



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS

MARCELO BROCH

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
SINTERIZADO AISI 316L COM ADIÇÃO DE ÍTRIA**

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Moré Farias

Caxias do Sul

2022

**MARCELO BROCH**

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
SINTERIZADO AISI 316L COM ADIÇÃO DE ÍTRIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Moré Farias

**Caxias do Sul  
2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

B863n Broch, Marcelo

Nitretação a plasma de aço inoxidável austenítico sinterizado AISI 316L com adição de ítria [recurso eletrônico] / Marcelo Broch. – 2022.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2022.

Orientação: Maria Cristina Moré Farias.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Nitração. 2. Radiofrequência. 3. Aço inoxidável. I. Farias, Maria Cristina Moré, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 66.095.81

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

**MARCELO BROCH**

**NITRETAÇÃO A PLASMA DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
SINTERIZADO AISI 316L COM ADIÇÃO DE ÍTRIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. María Cristina Moré Farias

**Aprovado em 28/10/2022**

**Banca Examinadora**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. María Cristina Moré Farias

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Universidade de Caxias do Sul

Dr. Michell Felipe Cano Ordoñez

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Fabiano Dornelles Ramos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

Aos que continuam em frente  
apesar das dificuldades.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe Salete, meu pai Itamar e minha irmã Tais pelo incentivo ao estudo e palavras de encorajamento.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. María Cristina Moré Farias, pela paciência, ensinamentos e constante apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Franciso Lanferdini Serafini e Dr. Michell Felipe Cano Ordoñez pelas importantes contribuições ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Cesar Aguzzoli pela disponibilização do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos – LESTT I e ao Me. Cristian Padilha Fontoura pelo apoio indispensável na realização dos experimentos em laboratório e momentos de conversa.

Ao Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa pelo acesso ao laboratório quando necessário e ao bolsista Michael pelo auxílio. Às professoras Dra. Janete Eunice Zorzi e Dra. Jadna Catafesta pelo acesso aos laboratórios e a bolsista Thaysa pelo auxílio.

À Universidade de Caxias do Sul por toda a infraestrutura disponibilizada à pesquisa deste trabalho, e também aos professores e funcionários do programa de pós graduação PPGMAT-UCS pela louvável dedicação e esforço para manutenção e aprimoramento do programa. À CAPES pelo programa de incentivo financeiro à pesquisa, sem o qual não seria possível.

Ao Me. Arnaldo Oliveira Lima pelo apoio nos ensaios na Universidade de São Paulo. Aos colegas de IFRS, Me. Bruno Bueno, prof. Me. Celso Roman Jr., Me. Diego Chiarello, prof. Me. Eduardo Thomazi, prof. Dr. Juliano Cantarelli Toniolo e aos professores Dr. Alexandre Luis Gasparin e Dr. Fabiano Dorneles Ramos pelo incentivo.

À Deus, acima de tudo, por colocar todos em meu caminho como oportunidade de desenvolvimento nesta passagem.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizada a nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico 316L sinterizado, com e sem adição de ítria. A configuração do tipo cátodo oco foi utilizada no reator de nitretação. Variando-se inicialmente a posição das amostras na câmara, o tempo, a temperatura e a pressão de trabalho dos gases, a condição adequada de nitretação foi atingida, ou seja, aquela que evitou a formação de nitretos, proporcionou formação de austenita expandida e maior espessura de camada. Tal condição se deu em um tratamento realizado sob 400 °C, por 4 h, sob uma pressão de trabalho de 25 Pa, com mistura de gases na proporção 3N<sub>2</sub>:1H<sub>2</sub>. A maior espessura de camada contribuiu também no bom desempenho do aço inoxidável 316L nos ensaios de riscamento, o qual apresentou menor força de atrito, menor largura e profundidade dos riscos, e menor volume de desgaste na condição ideal de nitretação.

Palavras-chave: nitretação a plasma; 316L; radiofrequência; austenita expandida.

## ABSTRACT

In this work, plasma nitriding of sintered 316L austenitic stainless steel was performed, with and without addition of yttria. The hollow cathode type configuration was used in the nitriding reactor. Initially varying the position of the samples in the chamber, the time, the temperature and the working pressure of the gases. The adequate nitriding condition was reached, that is, the one that avoided the formation of nitrides, provided the formation of expanded austenite and thicker nitrided layer. This condition occurred in a treatment carried out at 400 °C, for 4 h, under a working pressure of 25 Pa, with a mixture of gases in the proportion 3N<sub>2</sub>:1H<sub>2</sub>. The thicker nitrided layer also contributed to finest performance of 316L stainless steel in the scratch tests, which exhibit lower friction force, minor width and depth of scratches, and lower wear volume in the ideal nitriding condition.

Keywords: plasma nitriding; 316L; radio frequency; expanded austenite.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Difractogramas para amostras de AISI 316L não tratadas (untreated) e nitretadas em diferentes temperaturas por 60 min. Adaptado de [41] 24
- Figura 2 – Difractogramas para amostras de AISI 316L não tratadas (untreated) e nitretadas sob 540 °C em diferentes tempos. Adaptado de [41] ..... 24
- Figura 3 – Esquema básico de uma câmara de nitretação ..... 26
- Figura 4 – Estrutura da fase austenita expandida por nitrogênio. Adaptado de [50] ..... 27
- Figura 5 – Imagem da superfície de aço inoxidável 316 mostrando o relevo causado pela movimentação relativa dos grãos, devido às tensões residuais compressivas desenvolvidas na nitretação. Adaptado de [52] ..... 28
- Figura 6 – Micrografia da superfície de aço inoxidável AISI 316L nitretado por 5 h sob 430 °C. Adaptado de [17] ..... 28
- Figura 7 – Representação esquemática do efeito de borda em torno de uma amostra. Adaptado de Cordeiro [54] ..... 29
- Figura 8 – Aparato da fonte de potência LESTT-UCS ..... 31
- Figura 9 – Geometria das amostras nitretadas a plasma ( $A = 8$ ,  $C = L = 10$  mm) 35
- Figura 10 – Representação esquemática de uma curva típica carga - deslocamento obtida no ensaio de indentação instrumentada. A área azul (1) representa o trabalho plástico, e a área cinza (2), o trabalho elástico ..... 38
- Figura 11 – Difractogramas das amostras nitretadas a 400 °C, por 4 h, com variação da pressão de trabalho. (a) 316L com ítria. (b) 316L sem ítria ..... 40
- Figura 12 - Difractogramas das amostras nitretadas a 400 °C, 25 Pa de pressão de trabalho, com variação do tempo de nitretação. (a) 316L com ítria. (b) 316L sem ítria ..... 41
- Figura 13 – Fotografia da superfície das amostras do aço 316L, com e sem ítria, nitretadas a 400 °C por 4 h ..... 43
- Figura 14 – Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas (centro e borda da amostra) a 400 °C, por 4 h e com pressão de trabalho de 100 Pa e 25 Pa ..... 44
- Figura 15 – Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, com variação do tempo de nitretação ..... 45
- Figura 16 – Micrografias de MEV-FEG da seção transversal das amostras nitretadas a 400 °C, por 4 h, com variação da pressão de trabalho ..... 46
- Figura 17 – Micrografias de MEV-FEG da seção transversal das amostras nitretadas a 400 °C, por 4 h e 2 h, com pressão de trabalho e do tempo de 25 Pa. 47

Figura 18 – Espessura das camadas nitretadas para as pressões de trabalho de 25, 50, 100 e 160 Pa, para um tempo de 4 h.....	48
Figura 19 – Espessura das camadas nitretadas sob pressão de trabalho de 25 Pa (2 e 4 h) e de 50 Pa (4 h) sob substrato de aço inoxidável austenítico sem e com adição de ítria .....	49
Figura 20 – Curvas de carga - profundidade de penetração das amostras nitretadas (superfície e substrato) sob pressão de trabalho de 25 Pa e tempo de 2 h .....	49
Figura 21 – Curvas de carga - profundidade de penetração das amostras nitretadas (superfície e substrato) sob pressão de trabalho de 25 Pa e tempo de 4 h .....	50
Figura 22 – Curvas de carga - profundidade de penetração das amostras nitretadas (superfície e substrato) sob pressão de trabalho de 50 Pa e tempo de 4h .....	51
Figura 23 – Variação da dureza das amostras nitretradas, da superfície na direção do substrato de aço inoxidável austenítico. Amostras nitretadas com pressão de 25 Pa (2 e 4 h) e 50 Pa (4 h). .....	51
Figura 24 - Variação da dureza das amostras nitretradas, da superfície na direção do substrato de aço inoxidável austenítico com adição de ítria. Amostras nitretadas com pressão de 25 Pa (2 e 4 h) e 50 Pa (4 h).....	52
Figura 25 – Dureza das superfícies nitretadas obtidas com pressão de 25 Pa (2 e 4 h) e de 50 Pa (4 h) sob substrato de aço inoxidável austenítico 316L sem e com adição de ítria. ....	53
Figura 26 – Energia de deformação elástica ( $W_e/W_t$ ) das superfícies nitretadas com pressão de 25 Pa (2 e 4 h) e 50 Pa (4 h) sob o substrato de aço inoxidável austenítico 316L sem e com ítria.....	54
Figura 27 – Microscopia ótica das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, com variação do tempo, após ensaio de riscamento com carga crescente de 100-500 mN. O sentido do movimento relativo da ponteira é da direita para a esquerda para as amostras nitretadas.....	55
Figura 28 – Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, com variação do tempo, após ensaio de riscamento com carga crescente de 100 -500 mN .....	56
Figura 29 – Variação da força normal e profundidade do risco. Aço 316L sem nitretação. Ensaio de riscamento com carga crescente .....	57
Figura 30 – Variação da força de atrito, força normal e profundidade do risco. Aço 316L nitretado a 25 Pa, 2 h. Ensaio de riscamento com carga crescente...	57

Figura 31 – Variação da força de atrito, força normal e profundidade do risco. Aço 36L nitretado a 25 Pa, 4 h. Ensaio de riscamento com carga crescente...	58
Figura 32 – Evolução da força de atrito de riscamento ao longo da distância percorrida do aço sem nitretação e nitretado a 25 Pa, por 2 h e 4 h. Ensaio de riscamento com carga normal crescente. ....	59
Figura 33 - Microscopia ótica das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, tempo de nitretação de 2 h, após ensaio de riscamento com carga constante .....	60
Figura 34 - Microscopia ótica das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, tempo de nitretação de 4 h, após ensaio de riscamento com carga constante .....	61
Figura 35 – Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, tempo de nitretação de 2 h, após ensaio de riscamento com carga constante .....	62
Figura 36 - Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, tempo de nitretação de 4 h, após ensaio de riscamento com carga constante .....	63
Figura 37 – Evolução da força de atrito de riscamento ao longo da distância percorrida do aço 316L sem nitretação. Ensaio de riscamento com carga constante. (a) primeira repetição. (b) segunda repetição.....	64
Figura 38 – Evolução da força de atrito de riscamento ao longo da distância percorrida do aço 316L nitretado a 25 Pa por 2 h. Ensaio de riscamento com carga constante. (a) primeira repetição. (b) segunda repetição .....	64
Figura 39 – Evolução da força de atrito de riscamento ao longo da distância percorrida do aço 316L nitretado a 25 Pa por 4 h. Ensaio de riscamento com carga constante .....	65
Figura 40 – Força de atrito de riscamento médio em função da carga normal para o aço sem nitretação e nitretado a 25 Pa, por 2 h e 4 h. Ensaio de riscamento com carga constante .....	66
Figura 41 – Volume de removido por riscamento para as cargas de 200, 300 e 500 mN das amostras de aço 316L sem ítria (a) e com ítria (b).....	67
Figura 42 – Largura (a) e profundidade (b) dos riscos gerados com carga normal de 500 mN (maior valor) nas amostras de aço 316 L sem ítria, com e sem tratamento.....	68
Figura A.1 – Posições das amostras na câmara .....	82
Figura A. 2 – Difratograma das amostras nitretada e de referência .....	83

Figura A. 3 – Difractogramas das amostras nitretadas com variação da posição da amostra (a), do tempo (b), temperatura de tratamento (c), e pressão (d)...	85
Figura A. 4 – Comparativo entre difratogramas das amostras não nitretadas e nitretadas a 400 °C, por 4 h, na posição horizontal.....	87
Figura A. 5 – Regiões examinadas nas superfícies nitretadas. 1 - Borda; 2 - Transição; 3 - Centro.....	87
Figura A. 6 – Micrografia obtida por MEV-FEG da microestrutura das superfícies nitretadas, região 1 - Borda. Tratamento de nitretação realizado a 400 °C, por 4 h, pressão de trabalho de 160 Pa, na posição horizontal. (a) 316LY_P1400D4 (AISI 316L com ítria). (b) 316L_P1400D4 (AISI 316L sem ítria). Nas micrografias se indicam: a - Maclas; b - Bandas de deslizamento; c - Poros; d - Relevo .....	88
Figura A. 7 – Mapa de EDS da amostra 316LY_P1400D4 da região 1 - Borda .....	90
Figura A. 8 – Mapa de EDS da amostra 316L_P1400D4 da região 1 - Borda.....	91
Figura A. 9 – Imagens das superfícies nitretadas. Tratamento de nitretação realizado a 400 °C, por 4 h, pressão de trabalho de 160 Pa, na posição horizontal. (a) 316LY_P1400D4 (AISI 316L com ítria). (b) 316L_P1400D4 (AISI 316L sem ítria).....	92
Figura A. 10 – Micrografia obtida por MEV-FEG da microestrutura da camada nitretada da amostra 316LY_P1400D4, na região 2 - Transição (a) e na região 3 - Centro (b), e da amostra 316L_P1400D4, na região 2 - Transição (c) e na região 3 – Centro (d). Tratamento de nitretação realizado a 400 °C, por 4 h, pressão de trabalho de 160 Pa, na posição horizontal.....	93
Figura A. 11 – Mapa de EDS para a variação de nitrogênio das amostras nitretadas. (a) 316LY_P1400D4. (b) 316L_P1400D4 .....	94
Figura A. 12 – MEV-FEG da seção transversal das amostras nitretadas. (a) 316LY_P1400D4. (b) 316L_P1400D4.....	95

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.1.1	Objetivo geral.....	18
1.1.2	Objetivos específicos .....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS .....	19
2.1.1	Aço inoxidável austenítico AISI 316L .....	20
2.1.2	Aço inoxidável austenítico AISI 316L sinterizado.....	21
2.2	NITRETAÇÃO A PLASMA .....	21
2.2.1	Nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos.....	23
2.2.2	“Efeito de borda” nas camadas nitretadas.....	28
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
3.1	AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	30
3.2	NITRETAÇÃO A PLASMA DAS AMOSTRAS.....	30
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
3.3.1	Fases cristalinas.....	35
3.3.2	Microestrutura .....	36
3.3.3	Dureza .....	37
3.3.4	Resistência ao riscamento.....	38
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
4.1	FASES CRISTALINAS .....	40
4.2	MORFOLOGIA DAS SUPERFÍCIES NITRETADAS (TOPO).....	43
4.3	MORFOLOGIA DAS CAMADAS NITRETADAS (SEÇÃO TRANSVERSAL) .....	46
4.4	DUREZA .....	49
4.5	RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO DAS CAMADAS NITRETADAS .....	54
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>71</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>
	<b>ANEXO A - TESTES PRELIMINARES DE NITRETAÇÃO A PLASMA POR RF .....</b>	<b>82</b>
A.1	MICROESTRUTURA DO TOPO DA CAMADA NITRETADA .....	87
A.2	MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA CAMADA NITRETADA.....	94

## 1 INTRODUÇÃO

Tratamentos de superfícies assistidos por plasma, como nitretação e carbonitretação, têm sido amplamente utilizados com a finalidade de reduzir os efeitos deletérios da porosidade na resistência à fadiga, à corrosão e ao desgaste de aços sinterizados e inclusive aplicados em componentes do setor automotivo [1–5]. No caso dos aços inoxidáveis sinterizados, estima-se que um carro produzido nos Estados Unidos da América utiliza em média 20 kg em peças de material sinterizado, como por exemplo em engrenagens e válvulas de motores [6].

Tratamentos de nitretação a plasma em materiais sinterizados tem algumas vantagens em relação aos processos convencionais, tais como nitretação a gás com amônia ( $\text{NH}_3$ ) ou com banho de sais. O tratamento de nitretação em banho de sais exige a limpeza do componente sinterizado para evitar a eventual corrosão e desgaste abrasivo provocados pelos sais residuais e corrosivos retidos nos poros do material. No material sinterizado nitretado a gás, os gases que penetram através dos poros abertos e interconectados favorecem a formação de uma camada de compostos duros no entorno dos poros, o que resulta na fragilização do material sinterizado [7,8]. Além dos benefícios para o meio ambiente em relação aos processos convencionais, a nitretação a plasma reduz a influência da porosidade nas características da camada nitretada e, portanto, permite a produção de camadas com estrutura, espessura e dureza específicas. Isso é possível devido à flexibilidade de ajustes dos parâmetros de tratamento, tais como o tempo, temperatura de tratamento, mistura de gases, corrente e tensão [2,4,9,10].

Camadas superficiais nitretadas constituídas por fases definidas podem ser produzidas dependendo da composição do material. O melhor resultado do tratamento de nitretação ocorre com aços que contêm elementos de liga que

possuam alta afinidade com o nitrogênio (N), como cromo (Cr), alumínio (Al), molibdênio (Mo), manganês (Mn), vanádio (V) e titânio (Ti) [10]. Em especial, a nitretação a plasma tem proporcionado um aumento expressivo da dureza da superfície de aços inoxidáveis austeníticos (ligas ferro-cromo-níquel ou ferro-cromo-níquel-molibdênio) sinterizados [3,10,11].

No entanto, apesar da excelente resistência à corrosão e à oxidação a elevadas temperaturas dos aços inoxidáveis austeníticos, na ausência de tratamento superficial, os baixos níveis de resistência ao desgaste e dureza são entraves para sua maior utilização em diferentes campos de aplicação [12]. Suas limitadas propriedades tribológicas, como coeficiente de atrito elevado e baixa resistência ao desgaste, formam as principais barreiras para essa maior aplicação, sob condições de desgaste em ambiente corrosivo. Nesse tipo de meio, a corrosão é acelerada pela fricção entre as superfícies e o desgaste é acelerado pela corrosão. Esse efeito sinérgico entre desgaste e corrosão resulta em uma perda significativa de volume do material [13].

O aumento do desempenho tribológico e anticorrosivo dos aços inoxidáveis austeníticos por nitretação a plasma possibilita a escolha destes materiais para aplicações na indústria química, farmacêutica ou médica [14]. No entanto, esse tratamento de superfície pode se tornar inefetivo, caso ocorra a precipitação de nitretos de cromo e de ferro na camada nitretada, por causarem uma redução da resistência à corrosão [10]. Esses efeitos negativos têm sido contornados em aços inoxidáveis nitretados a plasma por meio da modificação da temperatura e pressão de tratamento ou pela incorporação de compostos de terras raras na composição do material sinterizado [15].

Excelentes resultados foram obtidos por Mendes *et al.*, [3], no qual foi realizada a nitretação em baixas temperaturas (até 440 °C), de amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L sinterizadas. Dessa forma evitou-se a formação de nitretos de cromo e a resistência à corrosão pelo menos se manteve similar ao

observado antes do tratamento. Foi utilizada uma mistura de gases 60 % N<sub>2</sub>, 20 % H<sub>2</sub> e 20 % Ar com uma pressão de 800 Pa. Por meio da formação da fase austenita expandida por nitrogênio, houve a formação de uma camada nitretada contínua e dura, e, portanto, melhora nas propriedades tribológicas e aumento da dureza (1343 HV<sub>0,025</sub> para a amostra nitretada em 440 °C), combinada com ótima resistência à corrosão. Assim, por essas importantes combinações de propriedades, a austenita expandida por nitrogênio é reconhecida como um dos mais importantes avanços na área dos aços inoxidáveis [11,16–18].

A outra alternativa é a introdução de compostos de terras raras, como o óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou ítria, que se assemelha muito aos óxidos da família dos lantanídeos em termos de propriedades. É comercializado na forma de um pó branco, produzido industrialmente por extração com solventes de minérios que contém os lantanídeos mais pesados. A ítria é caracterizada pela alta estabilidade térmica e tem sua aplicação na tecnologia de materiais dependente desta propriedade [19].

Kumar, Sai e Krishna [20], ao adicionar 1% de ítria em massa em um aço inoxidável sinterizado do tipo SS310 (Fe-24Cr-20Ni-2Mn), aumentaram significativamente o limite de resistência a tração da liga. Em 28 °C, o limite de resistência a tração foi de 516 MPa, enquanto que em 300 °C foi de 456 MPa.

A incorporação de ítria em alumínio também foi investigada por Zhang e Li [21] como forma de aumentar a resistência ao desgaste por deslizamento. Em ensaios do tipo pino no disco, tanto em condições normais quanto em ambiente corrosivo (solução de ácido nítrico), os pinos de alumínio com adição de 1% de ítria em massa, dispersa na matriz, apresentaram maior resistência ao desgaste do que amostras de alumínio puro.

Ligar o aço inoxidável austenítico sinterizado AISI 316L com partículas de ítria aumentou o conteúdo de nitrogênio na camada nitretada. A adição de ítria



na matriz de aço inoxidável austenítico provou ser de grande valia na realização de tratamentos de nitretação mais eficientes, pois favoreceu a difusão do nitrogênio intersticial no material. Ensaios de desgaste microabrasivo mostraram que a adição de ítria no material sinterizado proporciona maior resistência ao desgaste para todos os tempos de nitretação. Este comportamento está relacionado com a dureza, espessura e quantidade de austenita expandida por nitrogênio na camada nitretada [15]. Trabalhos desta natureza ainda são escassos, portanto, há uma lacuna a ser explorada, em termos de adição de elementos de terras raras combinada com tratamentos assistidos por plasma em aços inoxidáveis sinterizados.

O processo de nitretação a plasma se caracteriza pela submissão de uma peça a uma descarga luminescente ou plasma em uma atmosfera de hidrogênio/nitrogênio com pressão na faixa de 100 Pa a 1000 Pa. Durante um tratamento de nitretação a plasma na superfície de um componente, diferentes eventos, como a dissipação de calor produzida pelo bombardeamento das partículas do cátodo (amostra ou peça), formação de defeitos cristalinos na amostra, formação de nitretos, difusão de nitrogênio e a pulverização catódica (*sputtering*), determinam as características das camadas nitretadas. Tratamentos em baixas temperaturas (abaixo de 450 °C) costumam ser difíceis, devido ao aquecimento da peça decorrente do evento de bombardeamento de íons, especialmente, quando se trata de aços inoxidáveis austeníticos. Além disso, tratamentos em baixa pressões (abaixo de 10 Pa) como aqueles produzidos por fontes de radiofrequência (RF) se caracterizam por conter uma grande quantidade de espécies ativas que promovem um aumento da eficiência da nitretação [22]. Diferentemente da tradicional descarga luminescente (ou plasma) por corrente direta (DC), aquela por radiofrequência (RF) pode ser aplicada tanto em materiais condutores como em materiais não condutores da corrente elétrica [23]. No caso de materiais isolantes, pode haver problemas para a manutenção

do plasma na superfície do material quando utilizada uma fonte DC. Diante disso, em 1965, Davidse e Maissel propuseram o uso de um aparato contendo uma fonte de radiofrequência de 13.56 MHz para pulverizar filmes (*sputter-deposition*) em materiais isolantes e também para limpeza prévia (*sputter-etching*) das superfícies isolantes a serem modificadas. Desta forma, foi possível a aumentar a adesão do filme depositado, inicialmente com grande aplicação na indústria de semicondutores. O princípio parte do aproveitamento da grande diferença de mobilidade entre elétrons e íons, e assim é obtida uma tensão negativa entre a superfície do material isolante e o plasma. A partir de então a pulverização catódica (*sputter-deposition*) e a limpeza superficial (*sputter-etching*) via RF se tornaram amplamente utilizadas para materiais isolantes tais como óxido de silício, óxido de alumínio, e outros óxidos nos quais os limites de temperatura do substrato impedem o uso de outras técnicas, ou em que o controle da composição é mais fácil de alcançar do que em outros métodos, ou ainda em filmes ou alvos que são isolantes [24].

Portanto, pode-se afirmar que a nitretação a plasma, especialmente nitretação a plasma via radiofrequência (RF) é um dos mais efetivos processos de tratamento superficial em baixas temperaturas, evitando assim modificações na microestrutura e alterações indesejáveis nas propriedades mecânicas do material base [25].

As principais vantagens da nitretação em geral são: redução da duração do processo, capacidade de tratar peças de geometrias complexas, e eliminação de efeitos indesejáveis sobre a rugosidade superficial das peças tratadas. Além disso, as camadas produzidas por esta técnica são mais resistentes ao desgaste e à fadiga e mostram melhores propriedades de plasticidade [12].

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Estudar a microestrutura e resistência ao riscamento do aço sinterizado AISI 316L nitretado a plasma com variação da pressão.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Identificar os parâmetros de nitretação a plasma com fonte RF mais apropriados para a formação de austenita expandida.
- Estudar a ocorrência do efeito de borda na superfície nitretada com a variação da pressão do gás do processo de nitretação a plasma com fonte RF.
- Investigar o efeito da adição de ítria nas características da camada nitretada, no que se refere à formação de austenita expandida e de nitretos, espessura e resistência ao riscamento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas não magnéticas de ferro-cromo, níquel e baixo teor de carbono. Em sua microestrutura os átomos estão arranjados em um reticulado cristalino cúbico de faces centradas (CFC), que caracteriza a fase austenita ( $\gamma$ ). Esses materiais apresentam uma boa combinação de propriedades mecânicas, soldabilidade, conformabilidade e resistência à corrosão. Esta última propriedade pode ser melhorada pela adição de elementos de liga como molibdênio e pela redução do teor de carbono. Possuem excelente resistência à oxidação e à corrosão quando expostos à altas temperaturas, e por isso são amplamente utilizados na indústria química e de alimentos. No entanto, apresentam dureza e resistência ao desgaste relativamente baixas, o que impede sua aplicação em componentes nos quais estas propriedades são requisitos [26].

Os aços inoxidáveis austeníticos que contém cromo e níquel e baixos teores de manganês são classificados como série 300 e os aços inoxidáveis contendo cromo, níquel e altos teores de manganês são classificados como série 200. Quanto às propriedades mecânicas, um aço inoxidável da série 300 pode atingir limite de escoamento de 205 a 275 MPa, limite de resistência à tração de 520 a 760 MPa, e alongamento em torno de 40 % a 60 %. Tais propriedades ainda podem ser aumentadas por meio do trabalho a frio, como no caso dos arames trefilados, nos quais o limite de resistência à tração pode superar 1200 MPa [27]. Esses aços diferem em composição e propriedades, no entanto, têm muitas características em comum. Eles podem ser endurecidos por trabalho a frio, no entanto, não são endurecíveis por tratamento térmico. Além disso, possuem excelente conformabilidade quando trabalhados a quente. Na condição recozidos, todos os aços inoxidáveis austeníticos são essencialmente não magnéticos, mas alguns se tornam magnéticos pelo trabalho a frio [28].

As várias classes de aços inoxidáveis austeníticos apresentam excelente resistência à corrosão em diversos ambientes. Resistem aos ataques atmosféricos e de diversos gases industriais, químicos e sob altas temperaturas, próximas de 1110 °C. A depender da composição da liga se determina o quanto ela irá resistir à corrosão em determinado ambiente. Além de possuírem ótima resistência à oxidação sob altas temperaturas, também estão entre as primeiras escolhas para uso em temperaturas extremamente baixas, em virtude de não se tornarem frágeis em comparação a outros tipos de aços. Todos os aços inoxidáveis austeníticos são suscetíveis, em algum grau, a trincas por corrosão sob tensão e alguns podem apresentar trincas de solidificação [28].

### **2.1.1 Aço inoxidável austenítico AISI 316L**

O aço inoxidável austenítico AISI 316L tem composição química similar à do AISI 316, no entanto, com menor teor de carbono, 0,03 e 0,08 percentual em massa, respectivamente, o que auxilia na diminuição da sensitização – precipitação de carbonetos de cromo [29]. Essa redução no teor de carbono visa inibir a referida precipitação, evita-se assim a remoção de cromo das adjacências dos contornos de grãos, de forma a aumentar a resistência à corrosão intergranular [30]. Os principais elementos de liga que compõem o aço inoxidável austenítico AISI 316L (percentual em massa) são: carbono (máximo 0,03), manganês (máximo 2,0), silício (máximo 1,0), cromo (16,0-18,0), níquel (10,0-14,0) e molibdênio (2,0-3,0) [29].

O cromo (acima de 10 %) e o níquel (acima de 6 %) são os principais responsáveis pela resistência à corrosão contra o ataque de soluções neutras de cloretos. O níquel também melhora as propriedades mecânicas e a resistência à oxidação sob altas temperaturas. Por sua vez, o molibdênio melhora a resistência à corrosão em ambientes contendo ácido sulfúrico e sulfurosos em altas temperaturas, em soluções neutras de cloretos e em ambientes marinhos [30].

### 2.1.2 Aço inoxidável austenítico AISI 316L sinterizado

No que tange aos aços inoxidáveis fabricados por sinterização através da metalurgia do pó, estes apresentam menor resistência mecânica que os aços inoxidáveis fundidos ou forjados, devido à sua porosidade característica do processo de fabricação. Os poros são concentradores de tensão, podem tornar qualquer material sinterizado qualitativamente inferior, em relação às propriedades de resistência mecânica e dureza [14]. A resistência à oxidação e corrosão também são diminuídas pela presença de poros [31]. No caso do aço inoxidável AISI 316L sinterizado, o limite de resistência à tração encontrado por Kurgan e Varol em sua pesquisa [32], foi de 300 MPa, abaixo dos valores de referência para aços inoxidáveis fundidos da série 300.

Contudo, a manufatura de componentes de aço inoxidável por meio da metalurgia do pó oferece vantagens, principalmente para fabricação de peças de pequeno porte e de geometrias complexas. Proporciona boa precisão dimensional e alto acabamento superficial, com relativo baixo custo de produção. Também são capazes de atender aos quesitos de resistência à corrosão e aparência estética de forma superior aos demais aços produzidos pela metalurgia do pó [31,33].

## 2.2 NITRETAÇÃO A PLASMA

A nitretação é comprovadamente eficiente em proporcionar melhores propriedades de dureza e resistência à corrosão na superfície de metais ferrosos, ligas de alumínio, de titânio e de cromo [34]. Esse tratamento termoquímico é amplamente utilizado em componentes de aço a nível industrial, tais como em eixos, rolamentos, engrenagens, bicos de injeção, matrizes, moldes, para citar alguns [35].

A nitretação a plasma normalmente ocorre por meio de uma descarga elétrica na mistura dos gases nitrogênio ( $N_2$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) sob baixa pressão em uma câmara sob vácuo. A peça é tratada como cátodo e a câmara de nitretação é o ânodo, aterrada [9]. Através de uma diferença de potencial, os gases são ionizados e o plasma é gerado.

Os tratamentos de nitretação a plasma se mostraram mais eficientes entre os métodos a gás e em banho de sais pelos seguintes motivos: possibilitam tempos e temperaturas de tratamento menores; a própria energia do plasma serve para aquecer o material, o que reduz o consumo de energia; utiliza-se gases inertes, o que elimina danos à saúde dos trabalhadores e ao meio ambiente; como é um processo sob baixa pressão, há economia de gases; e por fim, tem-se um melhor controle dos parâmetros de tratamento, proporcionando repetibilidade dos ensaios. [9,35].

O desempenho da nitretação a plasma, tratando-se de espessura e composição da camada superficial, depende das condições de nitretação, bem como das propriedades do material, tais como, composição, estrutura cristalina e densidade dos diversos defeitos cristalinos. Os tipos de reações químicas que ocorrem na superfície do material durante o tratamento, assim como a difusão de nitrogênio no material tratado, influenciam diretamente na espessura e composição da camada nitretada. Keddam, em seu trabalho, relatou que a espessura da camada nitretada do aço XC38 (aço carbono) aumentou com a duração do tratamento de plasma, e que um tratamento com duração de 6 h não formou uma espessura de camada nitretada significativa, comparado a um tratamento de 8 h, no qual a espessura de camada nitretada obtida foi na faixa de 3,8 - 4,9  $\mu m$  [36]. Por outro lado, quando um aço baixa-liga da classe AISI 4140, com maior teor de cromo e molibdênio em sua composição, foi nitretado sob as mesmas condições, 500 °C e 8h, foi obtida uma espessura de camada entre 6 e 8  $\mu m$  [37].

### 2.2.1 Nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos

Na nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos, diferentemente da nitretação de outros aços-liga, há formação de austenita expandida, denominada fase S ou  $\gamma_N$ . Sob altas concentrações de nitrogênio em relação ao seu limite de solubilidade, a austenita fica supersaturada em nitrogênio e a sua estrutura cristalina sofre um aumento de seus parâmetros de rede, a fim de acomodar o nitrogênio em excesso. Uma forma de comprovar a formação de austenita expandida é pela técnica de Difração de Raios X (DRX), a qual indica os picos de austenita mais largos e deslocados para ângulos  $2\theta$  menores no difratograma [34,38–42]. Na Figura 1, adaptada do trabalho de Li, Wang e Wang [40], no qual investigaram a formação da camada de austenita expandida em aço inoxidável AISI 316L nitretado sob altas temperaturas e com tempo reduzido de tratamento, é perceptível o deslocamento dos picos das amostras nitretadas por 60 min sob diferentes temperaturas para menores ângulos  $2\theta$ . Quando comparados os picos  $\gamma$  (111) das amostras não tratadas (*untreated*) e os picos  $\gamma$  (111) das amostras nitretadas a 560 °C, há evidência da formação de austenita expandida, picos estes então identificados como  $\gamma_N$  (111).



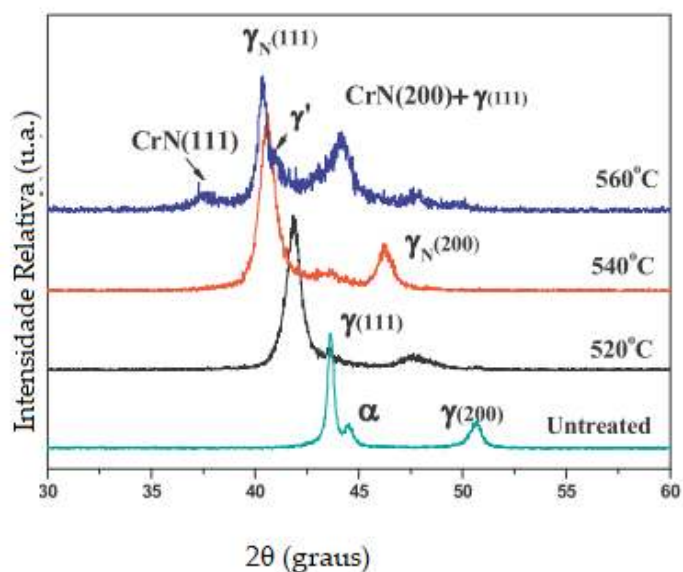


Figura 1 – Difratomogramas para amostras de AISI 316L não tratadas (untreated) e nitretadas em diferentes temperaturas por 60 min. Adaptado de [40]

Na Figura 2, também adaptada do trabalho de Li, Wang e Wang [40] se observa o mesmo fenômeno de deslocamento dos picos para ângulos menores de  $2\theta$ , porém, neste caso, os ensaios foram realizados para tempos de 5, 30, 60 e 120 min, sob uma mesma temperatura, 540 °C.

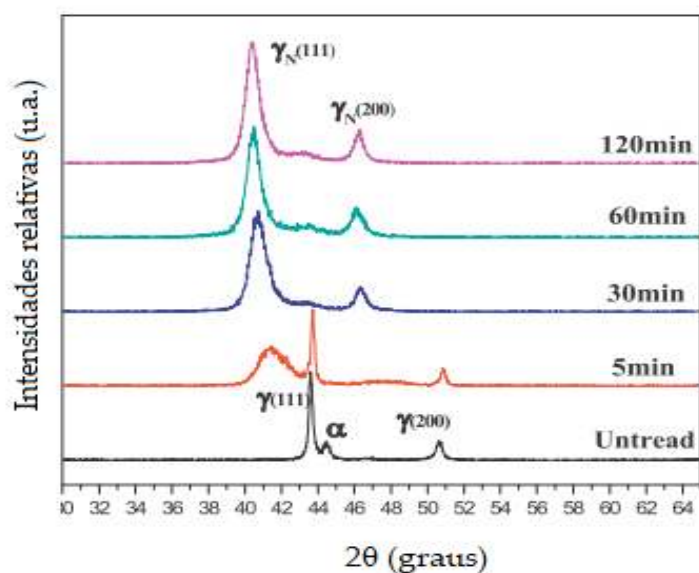


Figura 2 – Difratomogramas para amostras de AISI 316L não tratadas (untreated) e nitretadas sob 540 °C em diferentes tempos. Adaptado de [40]

Em trabalhos prévios que se utilizaram da aplicação de descarga via RF na técnica de nitretação a plasma [42–44], foram obtidos bons resultados em termos de endurecimento superficial de aço inoxidável austenítico sob baixas temperaturas. Desta forma, evitou-se a diminuição das propriedades de resistência ao desgaste, à corrosão e à fadiga desses materiais [12].

Os parâmetros de nitretação a plasma para aços inoxidáveis forjados, como temperatura, tempo e pressão dos gases foram objeto de estudo ao longo dos anos [42,43,45,46]. Em relação à temperatura, sabe-se que ultrapassar 450 °C favorece a formação de nitretos de ferro e cromo, prejudiciais à resistência à corrosão, apesar do aumento da dureza. O tempo de nitretação a partir de 3 h aumenta a espessura de camada, e uma pressão de gases com mistura de N<sub>2</sub>-25%H<sub>2</sub> também contribuiu para maior espessura de camada e conteúdo de nitrogênio [42].

O plasma de baixa pressão via RF é um bom meio de nitretar peças em uma ampla faixa de temperaturas entre (200-500 °C). Este método de nitretação é capaz de produzir camadas mais espessas e ricas em nitrogênio se comparada aos processos convencionais para um determinado tempo [45].

Na Figura 3 é apresentado um esquema de uma câmara de nitretação. Tem-se uma bomba de vácuo conectada à câmara e a válvula para controle dos gases. A amostra é posicionada de maneira a ficar em contato com uma cavidade do reator, a qual é formadora do fenômeno cátodo e torna o plasma intensificado. Essa geometria particular de cátodo oco proporciona uma taxa de ionização maior do que na descarga luminescente anormal, uma vez que esta é modificada e resulta no bombardeamento do cátodo por íons e nêutrons rápidos, o que, conseqüentemente causa um aquecimento eficiente da cavidade e da amostra. [47,48]. O próprio reator funciona como ânodo, aterrado. Dispositivos para controle ainda incluem um leitor de temperatura (pirômetro ótico), medidor de pressão e a fonte de radiofrequência.

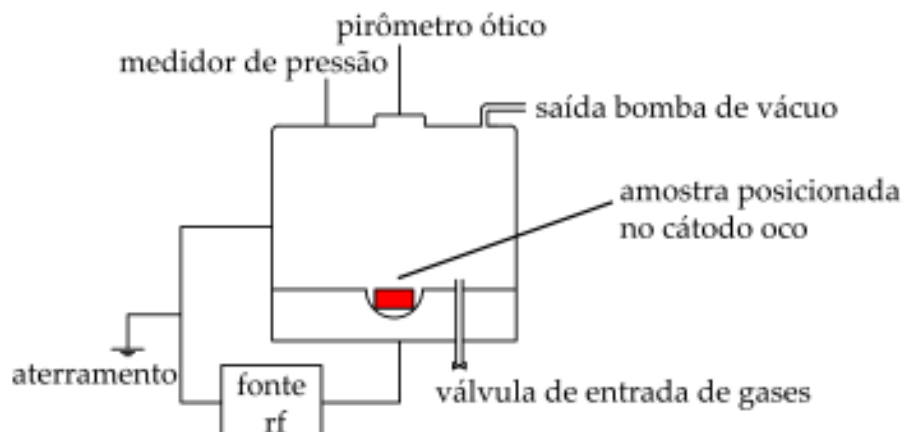


Figura 3 – Esquema básico de uma câmara de nitretação

Após realizado o vácuo na câmara, os gases escolhidos são injetados através das válvulas com pressão controlada sob fluxo constante. Quando estabilizada a pressão, uma tensão é aplicada entre o ânodo e o cátodo (amostra). Isso acelera as cargas livres e faz com que colidam com as moléculas do gás. Assim, a excitação dos átomos e moléculas dos gases na região do cátodo promove a geração de íons e elétrons. Estes íons são acelerados de forma a colidir com o cátodo. Com energia suficiente, esse íon gera elétrons secundários que são acelerados em direção ao ânodo (paredes do reator), estes colidem com as moléculas dos gases no percurso e geram novos elétrons e íons, o que torna a descarga sustentável. Nesse estágio, a descarga é chamada *descarga luminescente normal*. A partir desse momento, a corrente do plasma aumenta até atingir todo o cátodo, sem aumento de tensão elétrica. Então, a partir de um aumento de tensão elétrica eleva-se a corrente do plasma, o que gera a *descarga luminescente anormal*. Esta é a região na qual são realizados os tratamentos superficiais assistidos por plasma, devido à maior densidade de corrente, isto é, maior concentração de elétrons e com o gás altamente ionizado. Desse modo, devido ao bombardeamento iônico e consequente aquecimento do material, se torna possível introduzir o nitrogênio na superfície do material, o que resulta em um tratamento mais eficiente e homogêneo na superfície [5,35].

### 2.2.1.1 Austenita expandida – fase S ou $\gamma_N$

Trata-se de uma fase rica em nitrogênio presente no aço inoxidável austenítico nitretado. Por meio da nitretação a plasma, é possível introduzir nitrogênio na matriz austenítica a fim de elevar a dureza superficial e aumentar a resistência ao desgaste, sem comprometer a resistência à corrosão. Devido ao enriquecimento de nitrogênio na superfície e a formação da fase S no aço inoxidável austenítico, a dureza superficial e a resistência ao desgaste do material nitretado a plasma são significativamente aumentadas. Quando as peças são nitretadas em baixas temperaturas é evitada a precipitação de nitretos de cromo, o que garante sua resistência à corrosão [34]. No entanto, o tratamento deve ser realizado em temperaturas inferiores a 450 °C, pois acima desta temperatura pode haver precipitação de nitretos de ferro e cromo na zona de difusão, os quais apesar de elevarem ainda mais a dureza do material são deletérios às propriedades de resistência à corrosão [15]. Dessa forma, é gerada uma nova camada de difusão, denominada austenita expandida, fase S ou  $\gamma_N$ . As designações austenita expandida, fase S e  $\gamma_N$  referem-se a uma fase metaestável e que apresenta estrutura CFC como a da Figura 4, com alto teor de nitrogênio dissolvido em sítios octaédricos [41,49,50].

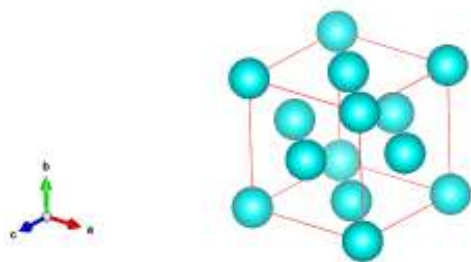


Figura 4 – Estrutura da fase austenita expandida por nitrogênio

A nitretação promove um estado de tensões residuais de compressão, o que deixa a superfície com aspecto de relevo Figura 5, o que pode elevar a dureza superficial de 4 GPa para valores em torno de 14 GPa [51].

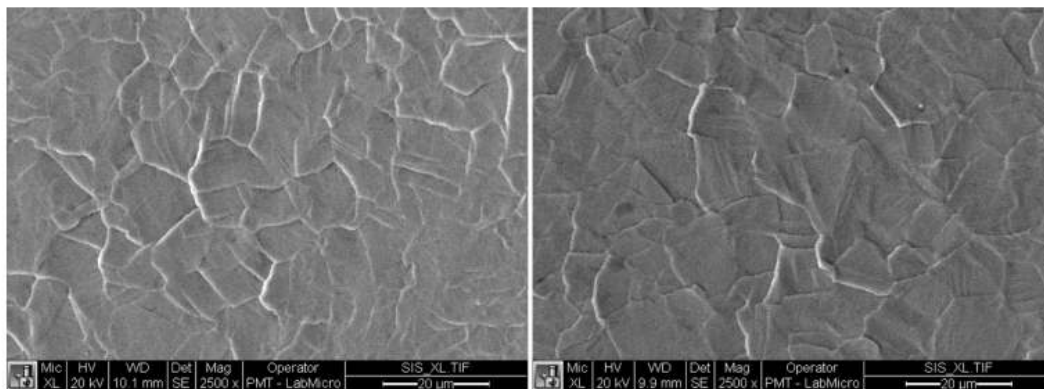


Figura 5 – Imagem da superfície de aço inoxidável 316 mostrando o relevo causado pela movimentação relativa dos grãos, devido às tensões residuais compressivas desenvolvidas na nitretação. Adaptado de [52]

A Figura 6, extraída do trabalho de Borgioli *et al.*, [18], mostra os contornos de grão de alto relevo e alguns com inclinação de forma a ficarem projetados sobre os grãos adjacentes, o que sugere que houve movimentação dos grãos. A formação da camada nitretada é acompanhada por altas tensões de compressão que causam estas deformações plásticas no material.

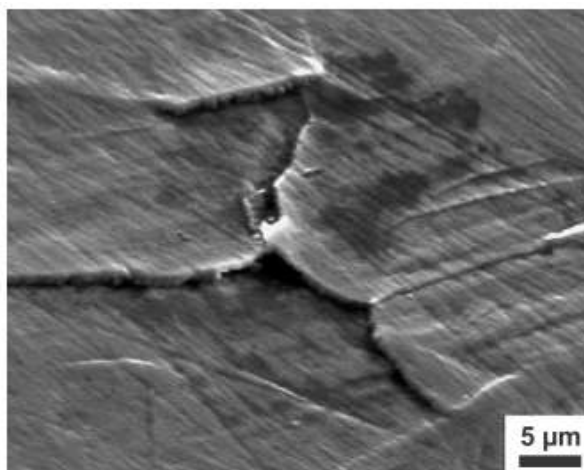


Figura 6 – Micrografia da superfície de aço inoxidável AISI 316L nitretado por 5 h sob 430 °C. Adaptado de [18]

### 2.2.2 “Efeito de borda” nas camadas nitretadas

Apesar de suas vantagens, o processo de nitretação a plasma tem alguns inconvenientes, como alteração da distribuição do plasma decorrente da

geometria da peça tratada. Por exemplo, nesses tratamentos termoquímicos, pode ocorrer o conhecido “efeito de borda”, que produz uma superfície não uniforme visualmente, Figura 7, com diferenças de coloração nas regiões centrais e periféricas. Esse efeito se apresenta como uma região de plasma intensificado próximo às bordas/arestas da amostra, adjacente a uma região de plasma enfraquecido (sombreamento), onde não ocorreu a total remoção da camada de óxido protetora, dificultando a nitretação [53].



Figura 7 – Representação esquemática do efeito de borda em torno de uma amostra. Adaptado de Cordeiro [53]

O efeito de borda ocorre devido ao alto potencial catódico decorrente do plasma que atinge a superfície das amostras. Como resultado das altas distorções no campo elétrico em torno das bordas e arestas, o formato da bainha catódica, associado ao formato da peça, determina a distribuição do fluxo iônico, que gera esses contornos coloridos e com dureza variável.

Esse efeito ocorre principalmente no tratamento assistido por plasma com pressões de trabalho acima de 100 Pa, e em materiais que contêm alto percentual de elementos de liga, como o cromo, presente no aço inoxidável austenítico AISI 316 L [54–57].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AMOSTRAS SINTERIZADAS

As amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L utilizadas neste estudo foram produzidas pela técnica de metalurgia do pó. A composição química do pó desse material é, em teor de massa (% m), 0,025 % C, 0,81 % Si, 0,13 % Mn, 16,8 % Cr, 12,8 % Ni, 2,20 % Mo e o restante em Fe. Também foram produzidas amostras do mesmo aço com adição de pó de óxido de ítrio (1 % m de  $Y_2O_3$ ) com 99 % de pureza.

O pó de aço inoxidável austenítico AISI 316L foi fornecido pela empresa North American Hogänäs, e o pó de óxido de ítrio, pela empresa Sigma-Aldrich. O diâmetro equivalente das partículas  $d_{90}$  ficou em  $112,8 \pm 5,5 \mu m$ , para as partículas de AISI 316L, e  $10,6 \pm 1,9 \mu m$ , para as partículas de  $Y_2O_3$  [15]. Além do trabalho de Figueiredo [58], esses materiais também foram estudados anteriormente para outra pesquisa, conforme artigo dos autores Ordoñez *et al.*, [15], em que analisaram a microestrutura e o desgaste microabrasivo das amostras contendo ítria após nitretação a plasma.

Ambos os materiais foram produzidos no Laboratório de Metalurgia do Pó, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, de São Paulo, no âmbito do trabalho de Figueiredo [58], como descrito brevemente a seguir. Os pós de aço AISI 316L, com e sem  $Y_2O_3$ , foram misturados com 1 % m do ligante Licowax® utilizando um misturador tipo V e, na sequência, compactados sob uma pressão de 400 MPa. Os corpos verdes foram posteriormente sinterizados em atmosfera de argônio, a 1280 °C, durante 30 min [58,59].

#### 3.2 NITRETAÇÃO A PLASMA DAS AMOSTRAS

As amostras sem ítria (referência) foram identificadas como 316L, e as que contêm 1 % m de ítria como 316L- $Y_2O_3$ . Como a amostra 316L- $Y_2O_3$ , contém em

sua composição um constituinte cerâmico, optou-se pela nitretação a plasma utilizando uma fonte de radiofrequência, conforme explicado na seção 1, com base nas referências [15,42,44,45,47]. O plasma foi excitado por radiofrequência (13,56 MHz) mediante uma fonte marca Tokyo Hy-Power, modelo RF-300, capacitivamente acoplada ao eletrodo inferior por um casador de impedância marca Tokyo Hy-Power, modelo MB-300 (Figura 8), ambos disponíveis no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos – LESTT, da Universidade de Caxias do Sul – UCS.

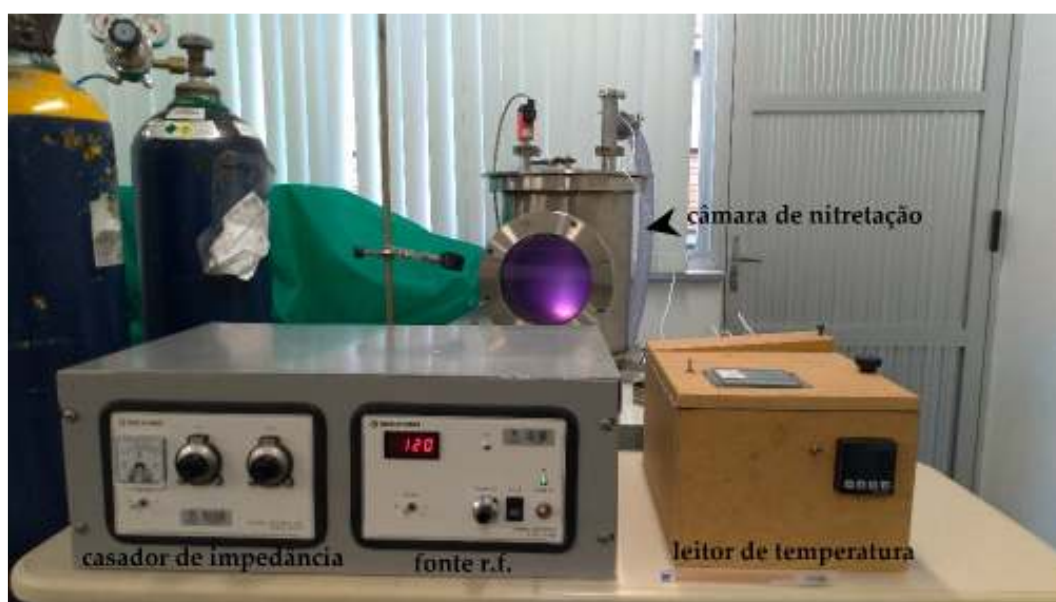


Figura 8 – Aparato da fonte de potência LESTT-UCS

Inicialmente, com o intuito de identificar os parâmetros de nitretação mais apropriados, foram realizados testes preliminares, em que se considerou a pressão, temperatura e tempo de nitretação, bem como a posição da amostra na câmara de nitretação. Para tanto, foram realizados testes com valores de pressão de trabalho de 160, 100, 50 e 25 Pa, temperaturas de 400 e 450 °C e tempos de 2, 4 e 6 h, com as amostras na posição deitada e vertical. As amostras nitretadas nessas condições foram avaliadas por Difração de Raios X (DRX) para a verificação da formação de austenita expandida, e por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), para a avaliação morfológica e



microestrutural da superfície nitretada. Os resultados desses testes se encontram no **Anexo A**.

Nas pesquisas sobre tratamentos de nitretação a plasma utilizando fontes de radiofrequência foram constatadas opiniões dissonantes quanto ao uso de proporções de misturas dos gases e de pressões de trabalho, que variam de 0.4 Pa [43] a 750 Pa [36], para citar alguns. Priest, Baldwin e Fewell, em seu estudo sobre mistura de gases [42], obtiveram maiores espessuras de camada nitretada no aço inoxidável austenítico AISI 316 com 75 % de N<sub>2</sub> e 25 % de H<sub>2</sub>. Assim, no presente trabalho, após definida a mistura de gases de 3N<sub>2</sub>:1H<sub>2</sub>, avaliou-se a posição da amostra, a pressão de trabalho, a temperatura, e o tempo de tratamento.

Alguns trabalhos [42–45,60] recomendam realizar antes da nitretação a plasma um *etching*, que é um processo para limpeza e remoção de óxidos, como o óxido de cromo, da superfície das amostras de aço inoxidável, e que, por conseguinte, facilita a difusão de nitrogênio na superfície durante a nitretação. Nesse processo, utiliza-se uma atmosfera de gás inerte, argônio e/ou hidrogênio, por exemplo, para remoção da camada passiva de óxido de cromo. No entanto, optou-se por seguir a abordagem utilizada em [41], em que se obtiveram maiores espessuras de camada, valores elevados de dureza e formação da fase austenita expandida, prescindido do pré-tratamento com argônio e/ou hidrogênio.

Inicialmente, foram realizados tratamentos com pressão de trabalho de 160 Pa, considerado um valor intermediário entre os tratamentos realizados por Fontoura [61] com fonte RF e aqueles realizados por Ordoñez *et al.* [15] com fonte do tipo DC. Esse valor de pressão de trabalho inicialmente escolhido está dentro da faixa dos tratamentos de nitretação a plasma convencionais, de 100 a 1000 Pa. No entanto, nessa faixa de pressão há uma dificuldade no controle da temperatura, devido ao bombardeamento de íons energéticos, que contribui com o superaquecimento da peça e dificulta o processo de nitretação. O controle é mais difícil quando a nitretação a plasma é realizada a baixas temperaturas,

especialmente, no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, que devem ser nitretados abaixo de 450 °C.

Para contornar esses efeitos deletérios das altas pressões de trabalho, os tratamentos assistidos por plasma são realizados a baixas pressões (abaixo de 10 Pa) com o uso de fontes de radiofrequência [42–44,62]. Nessas condições, devido ao número reduzido de colisões de íons, o plasma contém um grande número de espécies ativas, uma descarga estável e sem formação de arco, o que aumenta a eficiência da nitretação [45]. Assim, na etapa inicial deste trabalho, a pressão no reator foi reduzida gradualmente até 25 Pa, que é o valor mínimo admissível pelo equipamento.

Assim, a partir desses testes preliminares, foram executadas duas séries de tratamentos de nitretação a plasma por RF em amostras de aço AISI 316L, com e sem adição ítria. Ambas as séries foram realizadas com temperatura de 400 °C, composição da mistura de gases de 75 % de N<sub>2</sub> e 25 % de H<sub>2</sub> (3N<sub>2</sub>:1H<sub>2</sub>) e pressão de base de 4 Pa. A primeira série foi realizada com o objetivo de estudar a influência da pressão de trabalho no chamado “efeito de borda” na superfície nitretada. Nesta série, os valores de pressão de trabalho utilizados foram 160, 100, 50 e 25 Pa, e o tempo de nitretação foi de 4 h. A segunda série de tratamentos teve o objetivo de estudar o efeito do tempo de nitretação nas características da camada nitretada. Para tanto, foram realizados tratamentos com duração de 2 e 4 h, com pressão de trabalho de 25 Pa, na qual não foi observado o efeito de borda. Na etapa final de cada série de nitretação, as amostras foram resfriadas sob vácuo por 2 h na própria câmara de tratamento.

Na Tabela 1, apresentam-se os parâmetros de nitretação utilizados em cada série e a respectiva denominação das amostras, de acordo com a pressão e o tempo de nitretação.

Tabela 1 – Parâmetros de nitretação a plasma para as duas séries de tratamentos

	Denominação da amostra	Adição de ítria	Pressão de trabalho (Pa)
<b>Primeira Série</b>	316L_P160t4	Sem ítria	160
	316LY_P160t4	Com ítria	
	316L_P100t4	Sem ítria	100
	316LY_P100t4	Com ítria	
	316L_P50t4	Sem ítria	50
	316LY_P50t4	Com ítria	
	316L_P25t4	Sem ítria	25
	316LY_P25t4	Com ítria	
	Denominação da amostra	Adição de ítria	Tempo de nitretação (h)
<b>Segunda Série</b>	316L_P25t2	Sem ítria	2
	316LY_P25t2	Com ítria	
	316L_P25t4	Sem ítria	4
	316LY_P25t4	Com ítria	

Nas duas séries de tratamentos, foram utilizadas amostras na forma de placa, conforme ilustrado na Figura 9, com exceção dos tratamentos realizados com pressão de trabalho de 160 Pa, em que as amostras tinham formato “triangular” (Figura A.1).

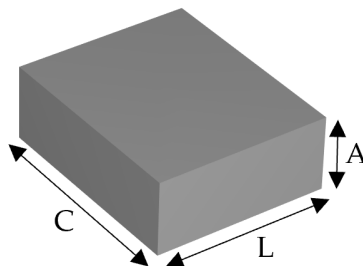


Figura 9 – Geometria das amostras nitretadas a plasma ( $A = 8$ ,  $C = L = 10$  mm)

Para realizar a nitretação, a superfície das amostras foi inicialmente preparada por meio de etapas sequenciais de lixamento, polimento e limpeza final. O lixamento foi realizado em lixadeira metalográfica manual, e o polimento em politriz semiautomática marca Arotec. As lixas utilizadas foram de granulometrias 400, 600 e 1200, nessa sequência. O polimento (grosseiro) foi realizado com panos da marca Arotec modelo TCT (tecido de poliéster) com pastas de diamante de granulometrias  $6\ \mu\text{m}$  e  $3\ \mu\text{m}$ . Posteriormente, foi realizado o polimento final (fino) com sílica coloidal de  $0,25\ \mu\text{m}$ , da marca Struers. Ao término da preparação metalográfica, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com acetona por 10 min e secas por um jato de ar quente.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.3.1 Fases cristalinas

A fim de identificar a fase austenita nas amostras não nitretadas e a fase austenita expandida (fase S) nas amostras nitretadas, foi realizada a análise por DRX utilizando o difratômetro modelo D8 Advance, da marca Bruker, disponível no Laboratório Central de Microscopia – LCMIC da UCS. Os parâmetros de DRX utilizados foram: radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405\ \text{\AA}$ ), passo de  $0,05^\circ$ , 5 s por passo e faixa de medição do ângulo  $2\theta$  de  $35^\circ$  a  $55^\circ$ .

### 3.3.2 Microestrutura

A microestrutura das amostras nitretadas foi avaliada, tanto na superfície (topo) quanto na seção transversal. Para tanto, utilizou-se a técnica de MEV-FEG, com equipamento modelo MIRA 3, marca Tescan, com detector de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), instalado no LCMIC-UCS. A composição química elemental das superfícies nitretadas foi obtida utilizando-se a Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS), com detector de raios X, modelo Max50, marca Oxford, acessório acoplado ao MEV-FEG.

Para analisar a microestrutura da seção transversal da camada resultante do tratamento, as amostras foram cortadas no Laboratório de Caracterização de Materiais para Mineração, da seção UCS do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies – INES. Na sequência, as amostras foram preparadas no Laboratório de Metalografia – LAMET e Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos – LESTT, seguindo a lógica de preparação metalográfica (corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico).

O corte da seção transversal foi realizado em uma cortadora metalográfica de precisão, marca Buehler, modelo ISOMET 4000 com disco de óxido de alumínio, marca Codemaq. O embutimento a quente foi realizado com baquelite em prensa embutidora, modelo EMB30, marca Arotec. O lixamento e polimento foram realizados seguindo a mesma sequência utilizada na preparação das amostras para a nitretação (Seção 3.2). O ataque químico das amostras polidas foi realizado por imersão em reagente químico Kalling (2 g  $\text{CuCl}_2$ , 40 mL de HCl, 40-80 mL de etanol 95 %, 40 mL de água), por 30 segundos, até revelar a microestrutura dos materiais.

### 3.3.3 Dureza

A dureza das camadas nitretadas foi determinada utilizando o ensaio de indentação (ou penetração) instrumentada em nanoescala. Foi utilizado um equipamento Hysitron TI950, instalado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), o qual permite o controle e armazenamento da força e deslocamento de um indentador de diamante com geometria tipo Berkovich (pirâmide de três lados). Em cada amostra, foram realizadas pelos menos 21 indentações (matriz de  $7 \times 3$  indentações), seguindo um ciclo de carregamento (aplicação da força) até uma força máxima de 1 mN e descarregamento (remoção da força). Os valores médios e o desvio padrão representam uma região da amostra visualizada em uma imagem de  $(10 \times 10) \mu\text{m}$ , obtida por Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica. Na técnica de indentação instrumentada, a dureza é comumente estimada com base no método proposto por Oliver e Pharr [63]. Além da dureza, foi determinada e calculada a energia de deformação elástica ( $W_e/W_t$ ) das superfícies nitretadas, para pressão de 25 Pa e 50 Pa e 2 h e 4 h de nitretação. A energia de deformação elástica corresponde à razão entre o trabalho de deformação elástica (ou trabalho elástico) e o trabalho total que, por sua vez, representa a soma do trabalho elástico e o trabalho plástico da indentação. No ensaio de indentação instrumentada, o trabalho total ( $W_t$ ) e o trabalho elástico ( $W_e$ ) representam, respectivamente, a área sob a curva de carregamento e a área sob a curva de descarregamento, e o trabalho plástico ( $W_p$ ), a área entre as duas curvas, conforme mostrado na Figura 10.

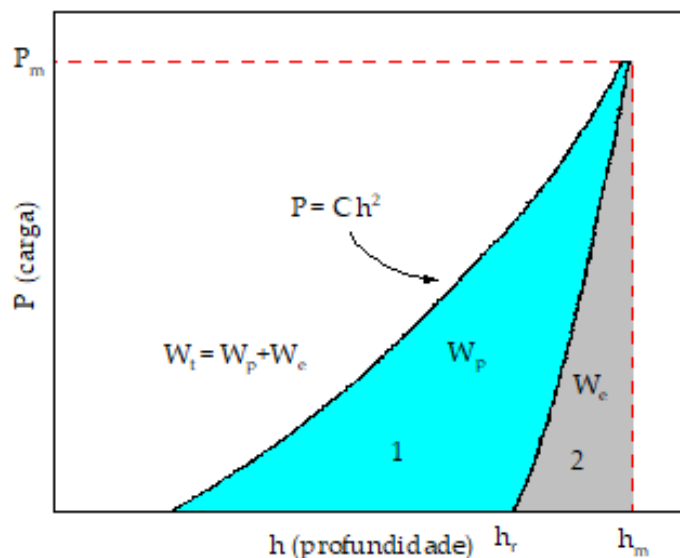


Figura 10 – Representação esquemática de uma curva típica carga - deslocamento obtida no ensaio de indentação instrumentada. A área azul (1) representa o trabalho plástico, e a área cinza (2), o trabalho elástico

### 3.3.4 Resistência ao riscamento

Foram realizados ensaios de riscamento (esclerometria linear) unidirecional na escala micro com o objetivo de avaliar os níveis de deformação plástica e a evolução do dano das camadas nitretadas em condições de contato por deslizamento. Esses ensaios foram realizados utilizando o módulo de riscamento do tribômetro UMT TRIBOLAB da Bruker, com ponteira de diamante de raio de  $5\ \mu\text{m}$ , disponível no Laboratório de Polímeros – LPOL da UCS. Foram realizados dois tipos de ensaios: (i) com carga normal crescente, com aplicação gradual de 100 a 500 mN e (ii) com carga normal constante, de 100, 200, 300 e 500 mN.

Nos ensaios com carga crescente, uma força é aplicada perpendicularmente sobre a ponteira, de forma linear crescente, até um valor máximo predefinido, ao passo que a ponteira se move em relação à superfície da amostra. Esse modo de ensaio permitiu avaliar de forma rápida a evolução contínua do dano das superfícies nitretadas em função da força normal. Nos ensaios com carga crescente, os modos de falhas são frequentemente conectados com valores de carga crítica, por inspeção com auxílio de técnicas de microscopia ou por emissão

acústica [64],[65]. Os ensaios com carga normal constante permitiram uma melhor diferenciação dos níveis de dano das superfícies nitretadas para um valor fixo de força normal.

Todos os ensaios foram realizados em condições de temperatura e umidade do ambiente do laboratório, com taxa de carregamento de 4  $\mu\text{m/s}$  e comprimento de trilha (distância percorrida pela ponteira) de 500  $\mu\text{m}$ . As mudanças de temperatura e umidade durante os ensaios de riscamento não foram medidas e, portanto, não foram levadas em conta na discussão dos resultados deste trabalho. Para cada valor de carga, os ensaios foram repetidos duas vezes. A força normal, força lateral e profundidade foram plotadas em função da distância percorrida, para a qual foi possível identificar se a força normal atingia um estágio estacionário ou se mostrava alguma transição que pudesse ser associada com uma transição de modo de falha ou modo de remoção de material.

A morfologia dos riscos foi avaliada por Microscopia Óptica (MO) e por MEV-FEG. A largura e profundidade dos riscos foi estimada por meio da técnica de Perfilometria Óptica Tridimensional (3D), utilizando o perfilômetro óptico 3D Contour GT-K, Bruker.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 FASES CRISTALINAS

Os difratogramas das amostras nitretadas com diferentes níveis de pressão (primeira série) de trabalho são apresentados na Figura 11. Nessa figura também se apresentam os difratogramas das amostras de referência (sem nitretação).

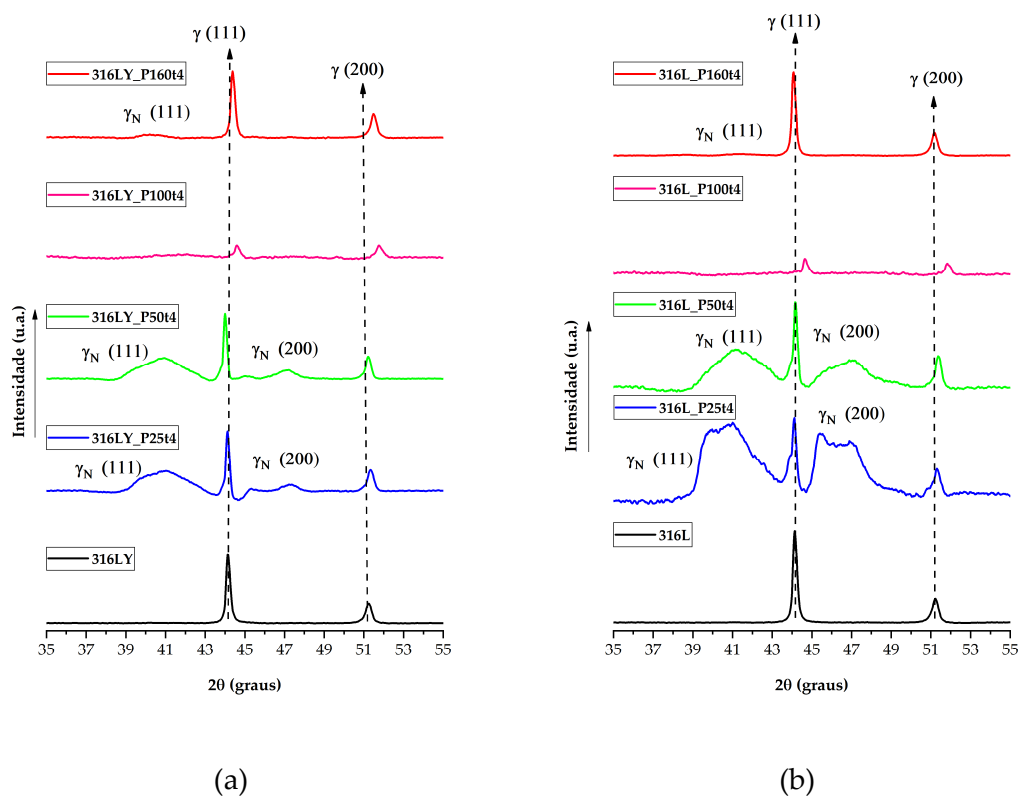


Figura 11 – Difratogramas das amostras nitretadas a 400 °C, por 4 h, com variação da pressão de trabalho. (a) 316L com ítria. (b) 316L sem ítria

Na Figura 11 (a) e (b) percebe-se a expansão da austenita através do significativo deslocamento dos picos de difração para menores ângulos  $2\theta$  e consequente alargamento. Os resultados mais eficazes foram obtidos nas amostras nitretadas sob menores pressões (50 Pa e 25 Pa). Para a amostra 316LY\_P50t4 (a) [com ítria e nitretada sob pressão de trabalho de 50 Pa por 4 h], o alargamento foi maior no pico da austenita de ferro  $\gamma$ (111), então identificado como austenita expandida  $\gamma_N$  (111). Para a amostra 316L\_P50t4 (b) [sem ítria e

nitretada sob pressão de trabalho de 50 Pa por 4 h], além do pico  $\gamma(111)$ , então nomeado  $\gamma_N(111)$ , também houve deslocamento e alargamento significativo no pico da austenita de ferro  $\gamma(200)$ , então identificado como austenita expandida  $\gamma_N(200)$ . Para a amostra 316LY\_P25t4 (a) [com ítria e nitretada sob pressão de trabalho de 25 Pa por 4 h], também se destaca o pico  $\gamma_N(111)$  com maior alargamento em detrimento ao pico  $\gamma_N(200)$ . Para a amostra 316L\_P25t4 (b) [sem ítria e nitretada sob pressão de trabalho de 25 Pa por 4 h] além do expressivo alargamento do pico  $\gamma(111)$ , então  $\gamma_N(111)$ , também houve deslocamento e alargamento significativo no pico da austenita de ferro  $\gamma(200)$ , então identificado como  $\gamma_N(200)$ . Houve maior formação de austenita expandida nas amostras sem ítria, tanto sob pressão de trabalho de 50 Pa quanto 25 Pa.

Os difratogramas das amostras nitretadas com variação do tempo (segunda série) de nitretação são apresentados na Figura 12. Nessa figura também se apresentam os difratogramas das amostras de referência.

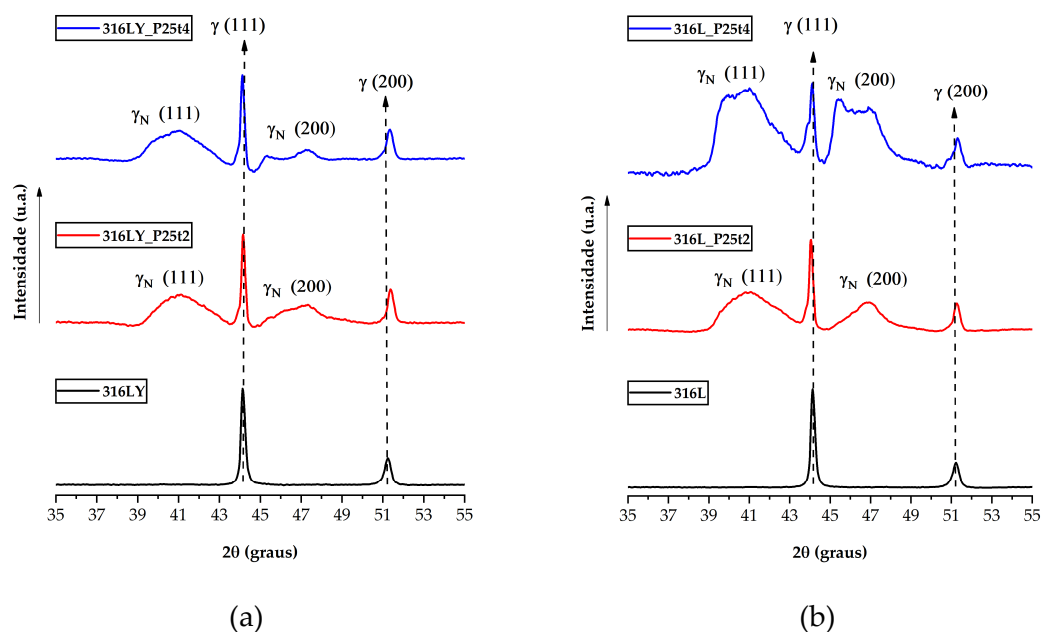


Figura 12 - Difratogramas das amostras nitretadas a 400 °C, 25 Pa de pressão de trabalho, com variação do tempo de nitretação. (a) 316L com ítria. (b) 316L sem ítria

Na Figura 12 (a) e (b) percebe-se que sob pressão de trabalho de 25 Pa, os tempos de 2 h e 4 h proporcionaram formação de austenita expandida, denotada pelo deslocamento dos picos de difração para menores ângulos  $2\theta$  e alargamento característico. Para a amostra 316LY\_P25t4 (a) [com ítria e nitretada por 4 h], houve formação de novos picos,  $\gamma_N(111)$  e  $\gamma_N(200)$ , com maior alargamento no pico  $\gamma_N(111)$ . Para a amostra 316L\_P25t4 (b) [sem ítria e nitretada por 4 h], também houve formação dos novos picos  $\gamma_N(111)$  e  $\gamma_N(200)$ , ambos com expressivo alargamento. No entanto a amostra 316LY\_P25t2 (a) [com ítria e nitretada por 2 h], também apresentou considerável alargamento nos picos  $\gamma_N(111)$  e  $\gamma_N(200)$ , e de forma análoga, a amostra 316L\_P25t2 (b) [sem ítria e nitretada por 2 h]. O tratamento de nitretação por 4 h se mostra superior no aspecto da formação da austenita expandida, e de maneira complementar, nas amostras sem ítria.

Na Figura 13 são apresentados os parâmetros de rede da célula unitária das amostras sem nitretação e daquelas nitretadas sob diferentes condições. Pode-se concluir que houve expansão do parâmetro de rede para todas as amostras nitretadas em relação às amostras de referência não nitretadas (316L e 316LY). Especificamente aquelas nitretadas por 4 h sob pressão de trabalho de 25 Pa apresentaram maior expansão dos parâmetros de rede, dentre as quais a sem ítria (316L\_P25t4) foi a que apresentou maior expansão do parâmetro de rede.

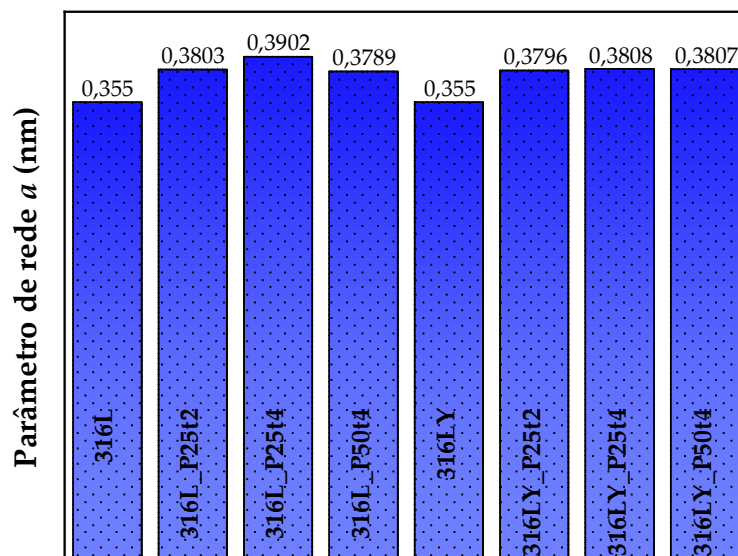


Figura 13 – Parâmetros de rede  $a$  da célula unitária das amostras de referência 316L, 316LY e nitretadas

#### 4.2 MORFOLOGIA DAS SUPERFÍCIES NITRETADAS (TOPO)

Conforme abordado no referencial teórico em 2.2.2, a ocorrência do efeito de borda foi comprovada na prática e está demonstrado na Figura 14. Para as maiores pressões de trabalho, como a de 160 e 100 Pa, fica nítido o efeito de borda, o qual promoveu um destaque escurecido na região central da amostra, no entanto, a região da borda ficou preservada.

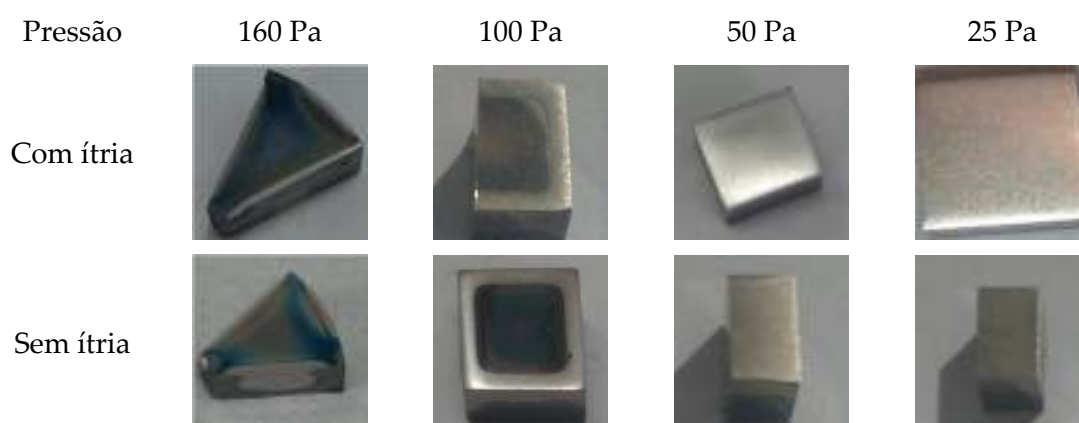


Figura 14 – Fotografia da superfície das amostras do aço 316L, com e sem ítria, nitretadas a 400 °C por 4 h

O efeito de borda também se reflete na microestrutura das superfícies nitretadas, como pode ser observado nas imagens de MEV-FEG da Figura 15. Claramente houve interferência do efeito de borda para a amostra nitretada com pressão de 100 Pa em relação à de 25 Pa. Para a amostra nitretada com pressão de trabalho de 100 Pa, na região central os grãos austeníticos não são visíveis, e na região periférica (borda) os grãos austeníticos são levemente perceptíveis.

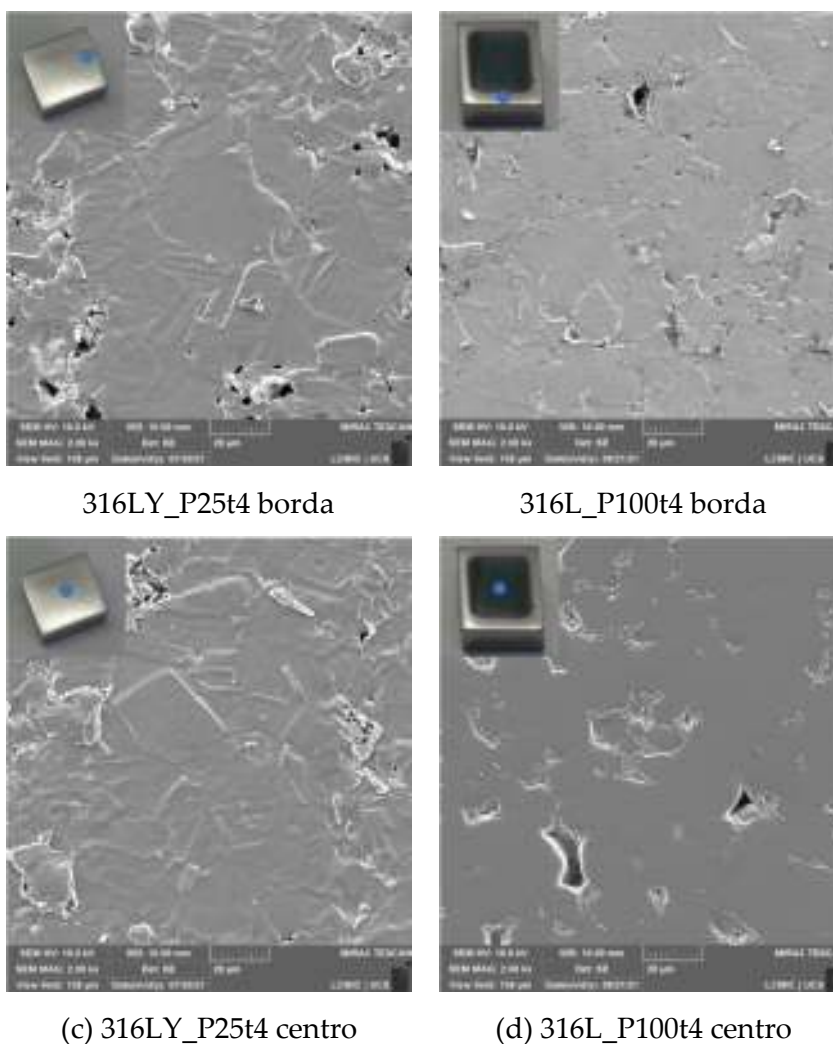


Figura 15 – Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas (centro e borda da amostra) a 400 °C, por 4 h e com pressão de trabalho de 100 Pa e 25 Pa

Com pressão de trabalho de 25 Pa o tratamento superficial é homogêneo, com a formação de grãos austeníticos equiaxiais, tanto na borda quanto no

centro, o que caracteriza uma microestrutura similar à comumente obtida após ataque químico de amostras metalográficas de aços inoxidáveis austeníticos.

Conforme observado na Figura 16, a microestrutura das amostras nitretadas com pressão de trabalho de 25 Pa também não apresentou diferença para os tempos de 2 h e 4 h. Os grãos austeníticos estão definidos para todas as amostras, ou seja, com adição de ítria e sem adição de ítria, e para os diferentes tempos de nitretação, 2 h e 4 h.

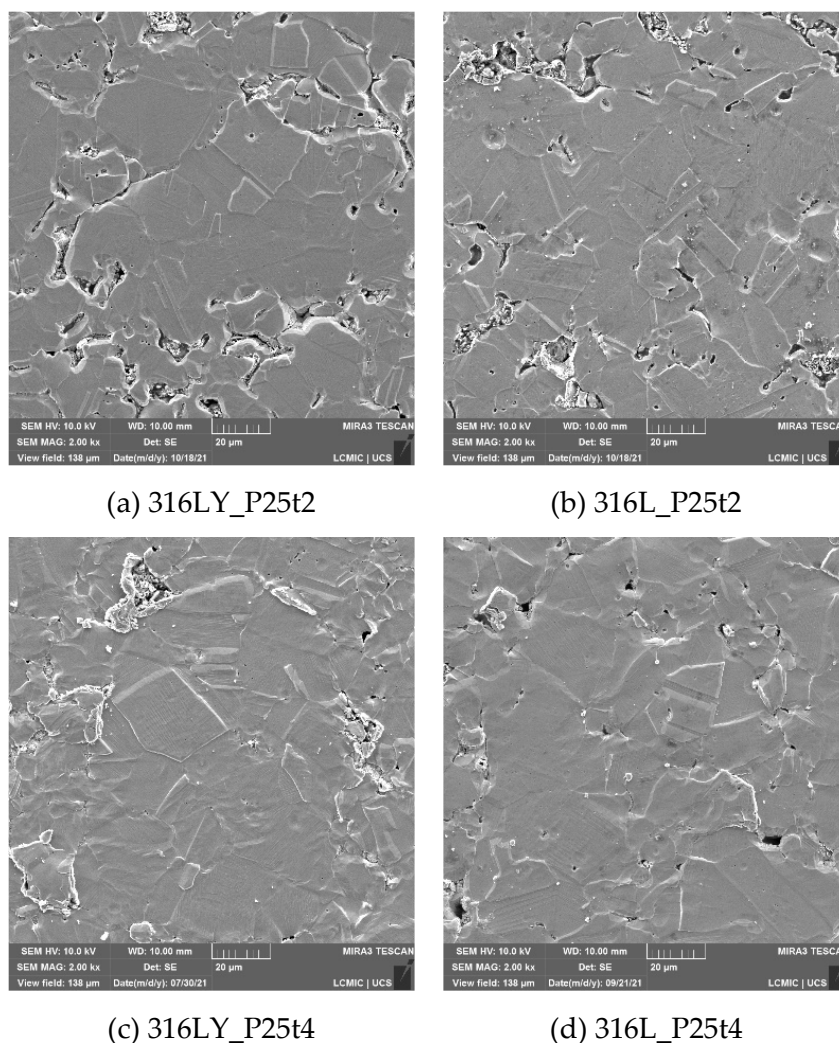


Figura 16 – Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, com variação do tempo de nitretação

Além da microestrutura típica da nitretação a plasma de grãos austeníticos, maclas e dos poros resultantes da sinterização, mais intensas em menores

pressões, observam-se linhas de deformação e relevo dos grãos produzidos pela sua movimentação relativa, devido às tensões residuais compressivas desenvolvidas durante a nitretação. Essas características também foram observadas por outros autores [18,52,66,67].

#### 4.3 MORFOLOGIA DAS CAMADAS NITRETADAS (SEÇÃO TRANSVERSAL)

Na Figura 17 e Figura 18 estão representadas as imagens de MEV-FEG da seção transversal de algumas amostras, para diferentes pressões de trabalho e tempos de nitretação.

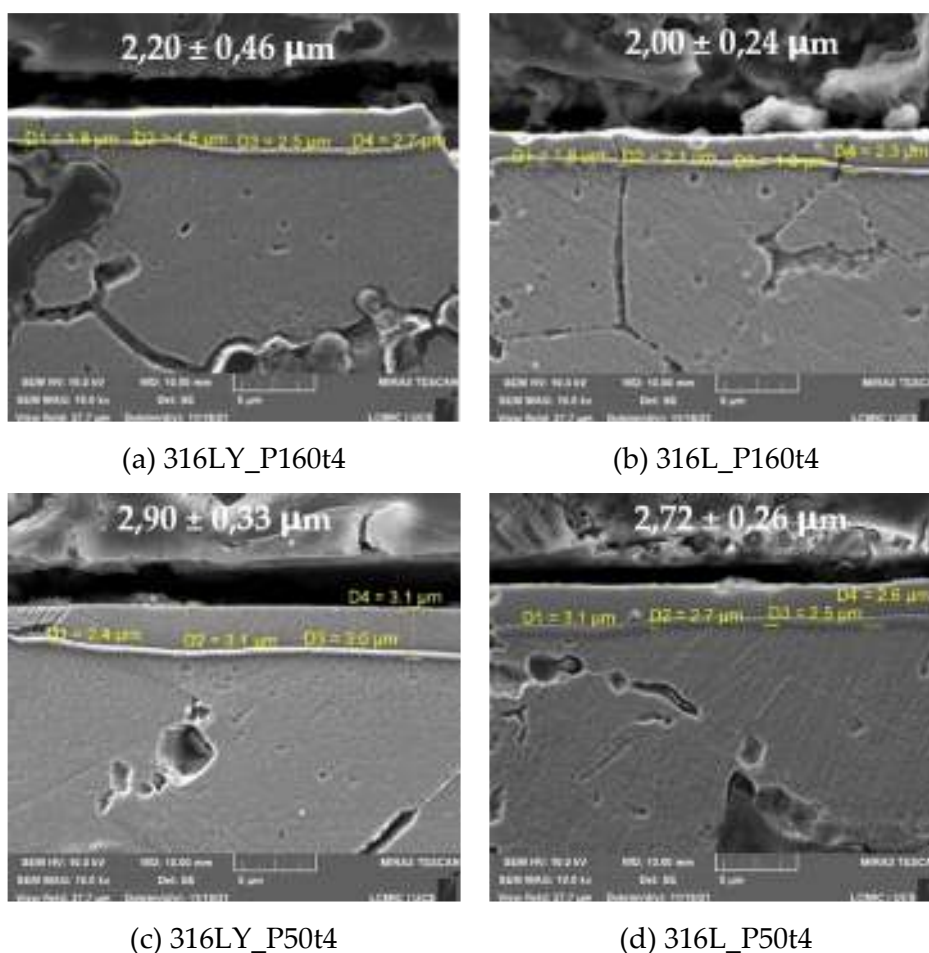


Figura 17 – Micrografias de MEV-FEG da seção transversal das amostras nitretadas a 400 °C, por 4 h, com variação da pressão de trabalho



Percebe-se, ao analisar criticamente a Figura 18, que para os tratamentos de 4 h em relação aos de 2 h, a espessura de camada é maior, ou seja, maiores tempos de nitretação contribuem para maior espessura de camada, o que corrobora os resultados de Bacci *et al.* e Fossati *et al.* [11,68].

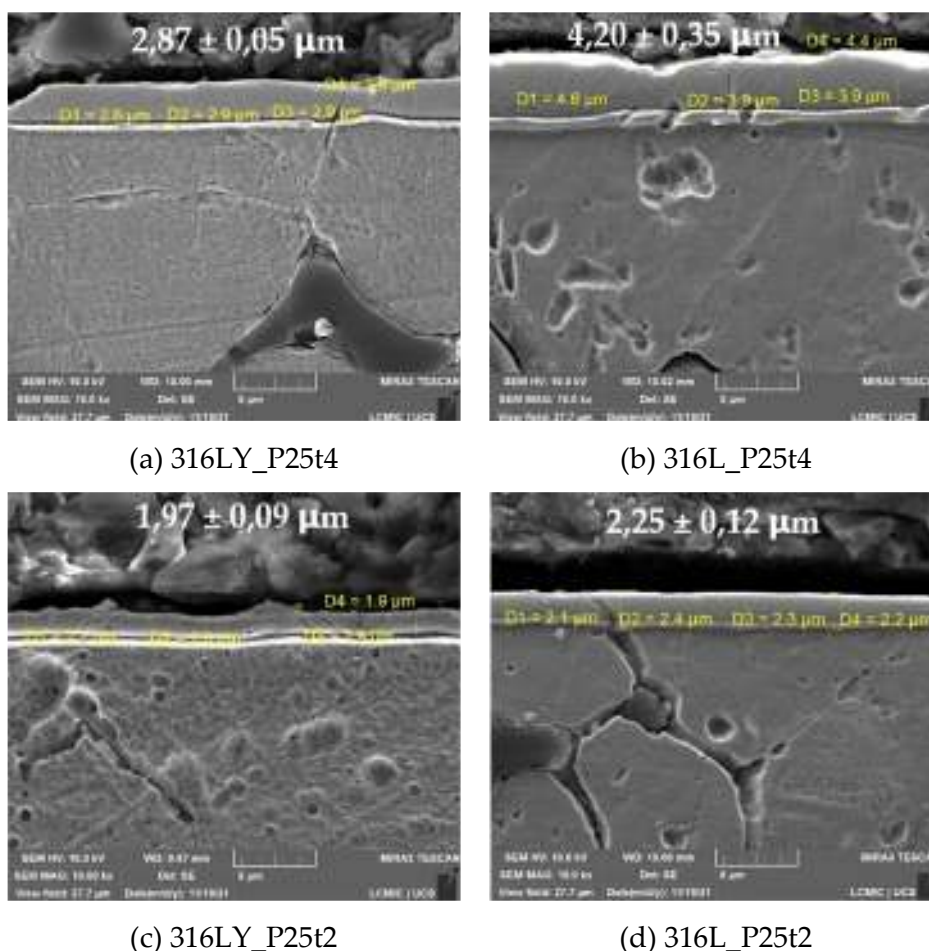


Figura 18 – Micrografias de MEV-FEG da seção transversal das amostras nitretadas a 400 °C, por 4 h e 2 h, com pressão de trabalho de 25 Pa

A espessura da camada das amostras nitretadas sob diferentes pressões para um tempo de 4 h está apresentada na Figura 19. É visível a interferência da pressão e sua relação com a espessura de camada. Menores pressões de trabalho (25 Pa) possibilitaram a formação de camada de maior espessura para ambas as amostras, com ítria ( $2,87 \pm 0,05 \mu\text{m}$ ) e sem ítria ( $4,20 \pm 0,35 \mu\text{m}$ ), efeito da pressão similar ao relatado por Borgioli *et al.* em [69]. Seguindo a linha descontínua da Figura 19, com o aumento da pressão de trabalho de 25 Pa até 160 Pa, a espessura



de camada caiu acentuadamente para  $2,20 \pm 0,46 \mu\text{m}$  (aço com ítria) e  $2,00 \pm 0,24 \mu\text{m}$  (aço sem ítria).

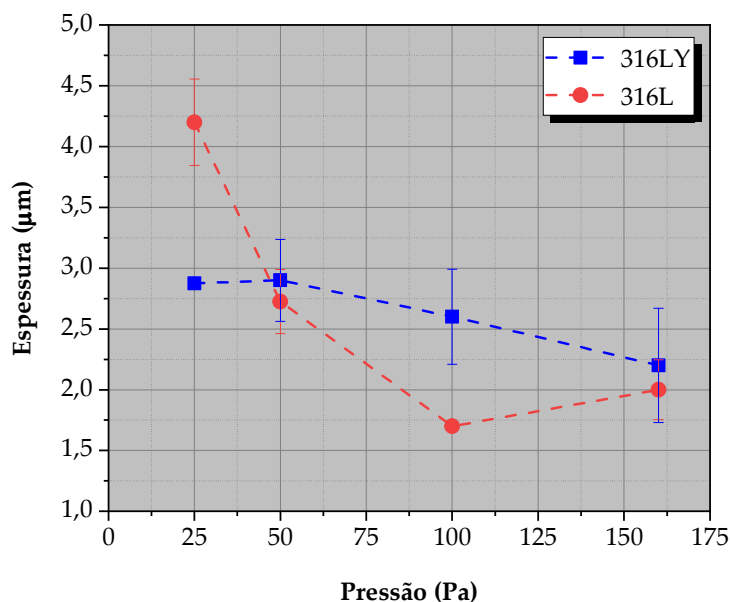


Figura 19 – Espessura das camadas nitretadas para as pressões de trabalho de 25, 50, 100 e 160 Pa, para um tempo de 4 h

No gráfico de barras da Figura 20 pode ser melhor compreendido o efeito do tempo de nitretação na espessura da camada nitretada. Para 25 Pa, o tempo de 4 h proporcionou maior espessura de camada em relação ao tempo de 2 h. Percebe-se também que para as amostras nitretadas sob pressão de trabalho de 25 Pa, independente do tempo, as amostras sem ítria desenvolveram maior espessura de camada. Para 50 Pa a espessura ficou similar em ambos os materiais. Ou seja, menores pressões de trabalho e maiores tempos de nitretação são parâmetros que propiciaram a formação de camada mais espessa. Tais parâmetros aumentam a eficiência da nitretação de maneira que um maior conteúdo de nitrogênio é capaz de se difundir da superfície ao substrato, o que aliado ao maior tempo de tratamento aumenta a espessura da camada nitretada [68,69].

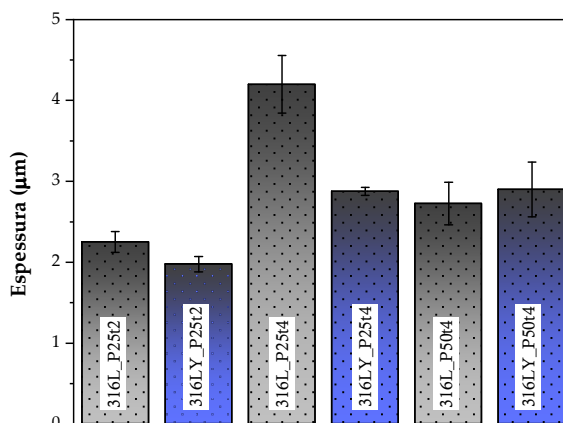


Figura 20 – Espessura das camadas nitretadas sob pressão de trabalho de 25 Pa (2 e 4 h) e de 50 Pa (4 h) sob substrato de aço inoxidável austenítico sem e com adição de ítria

#### 4.4 DUREZA

Na Figura 21, Figura 22 e Figura 23 apresentam-se as curvas profundidade - deslocamento para as amostras de aço inoxidável com ítria e sem ítria, obtidas no ensaio de indentação instrumentada na região da superfície e do substrato. Nas amostras que mencionam substrato, pode ser entendido também como não tratadas.

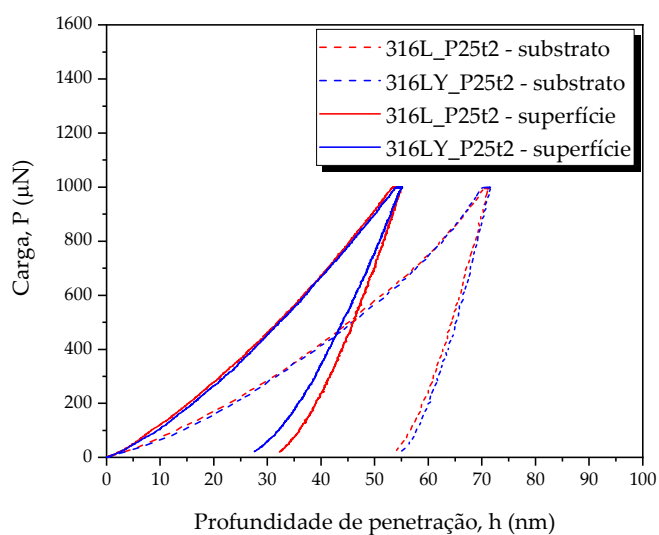


Figura 21 – Curvas de carga - profundidade de penetração das amostras nitretadas (superfície e substrato) sob pressão de trabalho de 25 Pa e tempo de 2 h

No ensaio de indentação instrumentada realizado houve a ocorrência de um comportamento elasto-plástico, ou seja, intermediário entre um sólido elástico ideal e um sólido rígido totalmente plástico. A curva sobe até atingir a carga  $P$  máxima, onde a profundidade de indentação também é máxima. Após certo tempo, a carga é retirada e a curva retorna até uma profundidade final diferente de zero, pois neste caso houve comportamento elasto-plástico com a deformação causada pelo indentador. Tanto para a superfície (no sentido da camada), quanto para o substrato (material base), este comportamento foi observado para todas as amostras. A profundidade de penetração foi maior na região do substrato, dada a menor dureza. Enquanto na superfície, na qual houve formação de camada nitretada, ocorreu menor deslocamento em profundidade do indentador, devido ao aumento da dureza superficial.

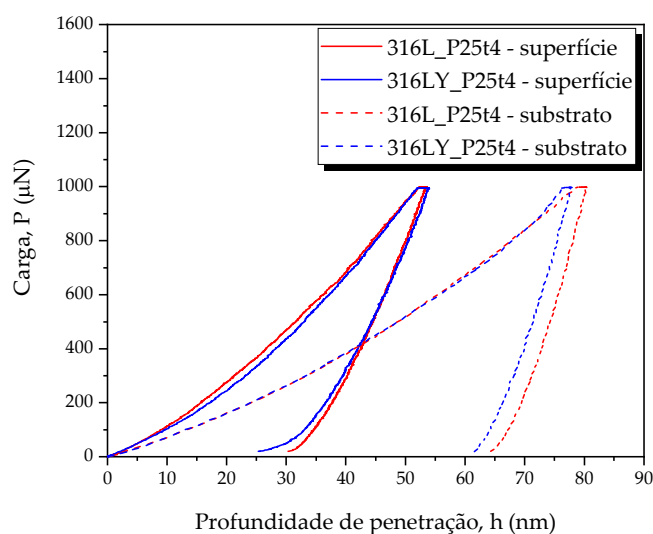


Figura 22 – Curvas de carga - profundidade de penetração das amostras nitretadas (superfície e substrato) sob pressão de trabalho de 25 Pa e tempo de 4 h

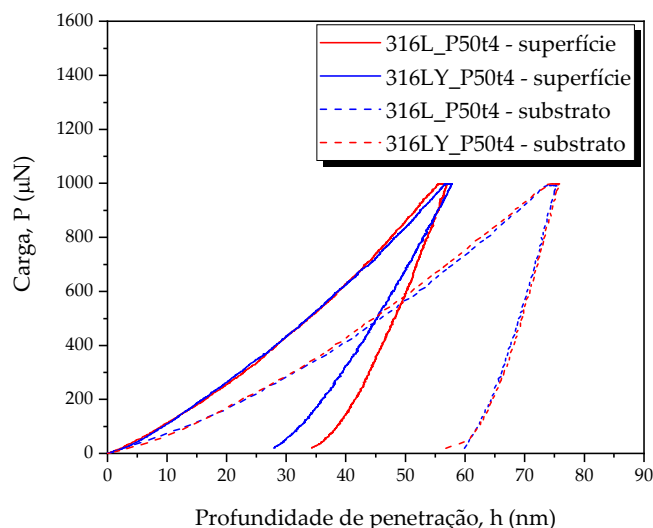


Figura 23 – Curvas de carga - profundidade de penetração das amostras nitretadas (superfície e substrato) sob pressão de trabalho de 50 Pa e tempo de 4h

Na Figura 24, Figura 25 e Figura 26, são apresentados os valores médios das medidas de dureza para as amostras nitretadas a 25 Pa por 2 h e 4 h, e 50 Pa por 4 h, que foram as que tiveram uma superfície nitretada homogênea sem formação do efeito de borda. As barras de erro correspondem ao desvio médio quadrático para as indentações realizadas nas amostras na mesma distância em relação à superfície.

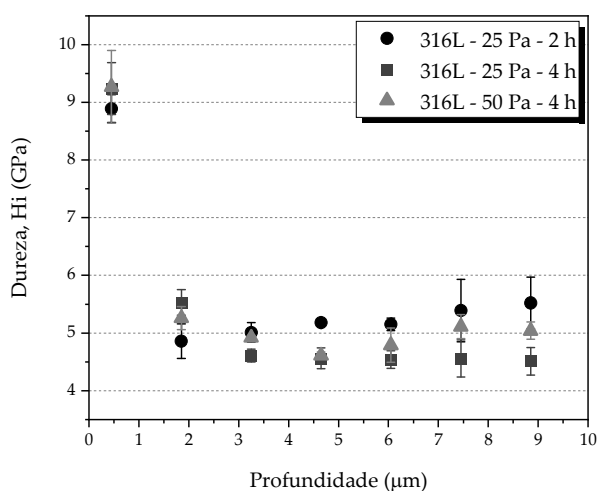


Figura 24 – Variação da dureza das amostras nitretadas, da superfície na direção do substrato de aço inoxidável austenítico. Amostras nitretadas com pressão de 25 Pa (2 e 4 h) e 50 Pa (4 h).

É visível o efeito do endurecimento ocasionado pela nitretação, a qual elevou a dureza para valores em torno de 10 GPa, comparados com a dureza do substrato, que ficou próxima de 4 GPa. O endurecimento é consequência das tensões residuais compressivas que são provocadas pela supersaturação do reticulado cristalino intersticial devido à alta concentração de nitrogênio [50].

Ao analisar a Figura 24, amostras sem ítria, a dureza na superfície ficou maior para todas as condições. Na medida que as indentações foram realizadas em direção ao substrato percebe-se diminuição da dureza, como esperado. As amostras nitretadas por 2 e 4 h sob 25 Pa e por 4 h sob 50 Pa ficaram com durezas similares.

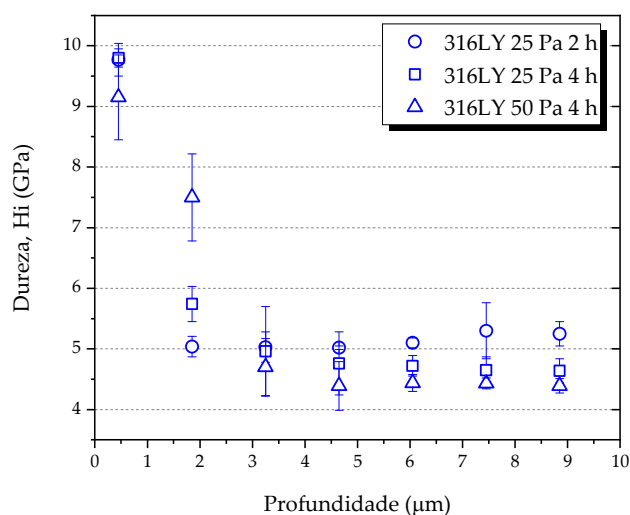


Figura 25 - Variação da dureza das amostras nitretadas, da superfície na direção do substrato de aço inoxidável austenítico com adição de ítria. Amostras nitretadas com pressão de 25 Pa (2 e 4 h) e 50 Pa (4 h).

Na Figura 25, também na superfície, região na qual se tem a camada nitretada, agora para as amostras com ítria, a dureza ficou maior para todas as condições. No entanto, abaixo da superfície, a queda na dureza ocorre, porém, as amostras apresentam um comportamento diferente em cada indentação conforme as condições de tratamento. De forma resumida, pode-se afirmar que a partir da terceira indentação em cada amostra, na direção do substrato, ocorreu

a estabilidade nos valores de dureza, o que denota não haver mais efeito da nitretação, pois foi atingido o substrato, considerado então como material base não nitretado.

Na Figura 26, a princípio, a dureza ficou similar para todas as condições, 25 Pa, 2 e 4 h, e 50 Pa, 4 h, quando analisadas por grupo (com ítria ou sem ítria). No entanto, as amostras com ítria apresentaram dureza mais alta quando nitretadas sob pressão de trabalho de 25 Pa, tanto para o tempo de 2 h (316LY\_P25t2) quanto para 4 h (316LY\_P25t4), em relação as amostras sem ítria (316L\_P25t2 e 316L\_P25t4). Para as amostras 316LY\_P50t4 (com ítria) e 316L\_P50t4 (sem ítria), a dureza ficou ligeiramente superior para a amostra sem ítria, porém se manteve menor que nas demais condições.

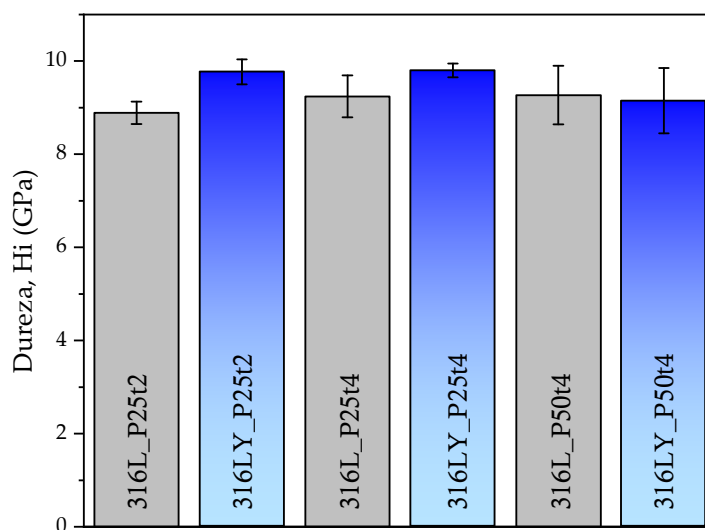


Figura 26 – Dureza das superfícies nitretadas obtidas com pressão de 25 Pa (2 e 4 h) e de 50 Pa (4 h) sob substrato de aço inoxidável austenítico 316L sem e com adição de ítria.

Percebe-se ao analisar a Figura 27 que as amostras com adição de ítria apresentaram maior relação  $W_e/W_t$ , ou seja, maior trabalho elástico. Este fato pode ser explicado pelo endurecimento devido à adição de ítria. De maneira complementar, pode-se dizer também que o trabalho plástico nas amostras com

adição de ítria foi menor, ou seja, experimentaram menor deformação plástica, devido à maior dureza superficial (Figura 26).

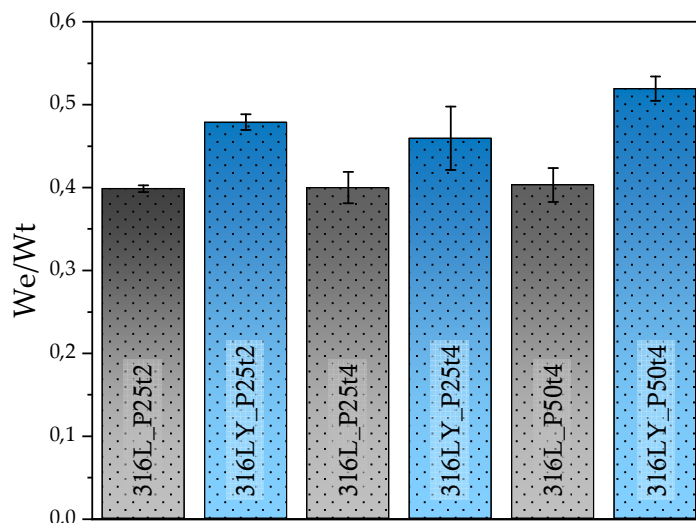


Figura 27 – Energia de deformação elástica ( $We/Wt$ ) das superfícies nitretadas com pressão de 25 Pa (2 e 4 h) e 50 Pa (4 h) sob o substrato de aço inoxidável austenítico 316L sem e com ítria

#### 4.5 RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO DAS CAMADAS NITRETADAS

Nesta seção, apresentam-se as micrografias de microscopia óptica e de MEV-FEG dos riscos obtidos no ensaio de riscamento das amostras do aço inoxidável, sem e com ítria, ante e após nitretação a plasma. Para as diferentes condições de nitretação, apresenta-se também a variação da força de atrito com a distância percorrida, assim como a força de atrito média.

As micrografias de microscopia óptica e eletrônica de varredura das trilhas resultantes dos ensaios de riscamento com carga crescente são mostradas na Figura 28 e na Figura 29, as quais correspondem às amostras nitretadas a 25 Pa durante 2 h e 4 h.

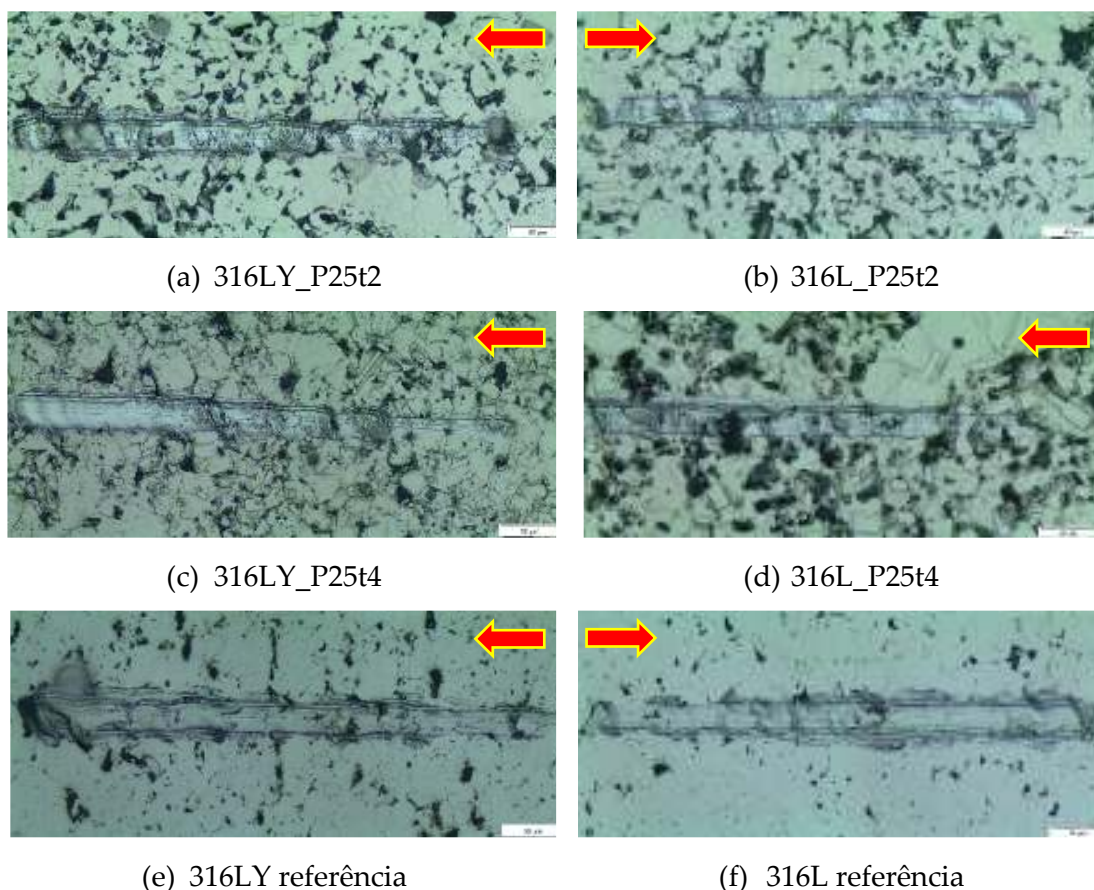


Figura 28 – Microscopia ótica das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, com variação do tempo, após ensaio de riscamento com carga crescente de 100-500 mN. O sentido do movimento relativo da ponteira está indicado pelas setas

Observa-se um aumento da largura da trilha e do dano das camadas nitretadas ao longo da trilha, na medida em que a carga foi aumentada progressivamente, devido à deformação plástica, trincamento e arrancamento de material. As trincas formadas tem aspecto de trincas de tração dúcteis causadas por tensões trativas durante o riscamento, as quais se formam em camadas ou filmes duros e frágeis depositadas sobre substratos dúcteis [65],[70]. Esse tipo de falha foi o mesmo para todas as condições de nitretação e também foi observada em outro trabalho em que se estudou o aço 316L nitretado a 400, 450 e 500 °C por 1, 4 e 8 h, respectivamente [71].



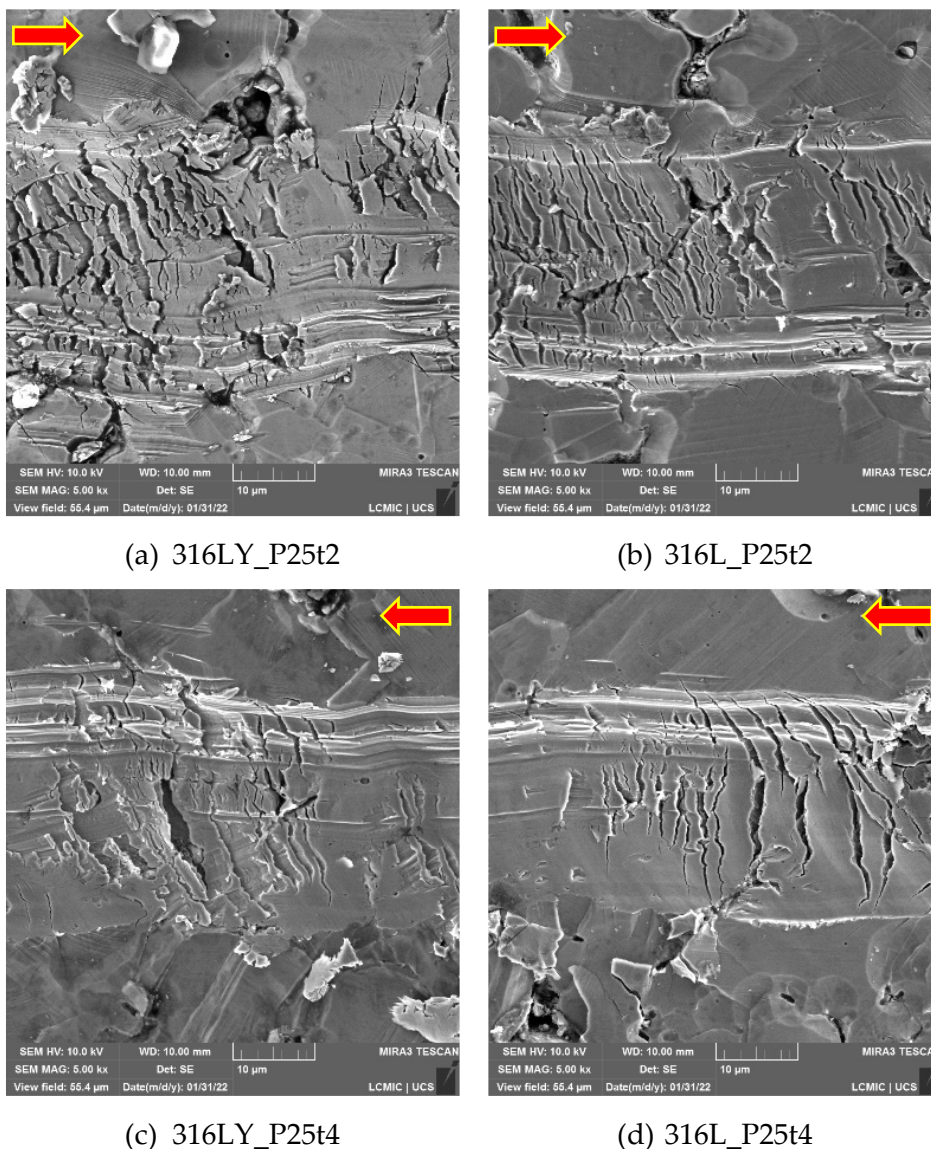


Figura 29 – Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, com variação do tempo, após ensaio de riscamento com carga crescente de 100 -500 mN. O sentido do movimento relativo da ponteira está indicado pelas setas

A Figura 30, Figura 31 e Figura 32 mostram a variação da força normal ( $F_N$ ), da força tangencial ou lateral (força de atrito,  $F_L$ ) e da profundidade da trilha ( $z$ ) em função da distância percorrida, para aço 316L sem ítria, sem nitretação e nitretado por 2 h e 4 h, respectivamente. A carga normal de 100 mN foi aplicada, aproximadamente, a partir de 125  $\mu\text{m}$  de distância percorrida pelo indentador. Os gráficos correspondem à primeira repetição de ensaio.

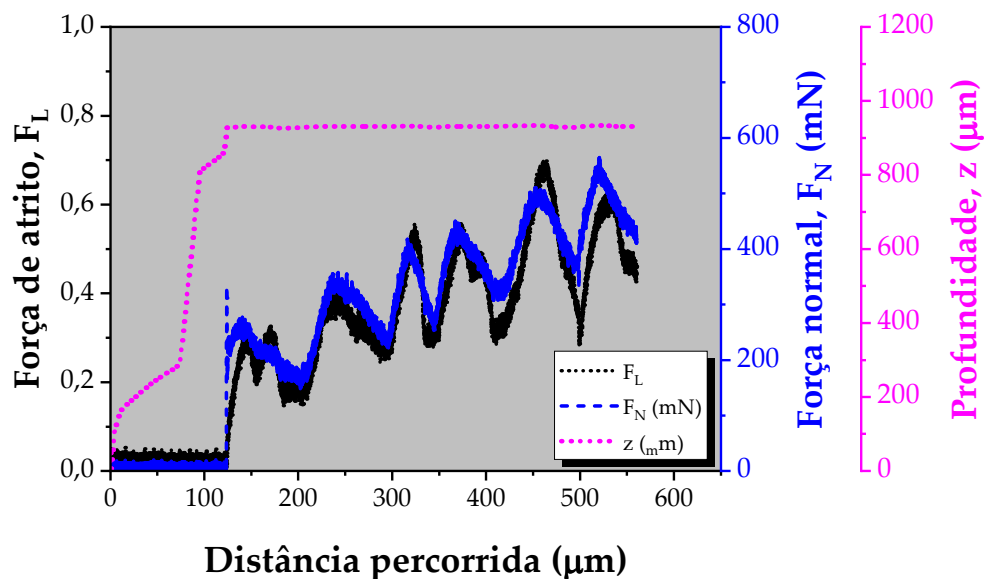


Figura 30 – Variação da força normal e profundidade do risco. Aço 316L sem nitretação. Ensaio de riscamento com carga crescente

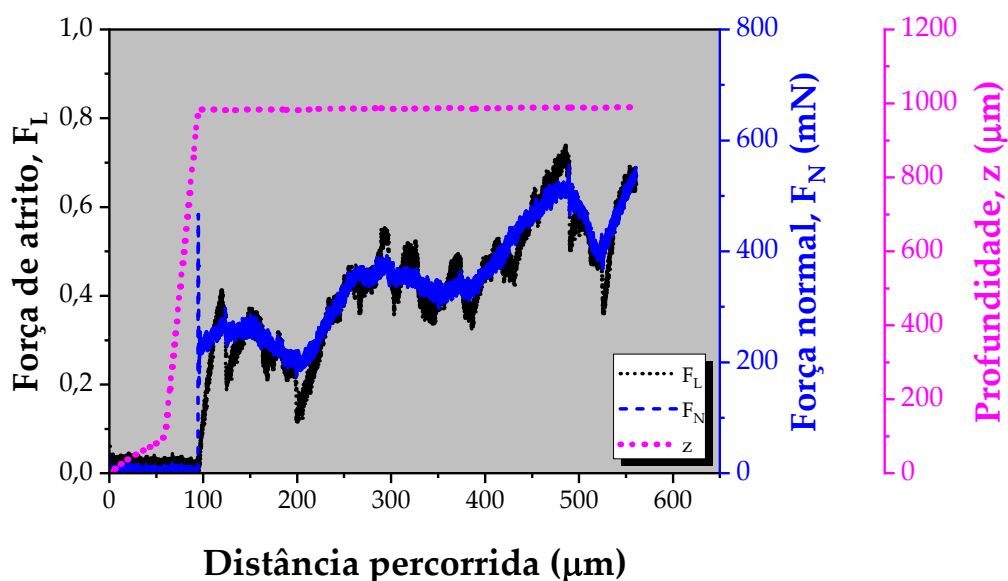


Figura 31 – Variação da força de atrito, força normal e profundidade do risco. Aço 316L nitretado a 25 Pa, 2 h. Ensaio de riscamento com carga crescente

Observa-se uma tendência crescente da força normal e da força lateral, mas não perfeitamente linear. Isso se deve à interação da ponteira com as irregularidades de superfície nitretada, como contornos de grão da fase austenítica de nitrogênio (austenita expandida), contornos de maclas, linhas de

deformação e poros. Isso dificultou a identificação da carga crítica para a ocorrência do dano que, aparentemente, ocorreu desde o início do contato.

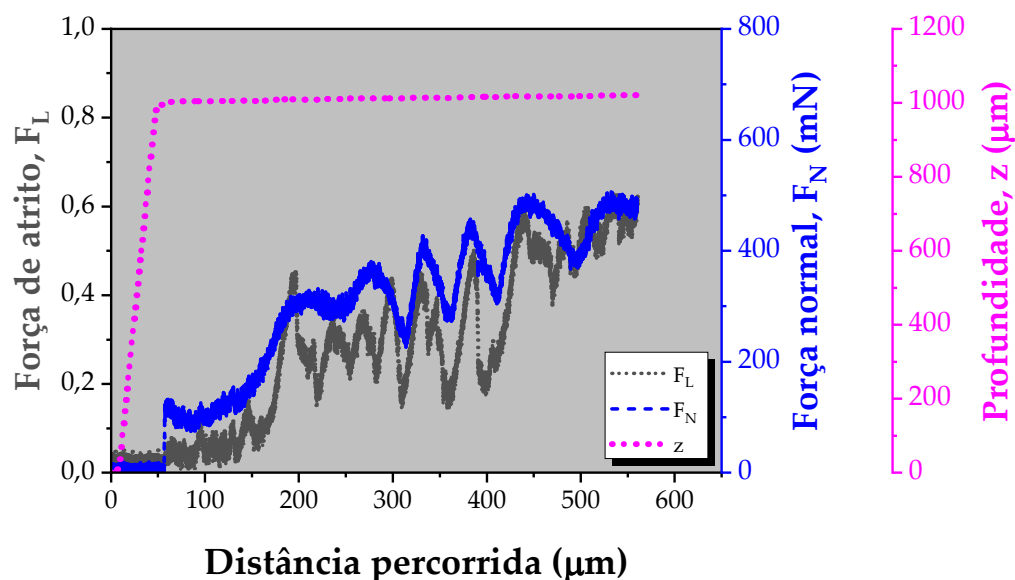


Figura 32 – Variação da força de atrito, força normal e profundidade do risco. Aço 316L nitretado a 25 Pa, 4 h. Ensaio de riscamento com carga crescente

Na nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos, diferentemente da deposição de filmes finos duros sobre substratos moles, não há formação de uma interface abrupta entre o substrato e a camada superficial de austenita expandida. Portanto, o deslocamento do filme duro sob a ação de uma determinada carga crítica perceptível não ocorre de forma similar à nitretação a plasma, em que há um gradiente de composição responsável pela forte adesão camada nitretada-substrato e que dificulta o destacamento da camada e a determinação de uma carga crítica.

A força de atrito de riscamento teve flutuações em função da distância (Figura 33). Os valores elevados e as grandes flutuações da força de atrito podem estar relacionados com a deformação plástica e o encruamento do aço sem nitretar, e com a deformação plástica e trincamento das superfícies nitretadas, que foram causados pelo aumento contínuo da força normal. A porosidade das amostras sinterizadas é outro fator que contribuiu para as elevadas flutuações.

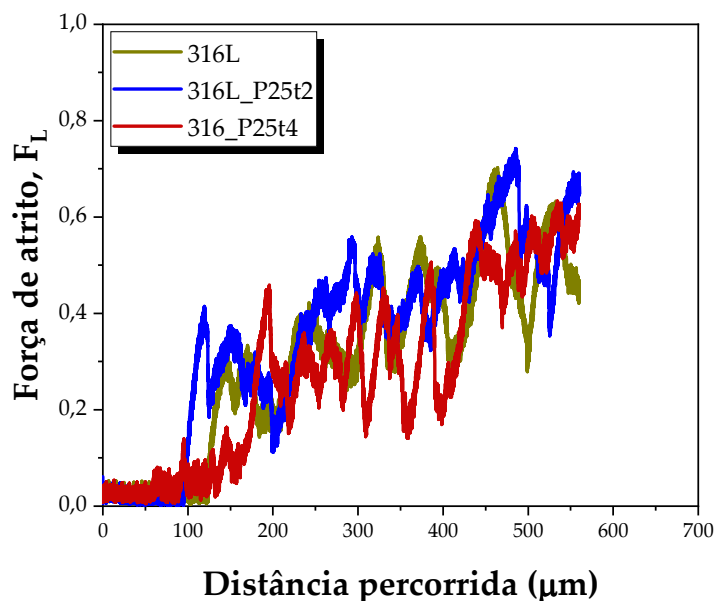


Figura 33 – Evolução da força de atrito de riscamento ao longo da distância percorrida do aço sem nitretação e nitretado a 25 Pa, por 2 h e 4 h. Ensaio de riscamento com carga normal crescente.

As micrografias de microscopia óptica e eletrônica de varredura das trilhas resultantes dos ensaios de riscamento com carga constante são mostradas da Figura 34 a Figura 37, as quais correspondem às amostras nitretadas a 25 Pa durante 2 h e 4 h. Observam-se que o dano foi menor para a carga de 100 mN e à medida que a carga foi aumentando, ficou mais pronunciada a formação de trincas de tração, como observado nos ensaios com carga crescente. A largura da trilha também parece que foi maior com o aumento da carga normal. Também é possível observar deslocamento ou acúmulo de material por deformação plástica para as bordas da trilha.

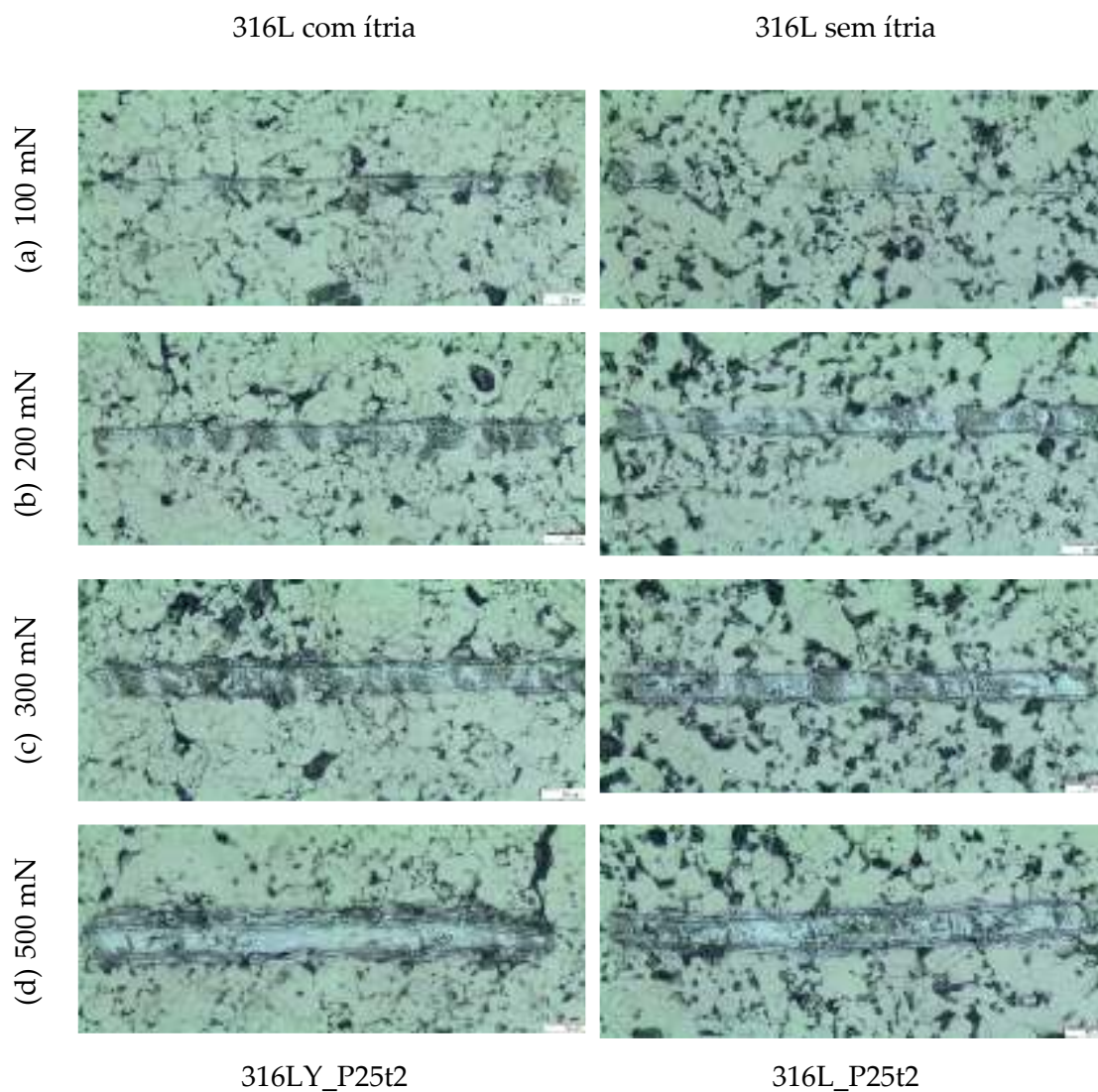


Figura 34 - Microscopia ótica das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, tempo de nitretação de 2 h, após ensaio de riscamento com carga constante



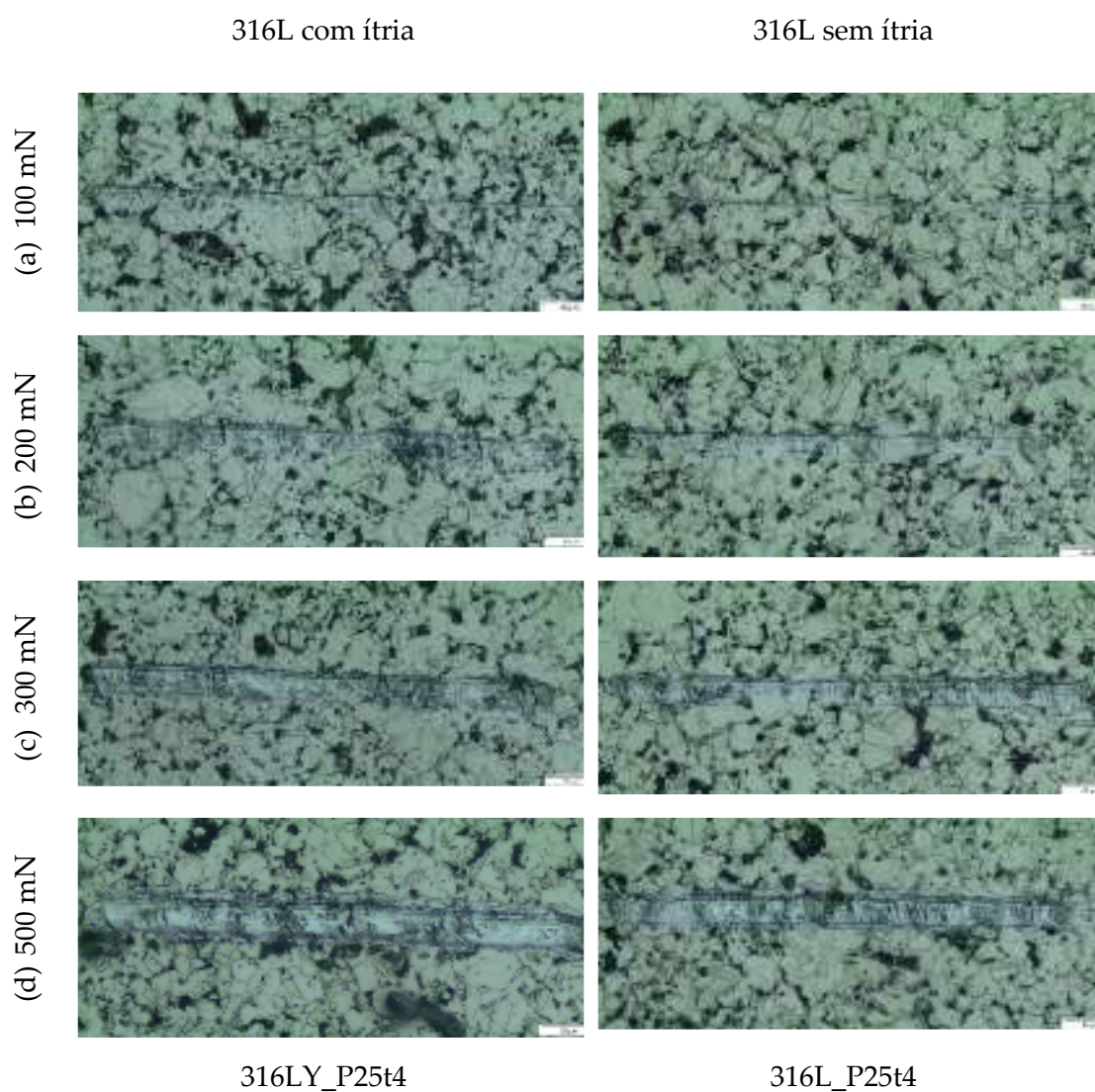


Figura 35 - Microscopia ótica das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, tempo de nitretação de 4 h, após ensaio de riscamento com carga constante

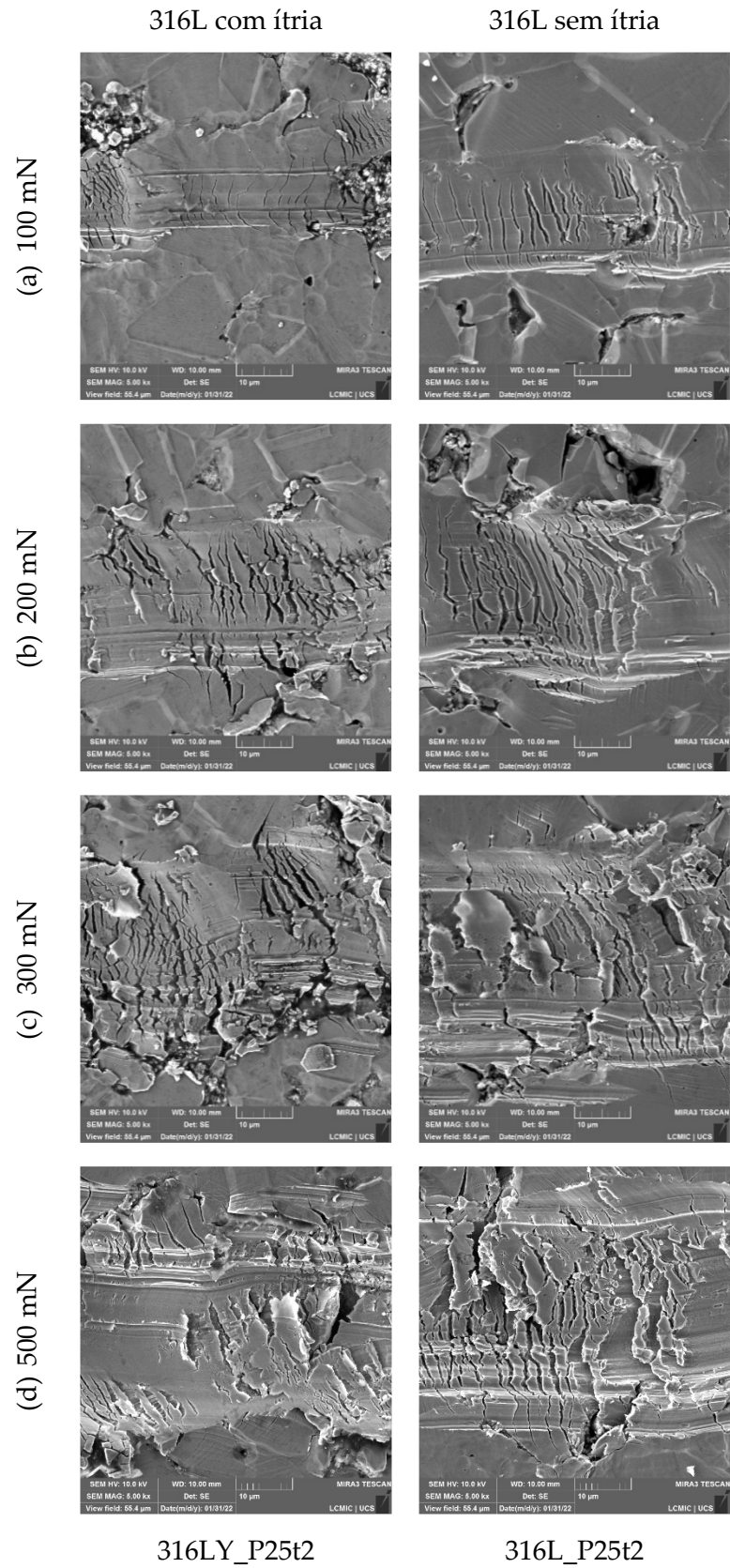


Figura 36 – Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, tempo de nitretação de 2 h, após ensaio de riscamento com carga constante

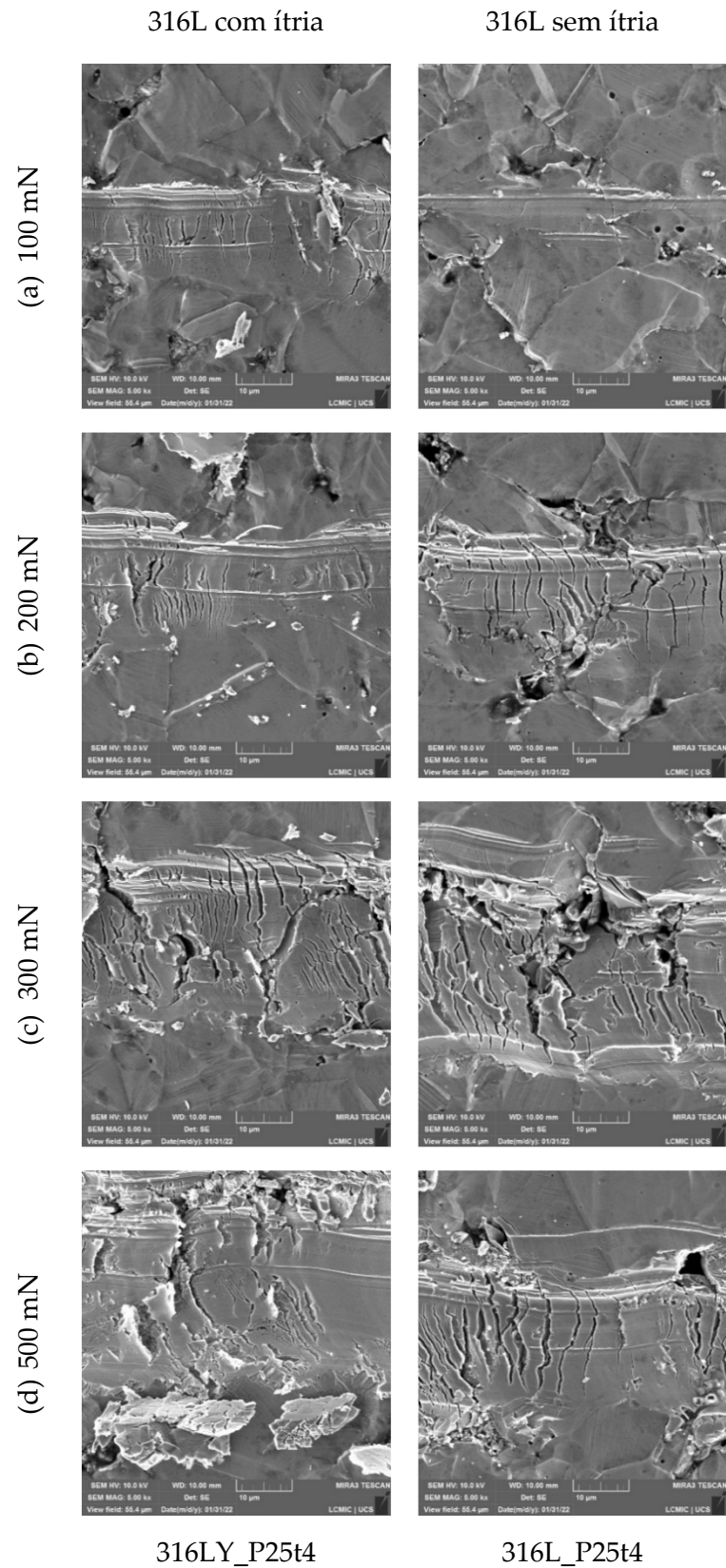


Figura 37 - Micrografias de MEV-FEG das superfícies nitretadas a 400 °C, pressão de trabalho de 25 Pa, tempo de nitretação de 4 h, após ensaio de riscamento com carga constante



Quando os ensaios de riscamento foram realizados com carga normal constante, observou-se, um aumento da força de atrito com o aumento da carga (Figura 38, Figura 39 e Figura 40).

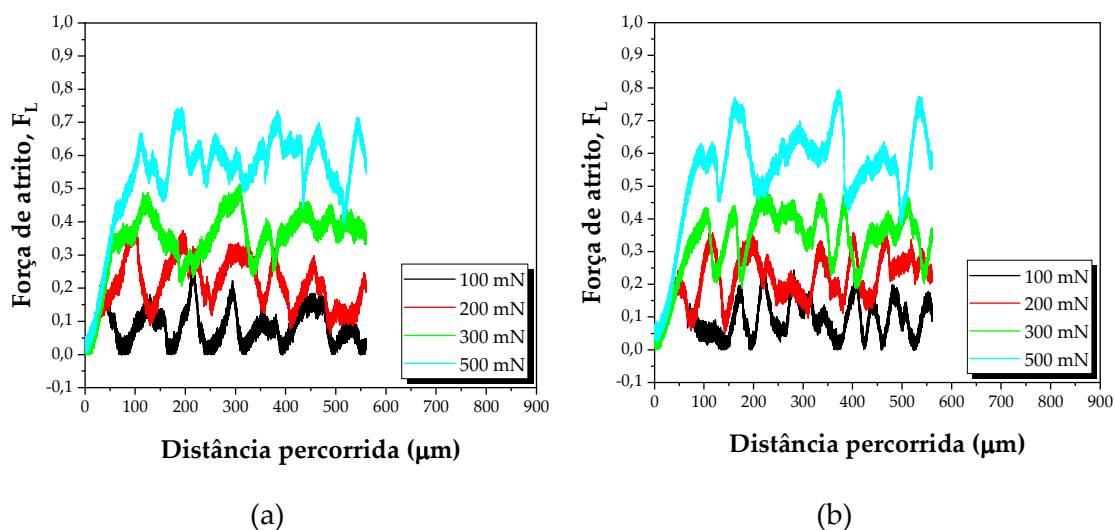


Figura 38 – Evolução da força de atrito de riscamento ao longo da distância percorrida do aço 316L sem nitretação. Ensaio de riscamento com carga constante. (a) primeira repetição. (b) segunda repetição

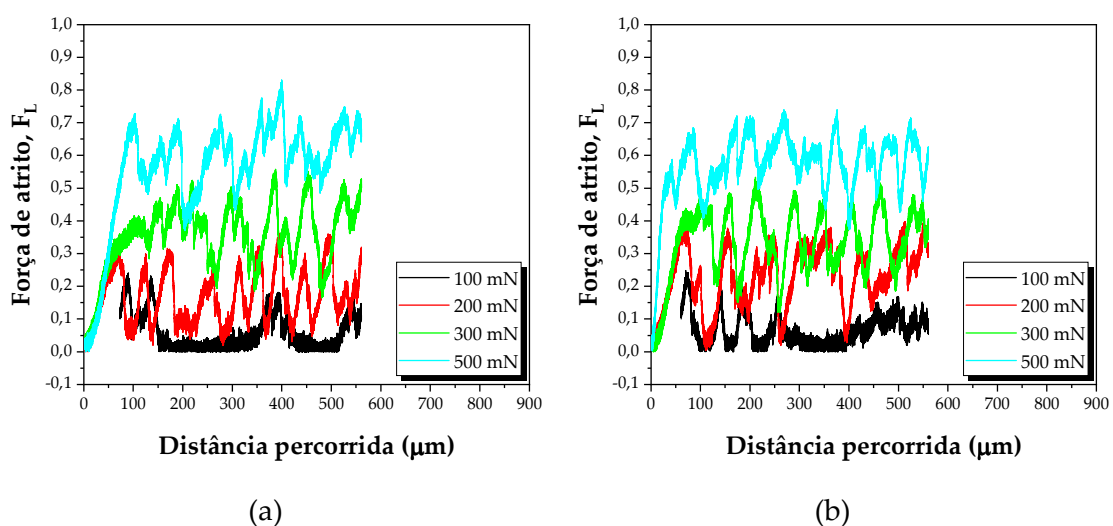


Figura 39 – Evolução da força de atrito de riscamento ao longo da distância percorrida do aço 316L nitretado a 25 Pa por 2 h. Ensaio de riscamento com carga constante. (a) primeira repetição. (b) segunda repetição

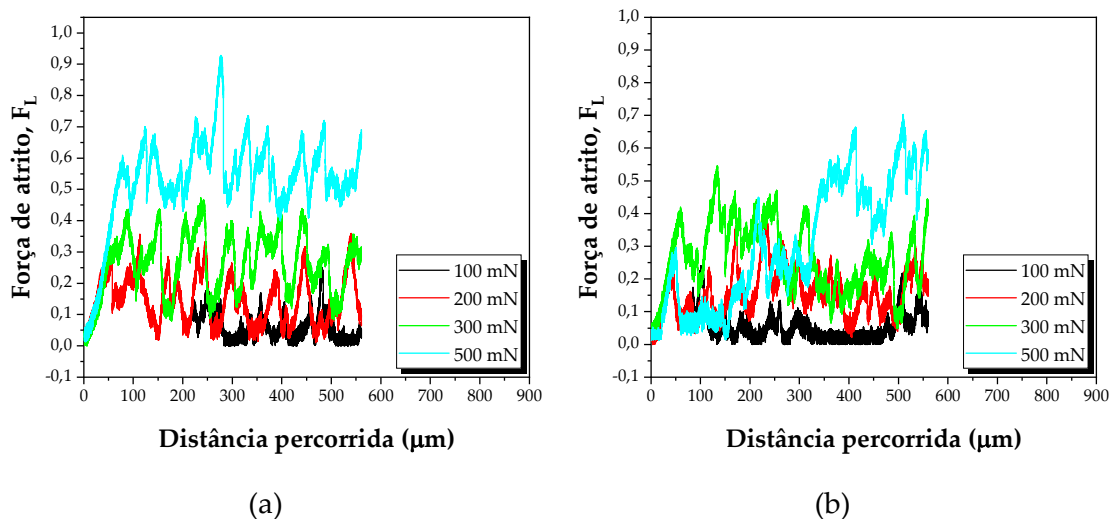


Figura 40 – Evolução da força de atrito de riscamento ao longo da distância percorrida do aço 316L nitretado a 25 Pa por 4 h. Ensaio de riscamento com carga constante

A força de atrito obtida com cargas menores é mais sensível à topografia da superfície do que com cargas maiores, para as quais as transformações (deformação plástica, encruamento, trincamento) do material são mais significativas. A variação da força de atrito em torno de um valor médio indica que não houve transição de dano das superfícies ao longo da distância percorrida.

Para o aço sem nitretação e com nitretação, o valor médio da força de atrito de riscamento aumentou quando se incrementou a carga normal de 100 a 500 mN (Figura 41). Quando o tratamento de nitretação foi realizado por 4 h, observa-se que a força de atrito foi inferior que o de 2 h, que por sua vez, apresentou valores próximos da amostra sem nitretação. A camada nitretada obtida com 4 h de tratamento foi mais espessa (Figura 20), o que gera menor interação da ponteira de diamante com o substrato dúctil e menor força de atrito.

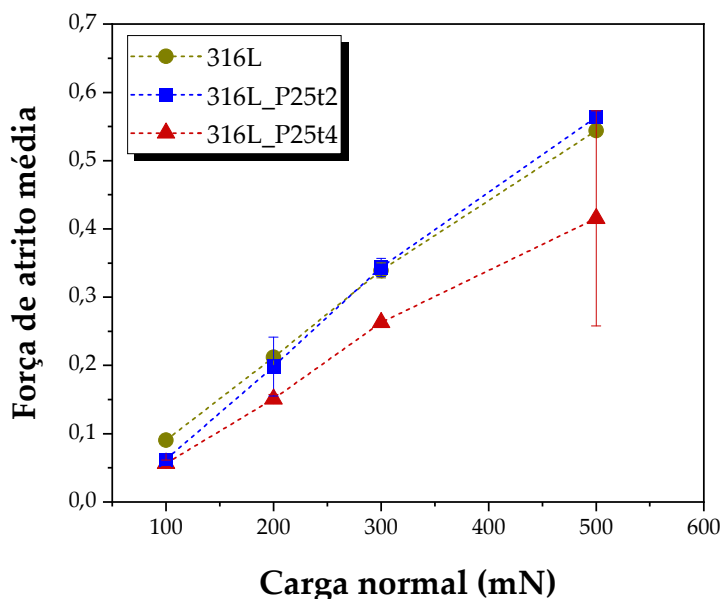


Figura 41 – Força de atrito de riscamento médio em função da carga normal para o aço sem nitretação e nitretado a 25 Pa, por 2 h e 4 h. Ensaio de riscamento com carga constante

A avaliação dos riscos por perfilometria óptica 3D permitiu estimar o volume de desgaste resultante dos ensaios com carga normal constante. Nesse caso, foi desconsiderada a carga de 100 mN devido a que os riscos não ficaram uniformes, o que pode ser considerado como uma instabilidade do contato entre a ponteira e a superfície da amostra em cargas relativamente baixas.

Na Figura 42, apresenta-se o volume de material removido devido ao desgaste por riscamento. Observa-se um aumento do desgaste com o aumento da carga normal independentemente do material. Para as amostras sem tratamento, para todos os valores de carga normal, a amostra que continha ítria apresentou maior resistência ao riscamento (menor volume removido) em relação à amostra sem ítria. Isso indica o efeito do aumento da resistência das partículas duras de ítria dispersas na matriz de aço inoxidável austenítico. Nota-se que a amostra de aço 316L sem ítria, nitretada a 25 Pa por 4 h apresentou uma menor perda de volume, comparando os mesmos níveis de carga normal. Este

resultado pode estar relacionado com a maior espessura de camada nitretada obtida para maiores tempos de nitretação.

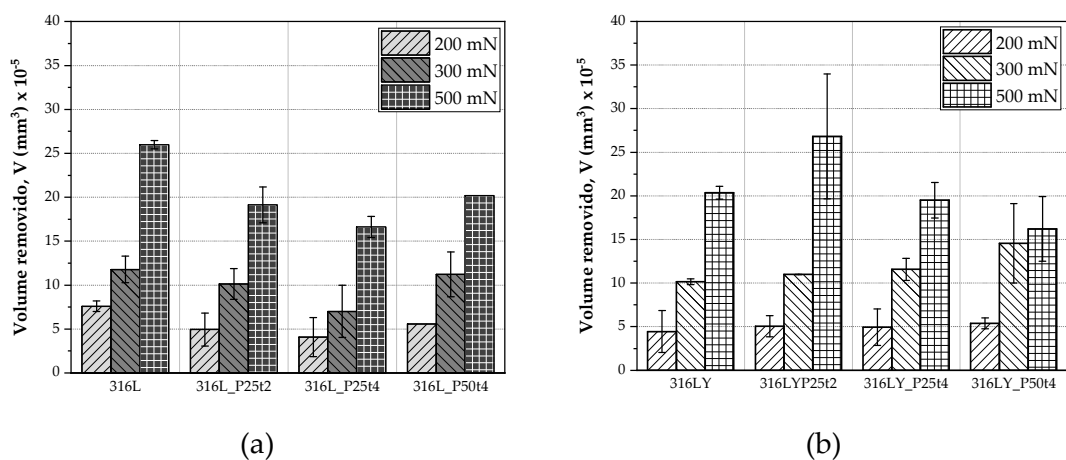


Figura 42 – Volume de material removido por riscamento para as cargas de 200, 300 e 500 mN das amostras de aço 316L sem ítria (a) e com ítria (b)

Além do volume de desgaste, valores médios da largura e da profundidade dos riscos foram determinados, para as amostras do aço 316L e para a maior carga normal utilizada no ensaio de riscamento (500 mN). Observa-se na Figura 43 que as amostras nitretadas a 25 Pa por 4 h e 2 h apresentaram trilhas com menores níveis médios de largura e de profundidade de risco, em relação à amostra sem tratamento. Este é mais um elemento que explica o menor volume removido das amostras nitretadas nessas condições, apesar de que a profundidade dos riscos das amostras nitretadas ultrapassou a espessura das camadas.

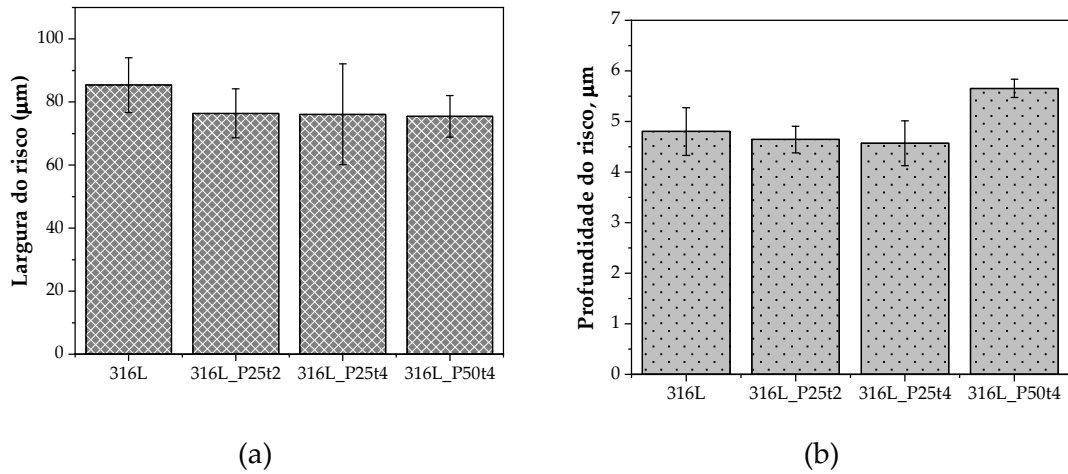


Figura 43 – Largura (a) e profundidade (b) dos riscos gerados com carga normal de 500 mN (maior valor) nas amostras de aço 316 L sem ítria, com e sem tratamento

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudados os parâmetros para nitretação a plasma com fonte de radiofrequência do aço inoxidável austenítico AISI 316L, com e sem adição de ítria. Os tratamentos iniciaram a partir de valores pré-determinados de pressão de trabalho e então reduzidos até o mínimo viável no reator. A mistura de gases foi pré-definida com base na literatura, e os tempos de 2 h e 4 h foram mais adequados.

Os tratamentos realizados sob menores pressões de trabalho, por exemplo, aqueles com 25 Pa de pressão de trabalho, temperatura de tratamento de 400 °C, mistura de gases na proporção de 3N<sub>2</sub>:1H<sub>2</sub> e tempo de 4 h, foram mais eficazes na formação de austenita expandida, com ausência de nitretos e maior espessura de camada. Nas pressões mais altas, 50, 100 e 160 Pa, os resultados foram inferiores comparativamente, com formação de efeito de borda nas pressões mais altas, 100 e 160 Pa e superfície nitretada heterogênea.

Com relação aos ensaios de riscamento, as trilhas de desgaste mostraram danos desde o início dos testes devido à fragilidade proporcionada pela alta dureza da camada nitretada. O modo de falha ficou caracterizado qualitativamente e de forma predominante como trincas de tração dúcteis. A força de atrito nos ensaios de riscamento também sofreu variações conforme a carga do ensaio, porosidade do material e pelos danos causados no riscamento. De forma geral, com as maiores cargas a força de atrito tendeu a estabilizar em torno de um valor médio, devido às menores oscilações do indentador na superfície. Também foi observado menos interferência da ponteira e menor força de atrito nas amostras de camada mais espessa. Com relação à adição de ítria, não ficou evidente sua contribuição na melhoria da nitretação e nas propriedades mecânicas, como a dureza por exemplo, uma vez que esta ficou similar nas

amostras com e sem ítria. Um comportamento equivalente foi observado em relação ao volume de desgaste por riscamento para ambos os materiais.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Medir a rugosidade da superfície nitretada e correlacionar com as suas características microestruturais;
- Realizar ensaios de desgaste por deslizamento para avaliar o comportamento tribológico dos materiais nitretados;
- Avaliar o comportamento do atrito e desgaste frente a ensaios de riscamento, considerando superfícies nitretadas com redução da rugosidade por polimento e ponteiros de riscamento com maior raio;
- Utilizar menores pressões de trabalho para nitretação e avaliar o efeito na formação de austenita expandida;
- Realizar a caracterização da camada nitretada através de ensaios de DRX com ângulo rasante;
- Caracterização adicional ao MEV por difração de elétrons retroespalhados – EBSD.



## 7 REFERÊNCIAS

- [1] M. Tošić, I. Terzić, R. Gligorijević, Plasma nitriding of powder metal steel, *Vacuum*. 40 (1990) 131–134. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(90\)90137-N](https://doi.org/10.1016/0042-207X(90)90137-N).
- [2] A.M. Maliska, A.M. De Oliveira, A.N. Klein, J.L.R. Muzart, Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron, *Surf. Coatings Technol.* 141 (2001) 128–134. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01016-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01016-7).
- [3] A.F. Mendes, C.J. Scheuer, I.L. Joanidis, R.P. Cardoso, M. Mafra, A.N. Klein, S.F. Brunatto, Low-temperature plasma nitriding of sintered PIM 316L austenitic stainless steel, *Mater. Res.* 17 (2014) 100–108. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000064>.
- [4] G.F. Bocchini, A. Molinari, B. Tesi, T. Bacci, Ion-nitriding of sintered steels – present situation and perspectives, *Met. Powder Rep.* 45 (1990) 772–778. [https://doi.org/10.1016/0026-0657\(90\)90463-Q](https://doi.org/10.1016/0026-0657(90)90463-Q).
- [5] T. Bell, Surface treatment and coating of PM components, *Mater. Des.* 13 (1992) 139–144. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(92\)90222-4](https://doi.org/10.1016/0261-3069(92)90222-4).
- [6] S.R. Oke, O.O. Ige, O.E. Falodun, A.M. Okoro, M.R. Mphahlele, P.A. Olubambi, Powder metallurgy of stainless steels and composites: a review of mechanical alloying and spark plasma sintering, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 102 (2019) 3271–3290. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03400-2>.
- [7] M. Rosso, G. Scavino, G. Ubertallil, Nitrocarburizing ferrous PM materials at low temperatures, *Met. Powder Rep.* 47 (1992) 42–47. [https://doi.org/10.1016/0026-0657\(92\)91828-8](https://doi.org/10.1016/0026-0657(92)91828-8).
- [8] A.M. Maliska, A.N. Klein, A.R. de Souza, Microstructural characterization of plasma nitriding surface of sintered steels containing Si, *Surf. Coatings Technol.* 70 (1995) 175–179. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)02269-V](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)02269-V).

- [9] A.M. Maliska, P. Egert, A.R. De Souza, C. V. Speller, A.N. Klein, Influence of oxygen in a plasma nitriding process, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 6375–6382. <https://doi.org/10.1023/A:1018670001929>.
- [10] S.D. de Souza, M. Olzon-Dionysio, E.J. Miola, C.O. Paiva-Santos, Plasma nitriding of sintered AISI 316L at several temperatures, *Surf. Coatings Technol.* 184 (2004) 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.007>.
- [11] T. Bacci, F. Borgioli, E. Galvanetto, G. Pradelli, Glow-discharge nitriding of sintered stainless steels, *Surf. Coatings Technol.* 139 (2001) 251–256. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01010-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01010-6).
- [12] F.M. El-Hossary, N.Z. Negm, S.M. Khalil, A. Elrahman, Formation and properties of a carbonitrided layer in 304 stainless steel using different radio frequency plasma powers, *Thin Solid Films.* 405 (2002) 179–185. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01729-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01729-1).
- [13] P. Henry, J. Takadoum, P. Berçot, Tribocorrosion of 316L stainless steel and TA6V4 alloy in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1308–1314. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.015>.
- [14] N. Kurgan, Effect of porosity and density on the mechanical and microstructural properties of sintered 316L stainless steel implant materials, *Mater. Des.* 55 (2014) 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.058>.
- [15] M.F.C. Ordoñez, C.L.G. Amorim, I. Krindges, C. Aguzzoli, I.J.R. Baumvol, C.A. Figueroa, A. Sinatora, R.M. Souza, M.C.M. Farias, Microstructure and micro-abrasive wear of sintered yttria-containing 316L stainless steel treated by plasma nitriding, *Surf. Coatings Technol.* 374 (2019) 700–712. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.002>.
- [16] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 65 (2009) 39–104.

- <https://doi.org/10.1016/j.msar.2009.03.001>.
- [17] A.P. Tschiptschin, A.S. Nishikawa, L.B. Varela, C.E. Pinedo, Thermal stability of expanded austenite formed on a DC plasma nitrided 316L austenitic stainless steel, *Thin Solid Films*. 644 (2017) 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.065>.
- [18] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2474–2480. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.110>.
- [19] B.T. Kilbourn, Yttria, in: *Concise Encycl. Adv. Ceram. Mater.*, Elsevier, 1991: pp. 521–522. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034720-2.50143-X>.
- [20] P.K. Kumar, N.V. Sai, A.G. Krishna, Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition and cooling rate on mechanical properties of Fe-24Cr-20Ni-2Mn steels by powder metallurgy route, *Compos. Commun.* 10 (2018) 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.09.003>.
- [21] T. Zhang, D.Y. Li, Improvement in the resistance of aluminum with yttria particles to sliding wear in air and in a corrosive medium, *Wear*. 251 (2001) 1250–1256. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00774-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00774-8).
- [22] J.M. Priest, M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, G.A. Collins, K.T. Short, J. Tendys, Low pressure r.f. nitriding of austenitic stainless steel in an industrial-style heat-treatment furnace, 345 (1999) 113–118.
- [23] M.R. Winchester, R. Payling, Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 59 (2004) 607–666. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.02.013>.
- [24] S.M. Rosnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamental, Etching, Deposition and Surface*

- Interactions, Noys Publ. Park Ridge, New Jersey, U.S.A. (1990) 535.  
<http://www.amazon.com/Handbook-Plasma-Processing-Technology-Interactions/dp/0815512201?SubscriptionId=0JYN1NVW651KCA56C102&tag=techkie-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=0815512201>.
- [25] F.Z. Bouanis, F. Bentiss, S. Bellayer, J.B. Vogt, C. Jama, Radiofrequency cold plasma nitrided carbon steel: Microstructural and micromechanical characterizations, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 329–334. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.013>.
- [26] F.M. El-Hossary, N.Z. Negm, S.M. Khalil, A.M. Abed Elrahman, D.N. McIlroy, RF plasma carbonitriding of AISI 304 austenitic stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 141 (2001) 194–201. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01036-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01036-2).
- [27] J.R. Davis, *Metals Handbook Desk Edition, Second Edition*, ASM INTERNATIONAL, 1998.
- [28] *Steel Products Manual - Stainless Steels*, Iron and Steel Society, Warendale, Pa, 1999.
- [29] A.F. Padilha, L.C. Guedes, *Aços Inoxidáveis Austeníticos - Microestrutura e propriedades*, Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A., São Paulo, 2004.
- [30] V. Chiaverini, *Tecnologia Mecânica: Volume 3: Materiais de Construção Mecânica, 2ª*, McGraw-Hill, São Paulo, 1986.
- [31] A. Bautista, F. Velasco, J. Abenojar, Oxidation resistance of sintered stainless steels: effect of yttria additions, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1343–1354. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00217-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00217-2).

- [32] N. Kurgan, R. Varol, Mechanical properties of P/M 316L stainless steel materials, *Powder Technol.* 201 (2010) 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.03.041>.
- [33] C. García, F. Martín, P. de Tiedra, Y. Blanco, M.L. Aparicio, Improvement in Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Powder Metallurgy Type 430L Stainless Steel Sintered in Nitrogen-Hydrogen Atmosphere, *CORROSION*. 65 (2009) 404–414. <https://doi.org/10.5006/1.3319145>.
- [34] W.J. Yang, M. Zhang, Y.H. Zhao, M.L. Shen, H. Lei, L. Xu, J.Q. Xiao, J. Gong, B.H. Yu, C. Sun, Enhancement of mechanical property and corrosion resistance of 316L stainless steels by low temperature arc plasma nitriding, *Surf. Coatings Technol.* 298 (2016) 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.045>.
- [35] C. Alves, Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações, Natal: EDUFRN, Natal, 2001. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Nitreta?o+a+Plasma:+Fundamentos+e+Aplica??es#0>.
- [36] M. Keddam, Characterization of the nitrided layers of XC38 carbon steel obtained by R.F. plasma nitriding, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2276–2280. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.012>.
- [37] A. Çelik, S. Karadeniz, Improvement of the fatigue strength of AISI 4140 steel by an ion nitriding process, *Surf. Coatings Technol.* 72 (1995) 169–173. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)02348-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)02348-4).
- [38] L.C. Gontijo, R. Machado, E.J. Miola, L.C. Casteletti, N.G. Alcântara, P.A.P. Nascente, Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 431 (2006) 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.023>.
- [39] T. Moskaliuviene, A. Galdikas, J.P. Rivière, L. Pichon, Modeling of nitrogen

- penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 3301–3306. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.060>.
- [40] Y. Li, Z. Wang, L. Wang, Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.177>.
- [41] E. De Las Heras, G. Ybarra, D. Lamas, A. Cabo, E.L. Dalibon, S.P. Brühl, Plasma nitriding of 316L stainless steel in two different N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmospheres - Influence on microstructure and corrosion resistance, *Surf. Coatings Technol.* 313 (2017) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.037>.
- [42] J.. Priest, M.. Baldwin, M.. Fewell, The action of hydrogen in low-pressure r.f.-plasma nitriding, *Surf. Coatings Technol.* 145 (2001) 152–163. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01311-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01311-1).
- [43] J.M. Priest, M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, G.A. Collins, K.T. Short, J. Tendys, Low pressure r.f. nitriding of austenitic stainless steel in an industrial-style heat-treatment furnace, *Thin Solid Films.* 345 (1999) 113–118. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00063-2).
- [44] M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, S. Kumar, G.A. Collins, K.T. Short, J. Tendys, Rf-plasma nitriding of stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 98 (1998) 1187–1191. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00150-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00150-3).
- [45] M.. Fewell, J.. Priest, M.. Baldwin, G.. Collins, K.. Short, Nitriding at low temperature, *Surf. Coatings Technol.* 131 (2000) 284–290. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00793-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00793-3).
- [46] S.. Kim, J.. Yoo, J.. Priest, M.. Fewell, Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma, *Surf. Coatings Technol.* 163–164

- (2003) 380–385. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00631-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00631-X).
- [47] S.. Brunatto, I. Kühn, A.. Klein, J.L.. Muzart, Sintering iron using a hollow cathode discharge, *Mater. Sci. Eng. A.* 343 (2003) 163–169. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00383-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00383-0).
- [48] S.F. Brunatto, A.N. Klein, J.L.R. Muzart, Hollow cathode discharge: Application of a deposition treatment in the iron sintering, *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.* 30 (2008) 145–151. <https://doi.org/10.1590/S1678-58782008000200007>.
- [49] M.. Fewell, D.R.. Mitchell, J.. Priest, K.. Short, G.. Collins, The nature of expanded austenite, *Surf. Coatings Technol.* 131 (2000) 300–306. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00804-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00804-5).
- [50] T. Christiansen, M.A.J. Somers, On the crystallographic structure of S-phase, *Scr. Mater.* 50 (2004) 35–37. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.09.042>.
- [51] C.E. Pinedo, A.P. Tschiptschin, INOX : Engenharia de Superfície Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138, *Rev. Esc. Minas, Ouro Preto.* 63 (2010) 137–141.
- [52] F.L. Sato, A.P. Tschiptschin, Uso de ensaios de microesclerometria instrumentada no estudo das propriedades da austenita expandida, *Tecnol. Em Metal. Mater. e Mineração.* 12 (2015) 115–122. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.0827>.
- [53] R.C. Cordeiro, Nitretação iônica por plasma pulsado de aços inoxidáveis duplex, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [54] M. Olzon-Dionysio, M. Campos, M. Kapp, S. de Souza, S.D. de Souza, Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316L stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 3623–3628.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.034>.

- [55] M. Campos, S. de Souza, J.P. Davim, S.D. de Souza, M. Olzon-Dionysio, Influence of the Gas Pressure of Plasma Nitriding on the Structural, Mechanical and Tribological Surface Properties of AISI 316L, *Mater. Res.* 22 (2019). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0302>.
- [56] C. Alves, E.F. da Silva, A.E. Martinelli, Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers, *Surf. Coatings Technol.* 139 (2001) 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)01146-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01146-4).
- [57] C. Alves, F.O. de Araújo, K.J.B. Ribeiro, J.A.P. da Costa, R.R.M. Sousa, R.S. de Sousa, Use of cathodic cage in plasma nitriding, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 2450–2454. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.014>.
- [58] L. Figueiredo, Influência da adição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na resistência à oxidação do aço inoxidável AISI 316L, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, 2009.
- [59] M. Peruzzo, T.D. Beux, M.F.C. Ordoñez, R.M. Souza, M.C.M. Farias, High-temperature oxidation of sintered austenitic stainless steel containing boron or yttria, *Corros. Sci.* 129 (2017) 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.002>.
- [60] J. Pirest, G. Collins, K. Short, F. Matthew, M. Baldwin, LOW-PRESSURE RF PLASMAS: A VERSATILE NITRIDING ENVIRONMENT, in: J. Pirest, G. Collins, K. Short, F. Matthew, M. Baldwin (Eds.), *Div. Phys. Electron. Eng.*, Univ. New Engl., University, University of New England, Armidale, n.d.: pp. 45–48.
- [61] C.P. Fontoura, Estudo da Nitretação a Plasma da Liga Ti6Al4V ELI para Aplicação Ortopédica, Universidade de Caxias do Sul - UCS, 2019.
- [62] S. Leigh, M. Samandi, G.A. Collins, K.T. Shortb, P. Martin, L. Wielunski,



- The influence of ion energy on the nitriding behaviour of austenitic stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 85 (1996) 37–43. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(96\)02876-9](https://doi.org/10.1016/0257-8972(96)02876-9).
- [63] J.L. Hay, M.T.S.S. Corporation, Instrumented Indentation Testing, *Mech. Test. Eval.* (2018) 232–243. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v08.a0003273>.
- [64] A. C1624-05 (2015), Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of, *ASTM Int. C1624-05* (2012) 1–29. <https://doi.org/10.1520/C1624-05.Copyright>.
- [65] S.J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surf. Coatings Technol.* 50 (1991) 25–32. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90188-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90188-3).
- [66] W. Liang, X. Xiaolei, X. Jiujun, S. Yaqin, Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature, *Thin Solid Films.* 391 (2001) 11–16. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00969-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00969-5).
- [67] V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper, E.I. Meletis, Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 160 (2002) 249–258. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00403-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00403-6).
- [68] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment time, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3511–3517. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.122>.
- [69] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, G. Pradelli, Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 5505–5513. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.073>.
- [70] re mode maps in the thin scratch adhesion test, 30 (1997).

- [71] F. Yildiz, A. Alsaran, Multi-pass scratch test behavior of modified layer formed during plasma nitriding, *Tribol. Int.* 43 (2010) 1472–1478. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.02.005>.
- [72] T. Bell, Surface engineering of austenitic stainless steel, *Surf. Eng.* 18 (2002) 415–422. <https://doi.org/10.1179/026708402225006268>.
- [73] F.A.P. Fernandes, L.C. Casteletti, J. Gallego, Microstructure of nitrided and nitrocarburized layers produced on a superaustenitic stainless steel, *J. Mater. Res. Technol.* 2 (2013) 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.01.007>.
- [74] A.F. Padilha, *Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades*, Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A., Curitiba, 2000.
- [75] R.L. Liu, Y.J. Qiao, M.F. Yan, Y.D. Fu, Effects of Rare Earth Elements on the Characteristics of Low Temperature Plasma Nitrocarburized Martensitic Stainless Steel, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 1046–1052. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60171-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60171-6).
- [76] M.F. Yan, W. Pan, T. Bell, Z. Liu, Effect of rare earth catalyst on carburizing kinetics in a sealed quench furnace with endothermic atmosphere, *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 91–94. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00889-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00889-8).
- [77] X.H. Cheng, C.Y. Xie, Effect of rare earth elements on the erosion resistance of nitrided 40Cr steel, *Wear.* 254 (2003) 415–420. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00018-8).

## ANEXO A - TESTES PRELIMINARES DE NITRETAÇÃO A PLASMA POR RF

Com o objetivo de avaliar quais parâmetros favoreceriam a nitretação, foram realizados testes em que se consideraram duas posições para alocação da amostra na câmara de nitretação, vertical (V) e horizontal (D), como representado esquematicamente na Figura A.1.

Além da posição das amostras na câmara, foram realizados testes com diferentes valores de pressão, temperatura e tempo de nitretação, cujos valores se encontram na Tabela A.1, em que se indica também a denominação de cada amostra. Nessa tabela, também se especifica a vazão de gás e a potência RF utilizadas em cada tratamento, conforme a temperatura. Os tratamentos de nitretação nessas condições foram realizados a fim de verificar a formação de austenita expandida, a morfologia e a microestrutura das camadas nitretadas, por meio das técnicas de DRX e MEV-FEG.



Figura A.1 – Posições das amostras na câmara

Tabela A.1 – Identificação das amostras e parâmetros de nitretação para estudos preliminares

Amostra	Pressão de trabalho (Pa)	Temperatura (°C)	Posição da amostra	Tempo (h)	Vazão (sccm)	Potência (W)
316LY_P1400V2	160	400	V	2	280:93	100-110
316L_P1400V4				4	280:99	100-110

316LY_P1400D4					270:90	80-95
316L_P1400D4	160	400	D	4	250:84	80-95
316LY_P1400D6				6	255:85	80-100
316LY_P2400D4	25	400	D	4	20:7	120-160
316LY_P1450D4	160	450	D	4	294:99	110-140

Para a amostra 316LY\_P1400V2 houve manutenção dos picos característicos da austenita. O difratograma dessa amostra e a de referência são apresentados na Figura A. 2. Apesar do deslocamento dos picos austeníticos da amostra nitretada, não houve seu alargamento para comprovar a formação de austenita expandida.

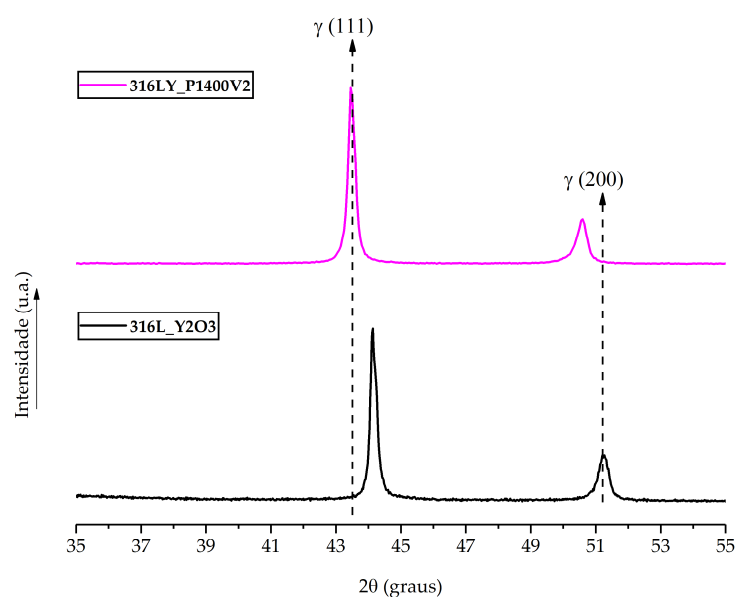


Figura A. 2 – Difratograma das amostras nitretada e de referência

Na Figura A. 3, apresentam-se os difratogramas das amostras nitretadas em condições de tratamento (Tabela A.1) para as quais se desejava verificar a formação de austenita expandida e de nitretos com a variação da posição da amostra, assim como do tempo, da temperatura de nitretação e pressão. Picos de

austenita foram observados em todas as amostras, na faixa de  $2\theta$  em  $43^\circ$  e  $52^\circ$ , que é a faixa em que se apresentam os picos de maior intensidade.

Para a amostra 316L\_P1400V4 [Figura A. 3 (a)], há um possível pico de austenita expandida na posição  $2\theta$  próximo de  $40^\circ$ . Já para a amostra 316LY\_P1450D4 [Figura A. 3 (c)], houve formação de um possível pico de austenita expandida entre  $41^\circ$  e  $42^\circ$ . Em relação à temperatura, a amostra 316LY\_P1450D4, nitretada a  $450^\circ\text{C}$ , apresentou formação de trincas e nitretos [Figura A. 3 (c)], o que confirma os estudos prévios, de que altas temperaturas favorecem a formação de nitretos, o que, por sua vez, deve diminuir a resistência à corrosão [34,72].

Após a análise dos difratogramas das amostras 316LY\_P1400V2 [Figura A. 2] e 316L\_P1400V4 [Figura A. 3 (a)], foi descartada a posição V e ficou definida a posição D para os tratamentos subsequentes. Os difratogramas dessas amostras não apresentaram alterações significativas de forma a comprovar a formação de austenita expandida. Além disso, na posição V houve dificuldade para realizar a medição da temperatura, em contraste com a posição D.

A amostra 316LY\_P1400D6 [Figura A. 3 (b)], nitretada por 6 h exibiu comportamento semelhante àquela nitretada por 4 h (316LY\_P1400D4), [Figura A. 3 (b)], ou seja, o tempo não contribuiu para maior formação de austenita expandida. De acordo com Borgioli [68], um maior tempo de tratamento se reflete apenas em maior espessura de camada, devido ao aumento de nitrogênio na superfície.

Dessa forma, dentre os tratamentos de nitretação avaliados neste trabalho, aquele realizado a  $400^\circ\text{C}$ , por 4 h e na posição horizontal se mostrou como o mais favorável para obtenção de austenita expandida, sem nitretos e trincas. Assim, as análises subsequentes foram realizadas para as amostras nitretadas nessas condições.

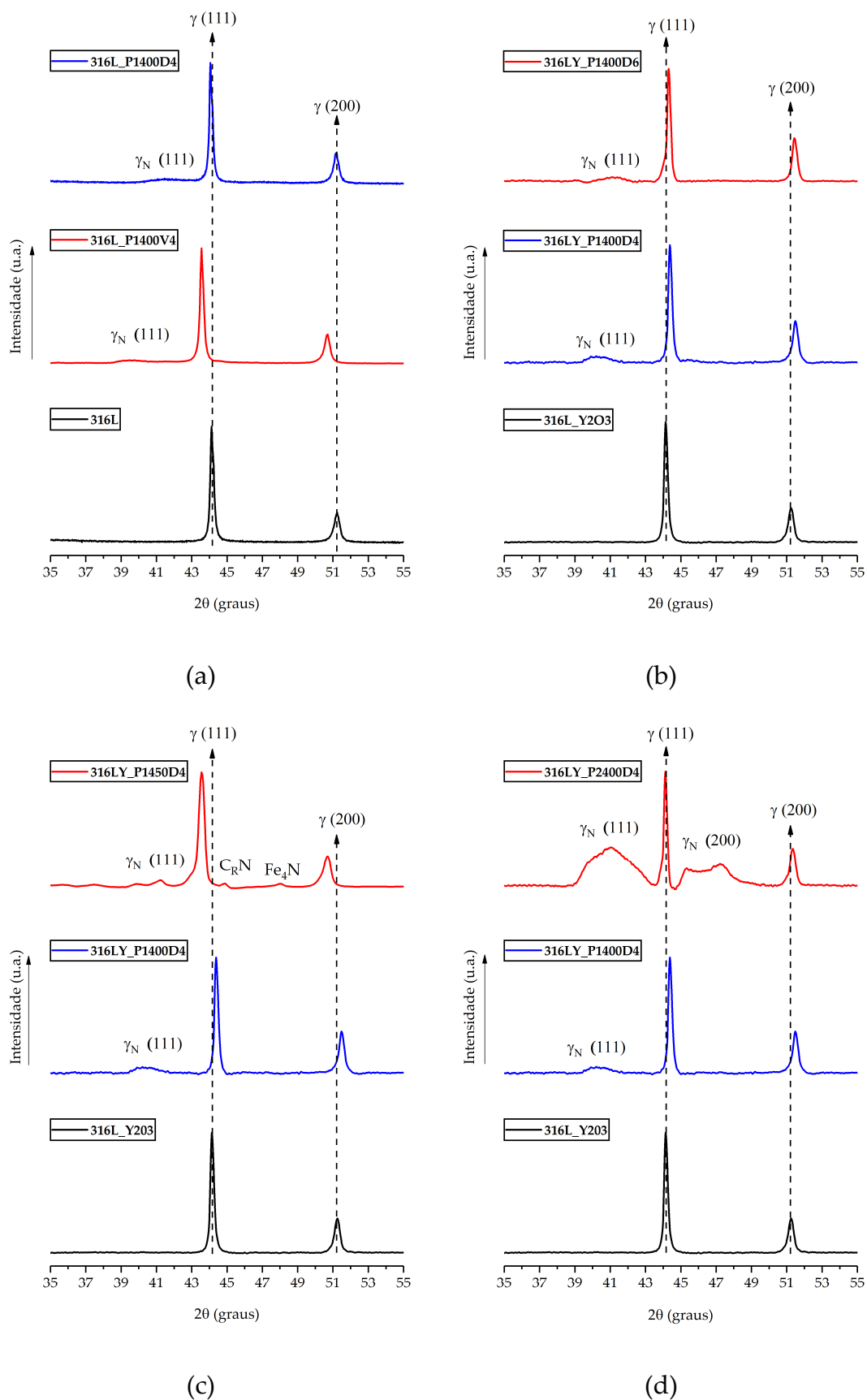


Figura A. 3 – Difratoigramas das amostras nitretadas com variação da posição da amostra (a), do tempo (b), temperatura de tratamento (c), e pressão (d)

Na Figura A. 4, mostram-se os difratogramas das amostras não nitretadas de aço AISI 316L sinterizado, com e sem adição de ítria, e das nitretadas a 400 °C, por 4 h, na posição horizontal e com pressão P1 (160 Pa) e P2 (25 Pa).

O difratograma da amostra 316L\_P1400D4 apresenta um novo pico, aproximadamente em 41°, quase imperceptível na imagem. Em relação ao pico da austenita de ferro,  $\gamma$  (1 1 1), esse novo pico aparece deslocado para esquerda no difratograma, ou seja, para menores ângulos  $2\theta$ , o que denota a formação de austenita expandida [pico  $\gamma_N$  (1 1 1)]. Esse deslocamento pode estar relacionado com distorções na rede cristalina e aumento dos parâmetros de rede da austenita. Essa distorção do reticulado pode ocorrer pela supersaturação com átomos de nitrogênio da rede austenítica [15].

O difratograma da amostra 316LY\_P1400D4 também apresenta um novo pico à esquerda do pico austenítico, próximo de 40°, que se relaciona com a formação de austenita expandida. Não foi observado o alargamento dos picos de austenita, nem mesmo seu deslocamento para menores ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) conforme evidenciado pela literatura [41,42,44,62]. A amostra 316LY\_P1400D4 inclusive apresentou deslocamento do pico da austenita de ferro,  $\gamma$  (1 1 1), para a direita, ou seja, para maiores ângulos de Bragg.

Em relação aos parâmetros testados (posição, temperatura, tempo e pressão de trabalho) a amostra 316LY\_P2400D4, nitretada por 4 h na posição horizontal sob pressão de trabalho de 25 Pa, é aquela que apresenta o melhor resultado em termos de obtenção de austenita expandida [picos  $\gamma_N$  (1 1 1) e  $\gamma_N$  (2 0 0)]. Tais picos ficaram deslocados para menores ângulos de Bragg e alargados em relação aos picos da austenita de ferro.

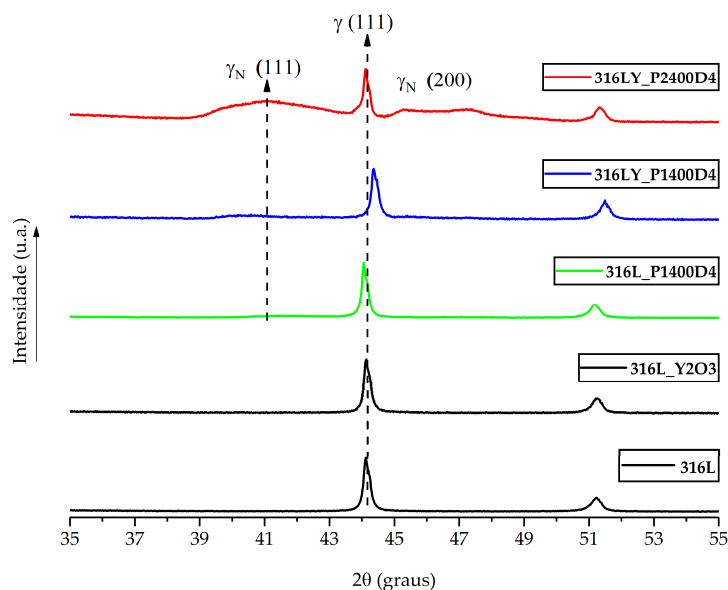


Figura A. 4 – Comparativo entre difratogramas das amostras não nitretadas e nitretadas a 400 °C, por 4 h, na posição horizontal

#### A.1 - MICROESTRUTURA DO TOPO DA CAMADA NITRETADA

Devido às diferenças observadas na morfologia das superfícies nitretadas, as regiões examinadas foram identificadas como 1 - Borda, 2 - Transição e 3 - Centro, conforme representado esquematicamente na Figura A. 5.

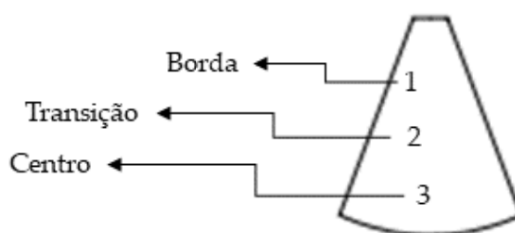


Figura A. 5 – Regiões examinadas nas superfícies nitretadas. 1 - Borda; 2 - Transição; 3 - Centro

Na Figura A. 6, apresenta-se a microestrutura da superfície nitretada, região 1 – Borda, das amostras 316LY\_P1400D4 [AISI 316L com ítria, Figura A. 6 (a)] e 316L\_P1400D4 [AISI 316L sem ítria, Figura A. 6 (b)], tratadas a 400 °C, por



4 h, pressão de trabalho de 160 Pa, na posição horizontal. Os grãos típicos de austenita são visíveis em ambas as amostras e apresentam morfologia poligonal, similar ao relatado em [18] e em [73], além de um aparente desnível ou relevo, também corroborado pela literatura [74] e Figura 6 do item 2.2.1.1

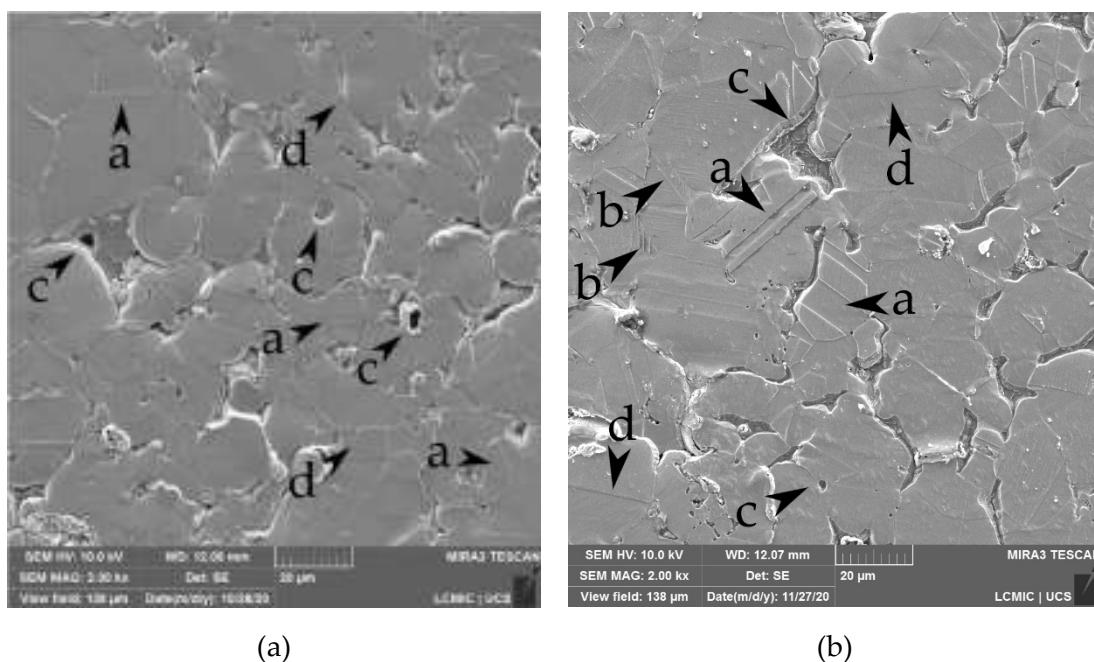


Figura A. 6 – Micrografia obtida por MEV-FEG da microestrutura das superfícies nitretadas, região 1 - Borda. Tratamento de nitretação realizado a 400 °C, por 4 h, pressão de trabalho de 160 Pa, na posição horizontal. (a) 316LY\_P1400D4 (AISI 316L com ítria). (b) 316L\_P1400D4 (AISI 316L sem ítria). Nas micrografias se indicam: a - Maclas; b - Bandas de deslizamento; c - Poros; d - Relevo

O relevo observado pode ser decorrente da movimentação relativa de grãos austeníticos na superfície, originado por um movimento ocasionado pelas tensões desenvolvidas pela saturação do reticulado cristalino da austenita durante o tratamento, devido à presença de nitrogênio [52]. Possivelmente, na superfície mostrada, tem-se a formação de camada nitretada e com formação de austenita expandida (fase S), que, no entanto, deve ser comprovada por meio da análise de DRX.

As bandas de deslizamento desenvolvidas se devem às tensões compressivas que atingem o limite de escoamento do material, similar ao relatado por Ordoñez *et al.*, [15]. Várias linhas formam as bandas de deslizamento devido ao movimento das discordâncias.

Também se observam imperfeições bidimensionais que separam duas regiões de um grão, o que indica serem defeitos do tipo maclas de recozimento. De acordo com Padilha [74], maclas de recozimento são mais frequentes em materiais com baixa energia de defeito de empilhamento como cobre, prata, ouro, latão e aços inoxidáveis austeníticos, do que em alumínio, nióbio, tungstênio e ferro-alfa, uma vez que a energia do contorno de macla é a metade da energia do defeito de empilhamento. A amostra 316LY\_P1400D4 [Figura A. 6 (a)] apresentou maclas de recozimento menores, ou seja, não tão destacadas visualmente em relação a amostra 316L\_P1400D4 [Figura A. 6 (b)], o que sugere ser decorrente da adição de ítria na composição. Uma vez que as maclas se formam durante a recristalização e crescimento de grão, a ítria ao se estabelecer nos contornos de grão pode ter impedido a formação de maclas maiores nos grãos austeníticos.

Na Figura A. 6 [(a) e (b)], também são vistos poros irregulares localizados nos contornos de grãos, poros estes originados no processo de sinterização. Além dos poros intergranulares de formato irregular, também são vistos poros pequenos e circulares nos contornos de grãos e inclusive dentro dos grãos austeníticos.

Para a amostra 316LY\_P1400D4, a análise química elemental por EDS revelou partículas de ítria situadas preferencialmente nos contornos dos grãos austeníticos (Figura A. 7). Análises de EDS em trabalhos anteriores [75–77] comprovam a presença de elementos de terras raras e nitrogênio nas regiões intergranulares, sugerindo que há uma difusão preferencial do nitrogênio ao longo dos contornos de grão. Também é citado por Yan *et al.* [76] e Cheng e Xie [77] que as partículas de terras raras podem promover maior formação de

defeitos cristalinos nos contornos de grão, como vacâncias e discordâncias, que favorecem a difusão de nitrogênio durante a nitretação.

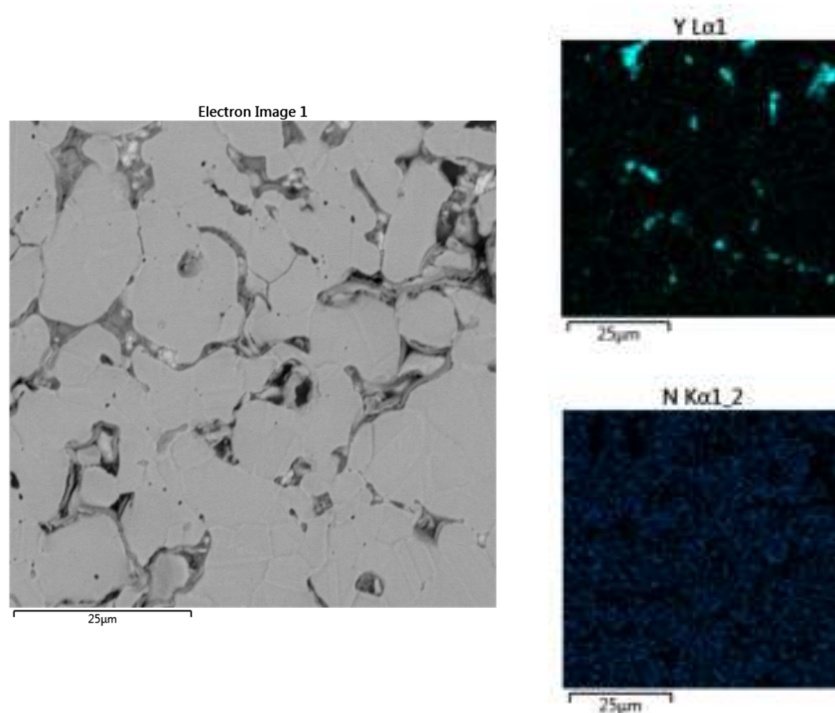


Figura A. 7 – Mapa de EDS da amostra 316LY\_P1400D4 da região 1 - Borda

Para a amostra 316L\_P1400D4, conforme Figura A. 8, a análise de EDS revelou a presença de nitrogênio, o qual apresenta uma distribuição uniforme na superfície com exceção das regiões escuras onde estão alguns poros.

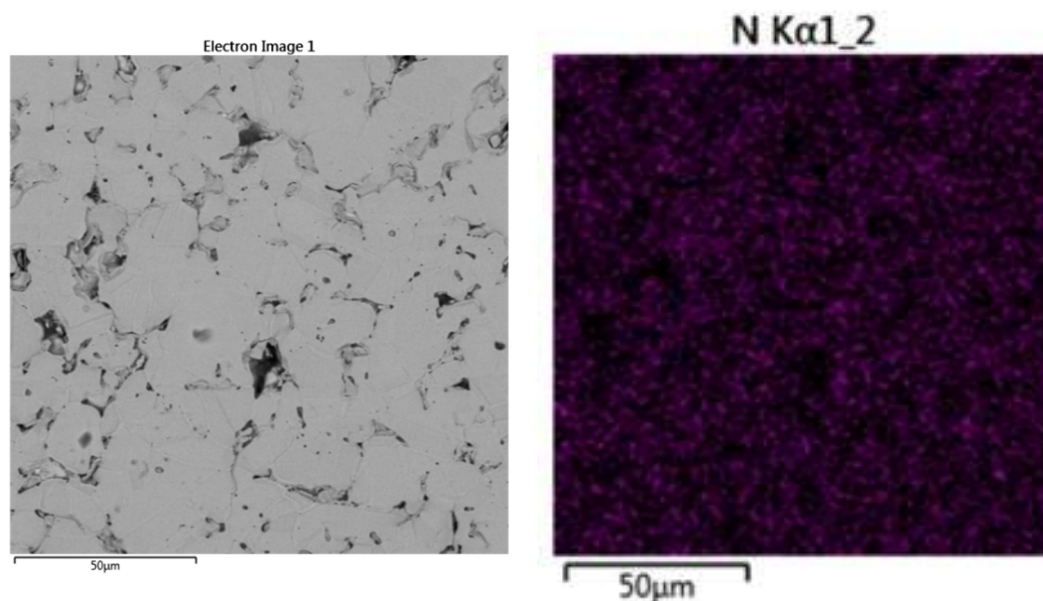


Figura A. 8 – Mapa de EDS da amostra 316L\_P1400D4 da região 1 - Borda

Na região 1 - Borda, são perceptíveis os grãos austeníticos, sem ataque químico, contudo o mesmo não pode ser dito para o restante da superfície (região 2 - Transição e região 3 - Centro). A ocorrência do efeito de borda já foi estudada e se apresenta como uma região de plasma intensificado próximo às bordas/arestas da amostra, adjacente a uma região de plasma enfraquecido (sombreamento), onde não ocorreu a total remoção da camada de óxido protetora, dificultando a nitretação [53]. Essa não uniformidade se apresenta visualmente na superfície das amostras, Figura A. 9, com diferenças de coloração nas regiões centrais e periféricas. O efeito de borda ocorre devido ao alto potencial catódico decorrente do plasma que atinge a superfície das amostras. As altas distorções no campo elétrico em torno das bordas e arestas, e o tipo do plasma, associado ao formato da amostra, determinam a distribuição do fluxo iônico, o qual gera essas regiões coloridas e com dureza variável. Esse efeito ocorre principalmente no tratamento assistido por plasma com pressões de trabalho acima de 100 Pa, e em materiais que contém alto percentual de elementos de liga que produzem nitretos, como o cromo, presente no aço inoxidável AISI 316 L [54–57].

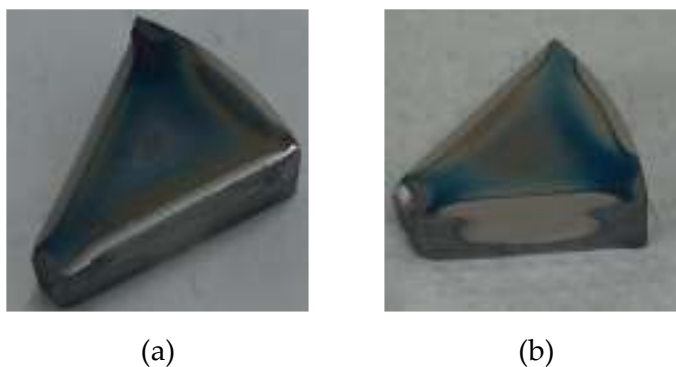


Figura A. 9 – Imagens das superfícies nitretadas. Tratamento de nitretação realizado a 400 °C, por 4 h, pressão de trabalho de 160 Pa, na posição horizontal. (a) 316LY\_P1400D4 (AISI 316L com ítria). (b) 316L\_P1400D4 (AISI 316L sem ítria)

As imagens de MEV-FEG da microestrutura das superfícies nitretadas da região 2 - Transição e da região 3 - Centro constam na Figura A. 10. Nota-se que a amostra 316LY\_P1400D4 [AISI 316L com ítria, Figura A. 10 (a) e (b)], apresenta contornos de grão definidos em relação a amostra 316L\_P1400D4 [AISI 316L sem ítria, Figura A. 10 (c) e (d)]. Estudos anteriores confirmam que elementos de terras raras penetram na superfície do material e se difundem preferencialmente ao longo dos contornos de grão, o que por sua vez enriquece o contorno de grão [75,77]. Dessa forma, a ítria ao se estabelecer nos contornos de grão austeníticos, pode evitar ou reduzir a formação de nitretos de cromo que empobrecem a região e diminuem a resistência à corrosão do aço inoxidável nitretado.

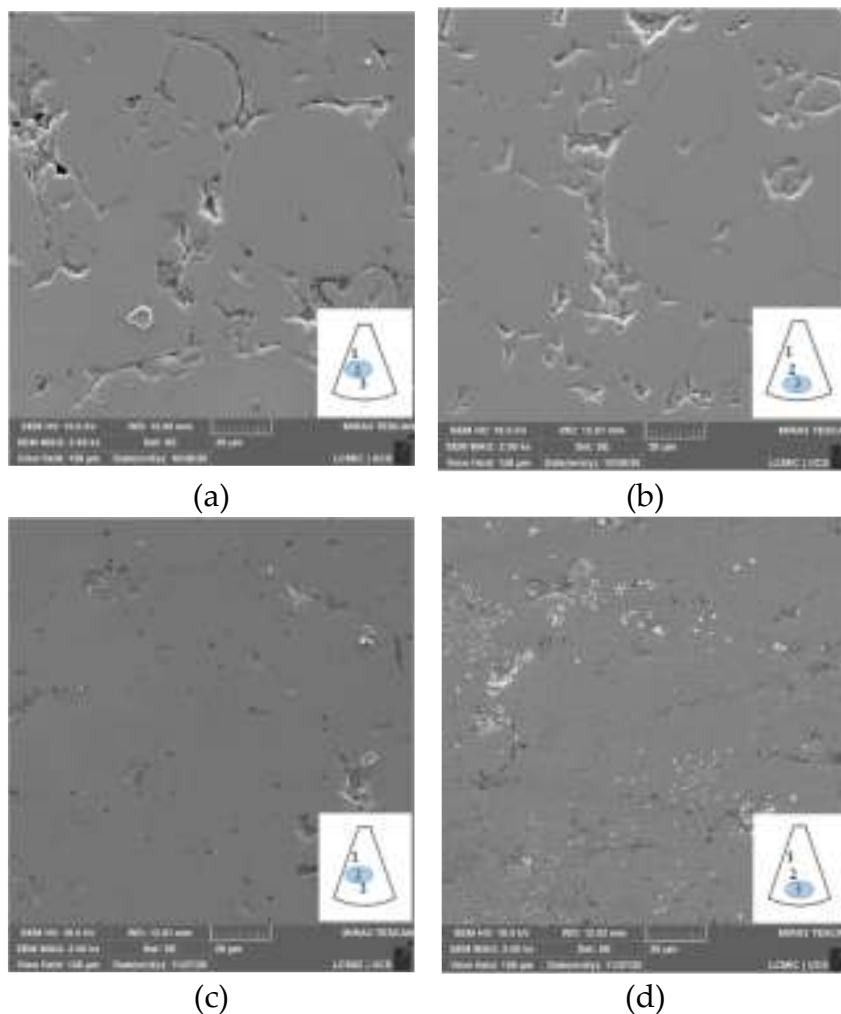


Figura A. 10 – Micrografia obtida por MEV-FEG da microestrutura da camada nitretada da amostra 316LY\_P1400D4, na região 2 - Transição (a) e na região 3 - Centro (b), e da amostra 316L\_P1400D4, na região 2 - Transição (c) e na região 3 - Centro (d). Tratamento de nitretação realizado a 400 °C, por 4 h, pressão de trabalho de 160 Pa, na posição horizontal

Na Figura A. 11, apresenta-se o mapa de composição obtido por EDS das amostras 316LY\_P1400D4 [Figura A. 11 (a)] e 316L\_P1400D4 [Figura A. 11 (b)], em que se verifica a presença de nitrogênio na região 2 - Transição e na região 3 - Centro. A superfície foi nitretada, no entanto, devido ao efeito de borda, cada região apresenta uma composição distinta para o teor de nitrogênio.

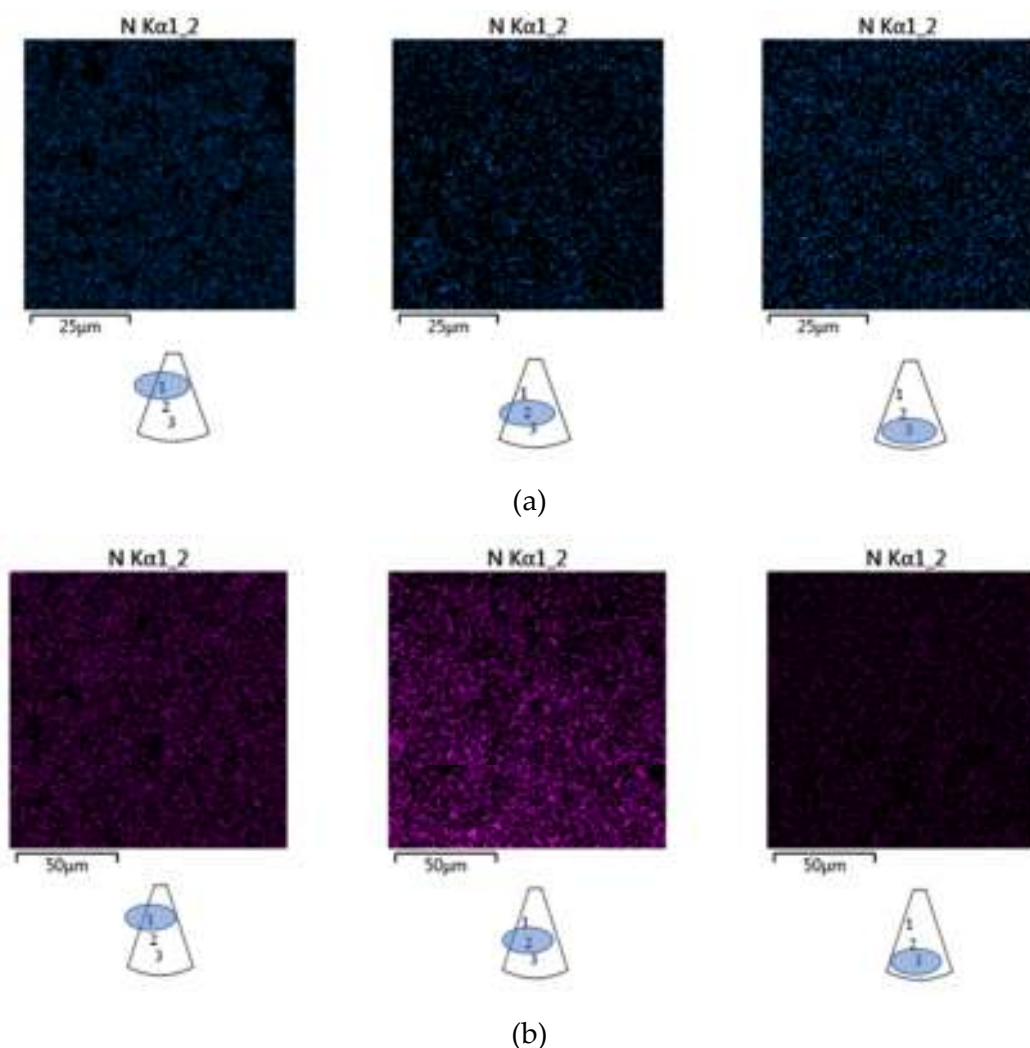


Figura A. 11 – Mapa de EDS para a variação de nitrogênio das amostras nitretadas. (a) 316LY\_P1400D4. (b) 316L\_P1400D4

Conforme as análises de EDS, para ambas as amostras, houve baixos teores de nitrogênio nas regiões 2 e 3, comparativamente com a região 1 - Borda. No geral, análises de EDS para elementos leves como nitrogênio não são precisas, e foram utilizadas para representar uma distribuição aproximada do elemento nitrogênio.

## A.2 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA CAMADA NITRETADA

Na Figura A. 12 é mostrada a região 1 - Borda das amostras nitretadas 316LY\_P1400D4 e 316L\_P1400D4, com ítria e sem ítria, respectivamente, no



sentido do corte transversal. Houve formação de camada descontínua e com diferentes espessuras. O valor médio da espessura da camada da amostra 316LY\_P1400D4, para as medições D1, D2 e D3, ficou em  $2,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$  [Figura A. 12 (a)]. Para a amostra 316L\_P1400D4, o valor médio da espessura da camada para as marcações D1, D2 e D6 também ficou em  $2,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$  [Figura A. 12 (b)]. Para a amostra sem ítria, também houve formação de camada na região lateral, e mais espessa que na superfície,  $4,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ .

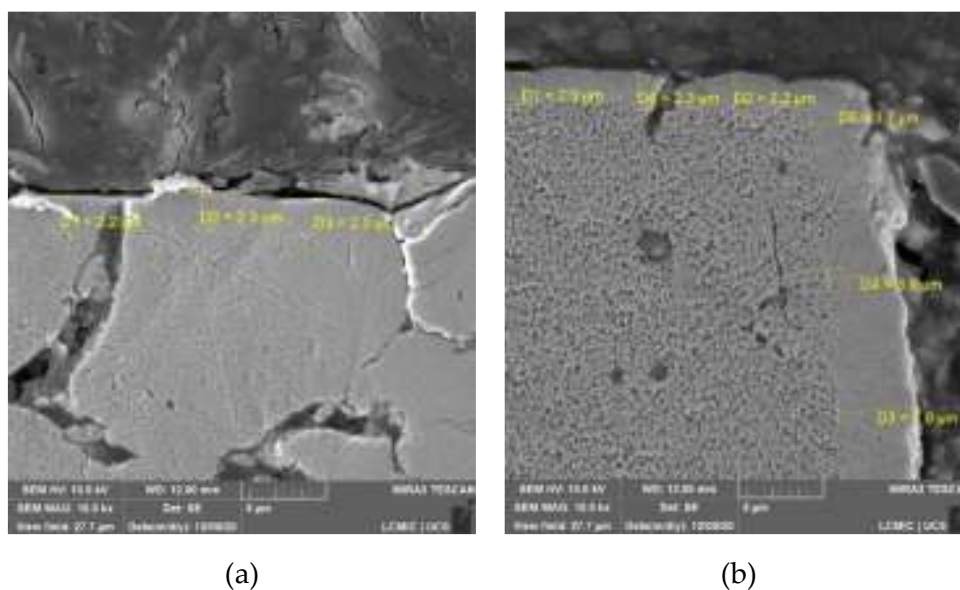


Figura A. 12 – MEV-FEG da seção transversal das amostras nitretadas. (a) 316LY\_P1400D4. (b) 316L\_P1400D4



Tabela A.2 – Principais observações das amostras nitretadas nos testes preliminares de nitretação

Amostra	Pressão de trabalho (Pa)	Temperatura (°C)	Posição da amostra	Tempo (h)	Principais observações (Análises visual, DRX e MEV-FEG)
316LY_P1400V2	160	400	V	2	Efeito de borda; sem $\gamma$ N
316L_P1400V4				4	
316LY_P1400D4	160	400	D	4	Efeito de borda; sem $\gamma$ N
316L_P1400D4				6	
316LY_P1400D6				4	
316LY_P2400D4	25	400	D	4	Sem efeito de borda; com $\gamma$ N
316LY_P1450D4	160	450	D	4	Efeito de borda; com $\gamma$ N e nitretos

A partir da avaliação visual das superfícies nitretadas e das análises de DRX e MEV-FEG (Figura A. 2, Figura A. 3, Figura A. 4, Figura A. 6, Figura A. 9, Figura A. 12 e Tabela A.2), foi possível estabelecer a temperatura de 400 °C como a mais apropriada, devido a que houve formação de austenita expandida, sem ou com pouca formação de nitretos. Com a menor pressão de trabalho (25 Pa), a temperatura de nitretação manteve-se em torno de 400 °C e a superfície nitretada tinha um aspecto homogêneo, sem formação do efeito de borda. A amostra na posição deitada (D) também favoreceu o sucesso da nitretação.