

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**PATRICIA CAROLINA PEDRALI**

**NITRETAÇÃO À BAIXA TEMPERATURA ASSISTIDA POR PLASMA DO AÇO  
INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32101: INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA**

**CURITIBA  
2012**

**PATRICIA CAROLINA PEDRALI**

**NITRETAÇÃO À BAIXA TEMPERATURA ASSISTIDA POR PLASMA DO AÇO  
INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32101: INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA**

Dissertação apresentada como requisito para obter o título de Mestra em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto  
Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

**CURITIBA  
2012**

## TERMO DE APROVAÇÃO

PATRÍCIA CAROLINA PEDRALI

### NITRETAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA ASSISTIDA POR PLASMA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32101: INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestra em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde  
UTFPR

Prof. Dr. Sergio Luiz Henke  
UFPR

Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto  
UFPR/PG-MEC  
Presidente

Curitiba, 12 de dezembro de 2012.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família, em especial ao meu noivo Fernando.

Ao meu orientador, Professor Silvio Francisco Brunatto, pela oportunidade e dedicação, mas principalmente pelo incentivo em continuar.

Ao meu co-orientador, Professor Rodrigo Perito Cardoso.

Aos alunos de iniciação científica que contribuíram para a realização deste estudo.

Ao técnico do LaMaTS, Rodrigo Metz, pelo apoio e ajuda ao longo da realização desse trabalho.

Ao Professor Irineu Mazzaro pela utilização do Laboratório de óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI).

Ao LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas), Geólogo Rodrigo Secchi, pela realização da análise de fluorescência de raios-X difração de Raios X.

Ao Márcio.

Aos colegas e amizades feitas ao longo desse período.

## RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex têm boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão. São geralmente aplicados em vários segmentos, tais como nas indústrias químicas e nucleares. Neste trabalho é estudado o aço UNS S32101 que apesar de ter boas propriedades mecânicas tem baixa dureza e conseqüente baixa resistência ao desgaste. Neste caso, o tratamento de nitretação por plasma é uma técnica promissora para o endurecimento da superfície através da difusão do nitrogênio na superfície do aço. Entretanto temperaturas tradicionais de nitretação por plasma podem reduzir sua resistência à corrosão devido à precipitação de nitretos de cromo com conseqüente redução do teor de cromo em solução sólida na matriz do aço. Nesse contexto, o tratamento assistido por plasma a baixa temperatura é uma técnica viável, pois pode combinar, em determinadas condições de processo, o endurecimento superficial e a manutenção ou até mesmo melhoria da resistência à corrosão de aços inoxidáveis. De forma específica, este trabalho apresenta o estudo da influência da mistura gasosa, do tempo e da temperatura na nitretação por plasma do aço UNS S32101 além de se estudar a influência da deformação plástica na cinética de tratamento (deformação realizada por *shot peening*). A avaliação da mistura gasosa foi realizada em misturas  $N_2 + H_2$  para 5, 10 e 20%  $N_2$  a 350 °C, com um tempo de tratamento de 6h. Estabelecida a melhor mistura gasosa, testou-se temperaturas entre 350 °C e 425 °C, em intervalos de 25°C para tratamento de 6h. Posteriormente, para a temperatura de 400°C variou-se o tempo de tratamento de 3, 6 e 12 h. Nesta segunda fase, uma das faces da amostra foi submetida a um pré-tratamento de *shot peening* a fim de estudar a influência da deformação plástica, esperando aumentar a difusão do nitrogênio na superfície do material e a cinética de tratamento pela introdução de defeitos, sendo estes especialmente importantes para baixas temperaturas. As camadas endurecidas foram caracterizadas por microscopia óptica, difratometria de raios-X e por medidas de microdureza. Os resultados indicam que a deformação plástica tende a formar camadas nitretadas mais espessas e com maior dureza, além de acelerar o processo de precipitação de nitretos de cromo, quando comparadas, nas mesmas condições de tratamento, com camadas obtidas sem deformação plástica prévia.

Palavras-chaves: Nitretação por plasma. UNS S32101. Deformação plástica.

## ABSTRACT

The duplex stainless steels have good mechanical properties and excellent corrosion resistance. They are usually applied in several segments, such as in the chemical and nuclear industries. In this work the UNS S32101 steel was studied which, despite having good mechanical properties, has low hardness and consequent low wear resistance. In this case, the plasma nitriding treatment is a promising technique for surface hardening by diffusion of nitrogen in the steel surface. However traditional plasma nitriding temperatures can reduce its corrosion resistance due to precipitation of chromium nitrides allied to the reduction of chromium in solid solution of the steel matrix. In this context, the low temperature plasma assisted treatment is a viable technique because it can combine, under certain process conditions, hardening and maintaining, or even improving, the corrosion resistance of stainless steels. In real terms, this study is focused in the influence of the gas mixture, time and temperature on UNS S32101 steel plasma nitriding, and the influence of the plastic deformation on the treatment kinetics (deformation performed by *shot peening*). The experiments were performed in a gas mixture containing  $N_2 + H_2$  for 5, 10 and 20%  $N_2$  at 350 °C with a treatment time of 6h. Established the best gas mixture, treatments at temperatures between 350 °C and 425 °C at intervals of 25 °C for 6 hours were carried out. Finally, treatment time was studied at 400 °C for treatment time of 3, 6 and 12 h. In this second step, one side of the sample was subjected to pre-treatment of *shot peening* in order to study the influence of plastic deformation on the surface of the material, expecting to improve the diffusion of nitrogen and increase the kinetics of treatment by the introduction of defects, these being particularly important for low temperatures. The hardened layers were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction and hardness measurements. The results indicate that plastic deformation tends to form thicker and higher hardness nitrided layers, besides accelerating the chromium nitride precipitation process, when compared to samples treated at the same conditions without this pre-treatment.

Keywords: Plasma nitriding. UNS S32101. Shot peening.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura típica do aço inoxidável duplex [21].....	15
Figura 2 – Seção do diagrama ternário Fe-Cr-Ni com 68% de [21].....	17
Figura 3 – Diagrama de precipitação isotérmica para o aço inoxidável duplex 2205, recozido a 1050 °C [21]......	19
Figura 4 – Influência da temperatura de recozimento na fragilização a 475 °C verificada através de medidas de dureza de diferentes aços: a) liga ferro-cromo (500 h), b) aço ao cromo com 26-30 % cromo para diferentes tempos e c) aço duplex para diferentes tempos [19].....	21
Figura 5 – Representação esquemática do <i>shot peening</i> . Adaptado de [26]. .....	23
Figura 6 - Representação esquemática da região de tensão compressiva na superfície do material. Adaptado de [26]. .....	23
Figura 7 – Curva característica tensão-corrente indicando os diversos regimes de descarga [44 apud Vossen e Kern] .....	26
Figura 8 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [13 apud Chapman].....	28
Figura 9 – Influência da nitretação iônica sobre a velocidade de formação da camada nitretada [45]. .....	29
Figura 10 - Difratoograma de Raios X com os picos de austenita (Fe ) e austenita expandida ( N), mostrando o deslocamento para a esquerda e o alargamento dos picos em um aço AISI 304 [41 apud Menthe et al.] .....	31
Figura 11 – Microscopia ótica aço inoxidável duplex UNS S 32101. Ataque Marble 4%. Aumento 20x. ....	35
Figura 12 – Difratoograma obtido para o aço inoxidável duplex UNS S32101 na condição fornecida, não nitretado.....	36
Figura 13 – Foto da cabine de jato utilizada no pré-tratamento de <i>shot peening</i> . .....	38
Figura 14 –Suporte de amostras para o pré-tratamento de <i>shot peening</i> .....	39
Figura 15 – Instalações de nitretação por plasma do LTPP – UFPR. ....	40
Figura 16 – Exemplo de indentações em regiões homogêneas (A) Impressões de dureza Vickers em Cr-Si temperado, após ensaio em britador de mandíbulas [Pintaúde, Sinatoria]. (B) Impressões de dureza Vickers em Mo puro, após ensaio pino contra lixa de SiC grana 180 [Pintaúde apud Richardson] [58] .....	42

Figura 17 – Metalografia do aço inoxidável duplex UNS S32101: a) 1h de <i>shot peening</i> ; e b) 1,5 h de <i>shot peening</i> . Reagente: Marble .....	45
Figura 18 – Difratoograma obtido para o aço inoxidável UNS S32101 na condição fornecida, e com pré-tratamento de <i>shot peening</i> . .....	45
Figura 19 - Microscopia ótica camada nitretada aço inoxidável duplex UNS S32101: (a) 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> ; (b) 10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub> ; (c) 20% N <sub>2</sub> + 80% H <sub>2</sub> Índice 1: reagente nital 3%; índice 2: reagente marble. Aumento 1000X. ....	47
Figura 20 - Evolução da espessura da camada em função do conteúdo de N <sub>2</sub> na mistura gasosa. Tratamento realizado a 350 °C por 6 horas a um fluxo de 200 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V. ....	48
Figura 21 - Evolução dos padrões de difração de raios X para as diferentes composições de mistura gasosa. Tratamento realizado a 350 °C por 6 horas a um fluxo de 200 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de 700 V.....	48
Figura 24 - Evolução da espessura da camada em função da temperatura de nitretação, sem <i>shot peening</i> . Tratamento realizado por 6 horas, com 20% N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V. ....	53
Figura 25 - Evolução da espessura da camada em função da temperatura de nitretação, com <i>shot peening</i> . Tratamento realizado por 6 horas, com 20% N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V. ....	53
Figura 26 - Variação do logaritmo da espessura da camada tratada em função do inverso da temperatura absoluta ( <i>Arrhenius Plot</i> ) para amostras com e sem <i>shot peening</i> . Tratamento realizado por 6 horas, com 20% N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V.....	54
Figura 27 - Evolução dos padrões de difração de raios-X para as diferentes temperaturas, sem <i>shot peening</i> . Tratamento realizado por 6 horas, 20%N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de 700 V.....	56
Figura 28 - Evolução dos padrões de difração de raios X para as diferentes temperaturas, com <i>shot peening</i> . Tratamento realizado por 6 horas, 20%N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de 700 V.....	57
Figura 29 - Variação dos valores de microdureza para as diferentes temperaturas, sem <i>shot peening</i> . Tratamento realizado por 6 horas, 20%N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de 700 V.....	58
Figura 31 - Microscopia ótica camada nitretada aço inoxidável duplex UNS S32101. Tratamento realizado a 400 °C a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de 700 V.(a) 3h; (b)6h; (c)12h Índice 1: sem <i>shot peening</i> ; índice 2: com pré-tratamento de <i>shot peening</i> . Reagente Nital 3% .....	60
Figura 32 - Microscopia ótica camada nitretada aço inoxidável duplex UNS S32101. Tratamento realizado a 400 °C a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de	

700 V.(a) 3h; (b)6h; (c)12h. Índice 1: sem <i>shot peening</i> ; índice 2: com pré-tratamento de <i>shot peening</i> . Reagente marble. ....	61
Figura 33 - Variação da espessura da camada em função do tempo de nitretação, sem <i>shot peening</i> . Tratamento realizado a 400 °C, com 20% N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V.....	63
Figura 34 - Variação da espessura da camada em função do tempo de nitretação com <i>shot peening</i> . Tratamento realizado a 400 °C , com 20% N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V.....	64
Figura 35 - Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos, sem <i>shot peening</i> . Tratamento realizado a 400°C horas, 20%N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de 700 V.....	65
Figura 36 - Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos, com <i>shot peening</i> . Tratamento realizado a 400°C, 20%N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de 700 V.....	66
Figura 37 - Variação dos padrões de dureza para os diferentes tempos de tratamento, sem <i>shot peening</i> . Tratamento realizado em 400°C, 20%N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de 700 V.....	67
Figura 38 - Variação dos padrões de dureza para os diferentes tempos de tratamento, com <i>shot peening</i> . Tratamento realizado em 400°C, 20%N <sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V <sub>pico</sub> de 700.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Efeitos dos elementos de liga nos aços inoxidáveis duplex [12]. .....	20
Tabela 2– Composição química nominal aço UNS S32101, adaptado de [15]. .....	35

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS .....	14
2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX .....	14
2.1.2 ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX .....	16
2.1.3 FRAGILIZAÇÃO A 475 °C .....	20
2.2 <i>SHOT PEENING</i> – TRABALHO À FRIO DA SUPERFÍCIE .....	22
2.2.1 ASPECTOS DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE PARTÍCULAS DE 2ª FASE .....	24
2.3 DESCARGA LUMINESCENTE .....	25
2.3.1 INTERAÇÃO PLASMA SUPERFÍCIE .....	27
2.4 NITRETAÇÃO .....	28
2.4.1 NITRETAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA .....	29
2.5 NITRETAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS .....	30
<b>3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>34</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	34
3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS .....	37
3.3 PRÉ-TRATAMENTO DE <i>SHOT PEENING</i> .....	37
3.4 PROCESSO DE NITRETAÇÃO .....	39
3.5 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA .....	41
3.6 ESTUDO DA CINÉTICA DO PROCESSO .....	41
3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS .....	42
3.8 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA DIFUSÃO DO NITROGÊNIO .....	43
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>44</b>
4.1 PROCESSAMENTO POR <i>SHOT PEENING</i> .....	44
4.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA .....	46
4.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO .....	49
4.4 ESTUDO DO TEMPO DE TRATAMENTO .....	59
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>68</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis têm aplicação nos mais variados setores industriais. Os aços duplex e superduplex vêm ganhando mercado, pois além de terem boa resistência à corrosão, possuem resistência mecânica superior aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos [1]. Atualmente estes representam cerca de 1% da produção total de aços inoxidáveis. São amplamente utilizados em indústrias petroquímicas, de óleo e gás por serem menos susceptíveis à corrosão sob tensão e por pite [2]. O crescimento industrial e um ambiente cada vez mais competitivo exigem o desenvolvimento de novos materiais capazes de manter suas propriedades em condições adversas, de forma econômica e sustentável. Normalmente todas as propriedades desejadas não são encontradas em um único material. A título de exemplo, os aços inoxidáveis duplex possuem baixa dureza e conseqüentemente baixa resistência ao desgaste [3], que podem limitar sua aplicação. Esta limitação pode ser superada através da utilização de tratamentos de superfície.

O aço inoxidável duplex UNS S32101 foi desenvolvido no início dos anos 2000, como resposta do mercado à flutuação do preço do níquel. O reduzido conteúdo de níquel foi compensado pelo aumento no teor de manganês e nitrogênio como estabilizadores da fase austenítica na microestrutura duplex [3,4]. Atualmente é alvo de estudos como substituto aos aços inoxidáveis duplex ao níquel, bem como aos austeníticos AISI 304 e AISI 316 na indústria petroquímica e de celulose [3,5].

Várias técnicas de tratamentos superficiais, a fim de modificar as propriedades do material, vêm sendo utilizadas ao longo dos anos [6]. A aplicação dos processos de descarga luminescente, em particular a nitretação por plasma, vem crescendo de forma continuada [7], principalmente por ser a uma tecnologia “limpa” que atende facilmente as normas ambientais. Processos típicos de nitretação por plasma de aços, realizados em temperaturas na faixa de 450 a 550 °C prejudicam a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex, pois o nitrogênio reage com o cromo do aço, formando nitreto de cromo e reduzindo o teor de cromo em solução sólida da matriz do aço [8]. Estudos

recentes de nitretação por plasma de aços inoxidáveis duplex, em temperaturas inferiores a 400 °C mostram bons resultados, no que diz respeito à formação de austenita expandida (fase S,  $\gamma_N$ ) e ausência de precipitação de nitretos [9], porém a camada formada é extremamente fina, da ordem de 3  $\mu\text{m}$ , para tempos de tratamento de 3 h [10]. A eficiência do processo de nitretação por plasma é dependente da difusão do nitrogênio no material, que por sua vez, é afetado diretamente pela temperatura de processamento. Em estudos recentes, envolvendo o aço inoxidável austenítico AISI 304, verificou-se um crescimento significativo da camada nitretada em temperatura inferior a 400°C, através da aplicação de deformação plástica na superfície do material antes da nitretação [10,11]. Adicionalmente, estudos anteriores de nitretação por plasma de aços inoxidáveis envolvendo a aplicação prévia do tratamento de shot peening em aços AISI 304 e AISI 316 têm mostrado bons resultados quando se objetiva o aumento da camada nitretada, através do aumento da densidade de defeitos cristalinos superficiais, que tendem a facilitar a difusão do nitrogênio atômico para dentro do material [11].

Neste contexto, verificou-se a possibilidade de se estudar a cinética do processo de nitretação e as alterações das propriedades superficiais alcançadas com o processo de nitretação por plasma a baixa temperatura do aço inoxidável duplex UNS S32101 em superfícies recozidas (não-encruadas) e deformadas plasticamente (encruadas), sendo estas últimas obtidas via tratamento de *Shot Peening*. De forma mais específica, procurou-se estudar a influência da mistura gasosa, do tempo de nitretação e da temperatura para amostras com e sem pré-tratamento de deformação plástica. Os resultados obtidos foram comparados, para ambas as condições de estudo, com o material sem tratamento, os quais passam a ser detalhados na sequência do presente documento.

Para atingir este objetivo proposto o presente trabalho está dividido quatro partes básicas, a saber: i) uma revisão bibliográfica, onde é apresentada breve fundamentação teórica sobre aços inoxidáveis duplex, *shot peening* e nitretação por plasma; ii) detalhamento do procedimento experimental; iii) resultados e discussão; e por fim, iv) conclusões.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

A adição de cromo nos aços com visível efeito benéfico na resistência à corrosão é atribuída a Frenchman Berthier, no ano de 1821 [12]. Essa característica voltou a ser alvo de interesse na indústria bélica inglesa em meados de 1900, quando Englishman Brearly, através da Thomas Firth & Sons produziu um aço com 12,86% Cr [12]. Assim como, nesse mesmo período, na Alemanha, houve o desenvolvimento de uma liga Fe-Cr-Ni [12,13]. Eis então, o surgimento do que hoje conhecemos por aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados, tanto pela inúmera variedade quanto por suas propriedades [12]. Constituem um grupo de aços de alta liga baseado nos sistemas Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni-C. Eles devem conter no mínimo 10,5% de cromo em solução sólida, para serem considerados inoxidáveis. Neste caso, essa concentração de cromo permite a formação de uma camada passiva de óxidos (óxido de cromo) na superfície impedindo a oxidação e corrosão do metal em ambientes corrosivos [12,14,15].

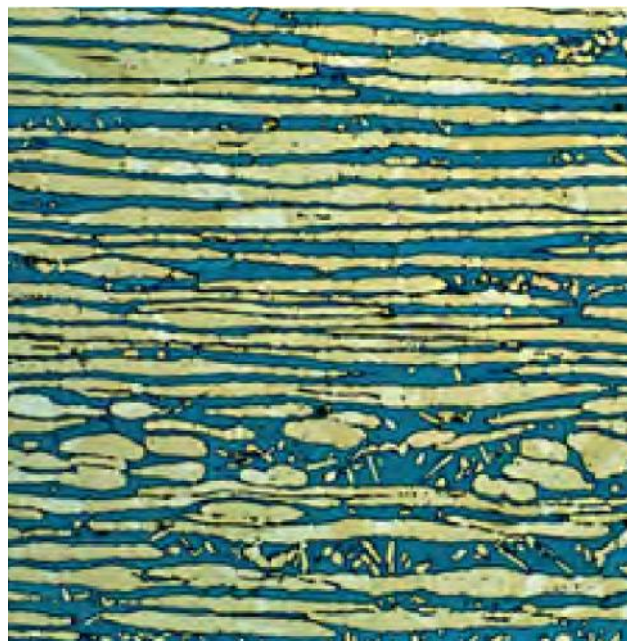
Os aços inoxidáveis são classificados predominante por sua microestrutura. Os principais grupos são: ferríticos, martensíticos e austeníticos. Podem ainda ser classificados em duplex, possuindo aproximadamente 50% de fase austenítica e 50% de fase ferrítica, e endurecíveis por precipitação [12,14]. Esse último sofre uma subdivisão em decorrência dos precipitados formados em diferentes matrizes possíveis, podendo ser: martensítico, semi-austenítico ou austenítico [12].

#### 2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex recebem esse nome por serem ligas com duas fases, aproximadamente 50% austenítica e 50% ferrítica [14,15,16]. Em sua composição química, possuem de 18% a 30% de Cr, 1.5% a 4.5% de Mo e adições e elementos

estabilizadores da austenita, principalmente o níquel e o nitrogênio [14]. São amplamente utilizados quando se requer superior resistência à corrosão [12] devido à habilidade deste grupo de materiais em se passivar, e permanecer no estado passivo em diversos meios a que são submetidos [17], associada à boa resistência mecânica, obtida devido ao efeito do refino de grão obtido pela estrutura austenítica- ferrítica e ao endurecimento por solução sólida [17]. As propriedades mecânicas dependem também do teor de ferrita na microestrutura. O teor normal de ferrita pode variar entre 60% e 40%. Teores maiores de ferrita aumentam a resistência mecânica; porém, favorecem a precipitação de fase sigma durante o resfriamento de solidificação [4,18,19,20].

Assim, sua utilização não é recomendada a temperaturas superiores a 280°C, pois esses aços formam precipitados frágeis a temperaturas relativamente baixas. Na Figura 1, pode-se verificar a estrutura típica de um aço inoxidável duplex na condição comercial, onde a fase ferrítica é representada pela área escura e a fase austenítica pela área clara.



**Figura 1** - Microestrutura típica do aço inoxidável duplex [21].

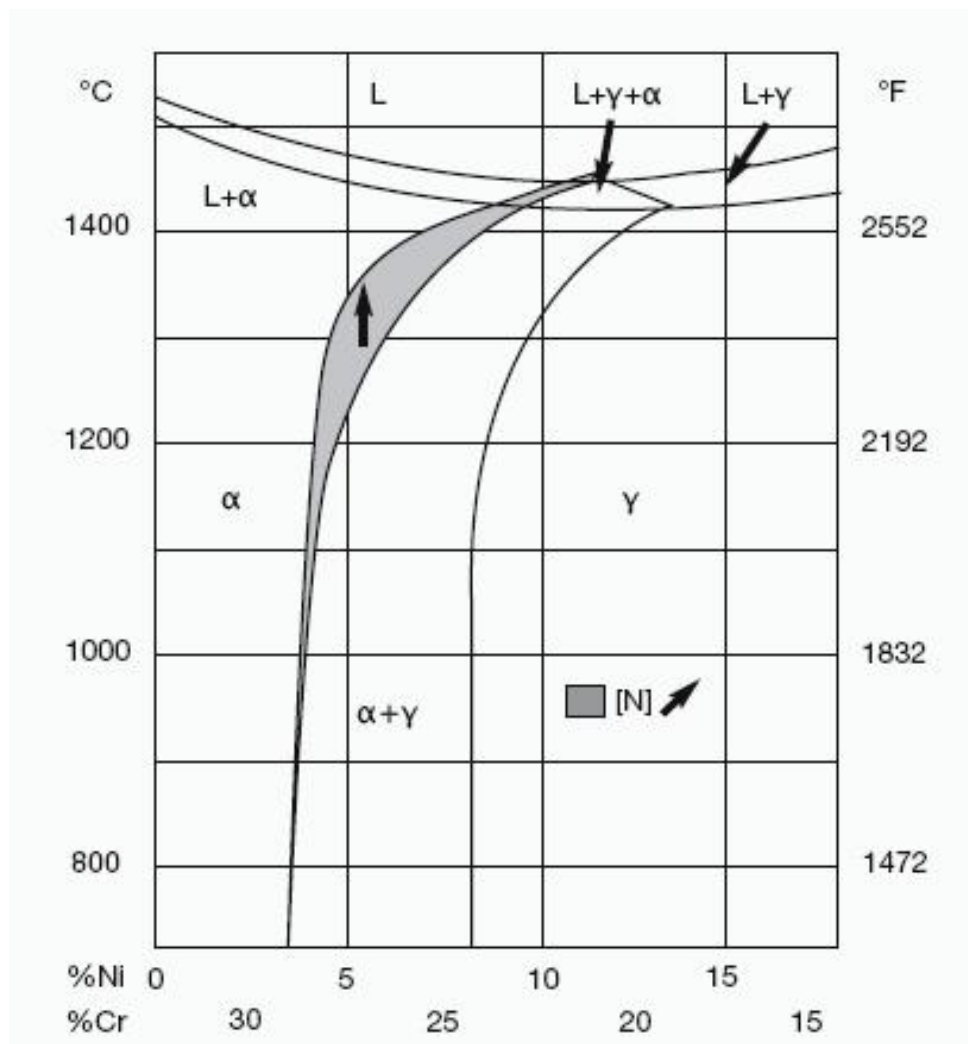
## 2.1.2 ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Aços inoxidáveis duplex com alto teor de carbono são conhecidos a longo tempo. Em comparação aos aços austeníticos convencionais, possuem boa resistência a corrosão sob-tensão em meios clorídricos bem como em outros meios corrosivos. Porém, estes são suscetíveis a corrosão intergranular [19]. Já os aços deste tipo com baixos teores de carbono, possuem boa resistência a corrosão sob-tensão bem como a corrosão intergranular e por *pitting* em meios clorídricos e águas salinas.

O diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni é um guia para o entendimento do comportamento metalúrgico dos aços inoxidáveis duplex. Uma seção com 68% de ferro, conforme mostrado na Figura 2 ilustra que esses aços solidificam originalmente ferrita, que posteriormente é transformada parcialmente em austenita quando a temperatura cai. A temperatura de início de transformação depende do teor dos elementos de liga. Há uma mudança no balanço ferrita-austenita à medida que a temperatura é reduzida. O efeito do aumento do teor de nitrogênio também é mostrado na Figura 2. É termodinamicamente impossível, pelo fato da austenita ser formada a partir da ferrita, que a quantidade de austenita ultrapasse o valor de equilíbrio das fases. Contudo, com o processo de resfriamento, à temperaturas menores, nitretos, carbonetos, fase sigma e outras fases intermetálicas podem ser constituintes microestruturais possíveis de serem encontrados nesses aços [21].

A quantidade relativa de ferrita e austenita presentes depende também do histórico térmico do material. Pequenas alterações na composição podem ter grande efeito na fração volumétrica relativa a essas duas fases como indicado no diagrama de fases. A tendência de elementos individuais promoverem a formação de austenita e ferrita também se aplica aos aços inoxidáveis duplex. Manter o balanço de fase em um aço inoxidável duplex é possível principalmente com o ajuste dos conteúdos de cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio além do controle do tratamento térmico. Contudo, sendo a taxa de resfriamento determinante na quantidade de ferrita que se pode transformar em austenita, ela influencia diretamente o equilíbrio das fases. Pois taxas de resfriamento rápido favorecem a retenção da ferrita.

Por outro lado, a Figura 2 apresenta também o efeito do nitrogênio no referido processo da transformação ferrita-austenita. Pode-se notar um efeito benéfico do nitrogênio, evidenciado pelo fato dele aumentar a temperatura na qual se inicia a transformação ferrita-austenita bem como a taxa de transformação da ferrita em austenita. Portanto, mesmo em taxas de resfriamento rápido, o valor de equilíbrio da austenita pode ser mais facilmente atingido [21].



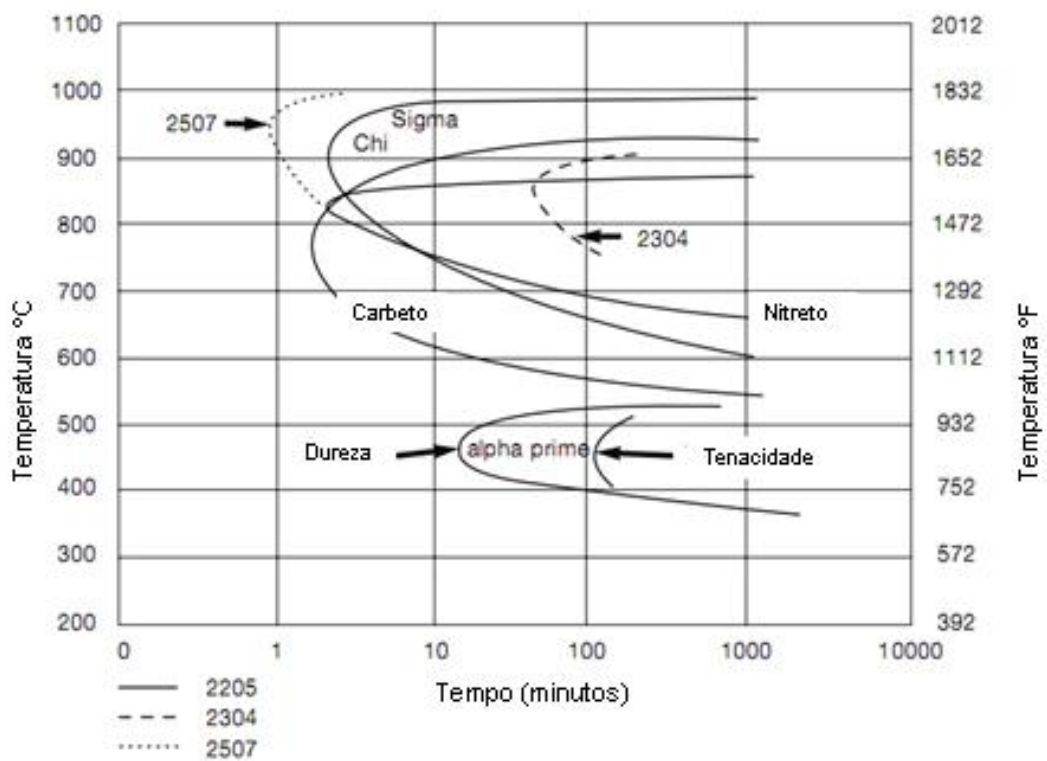
**Figura 2** – Seção do diagrama ternário Fe-Cr-Ni com 68% de [21].

A fase sigma precipita em temperaturas abaixo da temperatura de formação de austenita proveniente da ferrita no resfriamento. Uma forma de evitar a fase sigma em produtos laminados é através do controle da temperatura de recozimento garantido com a têmpera do aço, se possível a partir da temperatura de recozimento prevenindo a formação dessa fase durante o resfriamento. Alfa linha ( $\alpha'$ ) é também uma fase estável nas ligas duplex, formada na fase ferrítica abaixo de 525 °C, da mesma forma que em ligas totalmente ferríticas. Essa fase causa a perda de tenacidade em temperatura ambiente em aços ferríticos após expostos a temperaturas em torno de 475 °C, esse comportamento é conhecido como fragilização a 475 °C. [22,23].

A precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ) ocorre principalmente através da decomposição eutetóide da ferrita delta ( $\delta$ ) em fase sigma ( $\sigma$ ) e austenita ( $\gamma$ ). A concentração de Cr, Mo, W e Si em cada fase decresce na ordem  $\delta$ ,  $\sigma$ ,  $\gamma$  enquanto a concentração de Ni e Mn decresce na ordem inversa [18]. Os teores de Cr e Mo influenciam a precipitação dessa fase, quanto maior a concentração maior a taxa de precipitação de fase  $\sigma$ . Teores maiores de Ni reduzem significativamente a quantidade de fase  $\sigma$  na microestrutura. As curvas de precipitação da fase  $\sigma$  são do tipo “C”, com o “cotovelo” da curva entre 850 °C e 900 °C [18], exemplos destas curvas são apresentadas na Figura 3. A essas temperaturas, a fase  $\sigma$  aparece com 5 minutos de exposição e a ferrita decompõe-se completamente após 30 minutos [18]. Nota-se ainda que a formação da fase “*alpha prime*” tende a aumentar a dureza e diminuir a tenacidade, para tempos relativamente curtos e temperaturas baixas, a partir de 10 minutos a 450°C.

A nitretação a baixa temperatura assistida por plasma de aços inoxidáveis austeníticos Fe-Cr-Ni ou de ligas à base de níquel produz uma fase metaestável usualmente chamada de austenita expandida ou fase S [22,23,24]. Em temperaturas inferiores a 450 °C a precipitação de nitretos/carbonetos é evitada, contudo a camada resultante do tratamento de nitretação será fina e saturada de átomos de carbono e nitrogênio [22]. Portanto, em baixas temperaturas tempos longos de processamento são necessários para se obter essas finas camadas (AISI 316; 400 °C e 20 $\mu$ m) [23]. A fase S pode melhorar a resistência à corrosão, a dureza e a resistência ao desgaste, sendo uma consequência do elevado teor de nitrogênio em solução sólida. Suas

propriedades magnéticas também são dependentes desse teor, podendo ser paramagnética ou ferromagnéticas. Acredita-se que a maior densidade de falha de empilhamento e o teor de nitrogênio irão resultar em uma expansão maior da estrutura, dando origem ao ferromagnetismo [22]. A fase S é metaestável e se decompõem acima de 500 °C em ferrita (CCC) e CrN, além de outros nitretos como  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  e  $\gamma\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  [22].



**Figura 3** – Diagrama de precipitação isotérmica para o aço inoxidável duplex 2205, recozido a 1050 °C [21].

Na Tabela 1 são apresentados os efeitos dos diversos elementos de liga que constituem os aços inoxidáveis duplex. A corrosão seletiva pode ocorrer quando não há distribuição uniforme de elementos de liga. No caso de ataque por pite, a corrosão inicia-se primeiro na interface ferrita-austenita e depois os pites crescem no interior da

fase ferrítica [25]. Segundo Magnabosco [18], a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é dada em função da composição química.

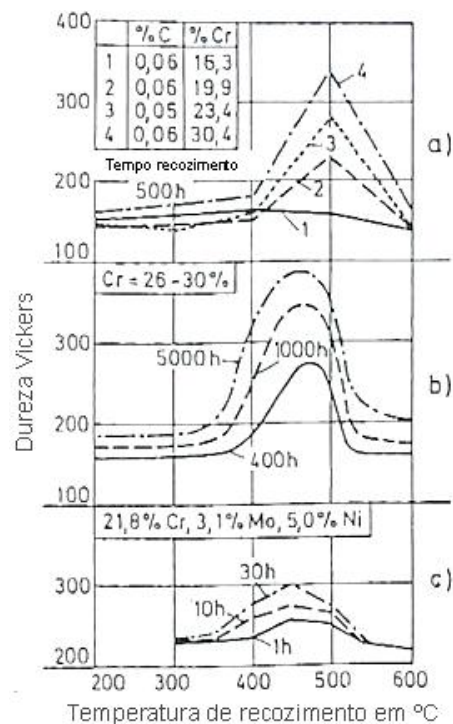
Tabela 1 – Efeitos dos elementos de liga nos aços inoxidáveis duplex [17].

ELEMENTOS	CONSEQUÊNCIA
Cromo	Estabiliza a ferrita. Melhora a resistência à corrosão por pite. Aumenta a tendência à fragilização ( a 475 °C)
Molibdênio	Estabiliza a ferrita. Melhora a resistência à corrosão por pite. Aumenta a tendência à fragilização ( a 475 °C)
Níquel	Estabiliza a austenita. Aumenta a tenacidade ao impacto.
Manganês	Estabiliza a austenita. Aumenta a solubilidade do nitrogênio. Substitui o níquel.
Cobre	Melhora a resistência à corrosão. Permite endurecimento por tratamento térmico.
Nitrogênio	Estabiliza a austenita. Melhora a resistência à corrosão por pite. Aumenta a dureza e resistência mecânica.
Nióbio e Titânio	Melhoram a soldabilidade, se o teor de carbono for alto; porém o Titânio favorece a formação de nitretos.

### 2.1.3 FRAGILIZAÇÃO A 475 °C

Esse tipo de fragilização é particularidade da estrutura ferrítica. Segundo Folkhard [19] aços com conteúdo de Cr em torno de 12% necessitam tempos de recozimento longos para que ocorra a fragilização. A fragilização a 475 °C é induzida pelos processos de segregação ocorridos na ferrita, onde um componente segregado é ferro-magnético, rico em ferro, e outro para-magnético com aproximadamente 80% de cromo, não sendo detectável por microscopia ótica [19]. Essa segregação da ferrita exerce uma influência relativamente forte nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis com alto teor de ferrita. Dureza, resistência à tração e tensão de

escoamento aumentam, alongação redução da área e especialmente valores de energia de impacto são reduzidos [19]. Uma forma de se verificar a fragilização a 475 °C é através de um teste de dureza. Na Figura 5 é apresentada a influência do teor de Cr na variação da dureza, após 500 h de recozimento a 300 e 600 °C para três aços com distintos teores de Cr. Na Figura 5(a) nota-se que praticamente não houve aumento na dureza do material com 16,35 % de Cr, para temperatura de recozimento de 500 °C. Para um aço com 26-30 % Cr, conforme a Figura 5(b) o aumento da dureza se dá para longos tempos de tratamento. No caso de um aço inoxidável duplex, visto na Figura 5(c), do tipo UNS S31803 a dureza aumenta em 235 a 300 Vickers após recozimento a 450 °C, porém a microdureza indica que apenas a ferrita teve aumento na dureza. Assim sendo, a fragilização ocorre apenas na ferrita delta [19].



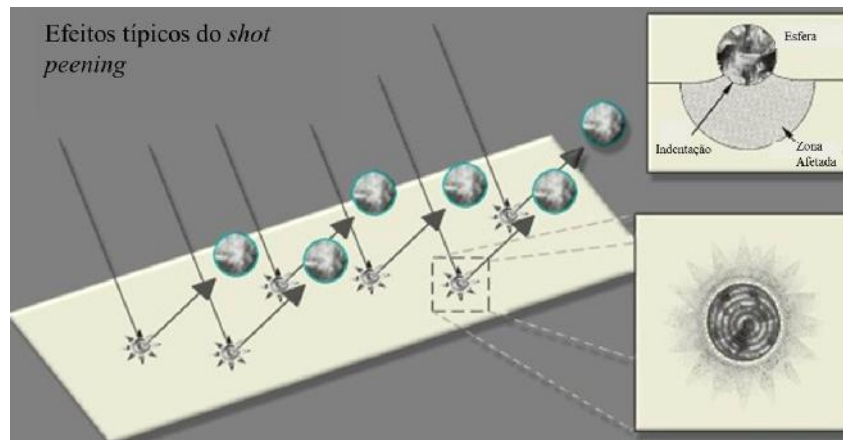
**Figura 4** – Influência da temperatura de recozimento na fragilização a 475 °C verificada através de medidas de dureza de diferentes aços: a) liga ferro-cromo (500 h), b) aço ao cromo com 26-30 % cromo para diferentes tempos e c) aço duplex para diferentes tempos [19]

## 2.2 SHOT PEENING – TRABALHO À FRIO DA SUPERFÍCIE

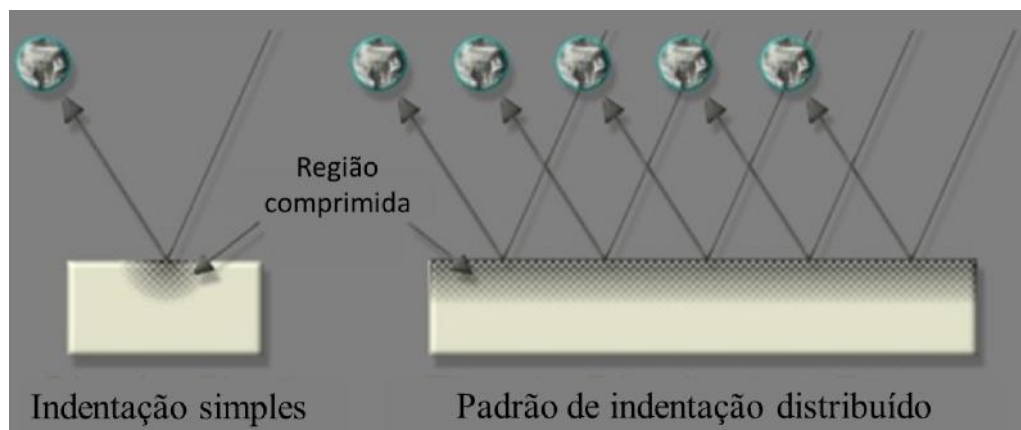
O *shot peening* é um dos processos industriais mais comuns usados para aumentar a vida de fadiga de componentes metálicos, em especial no ramo aeronáutico e automobilístico [20]. É considerado um processo de trabalho a frio, utilizado para modificar a superfície dos materiais, com o objetivo de alterar as propriedades mecânicas [26]. Consiste no bombardeamento da superfície do material por esferas de aço, vidro ou cerâmica [26,27]. A deformação plástica produzida pelo impacto das esferas na superfície do material gera uma tensão residual compressiva logo abaixo da superfície tratada, melhorando significativamente a resistência à fadiga [20].

Tensões residuais podem ser muito prejudiciais aos materiais em serviço por seus efeitos serem difíceis de prever na vida em serviço dos componentes [28]. Felizmente também é uma alternativa benéfica dependendo de sua disposição, distribuição e magnitude [29]. As tensões residuais surgem de discordâncias naturais entre as diferentes regiões (como no *shot peening*), partes diferentes (tais como as tensões em torno de um rebite numa placa), ou fases diferentes (como é o caso para os compósitos) [30]. Discordâncias também podem ser geradas quimicamente, termicamente ou por deformação plástica [30]. Os processos mecânicos que causam deformação plástica em camadas superficiais do material, tais como retificação, usinagem e ainda as deformações de origem térmica e de transformações de fases diferencial, provocadas pelo tratamento térmico, causam tensões residuais [29,31] Estas são resultantes das interações entre macro-regiões do material e são chamadas de macro-tensões residuais que se distribuem por regiões extensas quando comparadas com o tamanho de grão do material [29]

As Figuras 5 e 6 representam os efeitos típicos do *shot peening* na superfície do material. As esferas ao colidirem com a superfície formam pequenas indentações. Uma sobreposição de indentações cria uma camada uniforme de tensões residuais compressivas na sub-superfície do material, que tende a ser maior do que outras forças de tração impostas externamente [20,26,27].



**Figura 5** – Representação esquemática do *shot peening*. Adaptado de [26].



**Figura 6** - Representação esquemática da região de tensão compressiva na superfície do material. Adaptado de [26]

Uma consequência desse processo é a alteração da rugosidade superficial do material. Estudos de nitretação por plasma em substrato tratados por *shot peening* não relacionam efeitos de rugosidade superficial e sobre o tratamento [10,20,32]. Em um estudo de avaliação do comportamento de vergalhões de aço inoxidável duplex UNS S2205 utilizado na construção civil em ambientes salinos, quando submetido à *shot*

*peening*, obteve-se melhora significativa no desempenho dos vergalhões em fadiga [20]. Al-Obaid, com o objetivo de melhorar a resistência a corrosão sob tensão desse mesmo aço fez uso do tratamento de *shot peening* levando à excelentes resultados ao se comparar o aço inoxidável duplex UNS S2205 com e sem *shot penning* [32].

### 2.2.1 ASPECTOS DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE PARTÍCULAS DE 2ª FASE

A sensitização é o fenômeno que expõem os aços inoxidáveis austeníticos a corrosão intergranular, normalmente após o material ter sido tratado termicamente, aquecido durante o processo de soldagem ou trabalho a quente, numa faixa de temperatura entre 400°C e 850°C [33]. A sensitização do aço inoxidável austenítico requer a precipitação de carbonetos ricos em cromo ao longo dos contornos de grãos. Embora carbono e cromo são os elementos de liga predominantes na composição, a fim de controlar a cinética da sensitização, outros elementos de liga também a influenciam, alterando a atividade de carbono e cromo [34]. Além disso, os aços inoxidáveis estão sujeitos a diferentes níveis de trabalho a frio durante as fases finais de fabricação de componentes para as mais variadas aplicações industriais. O trabalho a frio pode afetar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis, pois deforma as subestruturas através do deslocamento planar de matrizes [35]. PEGUET et al. [35] relataram os diferentes papéis de trabalho a frio sobre a resistência à corrosão por 'pitting' em diferentes estágios, desde o início do primeiro ponto, propagação e repassivação. Barbucci et al. [36] relatou que a corrente passiva do aço inox AISI 304, em soluções de cloreto + sulfato aumentou significativamente com o grau de trabalho a frio. Além disso, observou-se que a resistência a corrosão por pitting diminuiu com o aumento do trabalho a frio, em uma solução de NaCl a 3,5% [37].

Estudos têm sido realizados para esclarecer a relação entre o trabalho a frio e o processo de sensitização. O efeito de trabalho a frio no aço AISI 316 foi determinada, e sendo atribuído à maior difusividade de cromo e à menor energia livre como barreira para vencer a nucleação de carboneto nos contornos de grão na microestrutura

deformada [38,39]. A aceleração da sensitização com o trabalho a frio pode também estar relacionada com os efeitos de defeitos pontuais e maclagem [40]. As alterações metalúrgicas causadas por trabalho a frio e sensitização não foram claramente relacionadas com a influência sobre a resistência à corrosão em soluções clorídricas de pH diferente. Além disso, estudos anteriores não incluíram a composição e evolução dos filmes passivos, que têm influência direta sobre a resistência corrosão [40].

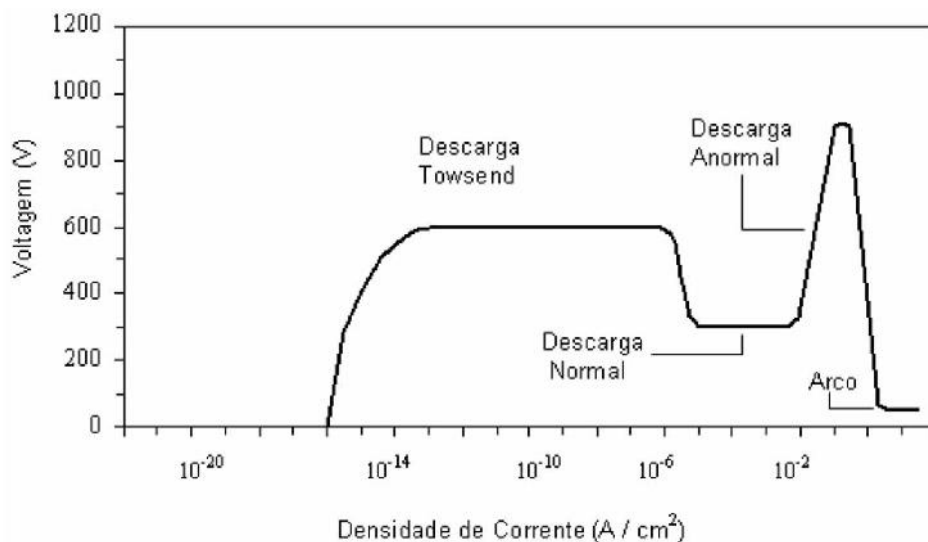
Fu et al, verificou em um aço inoxidável com 18,4%Cr e 0,66 %N que o nível de deformação do material é diretamente proporcional ao nível de trabalho a frio [40]. Observou-se ainda que deslocamento planares de matrizes foi mais predominante no início da deformação [40]. Empilhamentos foram observados nos contornos de grão [40]. Numa fase superior de deformação, a microestrutura deformada foi caracterizada por maclagem pronunciada, e uma elevada densidade de deslocamento entre as lamelas [40]. Esta abordagem abrangendo o processo de sensitização de aços inoxidáveis associados à ocorrência de deformação plástica no material faz-se necessária, uma vez que tal fenômeno foi evidenciado no presente trabalho, conforme se verá à frente.

### 2.3 DESCARGA LUMINESCENTE

O processamento de materiais por plasma ocupa um lugar fundamental nos mais variados setores e aplicações. O conceito de modificar superfícies a fim de fornecer uma nova gama de funcionalidades ao material, não é novo. A novidade está na evolução dos métodos utilizados para tais modificações, permitindo a criação de novos materiais e estruturas bem como alto rendimento de processamento com ênfase na eco-eficiência [6]. Plasma é considerado um gás ionizado consistindo de um número igual de cargas positivas e negativas, distribuídos aleatoriamente em um “mar” de moléculas neutras (não-ionizadas) [41,42]. A criação de uma descarga luminescente é normalmente realizada através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo e anodo) em um meio gasoso a baixa pressão. O campo elétrico gerado fornece energia suficiente para os elétrons livres, os quais ao colidirem com

espécies neutras do gás, causam ionização das mesmas, gerando o plasma [6,41,43]. Em tratamentos superficiais emprega-se geralmente plasma pouco ionizado, também conhecido por plasma frio, com temperaturas eletrônicas na ordem de 2 a 5 eV ( $1\text{eV}=1.60217646 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) [41,42,44] e grau de ionização da ordem de  $10^{-5}$  [42,44]. Ou seja, pode-se dizer que a proporção de íons/elétrons e partículas neutras é de um par íon/elétron em cem mil [13].

O regime de descarga é determinado através do comportamento da corrente elétrica à medida que se aplica a tensão nos eletrodos, como apresenta a Figura 7. Para o tratamento de superfície de nitretação por plasma, o regime indicado é o anormal, por oferecer adequado controle da corrente elétrica em função da tensão aplicada, recobrimento completo do cátodo (onde são posicionadas as amostras para tratamento) pela descarga e controle adequado do nível de aquecimento do cátodo, uma vez que a temperatura de tratamento é função à densidade de corrente elétrica, sendo portanto diretamente relacionado à tensão aplicada. [44].



**Figura 7** – Curva característica tensão-corrente indicando os diversos regimes de descarga [44 apud Vossen e Kern]

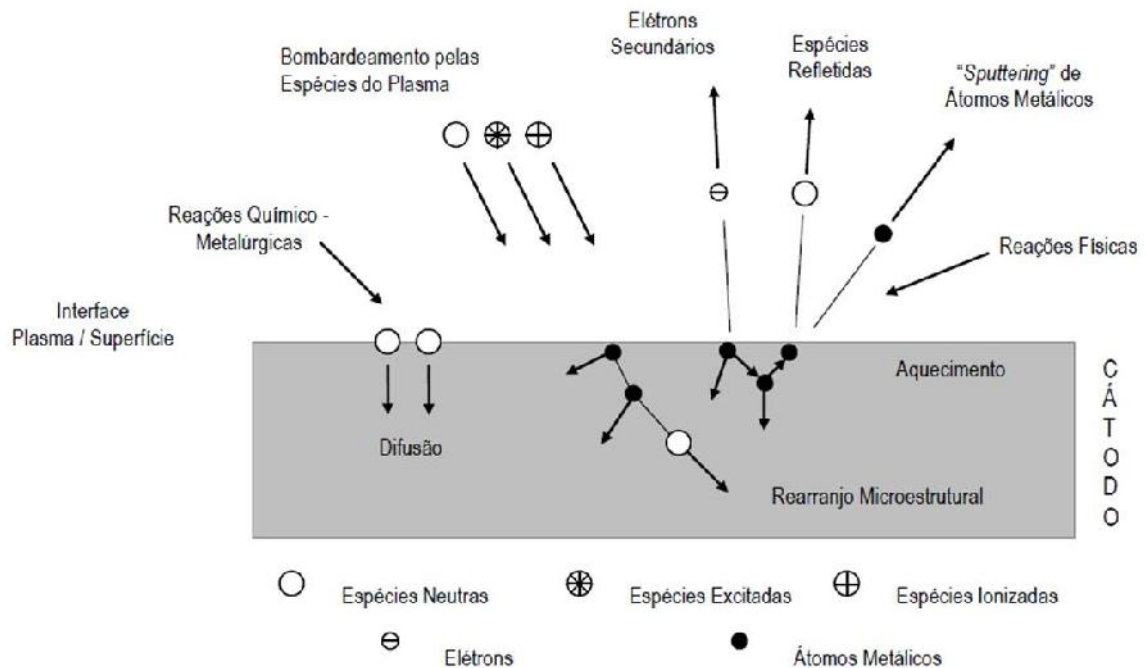
### 2.3.1 INTERAÇÃO PLASMA SUPERFÍCIE

A Figura 8 apresenta algumas possíveis modificações superficiais que podem ocorrer na superfície de um componente tratado por técnicas assistidas por plasma, pelo bombardeamento das espécies ionizadas, excitadas e neutras do mesmo.

Observa-se que uma partícula ao atingir um substrato pode, de acordo com Chapman [42]:

- sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon;
- provocar a emissão de elétrons secundários;
- ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do substrato;
- causar a ejeção de átomos metálicos da superfície em tratamento (*sputtering*);
- causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos (p. ex.: vazios);
- proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas (C, N,  $N_2^+$ , etc.)

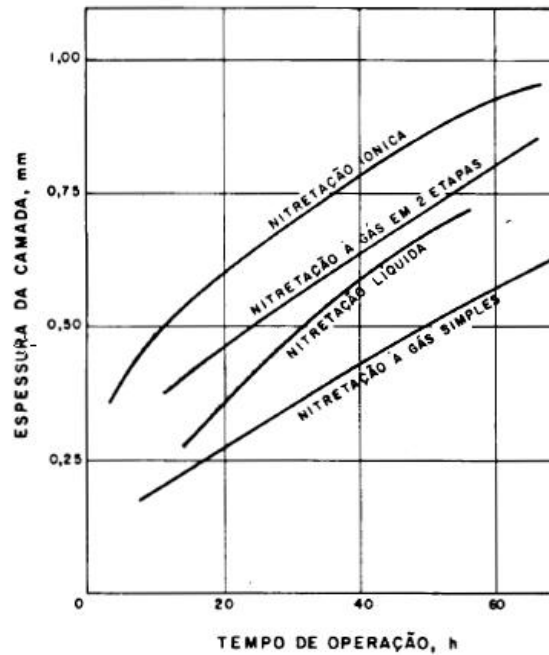
Cabe destacar, que essas reações são de grande importância no tratamento de nitretação por plasma, por serem responsáveis pela formação das camadas nitretadas [44]. O bombardeamento pelas espécies do plasma resulta na ativação térmica de todo o processo, sendo responsável pelo aquecimento e manutenção de temperatura das amostras no tratamento aqui estudado.



**Figura 8** - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [13 apud Chapman]

## 2.4 NITRETAÇÃO

A nitretação é um tratamento de endurecimento superficial em que se introduz nitrogênio no aço, sob ação de um ambiente com elevado potencial de nitrogênio, a uma temperatura determinada [45]. Pode ser classificada pelo processo, sendo considerada convencional (nitretação a gás e nitretação líquida) e nitretação assistida por plasma [44,46]. A nitretação é utilizada para se obter elevada dureza superficial, aumento da resistência ao desgaste e à fadiga e melhora da resistência à corrosão [45]. Ênfase será dada ao processo de nitretação a plasma, por este ser o processo a ser utilizado no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 9 diferencia os processos de nitretação em função da espessura da camada nitretada, evidenciando o melhor desempenho da nitretação assistida por plasma.



**Figura 9** – Influência da nitretação iônica sobre a velocidade de formação da camada nitretada [45]

#### 2.4.1 NITRETAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

Dentre os processos de nitretação, o processo a plasma é o que mais se desenvolveu nos últimos anos, devido às grandes vantagens deste sobre os métodos convencionais como: aumento da vida útil dos componentes, não produção de rejeitos poluentes, economia de energia, redução no tempo de processamento e bom acabamento superficial após nitretação [46]. A nitretação por plasma é um método de tratamento superficial utilizando a tecnologia de descarga luminescente em regime anormal para introduzir nitrogênio na superfície do metal e subsequente por difusão no material [18]. Normalmente a camada superficial tratada, conhecida como camada nitretada é composta por duas regiões distintas. A mais externa é a camada branca ou de compostos e a outra é a camada de difusão [47]. Para ligas ferrosas a camada de compostos (também chamada de camada branca) é constituída de nitretos de ferro  $\gamma'$ - $(Fe_4N)$  quando em concentrações excedentes a 5,5 %N (em peso) e/ou  $-(Fe_{2-3}N)$

quando em concentrações acima de 7,35 %N (em peso)” [46]. Sua composição depende da mistura gasosa utilizada no processo [46]. Em temperaturas de nitretação superiores a 500 °C, a formação da fase CrN é favorecida se o Cr estiver presente na liga tratada. Essa precipitação promove o empobrecimento de cromo da matriz, reduzindo a resistência à corrosão diminuindo a formação da camada passiva no caso dos aços inoxidáveis [22,47]. A camada de difusão é constituída por nitretos, formados no resfriamento após tratamento ou ainda por nitrogênio na forma intersticial. Esses nitretos são formados com os elementos de maior afinidade com o nitrogênio tais como: alumínio, cromo, vanádio, molibdênio, além do ferro [46,47]. Segundo Ranalli et al. [46], a camada de difusão também depende do tempo e da temperatura e pode ser formada com espessuras acima de 0,10 mm [46].

Para Reis et al [47] a maioria dos trabalhos na área evidenciam uma dependência dos resultados com os parâmetros empregados tais como: concentração de elementos de liga do material tratado, tempo e temperatura de processamento e mistura gasosa utilizada para uma faixa de temperatura de 350 a 700° C [47]. Levando-se em consideração essa afirmação, acredita-se que alterações nos parâmetros do processamento a plasma possibilitam a obtenção de camadas nitretadas com características diversas [47].

## 2.5 NITRETAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Em meados dos anos 1980 pesquisas demonstraram aumento de dureza superficial sem perda de resistência à corrosão em aços inoxidáveis austeníticos nitretados ou cementados por plasma em temperaturas inferiores a 400°C [35]. Esse fato foi atribuído à descoberta de uma nova fase chamada de fase S e não precipitação de nitretos [48]

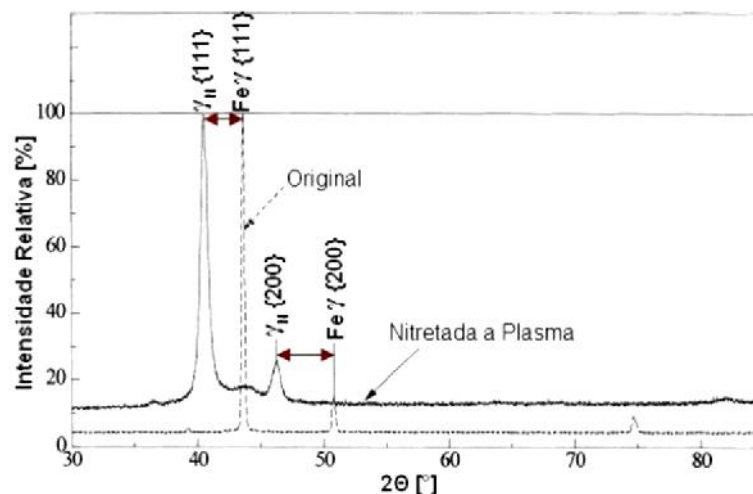
A nitretação por plasma de aços austeníticos (do sistema Fe-Cr-Ni) e aços duplex produzem essa fase peculiar, chamada de fase S ou austenita expandida ( $\gamma_N$ ). Embora ainda seja objeto de muitos estudos, é normalmente conhecida como uma solução supersaturada de nitrogênio [49,50,51]. A austenita expandida se forma na

austenita devido à concentração elevada de nitrogênio em relação a seu limite de solubilidade [50,52]. Ao ultrapassar seu limite de saturação a austenita tem seus parâmetros de rede aumentados, acomodando o nitrogênio em sua rede cristalina. Pode ser claramente identificada por Difratomia de Raios – X, através do deslocamento para a esquerda dos picos de austenita, como mostra a Figura 10 [48,50,52].

O referido deslocamento para a esquerda dos picos da austenita é facilmente explicado, bastando para tanto aplicar a Lei de Bragg, para estudos da difração de raios-X, apresentada na equação (1), a qual claramente prediz que um aumento na distância interplanar ( $d$ ), para uma mesma família de planos cristalinos que geram reflexão construtiva do feixe de raios-X incidente, é obrigatoriamente compensado pela diminuição do ângulo  $\theta$  (ângulo de difração) e, portanto, pela diminuição do seu respectivo seno, para garantir a manutenção da igualdade válida para a referida lei.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

onde,  $n$  = número de ordem (número inteiro, 1, 2, 3,...);  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X (dependente do tubo de produção de raios-X);  $d$  = distância interplanar; e  $\theta$  = ângulo de difração.



**Figura 10** - Difrátograma de Raios X com os picos de austenita (Fe  $\gamma$ ) e austenita expandida (Fe  $\gamma'$ ), mostrando o deslocamento para a esquerda e o alargamento dos picos em um aço AISI 304 [41 apud Menthe et al.]

A austenita expandida originalmente foi formada num processo de nitretação por plasma a baixa temperatura, porém ela também pode ser formada por outros processos difusivos, baseados em tratamentos termoquímicos com gases e líquidos, implantação de íons, etc. [48]. É importante destacar que a nitretação por plasma tem um excelente desempenho nesse processo, pois através da pulverização catódica, remove a camada óxida do material, a qual é uma barreira à difusão do nitrogênio [48,50]. Processos convencionais de nitretação (>500°C) necessitam temperaturas superiores de tratamento, prejudicando a resistência a corrosão do aço inoxidável, pela precipitação de nitretos [48,50]. Para Blawert et al., o objetivo de qualquer tratamento superficial de aço inoxidável é manter a sua capacidade de formação de camada passiva e no mínimo 13% em peso de cromo mantido em solução sólida. Sendo assim, os tratamentos devem ser conduzidos em temperaturas até 400°C, evitando a precipitação de CrN [54]. Um estudo comparativo de implantação iônica por imersão a plasma com aço inoxidável austenítico (X6CrNiTi1810, AISI 321) e aço inoxidável duplex (X2CrNiMoN2253, AISI 318) demonstra a formação de austenita expandida em ambos os aços, para temperaturas a partir de 400 °C. A ferrita do aço duplex também foi transformada em austenita expandida. Em 500°C, uma camada superficial de CrN foi formada no aço inoxidável duplex, enquanto que no aço inoxidável austenítico a camada modificada foi formada ainda por austenita expandida e uma pequena quantidade de CrN precipitados [54]. Em estruturas ferríticas ainda há divergência sobre a formação da fase S. Estudo de nitretação por plasma a baixa temperatura conduzidos com aço ferrítico (12 %Cr, ~1%Mn e sem adição de Ni) não indicam formação da fase S [35]. Entretanto, a nitretação por plasma do aço inoxidável duplex SUS 329J4L (X2CrNiMoCuN25-6-3) a 450°C indica formação da fase S tanto na estrutura austenítica quanto na ferrítica [51, 54].

Por outro lado, estudos de nitretação por plasmas conduzidos por Kliauga e Pohl [55], do aço inoxidável duplex AISI 318 (X2CrNiMoN2253) a 350 e 400°C para longos tempos de tratamento demonstram que ambos os tratamentos melhoraram a resistência ao desgaste desse aço. A 350°C, houve formação de austenita expandida na fase austenítica e uma melhor aderência da camada nitretada e nada se menciona sobre a fase ferrítica. A 400°C, notou-se perda da resistência à corrosão, possivelmente

ocasionada pela precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  e  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ . Para ambas as temperaturas e tempos estudados, a camada de difusão é imperceptível. Em resumo, para este aço, o tratamento conduzido a  $350^\circ\text{C}$  obteve os melhores resultados em termos de resistência ao desgaste e corrosão [55]. Blawert et al [56], também estudaram a estrutura e a composição da austenita expandida, produzida no aço inox austenítico AISI 321 (X6CrNiTi1810) e no aço inox duplex AISI 318 (X2CrNiMoN2253) através de implantação iônica por imersão a plasma a  $400^\circ\text{C}$ . Ambos os aços apresentaram composição similar da austenita expandida e da ferrita restante [56]. A incorporação do nitrogênio na superfície do aço duplex foi causada pela transformação da fase ferrítica pré-existente em austenita expandida. Entretanto, a austenita expandida não é estável e pode se decompor novamente em ferrita/martensita e CrN [56]. Essa decomposição depende de outros elementos estabilizadores da austenita, como o níquel, que desempenham um importante papel, tanto que o mesmo autor versa que para as mesmas condições de tratamento acima apresentadas, para aços austeníticos e duplex com baixo teor de níquel, um grande percentual de ferrita e CrN foi observado no aço duplex [56]. Buhagiar, entretanto, estudou a formação da fase S em um aço livre de níquel (P558) e com alto teor de Mn na composição, mostrando que essa fase não é tão dependente dos teores de níquel como se imaginava [57]. A espessura de camada formada no aço P558 foi muito similar aos aços austeníticos com níquel na liga, porém a absorção do nitrogênio neste foi muito maior, devido à solubilidade de o nitrogênio ser dificultada pelo elemento de liga níquel e reforçada pelo manganês [57]. Isso provavelmente ocorre pelo fato de o manganês aumentar a concentração de elétrons livres, resultando em uma mais homogênea distribuição dos átomos em solução sólida [57]. Nesses termos, o Mn tem forte afinidade com N e uma maior tendência à formação de nitretos [57].

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais utilizados na realização deste trabalho, bem como os materiais e equipamentos empregados. Apresenta-se respectivamente a caracterização da matéria-prima, o equipamento utilizado na realização do pré-tratamento de *shot peening*, o processo de nitretação e a os procedimentos para caracterização das amostras nitretadas.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

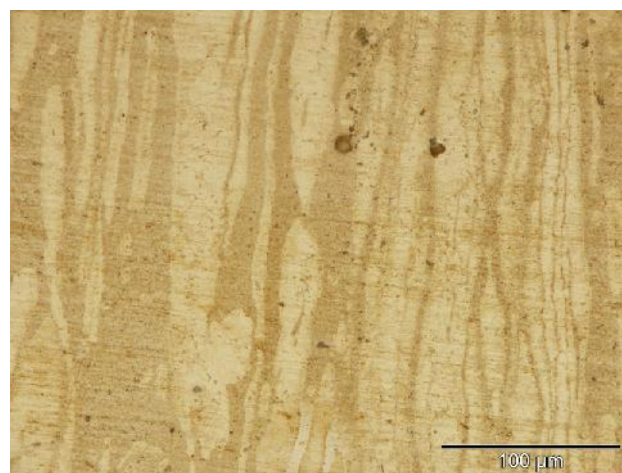
O material utilizado neste trabalho foi o aço inoxidável duplex tipo UNS S32101, proveniente de um lote comercial, fornecido na forma de chapa no estado recozido. As amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios-X, análise metalográfica, medições de dureza e difração de raios-x para se determinar a condição do material fornecido.

A composição química do material foi determinada pelo método de fluorescência de raios-X, em espectrômetro Philips PW 2400 que se encontra no LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – UFPR). Os constituintes encontrados estão apresentados na Tabela 2. Nota-se uma pequena diferença no conteúdo de alguns constituintes, sendo principalmente de Si, Mn e P. O aço UNS S32101 usado neste trabalho é um aço inoxidável duplex com alto teor de manganês. De acordo com Lippold [12], manganês é um elemento formador de austenita, entretanto o grau desse favorecimento é dependente da quantidade de níquel. Também é um excelente estabilizador dessa fase em baixas temperaturas evitando a formação de martensita. Pode ainda ser adicionado no intuito de melhorar a solubilidade do nitrogênio na fase austenítica, com efeito mínimo nas propriedades mecânicas da liga.

**Tabela 2** – Composição química nominal aço UNS S32101[15] e composição medida por fluorescência de raios-X no material tratado

UNS Nº. S32101	Composição Química (% em peso)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
Nominal	0,020	0,78	5,13	0,021	0,001	21,4	1,60	0,26	0,35	0,21
Amostra	-	0,4	5,9	0,4	-	24,8	1,7	0,2	0,4	-

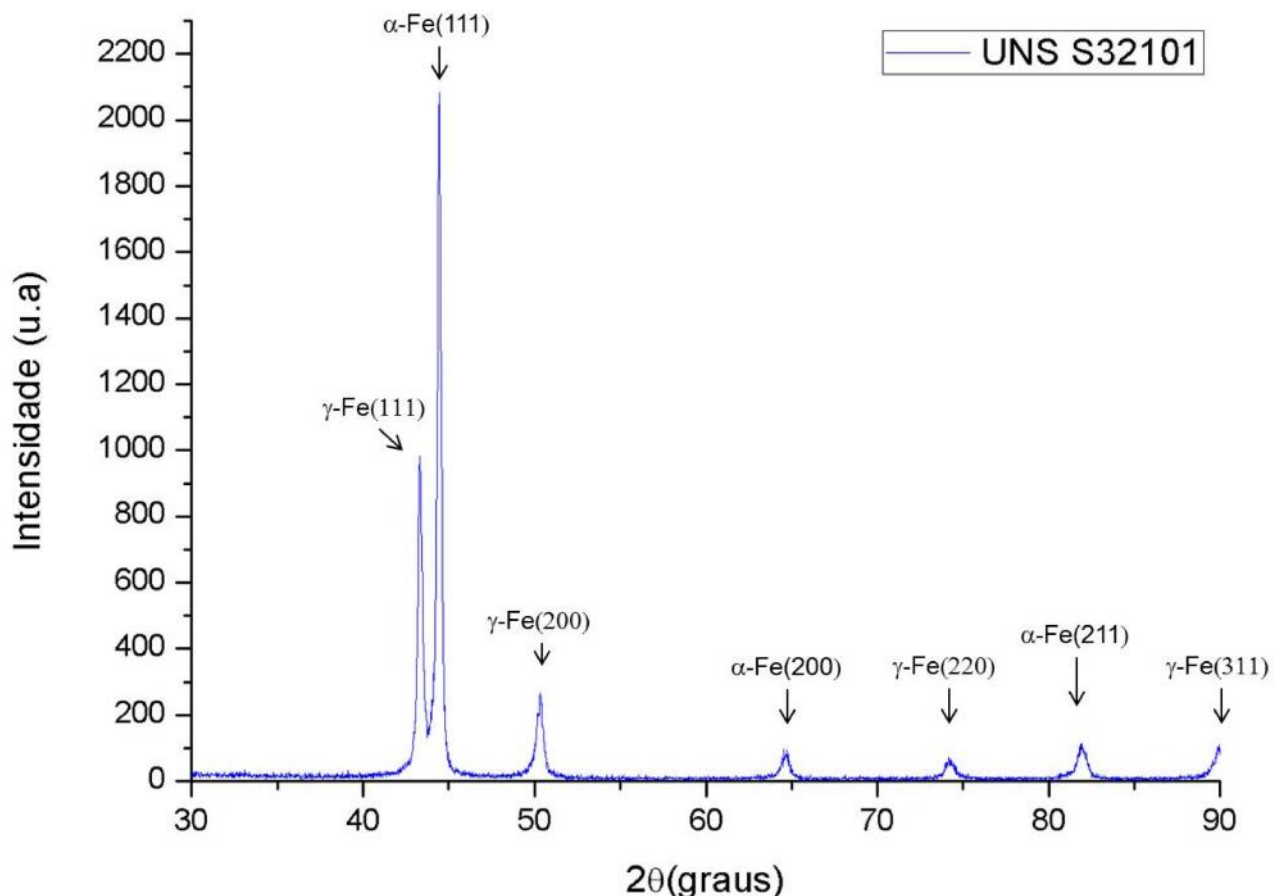
A determinação da microestrutura foi realizada através de microscopia ótica conforme as etapas convencionais de preparação metalográfica. As amostras foram cortadas nas dimensões de 10 x 10 x 15 mm, lixadas e polidas. No processo de lixamento foram usadas lixas de granulometria 320, 400, 600 e 1200 seguido de polimento em suspensão de alumina 1 $\mu$ m (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para a verificação das fases existentes, foi realizado ataque metalográfico com reagente químico Marble. A microestrutura da amostra no estado de fornecimento é apresentada na Figura 11. Observa-se que a microestrutura é composta pelas fases ferrítica (área mais clara) e austenítica (área mais escura). A dureza média medida na amostra foi de 356 HV<sub>0,3</sub>.



**Figura 11** – Microscopia ótica aço inoxidável duplex UNS S 32101. Ataque Marble 4%. Aumento 20x

Com o objetivo de identificar as fases presentes da matéria-prima, realizou-se a difração de Raios-X, apresentada na Figura 12. O equipamento utilizado foi o Shimadzu XRD 7000, que se encontra no LORXI (Laboratório de Ótica de Raios-X do departamento de Física – UFPR). Utilizou-se tubo de cobre (Cu,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA, configuração  $\theta - 2\theta$  (Bragg-Brentano), varredura contínua entre  $35^\circ$  e  $80^\circ$ , velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ . Os resultados indicam a presença de duas fases principais:

1. A ferrita, (Fe- $\alpha$ )
2. A austenita (Fe- $\gamma$ ).



**Figura 12** – Difratoograma obtido para o aço inoxidável duplex UNS S32101 na condição fornecida, não nitretado

### 3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram cortadas nas dimensões 10x10x15mm por eletro-erosão a fio. Para o posicionamento das amostras no cátodo do reator, foi realizado um furo de aproximadamente 7 mm de profundidade e diâmetro de 5,5 mm em uma das faces de 10 x 10 mm das amostras. Na sequência, o preparo foi dividido conforme os estudos realizados, sendo:

- Estudo da influência a composição da mistura gasosa: o procedimento de preparo das amostras previamente ao tratamento de nitretação consistiu de lixamento utilizando-se lixas de granulometria 320, 400, 600 e 1200 respectivamente, seguido de polimento em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 1 $\mu\text{m}$  em suspensão aquosa. Todas as faces das amostras foram lixadas e polidas.
- Estudo da cinética do processo: o procedimento de preparo das amostras previamente ao tratamento de nitretação consistiu de pré-tratamento de *shot peening*, conforme parâmetros informados na seção 3.2 deste trabalho, e posterior lixamento nas faces onde não foi realizado o pré-tratamento utilizando-se lixas de granulometria 320, 400, 600 e 1200 respectivamente, seguido de polimento em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 1 $\mu\text{m}$  em suspensão aquosa. Todas as faces das amostras sem *shot peening* foram lixadas e polidas.

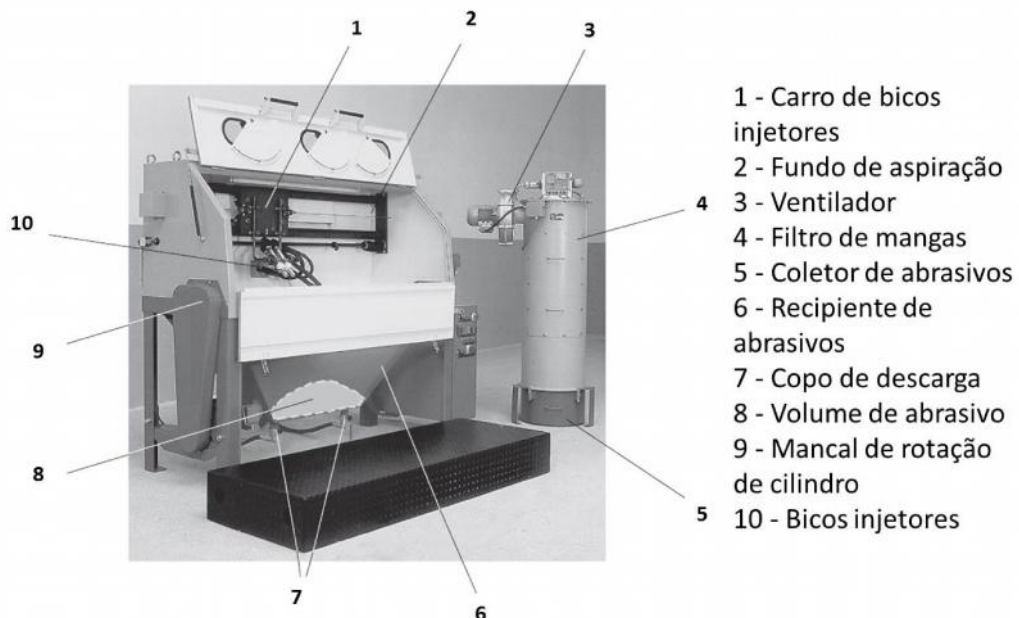
### 3.3 PRÉ-TRATAMENTO DE SHOT PEENING

O pré-tratamento de *shot peening* foi realizado em uma cabine MDMB de fabricação Bühler, projetada para jateamento abrasivo de cilindros de moagem. O equipamento consiste de uma cabine fechada, com dois bicos aspersores fixados em um carro de deslocamento transversal. O carro de bicos aspersores se move ao longo de toda extensão da cabine, assim como a peça (originalmente cilindros) giram sobre

mancais fixados em ambas as laterais. O abrasivo é depositado na parte inferior do equipamento, e é sugado através dos copos de descarga até os bicos injetores. Ainda nos copos, o abrasivo se mistura com o ar comprimido e é lançado sobre a peça. A Figura 13 apresenta o equipamento e suas partes principais. Os bicos possuem 5 mm de diâmetro e trabalham com 5 bar de pressão e vazão de 63 Nm<sup>3</sup>/h

Para a realização do *shot peening* nesse equipamento, foi construído um suporte, na forma de perfil em U, para fixação das amostras, as quais foram posicionadas 300 mm da saída dos bicos conforme Figura 14. O deslocamento do carro transversal foi reduzido para que se deslocasse apenas sobre as amostras. As esferas utilizadas no tratamento foram as de tipo comercial de aço carbono martensítico, do tipo S-550 com diâmetro de 1,19 mm. Foram testadas duas condições de tratamento, variando o tempo de aspersão sobre as amostras, sendo:

- Condição 1: t=1h
- Condição 2: t=1,5 h



**Figura 13** – Foto da cabine de jato utilizada no pré-tratamento de *shot peening*



**Figura 14** – Suporte de amostras para o pré-tratamento de *shot peening*

### 3.4 PROCESSO DE NITRETAÇÃO

Para a realização dos tratamentos de nitretação assistida por plasma, utilizou-se o sistema instalado no LTPP (Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma) da Universidade Federal do Paraná, conforme Figura 15. O sistema é composto basicamente por quatro partes, uma fonte de tensão pulsada com período ( $t_{on+off}$ ) de 240  $\mu s$  (frequência de 4,2 kHz), com potência de 5 kW e tensão de pico entre 400V e 700V, um cilindro de aço inoxidável, que constitui a câmara de vácuo, nas medidas de 380mm de altura e 350 mm de diâmetro, fluxímetros mássicos, com capacidade de fluxo de 500 sccm para controle da mistura gasosa e uma bomba mecânica de duplo estágio com capacidade de bombeamento de 20,5  $m^3 h^{-1}$ .



**Figura 15** – Instalações de nitreção por plasma do LTPP – UFPR

Para a medição da temperatura das amostras utilizou-se um termopar chromel-alumel, do tipo K, de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG), com proteção metálica de aço ABNT 310 e isolamento cerâmico. Estes termopares são indicados para a faixa de medição entre 0 e 1260 °C e apresentam como limite máximo de erro +/- 0,75%. A potência fornecida pela fonte é controlada pelo tempo do pulso ligado, que determina também a temperatura de operação. Os parâmetros da descarga (tensão e corrente) foram medidos por multímetros marca Minipa modelo ET2045 e ET2700, esse último também foi utilizado para a leitura da temperatura. A evacuação do sistema foi realizada através da bomba mecânica, até uma pressão de 1,3 Pa ( $10^{-2}$  Torr). A pressão dentro da câmara de vácuo é medida por meio de um manômetro capacitivo da marca Edwards tipo 600 com faixa de medição de 0 a  $1,33 \times 10^4$  Pa (0 a 100 Torr), ligada a um display digital Edwards para realização da leitura. O ajuste de pressão é realizado por meio de uma válvula manual Leybold D50968. A instalação de gases é constituída de cilindros que alimentam o reator através de uma tubulação de cobre. O

controle do fluxo dos gases é realizado por fluxímetros mássicos de capacidade máxima de fluxo de 500 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), ou seja,  $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ , nas condições normais de pressão e temperatura.

A cada tratamento realizado, seguiu-se uma sequência de limpeza do reator e das amostras. As amostras previamente preparadas e limpas foram posicionadas no reator, através do furo de diâmetro 5,5 mm em uma das faces. O reator foi fechado e realizou-se a evacuação do mesmo até obtenção de vácuo de  $10^{-2}$  Torr. Na sequência realizou-se a lavagem através da liberação de hidrogênio, com fluxo de 400 sccm. Novamente repetiu-se a evacuação do sistema e posterior aquecimento através de descarga elétrica até a temperatura de 300°C para início da limpeza. A limpeza nesta temperatura, foi realizada durante 10 min, a uma pressão de 4 Torr e tensão de pico de 700V.

### 3.5 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA

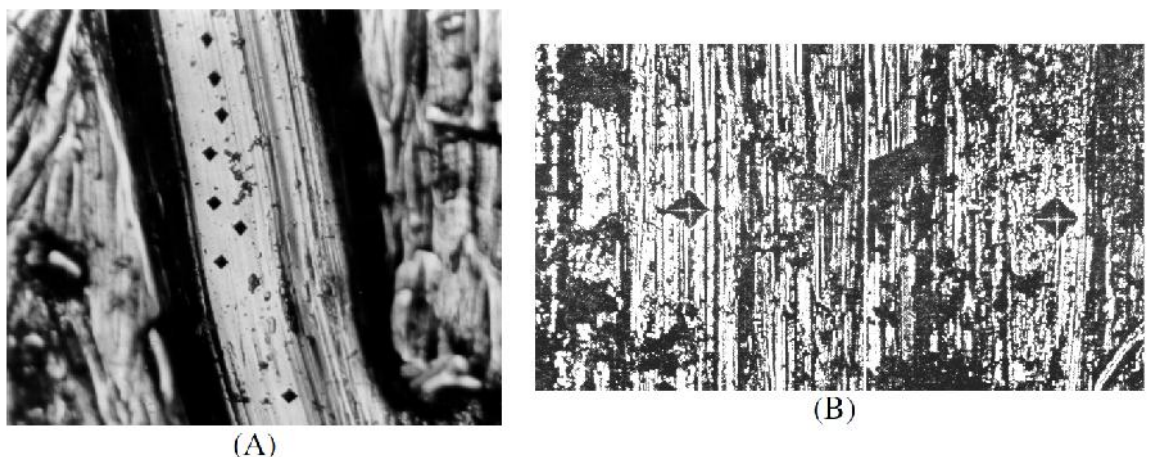
Neste experimento variou-se a concentração em volume de nitrogênio para se verificar a influência da mistura gasosa no processo de nitretação a plasma. Foram testadas as misturas  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  para 5, 10 e 20% de  $\text{N}_2$ , durante um tempo de tratamento de 6 h a 350°C. Utilizou-se fluxo de 200 sccm, pressão de 4 Torr e tensão de pico de 700 V.

### 3.6 ESTUDO DA CINÉTICA DO PROCESSO

O estudo da cinética do processo foi realizado em duas séries. Na primeira variou-se a temperatura de nitretação das amostras, entre 350 e 425 °C, a cada 25 °C para tempo de tratamento de 6h, mistura de 20%  $\text{N}_2 + 80\% \text{H}_2$  e fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e tensão de pico de 700V. Em um segundo momento fixou-se a temperatura em 400°C e variou-se o tempo, (3, 6 e 12 horas de tratamento). As demais condições foram mantidas as mesmas.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS

Para ambos os estudos realizados as amostras foram caracterizadas em termos de microestrutura e microdureza. Realizou-se para todas as condições estudadas a análise metalográfica, objetivando a observação das camadas nitretadas. Com o objetivo da verificação das fases presentes no material após nitretação, as amostras foram analisadas através de difratometria de raios – X. Para essas duas análises mantiveram-se os procedimentos e equipamentos utilizados na caracterização da matéria-prima antes do tratamento de nitretação. Para a caracterização de microdureza foi utilizado equipamento Shimadzu tipo HVM-2T, com cargas de 0,3, 0,2, 0,1 e 0,05 kg e tempo de aplicação de carga de 15 segundos. Foram realizadas doze impressões em cada amostra, sendo seis impressões na face com o pré-tratamento de *shot peening* e seis na face sem pré-tratamento. A média das medições foi tomada como o valor de microdureza da amostra. A variação de cargas se justifica por na face com *shot peening* pode haver influência da rugosidade superficial causada pelas indentações. Buscou-se minimizar esse efeito através impressões em regiões mais homogêneas, como pode ser observado na Figura 16 [58].



**Figura 16** –Exemplo de indentações em regiões homogêneas (A) Impressões de dureza Vickers em Cr-Si temperado, após ensaio em britador de mandíbulas [Pintaúde, Sinatoria ]. (B) Impressões de dureza Vickers em Mo puro, após ensaio pino contra lixa de SiC grana 180 [Pintaúde apud Richardson] [58].

### 3.8 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA DIFUSÃO DO NITROGÊNIO

A temperatura tem uma grande influência sobre o coeficiente de difusão dos átomos, como já mencionado ao longo da bibliografia apresentada. Devido a este fato, os resultados do estudo da temperatura foram utilizados para a determinação da energia de ativação para difusão do nitrogênio. Para isto, utilizamos a espessura da camada nitretada tratados em um diagrama de Arrhenius. As hipóteses assumidas são que a espessura da camada é proporcional à raiz quadrada do produto  $Dt$  (coeficiente de difusão e tempo de tratamento, respectivamente) e  $D$  varia com a temperatura seguindo uma lei de Arrhenius com estas considerações é possível obter a eq. (2) [13,59].

$$\ln(d) = cte - \frac{Q_d}{2RT} \quad (2)$$

Onde:  $d$  é a espessura da camada,  $Q_d$  a energia de ativação para difusão ( $\text{Jmol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  corresponde à temperatura absoluta (K). Após aplicar a linearização aos pontos experimentais traçou-se um gráfico  $\ln(d) = f(1/T)$ , e uma reta foi ajustada. Pelo coeficiente angular da reta foi calculada a Energia de Ativação para a difusão de nitrogênio ( $Q_d = -2R \times \text{inclinação da reta ajustada}$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

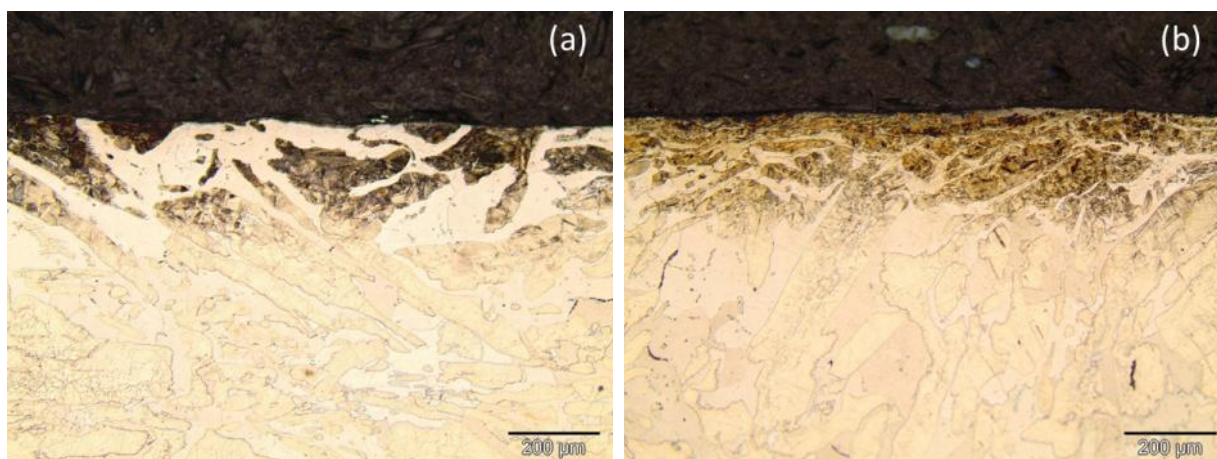
### 4.1 PROCESSAMENTO POR *SHOT PEENING*

Considerando os resultados obtidos no estudo preliminar da influência da mistura gasosa no aço inoxidável UNS S32101, onde apesar do tempo de tratamento relativamente longo de 6h a da camada nitretada formada foi bastante fina, optou-se pela inserção de deformação plástica na superfície do material, antes da nitretação como auxílio na obtenção de camadas nitretadas mais significativas. Para tal, procurou-se fazer uso de um pré-tratamento superficial que produzisse deformação plástica na superfície e que tivesse sua aplicação controlada, de modo a garantir a reprodutibilidade do processo.

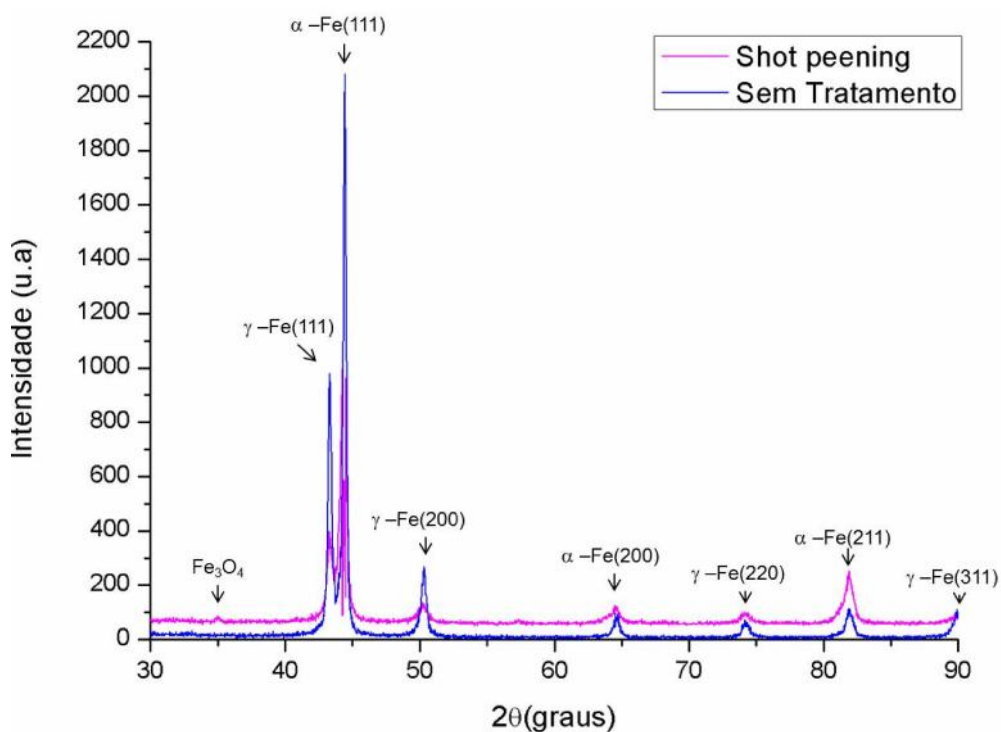
Estudos recentes de nitretação por plasma de aço inoxidável austenítico AISI 304 com pré-tratamento de *shot peening* obtiveram camadas duas vezes mais espessas que o mesmo material sem *shot peening* para as mesmas condições de nitretação [10]. Dessa forma testaram-se duas condições de *shot peening* diferentes.

A Figura 17 apresenta a metalografia da seção transversal das amostras processadas por *shot peening* para tempos de 1 h e 1,5 h. A microestrutura do material do substrato é característico de um aço inoxidável duplex, composto por uma matriz ferrítica-austenítica, estando de acordo com [8,9]. Nota-se uma grande deformação plástica na superfície processada por *shot peening*, da ordem de 235  $\mu\text{m}$  (Fig. 17a) e 245  $\mu\text{m}$  (Fig. 17b), de profundidade, onde o ataque químico se torna mais acentuado em razão da maior concentração de tensões [10]. Sendo a zona de tensão residual dependente do diâmetro da esfera, onde a zona de tensão residual de compressão tem a medida de espessura da quarta parte do diâmetro da esfera usada [60], os valores de profundidade alcançados estão de acordo com o esperado para o diâmetro de esfera de 1,19 mm, empregada no processo. Comparando os resultados, a similaridade entre os tratamentos indica que o tempo de tratamento é suficientemente longo nos dois casos para atingir o máximo de deformação plástica em toda a superfície. Assim sendo, o tempo de 1,5h foi escolhido para os demais estudos. Na Figura 18 observa-se

alargamento dos picos das fases originais presentes no material, ocasionado pela deformação plástica.



**Figura 17** – Metalografia do aço inoxidável duplex UNS S32101: a) 1h de *shot peening*; e b) 1,5 h de *shot peening*. Reagente: Marble



**Figura 18** – Difratoograma obtido para o aço inoxidável UNS S32101 na condição fornecida, e com pré-tratamento de *shot peening*

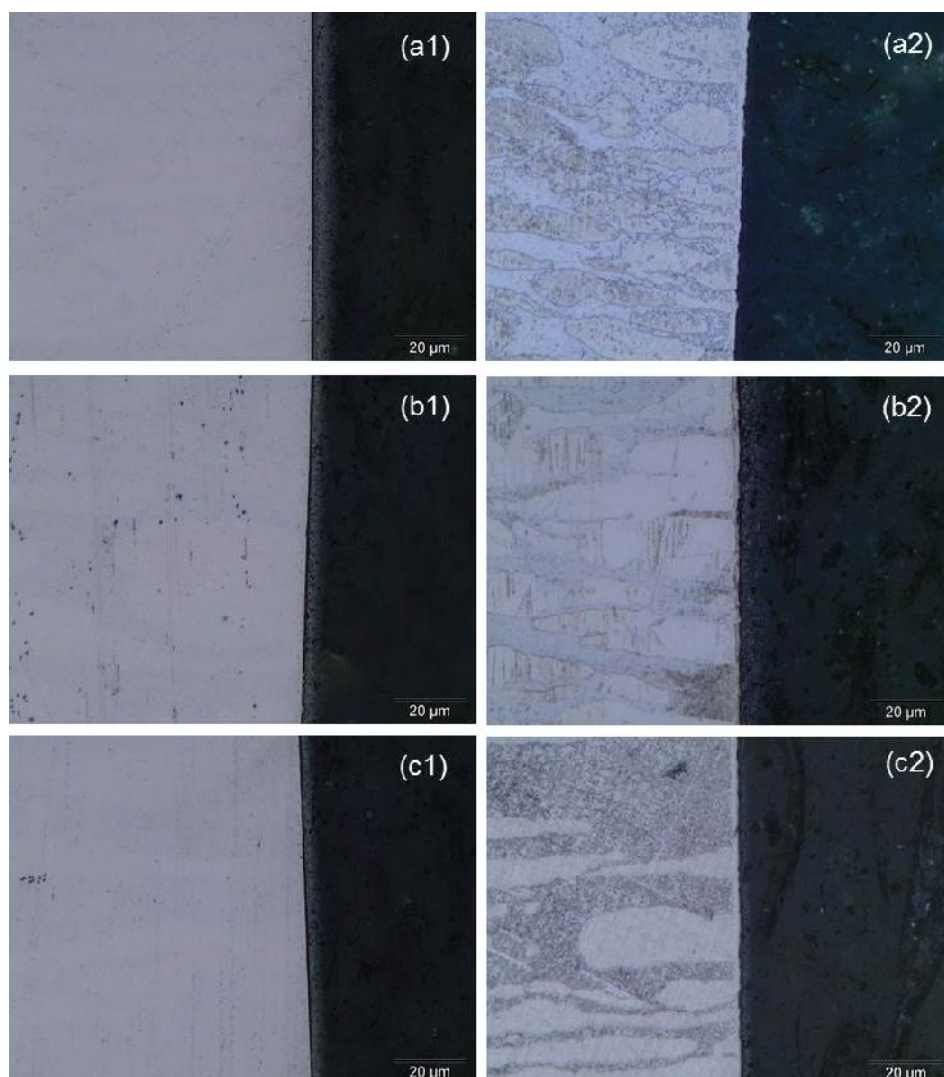
## 4.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA

Na Figura 19 apresenta-se o resultado comparativo da análise metalográfica das amostras nitretadas nas três condições estudadas: (a) 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> ; (b) 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>; (c) 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub>, atacadas com Nital 3% (Índice 1) e Marble (Índice 2). Com o ataque do reagente Nital, não é possível observar camada nitretada revelada, confirmando as informações referenciadas nos capítulos anteriores, que na temperatura de 350°C não há precipitação de nitretos de cromo nem a sensitização do aço inoxidável. Para o ataque com o reagente Marble, nota-se para as três condições estudadas que a camada nitretada é bastante fina, sendo mais evidente e uniforme na condição com 20% N<sub>2</sub>. A evolução da espessura da camada em função do teor de N<sub>2</sub> na mistura gasosa pode ser observada na Figura 20, apresentando valores de 1,2, 1,3 e 1,6 µm para as misturas de 5, 10 e 20% N<sub>2</sub>, respectivamente.

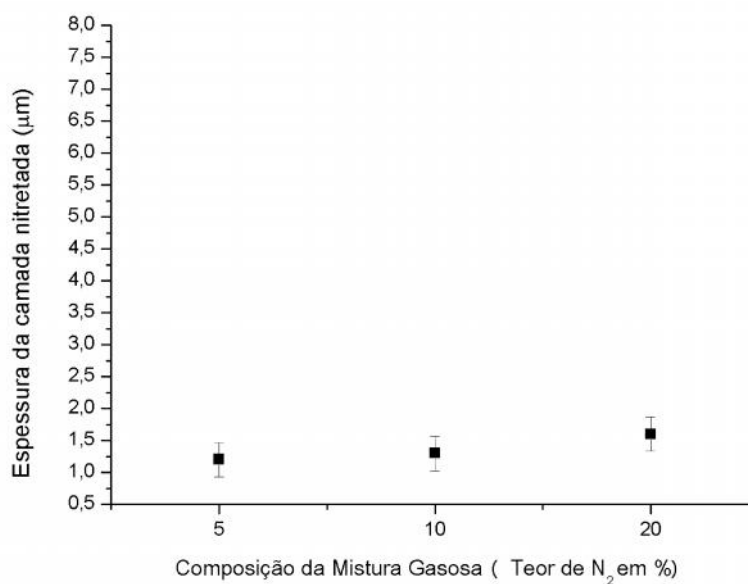
Padrões de difração de raios-X das amostras nitretadas nas diferentes composições de mistura gasosa em comparação com o aço UNS S32101 são apresentados na Figura 21. Observa-se na condição não-tratada, ou seja, o substrato, a presença das fases  $\alpha$  (Fe-Cr) e  $\gamma$  (Fe-Cr-Ni) típicas para o aço inoxidável duplex. Para as condições de mistura gasosa com 5, 10 e 20% N<sub>2</sub> estudadas, as seguintes fases foram identificadas:  $\alpha$  (Fe-Cr),  $\gamma$  (Fe-Cr-Ni) e  $\gamma_N$ . Nota-se o deslocamento dos picos de austenita para a esquerda, o que indica a presença de austenita expandida ( $\gamma_N$ ) para todas as condições testadas. Na condição com 20% N<sub>2</sub> o pico da fase  $\gamma_N$  é mais acentuado, sendo uma possível consequência da maior disponibilidade de N<sub>2</sub>. Para Allenstein [52], o deslocamento dos picos é ocasionado pela inserção de nitrogênio na forma intersticial expandindo a rede cristalina. Não há evidência de precipitação de nitretos.

A explicação para o deslocamento dos picos da austenita para a esquerda, indicando a presença de austenita expandida ( $\gamma_N$ ) já foi dada pela apresentação da Lei de Bragg, no item 2.6 do presente trabalho. Importante destacar o resultado de que para as três misturas gasosas, aqui estudadas, todas apresentaram resultados similares em termos de fases, com a confirmação da obtenção da austenita expandida, evidenciada pelo deslocamento para a esquerda dos picos relativos às três famílias de

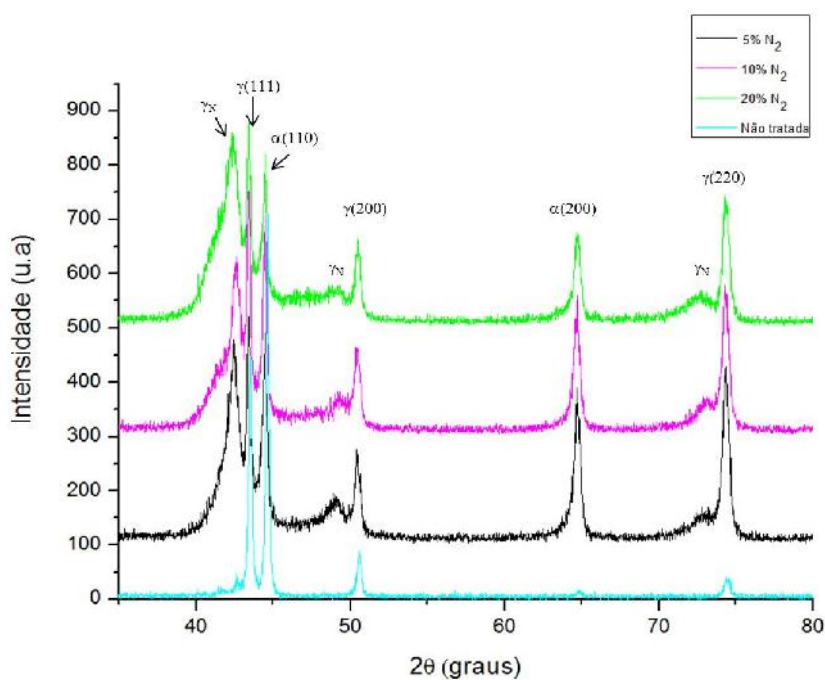
planos cristalográficos da austenita, no caso as famílias  $\gamma\{111\}$ ,  $\gamma\{200\}$  e  $\gamma\{220\}$ . Por outro lado, merece destaque o fato de que, ao se observar com maior atenção os picos relativos às famílias de planos da fase ferrita,  $\alpha\{110\}$ ,  $\alpha\{200\}$ , pode-se notar que, apesar de aparentemente não haver qualquer deslocamento para a esquerda, existe uma pequena assimetria dos mesmos para a esquerda, o que poderia indicar possivelmente o início de formação de ferrita expandida ( $\alpha_N$ ), para as três condições de nitretação da Figura 21.



**Figura 19** - Microscopia ótica camada nitretada aço inoxidável duplex UNS S32101: (a) 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>; (b) 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>; (c) 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> Índice 1: reagente nital 3%; índice 2: reagente marble. Aumento 1000X



**Figura 20** - Evolução da espessura da camada em função do conteúdo de N<sub>2</sub> na mistura gasosa. Tratamento realizado a 350 °C por 6 horas a um fluxo de 200 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V

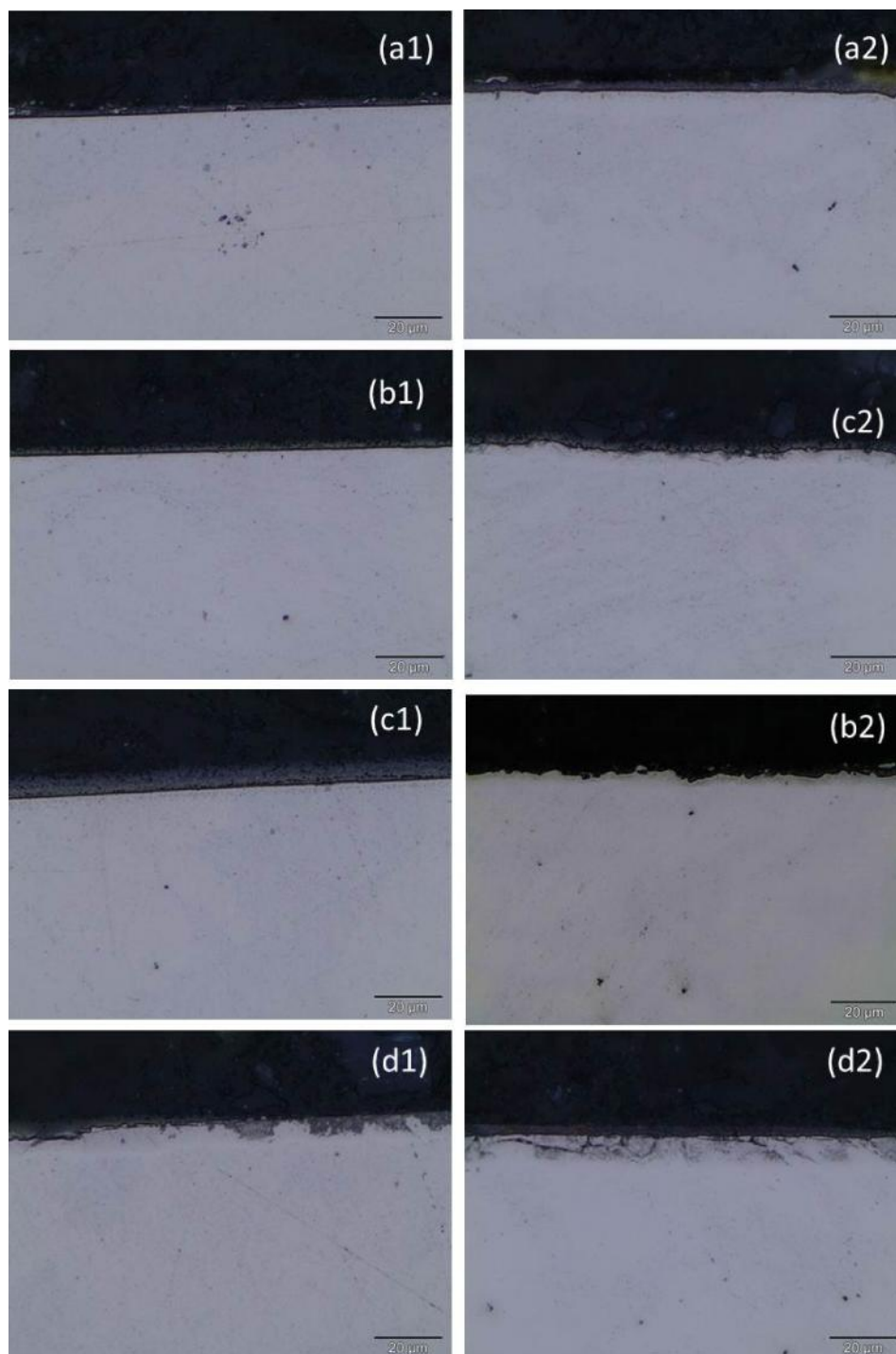


**Figura 21** - Evolução dos padrões de difração de raios X para as diferentes composições de mistura gasosa. Tratamento realizado a 350 °C por 6 horas a um fluxo de 200 sccm, pressão de 4 Torr e  $V_{\text{pico}}$  de 700 V

### 4.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO

As Figuras 22 e 23 apresentam o resultado comparativo da análise metalográfica para as amostras nitretadas com e sem *shot peening*, nas temperaturas de 350, 375, 400 e 425°C para duas condições de ataque químico, usando Nital 3% e Marble, respectivamente. Em ambos os casos utilizou-se índice 1 para as amostras sem pré-tratamento e índice 2 para as amostras pré-tratadas por *shot peening*.

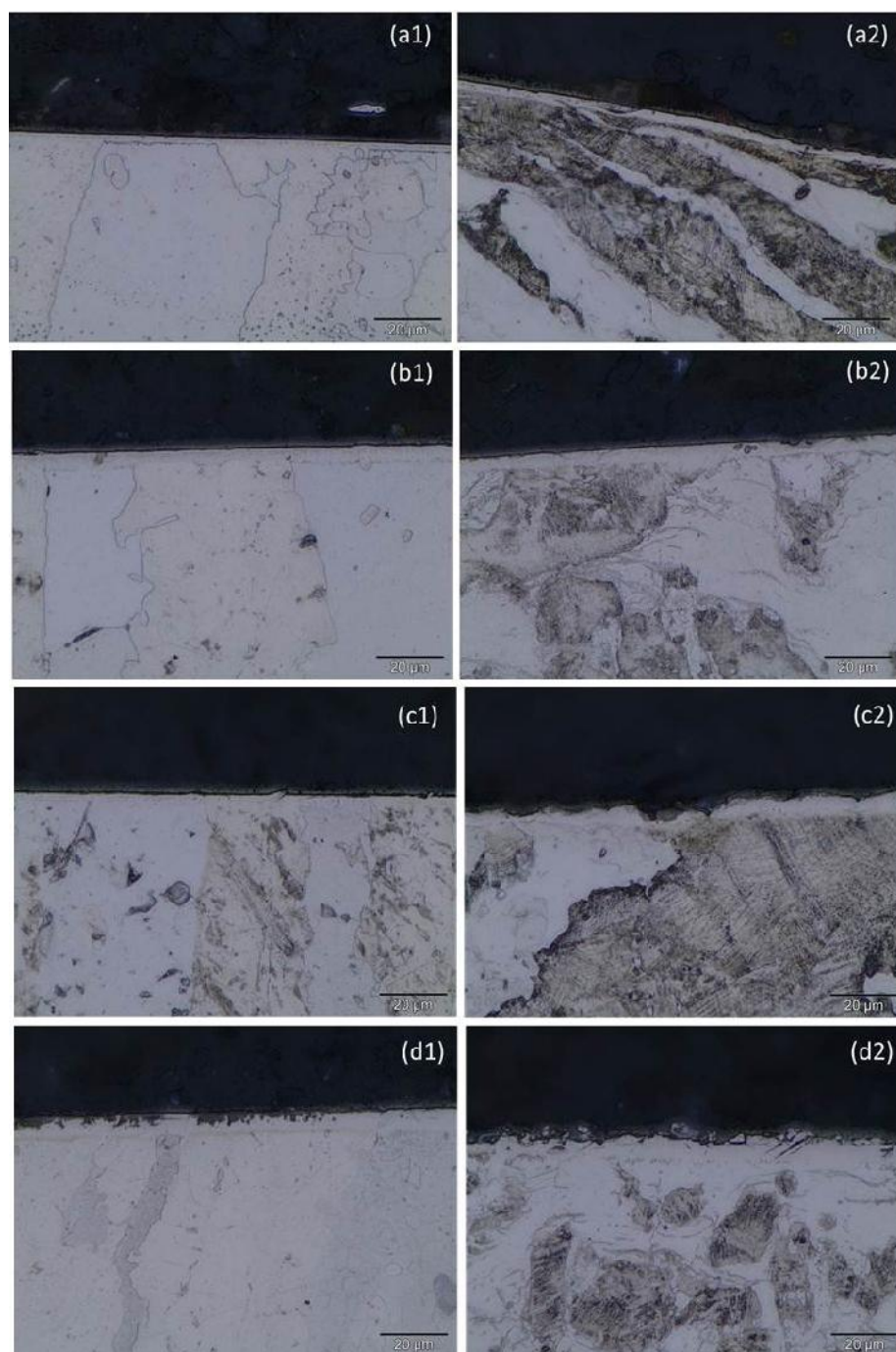
Na Figura 22, para as amostras atacadas com o reagente Nital 3%, pode-se observar que apenas para a condição de 425°C (Fig. 22-d1), para substrato não-deformado plasticamente, o uso do reagente Nital 3% evidenciou a presença de uma camada de compostos, com uma segunda fase precipitada de aspecto escuro, tratando-se provavelmente da fase CrN. Neste caso, para as demais amostras não deformadas e nitretadas nas temperaturas de 350, 375 e 400°C (Fig. 22- a1,b1,c1), respectivamente, isso não se verificou. Este mesmo comportamento foi verificado para as amostras deformadas plasticamente e nitretadas nas temperaturas de 350 e 375°C (Fig. 22-a2,b2). Por outro lado, o uso do reagente Nital 3% evidenciou a presença de camadas compostas com uma segunda fase precipitada também de aspecto escuro, para as amostras deformadas plasticamente e nitretadas nas temperaturas de tratamento de 400 e 425°C (Fig. 22-c2,d2), respectivamente. O fato do reagente Nital 3% não possibilitar a revelação da camada de compostos advinda da nitretação, fato evidenciado nas Fig. 22(a1,b1,c1,a2,b2), estaria associada à manutenção do Cr dissolvido em solução sólida no substrato [39], sendo um forte indicativo da manutenção da inoxidabilidade do aço nas referidas condições nitretadas.



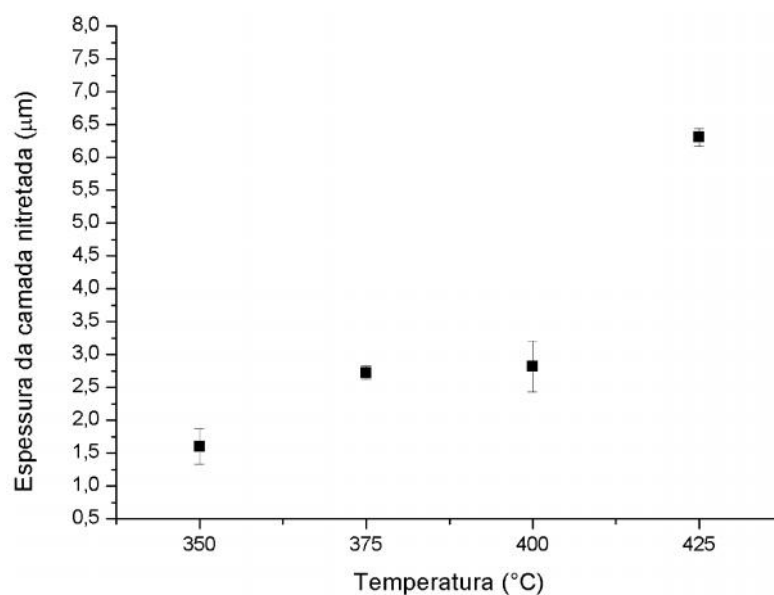
**Figura 22** - Microscopia ótica camada nitretada aço inoxidável duplex UNS S32101. Tratamento realizado por 6 horas a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e  $V_{\text{pico}}$  de 700 V. (a)350°C; (b)375°C; (c)400°C; (d)425°C. Índice 1: sem *shot peening*; índice 2: com pré-tratamento de *shot peening*. Reagente Nital 3%

O uso do reagente Marble para a obtenção das micrografias das amostras nitretadas confirma os resultados já apresentados anteriormente na Fig. 22. Porém, possibilita evidenciar os contornos de grãos e de fases presentes ao longo de toda a microestrutura. Nota-se diferença na espessura da camada tratada, para as mesmas condições de nitretação, comparando-se as amostras nas condições não-deformadas (Fig. 23 a1,b1,c1,d1) e deformadas (Fig. 23 a2,b2,c2,d2) plasticamente. O ataque com reagente Marble revelou a microestrutura do material, proporcionando uma boa visualização das camadas obtidas para os diferentes substratos estudados. Por fim, os resultados mostrados nas Figuras 22 e 23 não permitem afirmar de forma segura a existência de uma tendência de crescimento maior da camada composta para uma fase ou outra do aço duplex, ou seja, na ferrita ou na austenita, apesar de que no trabalho [61], é afirmado haver um crescimento desigual entre as fases, sendo maior na fase ferrítica do que na austenítica devido ao diferente coeficiente de difusão entre as mesmas.

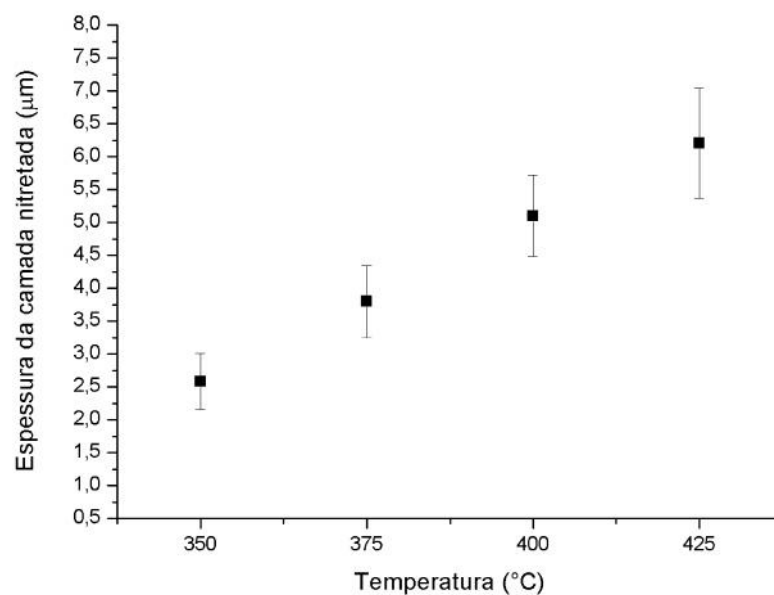
A partir das micrografias da Figura 23 foi possível determinar as espessuras das camadas nitretadas, as quais são apresentadas nas Figuras 24 e 25, indicando a evolução da espessura da camada nitretada em função da temperatura de tratamento para as amostras não-deformadas e deformadas plasticamente, respectivamente. Assim como nos resultados de Shen et al e Bielawski et al [10,61], as espessuras de camadas médias medidas são tão mais espessas quanto maior é a temperatura de tratamento empregada. Para a condição sem deformação plástica foram observadas espessuras de 1,6  $\mu\text{m}$  para 350°C, 2,7  $\mu\text{m}$  para 375°C, 2,8  $\mu\text{m}$  para 400°C e 6,3  $\mu\text{m}$  para 425°C. Para a condição com deformação plástica superficial os valores medidos são de 2,5  $\mu\text{m}$  para 350°C, 3,8  $\mu\text{m}$  para 375°C, 5,1  $\mu\text{m}$  para 400°C e 6,2  $\mu\text{m}$  para 425°C. Comparando os diferentes substratos, nota-se que os tratamentos realizados até 400°C não tiveram incremento nas espessuras das camadas nitretadas para substratos submetidos previamente a *shot peening*.



**Figura 23** - Microscopia ótica camada nitretada aço inoxidável duplex UNS S32101. Tratamento realizado por 6 horas a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e  $V_{\text{pico}}$  de 700 V. (a)350°C; (b)375°C; (c)400°C; (d)425°C. Índice 1: sem *shot peening*; índice 2: com pré-tratamento de *shot peening*. Reagente Marble

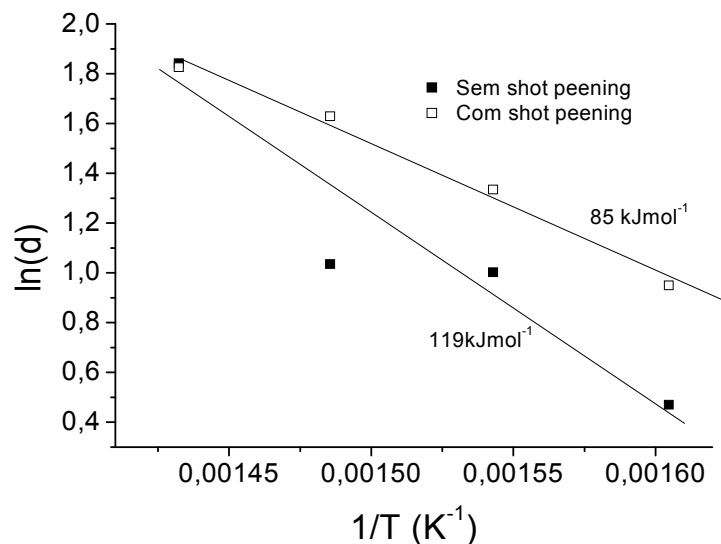


**Figura 24** - Evolução da espessura da camada em função da temperatura de nitretação, sem *shot peening*. Tratamento realizado por 6 horas, com 20%  $\text{N}_2$  a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V



**Figura 25** - Evolução da espessura da camada em função da temperatura de nitretação, com *shot peening*. Tratamento realizado por 6 horas, com 20%  $\text{N}_2$  a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V

Para melhor interpretação dos resultados e para cálculo da energia de ativação é conveniente traçar os dados de espessura em um diagrama de Arrhenius ( $\ln(d) \times 1/T$ ), Figura 26. Pode-se observar que os pontos tem um comportamento linear (a exceção do ponto para a mostra não deformada tratada a 400 °C, que provavelmente devido à variação experimental e não a um processo físico) e com o ajuste de uma reta pode-se estimar a energia de ativação para a difusão do nitrogênio conforme explicada na secção 3.8. Os valores de energia de ativação para difusão do nitrogênio calculadas para as amostras com e sem *shot peening* foram de 119 e 85  $\text{kJmol}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores são compatíveis com os valores de energia de ativação encontrados na nitretação a baixa temperatura de aços inoxidáveis austeníticos. Conforme esperado, as amostras deformadas apresentam menor energia de ativação para a difusão do nitrogênio, o que é atribuído à maior densidade de defeitos na amostra deformada. Estes defeitos são caminhos de alta difusão e facilita a difusão do nitrogênio, especialmente a baixa temperatura onde a difusão em volume, que apresenta maior energia de ativação, não é efetiva. Pode-se notar que a influência da deformação plástica é maior para as menores temperaturas de tratamento e seu efeito é semelhante para os tratamentos a temperaturas mais elevadas.

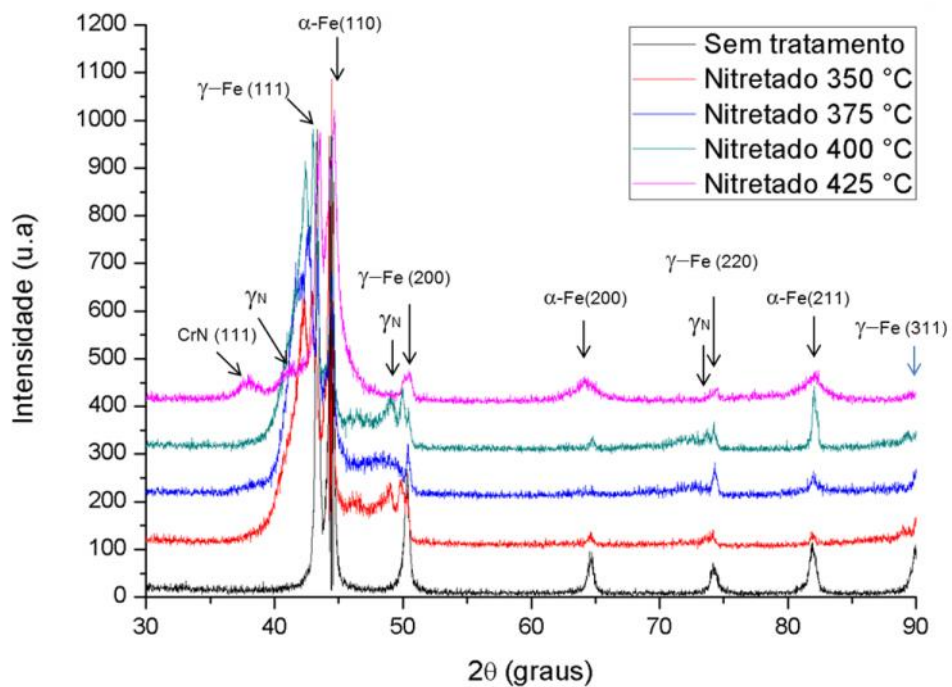


**Figura 26** - Variação do logaritmo da espessura da camada tratada em função do inverso da temperatura absoluta (*Arrhenius Plot*) para amostras com e sem *shot peening*. Tratamento realizado por 6 horas, com 20%  $\text{N}_2$  a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V

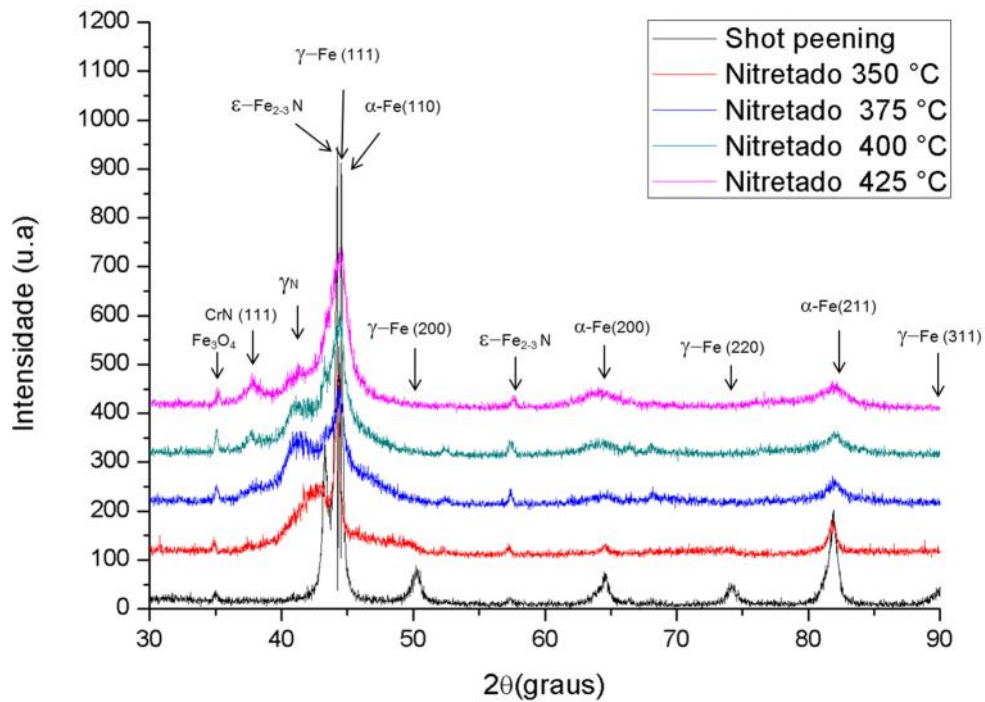
As Figuras 27 e 28 apresentam os difratogramas obtidos para as amostras nitretadas nas temperaturas de 350, 375, 400 e 425°C para os diferentes substratos estudados. Na Figura 27, as seguintes fases podem ser observadas para os substratos não-deformados plasticamente:  $\alpha$  (Fe-Cr),  $\gamma$  (Fe-Cr-Ni),  $\gamma_N$  e CrN. A comparação dos espectros obtidos mostra que apenas para a temperatura de 425°C há a presença de CrN, o que corrobora com o resultado obtido na microscopia, Figura 22(d1). É importante destacar que a obtenção da fase austenita expandida é fortemente evidenciada e confirmada pelo deslocamento do pico  $\gamma$ -Fe(200) para a esquerda, para as condições de nitretação de 350, 375 e 400°C. O mesmo não se verifica para a amostra nitretada a 425°C, uma vez que tal deslocamento ocorre de forma bem menos pronunciada e verificando-se prioritariamente, ou tão somente, o alargamento do referido pico. A explicação para este fato, a priori, estaria diretamente relacionada com a precipitação da fase nitreto de cromo, aliviando as tensões da rede, pela saída do nitrogênio de solução sólida, que de outra forma manter-se-ia supersaturando a rede cristalina da matriz austenítica, resultando na expansão da rede e no deslocamento dos picos de difração para a esquerda. Com relação à fase ferrita, a expansão da mesma, novamente não se apresenta evidente, verificando-se principalmente a ocorrência de assimetria dos picos da referida fase, na matriz do aço duplex.

Na Figura 28, para substratos submetidos à deformação plástica prévia, observou-se a presença das fases adicionais  $\epsilon$ -(Fe<sub>2-3</sub>N) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> além das fases presentes já evidenciadas nos difratogramas para as amostras não-deformadas plasticamente. Merece destaque que para todas as condições de nitretação, os difratogramas indicam considerável precipitação de nitretos, tanto CrN como  $\epsilon$ -(Fe<sub>2-3</sub>N), a qual é evidenciada pela diminuição da intensidade dos picos da fase austenita expandida, uma consequência direta do processo de precipitação de partículas de segunda fase, conforme explicado anteriormente. Este resultado é seguramente um dos mais importantes do presente trabalho, pois confirma que a deformação plástica acelera o processo de precipitação de segundas fases em aços inoxidáveis. Neste caso, confirma-se também que o risco e probabilidade de ocorrência do processo de sensibilização em aços inoxidáveis tende a se intensificar, à medida que o aço é

submetido a um processo de deformação plástica. Tal resultado seria provavelmente decorrente do incremento da mobilidade do átomo substitucional cromo e de sua interação com o nitrogênio, a partir do uso da energia interna de deformação elástica e plástica acumulada no processo de deformação do material pela técnica de *shot peening*, vindo de encontro com resultados obtidos em trabalhos anteriores [38,39], conforme apresentado no item 2.2.1. Por fim, a indicação de ocorrência de fase óxido de ferro,  $Fe_3O_4$ , deve ser considerada com bastante cautela, uma vez que para este caso, apenas 1 pico de difração foi observado, relativo a esta fase. Este é proveniente do tratamento de *shot peening* visto que está também presente na amostra não nitretada.



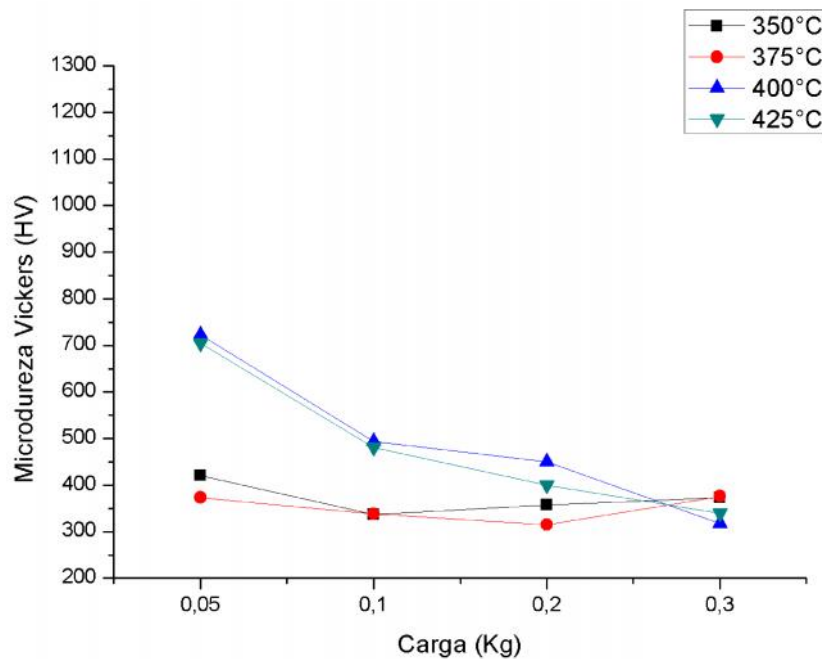
**Figura 27** - Evolução dos padrões de difração de raios-X para as diferentes temperaturas, *sem shot peening*. Tratamento realizado por 6 horas, 20% $N_2$  a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e  $V_{pico}$  de 700 V



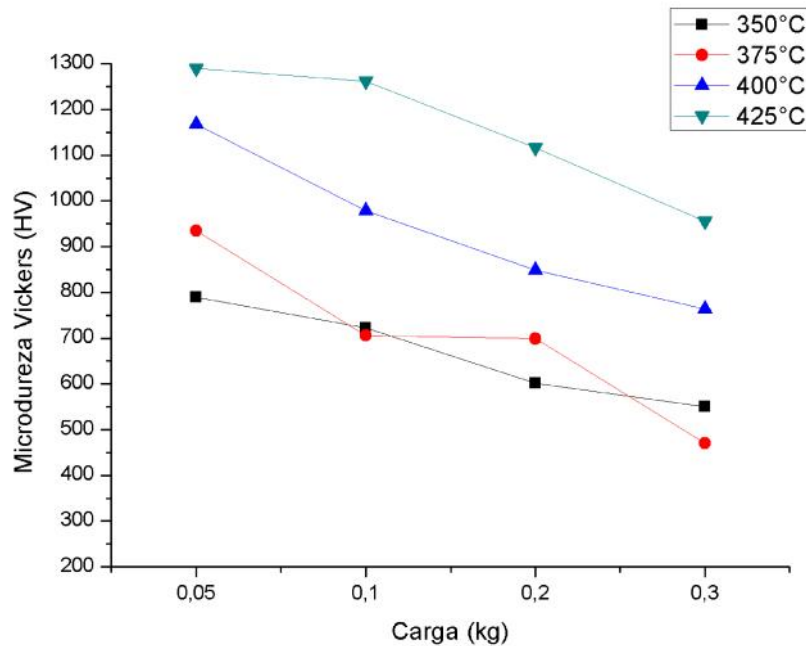
**Figura 28** - Evolução dos padrões de difração de raios X para as diferentes temperaturas, com *shot peening*. Tratamento realizado por 6 horas, 20%N<sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V<sub>pico</sub> de 700 V

A variação da dureza obtida nas superfícies nitretadas em função da carga utilizada na escala Vickers, para as diferentes condições de estudo, é apresentada nas Figuras 29 e 30, para substratos não-deformados e deformados plasticamente, respectivamente. Nota-se, de um modo geral, que a dureza superficial das amostras nitretadas tanto para as amostras não-deformadas como deformadas tende a aumentar com a temperatura de nitretação. Este fato ocorre, pois o incremento da temperatura melhora a difusão do nitrogênio na superfície, formando camadas nitretadas mais duras e espessas [11]. Deve-se ter em mente, ainda, que a dureza da camada nitretada é determinada por dois mecanismos de endurecimento, endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação de segunda fase o que indica que ambos tenham contribuição para o incremento da dureza no estudo realizado [11].

Por sua vez, os resultados de maiores durezas obtidas para as amostras deformadas plasticamente com o pré-tratamento de *shot peening* pode ser atribuído à maior número de defeitos e consequente maior quantidade de nitrogênio, espessura da camada e possivelmente à formação de martensita na estrutura austenítica presente na superfície do material [11]. Para as amostras não-deformadas plasticamente e nitretadas (Fig. 29), valores de dureza da ordem de 380, 420, 705 e 720 HV<sub>0,05</sub> foram verificados para as temperaturas de nitretação de 350, 375, 425 e 400°C, respectivamente. Por outro lado, para as amostras deformadas plasticamente e nitretadas (Fig. 30), valores de dureza da ordem de 790, 940, 1170 e 1290 HV<sub>0,05</sub> foram verificados para as temperaturas de nitretação de 350, 375, 400 e 425°C, respectivamente.



**Figura 29** - Variação dos valores de microdureza para as diferentes temperaturas, *sem shot peening*. Tratamento realizado por 6 horas, 20%N<sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V<sub>pico</sub> de 700 V



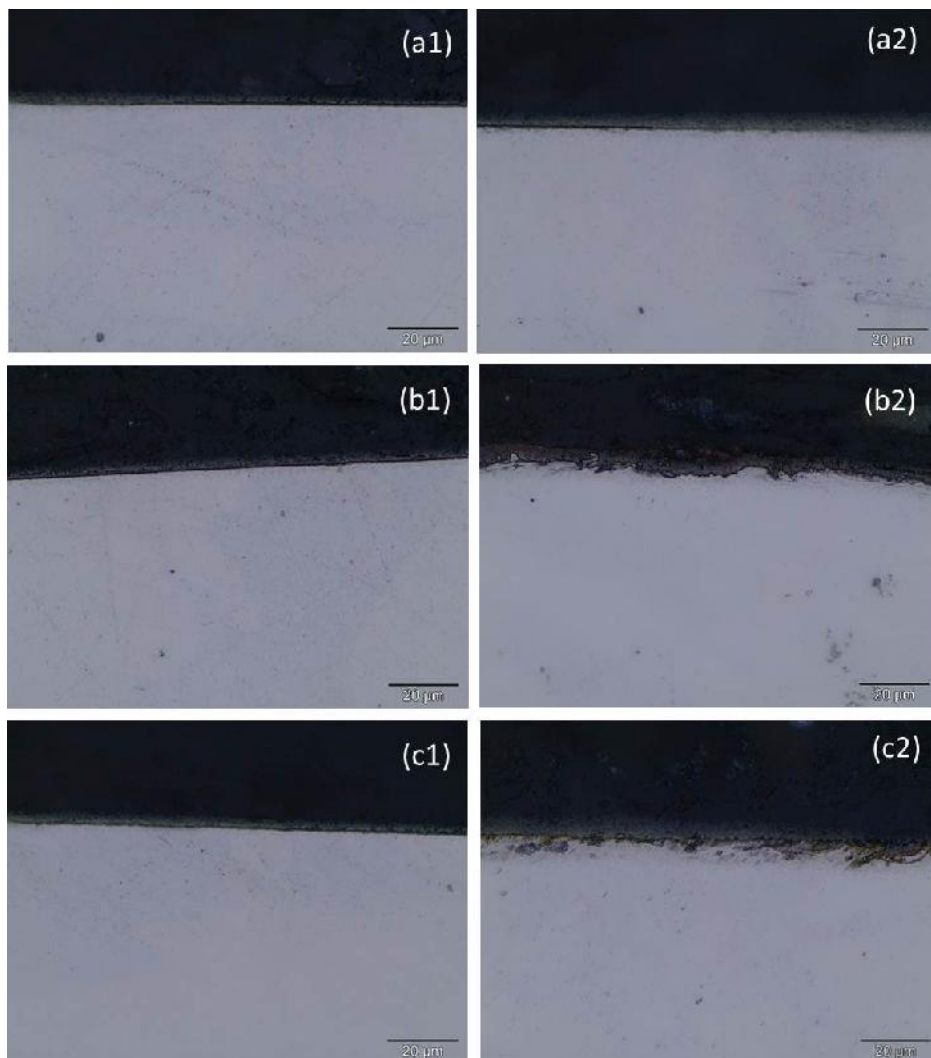
**Figura 30** - Variação dos valores de microdureza para as diferentes temperaturas, com *shot peening*. Tratamento realizado por 6 horas, 20%N<sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V<sub>pico</sub> de 700 V

#### 4.4 ESTUDO DO TEMPO DE TRATAMENTO

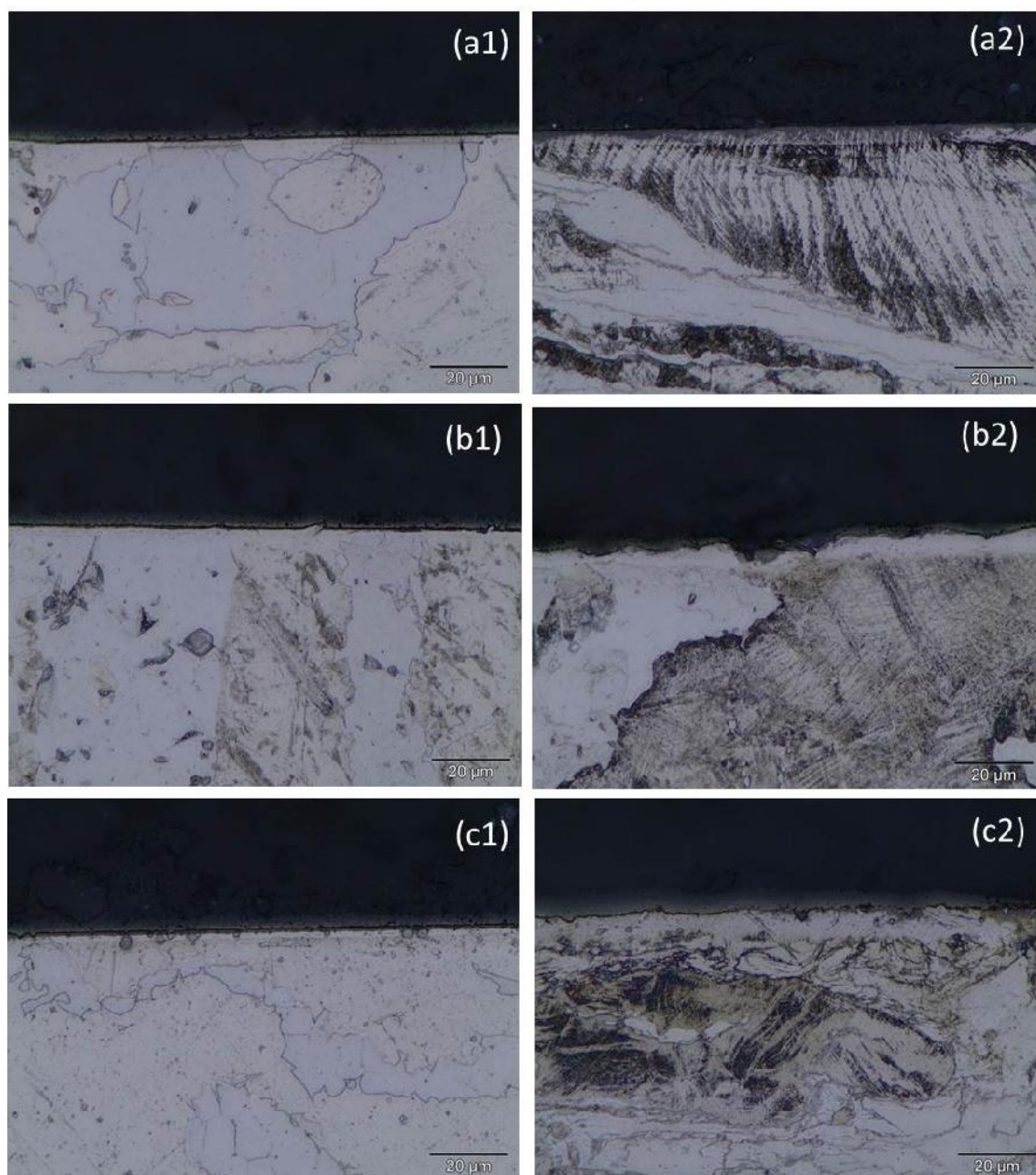
As Figuras 31 e 32 apresentam o resultado comparativo da análise metalográfica para as amostras nitretadas com e sem *shot peening*, na temperatura de 400°C, para tempos de tratamento de 3, 6 e 12h, para duas condições de ataque químico, usando Nital 3% e Marble, respectivamente. Em ambos os casos utilizou-se índice 1 para as amostras sem pré-tratamento e índice 2 para as amostras pré-tratadas por *shot peening*.

Nota-se que para os diferentes tempos de tratamento das amostras atacadas com o reagente Nital 3%, apenas a camada de compostos obtida para tempo de 12h foi evidenciada para a condição de substrato deformado plasticamente (Fig. 31c2). Isso se deve ao fato do Cr estar dissolvido em solução sólida no substrato, de acordo com Allenstein [52], não se possibilitando a evidência da microestrutura através desse reagente. Por outro lado, o ataque com o reagente Marble revelou a microestrutura do

material, proporcionando uma boa visualização da camada para as diferentes fases. Neste caso, pode-se observar na Figura 32 (a2,b2,c2) a ocorrência de bandas de deslizamento ao longo da microestrutura, as quais são características da presença de cristais austeníticos. Assim como no estudo anterior, envolvendo a variável temperatura, nada se pode afirmar com relação à ocorrência de um crescimento da camada composta desigual nas duas diferentes fases que constituem a matriz do aço estudado, mesmo considerando-se que o coeficiente de difusão do nitrogênio é maior na fase ferrítica do que na austenítica [61].



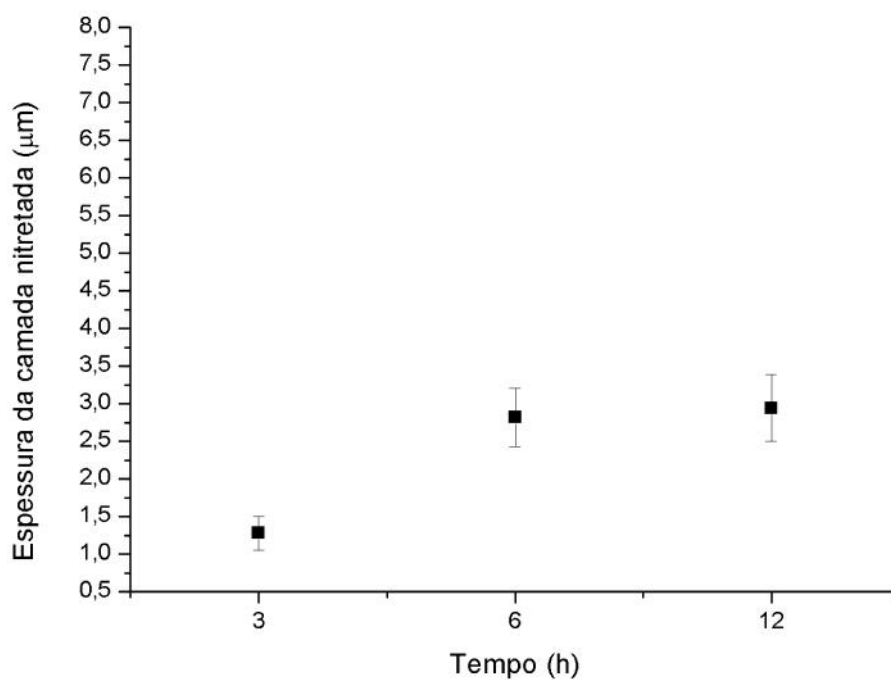
**Figura 31** - Microscopia ótica camada nitretada aço inoxidável duplex UNS S32101. Tratamento realizado a 400 °C a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e  $V_{pico}$  de 700 V.(a) 3h; (b)6h; (c)12h Índice 1: sem *shot peening*; índice 2: com pré-tratamento de *shot peening*. Reagente Nital 3%



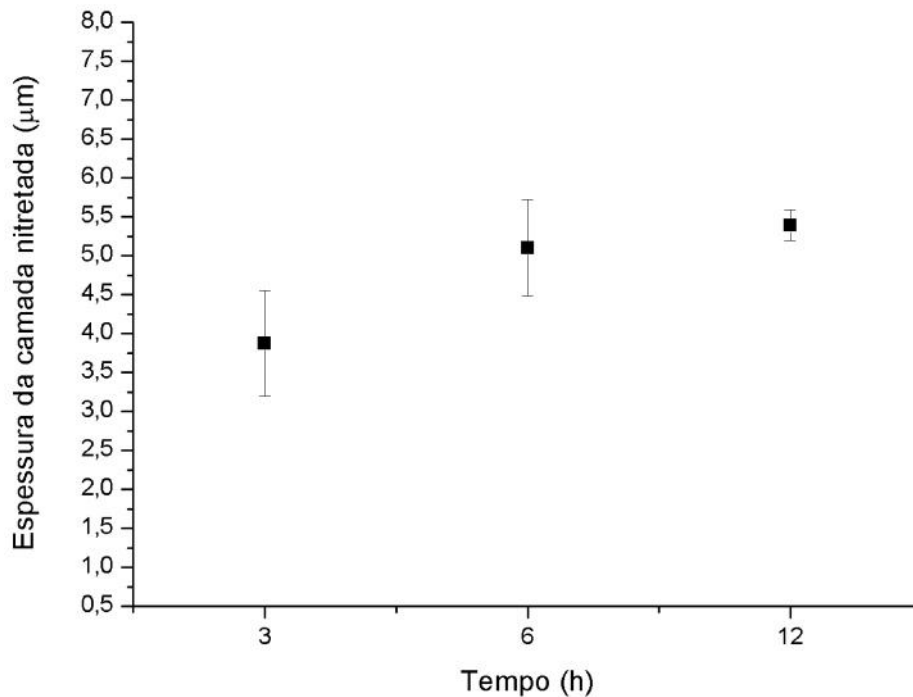
**Figura 32** - Microscopia ótica camada nitretada aço inoxidável duplex UNS S32101. Tratamento realizado a 400 °C a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e  $V_{pico}$  de 700 V. (a) 3h; (b) 6h; (c) 12h. Índice 1: sem *shot peening*; índice 2: com pré-tratamento de *shot peening*. Reagente marble

Nas Figuras 33 e 34 observa-se a evolução da espessura das camadas nitretadas em função do tempo de tratamento, para as amostras não-deformadas e deformadas plasticamente, respectivamente. As camadas médias medidas têm espessura de 1,3  $\mu\text{m}$  para 3h, 2,8  $\mu\text{m}$  para 6h e 2,9  $\mu\text{m}$  para 12 h de nitretação, na condição não-deformada plasticamente (Fig. 33). As amostras deformadas plasticamente, por sua vez, apresentam camadas tradas com espessura de 3,8  $\mu\text{m}$  para 3h, 5,1  $\mu\text{m}$  para 6h e 5,5  $\mu\text{m}$  para 12h de nitretação. Comparando os diferentes substratos, nota-se que os tratamentos realizados durante 3 e 6h tiveram aumento significativo na espessura da camada nitretada conforme discutido por [23,55]. Para 12 h de tratamento não se pode afirmar que houve aumento na espessura da camada, podendo ser consequência do processo de recuperação do substrato e/ou início da precipitação de nitretos, este fenômeno fica evidente se tratarmos a espessura em função da raiz quadrada do tempo, mostrando que os pontos para 3 e 6 h apresentam comportamento linear e o ponto a 12h não. Neste caso, apesar da temperatura utilizada na nitretação (400°C) ser considerada muito baixa para a recristalização parcial ou total de um aço inoxidável, a hipótese de que a primeira etapa do recozimento de recristalização, no caso a recuperação, tenha ocorrido não pode ser totalmente descartada. Em isso ocorrendo para o longo tempo de tratamento utilizado (12 h), a eliminação de boa parte da densidade de discordâncias desenvolvidas durante o processamento por *shot peening*, pelo efeito de aniquilação das mesmas, poderia ser uma realidade para as primeiras horas do tratamento de nitretação, resultando em sensível diminuição dos caminhos adicionais para a difusão do nitrogênio, a partir das linhas de discordâncias pré-existentes junto à superfície do material deformado, mas isto não explicaria o ocorrido para a amostra sem deformação. Assim o processo de precipitação parece explicar o ocorrido. Possivelmente a sensitização não é observada na amostra não deformada por estar em um estágio inicial. Outro fator que não pode ser de todo descartado poderia ser a ocorrência do fenômeno chamado de *auto-sputtering*, no qual átomos e demais espécies de nitrogênio, passariam a arrancar predominantemente átomos leves deste mesmo elemento nas primeiras camadas atômicas do material em tratamento, isso em função da grande supersaturação deste

elemento obtida junto a matriz bifásica do aço estudado, já nas primeiras horas da nitretação.



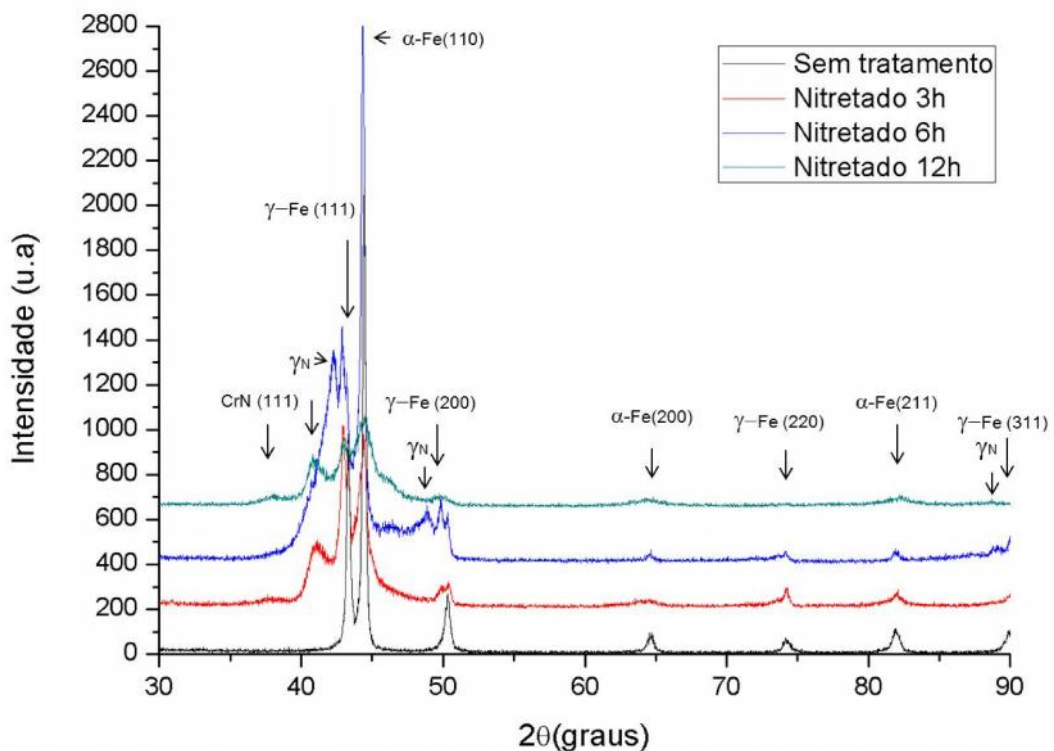
**Figura 33** - Variação da espessura da camada em função do tempo de nitretação, sem *shot peening*. Tratamento realizado a 400 °C, com 20% N<sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V



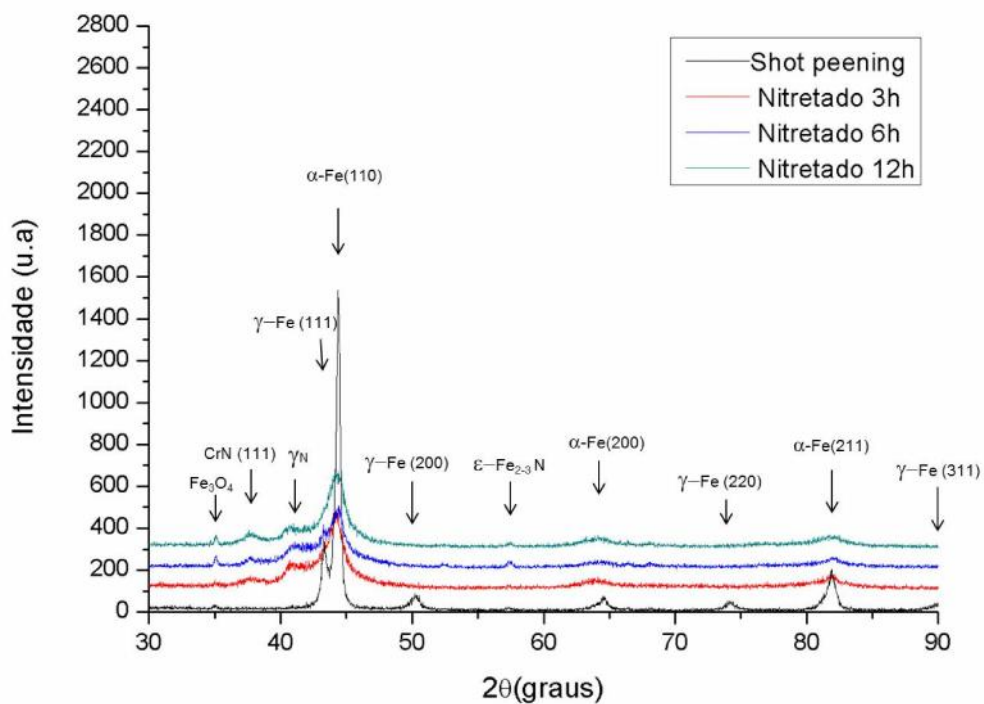
**Figura 34** - Variação da espessura da camada em função do tempo de nitretação com *shot peening*. Tratamento realizado a 400 °C , com 20% N<sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e TAP de 700 V

As Figuras 35 e 36 apresentam os difratogramas obtidos para as amostras nitretadas nos tempos de 3, 6 e 12h para os diferentes tipos de substratos estudados. Para os substratos não-deformados plasticamente (Fig. 35), os padrões de difração obtidos indicam a presença das fases  $\alpha(\text{Fe-Cr})$ ,  $\gamma(\text{Fe-Cr-Ni})$  e  $\gamma_{\text{N}}$ , para as amostras nitretadas nos três tempos distintos. Deve-se destacar, neste caso, que a presença da fase CrN só foi evidenciada para a condição de nitretação mais longa, ou seja, a comparação dos espectros obtidos mostra que apenas para o tempo 12h há formação de CrN. Por sua vez, para os substratos deformados plasticamente (Fig. 36), os padrões de difração obtidos indicam, além da presença das fases  $\alpha(\text{Fe-Cr})$ ,  $\gamma(\text{Fe-Cr-Ni})$  e  $\gamma_{\text{N}}$ , a ocorrência também das fases CrN e  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ . Tal fato se verificou para os três tempos de tratamento utilizados na temperatura de 400°C. Este resultado vem de encontro com os apresentados quando do estudo da temperatura, confirmando importante papel da deformação plástica no processo de acelerar ou ativar o processo de precipitação de nitretos de cromo e de ferro, conforme previamente apresentado e

discutido. A partir da comparação dos gráficos das Figuras 35 e 36, pode-se perceber nitidamente que a ocorrência da precipitação de nitretos causa a relaxação da matriz metálica bifásica, causando sensível diminuição da intensidade dos picos relativos à fase expandida por nitrogênio.



**Figura 35** - Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos, *sem shot peening*. Tratamento realizado a 400°C horas, 20%N<sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e  $V_{\text{pico}}$  de 700 V

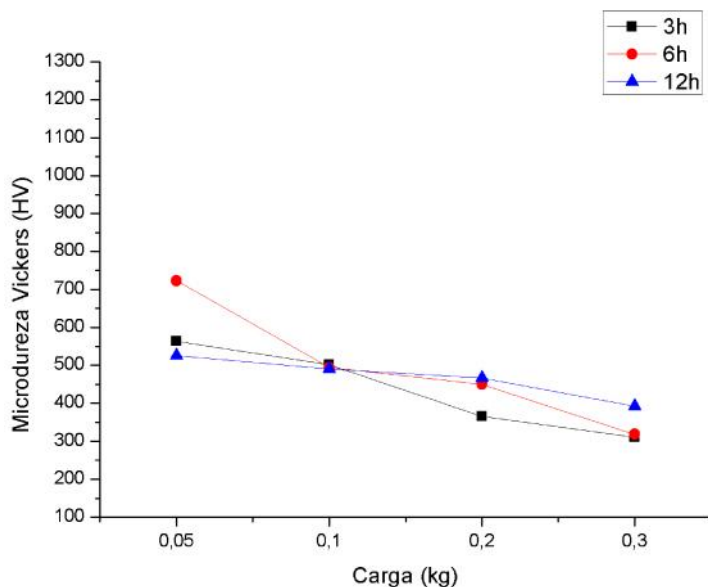


**Figura 36** - Evolução dos padrões de difração de raios X para os diferentes tempos, com *shot peening*. Tratamento realizado a 400°C, 20%N<sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e  $V_{\text{pico}}$  de 700 V

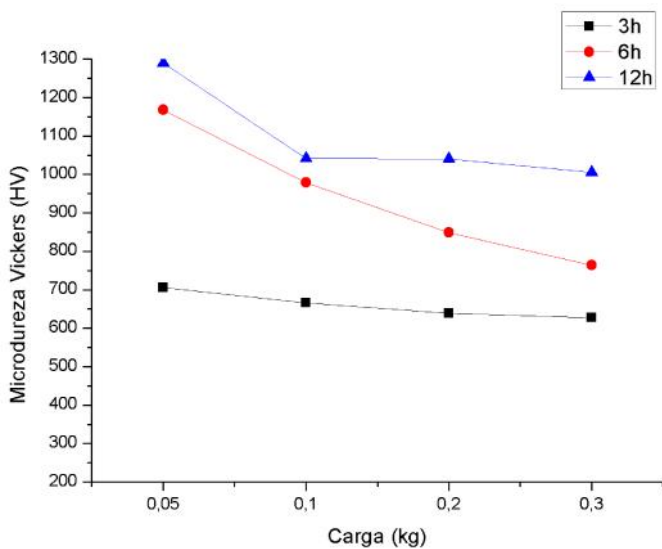
A variação da dureza superficial obtida nas superfícies nitretadas em função da carga utilizada na determinação da dureza Vickers, para as diferentes condições de estudo de tempo de nitretação, é apresentada nas Figuras 37 e 38, para substratos não-deformados e deformados plasticamente, respectivamente. Nota-se, de um modo geral, que a dureza superficial das amostras nitretadas tanto para as amostras não-deformadas como deformadas tende a aumentar com o tempo de nitretação. Este fato ocorre pelo fato da nitretação ser um processo tipicamente difusional, sendo o tempo uma importante variável em todo o processo. Portanto quanto maior o tempo de tratamento, maior a tendência de se obter uma camada endurecida mais espessa [11].

Por outro lado, pode-se evidenciar a obtenção de durezas mais elevadas para as amostras deformadas plasticamente com o pré-tratamento de *shot peening*. Para as amostras não-deformadas plasticamente e nitretadas (Fig. 37), valores de dureza da ordem de 340, 350 e 400 HV<sub>0,30</sub> foram verificados para os tempos de nitretação de 3, 6

e 12 h, respectivamente. Por outro lado, para as amostras deformadas plasticamente e nitretadas (Fig. 38), valores de dureza da ordem de 650, 800 e 1020 HV<sub>0,30</sub> foram verificados para os tempos de nitretação de 3, 6 e 12 h, respectivamente.



**Figura 37** - Variação dos padrões de dureza para os diferentes tempos de tratamento, *sem shot peening*. Tratamento realizado em 400°C, 20%N<sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V<sub>pico</sub> de 700 V



**Figura 38** - Evolução dos padrões de dureza para os diferentes tempos de tratamento, *com shot peening*. Tratamento realizado em 400°C, 20%N<sub>2</sub> a um fluxo de 400 sccm, pressão de 4 Torr e V<sub>pico</sub> de 700

## 5 CONCLUSÃO

A espessura, dureza e composição da camada nitretada obtida no processo de nitretação do aço inoxidável duplex UNS S32101 a baixas temperaturas, com e sem pré-tratamento de *shot peening* foram investigadas. Conclui-se que o pré-tratamento de *shot peening* favoreceu o incremento de espessura da camada nitretada, apesar da forte dependência da temperatura de tratamento. Assim sendo, as conclusões podem ser resumidas conforme se segue:

1) A mistura mais rica em nitrogênio, com 20 % N<sub>2</sub> + 80 %H<sub>2</sub> fixado o tempo de nitretação de 6h e temperatura de 350 °C apresenta os melhores resultados em termos de espessura de camada nitretada. Com relação à precipitação de segundas fases, não houve formação de nenhuma fase indesejada, apenas a formação de austenita expandida, que por sua característica pode melhorar a resistência ao desgaste do aço UNS S32101.

2) Em termos de temperatura de tratamento, em 400 e 425 °C obteve-se a formação das camadas de compostos mais espessas, sendo mais significativas nas amostras com pré-tratamento de *shot peening* assim como maiores valores de dureza superficial quando comparadas com as amostras tratadas nas mesmas condições sem *shot peening*. Há a presença de CrN e  $\epsilon$ -(Fe<sub>2-3</sub>N) que podem prejudicar a resistência a corrosão desse aço. Para esse mesmo substrato, as temperaturas de 350 e 375°C apresentaram maior deslocamento de picos, o que sugere maior volume de nitrogênio em solução sólida, formando austenita expandida.

3) Para os tempos estudados, na temperatura de 400 °C pode-se afirmar que o resultado em termos de espessura de camada e formação de austenita expandida entre os tempos de 6h e 12h foi mais satisfatório, sendo mais adequado o tempo de 6h, uma vez que a diferença entre ambos foi de apenas 0,4  $\mu$ m para o dobro do tempo, para as duas condições de amostras estudadas, com e sem pré-tratamento de *shot peening*. Em termos de dureza pode-se correlacionar da mesma forma, sendo que

para as amostras sem *shot peening* o melhor resultado obtido foi para 6h de tratamento. Com *shot peening*, apesar da maior dureza obtida ser com 12h de tratamento, o resultado para 6h é bastante expressivo.

4) Por fim, conclui-se que a deformação plástica no aço inoxidável estudado, apresenta papel fundamental em acelerar ou ativar a cinética do tratamento e a precipitação de partículas de segunda fase, o que foi verificado a partir da formação de fases nitretos, no caso CrN e  $\epsilon$ -(Fe<sub>2-3</sub>N), nos dois estudos envolvendo os parâmetros temperatura e tempo de nitretação, para todos os substratos deformados plasticamente via *shot peening*, realizados de forma prévia à nitretação, o que constitui a principal conclusão do presente trabalho, com importante potencial de aplicação para fins tanto científicos como também tecnológicos.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação bem como na revisão bibliográfica apresentada, como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se:

1. Aplicação de técnicas de caracterização não aplicadas nesse trabalho, como Microscopia eletrônica de Varredura e de Transmissão, a fim de se confirmar alguns resultados obtidos.
2. Estudar a influência da rugosidade superficial, consequência do pré-tratamento de *shot peening*, na nitretação por plasma a baixa temperatura do aço aqui estudado.
3. Estudar a resistência à corrosão do aço inoxidável UNS S32101 após tratamento de nitretação por plasma a baixa temperatura, para as diferentes condições de substrato.

## REFERÊNCIAS

- [1] NETO, M. A. M.; SOBRAL, A. V. C. Caracterização microestrutural e de corrosão do aço inoxidável duplex, 6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Materiais, 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador, 2002.
- [2] MELO, E. B. Investigação das transformações de fase do aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C. São Bernardo do Campo, 2010. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica), Centro Universitário da FEI.
- [3] ZHANG, L.; JIANG, Y.; DENG, B.; ZHANG, W.; XU, J.; LI, J. Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel. *Material characterization* 60 (2009) 1522–1528
- [4] ZHANG, L.; JIANG, Y.; DENG, B.; ZHANG, W.; XU, J.; LI, J. Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101 *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5387–5392
- [5] RAGGER, K.S.; PAZENBÖCK, M.; CLEMENS, H.; CHLADIL, H. Mechanisches und chemisches Verhalten von Lean-Duplex-Stählen nach Wärmebehandlungen in Kritischen Temperaturbereichen. *BHM* (2010) Vol. 155(9): 394 – 401
- [6] COLPO P., MEZIANI T., ROSSI F. Plasma Sources and Reactor Configurations. *Advanced Plasma Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008
- [7] LIANG, W. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. *Applied Surface Science* 211 (2003) p.308-314
- [8] NAGATSUKA, K., NISHIMOTO A., AKAMATSU, K. Surface hardening of duplex steel by low temperature active screen plasma nitriding. *Surface e Coatings Technology* 2010.

- [9] CORDEIRO, R. C., Nitretação iônica por plasma pulsado de aço inoxidáveis duplex. Rio de Janeiro, 2010. Dissertação ( Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de engenharia
- [10] SHEN, L., WANG, L., WANG, Y., WANG, C. Plasma nitriding of AISI 404 austenitic stainless steel whit pre-shot peening. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3222 – 3227.
- [11] JI, S.J.; WANG, L.; SUN, J.C.; HEI, Z.K. The effects of severe surface deformation on plasma nitriding os austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 195 (2005) 81-84
- [12] LIPPOLD, John C.; KOTECKI, Damian J. *Welding Metallurgy and Weldability Stainless Steels*. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005, p 230-238, 338.
- [13] SCHEURER, C. J., Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável AISI 420 assistida por plasma. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná.
- [14] LIMA, D. B. P. L. Avaliação da Soldabilidade do aço inoxidável Superduplex UNS S32750. Curitiba, 2006. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná.
- [15] MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; HARA, P. L. T.; Caracterização microestrutural e comportamento a corrosão do aço inox super duplex ASTM A890 GR 6, 59th Congresso ABM, São Paulo, 2004.
- [16] MESA, D.H.; GARZON, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Influence of cold-work on the cavitation erosion resistance and on the damage mechanisms in high-nitrogen austenitic stainless steels *Wear* 271 (2011) 1372– 1377
- [17] MARTINS, M., BONAVINA, L. F. Efeito da temperatura na microestrutura do aço ASTM A890 GR 6A.
- [18] MAGNABOSCO, R. Cinética das transformações de fase em aço inoxidável superduplex. 2008. Fundação Educacional Pe. Sabóia de Medeiros.

[19] FOLKHARD, E. Welding Metallurgy of Stainless Steels. Springer – Verlag Wien New York, 1988. p.114-119, 140-143.

[20] SANJURO, P.; RODRIGUEZ, C.; PARIENTE, I. F.; BELZUNCE, F.J.; CANTELIA, A.F. The influence of shot peening on the fatigue behaviour of duplex stainless steels. Procedia Engineering 2 (2010) 1539–1546

[21] Pratical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels. 2ª edição 2009. p 10-12.

[22] K. H. LO, C. H. SHEK, J. K. L.LAI, Recent developments in stainless steels. Material Science and Engeneering R65 (2009) 39-104.

[23] B. LARISCH , U. BRUSKY, H.-J. Spies. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. Surface and Coatings Technology 116–119 (1999) 205–211

[24] T. CZERWIEC ,H. HE, S. WEBER, C. DONG , H. MICHEL. On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel. Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5289 – 5295

[25] MAGNABOSCO, R. Uso de difratometria de raios-x na quantificação da ferrita e austenita açós inoxidáveis duplex. 2010. Fundação Educacional Pe. Sabóia de Medeiros.

[26] Disponível em : <http://abrasivefinishingcompany.com/t-shot-peening.html> Acesso em 05 agosto 2012.

[27] PEDROSA, P. D. S. P., Variação do estado de tensões residuais introduzidas por Shot Peening em aço duplex UNS S31803 durante ciclos de fadiga. Rio de Janeiro, 2007. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[28] WITHERS, P.; BHADESHIA , K. Residual Stress, Part 1. Material Science and Technology, Vol 17, p 366-375, 2001.

- [29] ROCHA, C.L.F Desempenho em Fadiga de arames submetidos ao processo de *Shot Peening*. Porto Alegre, 2010. Dissertação (Mestrado Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [30] WITHERS, P.; BHADSHIA , K. Residual Stress, Part 2. Material Science and Technology, Vol 17, p 355-365, 2001.
- [31] GRANT, P.V.; LORD, J.D.; WHITEHEADS, P.S. The Measurement of Residual Stresses by The Incremental Hole Drilling Technique, National Physical Laboratory, 2002.
- [32] AL-OBAID, Y. F. The effect of shot peening on stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel. Engineering Fracture Mechanics Vol. 51, No. 1, pp. 19-25, 1995
- [33] ZANETIC, S. T.; FALLEIROS, N. A. Determinação do grau de sensitização de aços inoxidáveis austeníticos pelo método de DL-EPR. Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, v. BT-10, p. 107-114, 2001.
- [34] DAYAL, R.K.; PARVATHAVARHINI N. Influence of chemical composition, prior deformation and prolonged thermal aging on the sensitization characteristics of austenitic stainless steels. Journal of Nuclear Materials 305 (2002) 209–219
- [35] PEGUET L.; MALKI B.; BAROUX B. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels Corrosion Science 49 (2007) 1933–1948
- [36] BARBUCCI A.; CERISOLA G.; CABOT P.L. Effect of Cold-Working in the Passive Behavior of 304 Stainless Steel in Sulfate Media J. Electrochem. Soc. 2002 149(12): B534-B542;
- [37] FU Y.; WU X.Q.; HAN E.H.; KE W.; YANG K.;JIANG Z.H.; Effects of cold work and sensitization treatment on the corrosion resistance of high nitrogen stainless steel in chloride solutions. Electrochimica Acta 54 (2009) 1618–1629

[38] PARVATHAVARTHINI, N.; DAYAL, R.K.; SESHADRI S.K.; GNANAMOORTHY J. B. Continuous cooling and low temperature sensitization of AISI Types 316 SS and 304 SS With different degrees of cold work Journal of Nuclear Materials 168 (1989) 83-96

[39] MANNAN S.K.; DAYAL R.K; VIJAYALAKSHMI M.; PARVATHAVATHINI N. Influence of deformation on sensitization kinetics and its microstructural correlation in a nuclear grade 316 stainless steel Journal of. Nuclear Materials 126 (1984) 1-8

[40] FU, Y.; WU, X.; HAN, E.; KE, W.; YANG, K.; JIANG, Z. Effects of cold work and sensitization treatment on the corrosion resistance of high nitrogen stainless steel in chloride solutions Electrochimica Acta 54 (2009) 1618–1629

[41] Stoffels E., Kieft I.E., Sladek R.E.J., Van Zandvoort M.A.M.J, Slaaf D.W.. Cold Gas Plasma in Biology and Medicine. Advanced Plasma Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008

[42] CHAPMAN, B. Glow Discharge Process. New York, John Wiley & Sons. 406 p. 1980.

[43] BRUNATTO S. F., Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco, Tese de Doutorado, CPGEM, UFSC – Florianópolis – SC- Brasil (2000)

[44] PIMENTEL V. J., Nitretação em peças apresentando furos cilíndricos em forno industrial a plasma. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2007

[45] CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos, 6ªed., São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1988, p. 136, 143-144.

[46] RANALLI, G. A.; PALLONE, A. S. N.; PERREIRA, V. F.; OLIVEIRA, R. G.; MARIANO, N. A.. Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta, Revista Matéria, v. 14, n.2, PP.814-823, 2009

[47] REIS, R. F.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. Nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: influência do tempo de tratamento, *Revista Matéria*, v. 13, n. 2, pp. 304 – 315, 2008.

[48] S-phase surface engineering of Fe–Cr, Co–Cr and Ni–Cr alloys H. Dong\* *International Materials Reviews* 2010 VOL 55 NO 2. Pag 65 a 98.

[49] On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel T. Czerwiec a,\* , H. He b, S. Weber c, C. Dong b, H. Michel

[50] CORDEIRO, R. C., Nitretação iônica por plasma pulsado de aço inoxidáveis duplex. Rio de Janeiro, 2010. Dissertação ( Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de engenharia.

[51] Kimiaki Nagatsuka, Akio Nishimoto, Katsuya Akamatsu Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding

[52] ALLENSTEIN, A. N.; Estudo da Resistência a Cavitação do Aço Inoxidável Martensítico CA6-NM Nitretado por Plasma. 2007. p.84-88.

[53] E. Menthe, A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, K.-T. Rie, “Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding”, *Surface and Coatings Technology*, V. 133, 134, pp. 259-263, Novembro 2010

[54] BLAWERT, C. WEISHEIT, A. MORDIKE, B.L; KNOOP, F.M. Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel. *Surface and Coating Technology* 85, 1996, 15-27.

[55] KLIUAGA, A.M.; POHL, M. Effect of Plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2CrNiMoN22 5 3 duplex stainless steel. *Surface and Coating Technology* 98, 1998, 1205-1210.

[56] BLAWERT, C., MORDIKE, B.L; JIRÁSKOVA, Y.; SCHNEEWEISS, O.. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion

implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 e X2CrNiMoN2253. Surface and Coating Technology 116-119, 1999, 189-198.

[57] BUHAGIAR, J.; LI, X.; DONG, H. Formation and microstructural characterization of S-phase layers in Ni-free austenitic stainless steel by low temperature plasma surface alloying. Surface and Coatings Technology 204 (2009) 330-335.

[58] PINTAÚDE, G. Análise dos Regimes Moderados e Severo de Desgaste Abrasivo utilizando ensaios Instrumentados de Dureza. Tese (Engenharia Mecânica) USP, 2000.

[59] CALLISTER, W.Jr.; Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. 2ª Ed. 2006.

[60] MAGNABOSCO, R. ; BOTTON, T. . VIDA EM FADIGA DE AÇOS CARBONO COM ESTRUTURA BIFÁSICA FERRITA-MARTENSITA. Revista Pesquisa e Tecnologia FEI, São bernardo do Campo, v. 21, p. 19-21, 2001

[61] BIELAWSKI J.; BARANOWSKA, J. Formation of nitride layers on duplex steel – influence of multiphase substrate. Surface Engineering 2010, V. 26, N.4. Pag 299-304.