

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

RAFAEL FILLUS CHUPROSKI

MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE SUPERFÍCIE PELA
INSERÇÃO DE NITROGÊNIO E CARBONO EM UM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERAUSTENÍTICO

PONTA GROSSA
2019

RAFAEL FILLUS CHUPROSKI

MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE SUPERFÍCIE PELA
INSERÇÃO DE NITROGÊNIO E CARBONO EM UM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERAUSTENÍTICO

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

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena

PONTA GROSSA
2019

C559 Chuproski, Rafael Fillus
Modificações estruturais e mecânicas de superfície pela inserção de nitrogênio e carbono em um aço inoxidável superaustenítico / Rafael Fillus Chuproski. Ponta Grossa, 2019.
99 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.
Coorientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

1. Modelamento experimental. 2. Austenita expandida. 3. Difração de raios x. 4. Nanoindentação. 5. Espectroscopia raman. I. Souza, Gelson Biscaia de. II. Serbena, Francisco Carlos. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. IV.T.

CDD: 530.1

TERMO DE APROVAÇÃO

Rafael Fillus Chuproski

“Modificações estruturais e mecânicas de superfície pela inserção de nitrogênio e carbono em um aço inoxidável superaustenítico”

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

Orientador:



Dr. Gelson Biscaia de Souza
Departamento de Física – UEPG/PR



Dr. Rodrigo Perito Cardoso
Departamento de Engenharia Mecânica – UFPR/PR



Dr. Luiz Fernando Pires
Departamento de Física – UEPG/PR

Ponta Grossa, 08 de março de 2019.

AGRADECIMENTOS

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

Aos Prof. Rodrigo Perito Cardoso e Prof. Silvio Francisco Brunnato, da UFPR, pela cementação das amostras.

À Prof^a Andressa Novatski, pelo auxílio na interpretação dos resultados de Raman.

Ao prof. Paulo César Soares Jr., da PUCPR, pela realização da difração de raios X.

Ao C-LABMU pelas diversas análises.

Aos amigos e familiares pelo apoio.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

RESUMO

A inserção de nitrogênio ou carbono na superfície de ligas do sistema Fe-Cr-Ni leva a formação de uma fase expandida e metaestável, com ampla faixa de estequiometrias, supersaturada em nitrogênio (Fase S_N) ou carbono (Fase S_C). Embora suas vantagens tecnológicas sejam bem conhecidas, o mesmo não se pode dizer de suas propriedades físicas fundamentais. Nessa perspectiva, o aço inoxidável superaustenítico UNS S31254 (AISA) foi utilizado para o estudo de dois aspectos diferentes, mas complementares. Primeiramente, avaliou-se um método que permite controlar a fase S_N produzida no AISA pela implantação iônica de nitrogênio por imersão em plasma (PI3). Em segundo lugar, buscou-se o entendimento da dinâmica entre nitrogênio e carbono na estrutura do material para a formação das fases S_N e S_C . (i) Avaliou-se o parâmetro E_{pulso}/A (densidade superficial de energia de implantação) no controle da formação da fase S_N , variando-se as condições de implantação, mas mantendo-se a temperatura em 320 °C. A espessura das camadas aumentou de 1,1 a 1,9 μm com o incremento na tensão aplicada (6,2-10,4 kV) e os valores de E_{pulso}/A ; no entanto, a concentração de nitrogênio seguiu a ordem inversa e foi determinante para a resistência à deformação plástica das superfícies. A dureza foi 32% maior para o tratamento a 6,2 kV em relação ao de 10,4 kV. No primeiro caso, a superfície se revelou frágil, e no segundo dúctil, o que se associa às diferentes proporções entre a fase S_N e nitretos ϵ e γ' nas camadas. Neste tópico, conclui-se que o parâmetro E_{pulso}/A , em associação à fluência de íons, permite o controle estrutural da superfície modificada do AISA. (ii) Estudou-se as fases S_N e S_C em tratamentos de nitretação (N) e cementação (CEM) sequenciais, todos realizados em 320 °C por 3 h, cuidando-se para igualar o tempo de recozimento dos substratos. A inserção de nitrogênio foi obtida por PI3, enquanto a cementação, simultânea para todas as amostras, foi realizada por descarga luminosa. Em ambos os tratamentos, nitretação seguida de cementação (N+C), e, cementação com subsequente nitretação (C+N), uma camada rica em nitrogênio se assentou sobre a região com carbono. Foi notável que E_{pulso}/A , da nitretação, foi determinante para a espessura total das camadas ($\leq 5 \mu\text{m}$) em quaisquer dos arranjos. Na N+C, a superfície rica em nitrogênio atuou como barreira parcial à difusão do carbono, que ainda assim promoveu a reestruturação da camada nitretada em uma região mais estreita e mais saturada, com decaimento térmico parcial da fase S_N em precipitados ϵ e γ' . Na C+N, o carbono deu lugar às camadas nitretadas, estabelecendo-se em regiões profundas no substrato e fornecendo sustentação mecânica para a obtenção dos maiores perfis de dureza deste estudo, com valores de 10,9 GPa na superfície. Esta condição permitiu a maior retenção de carbono e nitrogênio entre todos os tratamentos estudados, incluindo-se a nitrocementação por plasma.

Palavras-chave: Modelamento experimental, austenita expandida, difração de raios X, nanoindentação, espectroscopia Raman.

ABSTRACT

The surface nitrogen or carbon insertion into Fe-Cr-Ni alloys produce an expanded and metastable phase supersaturated by nitrogen (S_N) or carbon (S_C), which exist in a very large compositional range. Although their technological advantages are well known, the same is not true regarding the basic physical properties. In this scenario, the superaustenitic stainless steel (SASS) was surface-modified for investigating two different but complementary aspects. Firstly, a method for the S_N -phase control through nitrogen plasma immersion ion implantation (PI3) was evaluated; secondly, the analysis focused in the nitrogen and carbon interaction in the material's structure to produce both S_N e S_C phases. (i) The parameter E_{pulse}/A (surface density of implantation energy) was evaluated for controlling the S_N phase formation, in an experimental set-up where the implantation conditions varied whereas temperature was kept at 320 °C. The layers' thicknesses increased from 1.1 to 1.9 μm with the applied voltages (6.2-10.4 kV) and E_{pulse}/A values; however, the nitrogen saturation followed the opposite trend, which also ruled the surfaces strength against plastic deformation. Hardness was 32% higher for the 6.2 kV treatment as compared with the 10.4 kV one. Under indentation, the surfaces were brittle in the former and ductile in the latter condition, in a clear correlation with the S_N phase and ϵ - γ' nitrides ratio in the modified layers. To summarize, the E_{pulse}/A parameter correlated with ion fluencies could provide structural control in SASS modified surfaces. (ii) S_N and S_C phases were studied in sequential nitriding (N) and carburizing (CEM) treatments, each of them carried out at 320 °C for 3 h, whose substrates were subjected to the same annealing time. The N step was attained through PI3, whereas CEM (a unique batch for all samples) were carried out by glow discharge. In both N+C and C+N, a nitrogen rich case laid over a carbon-containing region. It was conspicuous that E_{pulse}/A (from nitriding) directly influenced the total thicknesses of the layers ($\leq 5 \mu\text{m}$), independently of the processing sequence. In the N+C, the nitrogen-rich surface partially hindered the carbon diffusion; nevertheless, it promoted a rearrangement of the top nitrided region into a thinner and more nitrogen-saturated layer. Part of the S_N phase decayed thermally into ϵ and γ' precipitates. Carbon atoms in the C+N treatment displaced inward the substrate, being replaced at the surface by the nitrided layer. Such deeper carbon-rich regions provided a load-bearing effect in indentation tests, resulting in the highest hardness profiles observed here, with 10.9 GPa at near surface. This sequential C+N provided the highest nitrogen and carbon retention among all the studied treatments, including here the nitrocarburizing glow discharge.

Keywords: Experimental modeling, expanded austenite, X-ray diffraction, nanoindentation, Raman spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- O potencial de Lennard-Jones, relacionado à energia potencial entre dois átomos. Para distâncias menores que o ponto de equilíbrio a energia é repulsiva, e para pontos maiores é atrativa	20
Figura 2.2	- Cascata de colisões causadas por um íon energético, demonstrando colisões primárias, secundárias, terciárias e vacâncias produzidas na interação.....	24
Figura 2.3	- Representação esquemática dos três tipos de defeitos produzidos por implantação em uma estrutura cristalina: substitucional, intersticial e vacância	24
Figura 2.4	- Simulações realizadas com o software SRIM, para o alcance e fluência de sputtering no aço superaustenítico com íons de nitrogênio	26
Figura 2.5	- Ilustração de cascata de colisões de um íon de Ar com 1 keV em um alvo de Ni, calculado pelo software SRIM	27
Figura 2.6	- Perfis de concentração de nitrogênio e de carbono em função da profundidade para três tipos de tratamentos: nitretação (apenas com nitrogênio), cementação (apenas com carbono) e para o processo de nitrocementação.....	33
Figura 3.1	- Desenho esquemático mostrando como é realizado o corte da seção transversal. No lado esquerdo, a amostra inteira mostrando onde é feito o corte, no lado direito, a seção transversal	36
Figura 3.2	- Representação esquemática do sistema de PI3 do LIIP/UEPG.....	37
Figura 3.3	- Rotina completa da nitretação por PI3.....	40
Figura 3.4	- Fluxograma simplificado mostrando as nomenclaturas e as condições de tratamentos realizadas, com as técnicas de caracterização.	40
Figura 3.5	- Exemplificação do método de medida da profundidade das camadas. (a) e (b), apresentam o procedimento de calibração da medida. Em (a) determina-se o valor da escalada micrografia (através da linha amarela mostrada pela seta branca)e em (b) ajusta-se esse valor no software. Em (c) e (d) são mostrados medidas em dois pontos diferentes, nos quais a espessura da camada foi distinta	43
Figura 4.1	- Micrografias de SEM com elétrons secundários obtidas nas seções transversais das amostras, após ataque químico com reagente Murakami: (a) 6.2N, (b) 7.8N, (c) 9.5N, (d)10.4N. Observa-se a separação entre a camada contendo a fase S_N e o substrato. O traço indica os limites observáveis entre a camada e o substrato, as setas brancas em (d) indicam as linhas horizontais presentes na 10.4N	47
Figura 4.2	- Perfil da razão N/Fe em função da profundidade, obtida a partir da porcentagem atômica desses elementos fornecida pela técnica de EDS, para a condição de tratamento 10.4N. A região do platô e do gradiente, até $\sim 1,7 \mu\text{m}$, correspondem à espessura média da camada observada na Figura 4.1(d)	48
Figura 4.3	- (a) Difratoograma de raios X com ângulo rasante de 2° (profundidade de análise $\sim 0,1 \mu\text{m}$) da amostra de AISA de referência (REF) e tratadas por nitretação por PI3 (ver Tabela 4.1 para a nomenclatura). (b) Difratoograma de raios X no modo rasante, com ângulos de incidência de 1° a 5° (profundidade de análise 0,05 A 0,250 μm), para a superfície 10.4N γ = austenita; γ_N = fase S_N ; ϵ = Fe_{2-3}N ; γ' = Fe_4N	50

Figura 4.4	- Relação entre a espessura das camadas (■) e a distância interplanar média (●) da fase S_N com a densidade superficial de energia de implantação E_{pulso} (Equação 4.1).....	53
Figura 4.5	- Micrografias de SEM com elétrons secundários obtidas das indentações realizadas nas amostras com carga de 500mN: (a) 6.2N, (b) 9.5N, (c) 10.4N, (d)REF. Destaca-se a presença de bandas de deslizamento e trincas, que evidenciam superfícies dúcteis e frágeis, respectivamente.....	55
Figura 4.6	- Perfis de dureza, do AISA de referência e submetido às condições de nitretação por PI3 apresentadas na Tabela 4.1	50
Figura 5.1	- Micrografias de SEM com elétrons secundários obtidas nas seções transversais das amostras, após ataque químico com reagente Murakami: (a) 6.2N+C, (b) 7.8N+C, (c)9.5N+C e (d) 10.4N+C. Observa-se a separação entre as camadas e o substrato. Fase $S_N = \gamma_N$; Fase $S_C = \gamma_C$. O traço indica os limites observáveis entre a camada e o substrato	62
Figura 5.2	- Difratomogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 2° (profundidade de análise $\sim 0,1 \mu m$), para as superfícies de AISA de referência, apenas cementada (CEM) e as condições de nitretação com posterior cementação (N+C). γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. Indica-se também ângulos para as contribuições de nitretos de ferro, $\varepsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$. As linhas horizontais são guias para auxiliar na identificação do background.....	64
Figura 5.3	- Difratomogramas de raios X no modo rasante, com ângulos de incidência de 1° a 5° (profundidade de análise 0,05 A 0,250 μm), para a superfície de AISA 10.4N+C. γ =austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase.. Indica-se também ângulos para as contribuições de nitretos de ferro, $\varepsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$	65
Figura 5.4	- Difratomogramas de raios X com ângulos de incidência de 30° , para a superfície de AISA 10.4N+C. γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos para possíveis para as contribuições de nitretos de ferro, $\varepsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$. À esquerda do gráfico é mostrado um amplificação dos três picos presentes em ~ 43	66
Figura 5.5	- Difratomogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 2° (profundidade de análise $\sim 0,1 \mu m$), para as superfícies de AISA nitretadas (N), nitretadas com posterior tratamento térmico por 180 min (N TT) e nitretadas com subsequente cementação por 180 min (N+C). γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos das contribuições de nitretos de ferro, $\varepsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$	68
Figura 5.6	- Perfis de dureza das superfícies de AISA de referência e (a) nitretadas com posterior cementação; (b) apenas nitretadas (mesmos perfis da Figura 4.4) e apenas cementada; (c) nitretadas e submetidas a tratamento térmico em atmosfera inerte, na mesma temperatura e tempo da cementação.	70
Figura 5.7	- Micrografias de SEM com elétrons secundários obtidas das indentações: (a) 10.4N, (b)10.4NTT, (c)10.4N+C e (d)CEM. Observa-se trincas, que indicam fragilidade, e bandas de deslizamento, associadas à ductilidade das superfícies.	72
Figura 5.8	- Micrografias de SEM com elétrons secundários obtidas nas seções transversais das amostras, após ataque químico com reagente Murakami: (a) 6.2C+N, (b) 7.8C+N, (c)9.5C+N e (d) 10.4C+N. Observa-se claramente a separação entre as camadas contendo as fases S_N e S_C	74

Figura 5.9	- Contagens relativas N/Fe e C/Fe obtidas por meio da análise de EDS na seção transversal da condição 10.4C+N. As linhas são guias para auxiliar na identificação de platôs nas camadas ricas em nitrogênio e carbono, em correlação com a Figura 5.8(d)	75
Figura 5.10	- Difratogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 2° (profundidade de análise ~0,1 µm), para as superfícies de AISA de referência, cementada (CEM) e as condições de cementação com posterior nitretação (C+N). γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, $\epsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$	76
Figura 5.11	- Difratogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 1° a 5° (profundidade de análise entre 0,05 µm e 0,25 µm), para as superfícies de AISA 10.4C+N, cementada com posterior nitretação (C+N). γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, $\epsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$	77
Figura 5.12	- Difratograma de raios X com ângulo de incidência de 30° (profundidade de análise ~1,4 µm), para as superfícies de AISA 10.4 C+N. γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, $\epsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$	78
Figura 5.13	- Difratogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 2° (profundidade de análise ~0,1 µm), para as superfícies de AISA nitretadas (N) e cementadas com subsequente nitretadas (C+N). γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, $\epsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$	79
Figura 5.14	- Perfis de dureza das superfícies de AISA de referência e (a) apenas cementada (CEM) e cementada com posterior nitretação (C+N), e (b) apenas nitretada (N).	81
Figura 6.1	- Difratogramas das condições C+N e N+C com ângulo de incidência de 30°, profundidade de análise 1,4 µm. γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, $\epsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$	85
Figura 6.2	- Espectroscopia micro-Raman das condições CEM e 6.2N+C, curvas subtraídas do baseline e depois normalizadas. Em ambas as superfícies, observa-se picos correspondentes a espalhamentos de estruturas de carbono: G (característico da grafite) e D (relacionado ao grau de desordem da estrutura). Os espectros são condizentes com a presença de filmes de negro de fumo nas superfícies.....	87

Figura 6.3	- Difratogramas de raios X com ângulo rasante de 2°, profundidade de análise 0,1 um para todas as condições N,C+N, N+C, agrupados pelo valor de tensão e CEM, HIB e REF aplicado na N-PI3. γ = austenita; γ_N = fase S_N ; γ_C = fase S_C . As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. $\epsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$	88
Figura 6.4	- Perfis dureza dos tratamentos N, N+C e C+N comparados para cada condição de implantação de nitrogênio por N-PI3. As superfícies preparadas apenas por cementação (CEM) e pelo processo híbrido (HIB) são mostradas em (a).	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	- Composição do aço superaustenítico UNS S31254, obtido com a técnica de WDS. Apresenta-se, em porcentagem atômica, os principais elementos identificados, que são característicos da liga UNS S31254	35
Tabela 3.2	- Tipos de tratamentos, sequências empregadas e quantidade de amostras para cada condição	38
Tabela 3.3	- Nomenclatura e parâmetros de nitretação por PI3 do AISI: frequência (f), diferença de potencial (V), pressão (p), temperatura (T) e densidade de corrente de íons (J). Para a nomenclatura dos tratamentos, justapõe-se a tensão aplicada com N, de nitretação.....	40
Tabela 3.4	- Nomenclatura e parâmetros de nitretação por PI3 do AISI: frequência (f), diferença de potencial (V), pressão (p), temperatura (T), densidade de corrente (J), O tempo de tratamento e a largura de pulsos foram constantes, 180 minutos e 30 μ s, respectivamente. Na nomenclatura, os números indicam a tensão aplicada na nitretação (N) por PI3. A cementação (CEM) foi realizada por <i>glow discharge</i> . A posição dos indicadores N e C corresponde à ordem dos tratamentos em cada superfície. NTT é a condição nitretada com tratamento térmico adicional	41
Tabela 4.1	- Densidade superficial de energia por pulso (E_{Pulso}), calculada segundo a equação 2.17, e fluência de íons (Γ) estimada a partir dos resultados da Tabela 4.1.A espessura de camadas foi inferida a partir das micrografias mostradas na figura 4.1 (a) - (d), utilizando o software ImageJ (IMAGEJ, 2009)	48
Tabela 5.1	- Espessura de camadas, determinadas através das micrografias mostradas na Figura 5.1 (a) - (d), utilizando o software ImageJ (IMAGEJ, 2009). Densidade superficial de energia por pulso (E_{Pulso}), e fluência estimada (Γ). ..	62
Tabela 5.2	- Espessura de camadas, determinadas através das micrografias mostradas nas Figuras 5.8 (a) - (d), utilizando o software ImageJ (IMAGEJ, 2009), E, densidade de energia por pulso e fluência	73

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 IMPLANTAÇÃO IÔNICA	19
2.1.1 Potenciais interatômicos.....	19
2.1.2 Colisões.....	21
2.1.3 Frenagem de íons	22
2.1.4 Defeitos produzidos por irradiação	23
2.1.5 <i>Sputtering</i>	24
2.1.6 Difusão	25
2.1.7 Simulações.....	25
2.1.8 Implantação iônica por imersão em plasma	27
2.1.8.1 Emissão de elétrons secundários.....	28
2.1.8.2 Fluência e energia por pulso	28
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERAUSTENÍTICO	30
2.3 NITRETAÇÃO E CEMENTAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS.....	31
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	35
3.2 TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO E CEMENTAÇÃO.....	36
3.2.1 Tratamentos com sistema de PI3.....	36
3.2.2 Tratamentos com sistema de GD	38
3.2.3 Sequência e quantidade de tratamentos	39
3.2.4 Parâmetros de implantação iônica por imersão em plasma	40
3.2.5 Parâmetros dos tratamentos sequenciais de nitretação e cementação	41
3.3 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA	42
3.4 ESTRUTURA	43
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	44

3.6	ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN	44
-----	----------------------------------	----

CAPÍTULO 4 - CONTROLE DA FASE S_N FORMADA EM UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA ASSISITIDA POR PLASMA	45
--	-----------

4.1	INTRODUÇÃO	45
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.2.1	Morfologia e microestrutura.....	46
4.2.2	Estrutura.....	49
4.2.3	Propriedades Mecânicas	54
4.3	CONCLUSÕES	58

CAPÍTULO 5 - ANÁLISE ESTRUTURAL E MECÂNICA DA MODIFICAÇÃO SEQUENCIAL DAS SUPERFÍCIES POR NITRETAÇÃO E CEMENTAÇÃO	59
---	-----------

5.1	INTRODUÇÃO	59
5.2	NITRETAÇÃO SEGUIDA DE CEMENTAÇÃO (N+C)	61
5.2.1	Morfologia.....	61
5.2.2	Estrutura	63
5.2.3	Propriedades Mecânicas	69
5.3	CEMENTAÇÃO SEGUIDA DE NITRETAÇÃO (C+N)	73
5.3.1	Morfologia.....	73
5.3.2	Estrutura	76
5.3.3	Propriedades Mecânicas	80
5.4	CONCLUSÕES	82

CAPÍTULO 6 - COMPARAÇÃO ENTRE OS TRATAMENTOS N, N+C E C+N. 83
--

6.1	INTERAÇÃO DE CARBONO E NITROGÊNIO NA ESTRUTURA AUSTENÍTICA	83
6.2	DOSE RETIDA DE NITROGÊNIO E CARBONO	88
6.3	DESEMPENHO MECÂNICO	89

6.4	DESEMPENHO CORROSIVO	91
6.5	CONCLUSÕES GERAIS.....	92
	TRABALHOS FUTUROS.....	93
	REFERÊNCIAS.....	94

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A implantação iônica foi desenvolvida no fim da década de 1960 para produção de semicondutores. Na década de 1980, Conrad e colaboradores desenvolveram a implantação iônica por imersão em plasma (PIII ou PI3, do inglês *plasma immersion ion implantation*) com objetivo de suplantar limitações da técnica tradicional (CONRAD, 2000).

A implantação iônica convencional é um processo onde um feixe de íons é acelerado contra um material. O feixe tem dimensões pequenas, desta forma, o tratamento de grandes superfícies ou geometrias complexas é um trabalho árduo, e é necessário manipulação do material alvo. Na implantação iônica por imersão em plasma o material está imerso no plasma, e é sujeito a uma diferença de potencial negativa. Desta maneira, supera-se as restrições geométricas e de tratamento de pequenos alvos (CONRAD, 2000).

Algumas das características deste processo são: (i) modificação da superfície, mantendo-se o volume do material com suas propriedades originais; (ii) não há alterações dimensionais significativas nos materiais, arestas se mantêm após o tratamento; (iii) é um processo que envolve baixas temperaturas, ocorrendo mínima distorção por expansão térmica; (iv) a implantação iônica é um processo fora do equilíbrio; logo, não há limitações termodinâmicas para novos materiais ou superfícies (CONRAD et al., 1987). Rapidamente a PI3 foi estendida para outros materiais, como os metálicos, visando elevar sua resistência tribo-mecânica (WOOD et al., 2000). Pode-se considerar que este método é um híbrido entre a implantação iônica e os tratamentos por plasma convencionais com descarga luminosa (e baixas energias), o que abriu novas perspectivas para a modificação de superfícies.

Nas décadas de 1980-90, observou-se que a nitretação (ZHANG; BELL, 1985) e a cementação (GILLHAM; VAN DER JAGT; KOLSTERET, 1996), quando realizadas em baixas temperaturas (<400°C para nitrogênio e <520°C para o carbono), melhoram as propriedades mecânicas de superfície dos aços inoxidáveis austeníticos, sem a perda de sua resistência à corrosão intrínseca (SUN; HARUMAN, 2006; DONG, 2010). Em 1986, Ichii; Fujimura e Takase, averiguaram, por difração de raios X, que a nitretação por plasma altera a estrutura do material, causando espalhamentos de radiação com picos largos e deslocados para ângulos menores em relação àqueles da austenita (DONG, 2010). Assim foi cunhado o termo

fase S (do inglês, *shifted phase* ou *S-phase*). É consenso que esta é uma fase supersaturada intersitucionalmente com carbono (Fase S_C) ou nitrogênio (Fase S_N), apresentando comportamento tribológico e de corrosão superiores (SUN; HARUMAN, 2006; DONG, 2010).

A nitrocementação, onde há implantação conjunta de carbono e nitrogênio, apresenta melhores resultados para as propriedades mecânicas do que os tratamentos separados. A dureza para a superfície nitretada é superior à cementada, mas as superfícies modificadas ricas em nitrogênio podem ser menos espessas, devido à menor difusão. O processo híbrido (nitrocementação) é uma combinação dos dois perfis de dureza, sendo alta (S_N) na superfície e com camadas mais profundas (S_C) (DONG, 2010). Como reportado por Christiansen e Somers (2005), a liga AISI 316 apenas nitretada (com a fase S_N) apresenta dureza 1200 HV¹; sendo apenas cementada (com a fase S_C), a dureza do material é próxima de 700 HV, enquanto que, no processo de nitrocementação, os valores foram de 1300 HV.

Um fato interessante é que a camada rica em carbono se situa abaixo daquela com nitrogênio (BLAWERT et al., 2000). A camada dupla, que ocorre no tratamento conjunto, pode ser explicada pelo modelo de aprisionamento/liberação em sítios de cromo (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000). Neste modelo, argumenta-se que o nitrogênio apresenta maior afinidade com o cromo do que átomos de carbono; assim, o primeiro sempre terá preferência e ocupará os sítios mais superficiais, “empurrando” o carbono para regiões profundas no substrato. Ocorre, assim, a separação entre camadas.

O modelo de Parascandola; Möller e Williamson (2000) é útil para se explicar outros dois fatos associados às fases S_N (com nitrogênio) e S_C (com carbono). Primeiramente, o papel do cromo no processo explica a ocorrência dessas fases apenas em aços inoxidáveis com concentrações apreciáveis desse elemento. Em segundo lugar, os aprisionamentos/liberações sucessivos empurram o limite da região modificada no substrato, dando origem a camadas cuja concentração é aproximadamente constante através de sua espessura. O aperfeiçoamento desta proposta motiva parte dos estudos realizados neste Mestrado.

A fase S_N , advinda da inserção de nitrogênio, apresenta diferenças em relação àquela obtida com carbono. O nitrogênio tem maior concentração na

¹ Medida de Dureza Vickers

superfície e menor difusão, assim a S_N exibe maior expansão da rede. O carbono, por sua vez, difunde mais rapidamente na estrutura austenítica, de modo que sua concentração na S_C é menor. A expansão linear para S_N pode chegar a 10% e para S_C próximo a 3% (DONG, 2010). Essas características dão origem a camadas mais finas com a fase S_N , porém com maior concentração intersticial, e camadas mais espessas e menos concentradas para a fase S_C .

Em ambos os casos, S_C ou S_N , obtém-se superfícies com melhor desempenho tribo-mecânico e em corrosão em aços austeníticos submetidos aos tratamentos assistidos por plasma (DONG, 2010; MANOVA et al., 2017). Por exemplo, Fernandes et al. (2010) observaram melhoras nas propriedades de desgaste após nitretação do aço inoxidável superaustenítico UNS S31254. Wang et al. (2019) mostraram que a resistência ao desgaste abrasivo e a resistência à corrosão podem ser melhoradas por tratamentos de nitretação em aços austeníticos. Kurelo et al. (2018), mostraram que no aço martensítico UNS S41426 nitretado por PI_3 , a camada modificada serviu como proteção à corrosão em meios ricos em Cl^- . Porém, as superfícies apresentaram deterioração das propriedades mecânicas, como dureza e módulo de elasticidade, após fragilização por hidrogênio. Tratamentos sequência de nitretação e cementação apresentam maior resistência a corrosão em relação ao tratamento híbrido, e melhor propriedade de desgaste, em relação a tratamentos separados de nitretação e cementação (ADACHI; UEDA, 2018; DUARTE et al., 2014).

Os picos de difração de raios X relativos à fase S apresentam posições médias angulares que variam para diferentes tratamentos, pelo fato de que essa fase não apresenta estequiometria fixa. Além disso, ainda não se confirmou a real natureza cristalina da fase S. A hipótese inicial de que a geometria CFC poderia ser conservada após a “saturação colossal²” de nitrogênio ou carbono, em valores muito superiores do que a dissolução desses elementos no equilíbrio, já foi há muito descartada (FEWELL; PRIEST, 2008; MÄNDL, RAUSCHENBACH, 2000; STINVILLE et al., 2015).

Tais características dificultam o estabelecimento de métodos diretamente acessíveis para se controlar a fase S a partir dos parâmetros de tratamento. Vários autores já se dedicaram a esse problema, porém sem apresentar modelos simples

²Termo utilizado para descrever a saturação de nitrogênio ou carbono na fase S, onde se pode alcançar cinquenta vezes os valores de equilíbrio, assim, o prefixo “super” é comumente utilizado.

para tal (MÄNDL; MANOVA; RAUSCHENBACH, 2002; MANOVA; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2001; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2003). A estrutura da superfície modificada em ligas Fe-Cr-Ni, como os aços inoxidáveis austeníticos, depende do método empregado no tratamento e dos parâmetros de implantação, como a energia dos íons, a fluência e a temperatura. Visando as aplicações, a possibilidade de se controlar a quantidade e a natureza da fase S é um fator importante, sendo que este tem relação direta com as alterações nas propriedades das superfícies modificadas.

Nessa linha de estudos, De Oliveira et al. (2018) encontraram uma correlação entre a razão das intensidades integradas (soma da área abaixo da curva do difratograma de raios X) da fase S_N e a austenita com o parâmetro denominado de densidade superficial de energia de implantação, ou E_{pulso}/A , para o aço superduplex UNS S32750. Tais resultados promissores instigaram, neste trabalho, a busca pela sua validade para outros materiais, de modo a contribuir para a generalização do método a todas as ligas Fe-Cr-Ni.

Escolheu-se o aço inoxidável superaustenítico (AISA) UNS S31254 para o estudo de características básicas das superfícies modificadas contendo a fase S. Dada a importância tecnológica, principalmente pela alta quantidade de cromo dessa liga, que viabiliza aplicações em ambientes corrosivos e com temperaturas elevadas (BOESCH, 1989; TOTTEN et al., 2012). A inserção de nitrogênio e carbono nas superfícies foi obtida através de dois diferentes métodos, PI3 e descarga luminosa, respectivamente. Os processos também foram combinados sequencialmente na mesma superfície. Esses arranjos experimentais viabilizam o cumprimento dos objetivos deste trabalho:

- (i) Analisar parâmetros de PI3, como a E_{pulso}/A e fluência, que permitam controlar a formação da fase S_N , as propriedades estruturais e mecânicas no AISA;
- (ii) Estudar a dinâmica entre as fases S_N e S_C em tratamentos sequenciais de nitretação e cementação, para contribuir no entendimento físico da formação da camada dupla em ligas Fe-Cr-Ni.

No capítulo 2 são mostrados conceitos de implantação iônica, características do material estudado e técnicas de modificação de superfície utilizadas. No capítulo 3 são descritas as técnicas de caracterização utilizadas. O capítulo 4 é dedicado ao objetivo (i), discutindo a implantação de nitrogênio no AISA obtida com diferentes valores de E_{pulso}/A e fluência de íons. No Capítulo 5, seguindo o objetivo (ii), as

mesmas superfícies nitretadas foram submetidas à cementação. E, por fim, no capítulo 6 são feitas algumas discussões e conclusões gerais.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão discutidos os conceitos básicos da implantação de íons em sólidos. Descreve-se também as propriedades básicas do aço inoxidável superaustenítico e as características dos tratamentos de nitretação e cementação em aços inoxidáveis. Abordam-se os meios pelos quais os íons interagem e alteram a estrutura cristalina do alvo. Apresentam-se simulações realizadas com o software SRIM para o aço inoxidável superaustenítico UNS S31254, e também as técnicas de modificação de superfície utilizadas no trabalho.

2.1 IMPLANTAÇÃO IÔNICA

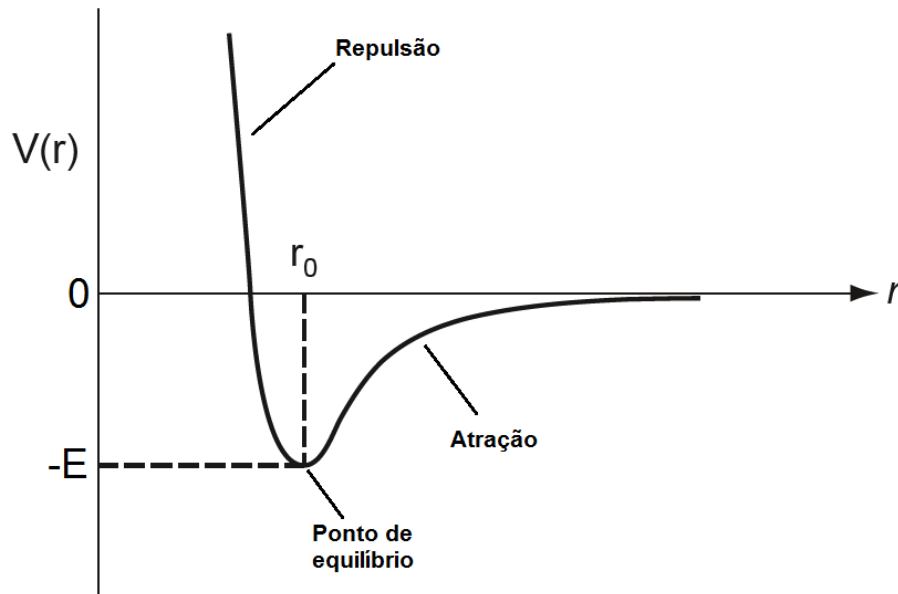
A implantação iônica consiste em aplicar uma diferença de potencial em um íon, que é acelerado e se aloja em um material alvo. Pequenas mudanças na composição de um material alteram drasticamente suas propriedades físicas (NASTASI; MAYER, 2006). Logo, a implantação iônica oferece meios para a modificação de propriedades de materiais.

2.1.1 Potenciais interatômicos

Conhecendo-se o modo como os átomos interagem entre si, pode-se descrever a maioria dos fenômenos físicos, pois as forças interatômicas determinam as propriedades físicas de um sistema.

Em uma estrutura cristalina, os átomos têm uma posição de equilíbrio, ou seja, há um ponto em que as forças de repulsão e atração entre os átomos vizinhos na rede se anulam. Neste ponto de equilíbrio, a energia potencial é mínima. Se a distância entre os átomos aumenta, há uma força de atração, e se há uma aproximação, a força é repulsiva. O potencial de Lennard-Jones, mostrado na Figura 2.1, descreve com boa aproximação a interação entre dois átomos.

Figura 2.1 O potencial de Lennard-Jones, relacionado à energia potencial entre dois átomos. Para distâncias menores que o ponto de equilíbrio a energia é repulsiva, e para pontos maiores é atrativa.



Fonte: Adaptado de (NASTASI; MAYER, 2006).

Considere, inicialmente, dois pontos de referência de separação e dois limites de interação. O raio de Bohr, a_0 , é um valor de referência do tamanho das camadas eletrônicas, e r_0 o é ponto de equilíbrio entre dois átomos na estrutura cristalina. Os limites de interação são $r \gg r_0$ e $r \ll a_0$. Considere-se o íon incidente e o átomo alvo em três situações diferentes. Quando $r \gg r_0$, a interação é fraca e com aproximação pode ocorrer atração. Quando a separação é pequena, $r \ll a_0$, os núcleos se repelem, pois há uma predominância coulombiana entre os dois núcleos positivos (NASTASI; MAYER, 2006). Quando a distância está entre o raio atômico e a posição de equilíbrio, $a_0 < r < r_0$, a interação é repulsiva. Nestas distâncias intermediárias, as camadas eletrônicas blindam o núcleo atômico, com isso, ocorre uma redução do potencial coulombiano, chamado potencial de blindagem.

O potencial de blindagem é o potencial coulombiano com uma função blindagem, dada por

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0} \chi(r) \quad (2.1)$$

onde $\chi(r)$ é uma função de blindagem, dada em função da distância r . Para $r \gg r_0$, $\chi(r)$ tende a zero e para $r \ll a_0$, $\chi(r)$ tende a unidade. Existem algumas expressões para a função blindagem que utilizam a distribuição clássica de cargas, como por exemplo, os modelos de Bohr, de Thomas-Fermi, de Lenz-Jensen e de Moliere

(NASTASI; MAYER, 2006). Os modelos clássicos utilizam apenas o número atômico, sem utilizar informação da estrutura eletrônica. Uma descrição do potencial de blindagem, no intervalo $a_0 < r < r_0$, foi desenvolvida por Ziegler, Biersack e Littmark chamada de potencial de blindagem universal (ZIEGLER; BIERACK; ZIEGLER, 2008). Esse modelo considera os elétrons como um gás ideal descrito pela estatística de Fermi-Dirac (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000). O potencial de blindagem universal tem grande acurácia, com desvio de 5% entre teoria e experimento. A função blindagem deste modelo é dada por

$$\chi_U = 0,1818 \exp(-3,2x) + 0,5099 \exp(-0,9432x) + 0,2802 \exp(-0,4028x) + 0,02817 \exp(-0,2016x) \quad (2.2)$$

onde

$$x = \frac{r}{a_U} \quad (2.3)$$

e

$$a_U = \frac{0,8854a_0}{(Z_1)^{0,23}(Z_2)^{0,23}} \quad (2.4)$$

em que, a_0 é o raio de Bohr e Z_1 e Z_2 são os números atômicos dos átomos interagentes.

2.1.2 Colisões

Em uma implantação iônica, os íons são acelerados contra um sólido. Na aceleração o íon ganha velocidade, entra e se aloja na estrutura cristalina. Durante o caminho o íon, por meio de interações com os átomos do alvo, o íon perde energia e tem sua direção inicial alterada.

Ao entrar no alvo, o íon incidente pode interagir com o núcleo e com os elétrons. As interações podem, de maneira conveniente, ser tratadas como colisões. Estas são de natureza elástica na interação nuclear, onde está concentrada quase toda a massa do átomo, e inelástica na interação eletrônica, em razão da massa pequena ou desprezível das nuvens eletrônicas (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000). A colisão inelástica é responsável, por exemplo, pela excitação de elétrons dos átomos do alvo, onde a energia cinética transferida não estará disponível para o íon ou átomo após a interação. Nesta interação, a energia perdida pelo íon e o

desvio na sua trajetória são pequenos. Por outro lado, na colisão elástica, a perda de energia do íon é grande, e há desvio significativo em sua trajetória. O íon pode quebrar a ligação dos átomos, se a energia transferida for suficiente, e desta forma gerar defeitos na estrutura.

2.1.3 Frenagem de íons

Ao entrar em um sólido o íon interage com o núcleo e com os elétrons do alvo, e perde energia até atingir o repouso. O caminho percorrido até o repouso, R , é dado por

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE \quad (2.5)$$

onde E_0 é a energia do íon incidente, e dE/dx é a taxa de energia dissipada por unidade de distância, também chamada de potencial de frenagem³.

A taxa de perda de energia é determinada pela energia e número atômico do íon e da espécie do alvo, é da ordem de centenas de elétrons-volt por nanômetro (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000). A quantidade de energia perdida por colisão e a distância entre colisões são processos estocásticos, ou seja, íons com mesma energia e da mesma espécie não tem mesmo alcance (NASTASI; MAYER, 2006). Diferenciam-se dois mecanismos de perda de energia, a nuclear e a eletrônica, e a energia total dissipada é a soma das duas interações. A taxa total de perda de energia por unidade de distância, chamada de potencial de frenagem total,

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Total}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nuclear}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{eletrônico}} \quad (2.6)$$

é a soma dos potenciais de frenagem, nuclear e eletrônico. Em certos intervalos de energia ocorrem predominâncias diferentes das interações. Para íons com baixa velocidade e número atômico elevado há predominância de interações nucleares; para altas velocidades e baixo número atômico, ocorrem mais interações eletrônicas (NASTASI; MAYER; WANG, 2015). A velocidade de Bohr, que é um valor de referência para a velocidade do íon, é a velocidade do elétron no átomo de hidrogênio calculado pelo modelo de Bohr sendo $v_0 = 2,188 \times 10^6$ m/s. Para

³Potencial de frenagem é um termo fisicamente incorreto, visto que sua unidade é energia por distância. O termo correto seria força de frenagem, como sugerido por Peter Sigmund na década de 1990. Mas, a denominação de potencial de frenagem é empregada há mais de um século e, mesmo sendo uma sugestão razoável, mudanças devem acontecer lentamente, como sugerem ZIEGLER, ZIEGLER e BIRSACK (2008).

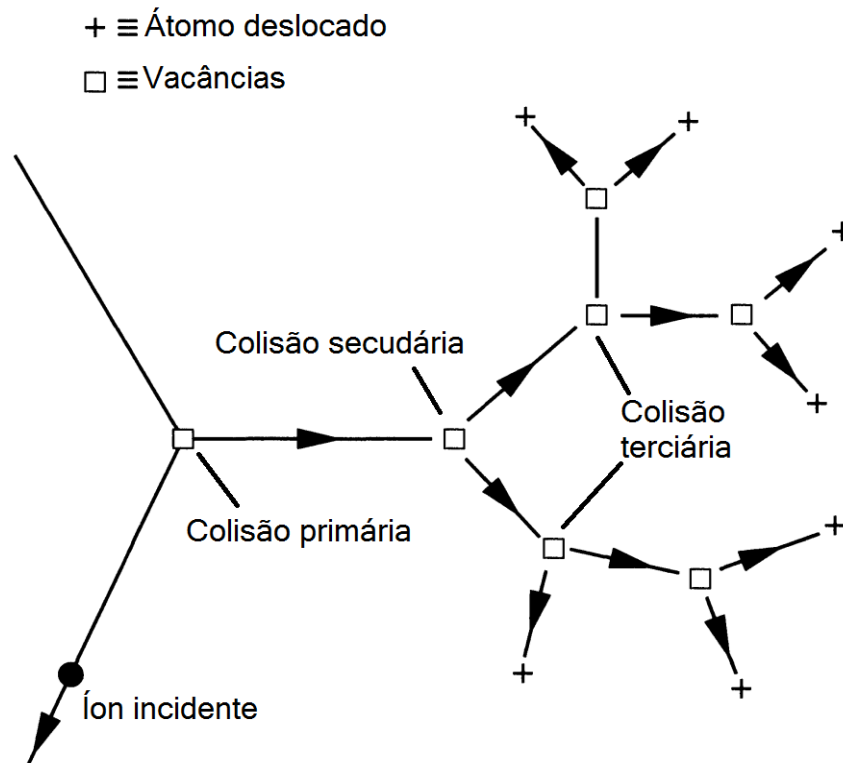
velocidades maiores que v_0 , o íon pode perder seus elétrons e, assim, se comporta como uma carga pontual positiva. Neste estado, de energia elevada, com velocidade maior que os elétrons orbitais do alvo, a interação pode ser tratada como uma pequena perturbação, de modo que o íon excita os elétrons transferindo energia (NASTASI; MAYER; WANG, 2015).

2.1.4 Defeitos produzidos por irradiação

Os átomos em um sólido estão ligados entre si e oscilam centrados na sua posição de equilíbrio, representada na Figura 2.1 pelo ponto de mínimo na energia potencial. A energia de ligação depende da espécie dos átomos e a amplitude de oscilação se altera com a temperatura. Para que um íon incidente remova um átomo da sua posição na rede, a energia transferida deve ser maior que a energia de ligação. Uma colisão que retira um átomo da sua posição na rede é chamada de colisão primária (NASTASI; MAYER, 2006). Este átomo pode retirar outros átomos da rede de suas posições, gerando colisões secundárias, terciárias e assim por diante, formando uma cascata, como mostrado na Figura 2.2. As colisões geram defeitos na estrutura cristalina. Os defeitos (Figura 2.3) podem ser do tipo intersticial, substitucional ou vacância (MEYERS; CHAWLA, 2009).

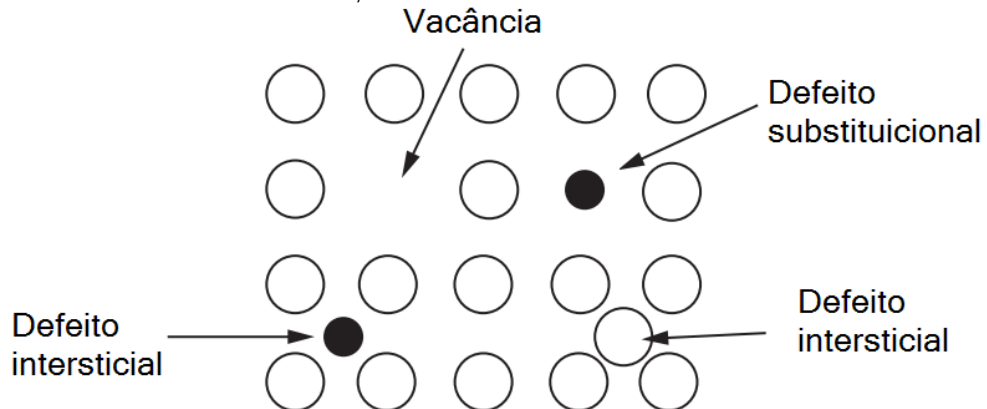
Em um defeito intersticial, os átomos se alojam fora de um ponto de rede. No substitucional, um átomo do material é substituído por um íon implantado. As vacâncias são pontos de rede onde não há nenhum átomo. A cada colisão, o íon transfere parcelas de sua energia; após várias colisões, o íon não dispõe de energia suficiente para romper a energia de ligação dos átomos da rede. Quando a energia transferida em uma colisão é menor que a energia de ligação do átomo, ela é responsável apenas pelo aumento na amplitude de oscilação em torno do ponto de equilíbrio. Tal excedente pode ser dissipado para seus vizinhos na forma de calor, aumentando a temperatura do alvo. Um fluxo de íons intenso eleva a temperatura do material.

Figura 2.2 Cascata de colisões causadas por um íon energético, demonstrando colisões primárias, secundárias, terciárias e vacâncias produzidas na interação.



Fonte: Adaptado de (NASTASI; MAYER, 2006).

Figura 2.3 Representação esquemática dos três tipos de defeitos produzidos por implantação em uma estrutura cristalina: substitucional, intersticial e vacância.



Fonte: Adaptado de (MEYERS; CHAWLA, 2009).

2.1.5 Sputtering

No processo de implantação, os íons incidentes podem ter energia suficiente para remover átomos para fora do sólido. Este fenômeno se denomina erosão ou decapagem (sputtering). O sputtering ocorre nas camadas superficiais do material, e é empregado como método para remover impurezas e filmes óxidos (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000). Tal fenômeno depende de vários fatores, como

energia do íon, ângulo de incidência e energia de ligação do material. Define-se a fluência de sputtering (Y) como a razão entre o número médio de átomos emitidos do substrato pelo número de partículas incidentes. O sputtering é um fator limitante para a espessura da camada implantada, uma vez que a superfície sofre recessão, pela remoção de átomos, concomitantemente à implantação (MÖLLER; MUKHERJEE, 2002).

2.1.6 Difusão

A difusão em sólidos é o processo no qual matéria é transportada de um ponto a outro por movimento térmico de átomos ou moléculas (MEHRER, 2007). No processo de implantação iônica, em média, um íon de 1 keV de energia alcança a profundidade de dez nanômetros (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000). Tal valor é calculado sem considerar a temperatura, isto é, levando-se em conta apenas a energia inicial do íon. Logo, a difusão é um fator importante nos tratamentos assistidos por plasma, sendo determinante para obtenção de camadas profundas.

Além da temperatura outro fator importante para a difusão são os defeitos pontuais, mostrados na Figura 2.3. Estes, podem se movimentar pela estrutura atuando como transportadores de átomos, promovendo a difusão (MEHRER, 2007).

Como já discutido, um íon implantado gera vários defeitos na estrutura por meio de sucessivas colisões, até alcançar o repouso. Com o aumento da energia de implantação, aumenta-se o número de defeitos causados, favorecendo a difusão onde, a temperatura e o tempo são fatores importantes.

2.1.7 Simulações

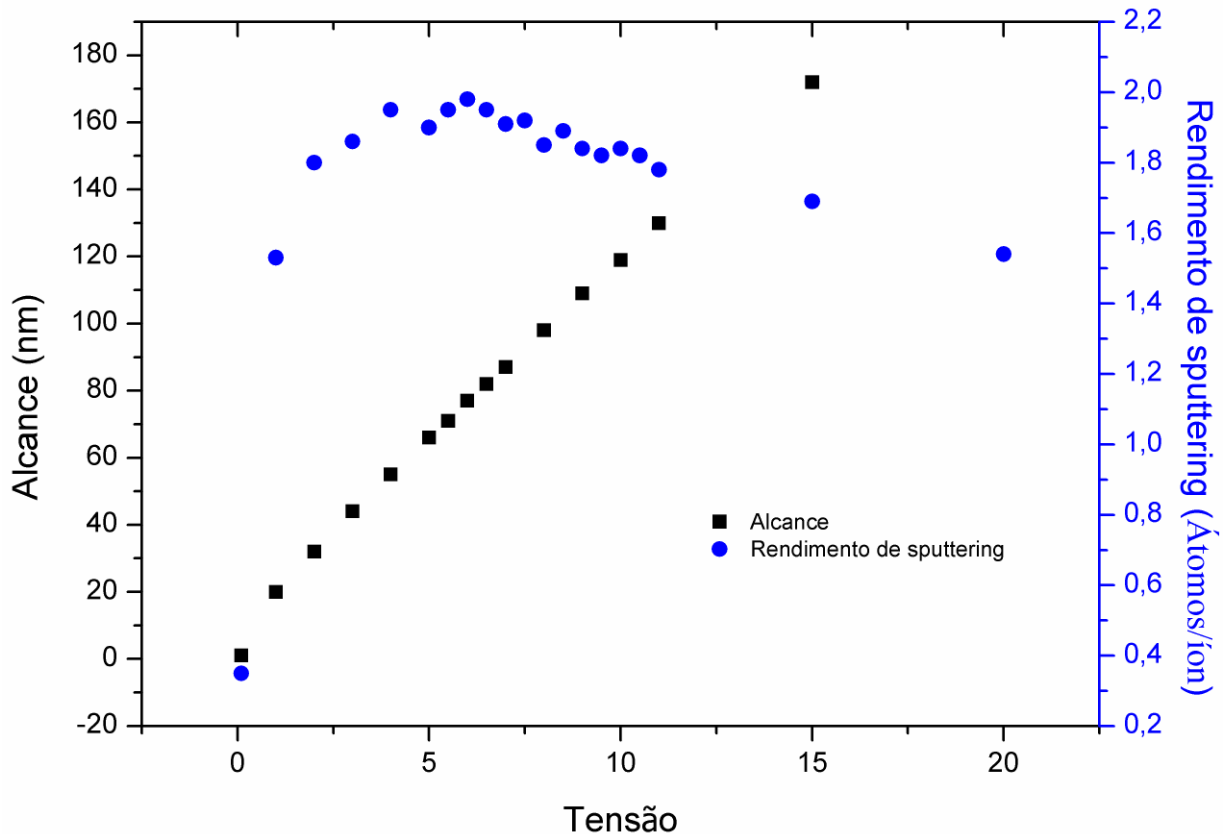
O algoritmo SRIM⁴ é um programa de computador gratuito criado em 1985, sendo a última atualização realizada em 2013. O software é amplamente usado, com mais de 700 citações por ano (ZIEGLER; ZIEGLER; BIRSACK, 2010). Baseado no método de Monte Carlo, o SRIM pode ser utilizado para muitos cálculos relacionados à implantação iônica.

Para fins comparativos com os resultados experimentais desta pesquisa, empregou-se o SRIM em simulações com o aço superaustenítico UNS S31254. Analisou-se o alcance e o rendimento desputtering no intervalo de energias de

⁴Sigla da palavra em inglês **S**topping and **R**ange of **I**ons in **M**atter.

interesse 6 a 11 keV. Os resultados das simulações são mostrados na Figura 2.4. O alcance cresce com a energia, de maneira linear, o que é um resultado razoável, uma vez que os íons mais energéticos têm maior velocidade. Observa-se que, o rendimento de sputtering diminui com a energia de implantação.

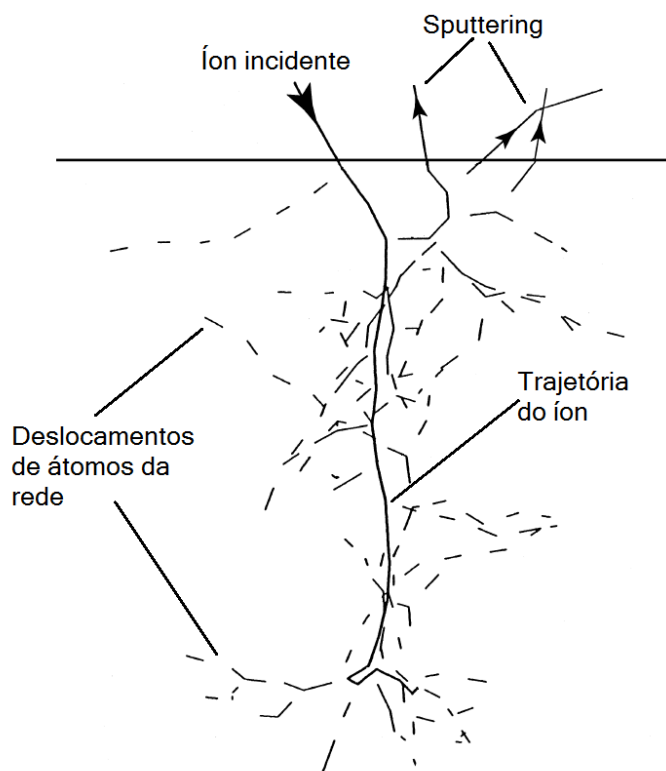
Figura 2.4 Simulações realizadas com o software SRIM, para o alcance e rendimento de sputtering no aço superaustenítico com íons de nitrogênio.



Fonte: O autor.

Para ilustrar as características da implantação iônica, na Figura 2.5 mostra-se a implantação de um íon de argônio em um alvo de níquel. Observa-se a trajetória do íon, a remoção de átomos do sólido (sputtering) e as colisões em cascata que deslocam os átomos da rede, gerando os defeitos estruturais no material. Tais características foram discutidas nas Seções anteriores.

Figura 2.5 Ilustração de cascata de colisões de um íon de Ar com 1 keV em um alvo de Ni, calculado pelo software SRIM.



Fonte: Adaptado de (BEHRISCH e ECKSTEIN, 2007).

2.1.8 Implantação iônica por imersão em plasma

A implantação iônica por imersão em plasma, PI3⁵ foi desenvolvida no fim da década de 1980. Como relatado por Conrad et al. (1987), a técnica de implantação iônica, na época, era derivada da fabricação de semicondutores, e o custo para tratamentos de superfícies, com esse equipamento, era elevado. A técnica do PI3 surgiu como uma opção para tratamentos de superfícies, suprimindo algumas limitações da implantação iônica convencional.

O aparato do sistema de PI3, basicamente, consiste em: uma câmara com vácuo, um cátodo, onde serão colocados os objetos para implantação, uma fonte de plasma e uma fonte de alta tensão pulsada. Em um sistema PI3 usualmente aplica-se pulsos de 1 μ s a 150 μ s e tensões de até 150 kV (WOOD et al., 2000). O material imerso no plasma é submetido aos pulsos de alta tensão; as partículas do plasma com carga positiva, os íons, são atraídas para o alvo e as negativas, os elétrons, se afastam.

⁵Sigla da palavra em inglês **P**lasma **I**mmersion **I**on **I**plantation

2.1.8.1 Emissão de elétrons secundários

Em uma implantação, devido às colisões, grande quantidade de energia é depositada na camada superficial do material, parte desta energia pode excitar elétrons de modo que estes elétrons secundários sejam emitidos do material (WOOD et al., 2000). Como a diferença de potencial aplicada ao material é negativa os elétrons são acelerados para a direção contrária do alvo.

A corrente medida durante a implantação, a corrente total, é uma soma da corrente de íons e da corrente de elétrons secundários. A corrente de elétrons secundários, I_{SE} , é dada por:

$$I_{SE} = \gamma_{SE} I_i \quad (2.7)$$

onde, γ_{SE} é o coeficiente de elétrons secundários, definido como a quantidade de elétrons emitidos por íon incidente, e I_i é a corrente de íons. A corrente total é dada por,

$$I_{Total} = I_{SE} + I_i = (1 + \gamma_{SE}) I_i. \quad (2.8)$$

Para encontrar a corrente de íons é necessário conhecer o coeficiente de elétrons secundários. Shamim et al. (1991), por extrapolação, propuseram uma equação empírica para o coeficiente de elétrons secundários, γ_{SE} , sendo

$$\gamma_{SE} = \gamma_{SE}^* \sqrt{\frac{V}{V^*}} \quad (2.9)$$

onde γ_{SE}^* é o coeficiente conhecido na tensão de V^* , V é a tensão utilizada para o coeficiente a ser encontrado, γ_{SE} .

2.1.8.2 Fluência e Energia por pulso

O trabalho de De Oliveira et al. (2018), do Grupo de Pesquisas em Propriedades Mecânicas e Superfícies do DEFIS/UEPG, buscou o entendimento e refinamento do controle da nitretação de aços austenítico e austeníticos-ferríticos. Demonstrou-se que as propriedades da camada modificada por PI3 contendo fase S_N dependem de dois fatores. A fluência (Γ) (quantidade de íons que chegam à superfície por unidade de área) e a energia entregue pelos íons do plasma ao material em cada pulso de alta tensão. Como descrito por De Oliveira et al. (2018), a fluência é dada por

$$\Gamma = \frac{J_i \cdot L \cdot f \cdot t}{\bar{Z}e} \quad (2.10)$$

onde J_i é a densidade de corrente de íons ($J_i = I_i / A$), L a largura de pulsos, f a frequência dos pulsos, e a carga elementar, Z a carga dos íons e t é o tempo total de tratamento. Considerando a corrente de íons mostrada na equação 2.8, a fluência é

$$\Gamma = \frac{J_{Total} \cdot L \cdot f \cdot t}{Z \cdot e \cdot (1 + \gamma_{SE})} \quad (2.11)$$

Como descrito nas seções anteriores, a energia do íon altera a profundidade alcançada assim como o coeficiente de elétrons secundários e a temperatura do material. A energia por unidade de área depositada pode ser calculada por,

$$\frac{E}{A} = \frac{P \cdot \Delta t}{A} \quad (2.12)$$

Na equação, P é potência,

$$P = V \cdot I \quad (2.13)$$

Com, (2.12) e (2.13), encontra-se,

$$\frac{E}{A} = V \cdot J \cdot \Delta t \quad (2.14)$$

A energia por pulso é a energia que os íons depositam no material no intervalo de tempo $\Delta t = L$. A densidade de corrente total é J . Considerando-se apenas a contribuição dos íons para esse parâmetro,

$$\frac{E_{pulso}}{A} = V \cdot J_i \cdot L \quad (2.15)$$

Como,

$$J_i = \frac{J_{Total}}{(1 + \gamma_{SE})} \quad (2.16)$$

encontra-se que a energia por pulso por unidade de área é dada por

$$\frac{E_{pulso}}{A} = \frac{V \cdot J_{Total} \cdot L}{(1 + \gamma_{SE})} = V \cdot J_i \cdot L \quad (2.17)$$

Em seu trabalho, De Oliveira et al. (2018) demonstraram que a variável definida pela equação 2.17 é mais adequada para o controle da nitretação do aço austenítico-ferrítico UNS S32750 do que a fluência e a temperatura isoladamente (isto é, pela potência aplicada). A E_{Pulso}/A se constituiem um refinamento ao controle da nitretação, pois ela engloba fatores limitantes à implantação, como o *sputtering* e a barreira de óxidos. Aqui, os resultados obtidos para o aço superaustenítico serão confrontados com essa proposta, visando averiguar seus limites de aplicabilidade.

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERAUSTENÍTICOS

Ligas de Fe-Cr, com adições de níquel e molibdênio, são consideradas aços inoxidáveis quando há um mínimo de 11% de cromo em solução sólida (CALLISTER; RETHWISCH, 2014). Essa concentração é necessária para que o material apresente uma camada passiva de óxido de cromo, sendo esta responsável pela resistência à oxidação do material. Estas ligas metálicas também apresentam boa resistência mecânica. Tais propriedades são responsáveis pela ampla aplicabilidade destes materiais. Classifica-se o material como austenítico quando sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (cfc) - também chamada de austenita. O prefixo “super” indica que o material é uma liga de alto desempenho, desenvolvido para aplicações em ambientes corrosivos e com temperaturas elevadas (BOESCH, 1989).

Os aços superausteníticos são ligas de Fe-Cr-Ni-Mo-N, contendo, no mínimo, 5%Mo e 0,1%N (SEDRIKS, 1989). Nessas concentrações, as ligas apresentam boa resistência mecânica e alta resistência à corrosão em frestas (ou fendas) e por pites, sendo adequadas para aplicações em alto mar, indústrias químicas e dessalinização, entre outras (KOUTSOUKIS; REDJAIMIA; FOURLARIS, 2013). Um dos contrapontos destas ligas é seu comportamento tribológico, o qual é insuficiente em alguns casos (FERNANDES et al., 2010).

A quantidade de cromo, molibdênio e nitrogênio são as principais razões para a resistência à corrosão nestes materiais. O Cromo é estabilizante da ferrita; logo, para que o material se apresente na fase cfc, adiciona-se níquel à liga. O cromo aumenta a resistência à corrosão e à oxidação. A presença de molibdênio em uma liga Fe-Cr-Ni contribui também para a resistência à corrosão, como discutido por Hazza e El-Dahshan (1994). Estabelece-se um filme passivo no interior de fendas e aumenta-se a nobreza do potencial de pite, dificultando a corrosão. O nitrogênio é um elemento estabilizador da austenita. Seu uso minimiza o uso de níquel e os custos de produção, e ainda aumenta a resistência mecânica e à corrosão da liga (GHANEM et al., 2015). Como discutido por Latha e Rajeswari (1996), em testes realizados em ambiente marítimo, o nitrogênio se concentra na superfície, o que inibe a deterioração do material e pode formar NH_4 , elevando o pH e neutralizando a solução nas fendas. O nitrogênio inibe a formação de compostos intermetálicos como as fases laves, chi e sigma (GAVRILJUK; BERNIS, 1999).

As fases chi, sigma e laves são precipitados de elementos que migram da

estrutura base do material e formam outras fases cristalinas. Esse processo ocorre entre 600°C e 1150°C (GAVRILJUK; BERNIS, 1999). Pode também ocorrer a precipitação de nitretos e carbeto, que são sensíveis à quantidade de nitrogênio e carbono. Os compostos são formados por elementos de transição, como cromo e molibdênio. A formação de muitos precipitados constitui uma depleção destes elementos na estrutura base do material, cuja ausência altera suas propriedades. Koutsoukis; Redjaimia e Fournalis (2013) reportaram aumento de dureza e tensão de escoamento, mas deterioração de ductilidade e alongação de aços superausteníticos com fases intermetálicas. Altas quantidades de nitrogênio levam à precipitação de nitretos de cromo em altas temperaturas, o que torna o material suscetível à corrosão, pelo fato que o cromo perde sua capacidade de passivação. Fernandes et al. (2010) observaram a degradação na propriedade corrosiva do aço superaustenítico nitretado que apresenta precipitados de CrN e CrN₂.

2.3 NITRETAÇÃO E CEMENTAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços austeníticos apresentam elevada capacidade de passivação e assim, boa resistência à corrosão. Mas a dureza e a resistência ao desgaste baixas limitam as aplicações deste material. Nesse quesito, a nitretação ou a cementação à baixa temperatura (<400°C) promove a elevação da resistência das superfícies, evitando a degradação de outras propriedades, como a resistência a corrosão (DONG, 2010).

A nitretação é um processo termoquímico no qual o nitrogênio se difunde intersticialmente a partir da superfície do material (AGHAJANI; BEHRANGI, 2017). Analogamente, a cementação é a difusão de carbono. Nesses procedimentos as propriedades de volume do material, abaixo da camada modificada, são mantidas. Esse efeito pode ser obtido por banhos químicos, tratamentos gasosos e imersão em plasma. Este último apresenta a melhor relação custo – benefício, além de ser ambientalmente menos agressivo.

Como discutido na Seção 2.1.6, o alcance de um íon em uma implantação iônica é de apenas dezenas ou centenas de nanômetros, o que é de pouco interesse para aplicações tribológicas. Para se obter camadas mais espessas, combina-se a implantação com a difusão no processo de *implantação iônica por imersão em plasma* – PI3. A difusão é ativada elevando-se a temperatura do substrato por métodos externos, ou aproveitando-se a energia térmica fornecida na implantação.

Em um aço austenítico, no qual se realiza uma nitretação ou cementação

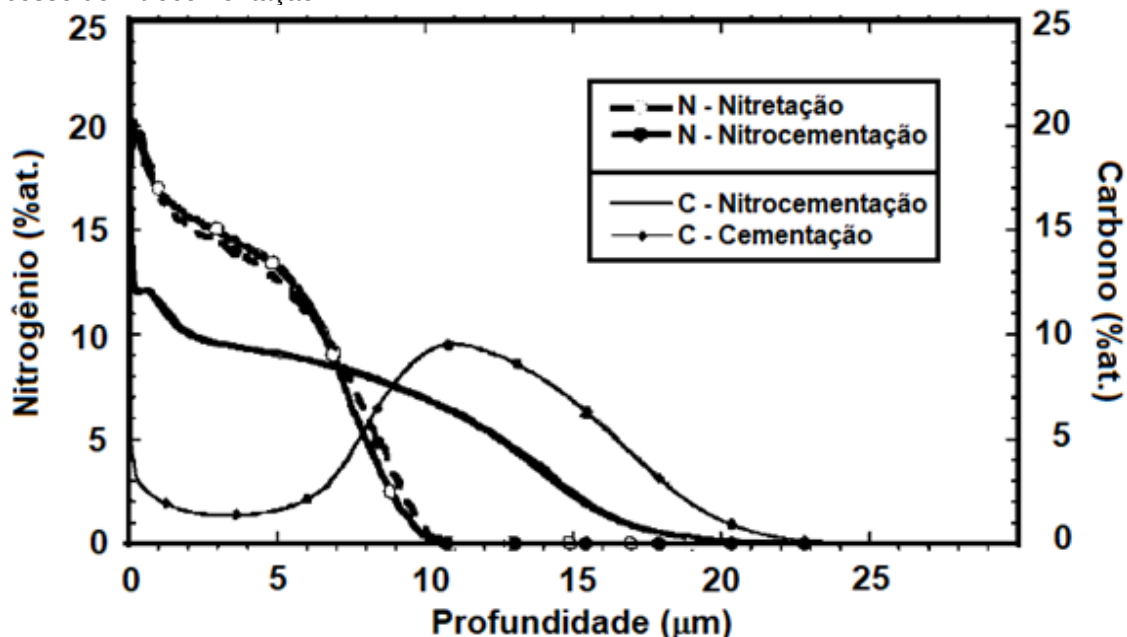
baixas temperaturas, exibe uma nova fase, chamada de austenita expandida ou fase S. Esta é uma fase metaestável, com alta dureza, intersticialmente supersaturada por nitrogênio ou carbono, e sem precipitados se o tratamento for realizado a baixas temperaturas (DONG, 2010).

A supersaturação advém da alta concentração de nitrogênio ou carbono na camada, atingindo até centenas de vezes os valores de equilíbrio. Por exemplo, as solubilidades no aço austenítico AISI 316 são, respectivamente, 0,65 %at. e <0,015 %at.; após uma nitretação ou cementação, a concentração na camada modificada pode alcançar até 38 %at para o nitrogênio e 12 %at para o carbono (CAO; ERNST; MICHAL, 2003; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; DONG, 2010).

A implantação em aços inoxidáveis causa expansão da estrutura cristalina. O nitrogênio e o carbono implantados se alojam nos interstícios da rede. A adição dos elementos nestes sítios gera tensões residuais e falhas de empilhamento, deformando a rede (SUN; LI; BELL, 1999). Observa-se, utilizando difração de raios X, um deslocamento dos picos da austenita para ângulos menores, reportado primeiramente por Ichii; Fujimura e Takashi (1986). O seno do ângulo de difração é inversamente proporcional à distância interplanar, assim um aumento deste apresenta um ângulo menor. Na verdade, a expansão da rede fcc da austenita é apenas uma análise aproximada. A cristalinidade da fase S foi investigada por Mändl e Rauschenbach (2002), sem que os autores conseguissem, contudo, determinar a real estrutura cristalina dessa fase.

A curva concentração vs profundidade de nitrogênio e carbono são distintas. O nitrogênio apresenta um platô, com a borda definida, enquanto o carbono exibe uma curva de função erro com borda descendente, como mostrado na Figura 2.6 (DONG, 2010). Em processos distintos, a concentração máxima da camada é maior para o nitrogênio, mas a profundidade alcançada é superior para o carbono.

Figura 2.6 Perfis de concentração de nitrogênio e de carbono em função da profundidade para três tipos de tratamentos: nitretação (apenas com nitrogênio), cementação (apenas com carbono) e para o processo de nitrocementação.



Fonte: Adaptado de (DONG, 2010)

Parascandola; Möller, e Williamson (2000) elaboraram um modelo qualitativo para descrever o perfil de concentração do nitrogênio. Tal modelo se baseia na hipótese de aprisionamento em sítios de cromo. O nitrogênio tem maior afinidade com o cromo na liga, em relação ao níquel e o ferro. Ao entrar na estrutura, o átomo de nitrogênio se liga ao cromo. Em recozimento de aços nitretados, Ozturk e Williamson (1994) observaram que o coeficiente de difusão do nitrogênio cresce com sua concentração. Desta forma, a difusão é mais rápida na parte superior do material, rica em nitrogênio, e mais lenta na austenita. Com isso, obtém-se a curva de concentração tipo platô: a interface da camada é empurrada para dentro do substrato na medida em que mais átomos de nitrogênio entram na estrutura, produzindo uma superfície com concentração uniforme de átomos intersticiais.

Em um processo de implantação com atmosfera híbrida (composta por íons de nitrogênio e carbono, chamado nitrocementação), o nitrogênio se concentra próximo à superfície e o carbono abaixo deste. Segundo Blawert et al. (2000) na nitrocementação o carbono difunde rapidamente pela camada de nitrogênio, em razão de sua menor afinidade com o cromo. Assim, o nitrogênio é aprisionado na porção superior do material, mais próximo a superfície nos sítios de cromo, enquanto o carbono se concentra abaixo da camada rica em nitrogênio.

Como discutido por Williamson et al. (1994), a energia de ativação para a difusão intersticial é inferior à difusão substitucional. Desta forma, a difusão intersticial de nitrogênio implantado ocorre com facilidade. O nitrogênio possui afinidade elevada com o cromo, mas como a difusão substitucional é restrita nessas temperaturas, a precipitação de CrN e Cr₂N é suprimida. Em alta concentração, a presença desses compostos pode deteriorar as propriedades do material, como a perda da resistência à corrosão. A precipitação de nitretos de cromo não ocorre apenas em função da temperatura, mas também do tempo. No recozimento de aços austeníticos nitretados, o aparecimento de CrN ocorre após 50 h a 350°C, e após cinco horas a 400°C (DONG, 2010). Logo, temperaturas e tempos elevados podem gerar precipitados e degradar a austenita expandida pela evasão de nitrogênio, formando nitretos. Tal fato evidencia a natureza metaestável da austenita expandida.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a preparação metalográfica do material utilizado, os tratamentos de superfície e o modo no qual eles foram empregados. Detalham-se também as técnicas para a caracterização da morfologia e estrutura cristalina do material e da análise de suas propriedades mecânicas. E, por fim, especificam-se os parâmetros utilizados na nitretação e cementação.

3.1 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA

O material utilizado foi o aço superaustenítico UNS S31254, doado pela Villares Metals S.A. A composição, apresentada na Tabela 3.1, foi determinada por espectroscopia de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS – *wavelength dispersive X-ray spectroscopy*) no Complexo de Laboratórios Multiusuários – C-LABMU – da UEPG. Ressalta-se que a técnica de WDS não é adequada para a identificação de átomos com baixo número atômico. A Tabela 3.1 apresenta apenas os principais elementos identificados, sendo que a composição obtida é característica da liga UNS S31254. Observa-se que os quatro elementos exibidos na Tabela 3.1 somam 97.9%, mostrando que outros elementos medidos (Mg, Mn, Si, P, Co, Cu C) apresentam concentrações residuais. As amostras foram cortadas em forma de disco pela técnica de eletroerosão a fio, com diâmetro de 13 mm por 3 mm de altura. As superfícies foram polidas com lixas de carbeto de silício (granas P320, P600, P800, P1000, P1200) e pastas diamantadas (tamanhos de partícula 15µm, 9µm, 6µm, 3µm, 1µm). O procedimento foi finalizado com uma composição de 1/5 de sílica coloidal em suspensão, com grãos de 0,05µm, e 4/5 de H₂O₂. A limpeza foi realizada em banhos de ultrassom sucessivos de 15 min cada, com acetona, álcool isopropílico e água destilada.

Tabela 3.1 Composição do aço superaustenítico UNS S31254, obtido com a técnica de WDS. Apresenta-se, em porcentagem atômica, os principais elementos identificados, que são característicos da liga UNS S31254.

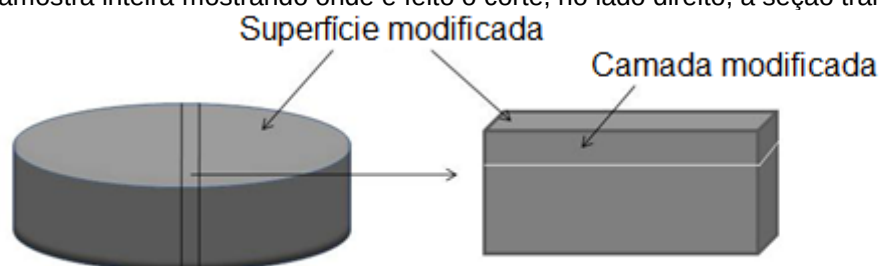
Elemento	Fe	Cr	Ni	Mo
%at.	54,76	20,28	16,49	6,17

Fonte: O autor

Para a análise das camadas obtidas nos tratamentos, as amostras foram

cortadas na forma de seção transversal, como mostrado na Figura 3.1. A parte cortada da amostra foi polida como descrito anteriormente. Após o polimento, realizou-se um ataque químico, para evidenciar a camada modificada em relação ao substrato. O reagente utilizado foi o Murakami, composto por: 5g de hidróxido de potássio, 5g de ferricianeto de potássio e 10 ml água destilada. O tempo do ataque foi dez minutos. A preparação metalográfica foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica e Plasma (LIIP) do Departamento de Física (DEFIS) da UEPG.

Figura 3.1. Desenho esquemático mostrando como é realizado o corte da seção transversal. No lado esquerdo, a amostra inteira mostrando onde é feito o corte, no lado direito, a seção transversal.



Fonte: O autor

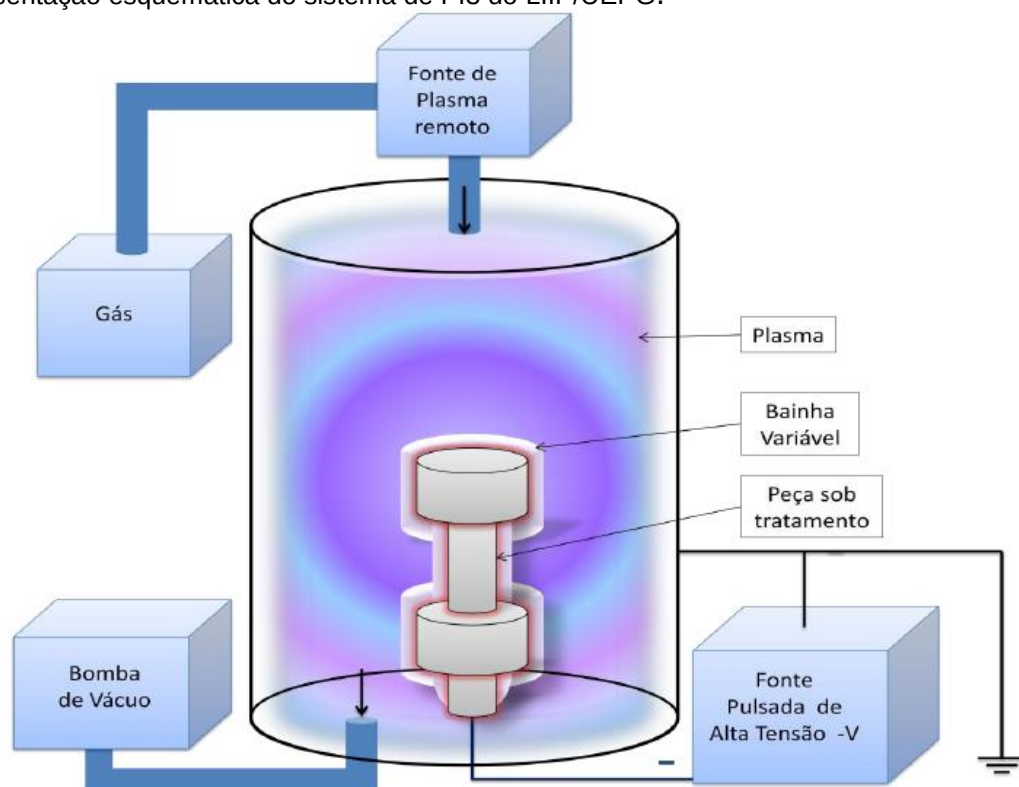
3.2 TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO E CEMENTAÇÃO

Realizou-se dois tratamentos de superfície, a nitretação e a cementação. A nitretação foi realizada em um sistema PI3, enquanto que a cementação foi realizada em um processo de baixa energia (GD – *glow discharge*).

3.2.1 Tratamentos com o sistema PI3

O equipamento de PI3 do LIIP/UEPG, mostrado na Figura 3.2, é dedicado exclusivamente para a implantação de nitrogênio, visto que atmosferas contendo carbono contaminam o sistema. Tal aparato é composto pelas seguintes unidades: bomba de vácuo; câmara de aço inoxidável de 100 litros com sistema de resfriamento à água; misturador de gases; gerador de plasma remoto por radiofrequência com potência de 300W e frequência de trabalho de ~13,6 MHz; fonte pulsada de 25 kV, com controle de, frequência 0,5 – 4 kHz, largura de pulso 10 – 50 μ s e corrente 0 – 1 A; pirômetro ótico externo, para medidas de temperatura.

Figura 3.2 Representação esquemática do sistema de PI3 do LIIP/UEPG.



Fonte: (DE OLIVEIRA, 2016)

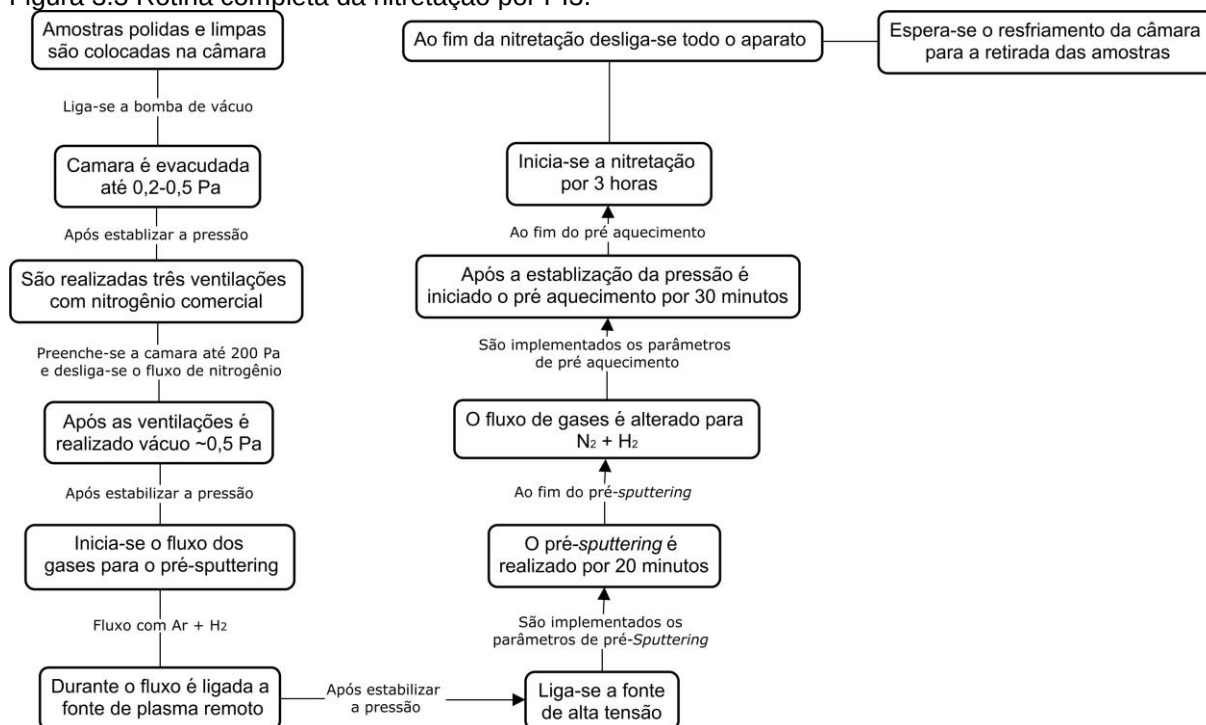
Para todos os tratamentos certos parâmetros foram mantidos constantes, sendo estes: (i) as atmosferas de pré-*sputtering* e nitretação; (ii) a potência da radiofrequência, 150W; (iii) a largura de pulsos de 30 μ s; e (iv) o tempo de tratamento, 3 h. Desejava-se manter a temperatura constante. Esta depende dos parâmetros de implantação, que oscilam durante a nitretação, de modo que não é possível mantê-la estritamente constante, sem que haja variações da ordem de 2 % em torno do valor esperado. De modo semelhante, apesar da utilização de atmosferas iguais, a pressão obtida flutuou durante a nitretação devido a variações no fluxo de gases.

A rotina dos tratamentos, exemplificada na Figura 3.3, é descrita a seguir: (i) Pré-vácuo, alcançando valores entre 0,2 Pa a 0,5 Pa. (ii) Três ventilações com N₂ comercial até 200 Pa (para remoção da umidade do interior da câmara). (iii) Pré-*sputtering*, para limpeza das superfícies e remoção da camada de óxido, realizado por 20 min com atmosfera de 1sccm⁶ de H₂ - 1sccm de Ar, frequência de 1,5kHz, largura de pulsos de 10 μ s, corrente ~0,56 A e tensão de ~8 kV. (iv) Pré-aquecimento

⁶1 sccm é o fluxo de 1 cm³ por minuto nas CNTP. A sigla sccm vem da abreviação do termo em inglês - *Standard Cubic Centimeters per Minute*.

das amostras, realizado para alcançar a temperatura de tratamento no menor tempo possível, sendo de 30 minutos no máximo. Os parâmetros desta etapa foram 1,0 kHz e 30 μ s, com corrente total de 0,24 A a 0,88 A, para alcançar rapidamente a temperatura desejada. (v) Para todas as implantações as atmosferas de tratamento e do pré-aquecimento foram iguais, sendo, 1sccm de H_2 – 1sccm de N_2 .

Figura 3.3 Rotina completa da nitretação por PI3.



Fonte: O autor.

Foram escolhidas quatro condições de potência na fonte pulsada, variando-se tensão e frequência de implantação. Com objetivo de avaliar os efeitos de diferentes quantidades de densidade de energia por pulsos (Equação 2.17) na formação da fase S, à mesma temperatura.

3.2.2 Tratamentos no sistema GD

Os tratamentos de cementação foram realizados em um sistema de tratamentos por plasma em baixas energias (ou de descarga luminosa – GD, do inglês *glowdischarge*) no Laboratório de Plasma e Tecnologia em Pós do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR. Foi mantida a temperatura constante em 320°C, a mesma utilizada na nitretação por PI3. As condições de pré-sputtering foram as seguintes: temperatura de 250°C, tensão de 700 V, pressão de

400 Pa, por 20 min e atmosfera de 160 sccm de H₂ – 40 sccm de Ar. As condições de tratamento foram: tensão de 700 V, 400 Pa de pressão, temperatura de 320°C. Na cementação, a atmosfera foi de 160 sccm H₂ – 40 sccm Ar – 0,5 sccm CH₄. Para fins comparativos, realizou-se também um tratamento de nitrocementação em atmosfera de 142 sccm N₂ – 36 sccm H₂ – 20 sccm Ar – 1 sccm CH₄.

3.2.3 Sequências de tratamentos

Os dois processos, nitretação e cementação, foram combinados de maneira a se obter tratamentos distintos, totalizando catorze condições divididas em cinco tipos de tratamentos, conforme a Tabela 3.2.

Ressalta-se que a nitretação por PI3 consistiu em dois lotes separados. No primeiro, prepararam-se as amostras dos tipos N e N+C, e no segundo as amostras C+N. Tomou-se os devidos cuidados para a repetição do processo.

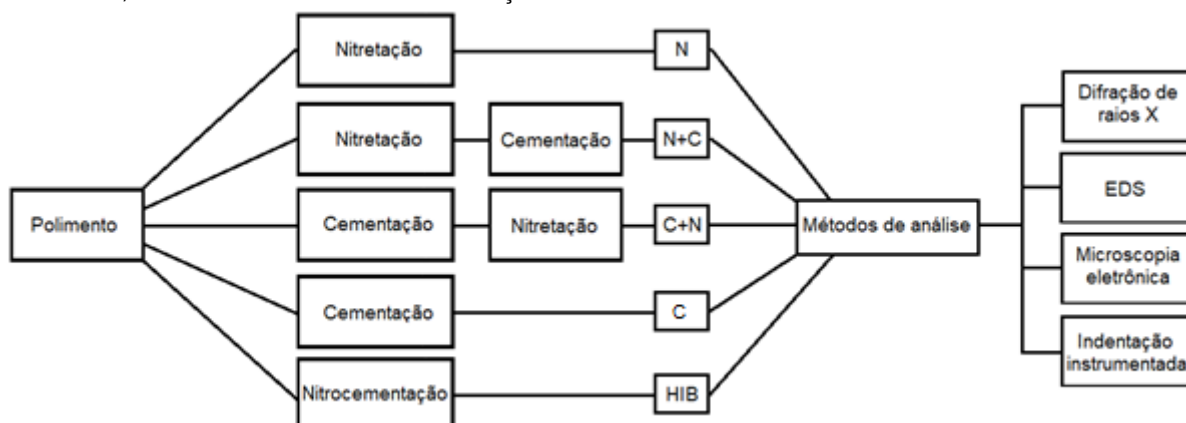
Tabela 3.2 Tipos de tratamentos, sequências empregadas e quantidade de amostras para cada condição.

Tratamento	Nomenclatura	Quantidade de tratamento
Nitretação	N	4
Nitretação seguido de Cementação	N+C	4
Cementação seguido de Nitretação	C+N	4
Cementação	C	1
Nitrocementação	HIB	1

Fonte: O autor

Para a nomenclatura das amostras relacionou-se o tratamento e a tensão da implantação de nitrogênio. Por exemplo, a amostra tratada com carbono seguido por nitrogênio na tensão de 10,4 kV foi nomeada “10.4C+N”. A Figura 3.4 apresenta um fluxograma exemplificando como foram feitos os tratamentos e como foram nomeadas as amostras em função de cada tratamento.

Figura 3.4 Fluxograma simplificado mostrando as nomenclaturas e as condições de tratamentos realizadas, com as técnicas de caracterização.



Fonte: O Autor.

3.2.4 Parâmetros de implantação iônica por imersão em plasma

As amostras foram submetidas a quatro condições de nitretação por PI3, detalhadas na Tabela 3.3. A temperatura escolhida para os tratamentos foi 320°C, para evitar a depleção do cromo, que, em tratamentos por nitretação por PI3, pode ocorrer mesmo em temperaturas abaixo de 400°C (Mändl et al., 2005).

Tabela 3.3 Nomenclatura e parâmetros de nitretação por PI3 do AISA: frequência (f), diferença de potencial (V), pressão (p), temperatura (T) e densidade de corrente de íons (J). Para a nomenclatura dos tratamentos, justapõe-se a tensão aplicada com N, de nitretação.

Amostra	f (kHz)	V (kV)	T (°C)	J (mA/cm ²)	p (Pa)
6.2N	1,80	6,19 ± 0,03	323 ± 1	7,5 ± 0,2	1,77 ± 0,1
7.8N	1,20	7,79 ± 0,10	323 ± 2	7,4 ± 0,5	1,77 ± 0,1
9.5N	0,78	9,54 ± 0,05	324 ± 3	7,4 ± 0,8	1,76 ± 0,1
10.4N	0,67	10,4 ± 0,11	321 ± 5	7,9 ± 1,3	1,73 ± 0,1
REF	--	--	--	--	--

Fonte: O Autor.

A densidade superficial de energia de implantação por pulso E_{pulso}/Ae a fluência Γ , que serão apresentadas na Tabela 4.1, foram calculadas a partir das equações 2.17e 2.10, considerando a área do cátodo do sistema PI3 de 80 cm². Utilizando resultados de Shamim et al. (1991), calculou-se o coeficiente de elétrons secundários γ_{SE} pela Equação 2.9. A atmosfera empregada foi 50% N₂ 50% H₂, seguindo-se resultados otimizados obtidos para o mesmo sistema PI3 (de OLIVEIRA

et al., 2018). Os resultados de nitretação por PI3 serão apresentados no Capítulo 4.

3.2.5 Parâmetros dos tratamentos sequenciais de nitretação e cementação

A Tabela 3.4 apresenta as condições experimentais empregadas para as nitretações. Buscou-se empregar as mesmas condições de nitretação por PI3 em todos os tratamentos. A cementação foi realizada em um sistema convencional *glow discharge*, como descrito na seção 3.2.2, sob condição única. Assim, restringe-se as variáveis deste estudo para as modificações impostas pela implantação de nitrogênio. Ambas a nitretação e a cementação foram realizadas na temperatura de 320 °C. Os parâmetros para uma mesma condição de nitretação, por exemplo, 6.2N, variam entre N+C e C+N porque os processos foram realizados em lotes separados.

Tabela 3.4 Nomenclatura e parâmetros de nitretação por PI3 do AISA: frequência (f), diferença de potencial (V), pressão (p), temperatura (T), densidade de corrente (J). O tempo de tratamento e a largura de pulsos foram constantes, 180 minutos e 30 μ s, respectivamente. Na nomenclatura, os números indicam a tensão aplicada na nitretação (N) por PI3. A cementação (CEM) foi realizada por *glow discharge*. A posição dos indicadores N e C corresponde à ordem dos tratamentos em cada superfície. NTT é a condição nitretada com tratamento térmico adicional.

Amostra	f (kHz)	V (kV)	T (°C)	J (mA/cm ²)	p (Pa)
6.2N+C	1,80	6,19 $\pm$ 0,03	323 $\pm$ 1	7,5 $\pm$ 0,2	1,77 $\pm$ 0,1
7.8N+C	1,20	7,79 $\pm$ 0,10	323 $\pm$ 2	7,4 $\pm$ 0,5	1,77 $\pm$ 0,1
9.5N+C	0,78	9,54 $\pm$ 0,05	324 $\pm$ 3	7,4 $\pm$ 0,8	1,76 $\pm$ 0,1
10.4N+C	0,67	10,4 $\pm$ 0,11	321 $\pm$ 5	7,9 $\pm$ 1,3	1,73 $\pm$ 0,1
6.2C+N	1,80	5,90 $\pm$ 0,13	325 $\pm$ 1	6,5 $\pm$ 0,2	1,71 $\pm$ 0,1
7.8C+N	1,20	7,57 $\pm$ 0,06	324 $\pm$ 1	6,8 $\pm$ 0,1	1,73 $\pm$ 0,1
9.5C+N	0,78	9,58 $\pm$ 0,11	325 $\pm$ 3	7,3 $\pm$ 0,1	1,80 $\pm$ 0,1
10.4C+N	0,67	10,3 $\pm$ 0,09	326 $\pm$ 1	7,6 $\pm$ 0,1	1,83 $\pm$ 0,2
6.2NTT	1,80	6,19 $\pm$ 0,03	323 $\pm$ 1	7,5 $\pm$ 0,2	1,77 $\pm$ 0,1
7.8NTT	1,20	7,79 $\pm$ 0,10	323 $\pm$ 2	7,4 $\pm$ 0,5	1,77 $\pm$ 0,1
9.5NTT	0,78	9,54 $\pm$ 0,05	324 $\pm$ 3	7,4 $\pm$ 0,8	1,76 $\pm$ 0,1
10.4NTT	0,67	10,4 $\pm$ 0,11	321 $\pm$ 5	7,9 $\pm$ 1,3	1,73 $\pm$ 0,1
CEM	--	--	320	--	--
REF	--	--	--	--	--

Fonte: O autor

As amostras apenas nitretadas foram submetidas a tratamentos térmicos em

atmosfera de argônio, em forno mufla, por um período de 180 min, a fim de se igualar nestas as condições térmicas das amostras N+C.

Produziu-se uma amostra, para comparação, submetida à nitrocementação pelo processo de *glow discharge*. A escolha desta técnica, e não da PI3, se justifica por ser aquela mais bem investigada, como se observa na literatura (CARDOSO, MAFRA e BRUNATTO, 2016). As condições desse tratamento de nitrocementação em atmosfera híbrida composta por íons de nitrogênio e carbono (denominado de HIB) foram: tensão de 700 V, 400 Pa de pressão, temperatura de 320°C, tempo 3 h, sob atmosfera 142 sccm de N₂ + 36 sccm de H₂ + 20 sccm de Ar + 2 sccm de CH₄.

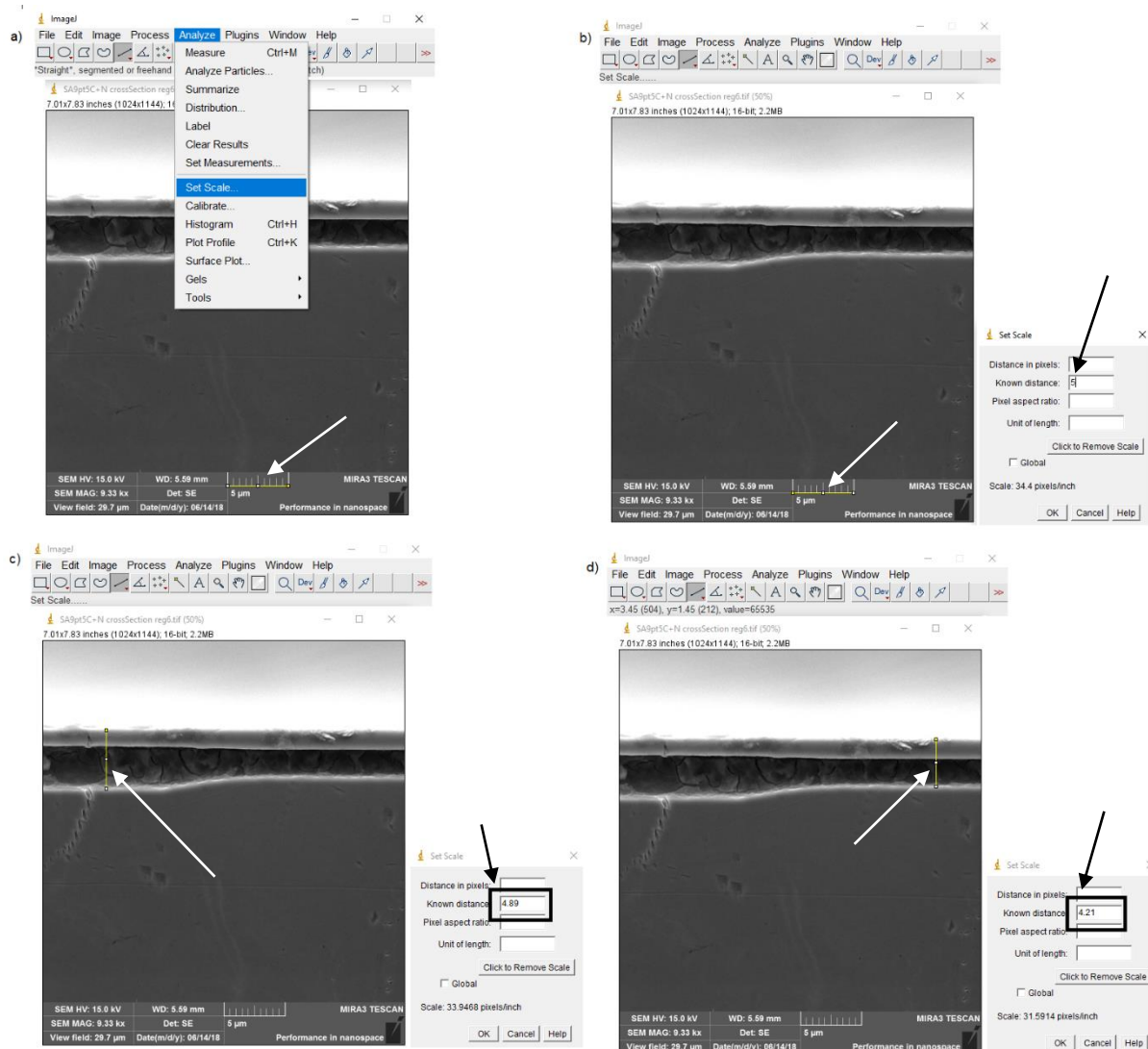
No capítulo 5 serão discutidos os resultados obtidos para os tratamentos sequenciais de nitretação e cementação.

3.3 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA

Empregou-se a microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG) para a análise da espessura das camadas, em um equipamento MIRA Tescan disponível no C-LABMU/UEPG. A espessura da camada foi obtida a partir das micrografias realizadas com MEV, utilizando o *software* ImageJ (IMAGEJ, 2009). O processo de medida das espessuras das camadas com o *software* está exemplificado na Figura 3.5. Primeiramente é realizada a calibração da medida (a) e (b). Após a calibração, mede-se as espessuras, como mostrado em (c) e (d), que apresenta os valores em função da escala da micrografia, que é utilizada na calibração. Foram realizadas medidas de espessura em diferentes micrografias da mesma superfície; em alguns casos mais de uma medida por micrografia (como mostrado na Figura 3.5). A partir de todas as medidas, calcula-se a média e o desvio padrão da espessura da camada.

A técnica EDS foi utilizada para obtenção do perfil de elementos das camadas na seção transversal. Para a contagem de elementos foi empregada tensão de 15kV.

Figura 3.5 Exemplificação do método de medida da profundidade das camadas. (a) e (b), apresentam o procedimento de calibração da medida. Em (a) determina-se o valor da escalada micrografia (através da linha amarela mostrada pela seta branca) e em (b) ajusta-se esse valor no *software*. Em (c) e (d) são mostrados medidas em dois pontos diferentes, nos quais a espessura da camada foi distinta.



Fonte: O Autor

3.4 ESTRUTURA

A identificação das fases produzidas nas superfícies modificadas foi obtida por difração de raios X (DRX) no C-LABMU/UEPG, em um equipamento Rigaku Ultima IV, e no Laboratório Multiusuário da PUC-PR, em um equipamento Shimadzu XRD-7000. O intervalo de ângulos utilizado foi 34° a 58° , com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $0,5^\circ/\text{minuto}$. Em algumas condições, realizou-se difrações variando o ângulo de incidência de 1° a 5° , para estudo superficial das camadas. A radiação monocromática usada foi $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda de $0,154 \text{ nm}$. A identificação dos picos obtidos nos difratogramas foi realizada com a base de dados

PDF (Power Diffraction Files) e artigos da literatura, uma vez que a austenita expandida, objeto de estudo nesta Dissertação, pode apresentar diferentes ângulos de difração.

A quantificação das frações de austenita expandida e austenita, γ_N/γ a partir dos difratogramas foi obtida com auxílio do algoritmo Fityk (FITYK, 2016). Ajustou-se os respectivos picos com curvas pseudo-Voigt, considerando-se contribuições equivalentes para as curvas lorentziana e gaussiana, computadas para se obter variações mínimas entre os picos teóricos e experimentais ($\eta = 0,5$). Neste ajuste, realizado nos difratogramas são fixados picos de possíveis nitretos e precipitados, e do substrato do material. Assim, apenas a fase expandida é ajustada pelo *software*.

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para quantificação das propriedades mecânicas, foram realizadas indentações, com uma ponta de diamante do tipo Berkovich utilizando 500 mN de carga máxima, em uma matriz de 5x5, com espaçamento de 100 μm entre indentações. A dureza foi determinada pelo método QCSM (*quasi-continuous stiffness measurement*), com a média de 24 indentações. Neste método são realizados vários pontos de medida até a carga máxima. Desta forma, as propriedades mecânicas são medidas em cada ponto e, é obtido um perfil de variação em função da profundidade.

3.6 ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN

Algumas das superfícies modificadas por nitretação e cementação foram analisadas por espectroscopia micro-Raman, utilizando o equipamento Xplora Plus da Horiba do C-LABMU/UEPG, com microscopia ótica acoplada. O equipamento dispõe de um laser verde de He-Ne gasoso de 532 nm. Em todas as análises, utilizou-se o feixe sem polarização e objetiva de 20X com abertura 25 μm . A potência foi de 0,2 mW, e cada espectro foi coletado após uma co-adição.

CAPÍTULO 4 - CONTROLE DA FASE S_N FORMADA EM UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA ASSISITIDA POR PLASMA

4.1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis superausteníticos (AISA) são ligas desenvolvidas para aplicações em ambientes de alta corrosão. A implantação de nitrogênio em aços com estrutura austenítica se mostrou eficiente para a modificação de propriedades mecânicas e do comportamento tribológico (FERNANDES et al., 2013). Wang et al. (2019) mostraram que a resistência ao desgaste abrasivo e a resistência a corrosão pode ser melhoradas por tratamentos de nitretação em aços austeníticos.

A introdução de nitrogênio no material resulta em modificações na estrutura cristalina, que originam a fase chamada de austenita expandida (γ_N) ou fase S_N . A fase S_N é uma fase metaestável, supersaturada com nitrogênio, com dureza elevada e, sob baixas temperaturas de tratamento ($<400^\circ\text{C}$), apresenta-se livre de precipitados (DONG, 2010).

A estrutura da superfície modificada em ligas Fe-Cr-Ni com estrutura austenítica depende do método empregado no tratamento além de diversos outros fatores. A energia de implantação afeta a espessura da camada e a quantidade de defeitos (NASTASI; MÖLLER; ENSINGER, 2000). Manova et al. (2014) verificaram que a fluência, que é a quantidade de íons que alcançam a superfície a partir do plasma, altera o transporte de nitrogênio na estrutura. Outros estudos Manova; Mändl e Rauschenbach (2001); Mändl, Manova, e Rauschenbach, (2002); Mändl et al., (2005), foram dedicados ao controle da estrutura da camada contendo fase S_N , porém sem apresentar modelos para o problema.

Nesse quesito, De Oliveira et al. (2018) encontraram uma correlação linear entre densidade superficial de energia de implantação $\bar{E}$ com a formação da fase S_N no aço inoxidável super duplex, inferida através da razão entre as intensidades integradas dos picos de difração de raios X da fase S_N (γ_N) e da austenita (γ). A variável $\bar{E}$ é definida como

$$\bar{E} = \frac{E_{Pulso}}{A} = \bar{V} \bar{J}_i L, \quad (2.17)$$

onde $\bar{V}$ é a tensão média durante o pulso, $\bar{J}_i$ a densidade média da corrente de íons e L a largura de pulso. O controle pela densidade de energia iônica engloba efeitos limitantes e competitivos para a formação da camada modificada, como barreiras de

óxidos e *sputtering*, que não são considerados em outras formas de controle, como a potência empregada (que rege a temperatura) ou a fluência de íons.

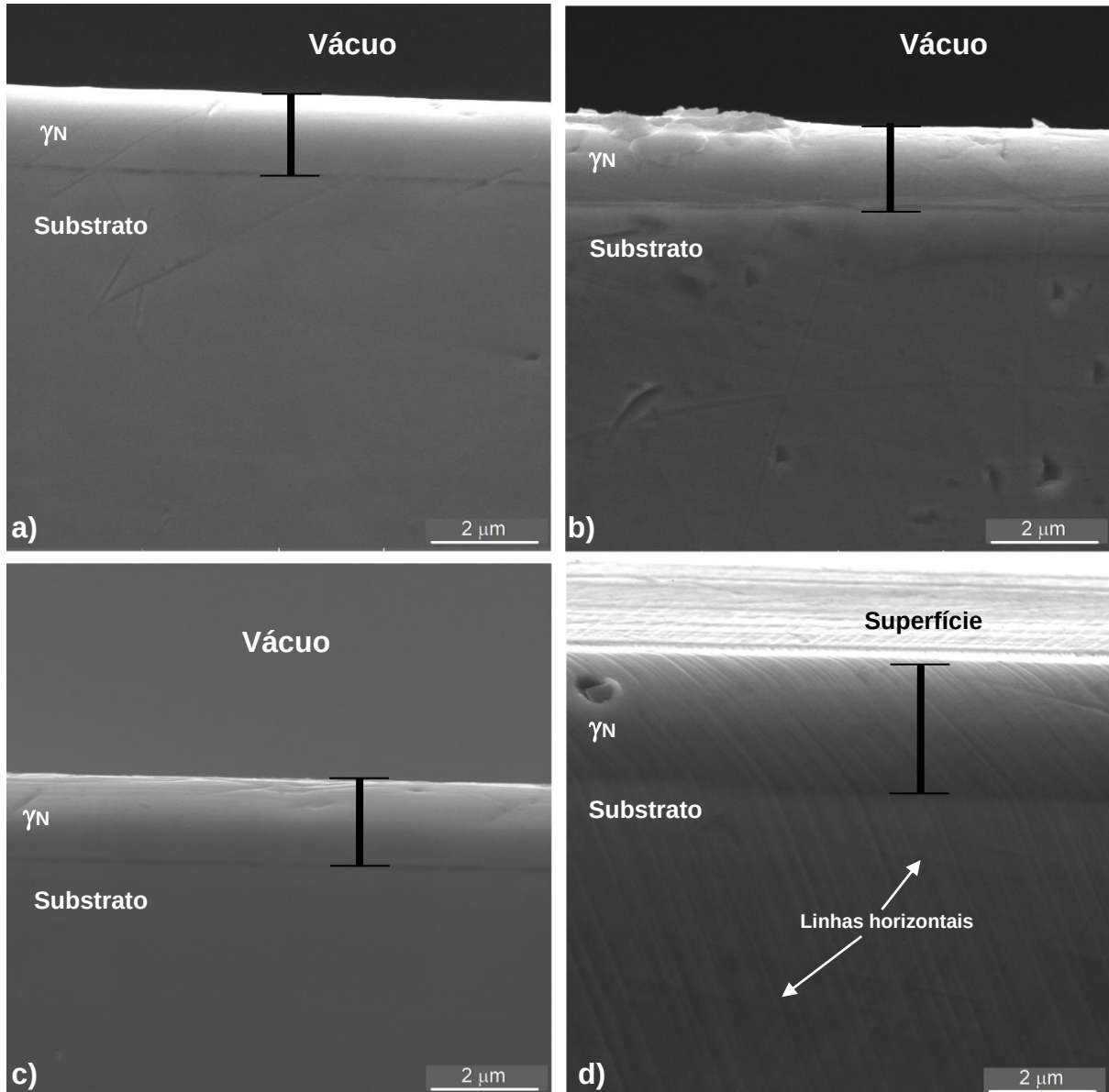
Com o objetivo de estudar as alterações estruturais e das propriedades do AISI UNS S31254 e analisar a validade da relação proposta por De Oliveira et al. (2018) para este material, escolheu-se diferentes parâmetros de implantação de nitrogênio nos quais a energia e a fluência foram alteradas. Porém, a *temperatura* de 320°C foi mantida constante em todos os casos, pois como verificado por Mändl et al. (2005), na nitretação por PI3, o fenômeno indesejado de depleção de cromo na matriz pode iniciar em temperaturas tão baixas quanto 350 °C.. Neste capítulo, mostra-se que as propriedades da camada dependem de outros fatores além daqueles previstos na Equação 2.17, em especial, do modo como o nitrogênio implantado se distribui através da superfície modificada.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2.1 Morfologia e microestrutura

A Figura 4.1 apresenta regiões representativas de cortes transversais realizados nas quatro condições de tratamento, indicando as camadas produzidas por nitretação por PI3. Observa-se uma divisão entre a camada modificada e o substrato. Este resultado está de acordo com camadas de fase S_N produzidas em ligas Fe-Cr-Ni, como relatado por outros autores (BLAWERT et al., 2000). As espessuras das camadas, apresentadas na Tabela 4.1, foram determinadas com auxílio do *software* imageJ (IMAGEJ, 2009). Na Figura 4.1(d) observa-se linhas paralelas e inclinadas no corte transversal da amostra, que mudam de direção na interface entre o substrato e a camada delimitada. Tal efeito não é observado em (a), (b) e (c). Possivelmente, as linhas são riscos advindos do polimento da amostra. Observa-se também alguns poucos riscos horizontais abaixo da interface, que também podem ser devidos ao polimento, ou então são bandas de deslizamento ocasionadas pela tensão residual elevada entre o substrato e a fase S_N , que chega até 2GPa (DONG, 2010).

Figura 4.1 Micrografias de SEM com elétrons secundários obtidas nas seções transversais das amostras, após ataque químico com reagente Murakami: (a) 6.2N, (b) 7.8N, (c) 9.5N, (d) 10.4N. Observa-se a separação entre a camada contendo a fase S_N e o substrato. O traço indica os limites observáveis entre a camada e o substrato, as setas brancas em (d) indicam as linhas horizontais presentes na 10.4N.



Fonte: O autor

Observou-se o aumento da espessura com os valores de E_{pulso}/A . No entanto, a fluência (Tabela 4.1) reduz com o aumento dessa variável. A razão está no fato que a menor incidência iônica é compensada por outros fatores, pois a variável E_{pulso}/A compreende frações mecânicas, térmicas e eletrônicas (emissão de elétrons secundários) da energia entregue e removida da superfície durante o tempo de pulso ligado (DE OLIVEIRA et al., 2018). Podemos admitir que a fração térmica é igual em todas as condições, devido à mesma temperatura de tratamento. Sabe-se

que a energia média dos íons obedece uma distribuição de clássica (LIEBERMAN, 2000); de qualquer modo, a elevação na tensão aplicada indica de que o íon implantado alcança maiores profundidades no material. Além disso, ocorre elevação no número de defeitos com a energia, os quais, como discutido na Seção 2.1.6, favorecem a difusão de nitrogênio na matriz. Em tratamentos por plasma com temperatura constante é razoável, em geral, esperar uma profundidade semelhante para todos os tratamentos. Mas, neste caso, a energia do íon foi um fator relevante para a espessura da camada modificada.

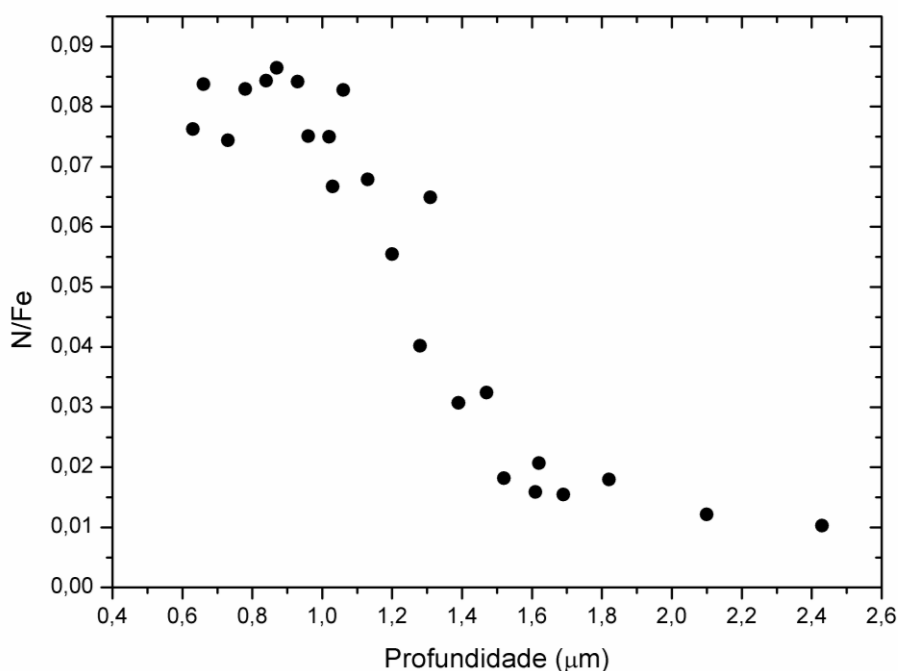
Tabela 4.1 Densidade superficial de energia por pulso (E_{Pulso}/A), calculada segundo a equação 2.17, e fluência de íons (Γ) estimada a partir dos resultados da Tabela 3.3. A espessura de camadas foi inferida a partir das micrografias mostradas na Figura 4.1 (a) - (d), utilizando o software ImageJ (IMAGEJ, 2009).

Amostra	Espessura (μm)	E_{Pulso}/A ($10^{-5}\text{J}/\text{cm}^2$)	Γ ($10^{18}\text{íons}/\text{cm}^2$)	Distância interplanar média (Å)
6.2N	$1,4 \pm 0,1$	36 ± 4	$7,2 \pm 0,2$	2,32
7.8N	$1,5 \pm 0,2$	42 ± 8	$4,4 \pm 0,3$	2,33
9.5N	$1,7 \pm 0,1$	48 ± 8	$2,6 \pm 0,3$	2,36
10.4N	$1,9 \pm 0,1$	54 ± 15	$2,3 \pm 0,3$	2,39

Fonte: O autor

Utilizou-se a técnica de EDS para obtenção de perfis de concentração de elementos. Esta análise foi realizada nas superfícies sem ataque químico, para se evitar variações nas medidas induzidas pelo processo. A Figura 4.2 apresenta a razão N/Fe em função da profundidade para a superfície 10.4N. A partir de $\sim 1 \mu\text{m}$ de profundidade, a concentração cai rapidamente, atingindo em $\sim 1,8 \mu\text{m}$ os valores residuais do substrato. Logo, as camadas observadas na Figura 4.1 englobam ambas as regiões discernidas nos perfis N/Fe, isto é, o platô e o decréscimo na concentração de nitrogênio.

Figura 4.2 Perfil da razão N/Fe em função da profundidade, obtida a partir da porcentagem atômica desses elementos fornecida pela técnica de EDS, para a condição de tratamento 10.4N. A região do platô e do gradiente, até $\sim 1,7 \mu\text{m}$, correspondem à espessura média da camada observada na Figura 4.1(d).



Fonte: O autor

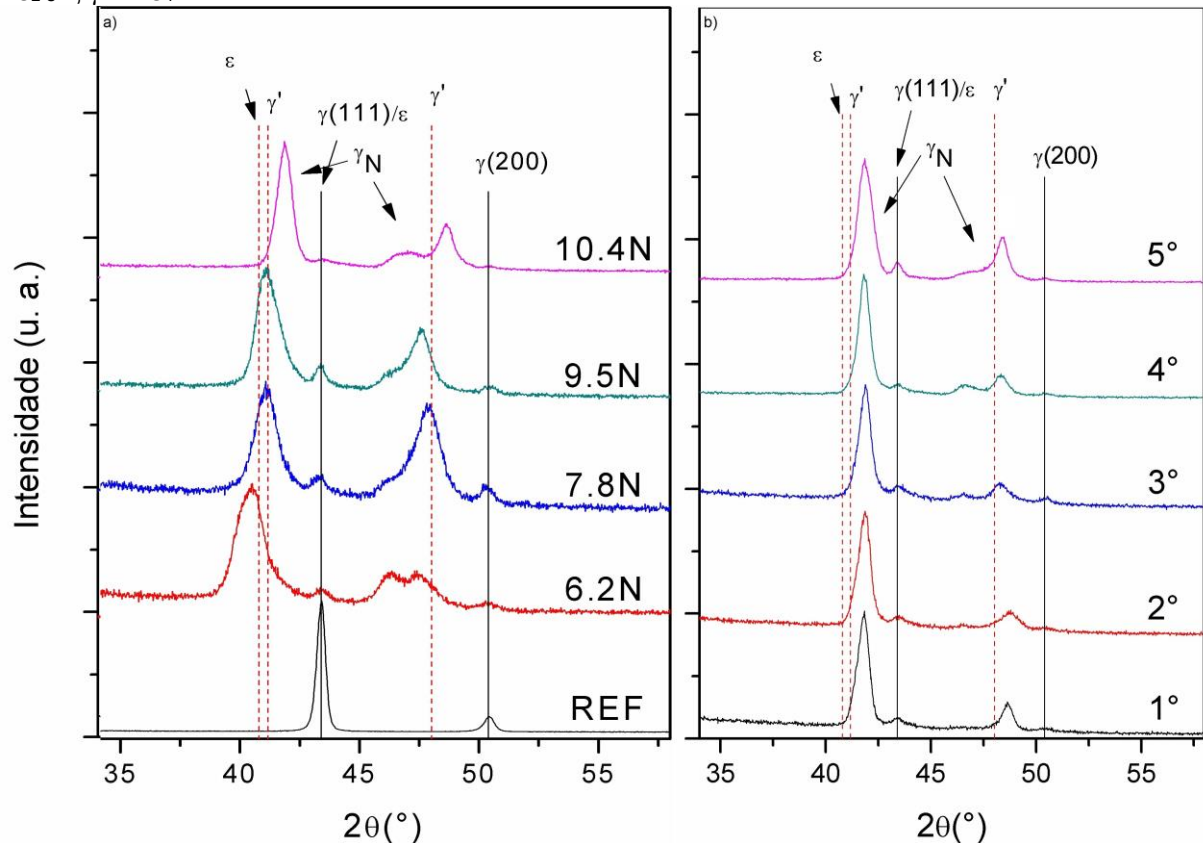
Tal resultado condiz com o modelo de aprisionamento em sítios de cromo, descrito por Parascandola; Möller e Williamson (2000), o limite da camada é deslocada para dentro do substrato, na medida em que a concentração do nitrogênio inserido aumenta em determinada profundidade, imobilizado pela sua afinidade com cromo no aço inoxidável.

4.2.2 Estrutura

A Figura 4.3 (a) apresenta os difratogramas das quatro condições de nitretação, além da superfície não tratada (REF). Esta última apresentou picos em $43,4^\circ$ e $50,4^\circ$, característicos da fase CFC da liga Fe-Cr-Ni (austenita), correspondentes aos planos (111) e (200). Após a nitretação por PI3, os picos do substrato ainda são observados nos difratogramas. Com o aumento da tensão aplicada (e, conseqüentemente, de E_{pulso}), os picos da fase S_N (γ_N) se apresentam deslocados para ângulos menores em relação às reflexões correspondentes à austenita γ , indicando o aumento do parâmetro de rede. Em geral, assume-se que a fase expandida corresponde à estrutura CFC repleta em microdeformações da rede causadas pelo alojamento de nitrogênio em sítios octaédricos e tetraédricos

(SARAVAN; RAJA; MUKHERJEE, 2007; DONG, 2010).

Figura 4.3 (a) Difratoograma de raios X com ângulo rasante de 2° (profundidade de análise $\sim 0,1 \mu\text{m}$) da amostra de AISA de referência (REF) e tratadas por nitretação por PI3 (ver Tabela 4.1 para a nomenclatura). (b) Difratoograma de raios X no modo rasante, com ângulos de incidência de 1° a 5° (profundidade de análise 0,05 A $0,250 \mu\text{m}$), para a superfície 10.4N γ = austenita; γ_N = fase S_N ; ε = Fe_{2-3}N ; $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$.



Fonte: O Autor.

No entanto, a determinação da verdadeira estrutura da fase S_N é, ainda uma questão em aberto, visto que os parâmetros de rede calculados para seus múltiplos picos não correspondem a uma geometria cúbica (MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2000; FEWELL; PRIEST, 2007). Manova et al. (2017) discutem que a expansão anisotrópica dos planos (111) e (200) pode ser causada por uma quebra de simetria devida à obstrução à expansão livre da camada superficial na presença do substrato. Essa questão está fora do escopo deste trabalho; portanto, basta considerar que os difratogramas da Figura 4.3 (a) indicam claramente a obtenção da fase S_N em todas as superfícies nitretadas, cuja distância interplanar *diminui* com E_{Pulso}/A .

Na Figura 4.3 (a), é também notável a diferença na largura dos picos, que decresce da condição 6.2N para 10.4N. Além do aumento de tensões internas e

variações no parâmetro de rede, outro possível motivo para o alargamento dos picos é a presença de nitretos. A fase S_N e nitretos apresentam distâncias interplanares semelhantes, de modo que os picos podem estar sobrepostos. Na Figura 4.3, identifica-se picos de prováveis nitretos, os quais, no caso de ligas Fe-Cr-Ni, são γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N. Observa-se em que a condição 10.4N está fora da região de nitretos, em $2\theta \approx 42^\circ$, enquanto que as outras apresentam picos nestas regiões. Os picos da fase expandida adjacentes ao $\gamma(200)$ também se sobrepõem à posição esperada para o nitreto γ' -Fe₄N, em especial nas condições 6.2N, 7.8N e 9.5N. A superfície 10.4N foi avaliada sob ângulos de incidência de raios X variando de 1° a 5° , o que corresponde a profundidades de análise estimadas⁷ em até $0,250\mu\text{m}$. Como mostra a Figura 4.3 (b) os picos relativos à fase S foram a principal contribuição à superfície nitretada, em toda a faixa analisada. A persistência de picos relativos ao substrato (γ) em ambos os difratogramas da Figura 4.3, que analisaram regiões contidas nas camadas modificadas conforme a Tabela 4.1, pode ter duas explicações: (i) a espessura da camada não é uniforme em toda a área iluminada pelo feixe de raios X; ou (ii) o pico em $\sim 43,3^\circ$ indica, na verdade, a presença de ϵ -Fe₂₋₃N (cuja contribuição mais expressiva, nas fichas ICSD 49-1664 e 72-2126, está nessa região angular). Logo, a sobreposição de picos sugere a presença de nitretos, principalmente nas superfícies 6.2N a 9.5N, o que será reforçada por outras evidências que serão apresentadas na próxima Seção.

A variação dos parâmetros de implantação parece influenciar a formação de nitretos e da fase S_N . Pelo fato da temperatura ser baixa, a difusão é limitada, assim o nitrogênio nas regiões mais superficiais pode atingir concentrações altas que acarretem a precipitação de nitretos. Para fins comparativos, pode-se analisar o diagrama de fases da liga binária Fe-N (MASSALSKI, 1986). Nas condições termodinâmicas destes tratamentos, a 320°C , a formação de γ' e ϵ demandam quantidades atômicas de N $\sim 20\%$ e $\sim 33\%$, respectivamente. Também é possível a formação de nitretos de Cromo, Cr₂N e CrN. Estes, frequentemente, aparecem sob temperaturas de tratamento maiores que 400°C em ligas Fe-Cr-Ni, e precipitam com quantidades atômicas de N de $\sim 33\%$ e $\sim 50\%$, (MASSALSKI, 1986). Fernandes; Castelleti e Gallego (2013) submeteram o aço superaustenítico a nitretação por 5h a

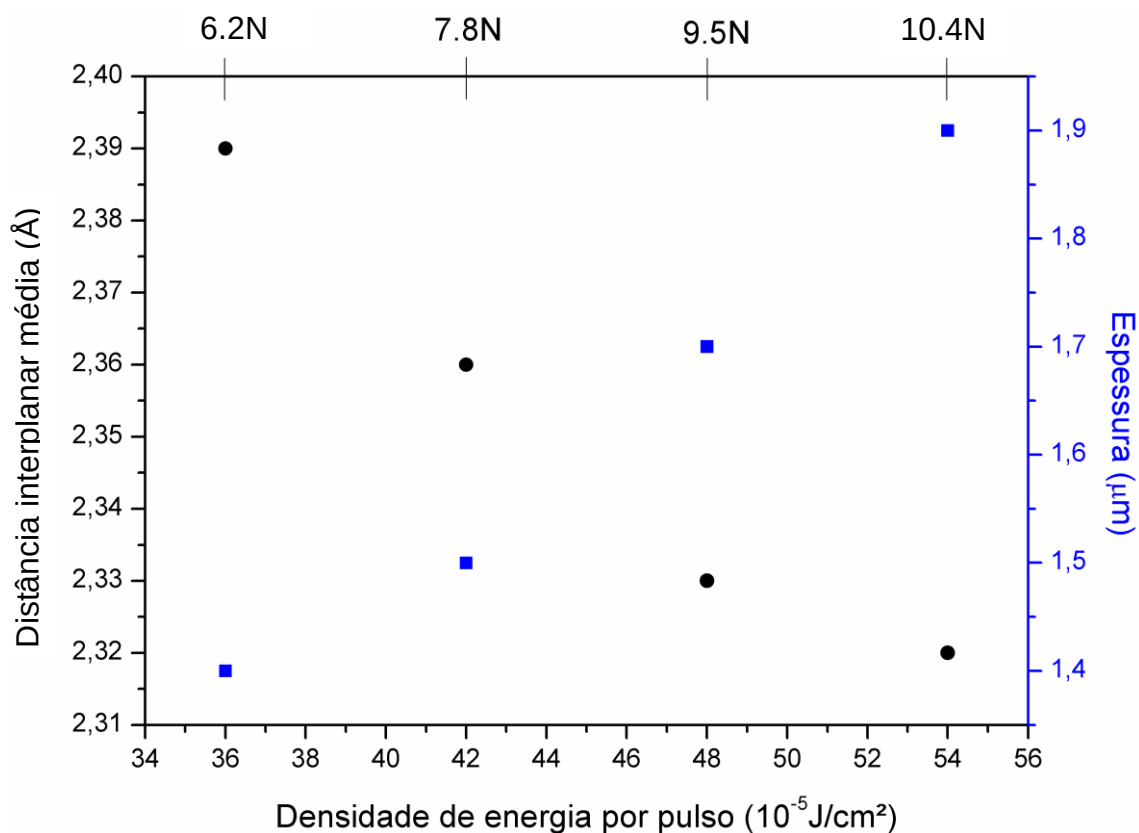
⁷Cálculos realizados com a ferramenta *on-line* "X-ray Attenuation Length", baseada no trabalho de Henke, Gullikson e Davis (1993), disponível em http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html.

400 °C, sem observar precipitados de cromo. Neste caso, os difratogramas da Figura 4.3 sugerem a existência de precipitados de nitretos de ferro que é indesejada nas superfícies modificadas de ligas Fe-Cr-Ni, pois eles podem afetar a resistência da camada à corrosão por meio de efeitos galvânicos com a matriz (KURELO et al., 2018).

Identifica-se uma separação do pico de fase S do plano (200), que é mais evidente nas condições 6.2N e 10.4N. A separação do pico da fase S adjacente ao $\gamma(200)$ é reportado por vários autores, como observaram Manova et al.(2017). A existência de dois picos sugere dois diferentes parâmetros de rede ou duas fases. Como se observa nos difratogramas (Figura 4.1), os picos são largos e pouco definidos, então, é possível uma fase S_N com contribuição de nitretos. Outra explicação plausível para este fenômeno é a microestrutura dentro de grãos individuais, pois a fase S_N apresenta grande quantidade de falhas de empilhamento e maclas (BLAWERT et al., 2001; DONG, 2010). Jegou et al. (2013) relataram até mesmo um efeito antagônico nos planos de uma (possível) rede CFC que acomodam a quantidade colossal de nitrogênio inserido na superfície: redução do espaçamento interatômico para o plano (111) e aumento para o (200).

De acordo com De Oliveira et al. (2018), a quantidade de fase S_N presente na camada modificada pode ser prevista através da relação entre E_{pulso}/A (Equação 2.17) e $I_{\gamma_N} / I_{\gamma}$, isto é, a razão das intensidades integradas dos picos de difração das fases S_N (γ_N) e austenita (γ). Porém, a aplicação direta dessa análise aos resultados da Figura 4.3 não foi possível. Os picos largos adjacentes aos planos (111) e (200) são indícios consistentes da presença de nitrogênio intersticial na camada (MANOVA, 2017; DONG, 2010), embora com a contribuição de nitretos sobrepostos à fase S_N em três das condições empregadas. A separação dessas fases por deconvolução é passível de muitas imprecisões, visto que a amplitude e largura à meia altura dos picos podem variar para cada condição de nitretação por PI3.

Figura 4.4 Relação entre a espessura das camadas (■) e a distância interplanar média (●) da fase S_N com a densidade superficial de energia de implantação E_{pulso}/A (Equação 4.1).



Fonte: O Autor.

Como mencionado anteriormente, no difratograma da Figura 4.3 o parâmetro de rede da fase S_N diminuiu com o aumento de E_{pulso}/A . Estas variáveis também estão correlacionadas na Figura 4.4, onde se optou pela distância média interplanar d para não se incorrer em erros associados à verdadeira estrutura da fase S_N . Os valores também são apresentados na Tabela 4.1. Em contraposição à espessura da camada (e à quantidade da fase S_N), a distância interplanar (e o parâmetro de rede associado a ela) reduz com o aumento de E_{pulso}/A . Aqui, é importante ressaltar que a fase S_N pode existir em múltiplas estequiometrias (MANOVA et al., 2017). A redução de d na condição 10.4N em relação à 6.2N pode ser então entendida com base em dois fatores: energia de implantação e fluência. Como mostrado na Tabela 4.2, a condição 6.2N apresentou a menor energia de implantação E_{pulso}/A , porém com a maior fluência. Em relação às demais condições, a quantidade de nitrogênio implantada foi possivelmente⁸ maior nessa superfície; mas, devido à menor energia

⁸A dúvida se fundamenta porque a *dose retida* é aqui inferida de modo muito aproximado pela fluência, ignorando-se outros fatores decisivos para a implantação, como as perdas de energia por colisões na bainha, *sputtering* e espalhamento.

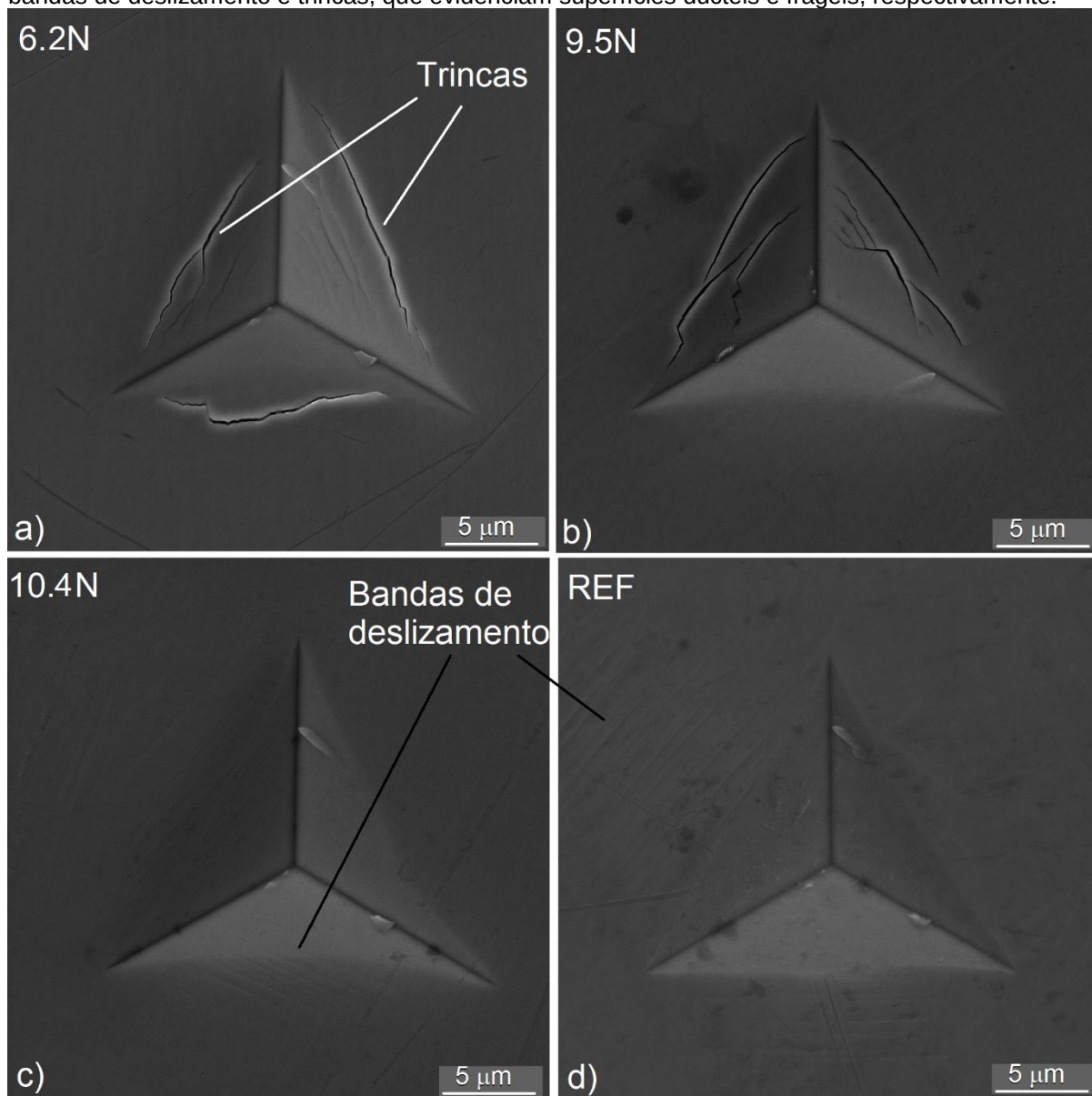
de implantação, a região que concentra os íons foi a menor entre todas as condições (Tabela 4.1). Desta forma, o nitrogênio se concentra em uma camada menor na condição 6.2N, promovendo maior expansão da rede e microdeformações do que outras condições como a 10.4N, onde os átomos implantados se espalharam por um volume maior dentro do substrato. Tal diferença de expansão entre as condições também se observa para o pico de fase S_N adjacente ao plano (200).

Nesta seção, a principal conclusão diz respeito ao parâmetro E_{pulso}/A . Sob a mesma temperatura de tratamento, o aumento do seu valor (de 6.2N para 10.4N) acarretou em camadas modificadas mais espessas. Porém, as camadas com maior E_{pulso}/A foram menos saturadas de nitrogênio, em consequência da menor fluência de íons e maior difusão assistida por defeitos de implantação.

4.2.3 Propriedades mecânicas

A Figura 4.5 apresenta micrografias de impressões produzidas por indentação nas superfícies de referência e nitretadas. Observa-se, em 4.5 (a)-(b), a presença de trincas nos contornos e no interior das impressões. O mesmo ocorreu para a superfície 7.8N, não mostrada. Diferentemente, em 4.5(c), produziu-se bandas de deslizamento e nenhuma trinca, semelhante ao comportamento da amostra de referência, mostrada na Figura 4.5(d). Aldrich-Smith; Tee e Dearnley (1999) relataram que a fase S produzida na superfície da liga AISI 316L apresentou caráter frágil em ensaios de risco. Aqui, diferentemente, pode-se atribuir a fragilidade à presença significativa de precipitados de nitretos, que coexistem com a fase S_N na camada modificada. Como discutido na análise estrutural (Seção 4.3.2), em todas as condições, houve sobreposição de picos da fase S_N adjacente ao plano $\gamma(111)$ com nitretos, exceto na 10.4N. Da mesma forma, a fase γ' se sobrepôs aos picos da fase expandida adjacentes ao plano $\gamma(200)$ nas condições 6.2N à 9.5N.

Figura 4.5 Micrografias de SEM com elétrons secundários obtidas das indentações realizadas nas amostras com carga de 500 mN: (a) 6.2N, (b) 9.5N, (c) 10.4N, (d) REF. Destaca-se a presença de bandas de deslizamento e trincas, que evidenciam superfícies dúcteis e frágeis, respectivamente.



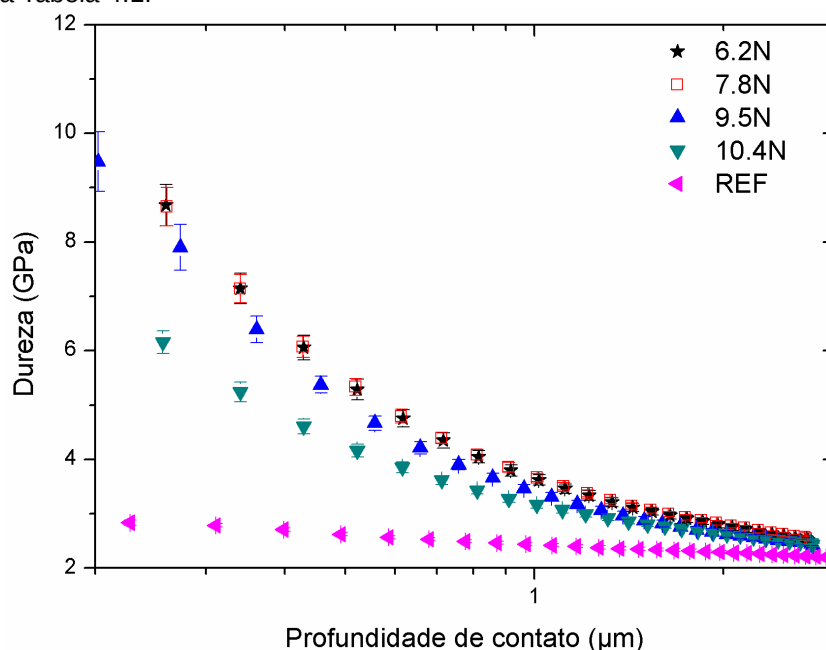
Fonte: O Autor

Assim, a inspeção visual das indentações corrobora com a hipótese de que a nitretação por PI3 produziu nitretos na superfície do AISA, mesmo na temperatura de tratamento de 320 °C. As condições 6.2N, 7.8N e 9.5N apresentam superfícies frágeis, condizentes com a existência de precipitados ε e γ' ; em contrapartida, a 10.4N apresentou superfícies dúcteis semelhantes à condição não nitretada devido à presença menos significativa de nitretos na camada modificada.

A Figura 4.6 apresenta perfis de dureza das amostras de referência e aquelas submetidas à nitretação por PI3. O perfil da amostra de referência é

aproximadamente constante, sendo um pouco elevado na superfície em razão do encruamento produzido no processo de polimento. Nas amostras nitretadas, a condição 10.4N, com menor fluência e maior energia E_{pulso}/A , apresentou a menor dureza. Os perfis das amostras 6.2N e 7.8N foram semelhantes. A condição de 9.5N mostrou-se intermediária.

Figura 4.6 Perfis de dureza, do AISA de referência e submetido às condições de nitretação por PI3 apresentadas na Tabela 4.1.



Fonte: O autor

De acordo com Dong (2010), o aumento de dureza pode ser atribuído à supersaturação intersticial de uma (possível) rede CFC (ou seja, uma atmosfera de Cottrell), ou a uma característica associada à estrutura única da fase S_N (MEYERS; CHAWLA, 2008). A região com a fase S_N apresenta distorções e tensões anisotrópicas, o que promove aumento da dureza do material. Nas medidas por indentação, a espessura da camada é também um fator a ser considerado. Quanto mais espessa é a camada, maior será a fração do campo de deformações plásticas produzidas sob o indentador que ficará retida nessa região, e menor será a contribuição do substrato macio ao perfil de dureza.

Feitas estas considerações, conclui-se que a dureza segue o mesmo raciocínio das discussões anteriores sobre a microestrutura (Figura 4.1) e a distância interplanar (Figura 4.4). A superfície 10.4N, produzida sob as condições de nitretação por PI3 mais extremas deste estudo, apresentou a camada mais espessa

e, possivelmente, maior densidade de defeitos na região afetada pela implantação, em concordância com seu valor para E_{pulso}/A . Porém, a concentração de nitrogênio na camada (inferida pela distância interplanar) foi a menor entre os casos estudados, uma consequência da menor fluência de íons obtida nessas condições de tratamento. Diferentemente, na superfície 6.2N (produzida com menor E_{pulso}/A , tendo menor espessura de camada, mas maior fluência de íons), o aumento do parâmetro de rede foi mais significativo, o que significa maior concentração de nitrogênio na região superficial. Logo, a concentração de nitrogênio na fase S_N é mais determinante para a dureza do que sua quantidade, inferida por E_{pulso}/A . E ainda há a presença de nitretos na superfície também eleva a dureza do material.

A similaridade entre os perfis de dureza das superfícies 6.2N, 7.8N e 9.5N é notória. As espessuras de camada foram semelhantes para essas condições, assim como os valores de E_{pulso}/A , porém, suas fluências iônicas foram bastante diferentes (Tabela 4.1). É possível que exista um limite para o aumento da dureza na fase S_N associado à mobilidade das discordâncias na matriz, como argumentado por Foerster et al., (2007). A possível presença de nitretos na superfície é outro fator que pode colaborar para o limite no endurecimento. Neste caso, os precipitados atuam como barreiras ao movimento de discordâncias (MEYERS; CHAWLA, 2008). A fragilidade revelada pelas superfícies 6.2N e 9.5N na Figura 4.4, também visualizados na 7.8N, é um forte indicativo da presença de nitretos ϵ e γ' . A fase S_N prevaleceu na superfície 10.4N (com quantidade nula ou muito inferior de precipitados), de modo que seu perfil de dureza foi inferior em relação as outras condições, o que está de acordo com outros estudos (FOERSTER et al., 2007).

4.3 CONCLUSÕES

A nitretação do aço inoxidável superaustenítico por nitretação por PI3 em diferentes condições de densidade de energia de implantação E_{pulso}/A , mas sob a mesma temperatura de 320 °C foi eficiente para a obtenção da fase S_N e aumento da dureza das superfícies. Porém, as camadas modificadas apresentaram características bastante diferentes entre si, dependendo dos parâmetros de implantação iônica:

- O aumento da tensão aplicada de 6,2 kV para 10,4 kV produziu camadas mais espessas (de 1,4 μm para 1,9 μm), em concordância como aumento do parâmetro E_{pulso} (dado pela equação 4.1).

- Porém, as camadas produzidas com maior E_{pulso}/A foram menos saturadas de nitrogênio, como verificado pela quantificação de picos de difração de raios X, em consequência da menor fluência de íons e maior difusão por defeitos induzidos na implantação.
- Em contrapartida, as condições que empregaram menor E_{pulso}/A (de 6,2 kV a 9,5 kV) levaram à fragilização da superfície, possivelmente pela precipitação de nitretos de ferro (γ' , ϵ), os quais contribuíram para a fragilização das superfícies. A condição 10,4 kV manteve as características dúcteis do AISA.
- A resistência à deformação mecânica das camadas produzidas com menor E_{pulso}/A e maior fluência de íons foi superior, como inferido dos perfis de dureza. Na profundidade de 200 nm, a dureza da superfície 6.2N foi ~32% maior do que da superfície 10.4N, o que está de acordo com a menor concentração de nitrogênio e ausência de precipitados nesta última.

Em suma, o parâmetro E_{pulso}/A apresentou boa correlação com a espessura das camadas modificadas por nitretação por PI3, embora tenha sido inconclusivo para a quantidade de fase S_N . No entanto, sua correlação com a fluência de íons é indispensável para o controle das propriedades da superfície modificada.

CAPÍTULO 5 - ANÁLISE ESTRUTURAL E MECÂNICA DA MODIFICAÇÃO SEQUENCIAL DAS SUPERFÍCIES POR NITRETAÇÃO E CEMENTAÇÃO

5.1 INTRODUÇÃO

Os processos de implantação iônica assistida por plasma à baixa temperatura em aços austeníticos são aplicados para aprimorar de propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão das superfícies. Como visto no Capítulo 4, a implantação de nitrogênio promove mudanças estruturais nas superfícies do aço inoxidável superaustenítico que variam com a densidade superficial de energia de implantação e com a fluência de íons. Observou-se ganhos nas propriedades mecânicas, com elevação dos perfis de dureza, em clara correlação com a concentração de nitrogênio na camada modificada. A camada contendo a fase expandida (fase S_N) também apresenta resistência à corrosão e propriedades tribológicas superiores (MANOVA; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2014; MANOVA et al., 2016).

Nos processos de cementação assistida por plasma, a camada obtida é semelhante àquela do processo de nitretação. A saturação com carbono em solução sólida origina a fase S_C , que, assim, como a S_N , apresenta concentração muito acima dos valores obtidos no equilíbrio termodinâmico. A camada é livre de precipitados do tipo M_xC_y , onde M é um elemento metálico da liga, se o tratamento for realizado em baixas temperaturas ($<520^\circ\text{C}$). A região modificada também possui dureza elevada e boa resistência à corrosão (SUN; HARUMAN, 2006). Em relação à fase S_N , a camada com S_C é mais espessa devido à maior difusão do carbono nas ligas Fe-Cr-Ni em relação ao nitrogênio, embora a concentração de carbono nos interstícios e o desempenho tribo-mecânico sejam inferiores na S_C (DONG, 2010).

A nitrocementação é um processo combinado de nitretação e cementação, onde a atmosfera de tratamento contém íons de nitrogênio e carbono. Esse processo foi investigado por vários pesquisadores (BLAWERT et al., 2000; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2004; PINEDO; TCHIPTSCHIN, 2013). Uma característica marcante de tal tratamento é a formação de uma *camada dupla*, na qual a região mais externa é rica em nitrogênio (a fase S_N), enquanto a fase S_C , rica em carbono, se localiza abaixo desta. Chama a atenção o fato de que superfícies submetidas à nitrocementação apresentam melhores resultados para as propriedades mecânicas do que nos tratamentos de nitretação ou cementação

isolados, o que se explica pela combinação de suas propriedades. Como reportado por Christiansen e Somers (2005), a austenita expandida por nitrogênio (fase S_N) exhibe 1200 HV e a austenita expandida por carbono (fase S_C) 700 HV, enquanto a camada produzida pelo processo de nitrocementação ($S_N + S_C$) apresenta dureza de 1300 HV. A camada mais superficial, rica em nitrogênio, apresenta maior concentração intersticial e, portanto, é mais dura. A camada onde se aloja o carbono em solução sólida é mais macia, porém mais espessa (BLAWERT et al., 2000; SUN; HARUMAN, 2006; DONG, 2010). Logo, a região rica em carbono oferece maior sustentação à camada nitretada, quando esta é submetida a solicitações mecânicas, do que o substrato livre de elementos intersticiais. Vale ressaltar que as camadas contendo as fases S_N e S_C são saturadas de modo aproximadamente uniforme através de sua espessura; na transição para o substrato existe um gradiente de concentração de elementos que se estabelece numa região estreita se comparada à sua espessura total (DONG 2010; MANOVA, 2016).

A hipótese do aprisionamento de nitrogênio e carbono em sítios de cromo na liga Fe-Cr-Ni busca explicar tal concentração intersticial das fases S_N e S_C , além de prover um entendimento para a microestrutura de camadas duplas. Ao se atingir localmente um determinado limite de concentração, outros átomos implantados procuram sítios desocupados, e assim deslocam o limite da camada para dentro do material. Quando os sítios na superfície já estão ocupados por átomos intersticiais de carbono, estes cedem sua posição ao nitrogênio e se difundem na matriz, em razão da maior afinidade do cromo com o nitrogênio.

O tratamento em conjunto de nitretação e cementação nas ligas Fe-Cr-Ni merece atenção porque, como visto anteriormente, o desempenho da superfície pode ser muito superior ao dos tratamentos isolados, exigindo pouco ou nenhum incremento nos custos de produção. A espessura das camadas modificadas pode ser várias vezes maior do que aquelas obtidas apenas por nitretação, sob as mesmas condições de tratamento (TSUJIKAWA, 2005; ADACHI; UEDA, 2018). Os tratamentos sequenciais de cementação seguida de nitretação apresentam camadas duplas ricas, similares às aquelas da nitrocementação, mas com resultados superiores para a resistência à corrosão e ao desgaste são superiores (TRIWIYANTO; HUSSAIN; ISMAIL, 2011; DUARTE et al. 2014; ADACHI; UEDA, 2018).

Assim, faz-se necessário um entendimento melhor do mecanismo envolvido no estabelecimento da camada dupla. Além do papel do cromo na formação das

fases expandidas, a difusão e o decaimento térmico dessas fases metaestáveis são fenômenos que afetam a estrutura final das camadas. A precipitação de nitretos ou carbetos, quando ocorre, influencia fortemente nas propriedades tribológicas e de corrosão das superfícies.

Com o objetivo de contribuir no entendimento da dinâmica, ou interação, entre as fases S_N e S_C na matriz austenítica, estudou-se tratamentos sequenciais de nitretação e cementação sobre o aço inoxidável superaustenítico UNS S31254. A implantação de nitrogênio (N) foi realizada por PI3, sob os mesmos parâmetros de implantação do capítulo 4. Como será visto, a E_{Pulso}/A (equação 2.17) e a fluência de íons afetam também a camada rica em carbono produzida pelo método de cementação (CEM) por plasma de descarga luminosa, independentemente da sequência de tratamentos, isto é, N+C ou C+N.

5.2 NITRETAÇÃO SEGUIDA DE CEMENTAÇÃO (N+C)

5.2.1 Morfologia

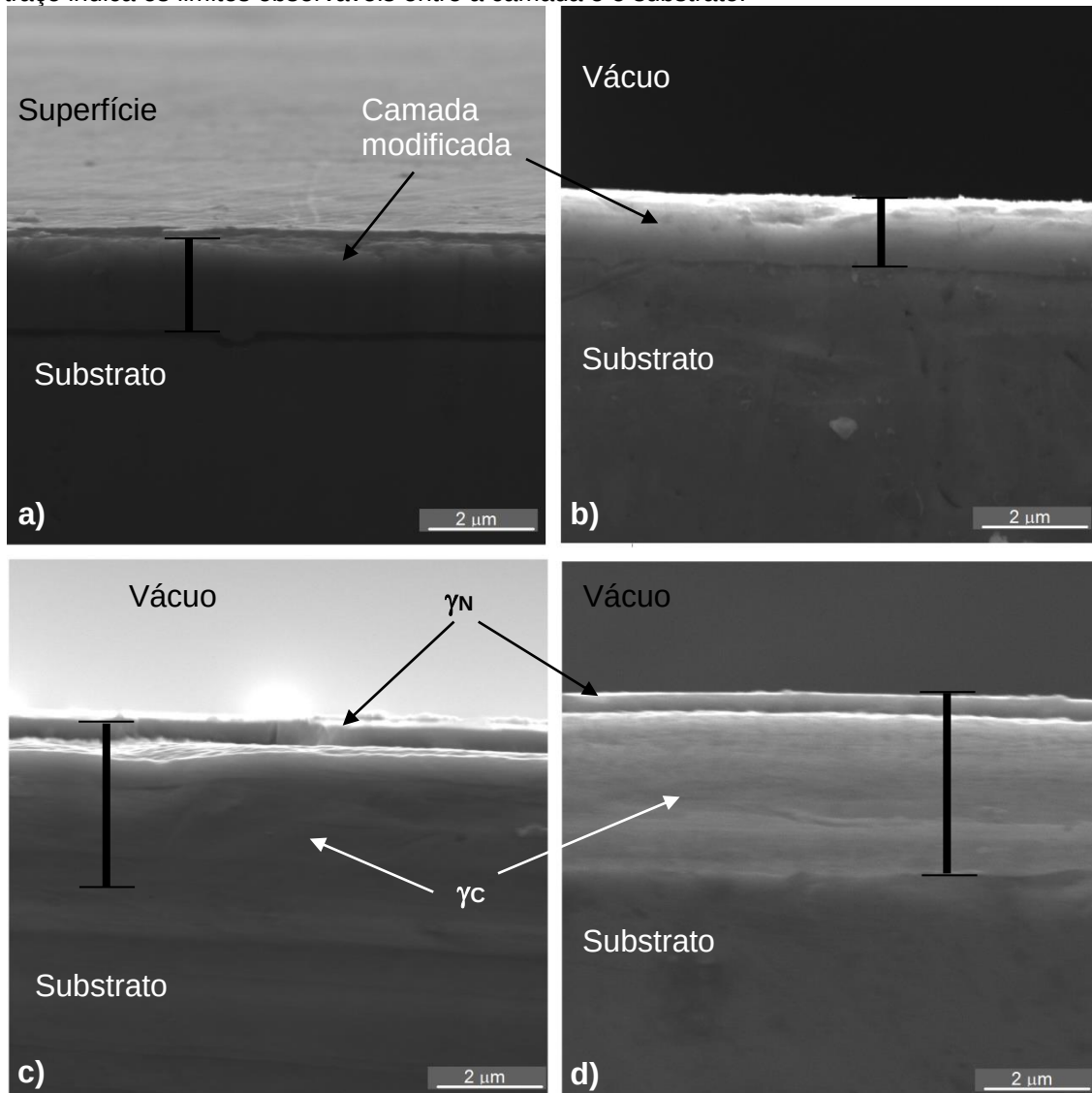
A partir de micrografias de microscopia eletrônica de varredura, mostradas na Figura 5.1, utilizando o *software* ImageJ, determinou-se a espessura média das camadas para cada condição, as quais são sumarizadas na Tabela 5.1. Na Figura 5.1 (c) e (d), percebe-se a existência de uma dupla camada, a qual não pode ser distinguida em (a) e (b). Observa-se o aumento na espessura da camada em função da densidade superficial de energia de implantação. Neste houve a cementação subsequente à nitretação, e é notório que estes resultados concordam com aqueles do capítulo anterior. Submetendo as superfícies apenas à nitretação, concluiu-se no Capítulo 4 que a variação de E_{pulso}/A , que incorpora a difusão assistida por defeitos de implantação, foi responsável pelo aumento na espessura da camada modificada, da condição 6.2N para a 10.4N. Porém, as camadas desta condição N+C são mais espessas do que aquelas produzidas apenas por nitretação. Por exemplo, nas nitretações realizadas sob ~10,4 kV, a camada modificada apresentou ~1,9 μm de espessura (Tabela 4.1); após a cementação sobre essa superfície, a espessura foi de 5,0 μm .

Tabela 5.1 Espessura de camadas, determinadas através das micrografias mostradas na Figura 5.1 (a) - (d), utilizando o software ImageJ (IMAGEJ, 2009). Densidade superficial de energia por pulso (E_{Pulso}/A), e fluência estimada (Γ).

Amostra	Espessura (μm)	$E_{\text{Pulso}}/A (10^{-5} \text{J/cm}^2)$	$\Gamma (10^{18} \text{íons/cm}^2)$
6.2N+C	$2,4 \pm 0,5$	36 ± 4	$7,2 \pm 0,2$
7.8N+C	$2,9 \pm 0,2$	42 ± 8	$4,4 \pm 0,3$
9.5N+C	$4,4 \pm 0,3$	48 ± 8	$2,6 \pm 0,3$
10.4N+C	$5,0 \pm 0,4$	54 ± 15	$2,3 \pm 0,3$

Fonte: O Autor

Figura 5.1 Micrografias de SEM com elétrons secundários obtidas nas seções transversais das amostras, após ataque químico com reagente Murakami: (a) 6.2N+C, (b) 7.8N+C, (c) 9.5N+C e (d) 10.4N+C. Observa-se a separação entre as camadas e o substrato. Fase $S_N = \gamma_N$; Fase $S_C = \gamma_C$. O traço indica os limites observáveis entre a camada e o substrato.



Fonte: O autor

O entendimento desse fenômeno se deve, em parte, a fenômenos de difusão.

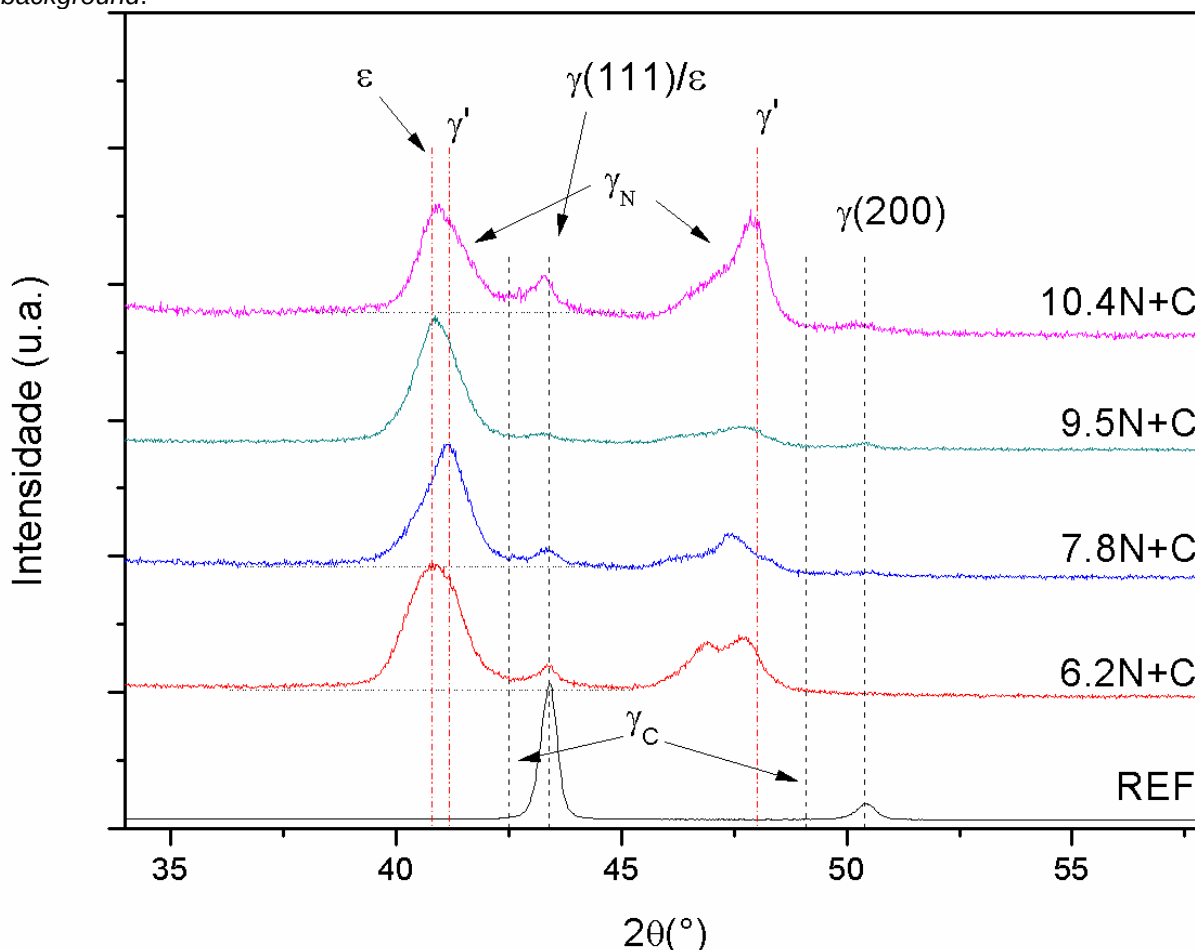
Vale lembrar, no entanto, que o tratamento de cementação por *glow discharge* foi único, realizado simultaneamente sobre todas as amostras nitretadas. A difusão do carbono é maior que a do nitrogênio em aços austeníticos com energia de ativação 56,7kJ/mol e 180,2 kJ/mol, respectivamente, para a liga AISI 316 (HIRVONEN; ANTTILA, 1985; TSUJIKAWA et al., 2007). O coeficiente de difusão do carbono é ainda maior na camada com a fase S_N do que na matriz da liga (OZTURK; WILLIAMSON, 1994; BLAWERT et al., 2000; MÄNDL; RAUSCHENBACH, 2002). Assumindo-se a teoria de aprisionamento/liberação de nitrogênio (ou carbono) em sítios de cromo (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000), é possível que a maior parte do carbono incorporado durante a cementação atravesse a camada mais superficial, já ocupada por nitrogênio da nitretação por PI3, até atingir o limite com o substrato. A partir dessa região, a concentração de carbono na matriz passa a ser significativa. Assim, quanto mais espessa a camada com a fase S_N , mais distante da superfície se iniciará a formação da camada com a fase S_C .

A explicação acima é, provavelmente, insuficiente, pois o nitrogênio que foi previamente implantado experimenta nova ativação térmica durante a cementação. Como será discutido na Seção seguinte, é mais provável que a dinâmica entre carbono e nitrogênio, que resulta nas camadas mostradas na Figura 5.1, atue para o encolhimento da camada nitretada, e não para sua expansão.

5.2.2 Estrutura

A fase S_N é caracterizada por picos largos deslocados em relação aos planos (111) e (200) da austenita γ . Nota-se que estes picos ocupam também posições esperadas para nitretos de ferro ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N. Em geral, a precipitação de nitretos em ligas Fe-Cr-Ni ocorre em temperaturas de nitretação ≥ 400 °C, superiores à deste experimento (FOERSTER, et al., 2010). Dada a característica da nitretação por PI3 como sendo um processo de implantação e difusão, sua contribuição aos picos da fase S_N não pode ser descartada. Como visto no capítulo anterior, argumentou-se que a nitretação produziu nitretos em algumas das condições, mesmo à temperatura de 320 °C.

Figura 5.2 Difratogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 2° (profundidade de análise $\sim 0,1 \mu\text{m}$), para as superfícies de AISA de referência, apenas cementada (CEM) e as condições de nitretação com posterior cementação (N+C). γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos para as contribuições de nitretos de ferro, $\varepsilon = \text{Fe}_{2-3}\text{N}$; $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$. As linhas horizontais são guias para auxiliar na identificação do background.



Fonte: O Autor.

O efeito da expansão de rede na austenita pelo carbono intersticial é menos significativo que aquele produzido pelo nitrogênio (DONG, 2010). Causando assim uma separação angular da fase S_C com a austenita que é menor do que se observa para a fase S_N ; este efeito pode ser observado na amostra apenas cementada (CEM) da Figura 5.2, em comparação com as amostras nitretadas da Figura 4.3.

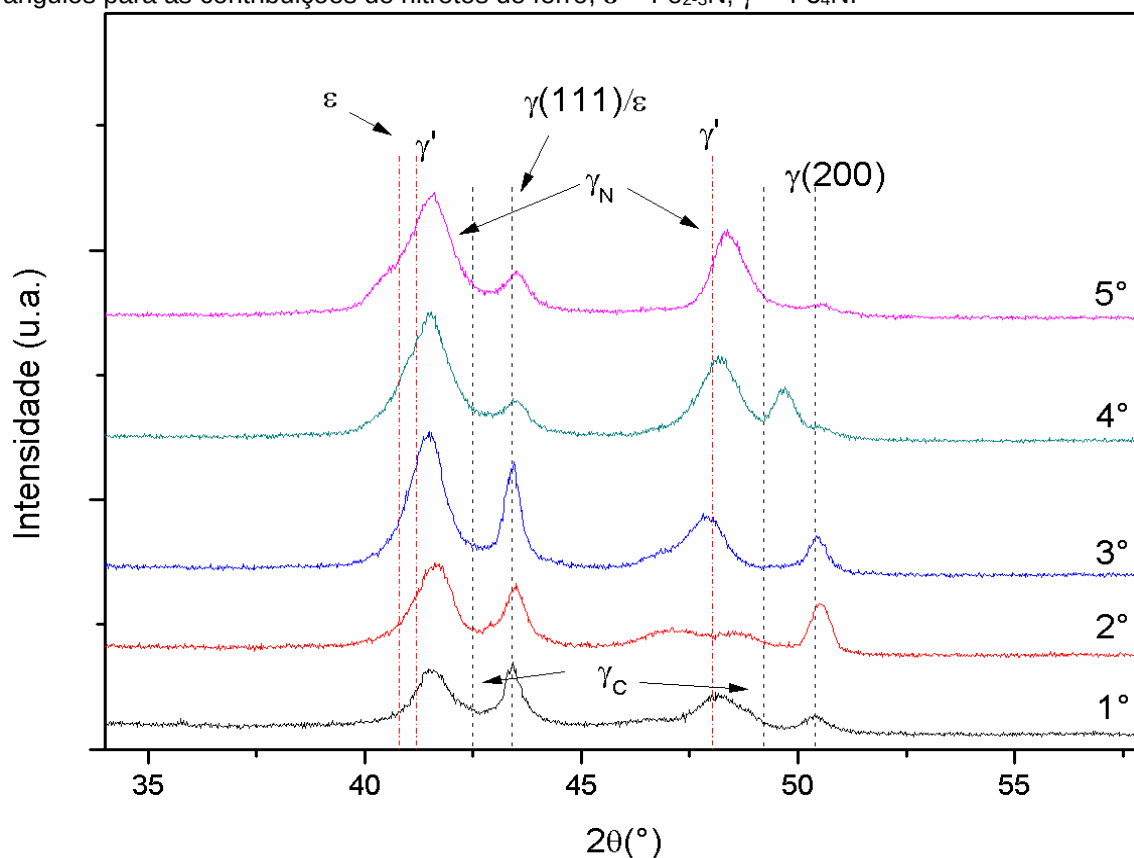
Diferentemente da fase S_N , os picos referentes à fase S_C não foram claramente observados nos difratogramas das condições N+C, mostrados na Figura 5.2. Utilizando a ferramenta *on-line* “X-ray Attenuation Length”⁹, baseada no trabalho

⁹http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

de Henke; Gullikson e Davis(1993), sob a incidência de 2° utilizada nos resultados da Figura 5.2, a profundidade perpendicular à superfície na qual a intensidade do feixe emergente equivale a $1/e$ da intensidade que atinge a superfície é de aproximadamente $0,1 \mu\text{m}$. Logo, a análise ficou restrita à camada mais superficial que aparece na Figura 5.1, com espessura de $\sim 0,4 \mu\text{m}$. É possível que a fase S_c se apresente em regiões inferiores a esta profundidade de análise. Ressalta-se ainda que a fase S_c , assim como a fase S_N , não apresenta estequiometria fixa. Logo, o ângulo de reflexão se altera com a concentração de carbono intersticial, de modo que, na Figura 5.2, o pico da fase S_c produzida na superfície CEM serve apenas como guia para a localização da fase expandida por carbono.

Para o melhor entendimento das modificações estruturais que foram produzidas, a condição $10.4\text{N}+\text{C}$ foi submetida a dois outros ensaios. Primeiramente, variou-se o ângulo de incidência de raios X de 1° a 5° , o que corresponde a profundidades de análise de $0,050$ a $0,250 \mu\text{m}$, na Figura 5.3.

Figura 5.3 Difratomogramas de raios X no modo rasante, com ângulos de incidência de 1° a 5° (profundidade de análise $0,05$ a $0,250 \mu\text{m}$), para a superfície de AISA $10.4\text{N}+\text{C}$. γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_c$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos para as contribuições de nitretos de ferro, $\epsilon = \text{Fe}_{2-3}\text{N}$; $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$.

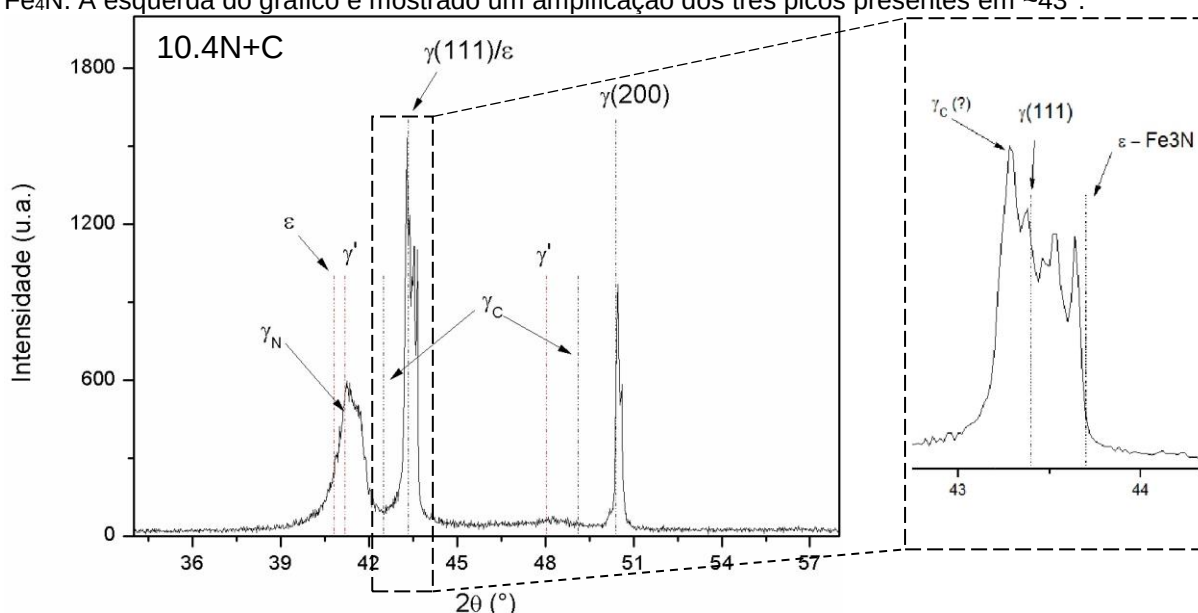


Fonte: O Autor

Observa-se que, com o aumento do ângulo de incidência, ambas as fases S_c e S_N passaram a contribuir de modo mais significativo aos difratogramas, em especial esta última, devido ao maior volume de interação do material com a radiação. O pico em $\sim 42,3^\circ$ pode ser atribuído ao substrato ou, mais provavelmente (como discutido na Seção 4.2.2), à fase $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, porque ele contribui mais ao difratograma nas profundidades de análise rasas. A reflexão em $\sim 42,3^\circ$ está presente em todas as condições de tratamento, como visto na Figura 5.2. A Esses resultados corroboram à fase S_N e nitretos ε e γ' como os constituintes principais da camada superficial mais fina observada na Figura 5.1(d).

Em uma abordagem diferente, a mesma superfície 10.4N+C foi analisada sob ângulo de 30° de incidência (Figura 5.4). Nessas condições, a profundidade de análise é de $\sim 1,4\ \mu\text{m}$, o que garante que as informações obtidas são originadas em ambas as camadas. O pico em $\sim 43^\circ$ apresenta contribuições, que podem ser atribuídas à austenita γ , ao $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e à fase S_c . Tal resultado é coerente com a estequiometria variável da fase S_c que, nesta condição 10.4N+C, mostra que a expansão da rede por carbono em solução sólida é muito menor do que aquela observada na amostra CEM.

Figura 5.4 Difratogramas de raios X com ângulos de incidência de 30° , para a superfície de AISI 10.4N+C. γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_c$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos para possíveis para as contribuições de nitretos de ferro, $\varepsilon = \text{Fe}_{2-3}\text{N}$; $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$. À esquerda do gráfico é mostrado um amplificação dos três picos presentes em $\sim 43^\circ$.



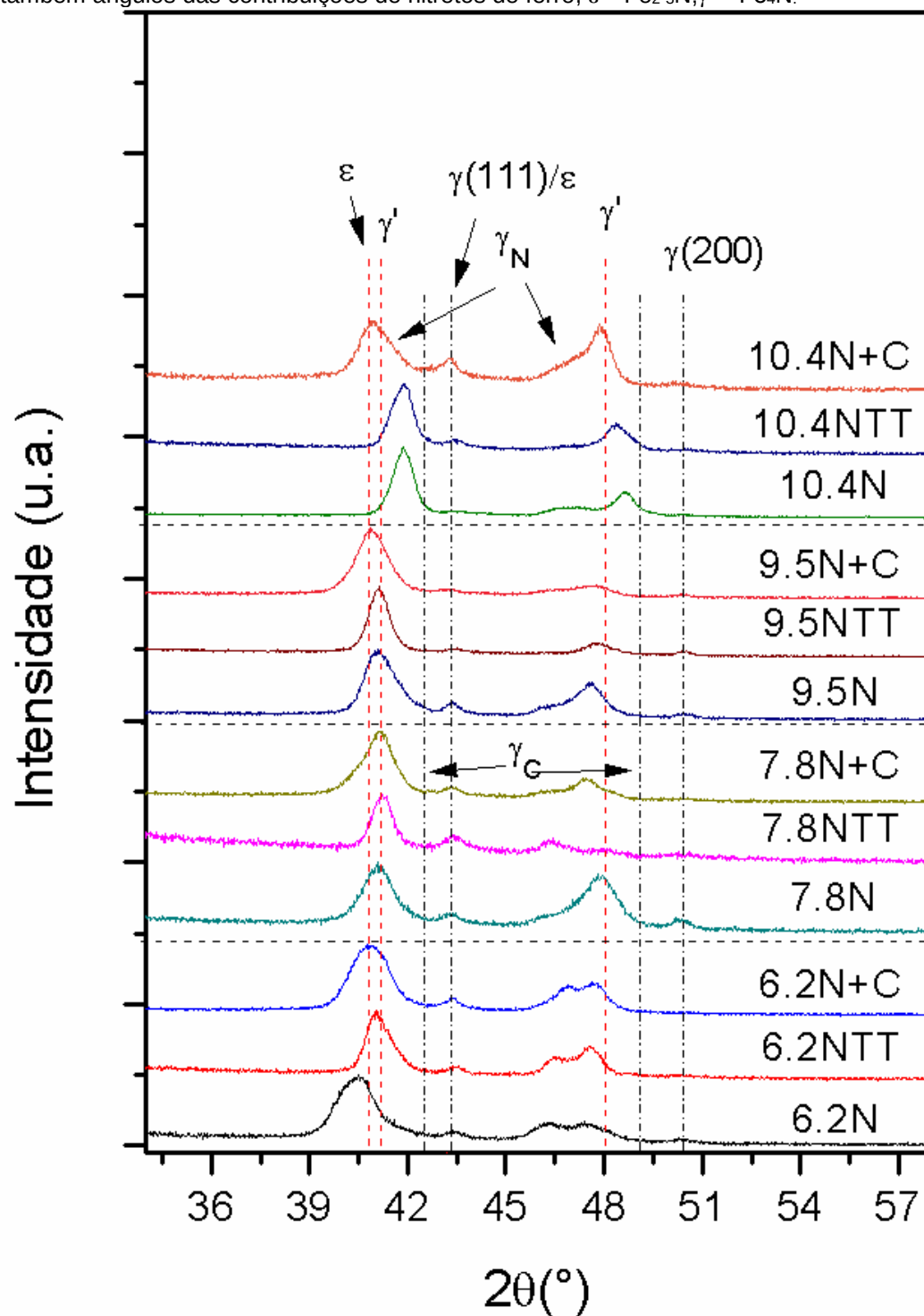
Fonte: O Autor.

Os resultados de DRX indicaram que a camada mais interna que aparece na Figura 5.1(d) possui carbono em solução sólida, porém em baixa concentração, pois o ângulo difração está pouco deslocado em relação à austenita. Análises pontuais de EDS, que não são aqui mostradas, revelaram apenas a concentração tipicamente constante de nitrogênio na camada superior, com aproximadamente $\sim 0,4 \mu\text{m}$, mas sem alterações nas contagens de carbono além daquelas advindas da contaminação da superfície. Como a técnica de EDS é pouco sensível a elementos leves e a contaminação é tipicamente alta, as pequenas variações, se existem, são mascaradas na região de interesse.

Ainda que tenha originado uma camada da fase S_C com baixa concentração intersticial, a difusão de carbono produziu efeitos marcantes na microestrutura das superfícies. Para diferenciar esses fenômenos da difusão térmica experimentada pelo nitrogênio, implantado por PI3, durante a cementação, as superfícies apenas nitretadas foram submetidas a tratamentos térmicos adicionais em temperatura e tempo iguais àqueles da cementação. Na Figura 5.5, as amostras nitretadas (N) e nitretadas com tratamento térmico (N TT) são comparadas às N+C. Após o tratamento térmico, os picos da fase S_N deslocaram-se para ângulos de difração maiores, indicando redução no espaçamento interplanar devido à difusão do nitrogênio na matriz, como esperado (TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

Descontando-se o efeito térmico sobre a camada nitretada (superfícies N TT), após a cementação (N+C) os picos da fase S_N nas condições 6.2N+C, 7.8N+C e 9.5N+C se tornaram mais largos, especialmente no plano (111); no entanto, manteve-se aproximadamente a mesma posição angular média daqueles das superfícies nitretadas. O alargamento indica que (i) a concentração de nitrogênio na superfície foi alterada pela difusão de carbono, levando à maior dispersão nos parâmetros de rede, e (ii) houve possivelmente formação de nitretos ϵ e γ' . Nos aços austeníticos, a precipitação térmica de nitretos ocorre em condições de aquecimento superiores àquelas aqui empregadas (TSCHIPTSCHIN et al., 2017), mas ela pode ocorrer quando se atinge localmente uma concentração crítica de nitrogênio (MÄNDL, 2007). Os precipitados formados nesta etapa estariam somados àqueles já presentes na camada nitretada, como discutido no Capítulo 4; como visto, esta é uma possibilidade do processo de implantação-difusão da nitretação por PI3.

Figura 5.5 Difratogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 2° (profundidade de análise $\sim 0,1 \mu\text{m}$), para as superfícies de AISA nitretadas (N), nitretadas com posterior tratamento térmico por 180 min (N TT) e nitretadas com subsequente cementação por 180 min (N+C). γ = austenita; $\gamma_N = \text{S}_N$; $\gamma_C = \text{S}_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos das contribuições de nitretos de ferro, $\varepsilon = \text{Fe}_{2-3}\text{N}$; $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$.



Fonte: O Autor.

Os efeitos da passagem do carbono pela camada nitretada podem ser melhor entendidos pela análise da condição 10.4N+C. Na Figura 5.5, houve não apenas o alargamento do pico S_N adjacente ao $\gamma(111)$, mas também seu deslocamento para ângulos menores, ou seja, houve *aumento* na distância interplanar. Ao mesmo tempo, o pico em $\sim 42,3^\circ$, atribuído à fase ϵ , aumentou da condição N para a N+C. No capítulo 4, concluiu-se que esta condição de nitretação por PI3 produziu camadas nitretadas mais espessas, com menor concentração de nitrogênio e menos precipitados de nitretos que as demais condições. Logo, pode-se argumentar que a passagem do carbono ocasionou a migração de nitrogênio em direção à superfície, aumentando sua concentração numa camada mais estreita; em contrapartida, o carbono ocupou os sítios em regiões mais profundas, admitindo-se o mecanismo de aprisionamento pela afinidade com o cromo. De fato, a espessura das camadas apenas nitretadas foi maior que $1\ \mu\text{m}$ (Tabela 4.1), enquanto as camadas ricas em fase S_N nas superfícies N+C foram inferiores a $0,4\ \mu\text{m}$. Tal efeito foi mais evidente na condição com menor concentração de nitrogênio, isto é, na 10.4N.

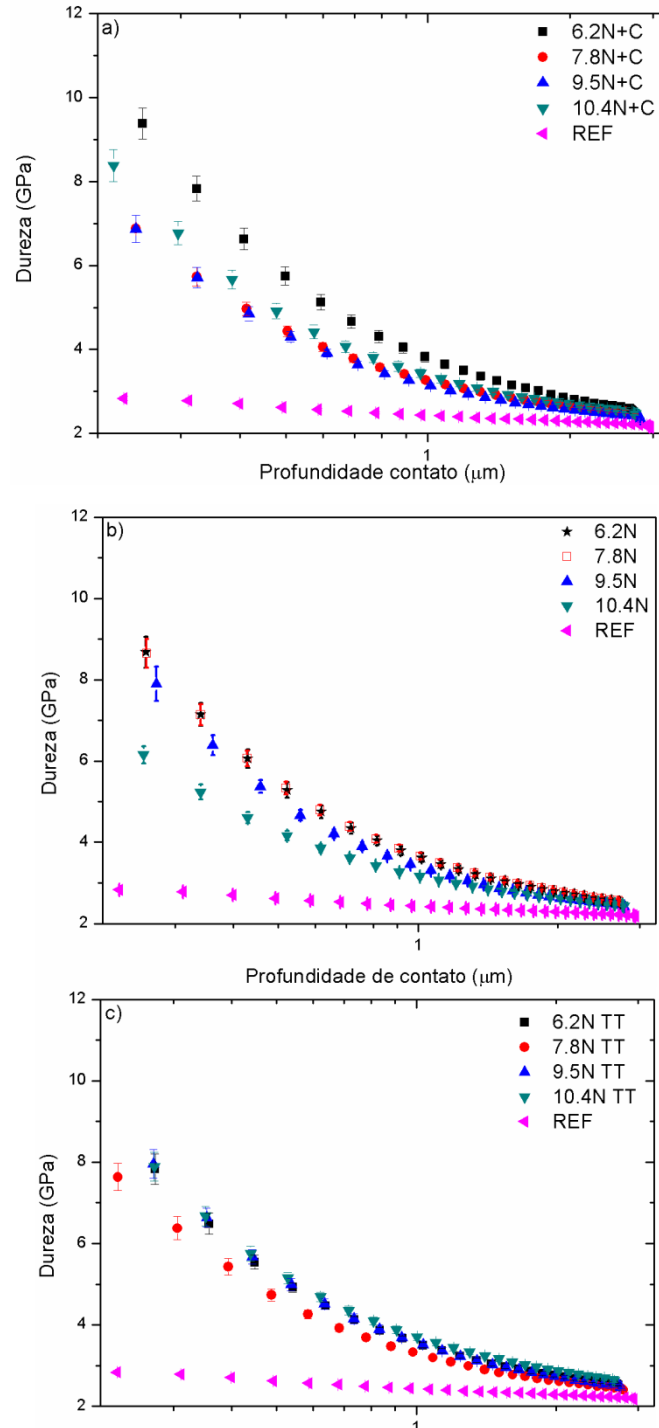
Resta ainda saber se a precipitação de nitretos ϵ e γ' se deve ao decaimento térmico da fase S_N ou à interação com átomos de carbono que difundem através da superfície. Esse tema será discutido na próxima seção.

5.2.3 Propriedades mecânicas

Na Figura 5.6(a), mostra-se o perfil de durezas obtidas nas amostras N+C. De modo geral, observa-se aumento da dureza após os tratamentos em relação ao substrato (REF). Nas condições nitretadas e cementadas, a superfície 6.2N+C apresenta o maior perfil de dureza, seguido pela 10.4N+C, apesar desta última ter camada duas vezes mais espessa ($\sim 5\ \mu\text{m}$) que a primeira ($\sim 2,4\ \mu\text{m}$). Os perfis de dureza das demais condições foram intermediários. Sabe-se que as fases S_N e S_C oferecem maior resistência à deformação plástica do que o substrato de AISI (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006). Assim, estes resultados são inusitados porque, em geral, perfis de dureza de camadas modificadas mais espessas são mais elevados, visto que uma parcela maior do campo de deformações plásticas sob o indentador está contida em seu interior (FISCHER-CRIPPS, 2009). Essa regra não se aplica no presente caso porque (i) as fases metaestáveis S_N e S_C não possuem estequiometria fixa e (ii) elas não são os únicos constituintes das camadas

mostradas na Figura 5.1.

Figura 5.6 Perfis de dureza das superfícies de AISA de referência e (a) nitretadas com posterior cementação; (b) apenas nitretadas (mesmos perfis da Figura 4.4) e apenas cementada; (c) nitretadas e submetidas a tratamento térmico em atmosfera inerte, na mesma temperatura e tempo da cementação.



Fonte: O Autor.

No Capítulo 4, estudou-se as superfícies apenas nitretadas. Observou-se que os perfis de dureza aumentaram com a fluência na nitretação por PI3 e, portanto, com a concentração de nitrogênio na camada, numa relação inversa com a

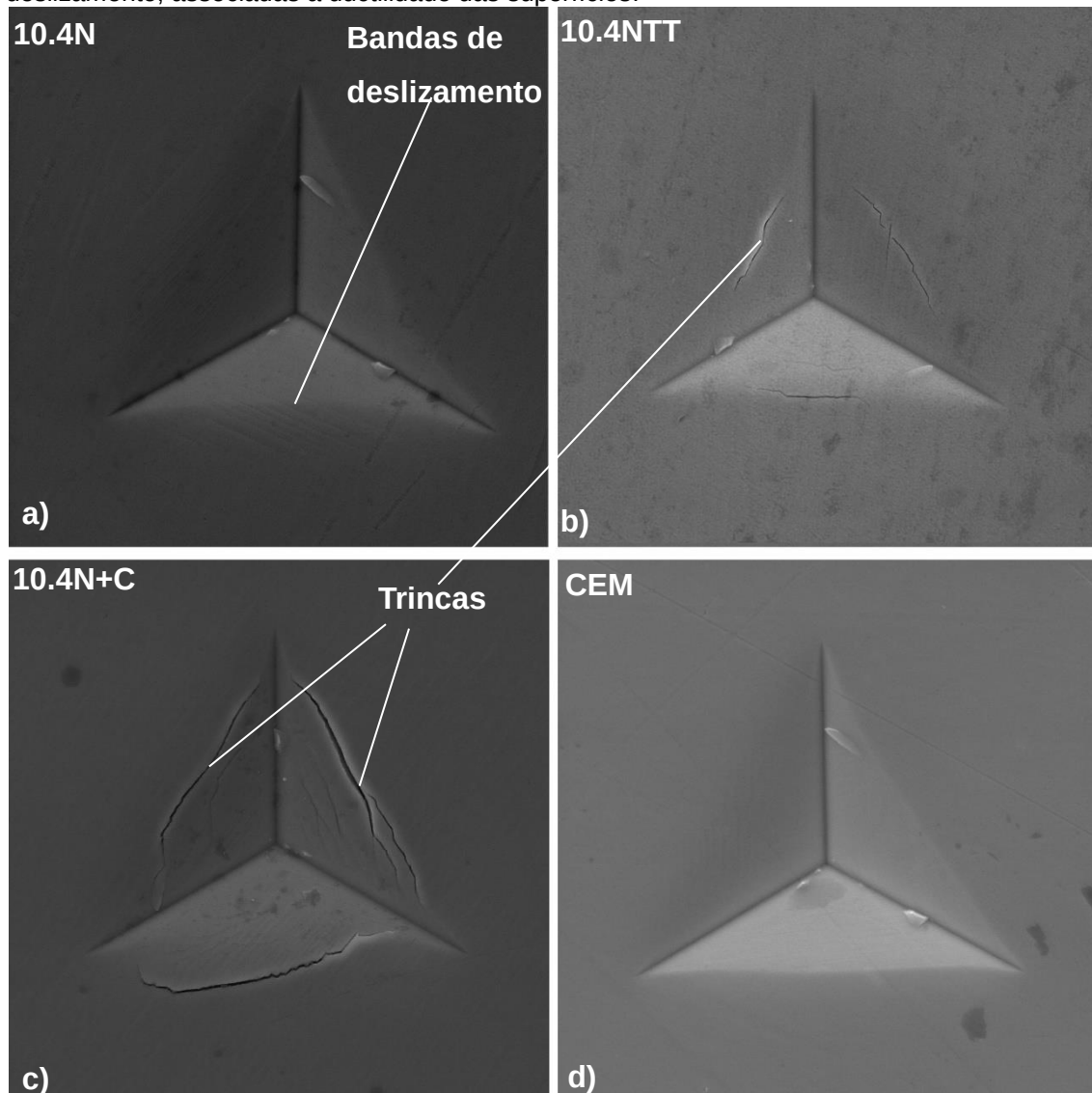
espessura (Figura 4.4). A superfície que apresentou maior resistência à deformação plástica em ensaios de indentação foram as 6.2N e 7.8N, como mostra a Figura 5.6(b). Provavelmente, essa característica se manteve após a cementação, somada ao efeito do endurecimento por precipitação de nitretos ε e γ' na camada mais superficial. A superfície 10.4N, embora com o menor perfil de dureza entre as amostras apenas nitretadas, experimentou um significativo aumento na concentração de nitrogênio em sua fase S_N , além de apresentar maior contribuição de nitretos nos difratogramas após a cementação (superfície 10.4N+C, Figura 5.2), o que elevou sua resistência mecânica. Desse modo, os resultados de dureza corroboram às análises estruturais (Figura 5.5) no que diz respeito à formação de nitretos na camada nitretada, induzidos pela cementação do AISA.

Na Figura 5.6(b), o perfil da amostra apenas cementada (CEM) foi maior que o da referência, porém menor que das superfícies apenas nitretadas, o que está de acordo com a diferença de dureza entre as fases S_C e S_N (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006). No entanto, com exceção da 10.4N+C, as camadas N+C não resultaram em perfis de dureza maiores que das superfícies N. Note-se que as N+C foram até duas vezes mais espessas que as N, podendo reter uma parcela maior do campo de deformações plásticas produzido sob o indentador (FISCHER-CRIPPS, 2009). A tendência se repete quando a comparação é feita com os perfis das superfícies nitretadas e submetidas a aquecimento em atmosfera inerte, sob mesma temperatura e tempo da cementação, Figura 5.6(c), que incluem o efeito térmico sobre o nitrogênio intersticial. Este fenômeno, aparentemente contraditório, se deve ao efeito compensatório da redução na espessura da camada contendo a fase S_N e nitretos, e, possivelmente, à concentração de carbono na região abaixo dela, menor na condição N+C do que na condição CEM.

Uma questão em aberto da Seção anterior diz respeito à possível formação de nitretos após a cementação, o que pode ser investigado aqui. Obviamente, os efeitos térmicos desse tratamento também afetaram as propriedades mecânicas da camada formada por nitretação por PI3. É notável que as superfícies N TT tiveram perfis de dureza (mostrados na Figura 5.6(c)) semelhantes entre si, embora equivalentes aos perfis da Figura 5.6(b), sem tratamento térmico. O aumento dos perfis da condição 10.4N que, antes do aquecimento, apresentava principalmente a fase S_N , é condizente com o decaimento térmico em nitretos nessa superfície (TSCHIPTSCHIN, 2017), em concordância com os difratogramas da Figura 5.5.

De fato, nas micrografias da Figura 5.7(a) e (b), observa-se o surgimento de trincas produzidas pela indentação na superfície tratada termicamente (10.4N TT). Nem todas as indentações produzidas (de um total de 24) apresentaram trincas, indicando que a fragilização foi moderada. Após a cementação, a fragilização se torna mais intensa, como mostra a Figura 5.7(c).

Figura 5.7 Micrografias de TEM com elétrons secundários obtidas das indentações: (a) 10.4N, (b) 10.4NTT, (c) 10.4N+C e (d) CEM. Observa-se trincas, que indicam fragilidade, e bandas de deslizamento, associadas à ductilidade das superfícies.



Fonte: O Autor.

Esse efeito não pode ser atribuído à presença interna de carbono, pois a superfície apenas cementada apresentou comportamento dúctil sob indentação (Figura 5.7(d)). Tal resultado corrobora com a precipitação de nitretos ϵ e γ' após a cementação. Como discutido, as camadas ricas em nitrogênio sofrem alteração em

espessura após a entrada de carbono, sendo também a causa para a precipitação da fase S_N .

Associando-se os resultados anteriores com o estudo da dureza, sugere-se que a cementação por *glow discharge* (i) induz a reestruturação da camada previamente formada pela nitretação por PI3, elevando a concentração de nitrogênio em uma camada mais estreita, (ii) além de promover o decaimento térmico parcial da fase S_N em precipitados ε e γ' .

5.3 CEMENTAÇÃO SEGUIDA DE NITRETAÇÃO (C+N)

5.3.1 Morfologia

A Figura 5.8 mostra micrografias com as camadas obtidas nos tratamentos de cementação com posterior nitretação (C+N), os valores médios de espessura são apresentados na Tabela 5.2. Diferentemente da condição N+C, todas as condições apresentam camadas duplas bem definidas. O aspecto danificado da camada interior é apenas consequência do ataque químico para revelar a estrutura.

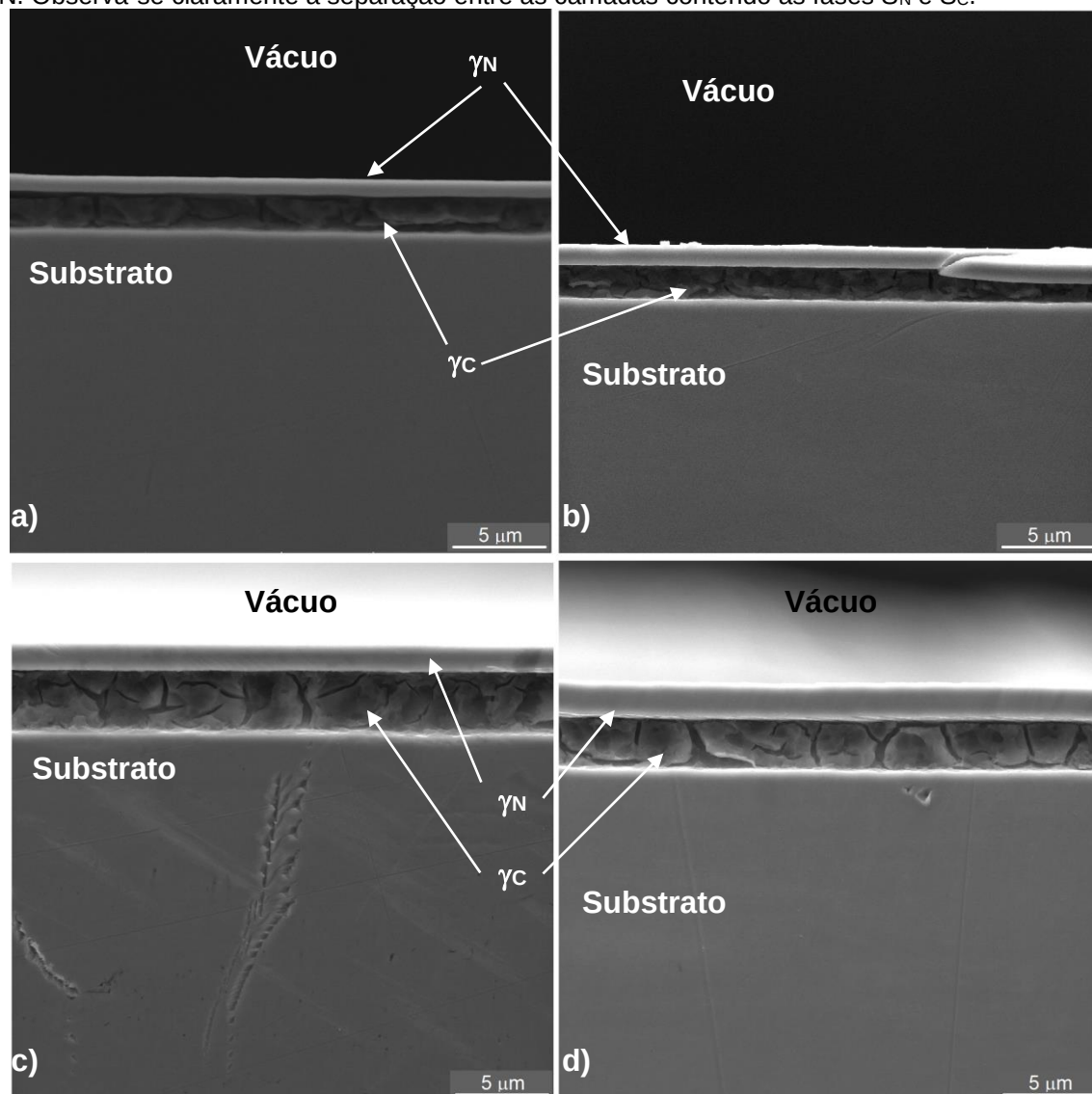
Tabela 5.2 Espessura de camadas, determinadas através das micrografias mostradas nas Figuras 5.8 (a) - (d), utilizando o software ImageJ (IMAGEJ, 2009), E, densidade de energia por pulso e fluência.

Condição	Espessura (μm)	$E_{\text{Pulso}}/A(10^{-5}\text{J}/\text{cm}^2)$	Γ (10^{18} íons/cm)
6.2C+N	$2,4 \pm 0,7$	31 ± 2	$6,4 \pm 0,2$
7.8C+N	$3,0 \pm 0,7$	38 ± 1	$4,1 \pm 0,6$
9.5C+N	$4,7 \pm 0,4$	47 ± 1	$2,6 \pm 0,4$
10.4C+N	$5,1 \pm 0,3$	51 ± 4	$2,2 \pm 0,3$

Fonte: O autor

De acordo com o modelo de aprisionamento em sítios de cromo, discutido na Seção 5.1, o carbono se desloca para regiões mais profundas, pois possui menor energia de ligação com o cromo em relação ao nitrogênio. Assim, a camada rica em N se estabelece acima da camada com carbono. Como também visto, as camadas duplas são típicas de tratamentos de nitrocementação (BLAWERT et al., 2000). Assim como na N+C, admite-se que a região mais superficial possui a fase S_N , e sua natureza será melhor investigada na próxima Seção.

Figura 5.8 Micrografias de SEM com elétrons secundários obtidas nas seções transversais das amostras, após ataque químico com reagente Murakami: (a) 6.2C+N, (b) 7.8C+N, (c) 9.5C+N e (d) 10.4C+N. Observa-se claramente a separação entre as camadas contendo as fases S_N e S_C .

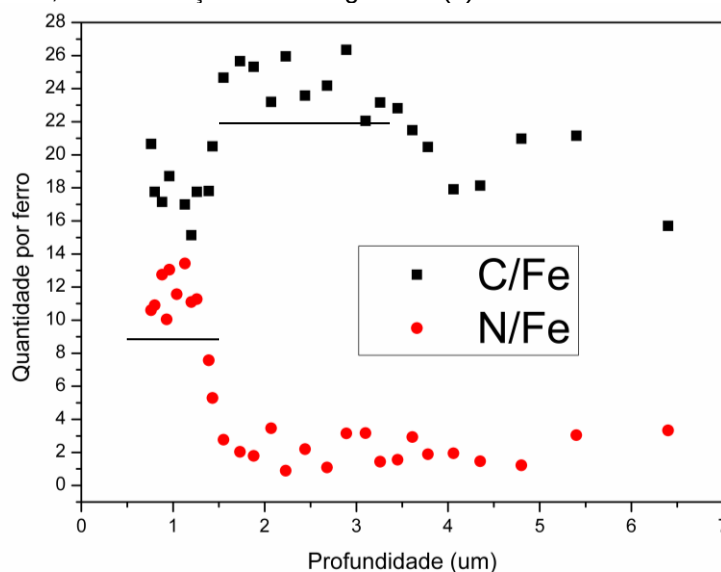


Fonte: O autor

A técnica de EDS foi empregada na condição 10.4C+N para a análise da concentração de carbono e nitrogênio através da camada modificada, como mostra a Figura 5.9. A quantidade relativa N/Fe é aproximadamente constante até a profundidade de 1,2 μm , a partir de onde ela cai rapidamente para valores do substrato. Nessa mesma região, a concentração relativa C/Fe sobe de ~17 para ~23, voltando aos valores do substrato na profundidade de 4 μm . Os valores elevados de carbono se devem à contaminação da superfície analisada. Vale lembrar que a variação na contagem de carbono não foi observada na condição N+C, Seção 5.3. Os perfis da Figura 5.9 são condizentes com os platôs característicos de camadas ricas nas fases S_N e S_C (CHRISTIANSEN; SOMERS,

2005). Os átomos de nitrogênio ou carbono que se difundem na matriz são aprisionados e liberados repetidamente em sítios de cromo, empurrando seu limite para dentro do substrato, de modo que a concentração pouco varia em uma camada constituída por uma das fases S.

Figura 5.9 Contagens relativas N/Fe e C/Fe obtidas por meio da análise de EDS na seção transversal da condição 10.4C+N. As linhas são guias para auxiliar na identificação de platôs nas camadas ricas em nitrogênio e carbono, em correlação com a Figura 5.8(d).



Fonte: O autor

Na Tabela 5.2, a espessura total da camada cresce com a densidade superficial de energia de implantação. A explicação se deve, primeiramente, aos ganhos sobre a implantação de nitrogênio propriamente dita, como discutido no Capítulo 4, a difusão assistida por defeitos e a quebra da barreira de óxidos pelo controle com a variável E_{pulso}/A . No AISA apenas nitretado, as espessuras das camadas ricas em nitrogênio obtidas sob as mesmas condições de nitretação por PI3 foram entre 1,4 - 1,9 μm (Tabela 4.1) enquanto que, com a cementação prévia, elas ficaram entre 0,8 - 1,8 μm (Figura 5.8). A tendência de redução é semelhante ao observado nos tratamentos de cementação seguido de nitretação (N+C), Seção 5.3. Aqui, no entanto, a provável explicação é o limite imposto para a concentração e difusão de nitrogênio de uma região da matriz que já está ocupada por átomos intersticiais de carbono. Neste caso, as camadas superficiais obtidas da nitretação por PI3 foram mais espessas do que aquelas observadas na N+C e bem mais próximas aos valores da nitretação isolada, o que indica que a presente configuração é mais favorável à difusão de nitrogênio no AISA. Esta característica

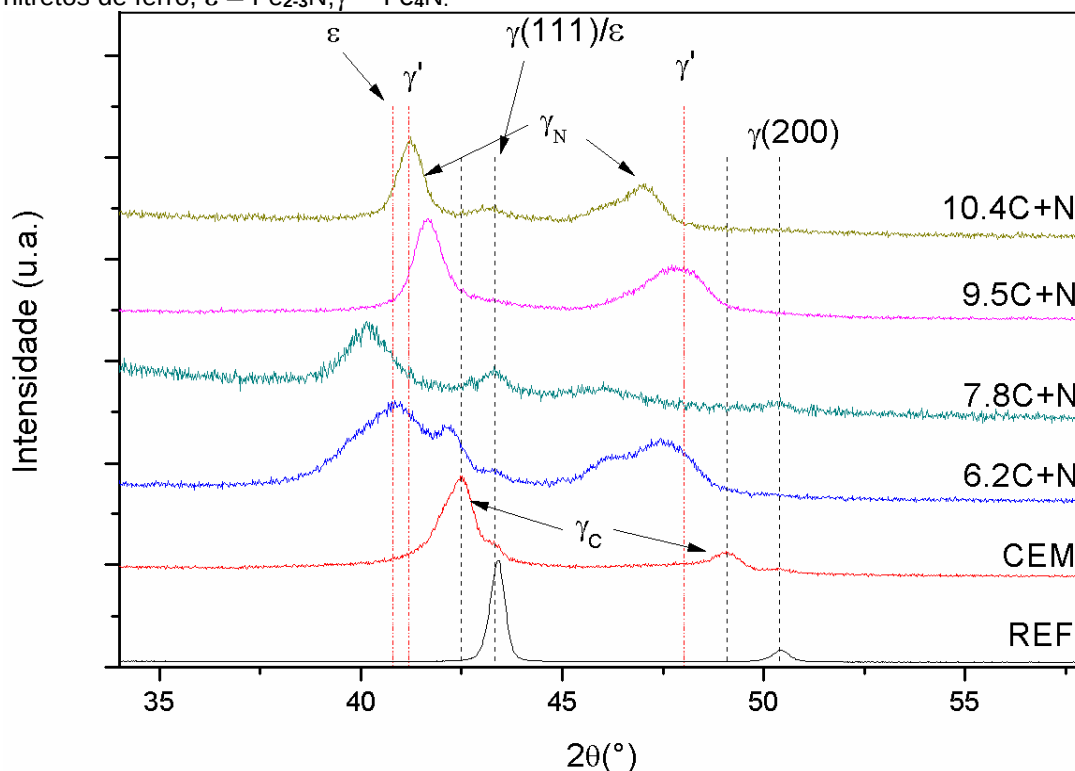
será comprovada na análise estrutural da próxima Seção.

Além do efeito da temperatura, que foi a mesma (320 °C) em todos os tratamentos por nitretação por PI3, o deslocamento da camada rica em carbono apresentou correlação com a E_{pulso}/A , empregada na nitretação. Este é um fato interessante, pois a escolha das condições de nitretação afetou também a microestrutura produzida pela cementação prévia.

5.3.2 Estrutura

A Figura 5.10 apresenta os difratogramas obtidos na superfície de referência, na amostra apenas cementada (CEM) e nas condições cementada com posterior nitretação (C+N). O ângulo de incidência nesses ensaios foi de 2°, que corresponde à profundidade de análise de ~0,1 µm.

Figura 5.10 Difratogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 2° (profundidade de análise ~0,1 µm), para as superfícies de AISA de referência, apenas cementada (CEM) e as condições de cementação com posterior nitretação (C+N). γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, $\epsilon = Fe_{2-3}N$; $\gamma' = Fe_4N$.



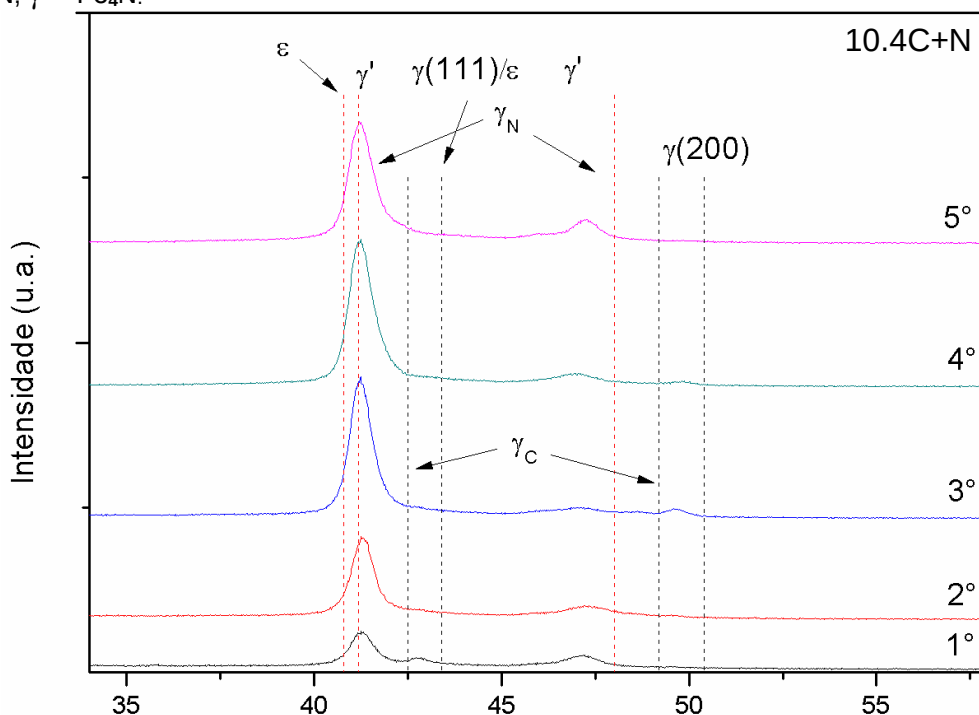
Fonte: O autor.

A superfície 6.2C+N apresentou dois picos adjacentes àquele do plano $\gamma(111)$, referentes às fases S_N e S_C . A posição angular da fase S_C é maior, e seu parâmetro

de rede menor que da fase S_N , o que está de acordo com achados de outros autores (DONG, 2010). Esta condição de tratamento exibe a camada superficial da nitretação menos espessa, permitindo assim que a fase rica em carbono contribuísse para os difratogramas. Nos tratamentos N+C discutidos na Seção 5.3, nitretos dos tipos ε e γ' estiveram presentes em todas as condições de tratamento; aqui, sob 2° de incidência da radiação, eles contribuíram principalmente ao difratograma da condição 6.2C+N.

A superfície 10.4C+N foi investigada por DRX sob ângulos de incidência de 1° a 5° , como mostra a Figura 5.11, os quais correspondem a profundidades de análise entre $0,05 \mu\text{m}$ e $0,25 \mu\text{m}$. Na Figura 5.8 (d), apenas a camada mais superficial é contemplada. A camada apresenta majoritariamente a fase S_N , enquanto que a contribuição de nitretos ε e γ' aumenta na medida em que o volume de interação de raios X com o material evolui, com máximo em 5° de incidência.

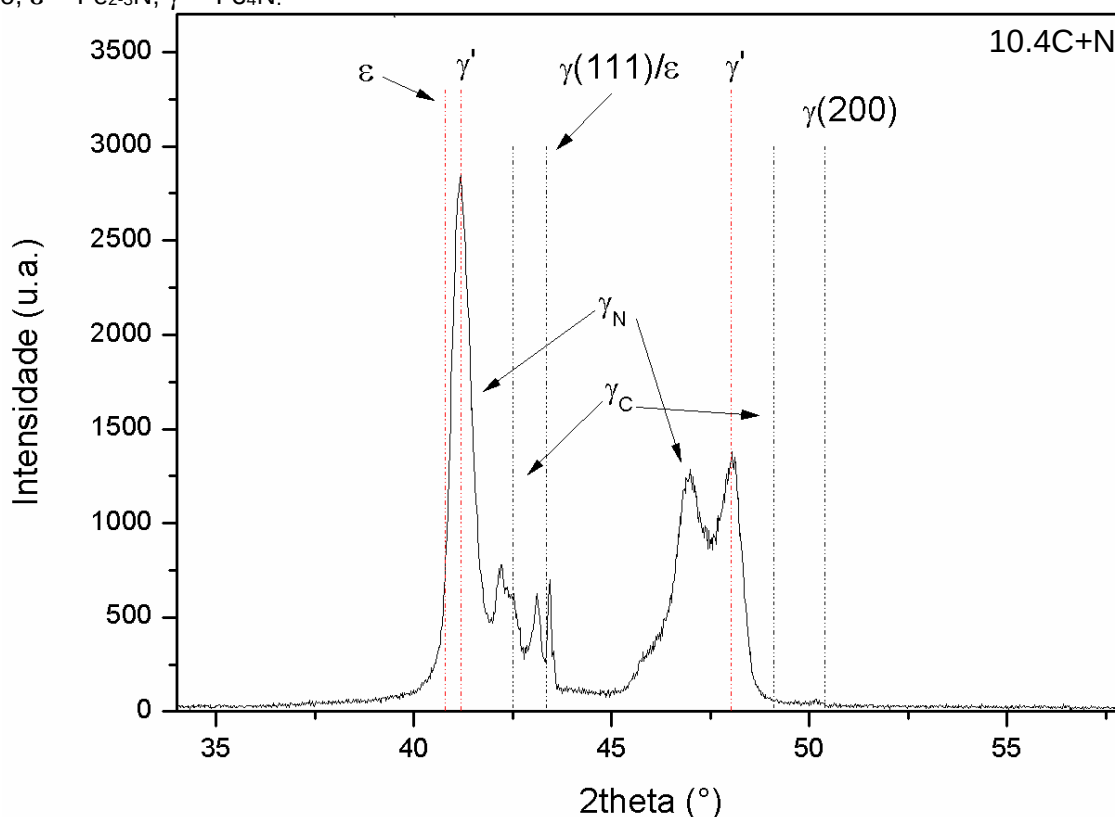
Figura 5.11 Difratogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 1° a 5° (profundidade de análise entre $0,05 \mu\text{m}$ e $0,25 \mu\text{m}$), para as superfícies de AISA 10.4C+N, cementada com posterior nitretação (C+N). γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, $\varepsilon = \text{Fe}_{2-3}\text{N}$; $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$.



Fonte: O Autor.

Utilizando-se ângulo de incidência de 30° para se contemplar uma maior profundidade de análise ($\sim 1,4 \mu\text{m}$, Figura 5.12), a fase S_C da camada interior é revelada. Este resultado mostra que há maior concentração de carbono nesta condição, C+N, do que na N+C, onde o pico da fase expandida apresentou menor deslocamento angular em relação à $\gamma(111)$, Figura 5.4.

Figura 5.12 Difratograma de raios X com ângulo de incidência de 30° (profundidade de análise $\sim 1,4 \mu\text{m}$), para as superfícies de AISA 10.4 C+N. γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, $\varepsilon = \text{Fe}_{2-3}\text{N}$; $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$.

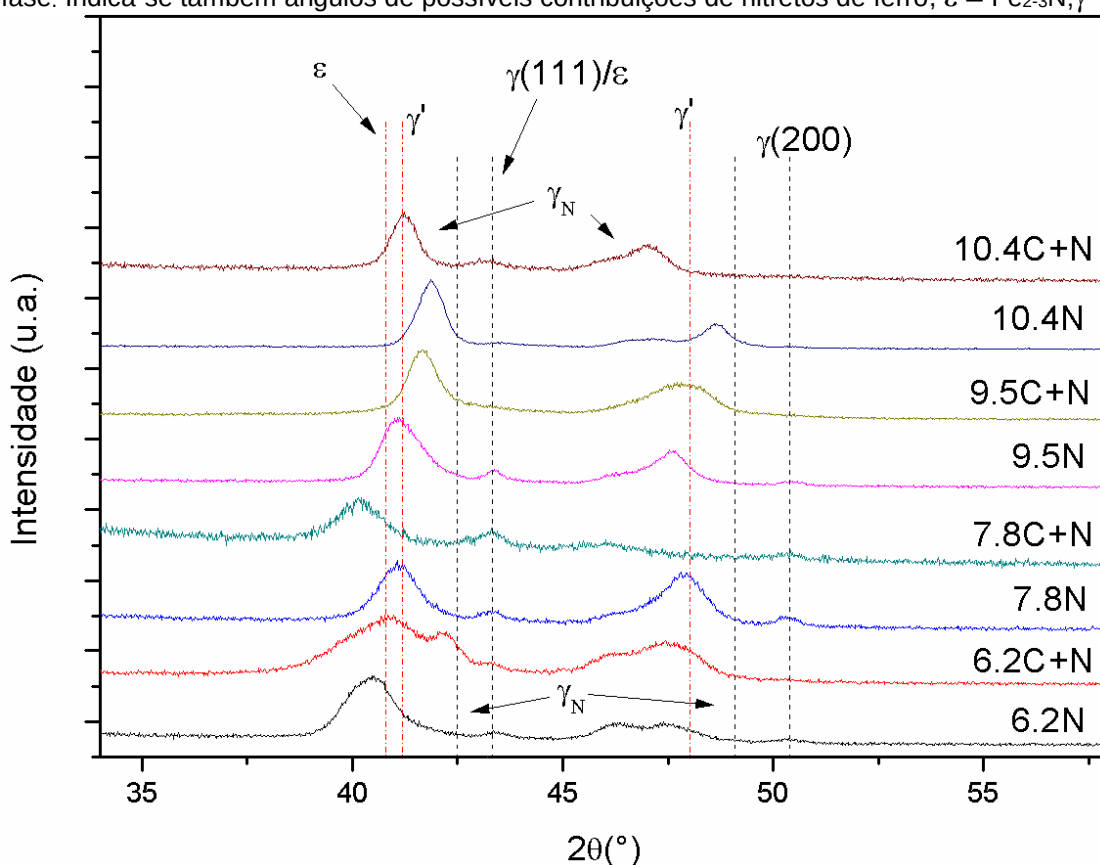


Fonte: O Autor

Tanto no difratograma da Figura 5.11 com a análise em múltiplos ângulos de incidência realizada nas condições N+C (Figura 5.3), nota-se que a divisão do pico da fase expandida adjacente ao plano γ_{200} está restrita, neste caso, às regiões mais superficiais. Esta característica reforça o caráter microestrutural (maclas e falhas de empilhamento) deste fenômeno. Outra possibilidade seria a existência de dois valores para o parâmetro de rede da fase S_N , os quais, porém, deveriam também ser observados no pico adjacente ao γ_{111} (MANOVA et al., 2017).

Comparando-se os difratogramas dos tratamentos C+N e N na Figura 5.13, é possível observar que as superfícies nitretadas com 6,2 kV diferem entre si pela presença da fase S_C . Tal resultado é razoável, visto que o nitrogênio se concentra em uma camada fina na amostra 6.2C+N. Ocorre também diminuição na distância interplanar média (o deslocamento do pico com a fase S_N para ângulos maiores). Esse fenômeno se repete para a nitretação com 9,5 kV. Exclui-se desta análise a 7.8C+N, que apresentou um resultado espúrio que foi responsável por outros problemas visíveis nesse difratograma, causados possivelmente por artifícios impostos ao espalhamento de raios X com ângulo rasante nessa superfície. Nas superfícies nitretadas sob 10.4 kV ocorre o contrário, ou seja, houve aumento da distância interplanar média na amostra cementada, devido à maior concentração de nitrogênio e/ou contribuição de nitretos ϵ e γ' .

Figura 5.13 Difratogramas de raios X no modo rasante, com ângulo de incidência de 2° (profundidade de análise $\sim 0,1 \mu\text{m}$), para as superfícies de AISA nitretadas (N) e cementadas com subsequente nitretadas (C+N). γ = austenita; $\gamma_N = S_N$; $\gamma_C = S_C$. As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, $\epsilon = \text{Fe}_{2-3}\text{N}$; $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$.



Fonte: O autor

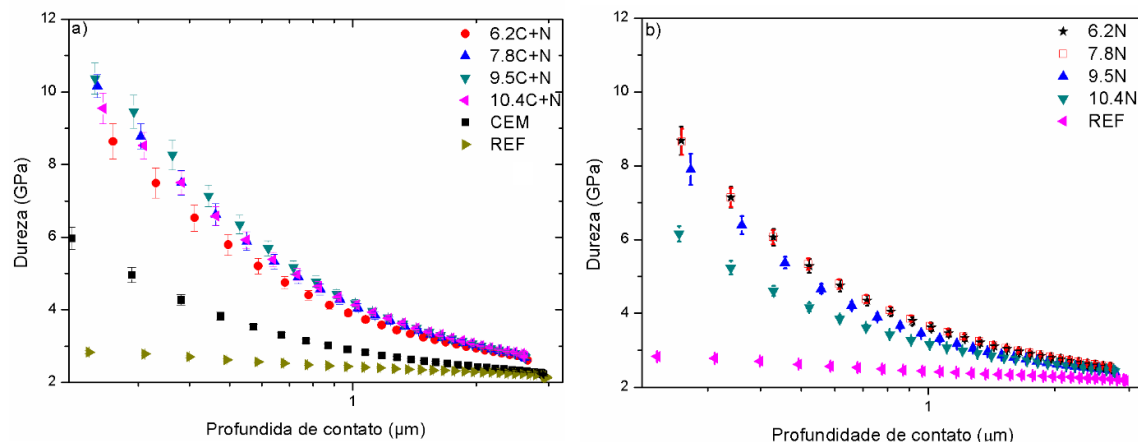
Estes resultados são contraditórios, sem correlação aparente entre eles. A

existência da camada rica em carbono deveria dificultar a difusão do nitrogênio, pois, de acordo com a teoria do aprisionamento com o cromo (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000) os sítios na região mais superficial já estão previamente ocupados. Logo, sob a mesma E_{pulso}/A e fluência de íons, a difusão mais lenta deveria elevar a concentração de nitrogênio na camada superficial, como observado na 10.4C+N. No entanto na comparação de 6.2C+N e 6.2N e também, 9.5C+N e 9.5N, os difratogramas mostram menor distância interplanar média para os tratamentos com cementação prévia (C+N). Enquanto que a análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica, mostram que a espessura das camadas é maior para as 6.2N e 9.5N. Com estas informações não é possível chegar a uma conclusão final, de modo que mais investigações são necessárias para o entendimento desse efeito.

5.3.3 Propriedades mecânicas

A Figura 5.14 (a) apresenta os perfis de dureza obtidos nas superfícies cementadas e posteriormente nitretadas. Os perfis da referência e da amostra apenas cementada são mostrados para fins comparativos. A combinação C+N produziu superfícies mais duras que a cementação e a nitretação (Figura 5.14(b)) sozinhas. Diferentemente das superfícies apenas nitretadas (N), observa-se a sobreposição de valores nas superfícies C+N sem que haja uma dependência clara em relação a E_{pulso}/A ou à fluência de íons (ver Tabela 5.2). No caso dos tratamentos N+C vistos anteriormente (Seção 5.3), as camadas formadas por nitretação por PI3 experimentaram efeitos térmicos que promoveram a difusão de nitrogênio e seu decaimento térmico parcial em nitretos. Porém, a contribuição de precipitados para a resistência à deformação plástica não é uma explicação suficiente para o desempenho das superfícies C+N, visto que, de acordo com a análise estrutural da Figura 5.13, a formação de nitretos não foi maior nesta configuração do que na N+C. Exclui-se o efeito da espessura da camada, pois, analisando-se as Tabelas 5.1 e 5.2, é notório que elas foram similares entre si nos arranjos N+C e C+N para os diferentes valores de E_{pulso}/A . Por fim, a concentração de nitrogênio na camada superior (ver Figura 5.9) também não corrobora ao aumento nos perfis de dureza, visto que as distâncias interplanares da fase S_N foram, em geral, menores no caso C+N que no N (Figura 5.13).

Figura 5.14 Perfis de dureza das superfícies de AISA de referência e (a) apenas cementada (CEM) e cementada com posterior nitretação (C+N), e (b) apenas nitretada (N).



Fonte: O autor.

Em ambos os arranjos experimentais, N+C e C+N, a profundidade máxima de penetração nos ensaios de indentação foi de $\sim 3 \mu\text{m}$, atingindo assim a segunda camada em todas as superfícies modificadas. No entanto, valores de dureza medidos dentro da primeira camada, rica em nitrogênio, são afetados pela segunda e possivelmente também pelo substrato de austenita, devido à extensão do campo de deformações plásticas sob o indentador (SAHA;NIX, 2002; FISCHER-CRIPPS, 2009). Elevando-se a dureza da segunda camada, aumenta-se os valores medidos dentro da primeira. Diferentemente do N+C, a camada interna neste arranjo C+N possui claramente a fase S_c , como visto no difratograma da Figura 5.12, o que corrobora à maior concentração de carbono neste caso.

Recorrendo mais uma vez ao modelo de aprisionamento em sítios de cromo, a difusão forçada de carbono (oriundo da cementação) para dar lugar ao nitrogênio na nitretação por PI3 dá origem a uma região interna com elevada concentração, e, portanto mais dura.

Para resumir esta seção, verificou-se que a nitretação por nitretação por PI3 (i) promove a difusão de átomos de carbono incorporados pela cementação para regiões profundas na matriz, (ii) originando uma camada rica na fase S_c que oferece sustentação mecânica à região superior, contendo a fase S_N e reduzida concentração de precipitados ε e γ' .

5.5 CONCLUSÕES

O AISA foi submetido à nitretação por PI3 (N) e à cementação por *glow*

discharge (CEM). Independentemente da ordem dos tratamentos, obtém-se camadas duplas distintas, sendo a superior rica na fase S_N e a mais interna, na fase S_C . É notável que os valores de E_{pulso}/A , empregados na nitretação, afetem a espessura *total* da camada, que pode ser até duas vezes maior que as superfícies apenas nitretadas. O mecanismo que dá origem à camada dupla pode estar associado à teoria de aprisionamento em sítios de cromo na liga Fe-Cr-Ni. A sequência dos tratamentos é decisiva para o modo como isso se processa, para a estrutura final e a dureza da superfície modificada.

Condição N+C

- A difusão do carbono através da camada nitretada promove sua reestruturação em uma região superficial mais estreita, elevando a concentração de nitrogênio nessa região. Ocorre também decaimento parcial da fase S_N em nitretos ϵ e γ' , o que se deve a efeitos térmicos do tratamento de cementação e à difusão de carbono pela região nitretada. O carbono se concentra abaixo da região nitretada, mas sob baixa concentração.
- Diferentemente do AISA apenas nitretado, os perfis de dureza nas superfícies N+C são semelhantes entre si para quaisquer dos valores de E_{pulso}/A empregados na nitretação por PI3; eles foram, no entanto, menores do que os perfis das superfícies apenas nitretadas, devido à redução na espessura da camada superficial, possivelmente, à baixa concentração de carbono na região inferior.

Condição C+N

- As regiões superficiais produzidas pela nitretação sobre a camada cementada também dependem de E_{pulso}/A e são mais espessas do que na configuração N+C, o que indica maior difusão de nitrogênio nesta configuração, ainda que haja interação com o carbono intersticial. A concentração dessas camadas, ricas na fase S_N , é em geral menor do que no tratamento N+C, assim como a formação de precipitados de nitretos.
- A espessura da camada com a fase S_C produzida pelo deslocamento de carbono para além da região rica em nitrogênio é semelhante àquelas do N+C. Aqui, isto se deve à difusão térmica experimentada pelos átomos de carbono durante a nitretação.
- A concentração de carbono na camada interna (fase S_C) é maior do que aquelas produzidas no arranjo N+C, o que explica os perfis de dureza mais elevados que se verificou nesta configuração, em comparação aos tratamentos N e N+C.

CAPÍTULO 6 - COMPARAÇÃO ENTRE OS TRATAMENTOS N, N+C E C+N

No capítulo anterior, verificou-se que os resultados para as diferentes sequências de tratamentos foram distintos tanto na morfologia quanto na estrutura e propriedades mecânicas. Essas análises permitiram uma melhor compreensão de como o carbono e o nitrogênio inserido na superfície interagem na matriz do AISA. Além disso, os resultados são de interesse para o aperfeiçoamento dos métodos de modificação de superfícies, visando o desempenho final da camada. Mesmo na temperatura de tratamento relativamente baixa de 320 °C, na qual ambos o decaimento térmico das fases metaestáveis (que é indesejado) e a difusão de nitrogênio e carbono (desejável) são minimizados, a combinação de nitretação e cementação permitiu a obtenção de camadas mais espessas do que aquelas apenas da nitretação.

As superfícies modificadas por nitretação (N), nitretação com subsequente cementação (N+C) e cementação seguida de nitretação (C+N) são confrontadas neste Capítulo. As duas primeiras seções discutem aspectos básicos, enquanto as duas últimas focam na aplicação final dos tratamentos.

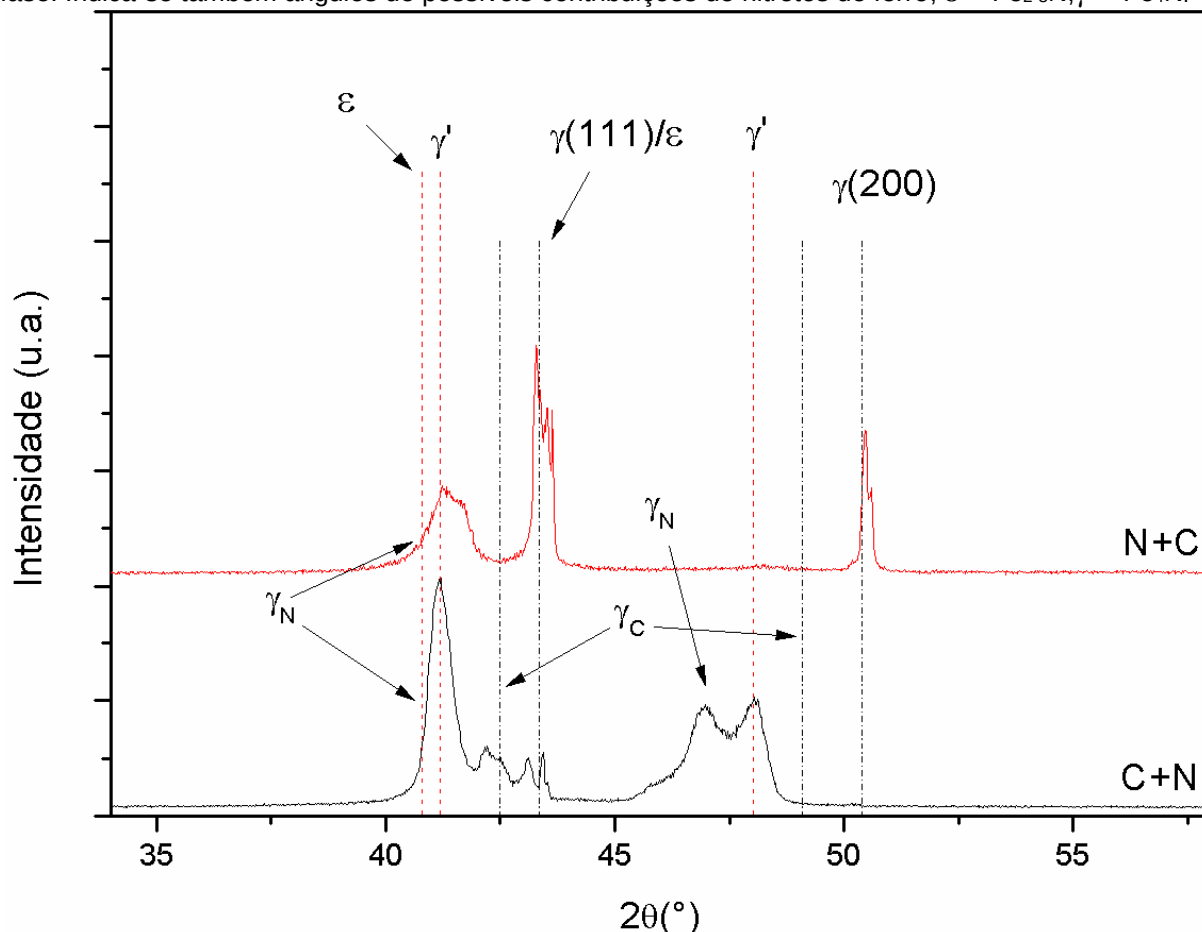
6.1 INTERAÇÃO DE CARBONO E NITROGÊNIO NA ESTRUTURA AUSTENÍTICA

Como visto nas análises de EDS realizadas na seção transversal das superfícies, Figuras 4.2 e 5.9, o perfil de nitrogênio diferiu entre as superfícies 10.4N e 10.4C+N. A superfície apenas nitretada, 10.4N, exibiu uma camada rica em nitrogênio que foi mais espessa que a 10.4C+N (1,9 μm e 1,7 μm , respectivamente). Tal resultado evidencia um retardo na difusão de nitrogênio, causado pela presença de carbono em solução sólida na estrutura austenítica. Ainda assim, o emprego de valores maiores de E_{pulso}/A para a implantação de nitrogênio permitiu o deslocamento do carbono para regiões mais profundas.

Na condição N+C, diferentemente de C+N, não houve clara diferenciação das camadas em duas porções (Figura 5.1), nem a coexistência da fase S_C com a S_N na região mais superficial (Figura 5.3). As contagens de carbono por EDS na 10.4N+C não revelaram aumento na região da camada interior. Os difratogramas das 10.4C+N e 10.4N+C, obtidos com profundidade de análise 1,4 μm , são comparados na Figura 6.1. Nessas condições, em que as duas regiões da camada dupla contribuem para a difração, observa-se que a expansão da rede pela presença de

carbono foi muito mais evidente na C+N (pico em $\sim 42^\circ$) do que na N+C (pico em $\sim 43^\circ$).

Figura 6.1 Difratogramas das condições C+N e N+C com ângulo de incidência de 30° , profundidade de análise 1,4 μm . γ = austenita; γ_N = S_N ; γ_C = S_C . As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. Indica-se também ângulos de possíveis contribuições de nitretos de ferro, ε = Fe_{2-3}N ; γ' = Fe_4N .



Fonte: O autor.

O processo de cementação alterou a estrutura da camada nitretada, reduzindo sua espessura (de 1,9 μm para 0,4 μm) e causando o provável decaimento da fase S_N em nitretos ε e γ' , como evidenciado na condição 10.4N+C.

A teoria do aprisionamento em sítios de cromo, que leva em conta a maior afinidade do cromo com o nitrogênio em relação ao carbono (PARASCANDOLA; MOLLER; WILLIAMSON, 2000), parece não explicar os resultados obtidos nas condições N+C. Ela é uma explicação razoável nos tratamentos C+N, onde a maior afinidade do nitrogênio com cromo produziu duas camadas distintas visualmente, sendo aquela rica em nitrogênio sobreposta à do carbono. Em um trabalho semelhante utilizando tratamentos por plasma convencionais realizados em 400°C ,

Tsujikawa et al. (2005) também reportaram resultados semelhantes, ou seja, a quantidade menor de carbono em solução sólida na matriz quando a cementação foi posterior à nitretação.

Por que há menos carbono difundindo na matriz na condição N+C? As condições termodinâmicas dos tratamentos são favoráveis à difusão desse elemento, pois, à mesma temperatura T , a energia de ativação E_A do carbono é menor que do nitrogênio. Os valores são 56,7 kJ/mol e 180,2 kJ/mol, respectivamente, na liga austenítica AISI 316 (HIRVONEN; ANTTILA, 1985; TSUJIKAWA et al., 2007). Logo, o coeficiente de difusão $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$ (onde D_0 é o fator de frequência e k_B a constante de Boltzmann) é maior para o carbono, que se difunde mais rapidamente (MEHRER, 2007).

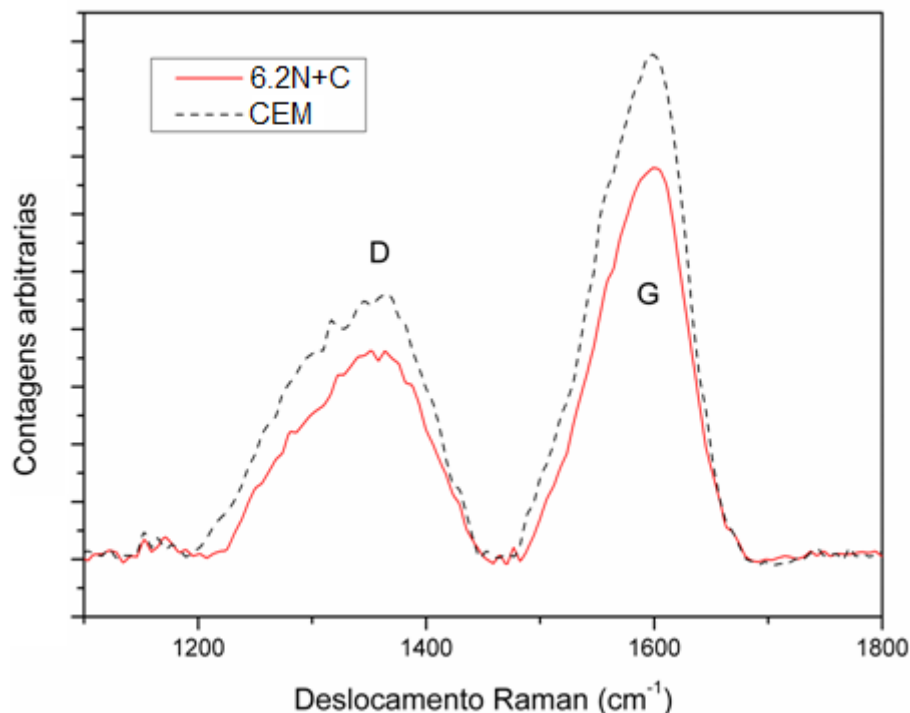
Em busca de possíveis explicações para o fenômeno, as superfícies apenas cementada (CEM) e a 6.2N+C foram analisadas por espectroscopia Raman, como mostra a Figura 6.2. Os espectros foram subtraídos da linha de base para se remover contribuições de fluorescência. Em seguida, eles foram normalizados pela integral de cada espectro, de modo a se contabilizar todos os modos de vibração que contribuem para os resultados.

Ambas as superfícies apresentaram espalhamentos devidos à presença de carbono. O pico G, em 1580 cm^{-1} se deve ao estiramento na ligação dos pares sp^2 na estrutura da grafite (LOBO et. al., 2005). A presença do pico D em 1350 cm^{-1} é indicador de defeitos estruturais e desordem da rede, no limiar da microcristalinidade (LOBO et al., 2005). Os espectros são, portanto, característicos do carbono vítreo (TSUJIKAWA et al., 2005) ou negro de fumo (em inglês, *carbon black*) (YANG, 2015). A condição 6.2C+N (não mostrada) não apresentou picos característicos, o que se justifica pelo efeito de *sputtering* da nitretação subsequente à cementação. A relação entre as intensidades integradas dos picos D e G caracteriza o grau de desordem na estrutura. A razão foi $\sim 0,7$ nas duas condições, consistindo em uma desordem que é típica de grafites comerciais (YANG, 2015).

A presença de filmes de carbono aderidos a materiais cementados por *glow discharge* foi reportada anteriormente por autores como Rotundo et al. (2014). As intensidades relativas dos espectros das superfícies CEM e 6.2N+C sugerem que as quantidades de carbono nas duas condições são equivalentes, sendo um pouco maior para a CEM. Observa-se uma ligeira redução na largura dos picos no espectro da 6.2N+C, o que poderia indicar maior desenvolvimento dos cristalitos (YANG,

2015). No entanto, tais análises vão além dos objetivos deste trabalho.

Figura 6.2 Espectroscopia micro-Raman das condições CEM e 6.2N+C, curvas subtraídas do baseline e depois normalizadas. Em ambas as superfícies, observa-se picos correspondentes a espalhamentos de estruturas de carbono: G (característico da grafite) e D (relacionado ao grau de desordem da estrutura). Os espectros são condizentes com a presença de filmes de negro de fumo (*carbon black*) nas superfícies.



Fonte: O autor.

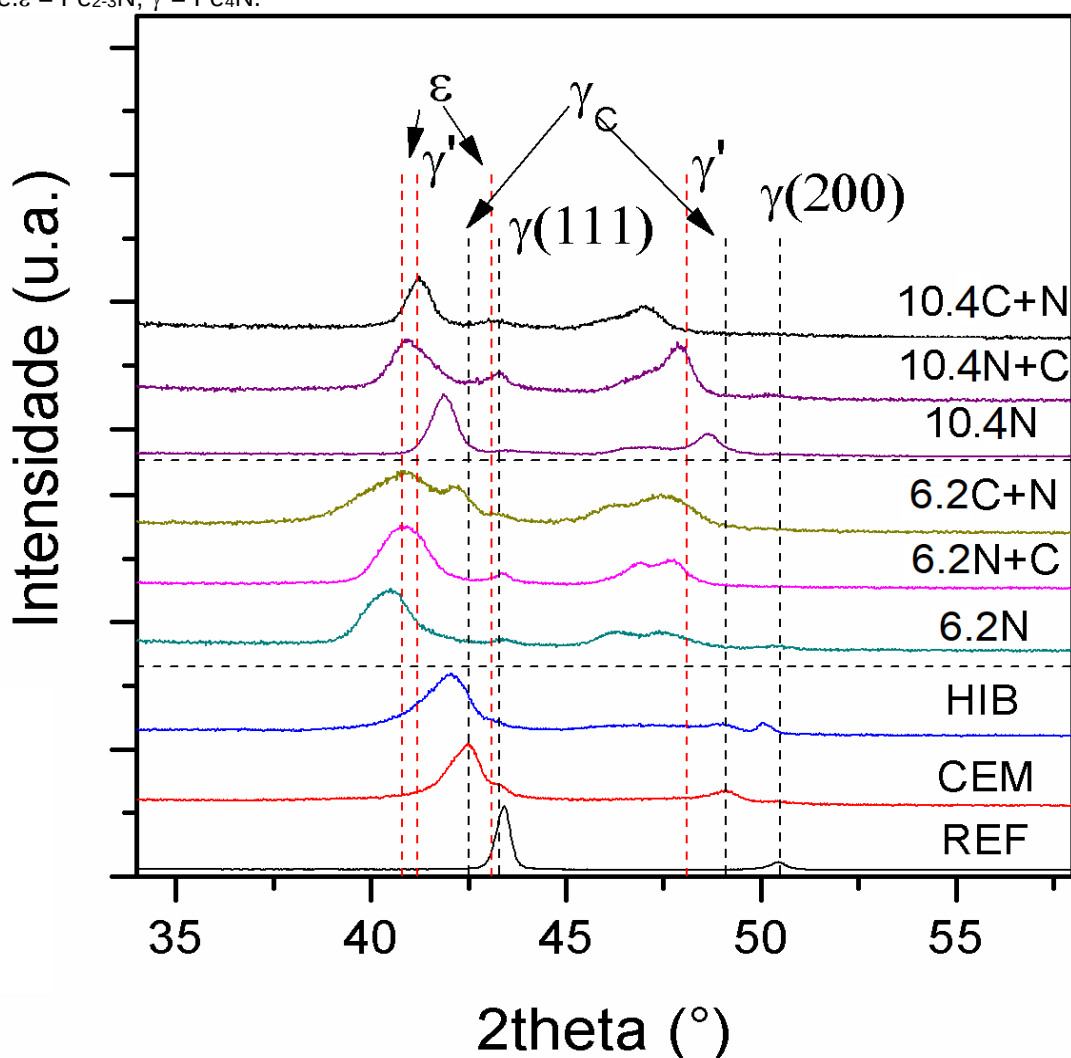
A existência de um filme de carbono pode ser de interesse para as aplicações tribológicas das superfícies nitretadas. No entanto, a natureza e a quantidade de carbono na superfície se mostrou independente desta ser previamente nitretada ou não. Utilizando a técnica de GDOES, mais adequada que o EDS para a quantificação elementar, Tsujikawa et al. (2005) observaram contagens altas de carbono na região mais superficial das amostras, mesmo na presença da camada dupla (em que a fase S_c é a mais interna). Talvez os autores tenham medido o filme de carbono, ou este elemento está de fato concentrado nas primeiras camadas da matriz austenítica.

Não se verificou correlações entre a carência de carbono difundido nas condições N+C, quando comparadas as C+N, e a presença desse elemento no filme superficial oriundo da cementação. Outros ensaios podem ajudar a esclarecer a dinâmica entre o carbono e o nitrogênio na superfície do AISA. É possível, porém,

afirmar que a camada nitretada atuou como barreira à difusão de carbono.

Para fins comparativos, o difratograma de uma superfície preparada por nitrocementação por plasma (*glow discharge* com atmosfera contendo uma mistura de $N_2 - H_2 - CH_4$) é apresentada na Figura 6.3. Sob o ângulo rasante de 2° , que corresponde à profundidade de análise de $0,1 \mu m$, observa-se contribuições de ambas as fases S_N e S_C , que se estabeleceram em uma camada dupla na superfície.

Figura 6.3 Difratogramas de raios X com ângulo rasante de 2° , profundidade de análise $0,1 \mu m$ para todas as condições N,C+N, N+C, agrupados pelo valor de tensão e CEM, HIB e REF aplicado na N-PI3. γ = austenita; γ_N = fase S_N ; γ_C = fase S_C . As linhas verticais que indicam γ_C foram indexadas a partir da amostra CEM, e servem apenas como referência aproximada para a identificação dessa fase. ϵ = $Fe_{2-3}N$; γ' = Fe_4N .



Fonte: O autor.

A incorporação de carbono foi mais eficiente neste processo híbrido do que na N+C, que contava com uma barreira produzida pela nitretação prévia. Porém, a distância interplanar obtida nesta condição, inferida no máximo do plano (200) da fase S_N , foi menor que para a maioria das condições C+N e N+C, o que se verifica pelo deslocamento do pico correspondente para valores menores de 2θ .

6.2 DOSE RETIDA DE NITROGÊNIO E CARBONO

A Figura 6.3 permite a comparação estrutural dos tratamentos realizados com o menor e o maior valor de E_{pulso}/A , empregados neste trabalho, agrupados pelo valor da tensão aplicada na nitretação por PI3 (que é proporcional ao E_{pulso}/A , Equação 2.17). É notável que, para um mesmo grupo de E_{pulso}/A , há diferenças importantes entre as superfícies. (i) Com exceção da superfície 10.4N, as demais condições estudadas de N, N+C e C+N apresentaram contribuições significativas de nitretos de ferro nos difratogramas. (ii) Analisando-se o plano da fase S_N adjacente ao plano γ_{200} , observa-se o aumento da distância interplanar da fase expandida (que é proporcional à concentração de nitrogênio na camada) no tratamento sob 10,4 kV, crescendo de N $\rightarrow$ N+C $\rightarrow$ C+N. (iii) Comparando-se a espessura das camadas (Tabelas 5.1 e 5.3) com a profundidade de análise da Figura 6.3, que foi 0,1 μm , verifica-se que a 6.2C+N foi a única condição que apresentou ambas as fases S_N e S_C na camada mais externa. A distância interplanar da fase S_N nessa superfície foi comparável à da condição 10.4C+N.

Estes resultados, associados ao que foi discutido nas Seções anteriores, permitem afirmar que as condições C+N foram mais favoráveis à retenção de nitrogênio e carbono do que as N+C. A dureza está atrelada a concentração intersticial na camada, o que justificará a superioridade das condições C+N nesse quesito, como será visto adiante. O nitrogênio implantado em uma superfície previamente cementada não encontra o efeito de barreira à difusão que o processo inverso proporciona. Havendo preferência para sua ocupação nos interstícios octaédricos da estrutura CFC da liga Fe-Cr-Ni, o nitrogênio satura a matriz, ainda que experimente um retardo na difusão, levando o carbono a se alojar adiante no substrato.

O retardo na difusão se mostrou um fator interessante. O resultado final foi semelhante ao observado nos tratamentos N+C, mas naquele caso o mecanismo foi a alteração da camada nitretada. O nitrogênio implantado se concentrou em uma

região mais estreita na superfície, aumentando a concentração em comparação às superfícies apenas nitretadas, inclusive causando a precipitação de nitretos de ferro. Os efeitos dessa microestrutura no desempenho das superfícies, em comparação com a nitretação única, serão discutidos nas Seções seguintes.

6.3 DESEMPENHO MECÂNICO

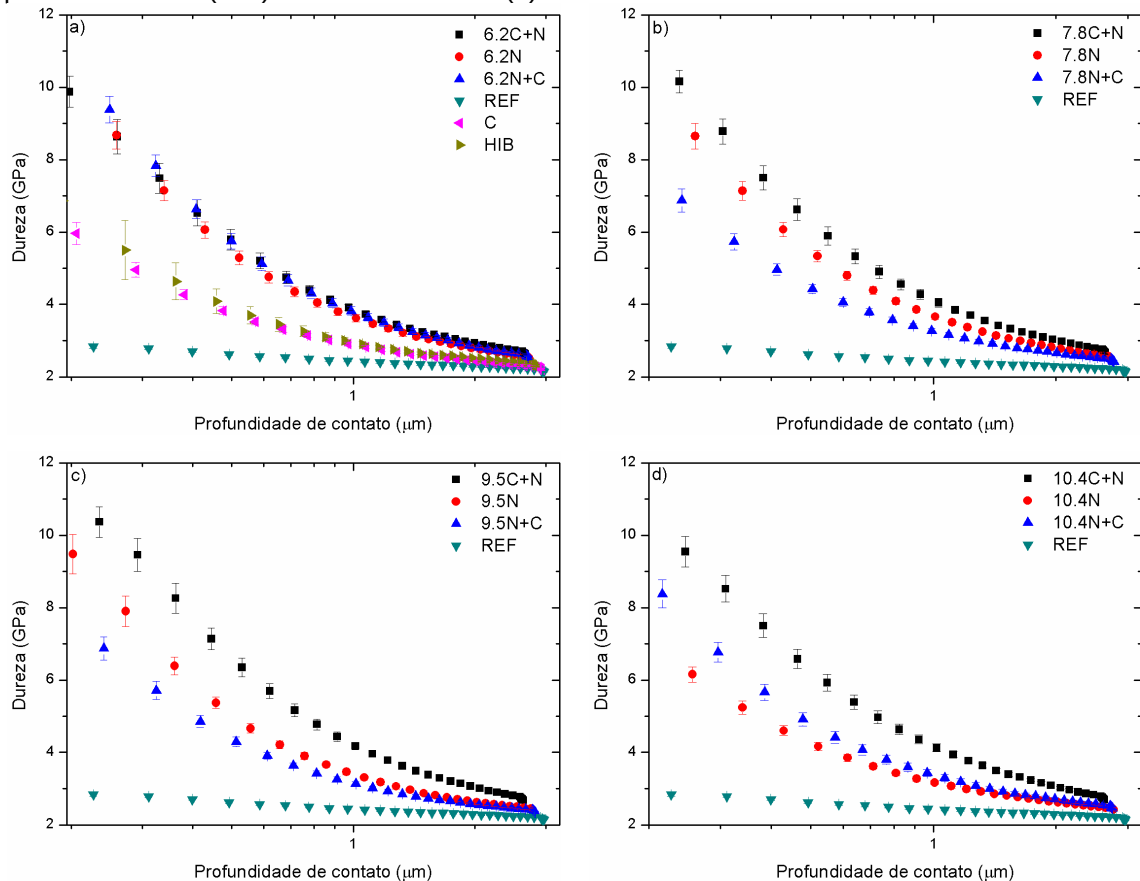
De maneira geral, o parâmetro E_{Pulso}/A pareceu não influenciar diretamente a dureza das superfícies, embora tenha regido a espessura das camadas, como visto nos Capítulos 4 e 5. É importante salientar que o desempenho tribo-mecânico da superfície modificada depende de vários fatores, como a concentração de nitrogênio e carbono, assim como a espessura da camada dura sobre o substrato macio. No primeiro caso, há maior tensão residual na camada, aumentando a resistência à deformação plástica da superfície. Camadas mais espessas contribuem para a durabilidade do revestimento, além de prover maior sustentação mecânica a cargas aplicadas (MEYERS; CHAWLA, 2009). No mesmo quesito tribológico, a presença de precipitados de nitretos ϵ e γ' em uma matriz de fase expandida pode ser benéfica ou, por outro lado, contribuir para o aumento do desgaste abrasivo (KATO; ADACHI, 2001).

Para comparar os diferentes tratamentos, a Figura 6.4 apresenta os perfis de dureza agrupados pela tensão aplicada na nitretação por PI3 (que é proporcional à E_{Pulso}). Os perfis da amostra apenas cementada (CEM) e híbrida (HIB), mostrados na Figura 5.14 (a), foram inferiores a quaisquer das demais condições estudadas, em razão da baixa concentração de nitrogênio/carbono atingida nesses tratamentos.

Nesse mesmo quadro, verifica-se que os perfis de dureza das condições N, N+C, C+N preparadas sob 6,2 kV são equivalentes entre si. Este é um fato interessante, pois, sob a maior fluência de íons empregada na nitretação por PI3, a dureza foi independente da ordem de tratamento, presença de carbono ou espessura de camada. Nos quadros (b) e (c), sob 7,8 kV e 9,5 kV, nota-se que os perfis de dureza dos tratamentos C+N foram maiores que os N, e estes foram maiores que os N+C. Logo, embora os tratamentos C+N e N+C produzam camadas com espessuras equivalentes (Tabelas 5.1 e 5.2), a cementação imposta a uma camada rica em nitrogênio teve efeito deletério para a dureza. Em (d), sob 10,4 kV, a nítida evolução de N para N+C para C+N se explica, em grande parte, pela precipitação de nitretos e concentração de nitrogênio na região superficial, que

aumenta nessa ordem.

Figura 6.4 Perfis dureza dos tratamentos N, N+C e C+N comparados para cada condição de implantação de nitrogênio por N-PI3. As superfícies preparadas apenas por cementação (CEM) e pelo processo híbrido (HIB) são mostradas em (a).



Fonte: O autor.

Admitindo-se que o campo de deformações plásticas se propaga até aproximadamente 10 vezes a profundidade de penetração (SAHA e NIX, 2002), em uma camada muito fina, ainda que a indentação esteja contida nela, a dureza será fortemente influenciada pelo substrato. As penetrações nos testes foram de até ~3 μm; assim, os perfis de dureza das condições N (com espessuras de 1,4-1,9 μm) foram influenciados pela matriz de austenita abaixo da camada. Porém, os perfis de todas as N+C e C+N (com espessuras totais de 2,4-5,0 μm) contiveram informação de ambas as camadas ricas em S_N e S_C , e menos da austenita. É importante lembrar que os perfis das C+N foram os maiores em todos os casos, além de apresentar gradientes de dureza semelhantes entre si. Portanto, pode-se atribuir esses resultados à preservação do carbono previamente difundido e a retenção de nitrogênio em uma camada mais fina do que na nitretação convencional,

apesar das diferentes fluências iônicas da nitretação por PI3.

Este trabalho merece continuidade e não se pretende, ainda, dar uma resposta final para o quesito de desempenho das superfícies. Até o momento, pode-se afirmar que as superfícies tratadas na condição C+N apresentaram melhores condições de resistência à deformação plástica do que as N e N+C, e quaisquer dessas tiveram desempenho melhor do que a CEM ou HIB obtidas por *glow discharge*. Tal eficiência de C+N se deve à maior retenção de nitrogênio e carbono nessa condição, dispostos em camadas duplas em que a mais externa é rica na fase S_N e nitretos, e a mais interna na fase S_C .

6.4 DESEMPENHO CORROSIVO

Como reportado por Sun; Li e Bell (1999), ligas de aço austenítico cementadas por plasma, onde se formou a fase S_C sem precipitados, apresentaram bons resultados em testes de corrosão em solução 3,5% NaCl. A fase S_N apresenta melhor resistência à corrosão por pites, em relação a aços austeníticos sem tratamento, mas quando as camadas são muito saturadas, a alta quantidade de defeitos pode causar efeitos deletérios para a resistência à corrosão (DONG, 2010). Sabe-se que camadas contendo fases expandidas apresentam alta concentração de defeitos. Estes são pontos de alta energia, que podem quebrar o filme passivo da superfície, tornando-a suscetível à corrosão. Há ainda que se ponderar o papel dos nitretos de ferro γ' e ϵ para a corrosão, os quais foram observados em quase todos os tratamentos. Olzon-Dionysio et al. (2008) observaram que a resistência à corrosão de aços austeníticos nitretados em 400 °C cresce com razão ϵ/S_N , concluindo assim que os nitretos apresentam papel importante na resistência à corrosão. Kurelo et al. (2018) também observaram que a precipitação de nitretos no aço inoxidável supermartensítico modificado por nitretação por PI3 teve efeitos benéficos na proteção da superfície em ambientes ricos em Cl⁻. Os autores verificaram que as fases ϵ e γ' foram mais nobres que a fase expandida (α_N , no caso daquele estudo) na corrosão salina. No entanto, houve deterioração das propriedades mecânicas após a exposição das superfícies nitretadas a ambientes ricos em íons H⁺.

O estudo da resistência à corrosão em relação aos tratamentos realizados nesta Dissertação é de grande interesse para o melhor entendimento do papel dos

nitretos e das fases S_N e S_C no AISA, e também em outras ligas Fe-Cr-Ni com estrutura austenítica. É necessário se compreender como os parâmetros de implantação (fluência e E_{pulso}/A) influenciam a deterioração das superfícies em ambientes severos, típicos do emprego dessas ligas. A corrosão, salina ou por hidrogênio, é um fenômeno de interface, que se inicia na região mais externa do material. Como a microestrutura diferenciada da camada produzida por nitretação por PI3 sobre o aço previamente cementado responde nesses ambientes? Todas essas questões merecem estudos aprofundados, que se constituirão nos próximos passos deste trabalho.

6.5 CONCLUSÕES GERAIS

A nitretação por PI3 empregada isoladamente ou em associação à cementação por *glow discharge* produziu alterações morfológicas, estruturais e mecânicas mais significativas no AISA do que a cementação ou o processo híbrido de nitrocementação por plasma.

As morfologias e estruturas distintas obtidas nos tratamentos N+C e C+N corroboram a necessidade de se complementar o modelo de aprisionamento de nitrogênio e carbono em sítios de cromo para a formação das fases S_N e S_C . A camada nitretada limita parcialmente a difusão de carbono na matriz, embora seja afetada pela interação com este elemento (ocorre redução na sua espessura e decaimento da fase S_N).

Embora tenham afetado a morfologia e a estrutura das camadas em todos os casos, os parâmetros fluência e E_{pulso}/A da implantação por nitretação por PI3 tiveram alguma relevância na dureza apenas nas superfícies nitretadas.

As propriedades mecânicas mostraram-se sensíveis principalmente ao tipo de tratamento empregado. As superfícies modificadas pela sequência de tratamentos C+N mostraram-se como as mais eficientes nos quesitos de retenção de nitrogênio e carbono no AISA e resistência à deformação plástica.

TRABALHOS FUTUROS

A continuidade do trabalho pode-se dar a partir da análise de mais propriedades, além das mecânicas e estruturais. Assim como houve alteração nas análises realizadas com a variação dos parâmetros de implantação, pode-se avaliar o desempenho do material em testes de corrosão ou tribologia, com o objetivo de encontrar um conjunto de parâmetros que seja interessante em todas as aplicações.

Na condição de tratamento N+C, onde a cementação é posterior a nitretação, os resultados obtidos parecem não seguir a teoria de aprisionamento em sítios de cromo. Uma forma de obter maior clareza sobre o fenômeno seria a variação de outros parâmetros, como a temperatura e o tempo de tratamento.

REFERÊNCIAS

ADACHI, S.; UEDA, N. Wear and Corrosion Properties of Cold-Sprayed AISI 316L Coatings Treated by Combined Plasma Carburizing and Nitriding at Low Temperature. **Coatings**. v. 8 n.12, pg.456, 2018.

ALDRICH-SMITH, G.; TEER, D.G.; P.A. DEARNLEY, P.A. Corrosion-wear response of sputtered CrN and S-phase coated austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**. v.116 n.119 pg.1161–1165, 1999.

AGHAJANI, H.; BEHRANGI, S. **Plasma Nitriding of Steels**, Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Springer International, Switzerland : 2017

BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W. **Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies**. Springer: 2007.

BLAWERT, C. et al. Characterisation of duplex layer structures produced by simultaneous implantation of nitrogen and carbon into austenitic stainless steel. **Surface and Coating Technology**. v. 128-129, n. 1, pg. 219-225, 2000.

BOESCH, W. Introduction – Superalloys. In: TIEN, J. K; CAULFIELD, T. (eds.) **Superalloys, Supercomposites and Superceramics**. Academic Press Inc, 1989.

CAO, Y.; ERNST, F.; MICHAL, G. M. **Acta Materialia**. v. 51, n. 14, pg. 4171-4181, 2003.

CARDOSO, R.P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S.F. Low-temperature thermochemical treatments of stainless steels – an introduction, in: MIENO, T. (Ed.), **Plasma Science Technology - Progress Physical States and Chemical Reactions**. pg. 107–130, 2016.

COBB, H. M. **History of stainless steel**. ASM International, 2010.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. On the crystallographic structure of S-phase. **Scripta Materialia**. v. 50, n.1, pg 35–37, 2004

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

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel. v. 37, pg 675–682, 2006.

CONRAD, J. R. Em: ANDERS, A. (Ed.) **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. Cap.1. New York, 2000. Pg.1-23.

CONRAD, J. R. et al. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. **Journal of Applied Physics**. v.62 n.3 pg 4591-4596, 1987.

DAVIS, J. R. **Metals handbook (desk edition)**. 2 ed. ASM International, 1998.

DE OLIVEIRA, W. R. et al. On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**. v. 434, n.24, pg. 1161–1174, 2018.

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

DUARTE, C. S. M.; GODOY, C.; AVELAR-BATISTA WILSON, J. C. Analysis of sliding wear tests of plasma processed AISI 316L steel. **Surface & Coatings Technology**. v. 260, n.32, pg. 316-325, 2014.

FERNANDES, F.A.P. et al. Ion nitriding of a superaustenitic stainless steel: Wear and corrosion characterization. **Surface & Coatings Technology**. v. 204, n.18-19, pg. 3087–3090, 2010.

FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; GALLEGOS, J. Microstructure of nitreted and nitrocarburized layers produced on a superaustenitic stainless steel. **Journal of materials research and technology**. v. 2, n. 2, pg. 158-164, 2013.

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

FISCHER-CRIPPS, A. **Nanoindentation**. 1ed. New York: 2009

FITYK, Version 1.3.1. Disponível em: <https://fityk.nieto.pl/>, 2016. Acesso em: 10 ago. 2018.

FOERSTER C.E. et al. Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interaction With Material and Atoms**. v. 257, n. 1-2, pg.732–736, 2007.

FOERSTER C.E. et al. AISI 304 nitrocarburized at low temperature: Mechanical and tribological properties, **Surface and Coatings Technology**. v.204, n.18-19, pg.3004–3008, 2010.

GAVRILJUK, V. G.; BERNS, H. **High Nitrogen Steels Structure, Properties, Manufacture, Applications**. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg: 1999.

GHANEM, W. A. et al. Effect of Nitrogen on the Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel in Chloride Solutions. **Modern Applied Science**. v. 9, n. 11, 2015, pg. 119-134.

HAZZA, M. I.; EL-DAHSHAN, M. E. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of some steel alloys. **Desalination**, v.95, n.2, , pg. 199-209, 1994.

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 pg.181–342, 1993.

HIRVONEN, J.; ANTTILA, A. Annealing behaviour of implanted nitrogen in AISI 316 stainless steel. **Applied physics letters**. v.46, n.9, pg. 835-836, 1985.

ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T. Technology Reports of Kansai University. v. 27, pg. 135–144.1986.

IMAGEJ. Version 1.8.0. ImageJ.net: ImageJ Developers, 2009. Acessado em: 15 de agosto de 2017.

JEGOU et al. Determination of composition, residual stress and stacking fault depth profiles in expanded austenite with energy-dispersive diffraction. **Thin Solid Films**. v.530, n. 55, pg.71–76, 2013.

KATO, K.; ADACHI, K. Wear mechanisms, in: B. Bushan (Ed.), **Modern Tribology Handbook**, CRC Press: Boca Ratón, 2001.

KOUTSOUKIS, T.; REDJAIMIA, A.; FOURLARIS, G. Phase transformations and mechanical properties in heat treated superaustenitic stainless steels. **Material science & Engineering A**. v. 561, n. 66, pg.477-485, 2013.

KURELO, B. C. S. et al. Performance of nitrogen ion-implanted supermartensitic stainless steel in chlorine- and hydrogen-rich environments. **Surface and coatings technology**, v. 351, n.44, pg. 29-41, 2018.

LATHA, G.; RAJESWARI, S. Versatility of Superaustenitic Stainless Steels in Marine Applications. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v.5, n. 5, 1996, pg 577–582.

LIEBERMAN, M. A. Em: ANDERS, A. (Ed.) **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. Cap. 2. New York, 2000. Pg.29-123

LOBO, O. et al. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v.24, 2005.

MÄNDL, S. et al. Correlation between PIII nitriding parameters and corrosion behaviour of austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**. v.200, n. 1-6, pg.104–108, 2005.

MÄNDL, S. Nitriding of stainless steel: PIII or Low energy nitriding?. **Plasma Processes and Polymers**. v.4 pg.239–245, 2007.

MÄNDL, S. et al. Influence of reduced current density on diffusion and phase formation during PIII nitriding of austenitic stainless steel and CoCr alloys. **Surface and Technology**. v. 239, n.25, pg. 116-122, 2014.

MÄNDL,S.; MANOVA, D.; RAUSCHENBACH, B. Balancing incident heat and ion flow for process optimization in plasma based ion implantation, **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 35, n. 11, pg. 1141–1148, 2002.

MÄNDL,S.; RAUSCHENBACH, B. Anisotropic strain in nitrided austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**. v.88, n.4, pg.3323–3329, 2000.

MANOVA, D. et al. CrN precipitation and elemental segregation during de decay of expanded austenite. **Materials research express**. v.3, n.6, pg. 2016.

MANOVA, D. et al. Formation of metastable diffusion layers in Cr-containing iron, cobalt and nickel alloys after nitrogen insertion. **Surface and Coatings**. v.312, n.33, pg.81-90, 2017.

MANOVA, D. et al. In situ x-ray diffraction investigations during low energy ion nitriding of austenitic stainless steel grade 1.4571. **Journal of applied physics D: applied physics**. v.47, n.36, 2014.

MANOVA, D.; MÄNDL,S.; RAUSCHENBACH, B. Heat balance during plasma immersion. **Plasma Sources Science Technology**. v. 10, n.3, pg. 423–429, 2001.

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

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

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

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Material**. 2^a Ed. Cambridge University Press. 2008.

NASTASI, M.; MAYER, J. W. **Ion Implantation and Synthesis of Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2006.

NASTASI, M.; MAYER, J. W.; WANG, Y. **Ion Beam Analysis: Fundamentals and applications**. 1ed. CRC Press. 2015.

NASTASI, M.; MÖLLER, W.; ENSINGER, W. In: ANDERS, A (ed.). **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. Cap. 3. John Wiley& Sons, Inc. 2000. Pg. 124- 241

OZTURK, O.; WILLIAMSON, D. The annealing behavior of implanted nitrogen in fcc stainless steel. **Hyperfine Interactions**. v. 92, n.1, pg.1329-1337, 1994.

PARASCANDOLA, S.; MÖLLER, W.; WILLIANSOM, D. L. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures. **Applied Physics Letters**. v. 76, n. 16, pg. 2194 – 2196, 2000.

PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Low temperature nitriding, nitrocarburising and carburising of AISI 316L austenitic stainless steel. **International Heat treatment and surface engineering**. v.5, n.2, pg.73-77, 2013.

ROTUNDO, F. et al. High temperature tribological behavior and microstructural modifications of the low-temperature carburized AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**. v. 258, n.44 pg.772–781, 2014.

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

SARAVAN, P.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. Effect of plasma immersion ion implantation of nitrogen on the wear and corrosion behavior of 316LVM stainless steel. **Surface and Coatings Technology**. v. 201 n.19 pg.8131-8135, 2007.

SEDRIKS, A. J., Speller Award Lecture: New Stainless Steels for Seawater Service. **Corrosion**. v. 45, n.6, pg. 510-518. 1989.

SHAMIM M. M. et al. Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in plasma source ion implantation. **Journal of Applied Physics**. v.70, n.9, pg. 4756 – 4759, 1991.

STINVILLE, J. C. et al. Modeling of the lattice rotations induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel, **Acta Materialia**. v.83, n.11, pg.10–16. 2015.

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

SUN. Y.; LI, X. Y.; BELL, T. X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. **Journal of Material Science**. v.34, n.19, pg. 4793–4802, 1999.

TOTTEN, G. E. et al. Microstructural characterization of layers produced by plasma nitriding on austenitic and superaustenitic stainless steel grades. **Journal of ASTM International**. v. 9, n. 2, 2012.

TSCHIPTSCHIN, A. P. et al. Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitride 316L austenitic stainless steel. **Thin Solid Films**. v. 644, n.1, pg.156–165, 2017.

TSUJIKAWA, M. et al. Surface modification of SUS304 Stainless steel Using Carbon Push-ahead Effect by Low Temperature Plasma Nitriding. **Material Transactions**. v. 46, n.4, pg. 963 – 868, 2005.

TSUJIKAWA et al. Surface layer hardness of austenitic stainless steel via low temperature plasma carburizing and/or nitriding. **Materials Science Forum**. v.561-565, n. 22, pg. 2477-2480, 2007

WILLIAMSON, D. L. et al. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies, pg. 15-23, 1994.

WOOD, B. P. et al. In: ANDERS, A. (ed.). **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: Wiley, 2000. pg. 243-301.

WANG, X et al. Abrasive resistance and corrosion properties of AISI 316 sieve via low-temperature gaseous nitriding. **Surface & Coatings Technology**.v.361, n.12, pg.349-356, 2019.

YANG, D. Carbon Black At-Line Characterization Using Portable Raman Spectroscopy. Spectroscopy Special Issues. v. 30, n. 6, 2015. Disponível em: <http://www.spectroscopyonline.com/carbon-black-line-characterization-usingportable-raman-spectroscopy>.

ZHANG, L.; BELL, T. Structure and Corrosion Resistance of Plasma Nitrided Stainless Steel. **Surface Engineering**. v. 1 n.2, pg. 131-136, 1985.

ZIEGLER J. F.; BIRSACK, J. P.; ZIEGLER, M. D. **The Stopping and Range of Ions in Mater**. ed. 2, SRIM co. 2008.