 °C, principalmente ao longo dos contornos de grão e maclas. O processo de solubilização foi projetado para dissolver esses precipitados e gerar microestruturas uniformes nas amostras.

A Figura 7(a) mostra uma grande quantidade de precipitados com formas e tamanhos variados, distribuídos na superfície e nos contornos de grão do material bruto. Após a solubilização (Figuras 7(b-c)), inspeções por MEV/EDS revelaram a presença de precipitados dispersos e remanescentes, ricos em Cr, Ti e Mo. Devido à sensibilidade limitada do EDS elementos de baixo número atômico, como o carbono, não foram determinados com clareza, se os compostos observados eram carbeto M_{23}C_6 e M_6C (onde M representa um metal), ou outros tipos de compostos intermetálicos.

Devido à sua baixa fração volumétrica na liga, presume-se inicialmente que os precipitados tenham um efeito discreto nos padrões de DRX exibidos na Figura 7(d). No entanto, considerando suas posições angulares esperadas, é possível que os reflexos dos carbeto tenham se sobreposto aos da austenita, contribuindo para a formação dos dois principais picos do difratograma na condição como recebida. Esse resultado está de acordo com achados anteriores na literatura (Sathishkumar *et al.*, 2021; Qunshuang *et al.*, 2015).

Após a solubilização, o deslocamento dos picos da austenita para posições angulares menores, atribuído ao alívio de tensões térmicas no volume do material e, principalmente, à dissolução dos precipitados.

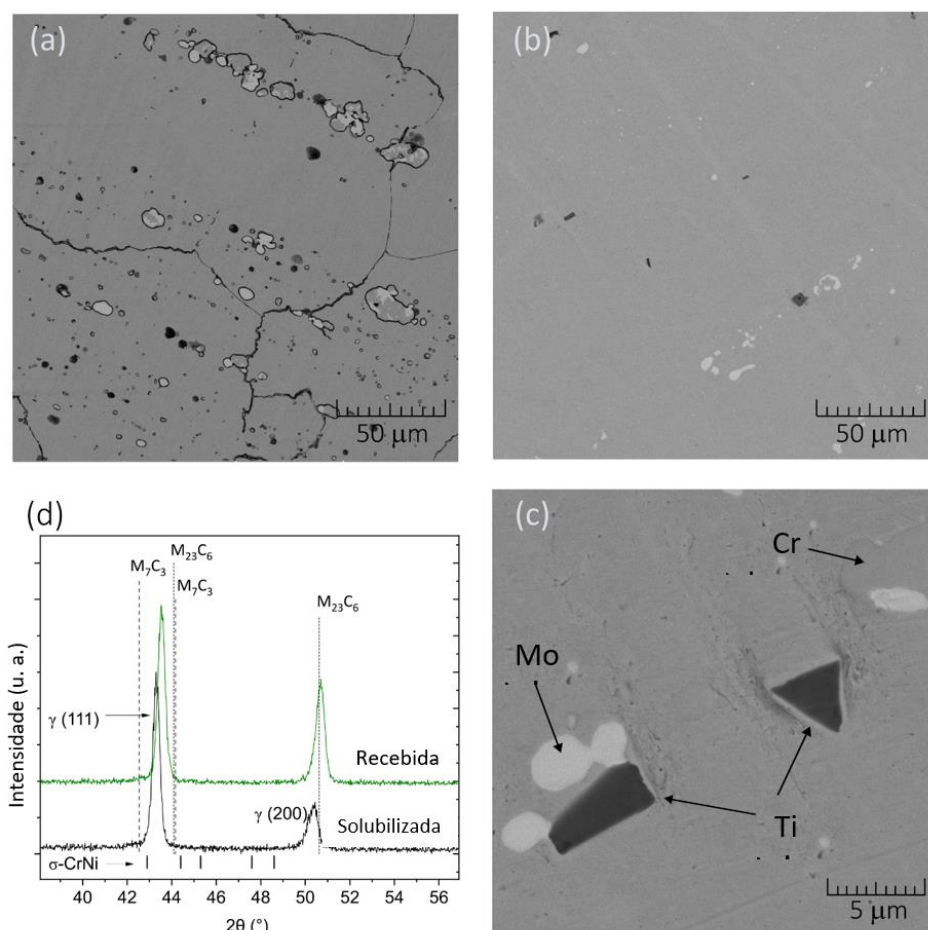
A fase sigma (σ) também não foi claramente identificada nos difratogramas. Trata-se de compostos intermetálicos pertencentes ao sistema cristalino tetragonal

(grupo espacial P42/mnm), formados em temperaturas menores de 900 °C. As estequiometrias típicas encontradas em superligas são do tipo $(\text{Ni},\text{Co})_x(\text{Cr},\text{Mo})_y$, em que $1 \leq x,y \leq 7$ (Antonov *et al.*, 2017).

Na Hastelloy X, essa fase aparece como precipitados ricos em Cr-Mo-Ni-Fe (ZHAO *et al.*, 2000). Esses precipitados σ , são duros, frágeis e indesejáveis, pois consomem elementos de liga e criam fortes barreiras ao movimento de discordâncias, reduzindo a vida útil da liga sob ruptura por fluência (Antonov *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2000; Whang *et al.*, 2019).

Com base na composição da liga (Tabela 3) e nos dados cristalográficos disponíveis, o padrão de referência apresentado na Figura 7(d) corresponde ao composto σ -NiCr (PDF 51-637); outros candidatos à indexação, são σ -FeMo (PDF 15-539) e σ -FeCr (PDF 5-708), que apresentam picos principais em posições angulares semelhantes.

Figura 6 - Imagens de elétrons secundários por MEV da superfície da liga Hastelloy X, (a) antes e (b) após a solubilização a 1175 °C por 1 hora. O número de precipitados foi drasticamente reduzido após o processo de solubilização. (c) Uma inspeção mais detalhada dos precipitados remanescentes revelou, por EDS, diferentes composições elementares. (d) Perfis de difração de raios X da Hastelloy X no estado bruto (como recebida) e após solubilização. As posições angulares das fases M_7C_3 , $M_{23}C_6$ e σ são indicadas apenas para fins de referência. γ = austenita (fase cúbica de face centrada).

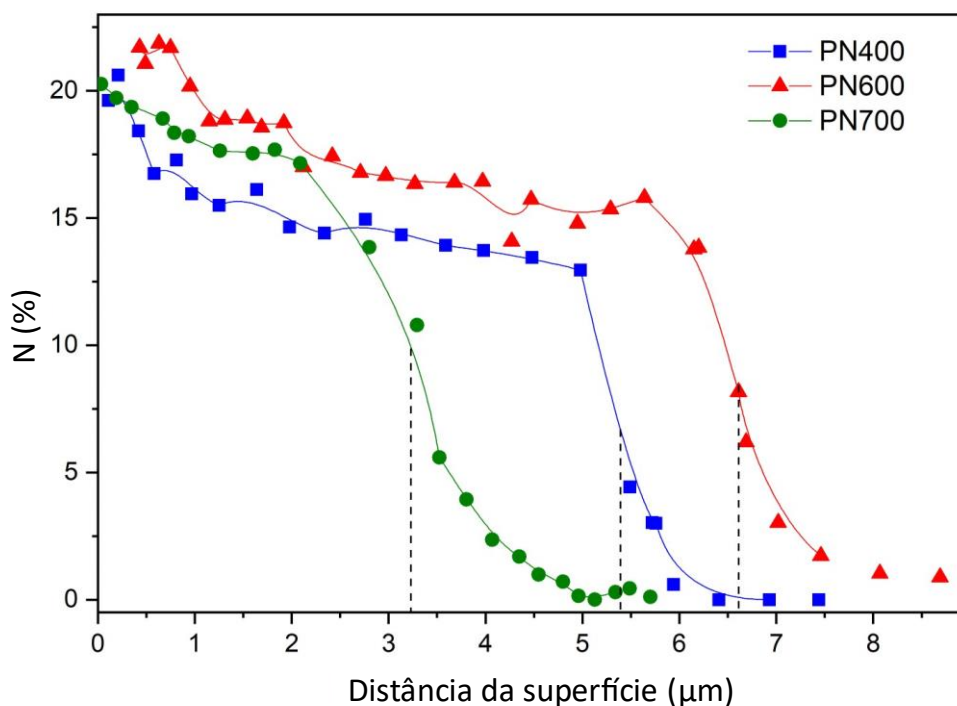


Fonte: A autora.

4.1.2 Estrutura e microestrutura da camada nitretada

A Figura 8 mostra a distribuição de nitrogênio ao longo da secção transversal das amostras nitretadas, permitindo a inferir as espessuras das camadas e dos mecanismos de retenção envolvidos. Os três perfis revelam tendências semelhantes: no topo, a retenção de N foi de cerca de 20%; após uma leve queda, a quantidade de N manteve-se praticamente constante até o ponto em que caiu rapidamente para os níveis do substrato. Esse formato de perfil está intrinsecamente ligado à natureza das superfícies de ligas austeníticas Ni-Cr-Fe nitretadas, envolvendo a possível formação de nitretos na superfície, uma região de fase expandida por nitrogênio com concentração constante de N e a transição para os níveis do substrato (Chuproski *et al.*, 2024).

Figura 7 - Perfis de profundidade de nitrogênio nas camadas nitretadas, obtidos por EDS pontual. As espessuras das camadas, inferidas na posição central da região de queda acentuada do N, foram de aproximadamente 5,5 μm e 6,5 μm para as condições PN400 e PN600, respectivamente.



Fonte: A autora.

A espessura da camada nitretada na condição PN400 foi de cerca de 5,5 μm , enquanto na condição PN600 foi de aproximadamente 6,5 μm . A temperatura de tratamento mais alta, 700 $^{\circ}\text{C}$, resultou em uma camada de $\sim 3,2$ μm de espessura, a mais fina entre os testes. Embora esse resultado pareça inconsistente à primeira vista, ele decorre de uma depleção substancial de cromo, como será explicado a seguir.

A formação de uma região quase em formato de platô é atribuída a um processo contínuo de aprisionamento e liberação (*trapping-detraping*) que media a difusão do nitrogênio dentro da estrutura de rede cúbica de face centrada (CFC). Ao penetrar na estrutura, o nitrogênio ocupa posições intersticiais e estabelece ligações nos chamados "traps" de cromo (armadilhas de cromo). Essas ligações podem ser quebradas, permitindo que os átomos de nitrogênio se movam para interstícios vagos à frente, impulsionados pela chegada de novos átomos de nitrogênio. A difusão mediada por armadilhas é, naturalmente, favorecida em temperaturas mais elevadas,

até o ponto em que a dinâmica muda devido à estabilização do N em precipitados de nitretos (Mändl; Gerlach; Manova, 2023).

Na Hastelloy X, a formação de nitretos parece atingir um ponto de inflexão entre 600 °C e 700 °C, evidenciado pela redução acentuada da espessura total da camada mostrada na Figura 8. O estabelecimento de uma camada de compostos, composta majoritariamente por CrN e Cr₂N (como será demonstrado adiante), confina o nitrogênio próximo à superfície, impedindo sua difusão mais profunda na rede, apesar de condições termicamente mais favoráveis.

O mecanismo de aprisionamento também é creditado por garantir a elevada concentração de soluto (cerca de 16 at.% nos platôs), muito superior à que seria esperada em equilíbrio (Manova *et al.*, 2017; Borgioli, 2020). Portanto, os perfis de N da Figura 8 estão alinhados com a interpretação de que a austenita expandida (γ_N , fase-S) foi o principal constituinte das camadas modificadas nas condições PN400 e PN600.

As Figuras 9 a-b apresentam os difratogramas de raios X para as amostras submetidas à nitretação por descarga luminosa, em comparação com a condição solubilizada. As medições foram feitas nas faces nitretadas por plasma (PN) e nas faces opostas, expostas apenas ao aquecimento (TT), com o objetivo de monitorar mudanças no material volumétrico. Com base na profundidade de penetração estimada (1,39 μm) e na Figura 8, a maior parte das informações obtidas refere-se ao interior das camadas modificadas.

Os picos principais dos perfis do substrato (Figura 9b) deslocaram-se para posições angulares mais altas em relação à liga solubilizada. O alargamento dos picos indica uma transformação dependente da temperatura, possivelmente uma renucleação de carbeto M_7C_3 e M_{23}C_6 , que contribuíram para a difração nessas posições. A migração de elementos metálicos da rede cristalina para os precipitados também influenciou na alteração do parâmetro de rede médio da fase γ . Como observado, a Hastelloy X tende a formar tais compostos (Marchese *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2025; Mani Pandi *et al.*, 2024), embora não se esperasse uma reprecipitação significativa até 600 °C, visto que a difusão dos elementos de liga nessas condições ocorre lentamente (Jo; Lim; Kim, 2020). De fato, o tratamento a 700 °C causou as alterações mais significativas no material volumétrico da liga.

Na Figura 9a, as superfícies da Hastelloy X nitretadas revelaram perfis complexos, com novos picos de difração e sobreposição de fases. Tipicamente, a fase

de austenita expandida γ_N apresenta picos de DRX alargados, bem distinguíveis da reflexão original, que surge devido às tensões de compressão causadas por um aprisionamento massivo de nitrogênio nos interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da fase γ . Por exemplo, aços austeníticos baseados em Fe-Cr-Ni nitretados apresentam picos adicionais em cada um dos planos correspondentes à fase γ , com parâmetros de rede médios (a) mais elevados (Chuproski *et al.*, 2024; Manova *et al.*, 2017; Borgioli, 2020). O mesmo foi relatado para outros tipos de superligas, nitretadas a temperatura menor que 500 °C (Eliassen *et al.* 2010; Tao *et al.*, 2022). A dilatação é anisotrópica e segue a desigualdade:

$$\frac{a_{\gamma_N}^{(200)}}{a_{\gamma}^{(200)}} > \frac{a_{\gamma_N}^{(111)}}{a_{\gamma}^{(111)}} \quad (4)$$

Isso ocorre porque a deformação varia inversamente com o módulo de elasticidade (E), o qual apresenta anisotropia de acordo com: $E_{\gamma}^{(200)} < E_{\gamma}^{(111)}$ após a nitretação, a estrutura sofre uma inversão no fator anisotrópico, levando a: $E_{\gamma_N}^{(200)} > E_{\gamma_N}^{(111)}$ (Oliveira *et al.*, 2021).

Embora a Hastelloy X nitretada tenha apresentado características de DRX semelhantes às descritas anteriormente, algumas diferenças distintas foram observadas. Enquanto o pico $\gamma_{N(111)}$ foi bem definido tanto para PN400 quanto para PN600, o pico $\gamma_{N(200)}$ apareceu sobreposto a um pico amplo ao redor da posição do $\gamma_{(111)}$, em vez de aparecer isoladamente. Esse resultado indica que a entrada de nitrogênio causa maiores diferenças de deformação anisotrópica na rede CFC da superliga de níquel do que nos aços inoxidáveis austeníticos. Esse fenômeno é compreendido com base na composição elementar da liga, na razão Ni/Cr, e no conjunto de constantes elásticas.

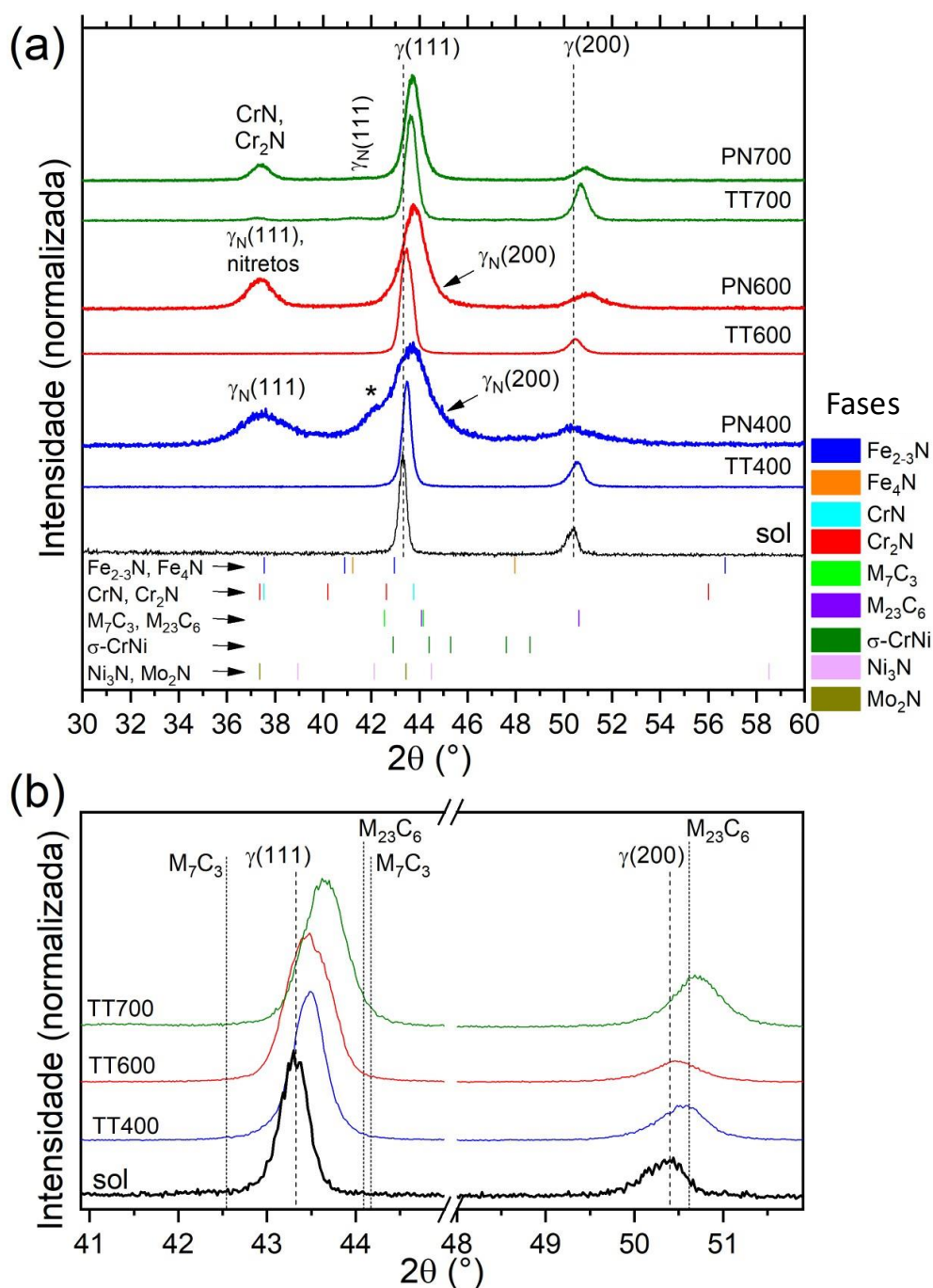
Ainda na Figura 9a, observa-se que o pico de DRX PN600 atribuído à γ_N foi mais estreito e apresentou um parâmetro de rede médio maior do que o pico correspondente em PN400. Isso poderia ser atribuído a uma menor variação nas tensões de compressão, decorrente de uma distribuição de nitrogênio mais uniforme dentro do volume de interação analisado pelos raios X. No entanto, é mais provável que tenha ocorrido sobreposição com CrN, Cr₂N e/ou Fe₂₋₃N, uma vez que a temperatura de tratamento de 600 °C se aproxima da condição de precipitação preferencial de nitretos. Ao passar para a nitretação a 700 °C, o pico convoluto $\gamma_{N(111)}$ / nitretos em $2\theta \approx 37^\circ$ se separou em uma contribuição mais estreita atribuída apenas

aos nitretos, e um pico γ_N de baixa intensidade em $2\theta \approx 41,7^\circ$, correspondente a uma rede menos tensionada pelo nitrogênio retido.

Outros autores, estudando a nitretação a gás (Eliassen *et al.*, 2010) ou a plasma (Casteletti *et al.*, 2011) de superligas, atribuíram o pico de difração em $2\theta \approx 37^\circ$ exclusivamente aos nitretos de cromo. Nos perfis das amostras PN400 e PN600, assume-se também que a fase expandida contribui para o pico único e largo encontrado nessa faixa angular. Considerando a profundidade de penetração dos raios X estimada em $1,39 \mu\text{m}$, as análises apresentadas na Figura 9 cobriram uma porção da região em formato de platô de nitrogênio mostrada na Figura 8, a qual, como já mencionado, está fortemente associada à presença de uma camada rica em γ_N .

A camada PN700 foi a mais fina (Figura 8), de modo que o substrato teve um impacto maior nos perfis de DRX da Figura 9a, resultando em picos estreitos próximos às posições da fase γ . Também são evidentes picos adicionais no perfil TT700, semelhantes aos atribuídos a nitretos de cromo e à γ_N . As condições PN e TT representam dois lados da mesma amostra, portanto, a alta temperatura ou algum desalinhamento da amostra podem explicar uma oxidação fortuita (devido ao oxigênio residual) ou uma leve nitretação na face TT.

Figura 8- (a) Difratogramas de raios X das superfícies nitretadas por plasma, comparadas com os respectivos volumes (TT) e com a condição apenas solubilizada, evidenciando a formação da austenita expandida, γ_N . O ângulo de incidência foi de 20° , correspondente a uma profundidade de análise estimada em $1,39 \mu\text{m}$. O asterisco (*) indica uma fase de expansão de baixa ordem, com menor concentração de solução sólida que a γ_N . (b) Os deslocamentos dos picos do substrato podem resultar da nucleação de precipitados, como os carbeto M_7C_3 e $M_{23}C_6$. O padrão de referência da fase σ é apresentado apenas para fins comparativos. γ = austenita (fase cúbica de face centrada).

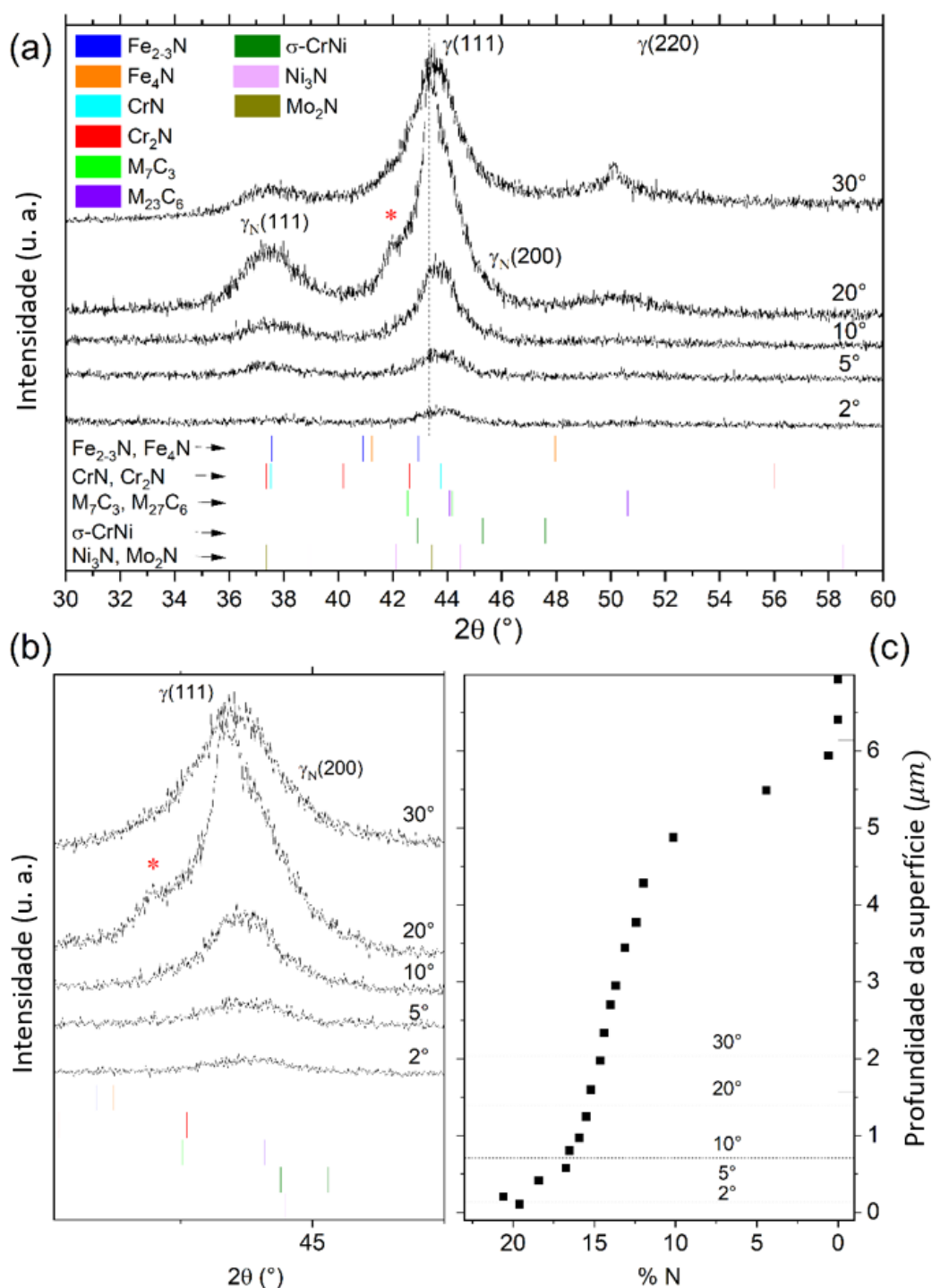


Fonte: A autora.

Para obter mais informações sobre esse tema e investigar com maior profundidade a composição das camadas, as Figuras 10 e 11 apresentam análises de difração de raios X com resolução em profundidade das superfícies modificadas, comparadas passo a passo com os perfis de distribuição de nitrogênio correspondentes (os mesmos da Figura 8).

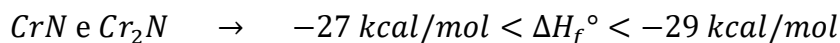
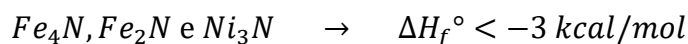
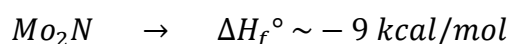
Na menor profundidade de sondagem da amostra PN400 (Figura 10), sob um ângulo de incidência rasante de 2° (profundidade de análise estimada em $\sim 0,14 \mu\text{m}$) e com concentração de nitrogênio medida em 20 %, um pico é evidente ao redor da posição $\gamma_{(111)}$. Como a fase de austenita original está localizada alguns micrômetros abaixo dessa região, esse difratograma é consistente com predominância de fases nitretadas, conforme indicado pelos padrões de referência (*stick patterns*). Essa camada pode ser bastante fina, já que a fase γ_N começou a aparecer em $2\theta \approx 37^\circ$, já na análise seguinte, feita com ângulo de incidência de 5° (profundidade de análise de $\sim 0,35 \mu\text{m}$).

Figura 9 (a) Difratomogramas de raios X com incidência rasante da superfície da Hastelloy X, nitretada por plasma a 400 °C, obtidos sob ângulos de incidência de 2° a 30°. As profundidades de sondagem estimadas variaram de 0,14 µm a 2 µm. O padrão de referência da fase σ é mostrado apenas para comparação. (b) Uma inspeção mais detalhada dos picos assimétricos próximos à posição $\gamma(111)$ revela a natureza estratificada da camada modificada, em concordância com o perfil de %N mostrado em (c): uma fina camada contendo nitretos na superfície, predominantemente γ_N na região do platô, e a presença de uma fase expandida de ordem inferior, indicada por (*), localizada na interface com o substrato γ .



Fonte: A autora.

Considerando os principais constituintes da Hastelloy X e as fases estáveis, os nitretos de cromo são os compostos mais prováveis de se formarem, devido à entalpia de formação favorável à temperatura de tratamento de 400 °C (Guillermet; Frisk, 1991; Pankratz, 1994):



Ainda na Figura 10, os nitretos podem ter influenciado os perfis de DRX em todos os ângulos de incidência superiores a 5°, incluindo o pico de difração em $2\theta \approx 37^\circ$. No entanto, esse pico é atribuído à fase $\gamma_{N(111)}$, pois carrega predominantemente informações predominantemente dessa fase. Nota-se que a intensidade do pico aumentou inicialmente à medida que o volume de interação dos raios X passou a abranger a região em formato de platô da concentração de N, conforme mostrado na Figura 10c e atribuído à fase γ_N , enquanto diminuiu nas profundidades maiores (ângulo de incidência de 30°), devido à maior contribuição da fase γ do substrato no feixe difratado.

De fato, os planos $\gamma_{(200)}$ e $\gamma_{(111)}$ (Figura 10b) tornaram-se mais evidentes em ângulos de incidência superiores, com os efeitos gerados pela reprecipitação dos carbeto (ver Figura 9). Além disso, quanto maior a profundidade de penetração dos raios X, menor a contribuição da fina camada superficial de nitretos ao sinal registrado. É claro que a correlação entre os perfis de DRX e de %N não é direta.

O ombro de difração na Figura 10, indicado por um asterisco (*), em $2\theta \approx 41,9^\circ$, foi gerado por uma austenita expandida interna, com concentração de nitrogênio inferior à da fase S (γ_N), e às vezes referida como $\gamma_{(N)}$ (Borgioli, 2020). Ela está localizada na interface com o substrato, região caracterizada pela queda acentuada da concentração de N, como mostrado na Figura 10c. A assinatura $\gamma - \gamma_N$ no difratograma é em certa medida semelhante, mas na verdade difere de uma camada dupla composta por nitretos e γ_N como relatado na literatura para superligas de níquel tratadas a temperaturas mais elevadas (Eliassen *et al.*, 2010; Casteletti, 2011).

A análise com resolução em profundidade da superfície PN600, ilustrada na Figura 11, revela diversas características distintas em comparação com a PN400. A

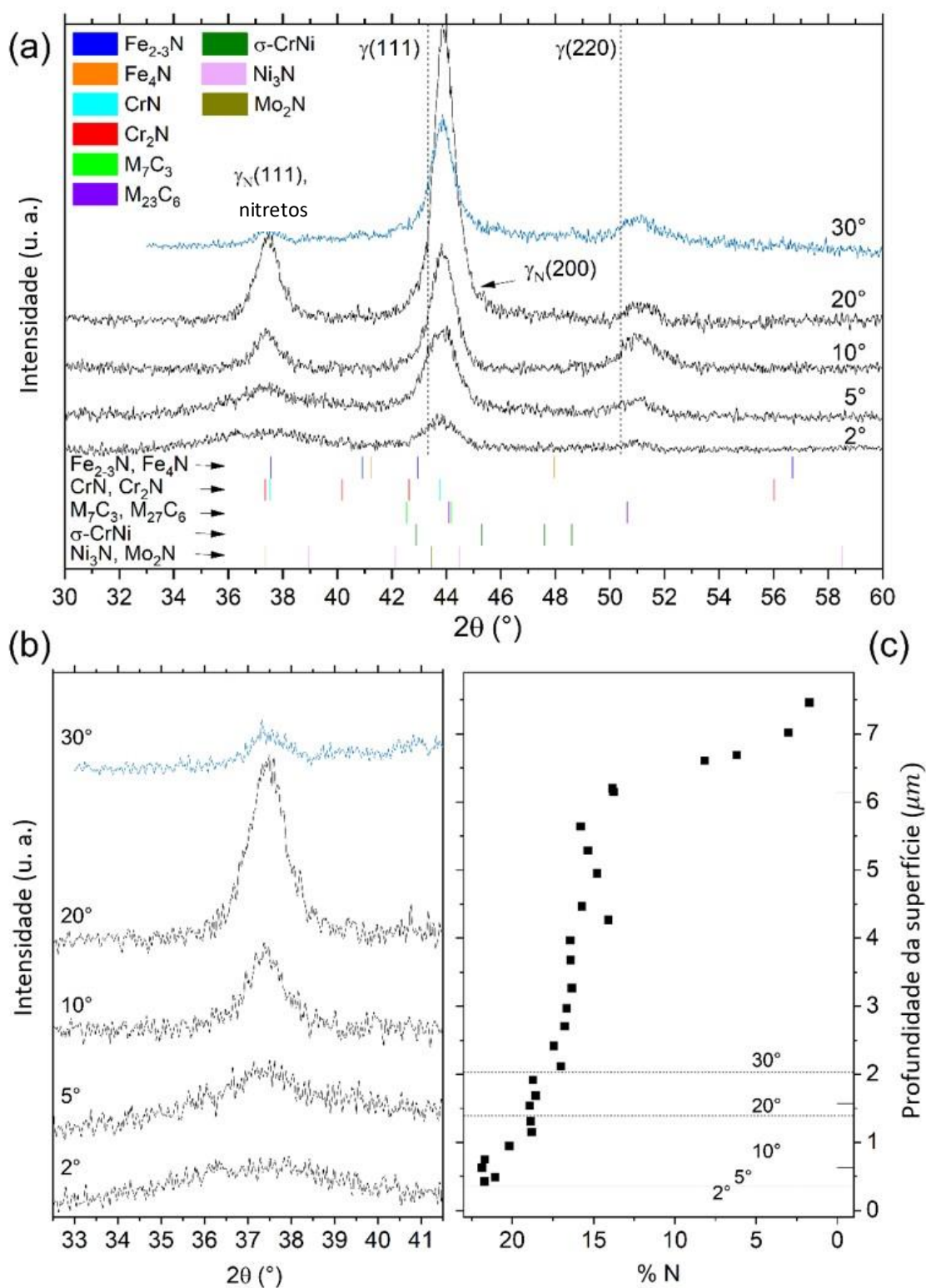
redução na intensidade do perfil de DRX sob o ângulo de incidência de 30° é considerada uma anomalia, provavelmente atribuída a uma reconfiguração do equipamento realizada entre as execuções experimentais, no entanto, isso não compromete a validade da análise comparativa.

As diferenças marcantes observadas nos perfis de difração, à medida que o ângulo de incidência dos raios X aumenta, podem ser interpretadas com base na Figura 11c. Diferentemente da PN400, as profundidades analisadas na PN600 abrangeram predominantemente a camada superior rica em nitrogênio, com cerca de 22% de átomos de N, enquanto apenas uma pequena porção do platô de concentração constante – correspondente à fase γ_N – foi efetivamente analisada.

Como discutido anteriormente, o aumento da temperatura de nitretação favorece o consumo do nitrogênio na formação de fases de nitretos, resultando na formação de camadas compostas mais efetivas próximas à superfície. A presença de nitretos é particularmente evidente nas regiões mais rasas, sob ângulos de incidência de 2° e 5° , caracterizadas por picos largos. A difração em $2\theta \approx 37^\circ$ é atribuída principalmente aos nitretos de cromo CrN e Cr_2N , enquanto o pico em $2\theta \approx 43,7^\circ$ pode refletir a presença de outras fases, como indicado pelos padrões de referência (stick patterns) na Figura 11a. A atribuição exata da reflexão em $2\theta \approx 50,4^\circ$, tão próxima da superfície, permanece incerta. Uma explicação (improvável) seria que regiões não modificadas da superfície, iluminadas pelo feixe de raios X, tenham contribuído para essa reflexão, dado que ela está próxima da posição $\gamma_{(200)}$ e persiste nos ângulos rasantes mais altos.

À medida que a profundidade analítica aumentou, o pico largo em $2\theta \approx 37^\circ$ tornou-se mais estreito ao atingir a camada γ_N (Figuras 11b-c). Portanto, esse pico passou a incorporar informações tanto dos nitretos quanto da fase de solução sólida de N, especificamente da difração $\gamma_{N(111)}$. A fase expandida de segunda ordem γ_N , localizada na interface com o substrato, ficou fora da faixa analisada e é improvável que tenha contribuído para esses difratogramas.

Figura 10 - (a) Difratomogramas de raios X com incidência rasante da superfície da Hastelloy X, nitretada por plasma a 600 °C, obtidos sob ângulos de incidência de 2° a 30°. As profundidades de sondagem estimadas variaram de 0,14 µm a 2 µm. O padrão de referência da fase σ é apresentado apenas como comparação. (b) Uma inspeção mais detalhada do pico em $2\theta \approx 37^\circ$, contrastada com a distribuição de nitrogênio através da camada modificada (c), permite atribuí-lo a uma convolução entre a fase γ_N e os nitretos de cromo.



Fonte: A autora.

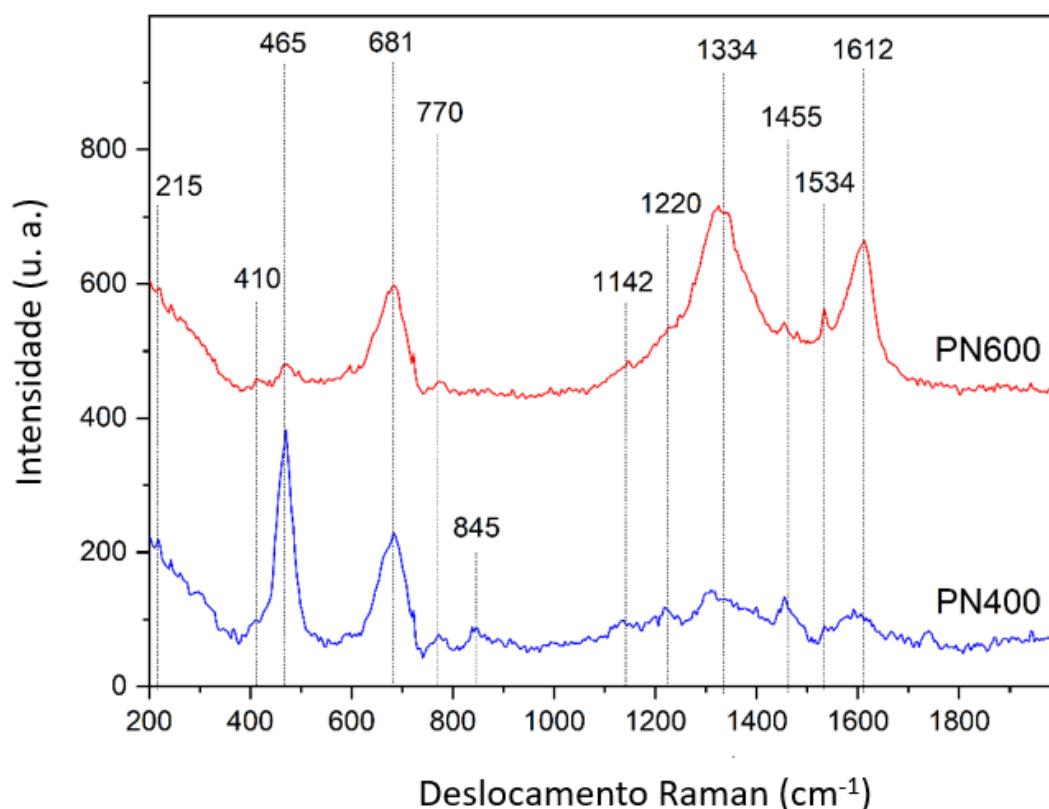
Foram realizadas análises por Micro-Raman como tentativas de confirmar a presença de uma camada superior de nitretos nas superfícies modificadas. A condição solubilizada não apresentou espalhamentos, como normalmente observados em superfícies metálicas nuas. Por outro lado, PN400 e PN600 apresentaram espectros relativamente semelhantes, mas com variações na intensidade dos picos largos, conforme mostrado na Figura 12.

Algumas considerações são necessárias para analisar esses espectros. Assim como em outras estruturas de nitretos do tipo NaCl, espalhamentos Raman de primeira ordem são proibidos em cristais perfeitos de CrN devido à simetria do sítio Oh. Defeitos nas estruturas reais provocam uma quebra dessa simetria e a possível formação de bandas largas de deslocamento Raman, que foram relatadas, por exemplo, próximas a 200 cm^{-1} e 500 cm^{-1} (Biava *et al.*, 2022; Urgen *et al.*, 2009). Diferentemente, o Cr_2N apresenta espalhamentos de primeira e segunda ordem, conforme resumido na Tabela 5. Outro ponto importante a destacar é a profundidade de análise muito menor da espectroscopia Raman (na faixa de nanômetros (Biava *et al.* 2022)) em comparação com o DRX (na faixa de micrômetros), o que a torna muito mais sensível a óxidos superficiais e outras fases menos predominantes.

De fato, os espectros de PN400 e PN600 apresentados na Figura 12, com as principais atribuições em 465 cm^{-1} , 681 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} e 1612 cm^{-1} , não correspondem a nenhum dos compostos nitretos ou óxidos individuais listados na Tabela 5. Em vez disso, parecem ser compatíveis com uma mistura de óxidos e oxinitretos dos elementos de liga, como NiCr_2O_4 , NiFe_2O_4 e FeCr_2O_4 . A superfície mais externa pode ter sofrido oxidação espontânea ou capturado oxigênio residual presente na câmara de plasma. Além de não serem simples de interpretar, esses resultados sugerem a existência de nitretos nas superfícies superiores, o que está alinhado às análises rasantes de DRX apresentadas nas Figuras 10 e 11.

Para resumir esta seção, o tratamento PN400 produziu uma camada nitretada com cerca de $5,5\text{ }\mu\text{m}$ de espessura, composta principalmente pela fase expandida γ_N , enquanto o tratamento PN600 gerou uma camada de aproximadamente $6,5\text{ }\mu\text{m}$ de espessura, composta por nitretos no topo (principalmente CrN e Cr_2N) e γ_N .

Figura 11 - Espectros Micro-Raman das superfícies de Hastelloy X nitretadas por plasma. Consulte a Tabela 5 para possíveis contribuições nos padrões de espalhamento.



Fonte: A autora.

Outro ponto crítico a ser destacado é a profundidade de análise da espectroscopia Raman em um material com propriedades metálicas. A profundidade de penetração δ de ondas planas em um condutor é dada por (Lorrain; Corso, 1988):

$$\delta = \frac{1}{\alpha(\lambda)} = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{k(\lambda)} \quad (5)$$

Em que $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção e $K(\lambda)$ é o coeficiente de extinção, o termo imaginário do índice de refração complexo $n^*(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$. Para a radiação do laser utilizada, com comprimento de onda $\lambda = 660$ nm (e energia de fóton de 1,88 eV), k é aproximadamente 2 para CrN e cerca de 3,5 para Cr₂N, colocando δ na faixa de algumas dezenas de nanômetros. Assim, a espectroscopia Raman fornece uma profundidade de análise mais rasa (em nm) em comparação à DRX (em μ m), tornando-a muito mais sensível à oxidação superficial e a outras fases menos proeminentes.

TABELA 5 - Os espalhamentos Raman dos compostos candidatos a constituir a camada mais externa do Hastelloy X nitretado, de acordo com a literatura, para serem comparados com a Figura 12. Os números sublinhados indicam os picos de maior intensidade.

Elemento	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Referência
CrN	Possíveis bandas largas em ~200 cm ⁻¹ e ~500 cm ⁻¹	Biava <i>et al.</i>
Cr ₂ N	215, 267, 284, 385, 490, 586, 667, 943	Barata <i>et al.</i>
CrO ₂	458, 570	Monnereau <i>et al.</i>
Cr ₂ O ₃	<u>305</u> , 348, <u>524</u> , <u>550</u> , 610, 826 291, 348, <u>550</u> , 512, <u>650</u> , 688, 1389	Monnereau <i>et al.</i> Base de dados RRUFF (ID: R060892)
Cr ₂ O ₅	421, 446, 741, 838, 865, <u>880</u>	Monnereau <i>et al.</i>
Cr-O-N	606-720 broad band, 675-834 broad band	Urgen <i>et al.</i>
NiFe ₂ O ₄	325, 455, 488, 565, 650, <u>695</u>	Kim <i>et al.</i>
	425, <u>508</u> , 549, <u>665</u>	Kim <i>et al.</i>
NiCr ₂ O ₄	425, <u>511</u> , <u>686</u> , 796 ~670	Wang <i>et al.</i> Farrow <i>et al.</i>
FeCr ₂ O ₄	~660	Farrow <i>et al.</i>
Fe ₃ N _{1.33}	305, <u>493</u> , 669, 948	Base de dados RRUFF (ID: R060343)
NiO	547, 732, 906, <u>1091</u> , <u>1470</u>	Base de dados RRUFF (ID: R080121)
Fe ₂ O ₃	224, 244, <u>293</u> , <u>412</u> , 498, 613, 1319	Base de dados RRUFF (ID: R040024)
MoO ₃	<u>290</u> , 339, 381, 476, 670, <u>822</u> , <u>998</u>	Base de dados RRUFF (ID: R100217)

Fonte: A autora.

A Figura 13 apresenta difratogramas de raios X da superfície PN700 em vários ângulos de incidência fixos. De forma semelhante ao PN400 e PN600, os picos em $2\theta \approx 44^\circ$ e 51° deslocaram-se das posições da austenita do substrato $\gamma_{(111)}$ e $\gamma_{(200)}$,

indicando uma complexa mistura com nitretos, carbetos e a fase γ_N . Uma visão detalhada na Figura 13b mostra o pico principal movendo-se gradualmente em direção à posição $\gamma_{(111)}$, à medida que o volume de interação dos raios X aumentava e passava a englobar a interface camada-substrato, o que é consistente com o perfil atômico da %N e as profundidades de penetração dos raios X mostradas na Figura 13c.

O pico em $2\theta \approx 36,5^\circ$ é atribuído a nitretos, especialmente CrN e Cr_2N , devido à sua entalpia de formação favorável na liga. Diferentemente das demais condições de tratamento, a fase γ_N foi observada apenas em maiores profundidades de análise (ângulos rasantes de 20° e 30°), o que está de acordo com a presença de uma região em formato de platô de N até aproximadamente 2 μm de profundidade. O parâmetro de rede da fase γ_N , a_{γ_N} , foi o menor entre os estudados: assumindo uma simetria cúbica aproximada (Oliveira *et al.*, 2021) para a qual:

$$a^2 = d^2(h^2 + k^2 + l^2) \quad (6)$$

Onde d é o espaçamento entre planos e (hkl) são os índices de Miller, e considerando os picos $\gamma_{(111)}$ em $2\theta \approx 37,4^\circ$ para o PN400 e $2\theta \approx 41,7^\circ$ para o PN700, obtêm-se: $a_{\gamma_N, \text{PN400}} = 2.19 \text{ \AA}$ e $a_{\gamma_N, \text{PN700}} = 2.01 \text{ \AA}$, o que representa uma redução de 8%.

Esse resultado sugere uma menor concentração de nitrogênio em solução sólida, C_N , conforme a Lei de Vegard:

$$a_{\gamma_N} = a_\gamma + \alpha_N C_N \quad (7)$$

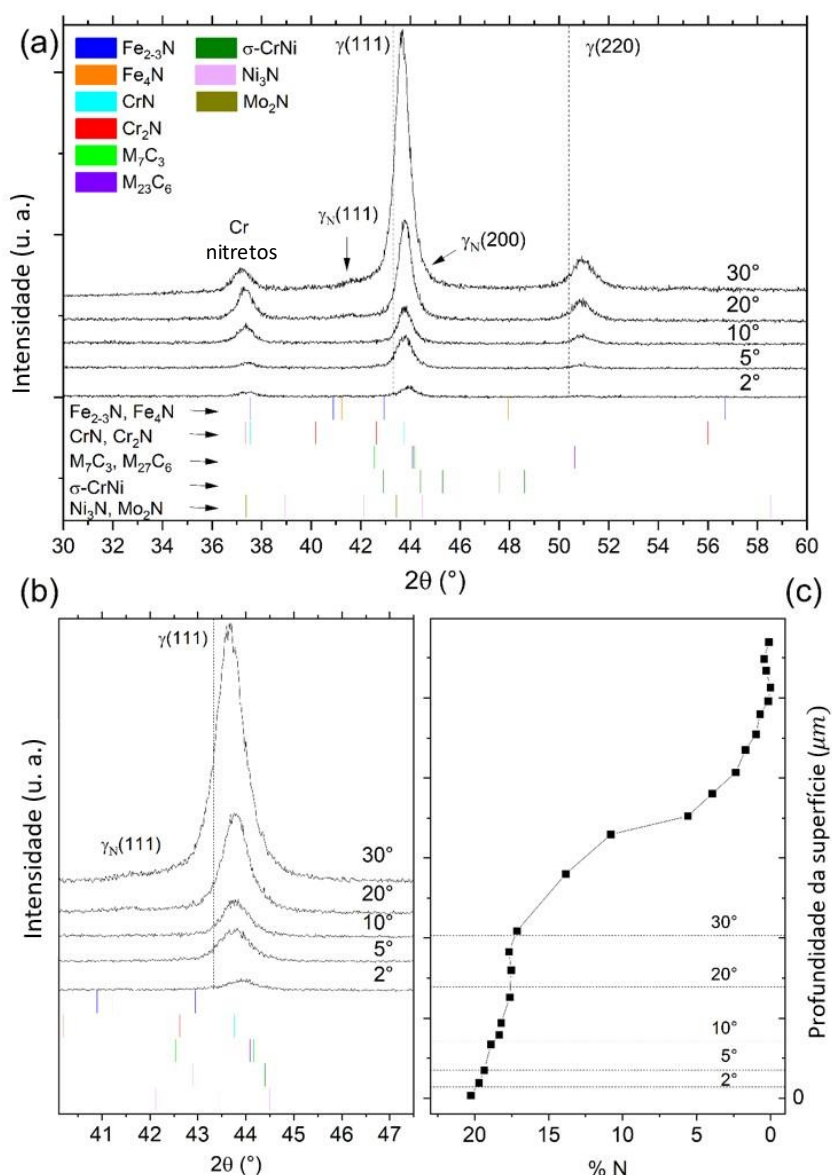
onde α_N é uma constante empírica (Oliveira *et al.*, 2021).

Esse fenômeno, embora aparentemente inconsistente com as condições térmicas que favorecem o crescimento da camada, reflete a já mencionada imobilização significativa do nitrogênio na forma de nitretos próximos à superfície do PN700. A difusão mais lenta também reduziu a dissolução de nitrogênio na matriz austenítica para o mesmo tempo de tratamento.

O aumento da temperatura de nitretação a plasma resultou na principal modificação superficial do Hastelloy X, com uma transição progressiva de solução sólida de nitrogênio (austenita expandida γ_N , para uma mistura de γ_N e fases nitretadas, até nitretos predominantes (notadamente CrN e Cr_2N). Compostos nitretos na superfície mais externa estavam presentes mesmo nas temperaturas de tratamento mais baixas. A evolução das camadas foi moldada por fatores como

temperatura, o mecanismo de aprisionamento e liberação de nitrogênio, e a depleção de cromo, os quais influenciaram a difusão de nitrogênio e a expansão das camadas durante o processamento.

Figura 12. (a) Difratogramas de raios X em incidência rasante da superfície do Hastelloy X, nitretada a plasma a 700 °C (PN700), adquiridos em ângulos de incidência de 2° a 30°. As profundidades de análise calculadas variaram de 0,14 µm a 2 µm. Os padrões de referência das fases consideradas na análise são fornecidos para comparação. (b) Uma inspeção mais detalhada revela que o pico principal se desloca progressivamente em direção à posição $\gamma_{(111)}$, à medida que o volume de interação dos raios X se expande para cobrir a interface camada-substrato — observação sustentada pelo perfil atômico de %N e pelas profundidades de penetração dos raios X mostradas em (c).



Fonte: A autora.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Assim como nos testes de DRX, as propriedades mecânicas foram medidas por nanoindentação tanto nas superfícies modificadas das amostras quanto nos lados opostos, que não foram expostos ao tratamento por plasma, a fim de avaliar os efeitos do aquecimento térmico no volume do Hastelloy X.

A Figura 14 ilustra que o aquecimento proveniente dos processamentos a plasma TT400 e TT600 resultou em apenas efeitos leves sobre o substrato solubilizado, visto que a dureza média à indentação aumentou ligeiramente, mas permaneceu dentro das variações estatísticas. No entanto, a amostra TT700 apresentou uma variação mais considerável, de 2,37 GPa para 3,57 GPa. Os módulos de elasticidade médios aumentaram aproximadamente 37% em todas as amostras aquecidas. Essas mudanças são atribuídas aos efeitos da recristalização de carbeto dependente da temperatura sobre a estrutura do material, conforme mostrado na Figura 9b. As alterações de dureza podem estar associadas ao mecanismo de endurecimento por precipitação (Meyers; Chawla, 1999), enquanto os carbeto contribuíram para a resposta elástica geral devido ao seu módulo de elasticidade mais elevado (260–300 GPa (Meyers; Chawla, 1999)) em comparação com o Hastelloy X solubilizado (208 GPa).

As variações nas propriedades dos corpos modificados termicamente são desprezíveis em comparação às das camadas nitretadas e, portanto, não são consideradas significativas na discussão subsequente. Ao medir propriedades mecânicas de camadas finas por indentação, é necessário considerar a influência do material subjacente devido à propagação do campo elasto-plástico, que alcança regiões muito mais profundas do que a profundidade de penetração do penetrador (Fischer-Cripps, 2004). Gradientes de composição ao longo da camada também são relevantes, o que se insere no mesmo contexto. Ambos os aspectos são evidentes nos perfis de dureza apresentadas na Figura 14a, conforme segue. A camada superficial produzida pela nitretação a plasma a 400 °C (PN400) consistiu predominantemente da fase de austenita expandida γ_N (Figura 10). Portanto, espera-se que a dureza permaneça relativamente constante ao longo da região com concentração estável de nitrogênio, que se estende até cerca de 5,5 μm (Figura 8), apresentando valores superiores aos do substrato devido às tensões compressivas impostas à rede cristalina. Ensaio de indentação com profundidades

correspondentes a 1/10 da espessura total da camada revelam prontamente essa condição, uma vez que as deformações plásticas ficam confinadas dentro da camada (Fischer-Cripps, 2004; Lee *et al.*, 2024), mesmo quando a zona testada é mais rasa que o comprimento de difusão do nitrogênio.

Na Figura 14a, isso aparece como a parte plana característica do perfil de dureza do PN400, com cerca de 15 GPa até 0,5 μm de profundidade. A partir desse ponto, a curva decai à medida que o substrato mais mole abaixo exerce maior influência. O perfil de dureza do PN600 revelou um comportamento bastante diferente, permanecendo quase constante em toda a região analisada. Observou-se um platô em torno de 14,7 GPa até 0,69 μm , também correspondendo a cerca de um décimo da espessura total da camada ($\sim 6,5 \mu\text{m}$, Figura 8). Embora os valores de dureza do substrato fossem semelhantes, a inclinação foi menos acentuada do que no PN400. Em contraste, a camada PN700 apresentou uma região de dureza quase constante em torno de 16 GPa, estendendo-se até 0,45 μm , fora da faixa de 10%. Para os casos PN600 e PN700, verificou-se que a fase γ_N coexistia com uma quantidade maior de nitretos próximos à superfície (Figuras 11–13). Essas superfícies modificadas por plasma estavam organizadas em dois ou mais domínios, resultando em zonas multicamadas e campos de deformação complexos, impactando assim a resposta plástica à indentação, portanto, a regra dos 10% não se aplica diretamente. No entanto, os platôs de dureza observados em PN600 e PN700 (Figura 14) podem ser considerados representativos da camada combinada γ_N /nitretos, uma vez que o subsequente declínio na dureza reflete a influência dos substratos mais moles sobre a deformação plástica. Os valores médios são resumidos na Tabela 6.

A dureza à indentação da camada rica em γ_N produzida em PN400 foi de 15,07 GPa. Em comparação, sob parâmetros de tratamento a plasma semelhantes (350 °C – 400 °C), a fase γ_N obtida em diferentes aços inoxidáveis Fe-Cr-Ni apresentou dureza de aproximadamente 12 GPa (Cardoso *et al.*, 2016; Schibicheski *et al.*, 2022; Schibicheski *et al.*, 2023), notavelmente inferior ao valor de PN400, enquanto o Inconel 718 mostrou valores de dureza comparáveis, variando entre 12 GPa e 16 GPa (Palma Calabokis *et al.*, 2024). Essas diferenças podem ser atribuídas à melhor retenção de nitrogênio dentro da matriz da superliga, conforme discutido anteriormente (Figura 14a). Essa tendência também se mantém para as camadas mistas γ_N /nitretos (Schibicheski *et al.*, 2022; Schibicheski *et al.*, 2023; Palma Calabokis *et al.*, 2024).

TABELA 6 - Propriedades mecânicas das superfícies de Hastelloy X tratadas termicamente (TT) e nitretadas por plasma (PN).

Condição	Espessura aproximada da camada ^a (μm)	Dureza – H (GPa)	Módulo de elasticidade - E (GPa)	$\frac{H}{E}$ ($\times 10^{-3}$)
Sol	-	2.37 ± 0.04	162 ± 6	15
TT400	-	2.43 ± 0.05	222 ± 12	11
PN400	5.5	15.07 ± 1.65 ^a	269 ± 21 ^a	56
TT600	-	2.40 ± 0.06	211 ± 9	11
PN600	6.5	14.71 ± 2.10 ^b	314 ± 33 ^b	47
TT700	-	3.57 ± 0.11	238 ± 11	15
PN700	3.2	15.85 ± 1.92 ^c	365 ± 33 ^c	43

^a Conforme Figura 8.

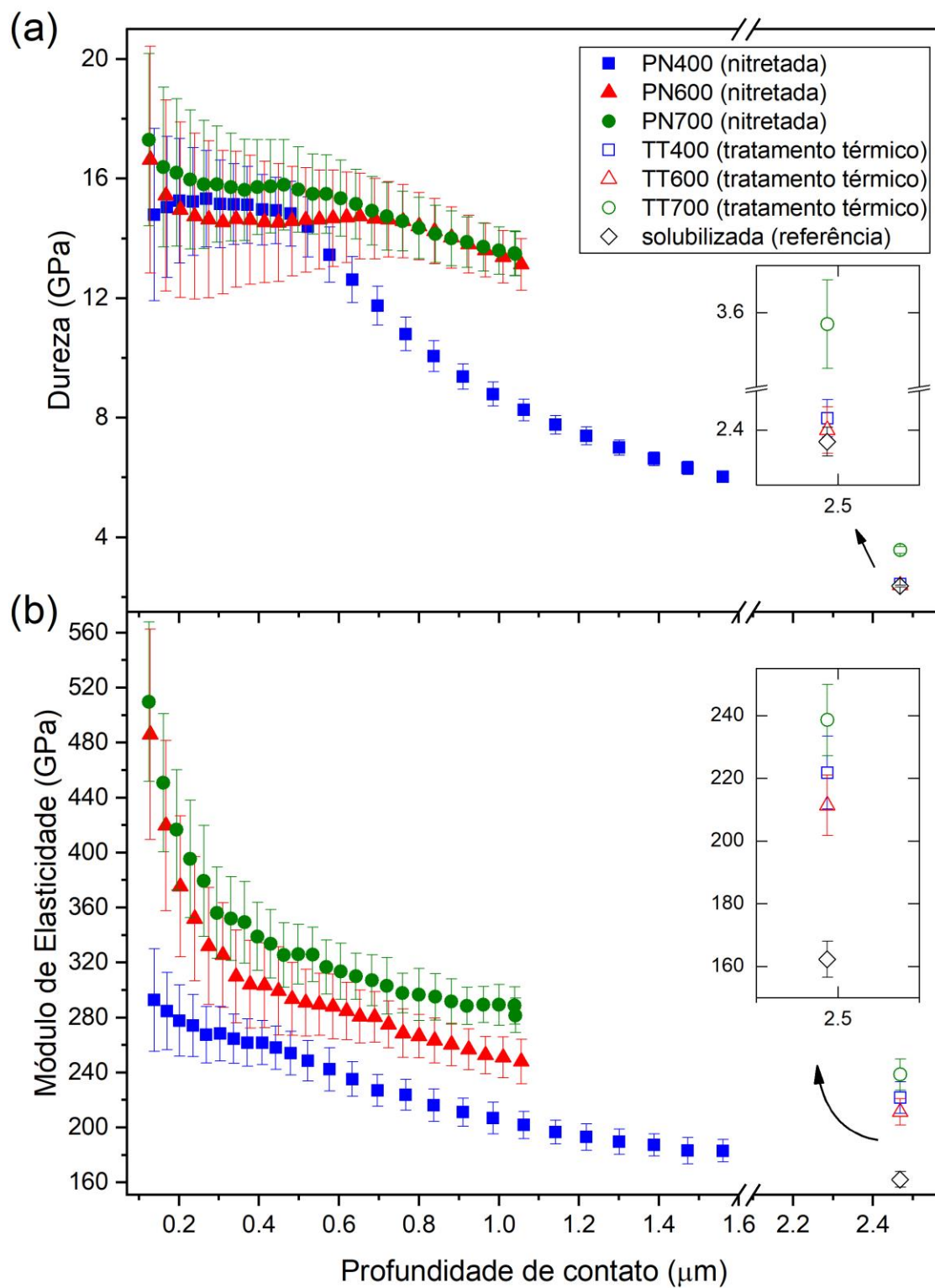
^b Valor médio calculado no intervalo de profundidade de contato de 0,2–0,6 μm na Figura 14.

^c Valor médio calculado no intervalo de profundidade de contato de 0,3–1,14 μm na Figura 14.

Fonte: A autora.

Os perfis de módulo de elasticidade, mostrados na Figura 14b, evoluíram de forma diferente da dureza, pois o substrato ou a natureza multicamada da superfície nitretada afeta essa propriedade em todas as profundidades. As deformações elásticas se propagam mais profundamente do que as plásticas, o que resulta na ausência de platôs bem definidos nos perfis de indentação (Fischer-Cripps, 2004; Zak *et al.*, 2022). Métodos analíticos foram desenvolvidos para estimar o módulo elástico efetivo de filmes finos, descontando a influência do substrato (Hay; Crawford, 2011). Entretanto, a presença de gradientes de composição ao longo da camada apresenta novos e complexos desafios, uma vez que esses métodos foram projetados para revestimentos uniformes.

Figura 13- Perfis de dureza e módulo de elasticidade, medidos por nanoindentação com o método QCSM nas superfícies nitretadas (PN). No lado oposto das amostras, correspondente aos volumes tratados termicamente (TT), os ensaios foram realizados apenas com carga máxima de 400 mN.



Fonte: A autora.

A variação do módulo de elasticidade com a profundidade de indentação está em conformidade com as composições das camadas descritas na seção anterior. A camada PN400, dominada pela fase γ_N , apresentou um perfil mais baixo do que o observado em outras duas condições, que também continham uma quantidade maior de nitretos. Os nitretos, que compõem as camadas superiores, possuem alto módulo de elasticidade (nitretos de cromo: 190–520 GPa (Chen *et al.*, 2004)), o que se refletiu em quedas acentuadas iniciais (de cerca de 500 GPa para 350 GPa) nos perfis de PN600 e PN700 em pequenas profundidades. A mudança de inclinação na curva do PN400, em torno da profundidade de penetração de $\sim 0,44 \mu\text{m}$, pode indicar uma zona de transição em que o substrato passou a exercer maior influência sobre a camada rica em γ_N . Para comparação, a Tabela 6 apresenta os valores médios de módulo elástico calculados nas mesmas faixas consideradas para a dureza.

A discrepância marcante entre a porção inferior do perfil do PN400 e o substrato correspondente (TT400) pode ser atribuída a um artefato de medição. Enquanto o último ponto medido dentro da camada apresentou um módulo de elasticidade de 183 GPa, o valor foi de 222 GPa para o lado oposto (apenas aquecido) da mesma amostra. Como referência, valores de módulo de elasticidade à indentação para a fase γ_N , produzida em outras ligas Fe-Cr-Ni por nitretação a plasma foram relatados como sendo tanto maiores do que os do material base (aço inoxidável AISI 316L (Stinville *et al.*, 2011)) quanto, como neste caso, menores (aço inoxidável superaustenítico (Schibicheski *et al.*, 2022)). No entanto, usando uma abordagem experimental diferente (DRX *in situ* durante compressão/descompressão (Oliveira *et al.*, 2021)), o módulo de elasticidade da fase γ_N , no AISI 316L foi encontrado como sendo inferior ao da austenita, embora aumentasse com a pressão hidrostática aplicada, além disso, observou-se uma realocação de nitrogênio entre orientações cristalográficas induzidas por tensões. Portanto, o módulo de elasticidade obtido por indentação pode ser afetado pelo próprio processo de medição.

Por fim, o conhecimento da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) permite inferir outras propriedades e comportamentos da superfície nitretada. Parâmetros como resistência ao desgaste e tenacidade à fratura de revestimentos protetores podem ser estimados usando a razão H/E, considerada um parâmetro preditivo (Beake, 2022). Por esse critério, conforme resumido na Tabela 6, a nitretação a plasma resultou no fortalecimento da superfície do Hastelloy X, com um aumento significativo em torno de cinco vezes para a camada PN400.

4.3 DIFUSIVIDADE TÉRMICA

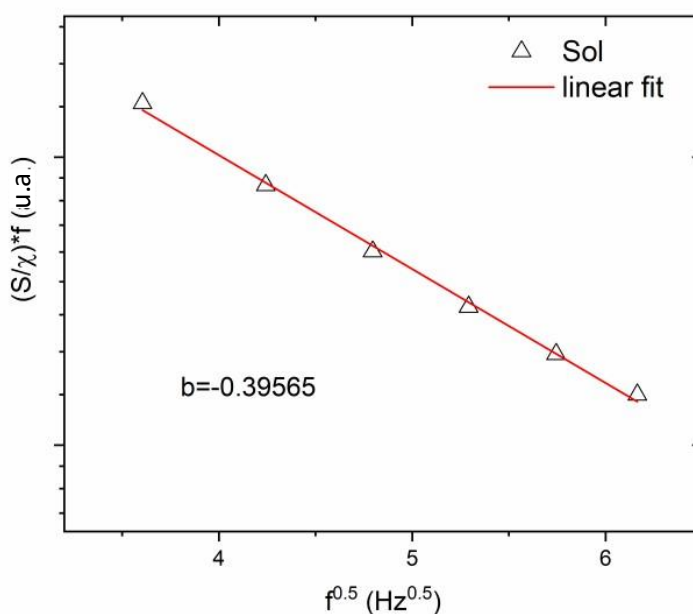
As medidas fotoacústicas para a determinação da difusividade térmica foram realizadas em dez execuções, na faixa de frequência de modulação de 13 a 103 Hz. A amplitude do sinal fotoacústico foi normalizada pela função de resposta do microfone χ (Marquezini *et al.*, 1991).

A amplitude do sinal fotoacústico (PA) normalizado, em escala logarítmica, e mostrou que o modelo de difusão térmica de Rosencwaig e Gersho (RG) é válido na faixa de frequência de 13 a 38 Hz, comportando-se como uma amostra termicamente grossa ($f^{1.5}$) (Rosencwaig; Gersho, 1976).

No entanto, para frequências mais altas, a contribuição dominante foi a flexão termoelástica (visto que a amplitude do sinal apresentou comportamento proporcional a ($f^{1.0}$)) (Vargas; Miranda, 1990).

A Figura 15 apresenta um gráfico semilogarítmico da amplitude normalizada correspondente à amostra de Hastelloy X em função da raiz quadrada da frequência de modulação. Na faixa de frequência de 13 a 38 Hz, a amplitude do sinal fotoacústico foi caracterizada pelo comportamento exponencial da Equação 1; esse comportamento ocorreu em todas as amostras.

Figura 14 – Gráfico linear típico do sinal PA normalizado, em função de da resposta do microfone (equação 7), para o material solubilizado Hastelloy X.



Fonte: A autora.

Na Tabela 7 são apresentados a espessura das amostras, o coeficiente angular (b), a difusividade térmica do Hastelloy X solubilizado e a difusividade térmica efetiva do Hastelloy X nitretado (sistema constituído por uma camada de nitreto de espessura micrométrica sobre o substrato). O desvio padrão foi calculado como o erro experimental do valor de b na Equação 7, utilizando a fórmula padrão de propagação de erro.

A Tabela 7 apresenta os valores de difusividade térmica (α) calculados neste estudo, juntamente com variáveis relevantes para facilitar a discussão. É importante destacar que a difusividade térmica é reconhecida como uma propriedade que responde a mudanças composicionais, estruturais e microestruturais nos materiais (Ziegler; Hasselman, 1981; Qin *et al.*, 2024; Quested *et al.*, 2009).

TABELA 7– Resposta experimental da difusividade térmica para o Hastelloy X solubilizado e difusividade térmica efetiva do Hastelloy X nitretado, comparadas às características relevantes das amostras analisadas.

Amostra	Espessura da amostra (μm)	b (coeficiente angular)	Difusividade térmica α ($\times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)	Espessura da camada (μm)	Composição principal da camada modificada ^a	Composição do substrato ^b
Sol	1449	0.39565	2.7 ± 0.2	-	-	γ
PN400 + TT400	1692	0.41362	5.2 ± 0.2	5.5	γ_{N}	γ + carbetos (+)
PN600 + TT600	1659	0.39594	5.5 ± 0.2	6.5	γ_{N} + nitretos (+)	γ + carbetos (+)
PN700 + TT700	1723	0.38123	6.4 ± 0.2	3.2	γ_{N} + nitretos (++)	γ + carbetos (++)

Os marcadores (+) indicam qualitativamente a importância dos nitretos — principalmente CrN/Cr₂N — na composição da camada modificada.

^b Os marcadores (+) representam qualitativamente o grau de reprecipitação dos carbetos M₇C₃ e M₂₃C₆, conforme inferido a partir das alterações observadas na matriz austenítica, mostradas na Figura 9.

Fonte: A autora.

A difusividade térmica estimada para o Hastelloy X solubilizado foi de $2,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Esse valor é comparável ao relatado para níquel puro ($2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Agazhanov *et al.*, 2020)) e ferro puro ($2,32 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Agazhanov *et al.*, 2023)), medidos pelo método de flash a laser em temperatura ambiente. Quested *et al.* (2009) estimaram, também em temperatura ambiente e utilizando o mesmo método, a difusividade térmica de várias superligas à base de níquel, encontrando valores uma ordem de

magnitude menores para as ligas IN 738 ($2,65 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) e Ren 80 ($2,77 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) (Quested *et al.*, 2009).

Por razões semelhantes, a reprecipitação de carbeto induzida pelo calor na matriz austenítica do material previamente solubilizado contribuiu para o aumento observado na difusividade térmica das amostras nitretadas por plasma, conforme detalhado na Tabela 7. Esse aumento representa uma modificação estrutural, e não composicional, que também afeta a dispersão de fônons no sólido e, consequentemente, suas propriedades térmicas (Ashcroft; Mernin, 1976). A condição PN700 apresentou a maior variação de α , com um aumento de 2,4 vezes, coincidindo com o deslocamento notável dos picos γ nos perfis de DRX da Figura 9b, atribuído à formação de M_7C_3 e M_{23}C_6 .

Além das modificações volumétricas, as camadas modificadas também impactaram os resultados. A investigação das propriedades térmicas de camadas muito finas em relação às dimensões do componente permanece complexa e pouco explorada. Um estudo pioneiro de Prandel *et al.* (2013), empregando a técnica da célula fotoacústica aberta, mostrou que o valor de α para o aço inoxidável AISI 304 aumentou cerca de 1,7 vezes após a nitretação a plasma a 400 °C por 4 h, após aquecimento, outras alterações estruturais e a difusão de nitrogênio resultaram em um aumento adicional de 71% na difusividade térmica do material. Em outro estudo, verificou-se que até mesmo uma modificação superficial simples, como a abrasão com lixas de SiC, produziu mudanças detectáveis no sinal fotoacústico (Somer *et al.*, 2022). Mais recentemente, Somer *et al.* (2025) investigaram sistematicamente os componentes termoelásticos e termodifusivos dos sinais fotoacústicos em amostras opacas de duas camadas, demonstrando a alta sensibilidade desse sinal a variações na ordem fracionária dos revestimentos constituintes (Somer *et al.*, 2022).

As difusividades térmicas da Hastelloy X nitretado, listadas na Tabela 7, estão em conformidade com essas observações. Todas as modificações superficiais resultaram em maiores valores de α em comparação à liga base, com diferenças perceptíveis entre os tratamentos. A espessura da camada inicialmente aumentou com a temperatura e depois diminuiu. De modo geral, as variações estruturais seguiram uma tendência em direção à estabilidade termodinâmica:

- A camada PN400 consistiu principalmente na fase γ_N ;
- A PN600 apresentou tanto γ_N quanto uma camada superior mais fina de nitretos;
- Em PN700, a camada de nitretos ultrapassou a espessura da γ_N .

Consequentemente, α apresentou apenas um pequeno aumento de PN400 para PN600, ambas ricas em γ_N , mas aumentou 14% (de $5,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ para $6,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) na amostra PN700, rica em nitretos.

Possivelmente, as modificações combinadas de composição e estrutura nas superfícies das ligas tiveram um impacto mais significativo sobre a difusividade térmica do que a formação moderada de carbeto na matriz.

A difusividade térmica quantifica a taxa com que o calor se propaga ou se dissipa em um material (An, 2022; Tansel, 2023; Shamsaei *et al.*, 2022). Do ponto de vista aplicativo, caso o material seja utilizado como camada endurecida de suporte para revestimentos térmicos protetores (TBC's), a camada nitretada deve atuar de forma sinérgica com o revestimento, ajudando a evitar o superaquecimento do componente da superliga. Além disso, a compatibilidade térmica entre o TBC e a camada nitretada é essencial para garantir baixos gradientes de temperatura, reduzindo assim o risco de tensões térmicas, trincas e descolamento do revestimento.

A difusividade térmica do Hastelloy X nitretado encontra-se na faixa de $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, semelhante ou até uma ordem de magnitude maior do que a de revestimentos térmicos típicos (TBCs), que variam entre 10^{-6} e $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (Takahashi *et al.*, 2022; Bison *et al.*, 2011). Essas diferenças podem ser aceitáveis em certas aplicações práticas.

5. CONCLUSÕES

Camadas modificadas com três constituições distintas foram produzidas por meio da nitretação a plasma nas superfícies da superliga Hastelloy X, que possui base predominante de níquel. No experimento foi utilizada a temperatura como parâmetro de controle. Os resultados relativos à estrutura, microestrutura, propriedades mecânicas e difusividade térmica foram correlacionados com as transformações induzidas pelo processamento no material de base correspondente.

A concentração total de nitrogênio retida nas camadas modificadas varia entre 15 e 20%. A fase austenítica expandida supersaturada (γ_N ou fase S) formada na liga de níquel apresenta anisotropia cristalográfica mais acentuada em comparação às ligas inoxidáveis FeCrNi nitretadas.

A temperatura de tratamento, o mecanismo de aprisionamento e liberação de nitrogênio e o empobrecimento em cromo são fatores que regem a difusão de nitrogênio na matriz austenítica e, conseqüentemente, a composição das camadas formadas. As principais modificações obtidas foram:

- formação da fase γ_N a 400 °C;
- a 600 °C, surgimento de fases de nitretos, principalmente CrN / Cr₂N, sobre uma região rica em γ_N ;
- a 700 °C, formação de uma camada de nitretos (nitride case) cuja espessura ultrapassa a da camada γ_N subjacente.

A espessura total da camada aumenta com a temperatura até 600 °C (6,5 μ m) e diminui a 700 °C (3,2 μ m), comportamento consistente com a precipitação intensificada de nitretos.

As propriedades mecânicas das superfícies modificadas variam de acordo com as mudanças estruturais. A camada rica em γ_N formada a 400 °C apresentou dureza (H) de 15 GPa e módulo de elasticidade (E) de 269 GPa, correspondendo a aumentos de 6,2 vezes e 21%, respectivamente, em relação ao material base. A presença de camadas de nitretos próximas à superfície resulta em resposta mecânica superior, embora não altere significativamente a relação H/E (indicador de resistência ao desgaste). Carbetos metálicos precipitam-se na matriz austenítica aquecida, mas seus efeitos sobre H e E são mínimos.

A difusividade térmica da liga é fortemente alterada pela nitretação a plasma, sendo que as mudanças superficiais de composição e estrutura parecem ter maior impacto do que a formação de carbeto na matriz. Em comparação com o Hastelloy X não tratado ($2,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), os valores aumentaram em mais de 100% (400–600 °C) e em 2,4 vezes a 700 °C.

Esses resultados indicam que as camadas produzidas por nitretação a plasma podem proporcionar superfícies mecanicamente resistentes ao Hastelloy X, mantendo, ao mesmo tempo, a integridade e funcionalidade dos revestimentos protetores (como os TBCs – *Thermal Barrier Coatings*) aplicados sobre elas.

6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Como atividades futuras, sugere-se a realização de novas nitretações e análises por PIII. Também estudos sobre a evolução térmica das camadas nitretadas, ensaios de corrosão incluindo a corrosão a quente, determinação da energia de *gap* da camada nitretada, com o objetivo de analisar as condições de aplicação final do material em turbinas de aeronaves e realizar a espectroscopia Raman na secção transversal da amostra nitretada. Após estes novos testes, se possível, realizar deposições de TBC's sobre a superfície nitretada com estudos comparativos entre ambas.

REFERÊNCIAS

AGAZHANOV, A. S.; SAMOSHKIN, D. A.; KOZLOVSKII, Y. M. Critical indexes of the nickel thermal diffusivity. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2020. p. 012163.

AGAZHANOV, A. Sh; SAMOSHKIN, D. A.; STANKUS, S. V. Thermal conductivity and thermal diffusivity of iron in the temperature range of 300–1700 K. **Physics of Metals and Metallography**, v. 124, n. 12, p. 1189-1197, 2023.

ALIMOHAMMADI, A.; KHORRAM, A.; ARAEE, A. Microstructural evolution of NiCoCrAlY/YSZ bilayer coating applied to Hastelloy X superalloy by laser cladding. **Vacuum**, v. 233, p. 114037, 2025.

ALVES JR, C. **Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: EDUFRRN, 2001.

AN, J. Polymer materials for additive manufacturing. In: **Digital Manufacturing**. Elsevier, 2022. p. 221-245.

ANTONOV, S. et al. σ and η Phase formation in advanced polycrystalline Ni-base superalloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 687, p. 232-240, 2017.

ASHCROFT, M. N.; MERMIN, D. N. Solid state physics, **Saunders College Publishing**, Fort Worth, 1976.

ASHOFTEH, Afshin; RAJABZADEH, Morteza. Advances in thermal barrier coatings modeling, simulation, and analysis: A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 44, n. 14, p. 116693, 2024.

BARATA, A.; CUNHA, L.; MOURA, C. Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques. **Thin solid films**, v. 398, p. 501-506, 2001.

BEAKE, B. D. The influence of the H/E ratio on wear resistance of coating systems—Insights from small-scale testing. **Surface and coatings technology**, v. 442, p. 128272, 2022.

BIAVA, Giovany et al. Evaluation of high temperature corrosion resistance of CrN, AlCrN, and TiAlN arc evaporation PVD coatings deposited on Waspaloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 438, p. 128398, 2022.

BISON, P.; CERNUSCHI, F.; CAPELLI, S. A thermographic technique for the simultaneous estimation of in-plane and in-depth thermal diffusivities of TBCs. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 10, p. 3128-3133, 2011.

BOGDAN, M.; PETER, I. A comprehensive understanding of thermal barrier coatings (TBCs): applications, materials, coating design and failure mechanisms. **Metals**, v. 14, n. 5, p. 575, 2024.

BORGIOLI, F. From austenitic stainless steel to expanded austenite-S phase: formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase. **Metals**, v. 10, n. 2, p. 187, 2020.

CAMACHO, N. et al. The effect of temperature during plasma nitriding on the properties of IN718 additively manufactured by laser beam powder bed fusion. **Surface and Coatings Technology**, v. 494, p. 131373, 2024.

CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low-temperature Thermochemical Treatments of. **Plasma Science and Technology: Progress in Physical States and Chemical Reactions**, p. 107, 2016.

CASTELETTI, L. C. et al. Effect of plasma nitriding on the wear and corrosion properties of hastelloy CW2M alloy. **ASTM International. Journal**, v. 8, n. 7, 2011.

CECCARELLI, M. . **Robot Manipulators**. BoD–Books on Demand, 2008.

CHEN, H.Y.; LU, F. H. Oxidation behavior of chromium nitride films. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, p. 2179-2184, 2006.

CHEN, H. Y.; TSAI, C. J.; LU, F. H. The Young's modulus of chromium nitride films. **Surface and Coatings Technology**, v. 184, n. 1, p. 69-73, 2004.

CHUPROSKI, R. F. et al. Controlling plasma-based surface modifications of an austenitic alloy by thermochemical and athermal diffusions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 980, p. 173634, 2024.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of x-ray diffraction, Prentice Hall. **Upper Saddle River, NJ**, v. 388, 2001.

CZERWIEC, T. et al. Is “expanded austenite” really a solid solution? Mössbauer observation of an annealed AISI 316L nitrided sample. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 811, p. 151972, 2019.

DHANABALAN, S. et al. An enhancement in the copper electrode wear characteristic electrical discharge machined inconel 718 through ion nitriding, laser surface hardening and hybrid process. **Surface Review and Letters**, v. 32, n. 06, p. 2440001, 2025.

DE SOUZA, G. B. **Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédica**, 2010. 245 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - UFPR, Curitiba, 2010.

DE SOUZA (b), S. D. et al. Mössbauer spectroscopy study on the corrosion resistance of plasma nitrided ASTM F138 stainless steel in chloride solution. **Materials Characterization**, v. 61, n. 10, p. 992–999, 2010

DE SOUZA (c), J. S. et al. **Thermal Characterization Of Hardmetal By Open Photoacoustic Cell Technique**. In: COBEM-2017-0352. 2017. Curitiba.

DE OLIVEIRA, W. R. et al. Symmetry between the anisotropic N behavior in the lattice under high pressures and the formation of expanded austenite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 871, p. 159509, 2021.

DIAS, D. T. **Caracterização óptica e térmica de materiais poliméricos via métodos foto térmicos**. 2005. 165 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2005-a.

DILTEMIZ; S. F., ZHANG, S., Superalloys for superjobs, in: S. Zhang, D. Zhao (Eds.), **Aerosp. Mater. Handb.**, Taylor & Francis, Boca Raton, 2013: pp. 2–75.

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

DRABESKI, R. G. **Desenvolvimento de filmes finos de dióxido de estanho depositados via spin-coating e caracterização das propriedades mecânicas e termo-ópticas**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

ELIASSEN, K. M.; CHRISTIANSEN, Thomas Lundin; SOMERS, Marcel AJ. Low temperature gaseous nitriding of Ni based superalloys. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 248-255, 2010.

ERIKSSON, Robert. **Thermal barrier coatings: Durability assessment and life prediction**. 2013. Tese de Doutorado. Linköping University Electronic Press.

FARROW, R. L.; MATTERN, P. L.; NAGELBERG, A. S. Characterization of surface oxides by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 36, n. 3, p. 212-214, 1980.

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

GUILLERMET, A. F.; FRISK, K. Thermodynamic properties of Ni nitrides and phase stability in the Ni-N system. **International journal of thermophysics**, v. 12, n. 2, p. 417-431, 1991.

HAYNES INTERNATIONAL, **Principal Features HASTELLOY® X alloy**, 06002 (2025).

HAY, J.; CRAWFORD, B. Measuring substrate-independent modulus of thin films. **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 6, p. 727-738, 2011.

HE, J.; LAVERNIA, E. J. Development of nanocrystalline structure during cryomilling of Inconel 625. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 9, p. 2724-2732, 2001.

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.

JO, T. S.; LIM, J. H.; DO KIM, Y. Dissociation of Cr-rich M₂₃C₆ carbide in alloy 617 by severe plastic deformation. **Journal of nuclear materials**, v. 406, n. 3, p. 360-364, 2010.

KARIMI, A. et al. High temperature oxidation resistance of plasma sprayed and surface treated YSZ coating on Hastelloy X. **Surface and Coatings Technology**, v. 321, p. 378-385, 2017.

KIM, J. et al. In situ Raman spectroscopic analysis of surface oxide films on Ni-base alloy/low alloy steel dissimilar metal weld interfaces in high-temperature water. **Journal of Nuclear Materials**, v. 449, n. 1-3, p. 181-187, 2014.

KOPEC, Mateusz. Effect of aluminide coating thickness on high-temperature fatigue response of MAR-M247 nickel-based superalloy. **Coatings**, v. 14, n. 8, p. 1072, 2024.

KOVACÍ, H. et al. Effect of plasma nitriding parameters on the wear resistance of alloy Inconel 718. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 58, n. 7, p. 470-474, 2016.

KOVÁŘÍK, O. et al. Damping measurement during resonance fatigue test and its application for crack detection in TBC samples. In: **International Journal of Fatigue**. 2016. p. 300-309.

KURELO, B. C. S. et al. Improved saline corrosion and hydrogen embrittlement resistances of superaustenitic stainless steel by PIII nitriding. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 1717-1731, 2022.

KYZY, S. et al. Thermo-physical properties of Hastelloy X and Haynes 214 close to the melting range. **Materials Science and Technology**, v. 36, n. 10, p. 1012-1019, 2020.

LEE, H. et al. Evaluation of elastic constants of M₂₃C₆ and M₇C₃ embedded in Fe-Cr-C alloys using in-situ XRD tensile test and self-consistent model. **Materialia**, v. 38, p. 102274, 2024.

LEROY, C. et al. Plasma assisted nitriding of Inconel 690. **Surface and Coatings Technology**, v. 142, p. 241-247, 2001.

LIU, R. YAO; M. X., High-Performance Wear/ Corrosion-Resistant Superalloys, in: S. Zhang, D. Zhao (Eds.), **Aerosp. Mater. Handb.**, Taylor & Francis, Boca Ratón, 2013: pp. 151–235.

LIU, K. et al. Study of stress-driven cracking behavior and competitive crack growth in functionally graded thermal barrier coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 473, p. 129969, 2023.

LORRAIN, P.; CORSON, D. R. **Electromagnetic fields and waves**. 1970.

MAENDL, S.; GERLACH, J.W.; MANOVA, D. Nitrogen isotope marker experiments in austenitic stainless steel for identification of trapping/detrapping processes at different temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 472, p. 129952, 2023.

MANSANARES, A. M. , ALVARADO-GIL J. J., . ZELAYA A., VARGAS H., Photoacoustic measurements of the thermal properties of two-layer system. **Physical Review B - Condensed Matter**, v. 42, p. 4477-4486, 1990.

MANOJ, I. V.; JOY, R.; NARENDRANATH, S. Investigation on the effect of variation in cutting speeds and angle of cut during slant type taper cutting in WEDM of Hastelloy X. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 45, n. 2, p. 641-651, 2020.

MANOVA, D. et al. 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.

MARCHESE, G. et al. Microstructural evolution of post-processed Hastelloy X alloy fabricated by laser powder bed fusion. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 486, 2019.

MARQUEZINI, M. V. et al. Open photoacoustic cell spectroscopy. **Measurement Science and Technology**, v. 2, n. 4, p. 396, 1991.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. Cambridge university press, 2008.

MISHRA, S.K.; Laser cladding and alloying for aerospace applications, in: S. Zhang, D. Zhao (Eds.), **Aerosp. Mater. Handb.**, Taylor & Francis, Boca Raton, 2013: pp. 109–148.

MONNEREAU, O. et al. Chromium oxides mixtures in PLD films investigated by Raman spectroscopy. **Journal of optoelectronics and Advanced Materials**, v. 12, n. 8, p. 1752, 2010.

MOURITZ, A.P. **Introduction to aerospace materials**, Woodhead Publishing, Oxford, 2012.

MUSALEK, R. et al. Fatigue Performance of TBCs on Hastelloy X Substrate During Cyclic Bending. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 25, n. 1, p. 231-243, 2016.

MANI PANDI, A. S.; KUMAR, V. S. A review: Fabrication techniques of the Hastelloy (super alloy) composites and it impacts on the properties. **Materials Today: Proceedings**, 2024.

PALMA CALABOKIS, Oriana et al. Nitriding Treatments in Nickel–Chromium-Based Superalloy INCONEL 718: A Review. **Coatings**, v. 14, n. 8, p. 993, 2024.

PANKRATZ, L. B. Bulletin 696: **Thermodynamic Properties of Carbides, Nitrides, and Other Selected Substances**. 1994.

PANTOJA, G. et al. Progressive scratch and multipass scratch testing of nitrided Inconel 718: Practical adhesion behavior and damage evolution. **Surface and Coatings Technology**, p. 132586, 2025.

PASTUKH, I. Energy model of glow discharge nitriding. **Technical Physics**, v. 61, n. 1, 2016.

PAUZI, A. A. et al. Wear characteristics of superalloy and hardface coatings in gas turbine applications—a review. **Metals**, v. 10, n. 9, p. 1171, 2020.

PENG, X. WANG, F. High-Temperature Oxidation of Aerospace Materials, in: S. Zhang, D. Zhao (Eds.), **Aerosp. Mater. Handb.**, Taylor & Francis, Boca Ratón, 2003: pp. 237–271.

PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. J. Open-cell photoacoustic radiation detector. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 7, p. 2955-2959, 1987.

PETTIT, F. S., MEIER, G. H. (1984) Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys. **Proceedings of Fifth International Symposium on Superalloys, Pennsylvania**. The Metallurgical Society of AIME, p. 651-687.

POURBABAK, S. et al. Microscopic investigation of as built and hot isostatic pressed Hastelloy X processed by Selective Laser Melting. **Materials characterization**, v. 153, p. 366-371, 2019.

PRANDEL, L. V. et al. Plasma nitriding process by direct current glow discharge at low temperature increasing the thermal diffusivity of AISI 304 stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 6, p. 063507, 2013.

PROTOMATIC, **Nickel-Based Superalloys in the Aerospace Industry**, (2015). Disponível em: <https://www.protomatic.com/about-us/blog/2015/09/nickel-based-superalloys-aerospace-industry> Acesso: 10 de set. 2025.

QIN, S. et al. A microstructural modification strategy to improve thermal conductivity of tool steels produced by laser powder bed fusion. **Materials Characterization**, v. 211, p. 113917, 2024.

QUESTED, P. N. et al. Measurement and estimation of thermophysical properties of nickel based superalloys. **Materials Science and Technology**, v. 25, n. 2, p. 154-162, 2009.

QUNSHUANG, Ma et al. Homogenization of carbides in Ni60/WC composite coatings made by fiber laser remelting. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 30, n. 12, p. 1417-1424, 2015.

REED, R. C.; RAE, C. M. F. 22 - Physical Metallurgy of the Nickel-Based Superalloys. Em: LAUGHLIN, D. E.; HONO, K. (Eds.). **Physical Metallurgy (Fifth Edition)**. Oxford: Elsevier, 2014. p. 2215–2290.

RENUKA, Y.; ANDERSON, A. Characterization and Comparative Analysis of Multi-Layered Thermal Barrier Coatings for High-Temperature Applications. **Thermal Engineering**, v. 72, n. 6, p. 505-513, 2025.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids.

Journal of Applied Physics, v. 47, p. 64-69, 1976

SARAVANAN, R. et al. Experimental exploration on influence of gas nitriding and chromium coated piston rings in reduction of wear and lubricant consumption in petrol engines. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, 2020. p. 020071.

SATHISHKUMAR, M.; MANIKANDAN, M.; ARIVAZHAGAN, N. Prospects of pulsed current arc welding on aerospace grade Hastelloy X. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering**, v. 235, n. 4, p. 1059-1072, 2021.

SCHIBICHESKI, K. B. C. E. et al. Improved saline corrosion and hydrogen embrittlement resistances of superaustenitic stainless steel by PIII nitriding. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 1717-1731, 2022.

SCHIBICHESKI, K. B. C. E. et al. Identification of expanded austenite in nitrogen-implanted ferritic steel through in situ synchrotron X-ray diffraction analyses. **Metals**, v. 13, n. 10, p. 1744, 2023.

SCHIBICHESKI, K. B. C. E. et al. Thermal Evolution of Expanded Phases Formed by PIII Nitriding in Super Duplex Steel Investigated by In Situ Synchrotron Radiation. **Metals**, v. 14, n. 12, p. 1396, 2024.

SFAR, K.; AKTAA, J.; MUNZ, D. Numerical investigation of residual stress fields and crack behavior in TBC systems. **Materials Science and Engineering: A**, v. 333, n. 1-2, p. 351-360, 2002.

SHAMSAEI, Mohsen; CARTER, Alan; VAILLANCOURT, Michel. A review on the heat transfer in asphalt pavements and urban heat island mitigation methods. **Construction and Building Materials**, v. 359, p. 129350, 2022.

SILVEIRA, L. L. et al. **Resistência à corrosão e cavitação de revestimentos FeMnCrSi depositados por processos de aspersão térmica de alta velocidade**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SOMER, A. et al. The influence of the surface micro-structure change on the stainless steel effective thermal diffusivity. **International Journal of Thermophysics**, v. 43, n. 10, p. 151, 2022.

SOMER, A. et al. Photoacoustic Signal of Optically Opaque Two-Layer Samples: Influence of Anomalous Thermal Diffusion. **International Journal of Thermophysics**, v. 46, n. 6, p. 1-20, 2025.

STINVILLE, J. C. et al. Anisotropy changes in hardness and indentation modulus induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 1, p. 37-40, 2011.

TAO, X. et al. An investigation of precipitation strengthened Inconel 718 superalloy after triode plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 442, p. 128401, 2022.

TAKAHASHI, R. J. et al. Heat treatment for TGO growth on NiCrAlY for TBC application. **Materials Research Express**, v. 6, n. 12, p. 126442, 2020.

TANSEL, B. Thermal properties of municipal solid waste components and their relative significance for heat retention, conduction, and thermal diffusion in landfills. **Journal of Environmental Management**, v. 325, p. 116651, 2023.

TONG, K.; YE, F.; WANG, Y. Short-range ordered structure and phase stability of supersaturated nitrated layer on austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 175, p. 314-323, 2019.

UEDA, M. et al. Novo método de implantação iônica por imersão em plasma e também deposição de componentes industriais utilizando fixação tubular e plasma gerado dentro do tubo por pulsos de alta tensão. **Review of Scientific Instruments**, v. 87, n. 1, pág. 013902, 2016.

URGEN, M. et al. The effect of oxygen content on the temperature dependent tribological behavior of Cr–O–N coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 16, p. 2272-2277, 2009.

WANG, C. et al. Precipitation behavior of sigma phase and its influence on mechanical properties of a Ni-Fe based alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 784, p. 266-275, 2019.

WANG, Z. et al. An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr₂O₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 3, p. 425-431, 2003.

ZAK, S. et al. Accurate measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation. **Journal of Materials Research**, v. 37, n. 7, p. 1373-1389, 2022.

ZHENG, W. et al. Research on heat treatment of nickel-based superalloys by laser powder bed fusion: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1010, p. 177522, 2025.

ZHANG, D. ZHAO, Preface, in: S. Zhang, D. Zhao (Eds.), **Aerosp. Mater. Handb.**, Taylor & Francis, Boca Raton, 2013.

ZHAO, J.-C.; LARSEN, M.; RAVIKUMAR, V. Phase precipitation and time-temperature-transformation diagram of Hastelloy X. **Materials Science and Engineering: A**, v. 293, n. 1-2, p. 112-119, 2000.

ZIEGLER, G.; HASSELMAN, D. P. H. Effect of phase composition and microstructure on the thermal diffusivity of silicon nitride. **Journal of Material Science**, v. 16, p. 495-503, 1981.