

SHENIA DUARTE DE OLIVEIRA MONSORES

**NITRETAÇÃO POR PLASMA DE CORRENTE CONTÍNUA E PULSADA DO AÇO
INOXIDÁVEL AISI 304 EM BAIXA TEMPERATURA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PGCEM do Centro de Ciências Tecnológicas – CCT, da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Abel André Cândido Recco

JOINVILLE, SC

2017

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com
auxílio do programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CCT/UDESC

Duarte, Shenia
NITRETAÇÃO POR PLASMA DE CORRENTE CONTÍNUA E
PULSADA DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 EM BAIXA
TEMPERATURA / Shenia Duarte. - Joinville , 2017.
78 p.

Orientador: Abel André Cândido Recco
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,
Programa de Pós-Graduação -- Selecione --, Joinville,
2017.

1. nitretação. 2. austenita expandida. 3. plasma
de corrente contínua. 4. plasma de corrente pulsada.
I. André Cândido Recco, Abel . II. Universidade do
Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação.
III. Título.

**Nitretação por Plasma de Corrente Contínua e Pulsado do Aço Inoxidável AISI
304 em Baixa Temperatura**

por

Shenia Duarte de Oliveira Monsores

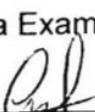
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

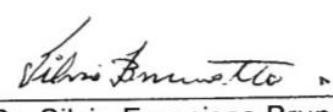
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

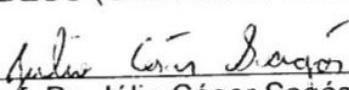
Área de concentração em “Metais”
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Abel André Cândido Recco
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)


Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto
UFPR


Prof. Dr. Júlio César Sagás
CCT/UDESC

Joinville, SC, 27 de julho de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por me guiar por esse caminho, me dando sabedoria;

À minha família, principalmente ao meu marido e à minha irmã, por me incentivarem a seguir em frente e pela compreensão nos momentos de ausência;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Abel André Cândido Recco, por compartilhar seu conhecimento comigo, pelo aprendizado que tive nesse período, pela paciência, preocupação e incentivo;

Aos meus amigos Marli Roesler, Amanda Felski, Marcus Vinicius Schroeder, e Willian Schuster por terem me ajudado de alguma maneira nessa jornada, por terem me incentivado e sido compreensivos nos momentos difíceis e pelos momentos compartilhados;

Aos professores do mestrado pela contribuição à minha formação acadêmica;

À equipe do LabPlasma, principalmente ao Deivison Paim, por me ajudar na preparação do reator onde foram feitas as nitretações, no corte das amostras, além de tirar dúvidas de preparação metalográfica, ataque químico, entre outros;

À equipe do Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da UFPR pelo uso do equipamento DRX;

Ao Cristiano Brunetti do Instituto Federal do Paraná pelas medidas de DRX;

À UDESC pela infraestrutura oferecida para a realização do presente trabalho;

À CAPES pelo suporte financeiro;

À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

“A beleza de ser um eterno aprendiz.”
(LUIZ GONZAGA JÚNIOR)

RESUMO

A nitretação por plasma é um tratamento termoquímico que visa melhorar as propriedades da superfície do material. Este processo é realizado no aço inoxidável austenítico com a finalidade de aumentar a resistência ao desgaste, sem que comprometa a resistência à corrosão. A melhoria das propriedades tribológicas nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre devido à difusão do nitrogênio na sua estrutura cristalina, formando a fase austenita expandida quando o tratamento é realizado em temperaturas abaixo de 400°C. Acima dessa temperatura, a nitretação por plasma realizada compromete a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico devido à precipitação de nitretos de cromo e ferro. Além da temperatura, parâmetros como tempo, pressão, composição química da atmosfera de tratamento e o tipo de fonte de alimentação influenciam na espessura, dureza, rugosidade e fases presentes na camada nitretada. Este trabalho realiza a caracterização de amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304 com superfícies nitretadas por plasma de corrente contínua e pulsada à 400°C, mantendo temperatura, pressão, tempo e composição dos gases constantes. Foram feitos cinco tratamentos, um com a fonte de Tensão Isolada e quatro com a fonte *Pinnacle Plus+*. Um dos tratamentos realizado com a fonte *Pinnacle Plus+* foi de corrente contínua e três de corrente pulsada nas frequências de 50 kHz, 100 kHz e 150 kHz. Na caracterização do material foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, microscopia confocal e indentação instrumentada. A camada nitretada de todas as amostras é composta majoritariamente pela fase austenita expandida, mas houve a precipitação das fases Fe₂N, Fe₄N e CrN nas amostras tratadas tanto com plasma de corrente contínua, quanto pulsada nas frequências de 100 kHz e 150 kHz. Comparando as amostras tratadas com fontes de alimentação de corrente contínua, a incorporação do nitrogênio, espessura da camada nitretada e rugosidade da superfície são maiores utilizando a fonte de Tensão Isolada. Na fonte *Pinnacle Plus+* com corrente pulsada, quanto maior a frequência, maior o teor de nitrogênio em solução sólida da fase austenita, a espessura da camada nitretada e a rugosidade da superfície. Todas as amostras nitretadas apresentaram dureza (16GPa) e módulo de elasticidade (230GPa) estatisticamente iguais. Os resultados mostraram que o tipo de fonte de alimentação utilizado no tratamento influencia na característica da camada formada no material.

Palavras-chave: Nitretação, austenita expandida, plasma de corrente contínua, plasma de corrente pulsada.

ABSTRACT

Plasma nitriding is a thermochemical treatment aiming to improve the surface properties of the material. This process is carried out in austenitic stainless steel in order to increase the wear resistance without changing the corrosion resistance. The improvement of the austenitic stainless steel tribological properties is caused by the nitrogen diffusion into its crystallographic structure, forming the expanded austenite phase in temperatures below 400°C. Above this temperature, the plasma nitriding reduces the austenitic stainless steel corrosion resistance process, due to the precipitation of chromium and iron nitrides. Besides temperature, parameters as time, pressure, gas mixture and the type of power supply have direct influence on thickness, hardness, roughness and phases at the nitrided layer. This work performs the characterization of plasma nitrided AISI 304 austenitic stainless steel surface at direct current and pulsed current at 400°C, keeping the temperature, pressure, time and gases mixture constant. Foram feitos cinco tratamentos, um com a fonte de Tensão Isolada e quatro com a fonte *Pinnacle Plus+*. Um dos tratamentos realizado com a fonte *Pinnacle Plus+* foi de corrente contínua e três de corrente pulsada nas frequências de 50 kHz, 100 kHz e 150 kHz. There were made five treatments, one using the Insulated Voltage power supply and four with the *Pinnacle Plus+* power supply. One of the treatments made with the *Pinnacle Plus+* power supply was using direct current and three others using pulsed current at a frequency of 50 kHz, 100 kHz and 150kHz. The sample analyses were performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, optical microscopy, confocal microscopy and instrumented nanoindentation. The nitrided layer of all samples is mostly composed by expanded austenite phase, though there were Fe₂₋₃N, Fe₄N and CrN phase precipitation for samples treated at direct current, and also at the pulsed ones at frequency of 100 and 150kHz. Comparing the treated samples with direct current power supplies, the nitrogen incorporation, nitrided layer thickness and surface roughness are higher using the Insulated Voltage power supply. In the *Pinnacle Plus+* power supply with pulsed current, the higher the frequency, the higher the nitrogen content in solid solution of the austenite phase, the nitrided layer thickness and the surface roughness. All the nitrided samples are statistically equal at hardness (16GPa) and Young's modulus (230GPa). The results showed that the type of power supply used at the plasma nitriding has direct influence at the layer characteristics.

Keywords: Nitriding, expanded austenite, direct current plasma, pulsed current plasma.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxo de difusão	25
Figura 2 – Perfis de profundidade do nitrogênio após a nitretação do aço inoxidável austenítico com diferentes densidades de corrente iônica	28
Figura 3 – Influência do coeficiente de difusão D e do fluxo de nitrogênio j nos perfis de tensão do aço inoxidável austenítico.....	28
Figura 4 – Perfis de profundidade do nitrogênio após o processo de implantação iônica por imersão em plasma.....	29
Figura 5 – Curva Vxi da descarga elétrica em gases gerada com uma fonte de tensão contínua	31
Figura 6 – Regiões escuras e luminosas na descarga normal.....	32
Figura 7 – Principais interações entre o plasma e a superfície do sólido	33
Figura 8 – Tensão e corrente em função do tempo (ciclo de 50%)	36
Figura 9 – Variação da espessura da camada nitretada com a frequência.....	37
Figura 10 – Variação da dureza da camada nitretada com a frequência	37
Figura 11 – Modelo de <i>Kolbel</i>	38
Figura 12 – Difratograma de raios-X de amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L sem tratamento e nitretadas à 430°C em diferentes tempos.....	40
Figura 13 – Diagrama de transformação isotérmica da fase γN de 350°C até 500°C	41
Figura 14 – Microestrutura da superfície com linhas de escorregamento	42
Figura 15 – Microestrutura da sessão transversal da amostra tratada (a) à 400°C e (b) à 500°C	43
Figura 16 – Conversão de pressão do medidor tipo Pirani e modelo APG 100-XM..	46
Figura 17 – Formas de ondas das fontes de Tensão Isolada (a), <i>Pinnacle Plus+ DC</i> (b) e pulsada nas frequências 50 kHz (c), 100 kHz (d) e 150 kHz (e)	49
Figura 18 – Esquema do corte da(s) amostra(s) nitretada(s): em A, B, C e D (a), D em E1 e E2 (b); e fixação da superfície E1 com a superfície E2 (c)	50
Figura 19 – Esquema da amostra embutida.....	51
Figura 20 – Difratogramas das amostras não nitretada e nitretadas (a) e suas respectivas sobreposições entre os ângulos 39° e 52° (b).....	56
Figura 21 – Variação do percentual de nitrogênio atômico em função da frequência	61

Figura 22 – MEV da sessão transversal das amostras TI (a), P_DC (b), P_50 (c), P_100 (d) e P_150 (e); ataque químico: água régia	62
Figura 23 – Variação da espessura da camada nitretada em função do percentual de nitrogênio atômico	64
Figura 24 – Dureza na superfície de cada amostra	66
Figura 25 – Módulo de elasticidade na superfície de cada amostra	67
Figura 26 – Microscopia óptica da superfície das amostras TI (a), P_DC (b), P_50 (c), P_100 (d) e P_150 (e); sem ataque químico	68
Figura 27 – Rugosidade na superfície (R_a) em função do percentual de nitrogênio estimado para o plano (200)	69
Figura 28 – Rugosidade na superfície (R_a) em função da frequência	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do aço inoxidável AISI 304 (% peso)	23
Tabela 2 – Condições de nitretação por plasma pulsado unipolar	36
Tabela 3 – Fases presentes no sistema Fe-N e solubilidade máxima do nitrogênio a 500°C	41
Tabela 4 – Resultados de nitretação por plasma para diferentes parâmetros	44
Tabela 5 – Composição química do substrato	45
Tabela 6 – Condições de tratamento variáveis	48
Tabela 7 – Ângulo de difração das fases γ e γ_N	58
Tabela 8 – Distância interplanar e parâmetro de rede das fases γ e γ_N	59
Tabela 9 – Percentual atômico de nitrogênio na fase γ_N	59
Tabela 10 – Espessura da camada modificada	63
Tabela 11 – Módulo de elasticidade e dureza	64
Tabela 12 – Rugosidade média da superfície (R_a)	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DC	Direct Current
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CFC	Cúbica de face centrada
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
HC	Hexagonal Compacta
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SE	Elétrons Secundários
BSE	Elétrons Retroespalhados
HV	Microdureza Vickers
α	Ferrita
γ	Austenita
γ_N	Austenita expandida
γ'	Nitreto de ferro Fe_4N
ϵ	Nitreto de ferro $Fe_{2-3}N$
ξ	Nitreto de ferro Fe_2N
λ	Comprimento de onda
t_{on}	Tempo de Plasma Ligado
t_{off}	Tempo de Plasma Desligado
t_{rev}	Tempo de Plasma Reverso

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO	23
2.2 DIFUSÃO	24
2.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA	30
2.3.1 Fontes de potência.....	34
2.3.2 Fases presentes na camada nitretada do aço inoxidável austenítico ...	38
2.3.3 Microestrutura da camada nitretada do aço inoxidável austenítico	42
2.3.4 Estado da Arte	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 SUBSTRATO	45
3.2 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	46
3.3 TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO.....	46
3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	50
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	51
3.6 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	53
3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	53
3.8 MICROSCOPIA CONFOCAL	53
3.9 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	55
4.2 MICROESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA	61
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	64
4.4 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE NITRETADA.....	67
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

O avanço científico e tecnológico requer desenvolvimento constante de novos materiais e melhoria das propriedades dos já existentes. Um desafio tecnológico é mudar as características superficiais de componentes para obter melhor resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão. Nas últimas décadas, algumas técnicas convencionais, como zincagem, galvanoplastia e nitretação gasosa, foram parcialmente substituídas por utilizarem substâncias nocivas ao meio ambiente, apresentarem difícil reproduzibilidade do processo e controle da espessura da camada modificada, elevado tempo de tratamento e gasto energético. Assim, surgiram outras técnicas que fazem uso de feixe de íons ou de elétrons, técnicas termoquímicas por plasma, laser e deposição química e física de vapor (YILBAS et al, 1996; SHOHET, 1991).

Os processos termoquímicos de nitretação por plasma são técnicas de engenharia de superfície promissoras por aumentar a dureza superficial e resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos sem deteriorar sua resistência à corrosão. Isto ocorre quando o tratamento é realizado em temperaturas abaixo de 400°C, reduzindo ou eliminando a formação de nitretos de cromo e ferro. Pois, a formação destes nitretos leva a um empobrecimento do teor de cromo na estrutura austenítica, o que, consequentemente, reduz sua resistência à corrosão. Sendo assim, em temperaturas próximas à 400°C, é possível obter uma fase metaestável chamada austenita expandida de alto valor de dureza, bom desempenho tribológico e sem perda considerável da resistência à corrosão (RIVIÈRE et al, 2007; ASGARI et al, 2011).

Os parâmetros de tratamento, como pressão, temperatura, tempo e composição de gases, alteram a microestrutura e as propriedades mecânicas da camada nitretada. Entretanto, em alguns estudos, as características da camada modificada são diferentes mesmo com condições de tratamento semelhantes. Pressupõe-se que esta diferença entre os resultados seja devido ao tipo de fonte de alimentação utilizado no tratamento, que, muitas vezes, não tem suas características especificadas.

Em fontes pulsada, o resultado do tratamento de superfície pode ser modificado a partir da variação da frequência do pulso e do ciclo de trabalho (tempo da fonte ligada e desligada) (BORGIOLI et al, 2006; JEONG; KIM, 2001). Além disso, o

resultado do tratamento pode ser diferente utilizando outros tipos de fontes de alimentação.

Objetivo Geral:

Estudar a influência do tipo de fonte de alimentação do tratamento na microestrutura e propriedades mecânicas do aço inoxidável austenítico AISI 304 nitretado em baixa temperatura.

Objetivos específicos:

- Realizar tratamento de nitretação por plasma na superfície das amostras de aço inoxidável AISI 304 com fontes de alimentação de corrente contínua e corrente pulsada na temperatura de 400°C;
- Calcular o teor de nitrogênio incorporado na rede cristalina da fase austenita expandida;
- Caracterizar dureza, módulo de elasticidade, espessura, rugosidade e fases presentes nas camadas nitretadas;
- Comparar os resultados obtidos com as fontes de alimentação de corrente contínua e corrente pulsada bipolar com frequências de 50 kHz, 100 kHz e 150 kHz.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na primeira parte deste trabalho encontra-se uma revisão sobre o aço inoxidável austenítico, difusão e nitretação por plasma. Aborda-se aspectos fundamentais do plasma, interações do plasma com a superfície, tipos de fontes de alimentação (corrente contínua e corrente pulsada), as fases presentes e microestrutura das camadas nitretadas do aço inoxidável austenítico, e, por último, é apresentado o estado da arte do tratamento de superfície do aço inoxidável austenítico.

2.1 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

Os aços inoxidáveis apresentam excelente resistência à corrosão e à oxidação devido ao alto teor de cromo, pois o cromo possui afinidade pelo O₂, formando uma película de óxido passivante (Cr₂O₃). Entretanto, sua resistência ao desgaste é relativamente baixa (OLIVEIRA, 2005).

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem maior variedade de tipos e aplicações entre os aços inoxidáveis e, atualmente, há composições diferentes para cada norma. Conforme a norma americana AISI (*American Iron Steel Institute*), os elementos de liga para o aço inoxidável tipo AISI 304 possuem a composição em % peso apresentada na Tabela 1 (DAVIS, 1994; PADILHA; GUEDES, 1994; ASTM A249, 2009).

Tabela 1 – Composição do aço inoxidável AISI 304 (% peso)

Designação	C (máx.)	Mn (máx.)	P (máx.)	S (máx.)	Si (máx.)	Cr	Ni	Fe
AISI 304	0,08	2,0	0,045	0,03	1,0	18,0-20,0	8,0-11,0	Balanço

Fonte: ASTM A249, 2009

Mesmo que o teor de cromo proporcione o aumento da resistência à corrosão e oxidação, ele deve ser controlado nos aços inoxidáveis austeníticos, pois pode favorecer a precipitação de outras fases. Em contrapartida, o níquel e o manganês estabilizam a austenita e, com menor efeito que o cromo, o níquel aumenta a resistência à corrosão. O carbono aumenta a dureza do aço e, dependendo do seu

teor na liga, pode ocasionar corrosão intergranular. O silício aumenta a resistência à corrosão localizada e a resistência mecânica em altas temperaturas. O enxofre e o fósforo, considerados impurezas decorrentes do processo de fabricação, aumentam a fragilidade do material (SILVA; MEI, 2006).

A fase predominante nos aços inoxidáveis austeníticos é a fase austenita gama (γ) com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Para obter um aço em que predomine a fase γ é necessário controlar tanto a composição química quanto o tratamento térmico (PADILHA; GUEDES, 1994).

2.2 DIFUSÃO

No tratamento de materiais algumas reações e processos dependem da transferência de massa no interior de um sólido a partir de um líquido, gás ou outra fase sólida, ou seja, através do fenômeno de transporte da matéria por movimento atômico chamado difusão (CALLISTER, 2013).

Um átomo pode se movimentar na estrutura cristalina para ocupar uma lacuna ou um interstício. A difusão por lacuna ocorre quando há uma posição adjacente vazia, isto é, ela ocorre em função do número desses defeitos presentes. A concentração de lacunas aumenta em temperaturas elevadas. E a difusão intersticial ocorre quando átomos intersticiais migram para uma posição intersticial vizinha, o que acontece na interdifusão de impurezas ou átomos pequenos, como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio (ASHBY; JONES, 2007).

Conforme se eleva a temperatura, a capacidade de difusão dos átomos e íons aumenta. A taxa de movimentação dos átomos e íons (E_a) se relaciona com a temperatura por meio da equação de Arrhenius (Equação 1):

$$E_a = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

onde A é uma constante pré-exponencial que depende da área de contato, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \frac{J}{mol.K}$), T é a temperatura absoluta (K) e Q é a energia de ativação (J/mol) necessária para fazer com que uma quantidade de átomos ou íons se movam.

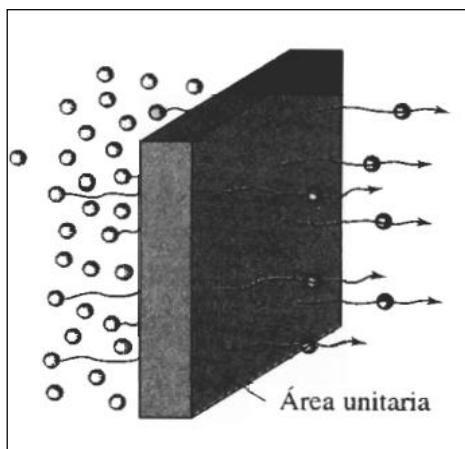
A equação pode ser reescrita aplicando logaritmos naturais em ambos os lados, conforme Equação 2:

$$\ln(E_a) = \ln(c_0) - \frac{Q}{RT} \quad (2)$$

Para que os átomos consigam saltar para uma nova posição é preciso fornecer energia suficiente, que é a energia de ativação Q , sendo que esta energia é menor na difusão intersticial do que na difusão por lacunas (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A taxa com que os átomos se difundem em um material é medida pelo fluxo J , sendo o número de átomos que passam por uma unidade de área por unidade de tempo (Figura 1) (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Figura 1 – Fluxo de difusão



Fonte: Askeland, 2008

Se o fluxo difusional não varia com o tempo, existe uma condição de regime estacionário, para isso as concentrações do componente em difusão sobre os dois lados da superfície da placa devem ser constantes (CALLISTER, 2013).

De acordo com a primeira lei de Fick (Equação 3) o fluxo de átomos em regime estacionário é dado para o caso unidimensional, por:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

onde J é o fluxo, D é o coeficiente de difusão ($\frac{m^2}{s}$) e $\frac{dc}{dx}$ é o gradiente de concentração em uma dimensão ($\frac{\text{átomos}}{m^3 \cdot m}$). O sinal negativo na Equação 3 indica que o fluxo das

espécies em difusão ocorre de altas para baixas concentrações (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Se o fluxo difusional e o gradiente de concentração variam com o tempo, havendo acúmulo ou esgotamento da espécie que está se difundindo, a difusão ocorre em regime não estacionário. Sendo assim, a segunda lei de Fick, que descreve a difusão dos átomos em regime não estacionário, é expressa pela equação diferencial abaixo (Equação 4) (CALLISTER, 2013; ASKELAND; PHULÉ, 2008).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{dc}{dx} \right) \quad (4)$$

Se o coeficiente de difusão for independente da composição, a equação 4 pode ser simplificada conforme a Equação 5 (CALLISTER, 2013).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{d^2 c}{dx^2} \right) \quad (5)$$

A solução da Equação 5 depende das condições iniciais e de contorno em cada situação. Uma das soluções para a segunda Lei de Fick para a condição de concentração constante na superfície é mostrada na Equação 6.

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (6)$$

onde c_s é a concentração dos átomos na superfície do material, c_0 é a concentração uniforme inicial dos átomos em difusão no material, c_x é a concentração dos átomos na posição x e a função erf é a função de erro (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A cinética de difusão depende da temperatura, sendo assim, o coeficiente de difusão D é escrito também em função da temperatura a partir da Equação 7 do tipo Arrhenius.

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (7)$$

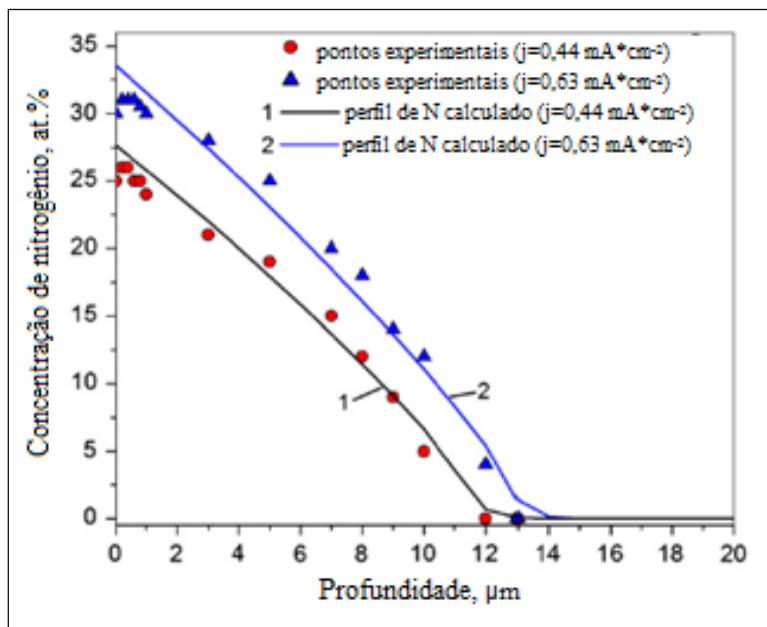
onde D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura ($\frac{m^2}{s}$), similar a c_0 na Equação 1 (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A difusão ao longo de um contorno de grão é mais rápida que a difusão no interior do grão, sendo assim, a energia de ativação para uma difusão em um contorno de grão deve ser menor para as mesmas espécies. Isso se deve porque essa região de divergência entre grãos cristalinos adjacentes é uma estrutura mais aberta (SHACKELFORD, 2010).

No processo de nitretação por plasma, a espessura da camada nitretada é controlado pela difusão, apresentando um comportamento parabólico com o tempo. O coeficiente de difusão varia durante o processo de nitretação devido à formação da camada de compostos. Sendo assim, o crescimento da camada nitretada tem um comportamento parabólico porque o coeficiente de difusão do nitrogênio na camada de compostos é menor do que na austenita (OLIVEIRA, 2005).

Observou-se experimentalmente que a difusividade do nitrogênio no aço inoxidável é de quatro a cinco ordens de grandeza maior do que o esperado pelo processo de difusão clássica. Desta forma, outro modelo de difusão, nomeado não-fickiano, surgiu para explicar a difusão do nitrogênio durante a nitretação por plasma de aços inoxidáveis austeníticos. Este modelo envolve difusão de nitrogênio induzido por tensões internas criadas durante o processo de nitretação. Para a descrição matemática do processo de difusão induzido por tensões internas, foi utilizada a equação de barodifusão, na qual a concentração depende do coeficiente de barodifusão. Para o cálculo do gradiente de tensão, assumiu-se que o perfil de profundidade de tensão relaciona-se linearmente com o perfil de profundidade da concentração de nitrogênio. A Figura 2 apresenta perfis de concentração de nitrogênio calculados a partir do modelo matemático não-fickiano e pontos experimentais obtidos a partir da técnica de Espectroscopia de Elétrons de Auger (AES), considerando 4h de nitretação por plasma do aço inoxidável austenítico 1Cr18Ni9Ti, a 380°C e coeficiente de difusão $D = 1.68 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Nota-se que as duas curvas calculadas para dois fluxos de nitrogênio diferentes mostram uma boa aproximação com os perfis de profundidade experimentais. Esse aspecto demonstra que o modelo de difusão baseado na influência das tensões internas é coerente e pode ser usado para explicar o processo de nitretação em aço inoxidável (GALDIKAS; MOSKALIOVIE, 2010).

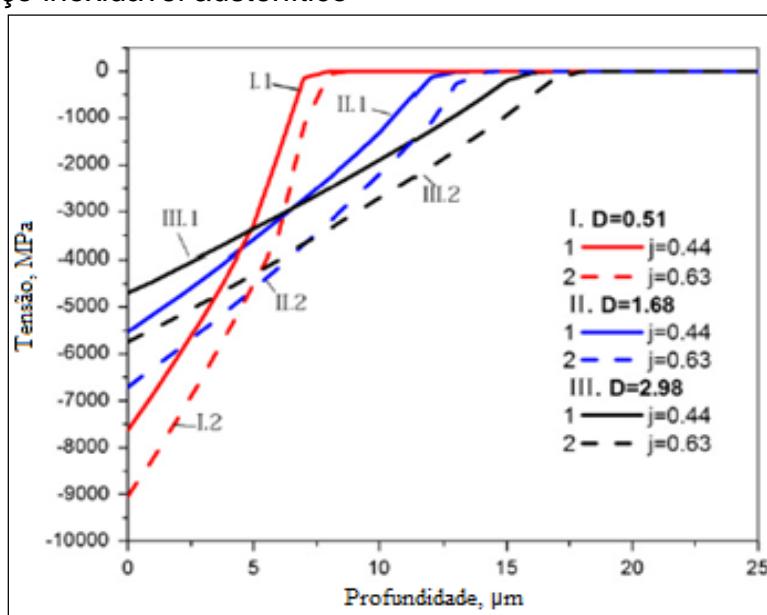
Figura 2 – Perfis de profundidade do nitrogênio após a nitretação do aço inoxidável austenítico com diferentes densidades de corrente iônica



Fonte: Adaptado de Galdikas, 2010

A influência do coeficiente de difusão e do fluxo de nitrogênio na tensão gerada na camada modificada para o mesmo modelo e experimentos são mostrados na Figura 3.

Figura 3 – Influência do coeficiente de difusão D e do fluxo de nitrogênio j nos perfis de tensão do aço inoxidável austenítico

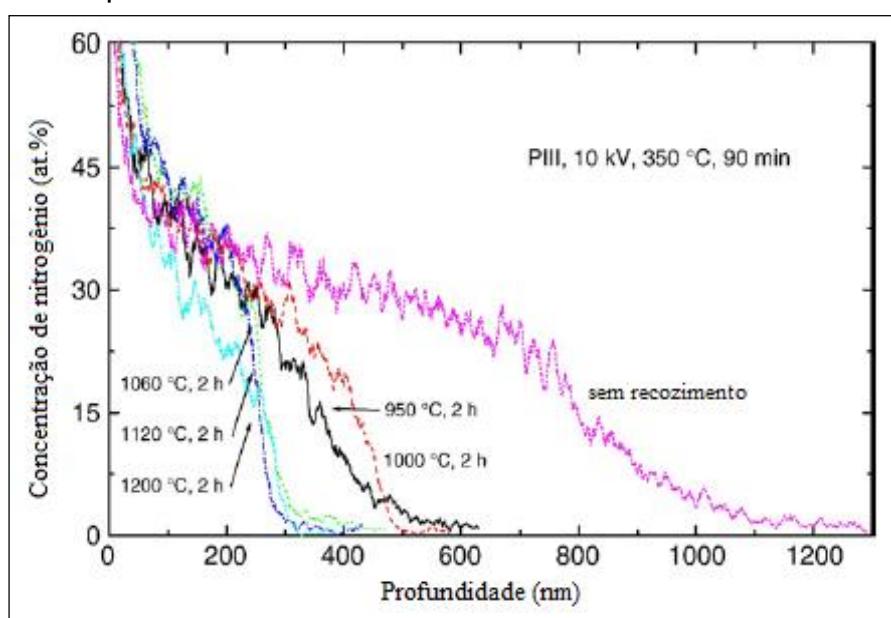


Fonte: Adaptado de Galdikas, 2010

Os resultados na Figura 3 mostram que com o aumento do fluxo de nitrogênio a tensão interna e a espessura da camada tensionada aumentam. E, com o aumento do coeficiente de difusão, a tensão interna na superfície diminui e a espessura da camada tensionada aumenta. Isto ocorre porque a maior penetração do nitrogênio induz tensões internas em camadas mais profundas. Ao mesmo tempo em que a concentração de nitrogênio torna-se menor em maior profundidade de difusão, a tensão interna também é menor (GALDIKAS, 2010).

Outro fator que influencia na difusão é o tamanho de grão. Este fenômeno é explicado através de um experimento em que amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304 passam por tratamento térmico de recozimento em uma faixa de temperatura entre 950°C e 1200°C, e, posteriormente, são feitas implantações do nitrogênio por imersão em plasma (PIII) com pulsos de 10 kV a 350°C por 90 min. A Figura 4 mostra o perfil de profundidade do nitrogênio para cinco diferentes amostras recozidas em diferentes temperaturas e uma sem recozimento, feito a partir da técnica de Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS). É observada uma maior difusividade na amostra sem tratamento térmico, e, aquelas que foram recozidas, apresentam uma diminuição da difusividade de acordo com o aumento da temperatura (MANOVA et al, 2007).

Figura 4 – Perfis de profundidade do nitrogênio após o processo de implantação iônica por imersão em plasma



Fonte: Adaptado de Manova, 2007

Camadas mais finas estão correlacionadas com um aumento do tamanho médio de grão, que implica em uma difusão controlada pelo tamanho de grão (MANOVA, 2007).

2.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA

O processo de nitretação por plasma, também conhecido como processo de nitretação iônica ou por descarga luminescente, é um processo termoquímico que foi patenteado na década de 30 por J. J. Egan nos Estados Unidos. Entretanto, somente em 1950 este processo passou a ser efetivamente usado industrialmente (EGAN, 1931; SANTOS, 1984).

A nitretação é um processo que altera as propriedades superficiais dos materiais através da difusão. No caso dos aços inoxidáveis, este processo tem como objetivo melhorar as propriedades tribológicas da superfície, aumentando a dureza superficial, resistência ao desgaste e à fadiga, sem que haja perdas consideráveis da resistência à corrosão. A temperatura de tratamento deve ser baixa para não causar a degradação da resistência à corrosão (CHIAVERINI, 2008; GONTIJO et al., 2007).

Entre os diferentes tipos de nitretação, como à gás e líquida, a nitretação por plasma destaca-se por tratar-se de um processo facilmente controlável e reproduzível. Além disso, a nitretação iônica tem como vantagem a estabilidade dimensional do componente que está sendo tratado, não altera substancialmente a microestrutura do núcleo da peça, baixo consumo de energia, baixa temperatura de tratamento, menor tempo de nitretação para a obtenção da mesma espessura de camada e um processo não poluente (ALVES, 1995; LACERDA, 2001; PINEDO, 2004).

O plasma frio é um gás constituído de espécies neutras (átomos e moléculas) e carregadas (íons positivos e elétrons). No volume do plasma, as espécies tendem a estabelecer um equilíbrio de carga, de modo que a densidade de cargas negativas é igual a densidade de cargas positivas. Nos plasmas usados na nitretação, tipicamente frios, o grau de ionização do gás é da ordem de 10^{-5} (CHAPMAN, 1980).

A nitretação por plasma é realizada quando uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre dois eletrodos em um sistema fechado, com baixa pressão e com uma mistura de gases contendo nitrogênio. O cátodo é a peça a ser tratada e o ânodo

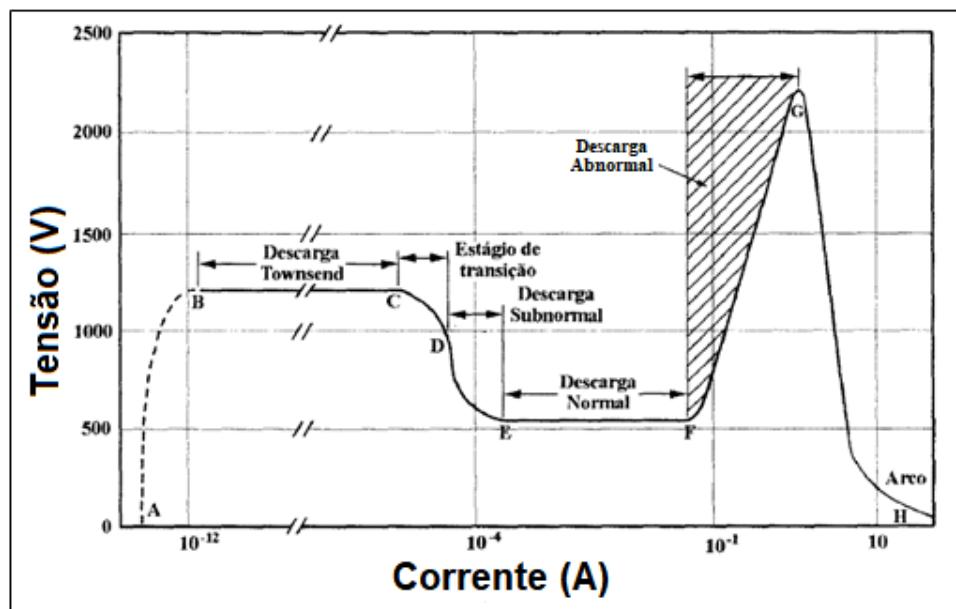
é a parede do reator. Elétrons que são acelerados a partir do cátodo até o ânodo, colidem nas moléculas dos gases, podendo excitá-las ou ionizá-las, gerando a descarga luminescente. As reações de ionização e excitação em um meio nitretante e uma mistura dos gases de nitrogênio e hidrogênio são representadas pelas Equações 8, 9, 10 e 11 (CHAPMAN, 1980; PETITJEAN; RICARD, 1990).



onde N_2 e H_2 correspondem as moléculas de nitrogênio e hidrogênio, e^- o elétron, N_2^+ e H_2^+ os íons positivos e N_2^* e H_2^* as moléculas nos seus estados excitados.

Devido à ionização do gás, uma corrente elétrica é gerada de acordo com a variação da diferença de potencial entre os eletrodos. A Figura 5 ilustra a relação entre a tensão e a corrente para diferentes regimes da descarga (EDENHOFER, 1974).

Figura 5 – Curva VxI da descarga elétrica em gases gerada com uma fonte de tensão contínua



Fonte: Adaptado de Edenhofer, 1974

No intervalo A-B a tensão aplicada é baixa, desta forma, a corrente é produzida apenas pelas cargas já existentes no meio (ionização de fundo), por isso ela é tão baixa.

Na descarga de *Townsend* (intervalo B-C) ocorre o processo de avalanche, na qual leva a formação do plasma. Pois, com o aumento da tensão, mais partículas carregadas são criadas pela ionização do gás, aumentando também a corrente.

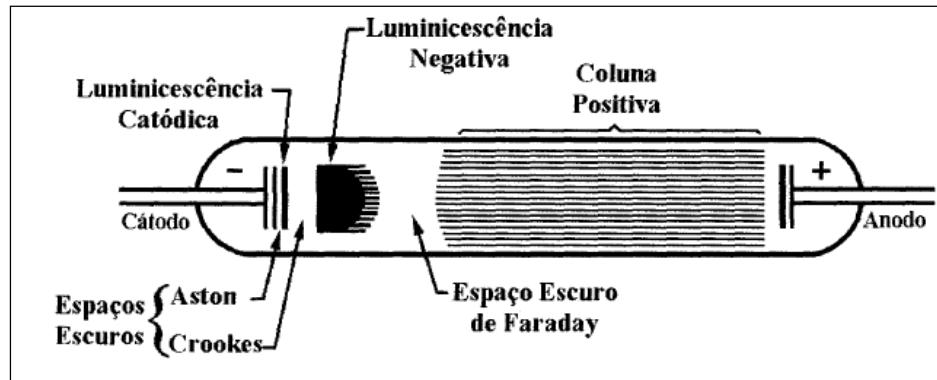
A tensão de sustentação cai após o ponto C porque o meio se torna condutor (plasma). A partir desse estágio a descarga é dita autossustentável, pois um equilíbrio é estabelecido entre a taxa de formação de íons e a taxa de suas recombinações com elétrons. Este modo de descarga encontra-se no intervalo E-F e é chamado de descarga normal.

Depois da descarga luminescente ser estabelecida, inicialmente em baixa tensão, a descarga passa a cobrir a área próxima do catodo. No intervalo F-G a tensão é elevada, desta forma a corrente aumenta e a descarga passa a cobrir toda a superfície do catodo. Este modo de descarga é utilizado na maioria dos tratamentos de superfície por plasma e é chamado de descarga abnormal.

A partir deste estágio, um novo aumento na tensão poderá causar o aquecimento do catodo, resultando em emissão termiônica. Com isso, observa-se na região G-H que a tensão diminui e o regime de descarga luminescente muda para o regime de descarga em arco (GRILL, 1994; SPALVINS, 1986).

Conforme ilustra a Figura 6, na descarga normal, contém uma quantidade de regiões luminosas e escuras (CHAPMAN, 1980).

Figura 6 – Regiões escuras e luminosas na descarga normal



Fonte: Adaptado de Chapman, 1980

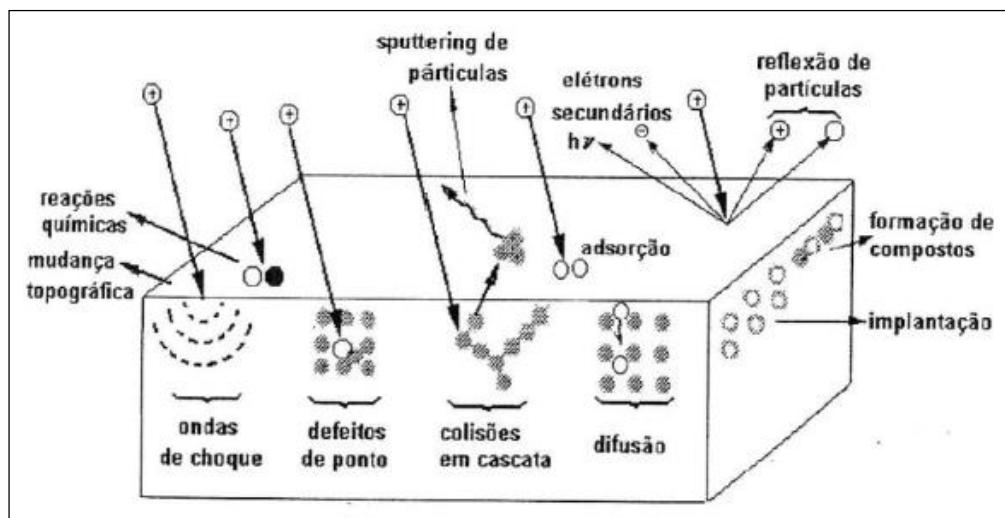
No espaço escuro de Aston (Figura 6) os elétrons possuem baixa energia, não sendo capazes de excitar as moléculas de gás. No espaço escuro de Crookes, há uma baixa concentração de elétrons devido ao grande campo elétrico. Como nessa região há pouca excitação das moléculas de gás, a região é escura.

A região de luminescência negativa, também ilustrada na Figura 6, é muito luminosa, e é nesta região que ocorre a ionização e excitação do gás. Os íons positivos são acelerados em direção à superfície do catodo, e é este bombardeamento que arranca os elétrons da superfície da peça. Estes são denominados de elétrons secundários, os quais são essenciais para a manutenção da descarga.

O espaço escuro de Faraday (Figura 6) é formado porque os elétrons perdem energia na luminescência negativa. Sendo assim, eles não conseguem ionizar e nem excitar o gás. Entretanto, o campo elétrico aumenta gradativamente em direção ao anodo, até chegar a um valor que caracterize a coluna positiva. Sendo que esta coluna pode não existir para determinada geometria da câmara de descarga (MIOLA, 2000; CHAPMAN, 1980).

Conforme a Figura 7, quando as espécies colidem com o catodo, várias interações acontecem na superfície do sólido (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Figura 7 – Principais interações entre o plasma e a superfície do sólido



Fonte: Adaptado de Holmberg; Matthews, 2009

Na região do catodo, entre os eventos responsáveis pela caracterização da camada nitretada, destaca-se a emissão de elétrons secundários, o *sputtering* da superfície, dissipação de calor, criação de defeitos na rede cristalina, formação de

nitretos, absorção e a difusão do nitrogênio (Figura 7) (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Quando a partícula incidente possui mesma ou maior energia do que a energia de ligação do átomo na superfície, esta partícula pode quebrar a ligação e os átomos serem ejetados da superfície, este processo é denominado de *sputtering* (HUDIS, 1973; GROVE, 1852).

No bombardeamento do catodo, grande parte da energia das partículas incidentes é perdida sob forma de calor, responsável pelo aquecimento da peça nitretada. Essa forma de aquecimento é essencial para o processo de nitretação, não sendo necessário o aquecimento externo. Sendo assim, a energia é usada parcialmente para aquecer e manter a temperatura de tratamento enquanto que a energia restante é dissipada por condução, convecção e, principalmente, por radiação para as paredes das câmaras (RUSET, 1991; AHMED, 1987).

Durante o processo de nitretação por plasma, há alguns parâmetros que podem ser controlados, como proporção dos gases na atmosfera nitretante, pressão, temperatura, diferença de potencial entre os eletrodos e corrente. Os parâmetros do processo influenciam na taxa de pulverização da superfície, que, consequentemente, estabelece a espessura e as fases presentes na camada nitretada (LIANG, 2003).

2.3.1 Fontes de potência

A fonte de potência DC aplica ao sistema uma tensão contínua, fazendo com que a corrente do plasma também seja contínua. Este sistema de nitretação pode apresentar abertura de arco, por haver impurezas retidas ou devido à geometria complexa da peça. Por isso, foram desenvolvidos equipamentos na área de eletrônica de potência que eliminam os problemas relacionados com abertura de arco. Uma das soluções na fonte DC é o controle da corrente com o tempo, visto que, caso haja aumento da corrente pode haver presença de arco. Outra solução é a utilização de fontes pulsadas, onde há um sistema de interrupção. Assim, o arco praticamente não pode se formar (ALVES, 1995; ALVES, 2000; VERMA; PODOB, 1985; GRÜN, 1989):

- a) o pulso possui a forma quadrada, ou seja, ocorre um salto na tensão de zero para o valor da descarga abnormal;

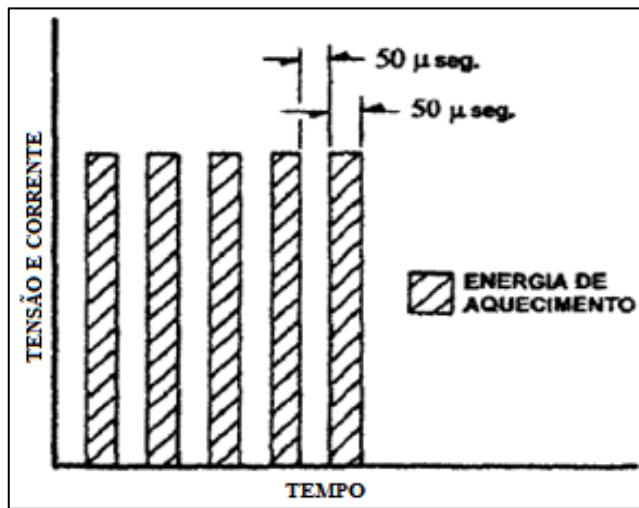
- b) o tempo da fonte ligada (t_{on}) deve ser menor que o tempo de desenvolvimento do arco (<100 μ s) para evitar a concentração de carga em algumas áreas do cátodo;
- c) o tempo no qual a tensão é zero (t_{off}) seja pequeno para permitir uma fácil ignição da descarga abnormal;
- d) e a razão entre o t_{on} e o t_{off} seja variável para controlar a tensão e, consequentemente, a temperatura da peça nitretada. Pois, com uma maior pausa, será fornecida uma potência média menor e menor será a temperatura da peça.

Com as fontes de tensão pulsada, é possível variar a temperatura do processo alterando apenas o intervalo entre pulsos (mantendo a tensão média e a pressão constantes), o que não ocorre para o plasma com fonte de tensão DC. Pois, em fontes DC é necessário variar tensão e/ou pressão para modificar a temperatura. Desta forma, há outra variável a ser controlada na fonte pulsada conhecida como ciclo de trabalho (T). Deste modo, o aquecimento da peça pode ser controlado, ajustando o tempo de plasma ligado e desligado, de acordo com a Equação 12 (ALVES, 2000; MIOLA, 2000).

$$T = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (12)$$

Em um ciclo de trabalho de 100%, a tensão do plasma é aplicada continuamente e para ciclos de trabalho de 50%, os tempos de pulso ligado e desligado são iguais. A Figura 8 ilustra a relação de tensão e corrente com o tempo em uma frequência de pulso de 10 kHz e um ciclo de trabalho de 50% (DRESSLER, 1989).

Figura 8 – Tensão e corrente em função do tempo (ciclo de 50%)



Fonte: Dressler, 1989

Jeong e Kim (2001) em seus estudos observaram que a espessura da camada de compostos e as propriedades mecânicas da superfície são afetadas também pelo ciclo de trabalho e pela frequência do pulso. Em seu experimento foi utilizado aço comercial AISI 316L no tratamento de superfície por plasma nas condições apresentadas na Tabela 2.

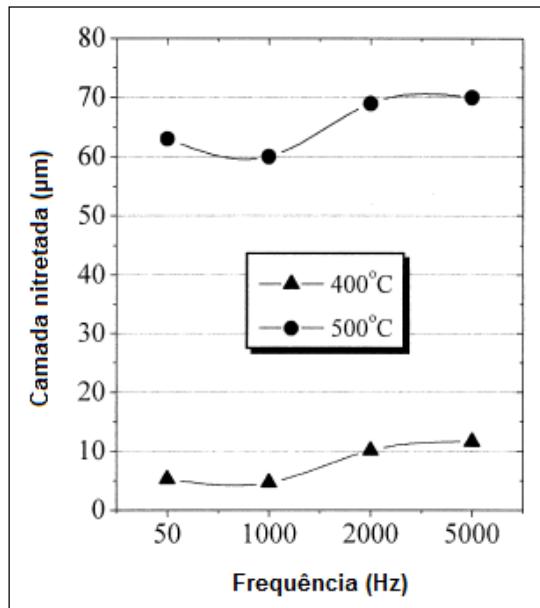
Tabela 2 – Condições de nitretação por plasma pulsado unipolar

Parâmetros	Condições
Temperatura (°C)	400, 500
Tensão (V)	-400
Pressão (Torr)	4
Atmosfera	80%N ₂ + 20%H ₂
Tempo (h)	5
Frequência (Hz)	50 (t _{on} : 18000 μs / t _{off} : 2000 μs) 1000 (t _{on} : 900 μs / t _{off} : 100 μs) 2000 (t _{on} : 450 μs / t _{off} : 150 μs) 5000 (t _{on} : 180 μs / t _{off} : 20 μs)

Fonte: Adaptado de Jeong; Kim, 2001

Como resultado, a espessura da camada nitretada aumentou com o aumento da frequência. Conforme a Figura 9, nas temperaturas 400°C e 500°C a espessura da camada foi de 5-11 μm e 60-70 μm, respectivamente (JEONG; KIM, 2001).

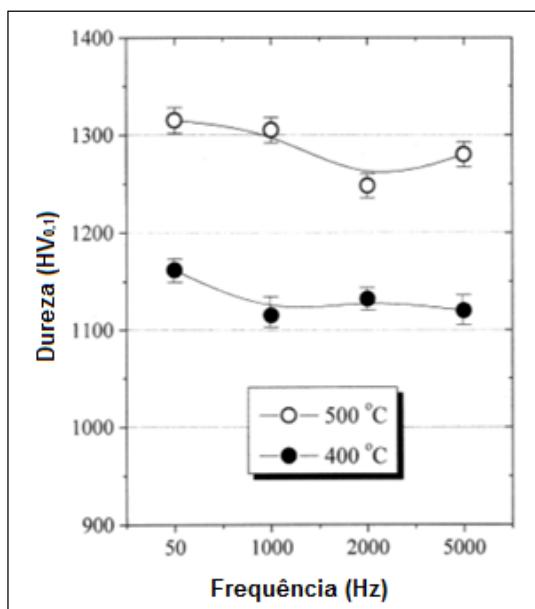
Figura 9 – Variação da espessura da camada nitretada com a frequência



Fonte: Jeong; Kim, 2001

Ainda como resultado do experimento de Jeong e King (2001), a dureza da camada nitretada apresenta uma pequena diferença com a variação da frequência do pulso. De acordo com a Figura 10, a dureza pode diminuir com o aumento da frequência. Para temperatura de 400°C a dureza varia de 1115 HV para 1160 HV, e para 500°C varia de 1248 HV para 1315 HV.

Figura 10 – Variação da dureza da camada nitretada com a frequência



Fonte: Jeong; Kim, 2001

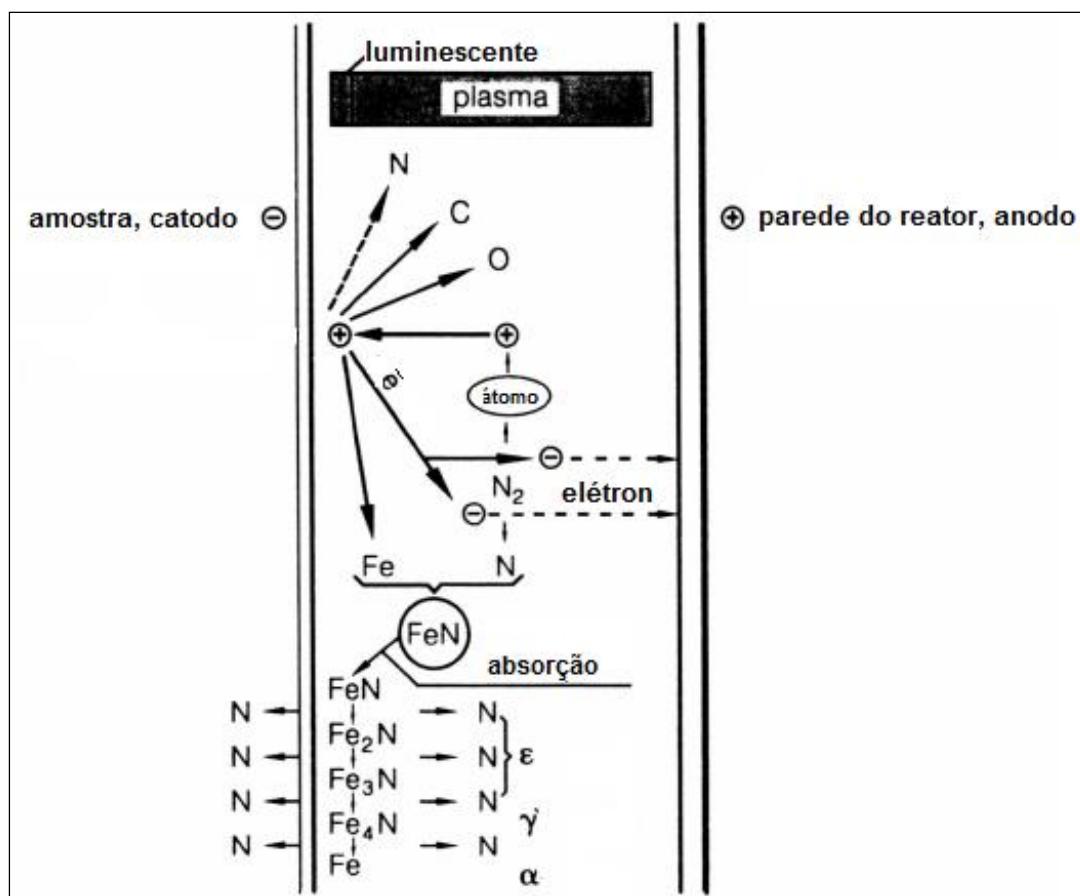
Em contrapartida, de acordo com o experimento, a variação da frequência não teve efeito nas fases presentes nas camadas nitretadas (JEONG; KIM, 2001).

2.3.2 Fases presentes na camada nitretada do aço inoxidável austenítico

A camada nitretada pode ser composta pela zona de difusão e pela camada de compostos. Na zona de difusão o nitrogênio se difunde na rede como átomos intersticiais, formando uma solução sólida ou estão dispersos como precipitados de nitreto. E a zona de compostos é a zona mais superficial formada predominantemente pelas fases Fe₄N e Fe₂₋₃N (ALVES, 2000; PYE, 1994; REIS, 2008).

Um modelo que explica a cinética da nitretação iônica, mostrando os compostos formados, é o modelo de *Köbel*, ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Modelo de *Köbel*



Fonte: Kölbel, 1965, apud Lampe, 1993

No modelo de Kolbel, a formação da camada de compostos e da zona de difusão está associada ao processo de *sputtering*. Inicialmente, afirma-se que os átomos de ferro são pulverizados da superfície catódica por íons de nitrogênio e partículas neutras altamente energizadas. Em seguida, o ferro reage com átomos de nitrogênio reativos, formando nitreto de ferro (FeN), sendo, posteriormente, redepositado sobre a superfície da amostra. É desta forma que o nitrogênio se difunde no substrato. O FeN é instável e, por isso, se decompõe em outros nitretos (ξ -Fe₂N, ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N), liberando nitrogênio que se difunde na peça (zona de difusão) ou retorna para o plasma (KÖLBEL, 1965, apud LAMPE, 1993).

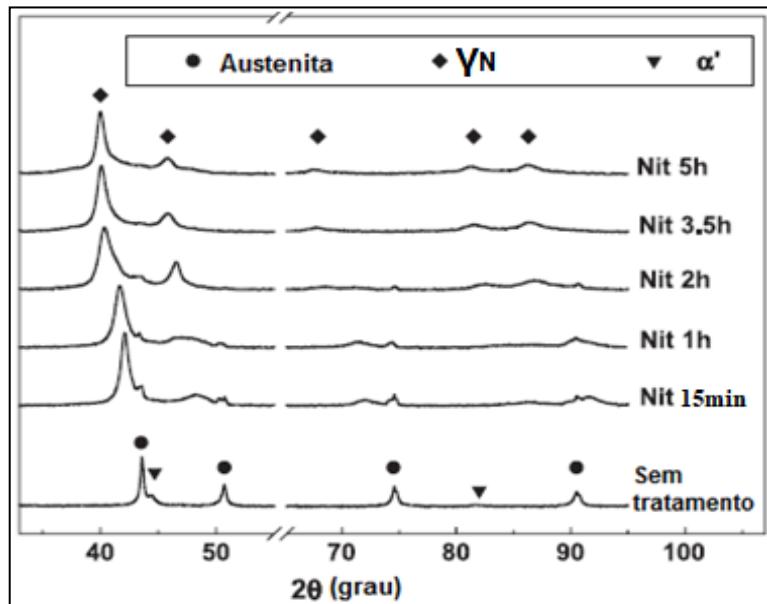
A região nitretada pode ser constituída por nitretos de ferro e de cromo quando o tratamento é feito em temperaturas acima de 350°C, possuindo um significativo aumento em temperaturas acima de 400°C e tempos de nitretação acima de 5h. A precipitação do CrN causa empobrecimento do cromo em solução sólida, o que reduz a resistência à corrosão. Isto ocorre porque o empobrecimento do cromo dificulta a formação da camada passiva (STINVILLE et al, 2010; LI, 2001; FERNANDES, 2011).

Para preservar o caráter inoxidável do aço, o tratamento deve ser feito em baixa temperatura. Neste caso, o nitrogênio se difunde na rede cristalina formando uma solução sólida supersaturada de nitrogênio, que expande o parâmetro de rede da estrutura cristalina CFC, constituindo uma fase conhecida como austenita expandida (γ_N) (DUDOGNON et al, 2008; STINVILLE et al, 2010).

A austenita expandida foi primeiramente detectada a partir da técnica de difração de raios-X, na qual foi possível observar que os picos do difratograma da austenita localizavam-se em ângulos de difração 2θ menores. De acordo com a ficha JCPDF33-0397, a austenita possui picos nos ângulos de difração (2θ) em 44° para o plano (111) e 51° para o plano (200), enquanto a austenita expandida desloca esses picos para 40° e 47°, respectivamente. O deslocamento dos picos está associado ao aumento da distância interplanar, que ocorre devido à concentração de nitrogênio na estrutura CFC que pode chegar até 40% atômico (MANOVA et al, 2011; ZHAO et al, 2012).

A Figura 12 apresenta o gráfico de DRX com os picos γ_N , que se deslocam para ângulos inferiores aos picos da austenita (amostra sem tratamento) e este deslocamento aumenta de acordo com o aumento do tempo de nitretação (BORGOLI et al, 2006).

Figura 12 – Difratograma de raios-X de amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L sem tratamento e nitretadas à 430°C em diferentes tempos

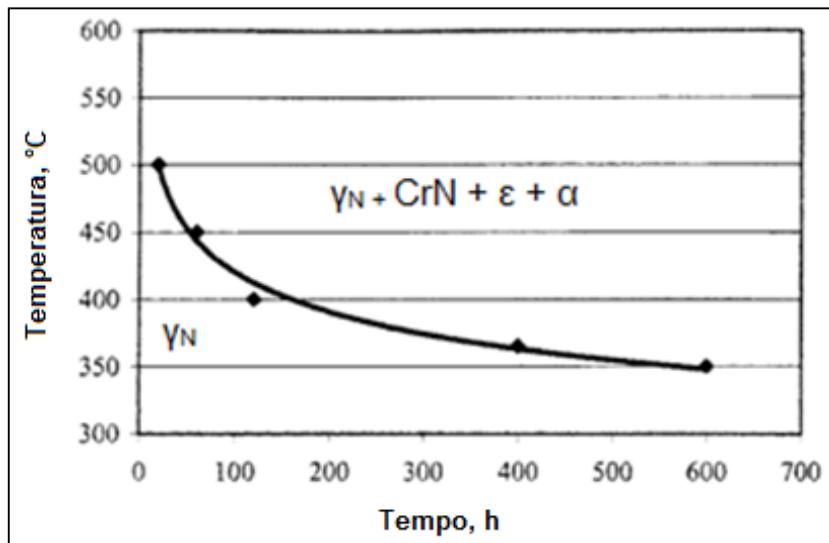


Fonte: Adaptado de Borgioli et al, 2006

A fase γ_N é metaestável, então em elevadas temperaturas ela se decompõe em outras fases. Conforme a Figura 13, a partir de 350°C a fase γ_N pode se decompor em nitretos de cromo (CrN), nitretos de ferro ($\epsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$) e em ferrita (α), entretanto com tempo de tratamento maiores que 500 h. Em temperaturas acima de 500°C a decomposição de austenita expandida pode ocorrer a partir de poucas horas de tratamento, e abaixo de 350°C praticamente não há precipitação de CrN , ϵ ou α (DUDOGNON et al, 2008; ICHII, 1986; LEYLAND et al, 1993; LI, 2001; WANG et al, 2012).

As características das fontes utilizadas no processo de nitretação também podem influenciar nas fases formadas, pois a austenita expandida pode se decompor em nitreto de cromo em regiões de superaquecimento da peça, usando fontes DC. Este problema pode ser solucionado usando fontes pulsadas. A fase γ_N tende a não ser uniforme quando o tratamento de superfície é feito com fontes pulsadas, visto que as descargas elétricas não são uniformes (FOERSTER et al, 2007; DONG, 2010).

Figura 13 – Diagrama de transformação isotérmica da fase γN de 350°C até 500°C



Fonte: Adaptado de Li, 2001

A Tabela 3 apresenta as fases presentes no sistema binário Fe-N, a solubilidade máxima do nitrogênio no ferro e estrutura cristalina para cada fase (JACK et al, 1973).

Tabela 3 – Fases presentes no sistema Fe-N e solubilidade máxima do nitrogênio a 500°C

Fase	Rede de Bravais	N(%at.)	N(%peso)
Ferrita (α)	CCC	0,4	0,1
Austenita (γ)	CFC	11	2,8
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$	CFC	20	5,77 – 5,88
$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$	HC	18 – 32	7,5 – 11
$\xi\text{-Fe}_2\text{N}$	Ortorrombica	33,3	11,14

Fonte: Adaptado de JACK et al, 1973

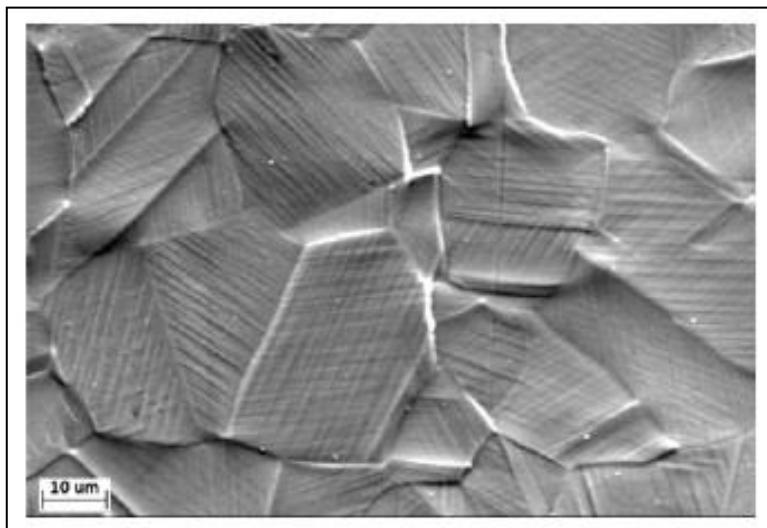
Tanto a ferrita quanto a austenita são constituídas de uma solução sólida de nitrogênio no ferro, entretanto, a ferrita possui limite de solubilidade do nitrogênio mais de 25 vezes menor. A solubilidade do nitrogênio nos aços varia de acordo com a temperatura, mas a partir de um valor limite inicia-se a formação dos nitretos (OLIVEIRA, 2005).

O nitreto de cromo CrN possui estrutura cristalina CFC com 21,2% em peso de nitrogênio e o nitreto de cromo Cr₂N possui estrutura cristalina HC com 11,8% em peso de nitrogênio (KLIAUGA, 1998).

2.3.3 Microestrutura da camada nitretada do aço inoxidável austenítico

A região nitretada apresenta elevadas tensões residuais de compressão, o que induz melhoria da resistência ao desgaste e das propriedades de fadiga dos aços. Quando o tratamento é realizado em baixa temperatura, estas tensões de compressão são induzidas pela expansão das células unitárias da austenita. Neste caso, haverá o movimento das discordâncias, produzindo uma deformação plástica da camada e formando linhas de escorregamento na superfície, conforme Figura 14. Após a deformação plástica, parte da tensão interna é relaxada e o restante se mantém como tensão residual (ASGARI et al, 2011; JEGOU et al, 2013).

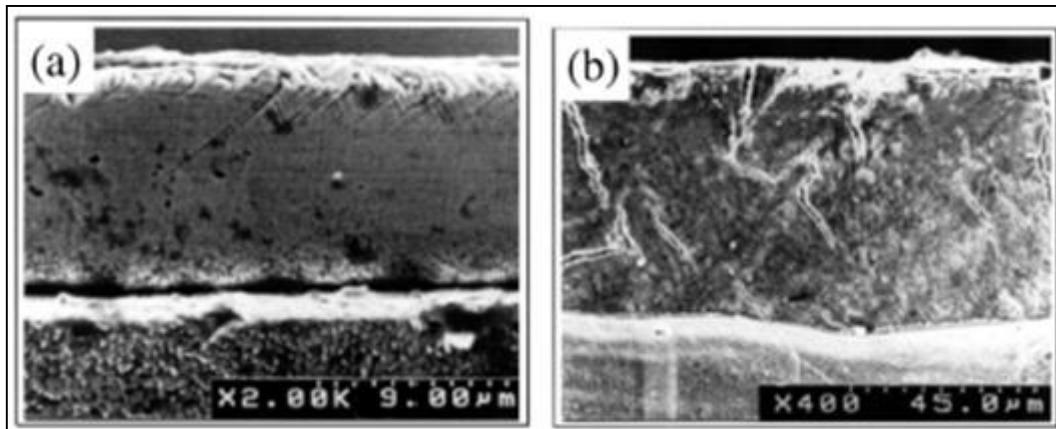
Figura 14 – Microestrutura da superfície com linhas de escorregamento



Fonte: Asgari et al, 2011

De acordo com as seções transversais das microestruturas nas Figuras 15a e 15b, a camada nitretada em baixa temperatura apresenta poucas microfissuras e é constituída apenas pela fase austenita expandida, enquanto que, em temperaturas elevadas, quando a austenita expandida se decompõe em CrN e Fe₄N, são formadas várias microfissuras na camada nitretada. A formação destas microfissuras se deve à diferença de tensões internas entre os próprios nitretos (STINVILLE et al, 2010).

Figura 15 – Microestrutura da sessão transversal da amostra tratada (a) à 400°C e (b) à 500°C



Fonte: Stinville et al, 2010

2.3.4 Estado da Arte

A espessura, dureza e fases presentes na camada nitretada variam de acordo com os parâmetros utilizados durante o tratamento de superfície. A Tabela 4 apresenta estes resultados no aço inoxidável austenítico discutidos por diferentes autores.

Percebe-se que tratamentos com temperaturas acima de 400°C tendem a formar precipitados de nitretos de cromo e de ferro. A austenita expandida é a fase predominante em tratamentos realizados em temperaturas abaixo de 400°C. O aumento da espessura da camada nitretada é diretamente proporcional ao aumento da temperatura e do tempo de tratamento, enquanto que com o aumento da pressão apresenta um comportamento parabólico. Além disso, a partir de um determinado tempo de nitreção a dureza se torna praticamente constante.

Nota-se também que os resultados de Borgioli et al (2006) e de Jeong e Kim (2001) divergem, considerando condições de tratamento semelhantes. Esta divergência pode existir devido ao uso de diferentes fontes (DC e pulsada). Enquanto que no tratamento com fonte DC a espessura da camada possui 12 µm e dureza 1405 HV, em nitreções com fonte pulsada a espessura da camada pode variar entre 5 e 10 µm e a dureza é de 1100 HV. Há variação da espessura da camada em tratamentos com fonte pulsada devido à aplicação de diferentes ciclos de trabalho (t_{on} e t_{off}).

Tabela 4 – Resultados de nitretação por plasma para diferentes parâmetros

Autor / Ano de publicação	Parâmetros	Variável	Espessura da camada	Fases presentes	Dureza
Liang, W. 2003	<u>Material:</u> AISI 304; <u>Temperaturas:</u> 350°C, 450°C e 465°C; <u>Pressão:</u> 2,25 Torr; <u>Tempos:</u> 4h e 2h; <u>Atmosfera:</u> NH ₃ ; <u>Fonte:</u> pulsada.	Temperatura Tempo	3µm (350°C por 4h); 12µm (450°C por 4h); 20µm (465°C por 2h).	γ e γ _N (350°C por 4h); γ _N (450°C por 4h); γ _N e CrN (465°C por 2h).	300HV (350°C por 4h); 1400HV (450°C por 4h); 1500HV (465°C por 2h).
Wang, S. et al. 2013	<u>Material:</u> AISI 304; <u>Temperatura:</u> 400°C; <u>Pressões:</u> 0,6 Torr, 0,75 Torr, 0,9 Torr, 1,2 Torr e 3 Torr; <u>Tempo:</u> 8h; <u>Atmosfera:</u> 24%N ₂ e 76%H ₂ ; <u>Fonte:</u> DC.	Pressão	45µm (0,6Torr); 52µm (0,75Torr); 25µm (0,9Torr); 15µm (1,2Torr); 8µm (3Torr).	γ _N (0,6Torr); γ _N (0,75Torr); α, γ e γ _N (0,9Torr); α, γ e γ _N (1,2Torr);	-
Singh, G. 2006	<u>Material:</u> AISI 304; <u>Temperatura:</u> 560°C; <u>Pressão:</u> 3 Torr; <u>Tempo:</u> 24h; <u>Atmosferas:</u> 20%N ₂ e 80%H ₂ ; 80%N ₂ e 20%H ₂ ; <u>Fonte:</u> pulsada.	Atmosfera	90µm (20%N ₂ e 80%H ₂); 110µm (80%N ₂ e 20%H ₂).	ε, γ', α, γ e CrN (20%N ₂ e 80%H ₂); ε, γ', γ e CrN (80%N ₂ e 20%H ₂);	1100HV (20%N ₂ e 80%H ₂); 1400HV (80%N ₂ e 20%H ₂).
Wang, L. 2006	<u>Material:</u> AISI 304; <u>Temperatura:</u> 420°C; <u>Pressão:</u> 0,75 Torr; <u>Tempo:</u> 30min, 2h, 12h, 22h e 44h; <u>Atmosfera:</u> NH ₃ ; <u>Fonte:</u> DC.	Tempo	2,5µm (30min); 5µm (2h); 12,5µm (12h); 15µm (22h); 27,5µm (44h).	γ (30min); γ e γ _N (2h); γ _N (12h); γ _N (22h); γ _N (44h).	350HV (30min); 650HV (2h); 1200HV (12h); 1200HV (22h); 1200HV (44h).
Borgioli, F. et al. 2006	<u>Material:</u> AISI 316L <u>Temperatura:</u> 430°C; <u>Pressões:</u> 1,3 Torr, 1,9 Torr, 3,75 Torr, 7,5 Torr, 15 Torr; <u>Tempo:</u> 5h; <u>Atmosfera:</u> 80%N ₂ e 20%H ₂ ; <u>Fonte:</u> DC.	Pressão	15µm (1,3Torr); 18µm (1,9Torr); 12µm (3,75Torr); 10µm (7,5Torr); 9µm (15Torr).	γ _N e CrN* (1,3Torr); γ _N , γ' e CrN (1,9Torr); γ _N , γ' e CrN (3,75Torr); γ _N e CrN* (7,5Torr); γ _N e CrN* (15Torr). *Pequena quantidade (não compromete a resistência à corrosão).	1540HV (1,3Torr); 1506HV (1,9Torr); 1405HV (3,75Torr); 1298HV (7,5Torr); 1286HV (15Torr).
Jeong, B-Y. 2001	<u>Material:</u> AISI 316L; <u>Temperaturas:</u> 400°C e 500°C; <u>Pressão:</u> 4 Torr; <u>Tempo:</u> 5h; <u>Atmosfera:</u> 80%N ₂ e 20%H ₂ ; <u>Fonte:</u> pulsada.	Temperatura	5-10µm (400°C); 60-70µm (500°C); O ciclo de trabalho influencia.	γ _N (400°C); γ _N e CrN (500°C).	1100HV (400°C); 1200HV (500°C).

Fonte: Próprio autor, 2016

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta parte encontram-se descritos os procedimentos analíticos e experimentais realizados no decorrer deste trabalho.

3.1 SUBSTRATO

O material utilizado como substrato no tratamento de superfície por plasma é o aço inoxidável austenítico AISI 304. Através da técnica de espectroscopia de emissão ótica foi possível verificar a composição química do substrato utilizado nos tratamentos de nitretação, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química do substrato

Elemento químico	Média (% peso)
Carbono (C)	0,079 ± 0,003
Silício (Si)	0,369 ± 0,002
Manganês (Mn)	1,840 ± 0,003
Fósforo (P)	0,0184 ± 0,0002
Enxofre (S)	0,019 ± 0,001
Níquel (Ni)	8,67 ± 0,06
Cromo (Cr)	18,78 ± 0,01
Molibdênio (Mo)	0,664 ± 0,002
Cobre (Cu)	0,369 ± 0,008
Cobalto (Co)	0,127 ± 0,002
Vanádio (V)	0,072 ± 0,002
Tungstênio (W)	0,0407 ± 0,0002
Ferro (Fe)	68,95 ± 0,07

Fonte: Elaborado pela autora, 2017

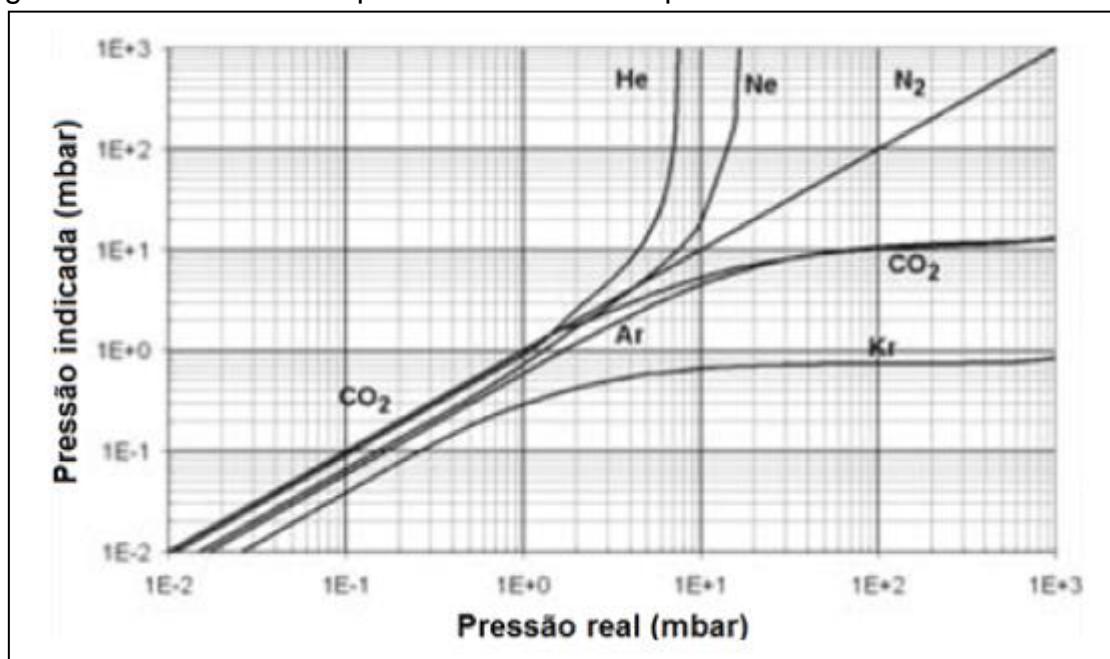
3.2 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Os substratos foram cortados por jato de água abrasivo pela empresa Corte a Água Joinville na dimensão 40,0x40,0x6,4 mm³ e não foram solubilizados. Eles passaram por preparação metalográfica, sendo lixados com lixas #100, #240, #400, #600 e #1000 e polidos com pasta de diamante de 3,0 µm. Uma das amostras foi furada para alocar o termopar à 1,7 mm da sua superfície.

3.3 TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO

O reator de nitretação é composto por um cilindro de aço inoxidável, estando acoplados a ele: bomba de vácuo mecânica, controladores de fluxo de massa, fonte de alimentação, medidores de temperatura, corrente e pressão. O medidor de pressão utilizado foi do tipo *Pirani* que não mede a pressão absoluta, pois ele está calibrado para o N₂. Entretanto, o fabricante do dispositivo fornece o fator de conversão para alguns gases, como mostra a Figura 16. Observa-se que o H₂ não aparece nesta lista. Em função disto a pressão parcial de N₂ foi mantida em 2,0 Torr.

Figura 16 – Conversão de pressão do medidor tipo Pirani e modelo APG 100-XM



Fonte: Manual de instrução D026-01-880, 2009

Para remover a camada de óxido nativo existente na superfície do aço inoxidável, as peças passaram por um processo de limpeza por plasma, com argônio (40%) e hidrogênio (60%), na temperatura de 395°C e pressão parcial (Ar) de $7,0 \times 10^{-1}$ Torr, durante 60 minutos. As amostras, cujo tratamento foi feito com corrente pulsada, passaram pelo processo de limpeza por plasma de corrente contínua.

As amostras foram divididas em dois grupos: tratamento realizado com a fonte de Tensão Isolada e com a fonte *Pinnacle Plus+*. A fonte de Tensão Isolada, modelo AC, foi desenvolvida pelo nPEE – Núcleo de Processamento de Energia Elétrica da UDESC baseada em um conversor CC-CC FB-ZVS-PWM-PS, sendo FB: ponte total, ZVS: comutação de tensão zero, PWM: modulação de largura de pulso e PS: deslocamento de fase. As amplitudes de tensão e corrente desta fonte de energia são próximas de 1000 V e 2 A, respectivamente (MEZAROBA et al, 2006). A amostra TI (Tabela 6) foi nitretada com o uso da fonte de Tensão Isolada. A fonte de alimentação *Advanced Energy Pinnacle Plus+*, modelo de 5 kW de saída dupla, foi utilizada para realizar os tratamentos das amostras P_DC, P_50, P_100 e P_150 (Tabela 6). Os tratamentos realizados nesta fonte foram feitos tanto com corrente contínua (P_DC) quanto com corrente pulsada (P_50, P_100 e P_150). A fonte *Pinnacle Plus+* permite ajuste de frequência entre 5 kHz e 350 kHz, tempo reverso entre 0,4 µs e 10 µs, tensão máxima de 800 V e corrente máxima de 15,4 A.

Ambos os grupos mantiveram constantes os seguintes parâmetros de tratamento: composição dos gases de 25%N₂ e 75%H₂, temperatura de 400°C, pressão parcial (N₂) de 2,0 Torr, tempo de 6 horas e ciclo de trabalho de 80% quando pulsada; enquanto variaram frequência, tempo ligado (t_{on}) e tempo reverso (t_{rev}) para o segundo grupo e tensão e corrente para ambos os grupos, conforme demonstrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições de tratamento variáveis

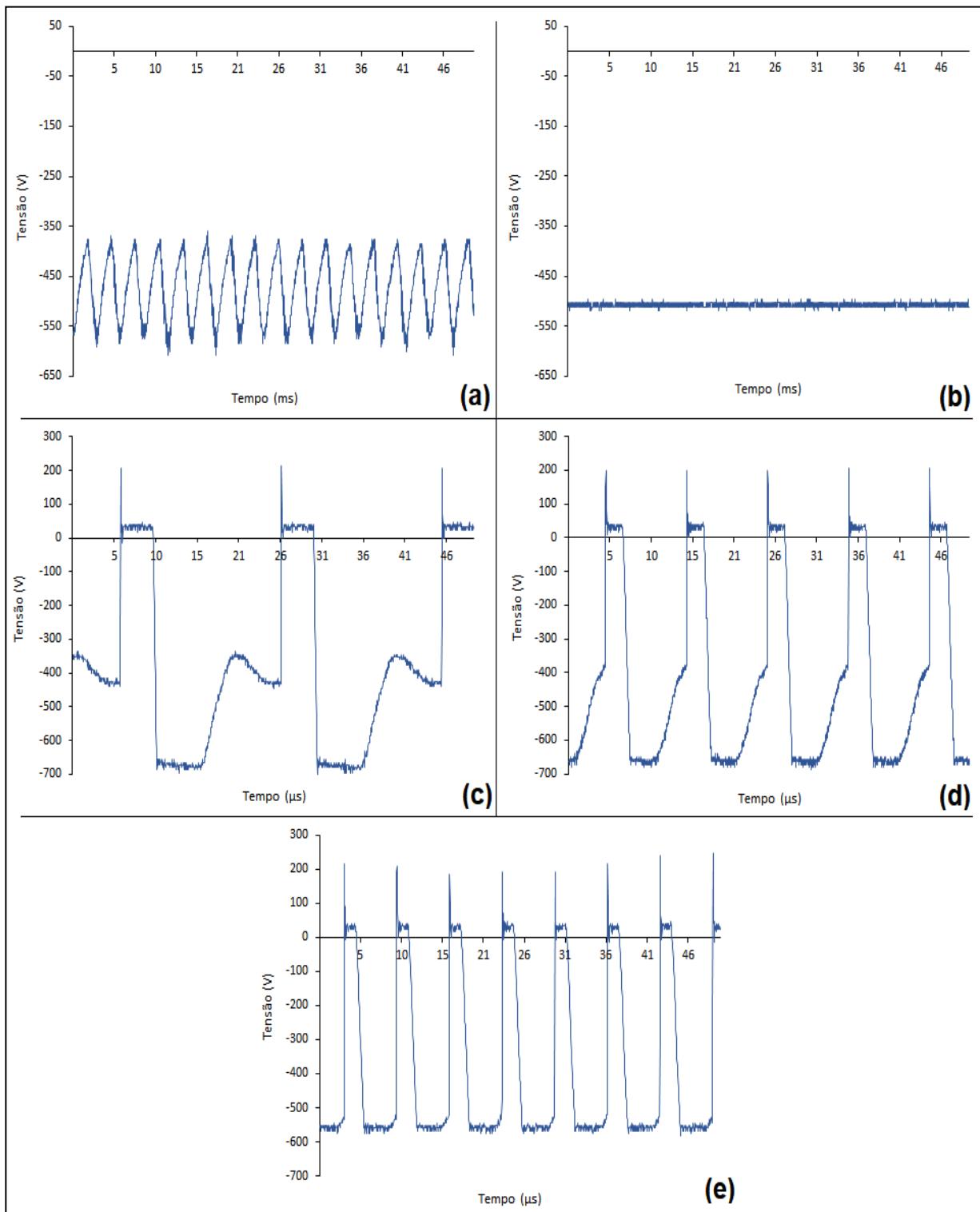
Amostras	Fonte de alimentação	Frequência (kHz)	t_{on} (μs)	t_{rev} (μs)	Tensão média (V)	Corrente média (mA)
TI	Tensão Isolada	0,336	-	-	477 ± 2	238 ± 3
P_DC	Pinnacle Plus+	0	-	-	503 ± 1	200 ± 2
P_50	Pinnacle Plus+	50	16	4	406 ± 1	299 ± 1
P_100	Pinnacle Plus+	100	8	2	425 ± 4	321 ± 2
P_150	Pinnacle Plus+	150	5,34	1,33	379 ± 2	382 ± 3

Fonte: Elaborado pela autora, 2017

A Figura 17 apresenta as formas de ondas geradas a partir do osciloscópio *Tektronik*, modelo TDS 2024B, para as cinco condições de tratamento. No tratamento realizado com a fonte de Tensão Isolada, observa-se que a forma de onda apresenta característica de *Ripple*, ou seja, oscilação de sinal na saída da fonte (Figura 17a). Em contrapartida, a fonte *Pinnacle Plus+ DC* possui filtros que retificam o sinal oscilatório, mantendo a forma de onda sem *Ripple*, como pode ser observado na Figura 17b.

Na fonte de alimentação *Pinnacle Plus+* com sinal pulsado, entende-se como tempo reverso quando o catodo (-) se torna anodo (+) e a tensão é 10% da tensão média de funcionamento. Este comportamento pode ser visto nas Figuras 17c, 17d e 17e para as frequências 50 kHz, 100 kHz e 150 kHz estabelecidas no tratamento termoquímico, respectivamente.

Figura 17 – Formas de ondas das fontes de Tensão Isolada (a), *Pinnacle Plus+ DC* (b) e pulsada nas frequências 50 kHz (c), 100 kHz (d) e 150 kHz (e)



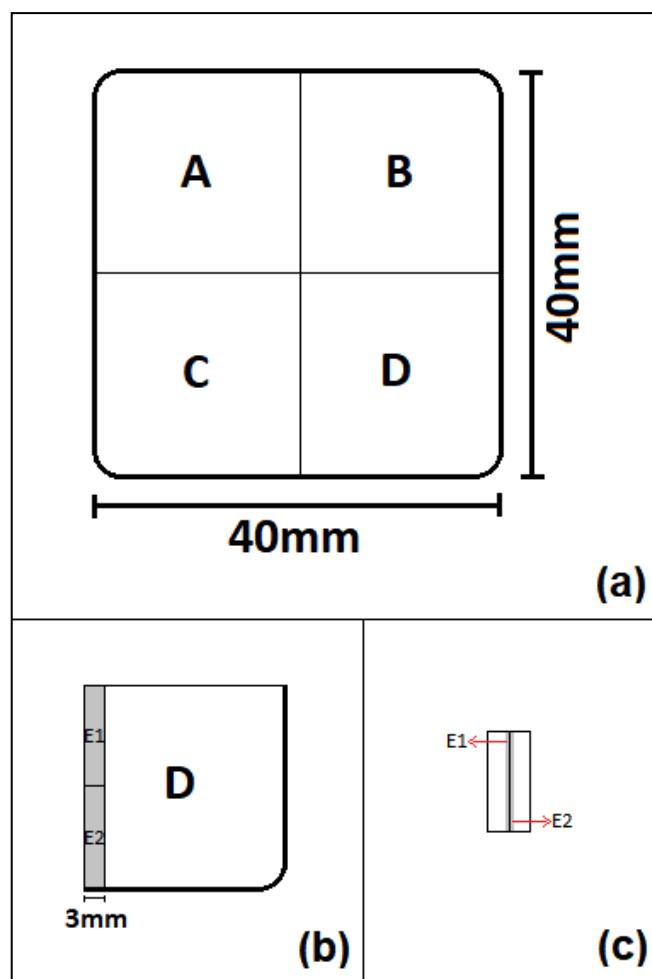
Fonte: Elaborado pela autora, 2017

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após o tratamento de superfície, as amostras foram cortadas, embutidas, lixadas, polidas e atacadas quimicamente.

A primeira etapa foi o corte, dividindo-as em A, B, C e D, conforme Figura 18a. As amostras A foram enviadas ao Instituto Federal do Paraná (campus de Paranaguá) para fazer difração de raios-X. A superfície das amostras B foram caracterizadas por microscopia óptica e microscopia confocal. Enquanto as amostras C foram caracterizadas por indentação instrumentada, as amostras D passaram por mais um corte normal à superfície e, esta fina fatia, foi cortada ao meio (Figura 18b). Logo, estas últimas fatias foram coladas superfície nitretada E1 com superfície nitretada E2 para análise da seção transversal (Figura 18c).

Figura 18 – Esquema do corte da(s) amostra(s) nitretada(s): em A, B, C e D (a), D em E1 e E2 (b); e fixação da superfície E1 com a superfície E2 (c)

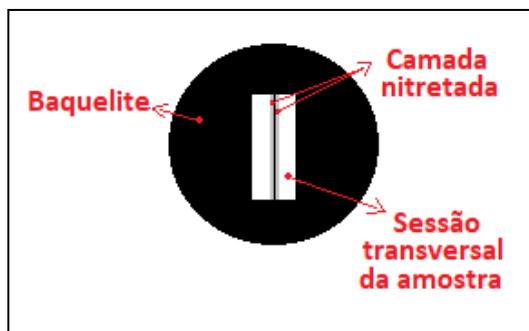


Fonte: Elaborado pela autora, 2017

Os cortes foram feitos na cortadora da marca *Buehler*, modelo *IsoMet 4000*, usando disco com borda diamantada. A velocidade da lâmina e a taxa de alimentação foram em média de 3000 rpm e 3,5 mm/min, respectivamente.

Em seguida, a seção transversal das amostras (Figura 18c) foram embutidas para facilitar o manuseio da peça, evitar que os cantos vivos das amostras danifiquem a lixa ou o pano de polimento e impedir o abaulamento durante a preparação metalográfica. Os embutimentos foram feitos na prensa de embutimento a quente da marca *Struers*, modelo *CitoPress-10*, na temperatura de 180°C, com a resina sintética baquelite, em pó e na cor preta. O esquema apresentado na Figura 19 representa a seção transversal da amostra embutida.

Figura 19 – Esquema da amostra embutida



Fonte: Elaborado pela autora, 2017

As amostras embutidas foram lixadas com lixas #100, #240, #400, #600 e #1000 e polidas com pasta de diamante de 3,0 µm, depois receberam ataque químico com água régia ($3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$), revelando os contornos de grão do material e a camada nitretada para a caracterização por MEV.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para identificar as fases presentes foram feitos estudos de caracterização cristalográfica por difração de raios-X no substrato de aço inoxidável austenítico AISI 304 e nas amostras nitretadas. A caracterização foi feita a partir de um difratômetro de raios-X, marca *Shimadzu*, modelo *X-Ray Diffractometer Lab X XRD-6000*, com catodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e intervalo de 30° a 90°. A velocidade de rotação do goniômetro foi de 2°/min. Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados

com as fichas cristalográficas JCPDF 33-0397 (fase γ), 76-2494 (fase CrN), 89-3939 (fase Fe_2N), 83-0879 (fase Fe_3N), 86-0231 (fase Fe_4N) e com resultados citados na literatura para identificar a austenita expandida (fase γ_N) (BORGIOLI et al, 2006).

Com o objetivo de calcular o percentual de nitrogênio em solução sólida da austenita contida na camada nitretada, foi feito um ajuste dos picos referentes aos planos (111) e (200), através do software *Origin*, usando a ferramenta *analysis* e a função *Psdvoigt2*. Os ajustes dos picos apresentaram os valores de 2θ dos dois planos para as seis amostras (substrato, TI, P_DC, P_50, P_100 e P_150). Sabendo que θ é o ângulo de incidência dos raios-X.

Em seguida, foram calculadas as distâncias interplanares (d_{hkl}) utilizando os valores de 2θ obtidos e do comprimento de onda ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a partir da equação da Lei de Bragg conforme a Equação 13.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta \quad (13)$$

onde n é o número inteiro ($n = 1$).

Conforme a Equação 14, os erros das distâncias interplanares (Δd) foram obtidos a partir do método de propagação de erros.

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}^2\theta} \right) \Delta\theta \quad (14)$$

A partir dos valores de d_{hkl} foram calculados os parâmetros de rede (a) dos planos (111) e (200) para todas as amostras através da Equação 15.

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \text{ } d_{hkl} \quad (15)$$

onde h , k e l são os índices de *Miller*.

Seus erros (Δa) foram obtidos através da Equação 16.

$$\Delta a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \text{ } \Delta d \quad (16)$$

Para calcular o percentual de nitrogênio em solução sólida na austenita expandida (γ_N), foi utilizado um modelo matemático desenvolvido por Christiansen and Somers (2006), que, através de experimentos, obtiveram o parâmetro de rede e o percentual de nitrogênio e observaram uma dependência linear entre eles (Equação 17).

$$\alpha(\gamma_N)(\text{nm}) = \alpha_{\text{substrato}} + \zeta C_N (\% \text{at. N}) \quad (17)$$

onde C_N é a concentração de nitrogênio que pode variar entre 13-38%at. e $\zeta \approx 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}/(\% \text{at.})$ é o coeficiente de expansão deduzido por Christiansen and Somers (2006).

3.6 MICROSCOPIA ÓPTICA

No microscópio óptico foram realizados estudos de caracterização microestrutural da superfície das amostras nitretadas. O microscópio é da marca *Olympus* e modelo U-TV0.5xC-3.

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

No microscópio eletrônico de varredura foram realizados estudos de caracterização microestrutural e a determinação da espessura da camada nitretada. O microscópio é da marca *Jeol* e modelo JSM-6701F, sendo a microscopia feita através do sistema de elétrons secundários (SE) e/ou elétrons retroespalhados (BSE).

3.8 MICROSCOPIA CONFOCAL

No microscópio confocal foram obtidas as variações de altura na superfície das amostras nitretadas, obtendo-se o valor da rugosidade média (R_a). O microscópio é da marca *Leica* e modelo DCM3D.

3.9 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Para determinar a dureza e o módulo de elasticidade do substrato e das camadas nitretadas foi utilizado um indentador da marca CTR-UMT-02 equipado com ponta de diamante *Berkovich*. Foram aplicadas cargas de 5,0 mN no substrato e de 15,0 mN nas amostras nitretadas. A profundidade de penetração foi registrada para verificar se excedeu os 10% da camada nitretada, e, a partir da curva de carregamento e descarregamento, foi determinado o módulo de elasticidade e a dureza utilizando o método de Oliver e Pharr (1992). As 5 menores e maiores medidas foram descartadas com o objetivo de minimizar os erros. Calculou-se a média e o desvio padrão de 110 medidas para cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas obtidos para o substrato e as amostras tratadas são exibidos na Figura 20.

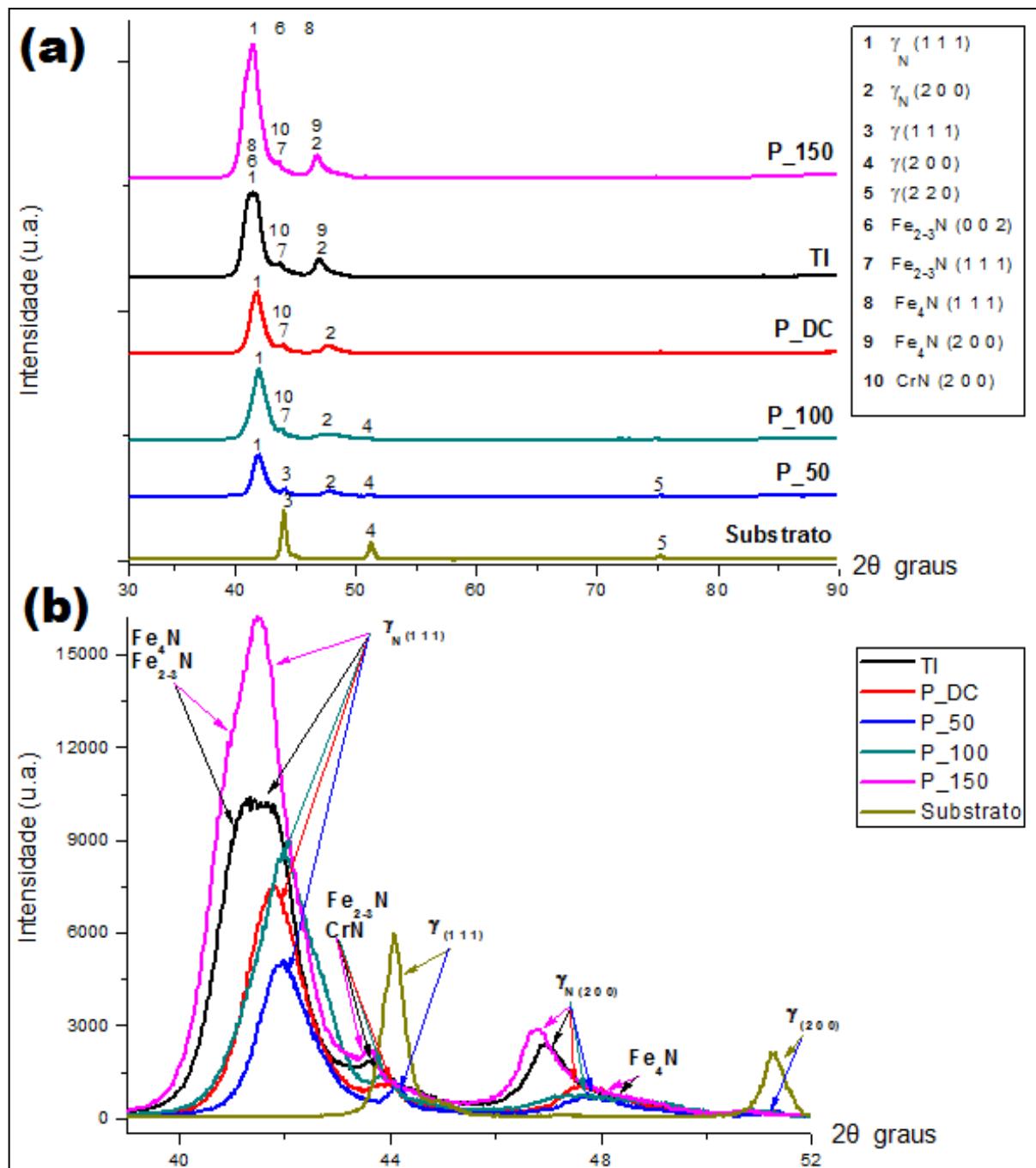
Observa-se na Figura 20 que o difratograma do substrato contém picos da fase austenita (γ), conforme indicados na ficha cristalográfica JCPDS 33-0397.

A difração de raios-X demonstra também que a camada nitretada mantém a fase γ presente no substrato, mas com seus picos alargados e deslocados para valores de 2θ menores. Estas mudanças estão associadas com a expansão do reticulado da austenita, caracterizando a fase austenita expandida (γ_N), sendo resultante da incorporação de nitrogênio nos interstícios da estrutura CFC da fase γ , causando uma expansão de rede, com tensões residuais compressivas e microdeformações na camada (PICARD et al, 2001).

Observa-se na Figura 20a que o deslocamento do pico está associado à mudança das características do plasma, ou seja, variando a fonte de alimentação ou a frequência do pulso obteve-se picos de γ_N com diferentes deslocamentos em 2θ . Os picos das amostras tratadas com a fonte de Tensão Isolada (TI) apresentam maior deslocamento do que com a fonte *Pinnacle Plus+* (P_DC), e, quanto maior a frequência, maior o deslocamento do pico de γ_N em 2θ . Quanto maior for o deslocamento dos picos da fase γ para 2θ menores, maior a incorporação de nitrogênio em seus interstícios (XIAOLEI et al, 2005).

Nota-se na Figura 20b que há precipitação das fases $Fe_{2-3}N$, Fe_4N e CrN nas amostras TI, P_DC, P_100 e P_150.

Figura 20 – Difratogramas das amostras não nitretada e nitretadas (a) e suas respectivas sobreposições entre os ângulos 39° e 52° (b)



Fonte: Elaborado pela autora, 2017

A temperatura é responsável pela taxa de difusão do nitrogênio, mas, além disso, torna possível a precipitação de compostos. Este fenômeno de precipitação é observado em tratamentos acima de 400°C na qual a austenita expandida, que é uma fase metaestável, se decompõe em $Fe_{2-3}N$ e Fe_4N (LEPIENSKI et al, 2008). Esta decomposição faz com que os picos da fase γ_N entre 41° e 42° sejam assimétricos à

esquerda para as amostras TI e P_150, evidenciando uma sobreposição dos picos. Além disso, entre 43° e 44° para as amostras TI, P_DC, P_100 e P_150, e em aproximadamente 48° para as amostras TI e P_150 surgem picos pouco intensos, evidenciando a formação de Fe₂₋₃N e Fe₄N.

Para temperaturas acima de 450°C tem-se o início da formação do composto CrN e diminuição da formação de nitretos a base de Fe (PICARD et al, 2001). Porém, existem indícios de que este processo tem início em temperaturas próximas a 400°C (XIAOLEI et al, 2005). Assim, a mobilidade dos átomos de Cr aumenta, o que favorece a ligação química entre Cr e N, que é altamente reativa (FERNANDES, 2011). Para as amostras TI, P_DC, P_100 e P_150 indícios de formação da fase CrN podem ser observados pela presença dos picos com baixa intensidade entre 43° e 44°, que se sobrepõem com os picos do Fe₂₋₃N, indicando uma mistura destas fases.

Como o reator onde foram realizados os tratamentos é de parede fria, todo calor gerado para alcançar a temperatura necessária para difusão é oriundo do plasma, o que torna intrínseco deste processo um gradiente de temperatura entre a superfície e o núcleo do material. Acredita-se que a precipitação do CrN nas amostras TI, P_DC, P_100 e P_150 se deve ao gradiente térmico entre a superfície e a posição do termopar, ou seja, a temperatura da superfície pode ser maior que 400°C. Isto ocorre nos tratamentos com fonte DC, uma vez que o bombardeamento não é interrompido. E, acontece também, em tratamentos com as fontes pulsadas em maiores frequências (100 kHz e 150 kHz), por apresentarem maior corrente elétrica no plasma (Tabela 6). Sendo assim, haviam mais íons positivos colidindo com a superfície da amostra (cátodo). Desta maneira, este bombardeamento aumenta o gradiente térmico entre a posição do termopar e a superfície da amostra, proporcionando mais mobilidade ao cromo. Por outro lado, o tratamento realizado com fonte pulsada na frequência de 50 kHz reduziu a quantidade de precipitados na camada nitretada. Pois, nesta frequência interrompeu-se a aceleração dos íons em direção à amostra por mais tempo ($t_{rev} = 4 \mu s$), reduzindo o bombardeamento de íons na superfície, e, consequentemente, o gradiente de temperatura entre a superfície e a posição do termopar. Portanto, no tratamento com baixa frequência, o tempo reverso demonstrou ser suficiente para minimizar a mobilidade do cromo, reduzindo a quantidade de precipitados.

No substrato, a intensidade dos picos da fase γ entre os planos (111) e (200) possui a razão de aproximadamente 1/3. Também na Figura 20, percebe-se que este valor se altera na fase γ_N para as amostras nitretadas, independentemente do tipo de

fonte de alimentação usado no processo. Esta diferença é relacionada à rotação dos planos cristalinos. Antes do tratamento termoquímico existem famílias de direções cristalográficas que não satisfazem as condições de difração de Bragg. Após a difusão do nitrogênio na superfície do substrato, há rotações de rede cristalina devido a tensões internas de compressão, passando a satisfazer as condições de difração. Porém, percebe-se que na direção (111) a intensidade do pico aumenta mais do que na direção (200). Isto ocorre porque as amplitudes das rotações para a família <111> são maiores do que para a família <001> (TEMPLIER et al, 2010).

Os valores do ângulo de difração 2θ nos planos (111) e (200) para os picos da fase γ na amostra não nitretada e da fase γ_N nas amostras nitretadas, deduzidos a partir dos difratogramas de raios-X, estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7 – Ângulo de difração das fases γ e γ_N

Amostras	Plano (1 1 1) 2θ (graus)	Plano (2 0 0) 2θ (graus)
Substrato	$44,075 \pm 0,001$	$51,291 \pm 0,003$
TI	$41,447 \pm 0,007$	$47,022 \pm 0,005$
P_DC	$41,805 \pm 0,002$	$47,788 \pm 0,006$
P_50	$41,988 \pm 0,004$	$47,868 \pm 0,006$
P_100	$41,925 \pm 0,007$	$47,53 \pm 0,02$
P_150	$41,509 \pm 0,007$	$46,786 \pm 0,002$

Fonte: Elaborado pela autora, 2017

A partir dos valores de 2θ , calculou-se para os planos (111) e (200) a distância interplanar (d_{hkl}) e o parâmetro de rede (a) da estrutura cristalina CFC das fases γ na amostra não nitretada e γ_N nas amostras nitretadas, conforme apresentado na Tabela 8.

Observa-se na Tabela 8, que o parâmetro de rede da fase γ_N presente na camada nitretada é maior do que na fase γ presente no substrato, isto é, o parâmetro de rede foi expandido após o tratamento. Por isso, os picos da fase γ_N estão localizados em ângulos menores em relação aos picos da γ , como consta na Figura 20. Isto ocorre porque o nitrogênio se difunde na rede cristalina formando uma solução sólida supersaturada de nitrogênio, que expande o parâmetro de rede da estrutura cristalina CFC, constituindo a fase γ_N (DUDOGNON et al, 2008; BORGOLI et al,

2006). Além disso, os valores do parâmetro de rede calculado a partir da distância interplanar do plano (200) são maiores do que aqueles calculados a partir da distância interplanar do plano (111).

Tabela 8 – Distância interplanar e parâmetro de rede das fases γ e γ_N

Amostras	Plano (1 1 1)		Plano (2 0 0)	
	<i>d</i> (nm)	<i>a</i> (nm)	<i>d</i> (nm)	<i>a</i> (nm)
Substrato	0,205 ± 0,001	0,356 ± 0,001	0,178 ± 0,001	0,356 ± 0,001
TI	0,218 ± 0,004	0,377 ± 0,007	0,193 ± 0,002	0,386 ± 0,004
P_DC	0,216 ± 0,001	0,374 ± 0,002	0,190 ± 0,003	0,380 ± 0,005
P_50	0,215 ± 0,002	0,372 ± 0,004	0,189 ± 0,003	0,379 ± 0,005
P_100	0,215 ± 0,004	0,373 ± 0,007	0,191 ± 0,009	0,38 ± 0,02
P_150	0,217 ± 0,004	0,377 ± 0,007	0,194 ± 0,001	0,388 ± 0,002

Fonte: Elaborado pela autora, 2017

Com base no deslocamento dos picos de DRX correspondentes aos planos (111) e (200), foi possível estimar o percentual de nitrogênio atômico incorporado, como mostra a Tabela 9. De acordo com Christiansen e Somers (2006), o parâmetro de rede da fase γ_N é uma função linear da fração de sítios octaédricos ocupados pelos átomos de nitrogênio, conforme Equação 17 apresentada no capítulo 3.

Tabela 9 – Percentual atômico de nitrogênio na fase γ_N

Amostras	Plano (1 1 1) %N at.	Plano (2 0 0) %N at.
TI	24	34
P_DC	21	27
P_50	19	26
P_100	20	29
P_150	23	36

Fonte: Elaborado pela autora, 2017

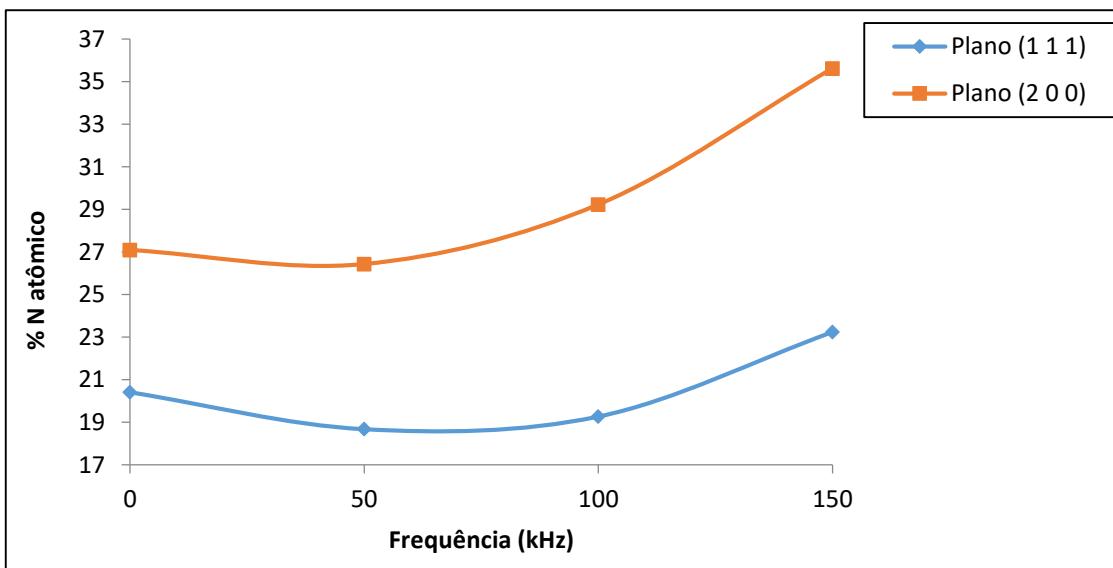
Observa-se na Figura 20 que o pico γ_N (200) é mais deslocado que o pico γ_N (111) em relação aos picos do substrato. Sendo assim, a expansão do parâmetro de rede no plano (200) é maior do que no plano (111), como consta na Tabela 8. E a

expansão e distorção do parâmetro de rede depende do teor de nitrogênio (XIAOLEI et al, 2005). Desta forma, com os dados apresentados na Tabela 9, é possível concluir que existe uma anisotropia na difusão do nitrogênio no material. O perfil de concentração do nitrogênio em função da profundidade é menor em grãos orientados nas famílias de direções <111> do que <001>. Como para cada família de direções há uma amplitude de rotação de rede diferente, a orientação do grão torna-se mais favorável para difusão de nitrogênio no processo de nitretação no plano (200) do que no (111) (TEMPLIER, 2010). Martinavicius et al (2009) também demonstrou essa dependência do coeficiente de difusão na orientação do grão, acrescentando que essa orientação é alterada conforme a orientação inicial do grão e o teor de nitrogênio.

A Figura 21 mostra que o aumento do percentual de nitrogênio atômico incorporado na estrutura da camada nitretada está associado à mudança das características do plasma, que, por sua vez, foi modificado pelo sinal elétrico da fonte. Então, percebe-se que, para os tratamentos realizados com plasma de corrente pulsada, quanto maior a frequência do pulso, maior será a quantidade de nitrogênio em solução sólida. Entretanto, quando a corrente elétrica é contínua, o %N atômico pode ser maior do que quando a fonte emite pulsos com baixa frequência. Como exemplo, a amostra nitretada com corrente pulsada numa frequência de 50 kHz apresenta menor %N atômico na camada do que aquelas nitretadas com corrente contínua.

Acredita-se que a concentração de nitrogênio e a temperatura na superfície das amostras podem ter sido modificadas com o tipo de fonte utilizada, interferindo na quantidade de nitrogênio incorporado na camada nitretada.

Figura 21 – Variação do percentual de nitrogênio atômico em função da frequência



Fonte: Elaborado pela autora, 2017

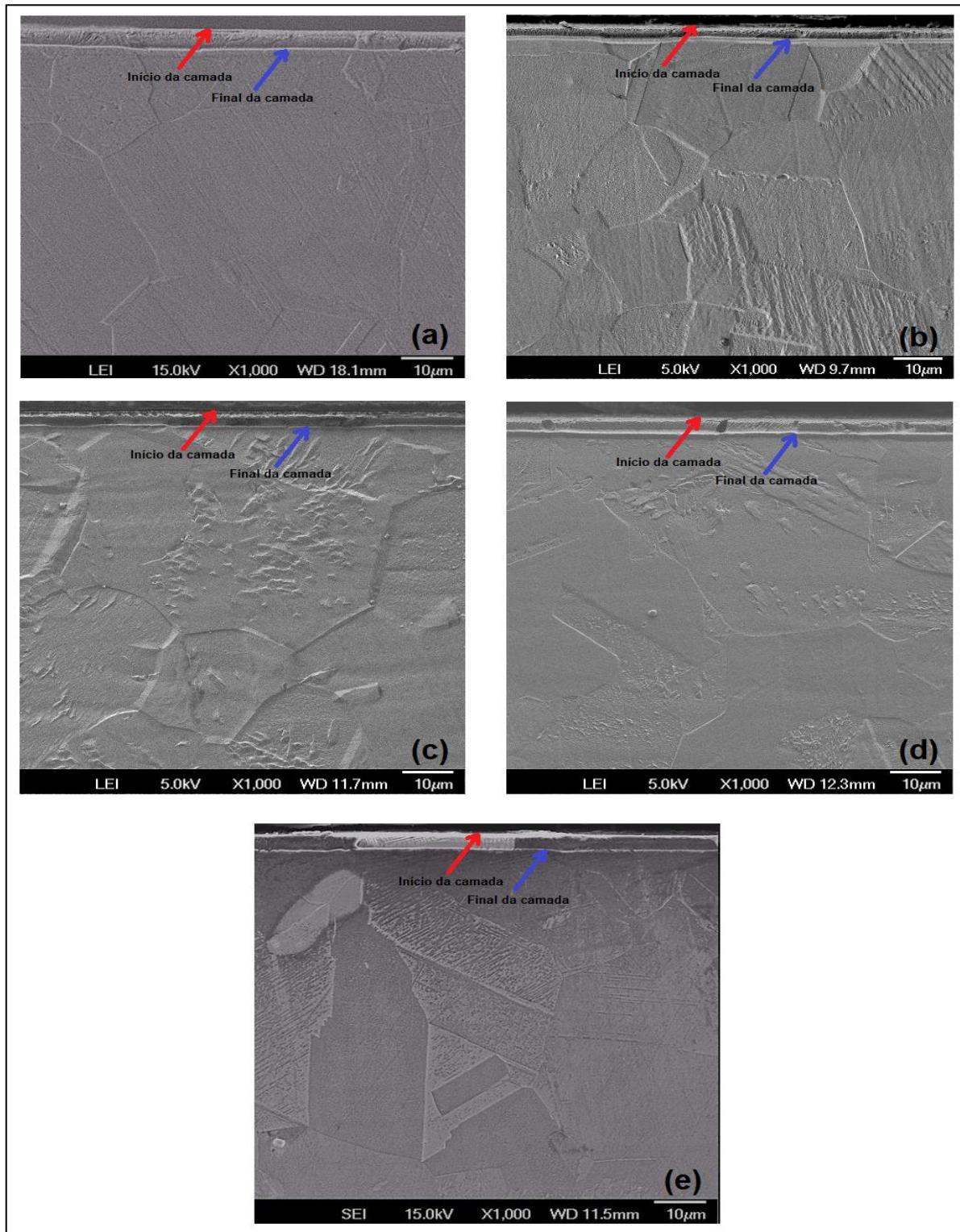
4.2 MICROESTRUTURA DA CAMADA NITRETADA

As microestruturas de seção transversal das amostras nitretadas TI, P_DC, P_50, P_100 e P_150 são mostradas na Figura 22. A espessura média da camada é indicada na Tabela 10. Após ataque químico com água régia, apareceu em todas as amostras uma camada homogênea, indicada na Figura 22 pelas setas vermelha (início da camada) e azul (final da camada). Para todas as amostras, a camada destacada consiste majoritariamente da fase γ_N e microfissuras são dificilmente detectadas, pois os tratamentos termoquímicos não foram realizados em alta temperatura. As microfissuras surgem devido à diferença de tensões internas entre os compostos CrN e o Fe₄N, formados pela decomposição da fase γ_N (JEONG; KIM, 2001). Como observado nos difratogramas na Figura 20, os picos de CrN e Fe₄N são de intensidade consideravelmente menor que os da γ_N . Sendo assim, junto com os resultados de MEV e DRX, entende-se que a quantidade de CrN e Fe₄N não são suficientes para gerar microfissuras na camada nitretada.

Nota-se que o aumento da frequência em tratamentos com fonte pulsada incrementa levemente a espessura da camada, como discutido também por Jeong e Kim (2001) em seus resultados experimentais. Por outro lado, na Figura 22a, observa-se que a amostra nitretada com corrente contínua, usando a fonte de Tensão Isolada,

apresenta maior espessura da camada nitretada, o que é confirmado nos dados da Tabela 10.

Figura 22 – MEV da sessão transversal das amostras TI (a), P_DC (b), P_50 (c), P_100 (d) e P_150 (e); ataque químico: água régia



Fonte: Elaborado pela autora, 2017

Tabela 10 – Espessura da camada modificada

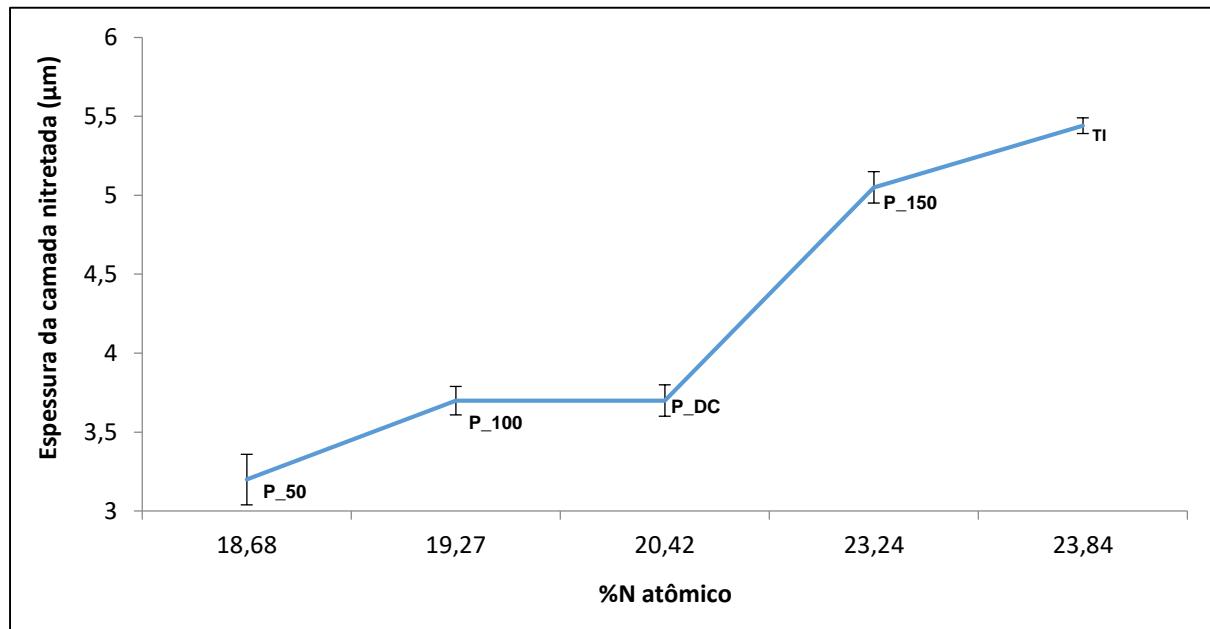
Amostras	Espessuras (μm)
TI	$5,4 \pm 0,2$
P_DC	$3,7 \pm 0,1$
P_50	$3,2 \pm 0,2$
P_100	$3,7 \pm 0,1$
P_150	$5,0 \pm 0,2$

Fonte: Elaborado pela autora, 2017

A Figura 23 mostra que o aumento da espessura da camada nitretada está diretamente relacionado com o aumento do percentual de nitrogênio atômico incorporado nos interstícios da estrutura cristalina da fase γ_{N} .

Observa-se na Figura 23, maiores espessuras da camada nitretada nas amostras TI e P_150. Acredita-se que para fonte de alimentação DC, uma maior difusão ocorra devido à maior temperatura na superfície, já que os íons estão colidindo com a amostra (cátodo) durante todo o tratamento. E, para fonte de alimentação com corrente pulsada na frequência de 150 kHz, supõe-se que ocorra maior difusão por haver maior corrente iônica (Tabela 6), pois proporciona aumento do bombardeamento na superfície, consequentemente, aumento da temperatura, e ou, maior concentração de nitrogênio na superfície. O inverso acontece na menor frequência (50 kHz), visto que há menor corrente iônica, diminuindo, assim, o gradiente térmico entre a superfície da amostra e o termopar, além de uma suposta menor concentração de nitrogênio na superfície.

Figura 23 – Variação da espessura da camada nitretada em função do percentual de nitrogênio atômico



Fonte: Elaborado pela autora, 2017

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Tabela 11 apresenta a dureza, o módulo de elasticidade e a profundidade de indentação medida na superfície do substrato e das amostras nitretadas.

Tabela 11 – Módulo de elasticidade e dureza

Amostras	Média do módulo de elasticidade (GPa)	Média da dureza (GPa)	Média da profundidade de indentação (μm)
Substrato	207 ± 15	$4,3 \pm 0,2$	$0,170 \pm 0,005$
TI	230 ± 14	16 ± 1	$0,180 \pm 0,007$
P_DC	223 ± 13	16 ± 1	$0,182 \pm 0,008$
P_50	231 ± 10	16 ± 1	$0,179 \pm 0,006$
P_100	232 ± 12	16 ± 1	$0,182 \pm 0,009$
P_150	231 ± 9	16 ± 1	$0,180 \pm 0,006$

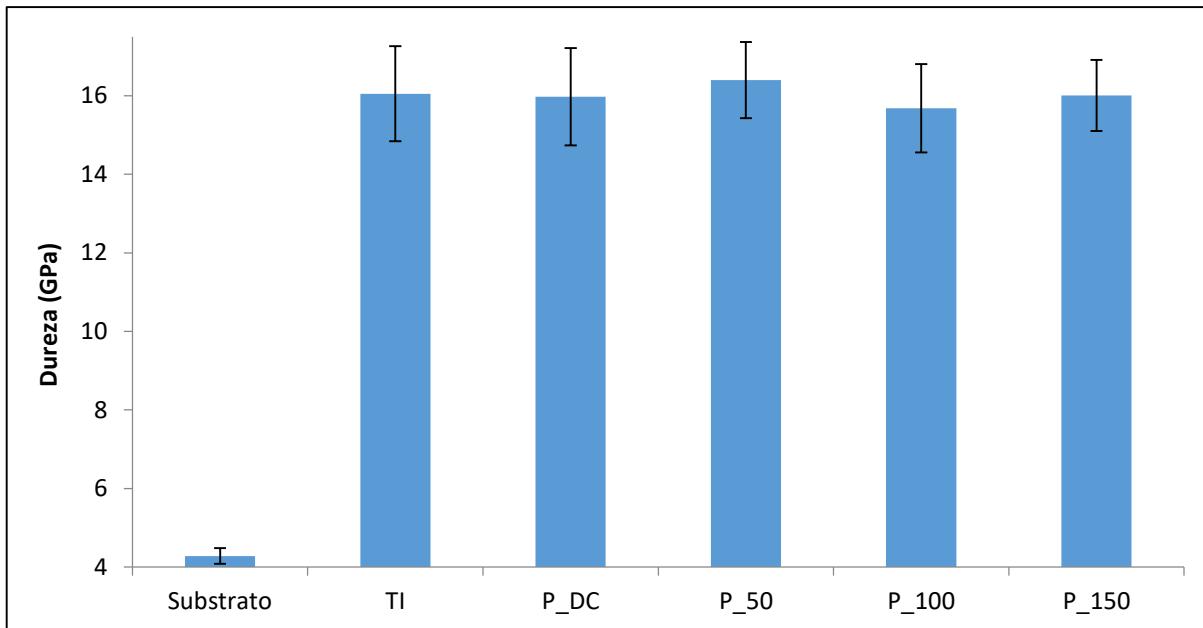
Fonte: Elaborado pela autora, 2017

Tanto a medida do módulo de elasticidade quanto da dureza por indentação instrumentada podem ser afetadas pelo substrato dependendo fortemente da profundidade de penetração da ponta na camada, isto é, a profundidade de penetração da ponta não pode ultrapassar 10% da espessura da camada modificada. Sendo assim, torna-se difícil estimar o módulo de elasticidade real para regiões finas, pois a dureza do substrato influencia no resultado, sendo, então, uma dureza composta (OLIVER; PHARR, 1992). Contudo, é importante destacar que a profundidade de indentação máxima não excedeu 10% da espessura da camada nitretada, não tendo influência do substrato nas medidas. Observa-se na Figura 24 que o tratamento termoquímico aumentou cerca de 4 vezes a dureza na superfície em relação ao material não tratado. Entretanto, os resultados de dureza nas amostras nitretadas não têm uma variação substancial, ou seja, são estatisticamente iguais. Desta forma, a variação do sinal elétrico da fonte, que altera o percentual do nitrogênio na camada (Figura 21), não modificou o resultado de dureza na superfície das amostras tratadas. Sendo assim, destaca-se que a variação do teor de nitrogênio atômico entre 26 e 36% no plano (200) e entre 19 e 24% no plano (111) (Tabela 9) não altera significativamente o valor médio da dureza da camada nitretada.

Os resultados de dureza dos experimentos de Jeong e Kim (2001) também tiveram pequena variação em função da frequência no tratamento realizado à 400°C. Entretanto, eles obtiveram resultados diferentes com o aumento da temperatura, visto que a camada é formada pelos compostos CrN e Fe₄N, que apresentam alta dureza (SUEYOSHI et al, 1996). Enquanto que amostras tratadas a 400°C apresentam menor dureza, pois a camada nitretada é formada majoritariamente pela fase γ_N. Mesmo que a dureza da fase γ_N seja menor em comparação as fases CrN e Fe₄N, a austenita expandida tem alta dureza em relação ao material não tratado, em parte devido às tensões de compressão e à distorção da rede produzida pela alta concentração de nitrogênio. Além disso, prevenindo a precipitação do CrN, evita-se o empobrecimento do teor de cromo em solução sólida, mantendo uma boa resistência à corrosão (SAMANDI et al, 1993).

Apesar dos resultados de dureza apresentarem valores estatisticamente iguais, existe uma pequena variação entre as medidas de cada amostra. Esta dispersão na dureza é atribuída à presença de grãos com diferentes orientações cristalográficas e precipitados na camada modificada (LEPIENSKI et al, 2008).

Figura 24 – Dureza na superfície de cada amostra

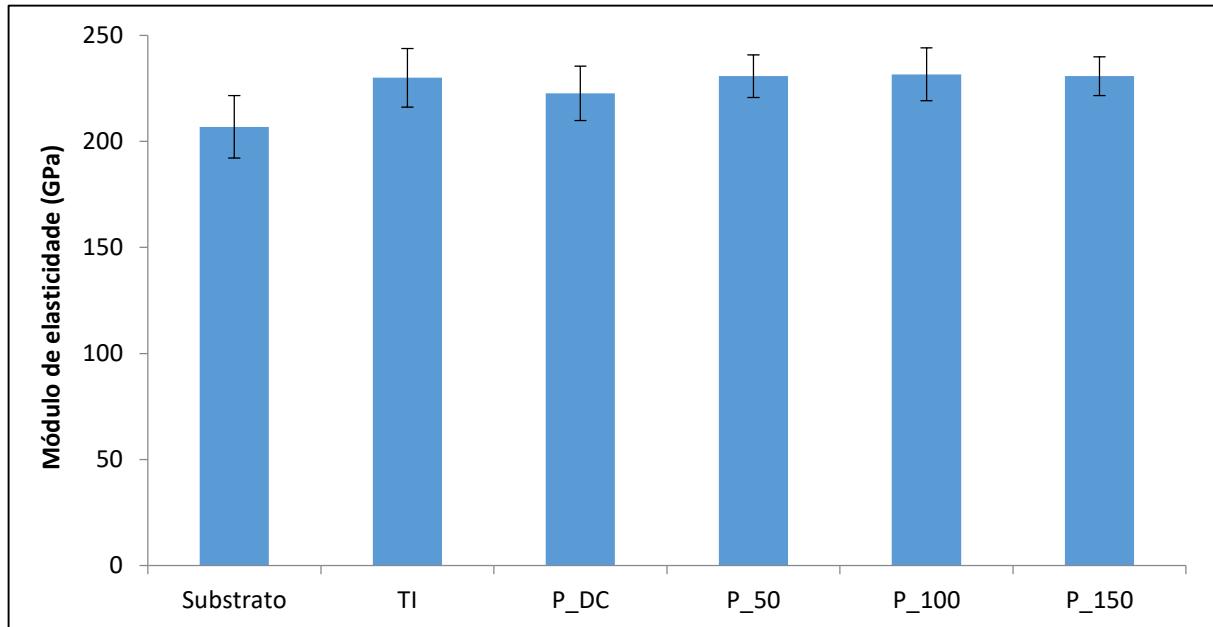


Fonte: Elaborado pela autora, 2017

Diferente dos resultados de dureza, o módulo de elasticidade do substrato não sofreu uma mudança considerável com o tratamento de superfície, conforme consta na Figura 25. Além disso, assim como os resultados de dureza, o módulo de elasticidade da superfície das amostras nitretadas também não variou com a mudança das fontes de alimentação DC, nem com a alteração da frequência quando o plasma foi pulsado. Desta forma, os resultados de módulo de elasticidade são considerados estatisticamente iguais para as amostras com superfície modificada. Assim como na dureza, a variação do teor de nitrogênio na camada não altera significativamente seu módulo de elasticidade.

O módulo de elasticidade do aço AISI 304 sem tratamento é em torno de 207 GPa, enquanto para as amostras com superfície modificada, não ultrapassa de 240 GPa. Segundo Foerster et. al. (2007), a dispersão existente entre as medições do módulo de elasticidade da superfície é causada devido à anisotropia de propriedades entre os grãos e presença de diferentes fases na microestrutura da região indentada, como a austenita (γ), austenita expandida (γ_N) e nitretos.

Figura 25 – Módulo de elasticidade na superfície de cada amostra

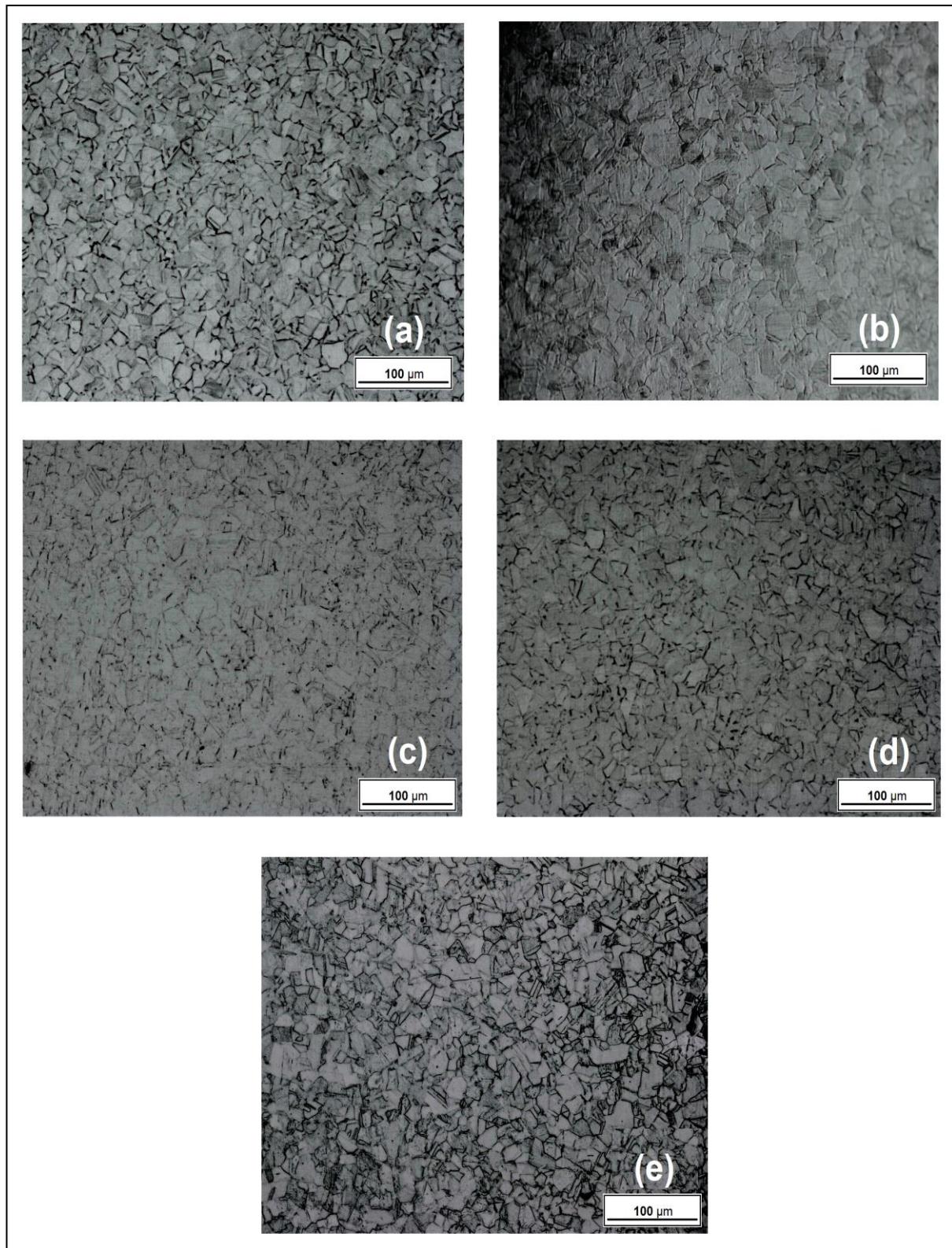


Fonte: Elaborado pela autora, 2017

4.4 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE NITRETADA

As imagens da superfície das amostras nitretadas (sem ataque químico) são apresentadas na Figura 26. Observa-se nas Figuras 26a e 26e que as amostras nitretadas com plasma contínuo (fonte de Tensão Isolada) e com plasma pulsado na frequência de 150 kHz obtiveram contornos de grãos mais revelados. Por outro lado, na Figura 26c encontra-se a amostra com microestrutura pouco revelada. Desta forma, têm-se grãos menos inchados na superfície da amostra nitretada com plasma pulsado em uma frequência de 50 kHz. Sendo assim, entende-se que, o inchamento dos grãos é maior em amostras tratadas com frequências maiores, isto está associado à mudança nas características do plasma com o sinal elétrico da fonte.

Figura 26 – Microscopia óptica da superfície das amostras TI (a), P_DC (b), P_50 (c), P_100 (d) e P_150 (e); sem ataque químico



Fonte: Elaborado pela autora, 2017

A Tabela 12 apresenta a média aritmética da rugosidade obtida por microscopia confocal na superfície das amostras TI, P_DC, P_50, P_100 e P_150. Pode-se confirmar que a rugosidade é maior na superfície das amostras P_150 e TI e menor na amostra P_50.

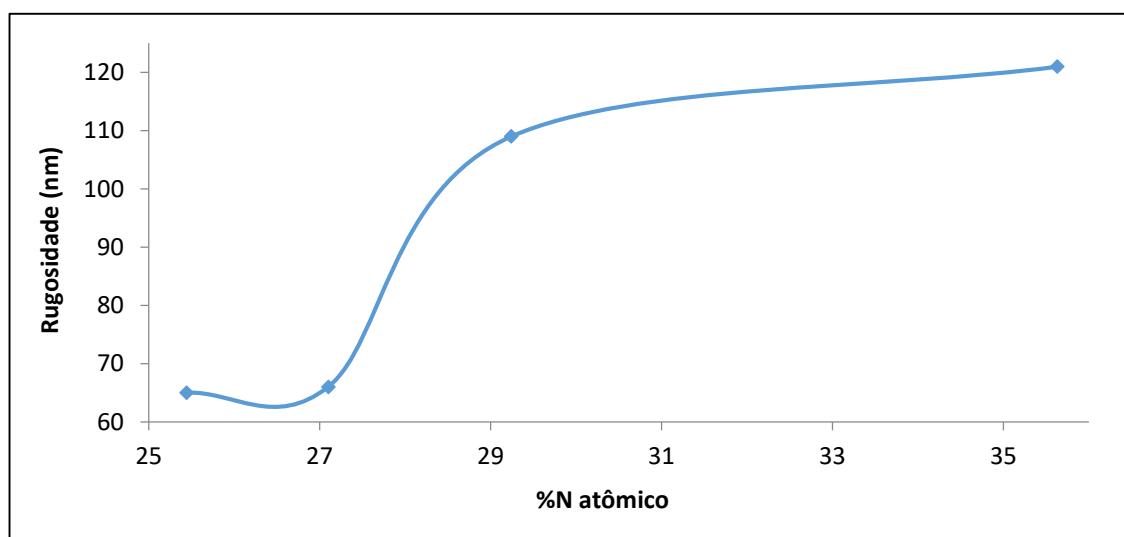
Tabela 12 – Rugosidade média da superfície (R_a)

Amostras	Rugosidade média da superfície - R_a (nm)
TI	110
P_DC	66
P_50	65
P_100	109
P_150	121

Fonte: Elaborado pela autora, 2017

Ao comparar os resultados da Figura 26 com da Tabela 12, percebe-se que os valores de rugosidade estão diretamente relacionados ao inchamento dos grãos, que, por sua vez, é induzido pela incorporação do nitrogênio na camada nitretada. Desta forma, entende-se que o aumento do percentual de nitrogênio em solução sólida da fase γ_N aumenta a rugosidade da superfície (Figura 27).

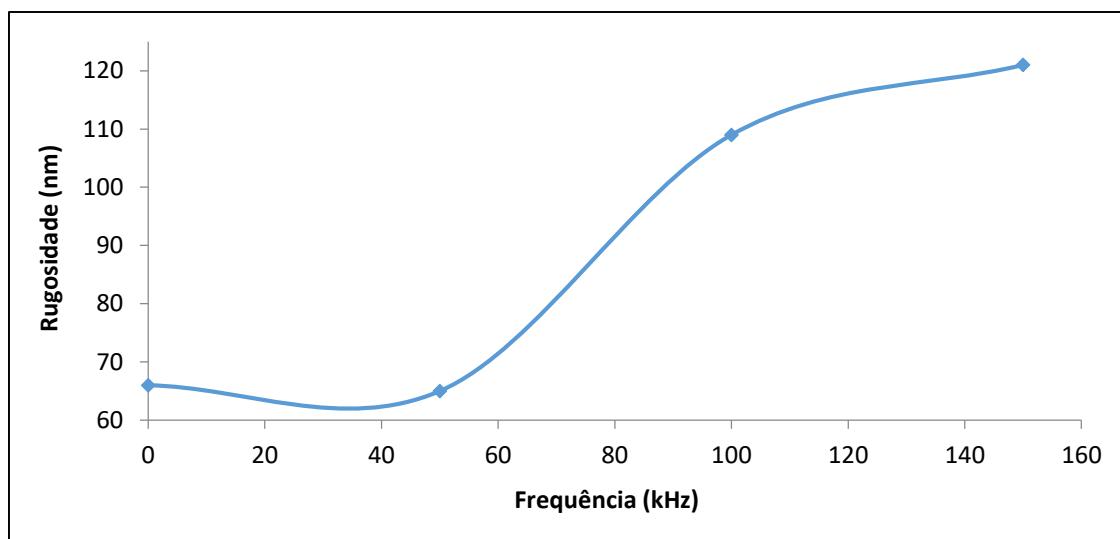
Figura 27 – Rugosidade na superfície (R_a) em função do percentual de nitrogênio estimado para o plano (200)



Fonte: Elaborado pela autora, 2017

A rugosidade na superfície do grão está associada às bandas de escorregamento, resultantes da deformação plástica, e é muito menor que a rugosidade existente entre os grãos. Esta diferença de altura nos contornos de grãos está relacionada com a incorporação de nitrogênio preferencialmente em determinada orientação cristalográfica, deixando uns mais expandidos que outros. Lembrando que, a expansão é maior para a orientação de grãos $<001>$, quando comparada com a $<111>$ (STINVILLE et al, 2011).

Figura 28 – Rugosidade na superfície (R_a) em função da frequência



Fonte: Elaborado pela autora, 2017

Como a variação do %N está correlacionado com a frequência (Figura 23), consequentemente, também interfere na rugosidade da superfície das amostras. Sendo assim, como observado na Figura 28 e apresentado nos resultados experimentais de Jeong e Kim (2001), pode-se afirmar que o aumento da frequência proporciona o aumento da rugosidade superficial. Além disso, nota-se um aumento significativo da rugosidade ao mudar a frequência de 50 kHz para 100 kHz.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As características dos materiais nitretados tiveram as seguintes influências com as fontes de alimentação de Tensão Isolada e *Pinnacle Plus+* (DC e pulsada nas frequências 50 kHz, 100 kHz e 150 kHz):

- a) A camada nitretada de todas as amostras é constituída majoritariamente pela fase γ_N . Entretanto, houve a precipitação das fases CrN, $Fe_{2-3}N$ e Fe_4N tanto nas amostras nitretadas com plasma de corrente contínua, quanto pulsada nas frequências de 100 kHz e 150 kHz. A formação destas fases é atribuída ao gradiente de temperatura entre a superfície e a posição do termopar.
- b) O teor de nitrogênio na rede cristalina da fase γ_N foi maior nas amostras nitretadas com plasma pulsado na frequência de 150 kHz e com a fonte de Tensão Isolada. Esta diferença no teor de nitrogênio está também associada ao gradiente térmico entre a superfície e a posição do termopar.
- c) A espessura da camada nitretada é maior na amostra tratada com a fonte de Tensão Isolada e menor na amostra tratada com plasma pulsado na frequência de 50 kHz, pois quanto menor a frequência, menor a espessura da camada. Uma maior espessura está relacionada com uma maior concentração de nitrogênio na camada, e, consequentemente, com a variação de temperatura entre a superfície e a posição do termopar.
- d) A rugosidade da superfície das amostras também foi distinta para cada fonte de alimentação, sendo maior nas amostras nitretadas com a fonte de Tensão Isolada e com plasma pulsado na frequência de 150 kHz. A rugosidade aumenta com o aumento do teor de nitrogênio incorporado na camada nitretada.
- e) Todas amostras nitretadas apresentaram dureza e módulo de elasticidade estatisticamente iguais, pois a variação do teor de nitrogênio na camada não foi suficiente para alterá-los.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Caracterizar o plasma, obtendo informações de temperatura eletrônica e espécies químicas geradas;
- b) Medir a concentração de nitrogênio no interior da camada;

- c) Quantificar as fases presentes na camada nitretadas através do método de refinamento *Rietveld* por difração de raios-X;
- d) Separar os picos compostos presentes nos difratogramas por meio da radiação *síncrotron*, na qual possibilita alterar o comprimento de onda.
- e) Realizar microscopia eletrônica de transmissão nas camadas.

REFERÊNCIAS

- AHMED, N. A. G. Ion plating technology. **John Wiley & Sons**, New York, p. 171, 1987.
- ALVES, JR, C.. **Nitretação em plasma pulsado: equipamento preparação e caracterização das camadas nitretadas**. São Carlos: UFSCar, 1995. 176 p. Tese de doutorado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- ALVES, JR, C.. **Nitretação à plasma: fundamentos e aplicações**. São Carlos, 2000. 107 p. Univerdidade Federal de São Carlos.
- ASGARI, M. et al. Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v529, p. 425-434, 2011.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. 1 ed. São Paulo: Cengage, 2008.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de materiais**. 3 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
- ASTM A 249/A 249M. **Standard specification for welded austenitic steel boiler, superheater, heatexchanger, and condenser tubes**. American Society of Mechanical Engineers, New York, 10 p, 2009.
- BORGIOLOI, F. et al. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 5505-5513, 2006.
- BORGIOLOI, F. et al. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment time. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 3511-3517, 2006.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 7^a edição, 2008.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Controlled Dissolution of Colossal Quantities of Nitrogen in Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37A, p. 675-682, 2006.

DAVIS, J. R; **ASM Speciality Handbook: Stainless Steel**, Materials Park, p.13-65, 1994.

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

DRESSLER, S. Plasma parameter control for industrial situations: the role of hot wall plasma nitriding furnaces. **Proceeding Materials Park**, ASM International, p. 183-193, 1989.

DUDOGNON, J. et al. Grazing incidence x-ray diffraction spectra analysis of expanded austenite for implanted stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 5048-5054, 2008.

EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part 1. **Heat Treatment of Metals**, v. 1, p. 23-28, 1974.

EDWARDS: **APG100 Active Pirani Gauge**. Manual de instrução: D026-01-880 Iss B, jan 2009.

FERNANDES, A. P. F.; PEREIRA, R. G.; CASTELETTI, L. C. GALLEG, J. Análise Cristalográfica da Austenita Expandida em Aços Inoxidáveis. **ABM**, p. 565-575, 2011.

FOERSTER, C. E. et al. Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**. v. 257, p. 732-736, 2007.

GALDIKAS, A.; MOSKALIOVIENE, T. Stress induced nitrogen diffusion during nitriding of austenitic stainless steel. **Computational Materials Science**, v. 50, p. 796-799, 2010.

GONTIJO, L. C. et al. Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L nitretados a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, p. 145-150, 2007.

GRILL, A. **Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications**, 1 ed. New York: IEEE Press, 1994.

GROVE, W. R. On the eletro-chemical polarity of gases. **Philosophical Transactions of Royal Society**, London, v. 142, p. 87-101, 1852.

GRÜN, R. Industrial advances for plasma nitriding. **Proceeding Materials Park**, ASM International, p. 1157-1163, 1989.

HESS, D. W. Plasma-material interaction. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 8, p. 1677-1684, 1990.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coating tribology: properties, techiques and application in surface engineering**. 2 ed. Oxford: Elsevier, 2009.

HUDIS, M. Study of ion-nitriding. **Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 1489-1496, 1973.

ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. **Technology Reports of Kansai University**, v. 27, p. 135-144, 1986.

JACK, D. H.; JACK, K. H. Carbides and nitrides in steel. **Materials Science and Engineering**, v. 11, p. 01-27, 1973.

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

JEONG, B-Y.; KIM, M-H. Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, V. 137, p. 249-254, 2001.

KLIAUGA, A. M. A layer grow mechanism proposed on studies on a gas nitride AISI 316L austenitic stainless steel. **Steel Research**, v. 69, p. 102-106, 1998.

LACERDA, G. A. **Nitretação iônica de aços inoxidáveis austeníticos de classe SAE 303 em plasma sob campo magnético**. Dissertação de mestrado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica - Programa de Pós Graduação em Física, São José dos Campos, 118p, 2001.

LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburising. **Surface Engineering**, v. 9, p. 69-76, 1993.

LEPIENSKI, C. M. et al. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering**, v. A 489, p. 201-206, 2008.

LEYLAND, A. et al. Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 62, p. 608-617, 1993.

LIANG, W. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. **Applied Surface Science**, v. 211, p.308-314, 2003.

LI, X. Y. Low Temperature Plasma Nitriding of 316 Stainless Steel – Nature of S Phae and its Thermal Stability. **Surface Engineering**, v. 6, p. 147-152, 2001.

MANOVA, D. et al. Relation between lattice expansion and nitrogen content in expanded phase in austenitic stainless steel and CoCr alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. S290-S293, 2011.

MANOVA, D. et al. Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 6686-6689, 2007.

MARTINAVICIUS, A. et al. Anisotropic ion-enhanced diffusion during ion nitriding of single crystalline austenitic stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 093502/1-093502/7, 2009.

MEZARROBA, M. et al. Conversor CC-CC FB-ZVS-PWM-PS para geração de plasma. **VII Conferência Internacional de Aplicações Industriais**, 2006.

MIOLA, E. J. **Espectroscopia e difração de raio x aplicadas ao estudo de ferro e aço nitretados por plasma**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo - Programa de Pós Ciências e Engenharia de Materiais. São Carlos, 178 p, 2000.

OLIVEIRA, A. M. **Nitretação e carbonitretação por plasma em aços inoxidáveis e suas influências nas resistências à corrosão e ao desgaste**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo - Programa de Pós Ciências e Engenharia de Materiais. São Carlos, 132 p, 2005.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, p. 1564-1582, 1992.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. Hemus Editora Ltda, São Paulo, 1994.

PETITJEAN, L.; RICARD, A. Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 17, p. 919-929, 1990.

PICARD, S. et al. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v. A303, p. 163-172, 2001.

PINEDO, C. E. Nitretação por plasma para endurecimento superficial de aços ferramenta. **Máquinas e Metais**, v. 462, p. 122-133.

PYE, D. Ion nitriding of holes and cavities using a combination of variable pressure control and power pulsation techniques. **ASM Anais**, p. 353-359, 1994.

REIS, R. F.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. Nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: influência do tempo de tratamento. **Revista Materiais**, v. 13, p.304-315, 2008.

RIVIÈRE, J. P. et al. Microstructure of expanded austenite in ion- nitrided AISI 316L single crystals. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 8210-8214, 2007.

RUSET, C. The influence of pressures on temperature uniformity on the plasma nitriding process. **Heat Treatment of Metals**, v. 3, p. 81-84, 1991.

SAMANDI, M. et al. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 59, p. 261-266, 1993.

SANTOS, C. A. **Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, 61 p, 1984.

SHACKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. Pearson Education do Brasil, 6^a edição, 2010.

SHOHET, J. L. Plasma–aided manufacturing. **Journal of Fusion Energy**, v. 12, p. 349-360, 1993.

SILVA, A. L. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. São Paulo, Sumaré, 2^a ed., 2006.

SPALVINS, T. **ASM International Conference**. Cleveland, p. 1-8, September 15-17, 1986.

STINVILLE, J. C. et al. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. **Surface and Coating Technology**, v. 204, p. 1947-1951, 2010.

STINVILLE, J. C. et al. Swelling of 316L austenitic stainless steel induced by plasma nitriding. **Springer Science+Business Media**, v. 46, p. 5503-5511, 2011.

SUEYOSHI, H. et al. Effect of Mechanical Pretreatment on Gas Nitriding Behavior of Austenitic Stainless Steels. **Materials Transactions**, v. 37, p. 150-156, 1996.

TEMPLIER, C. et al. On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel. **Surface and Coating Technology**, v. 204, p. 2551-2558, 2010.

EGAN, J. J.; **Nitriding**. US1923814, 11 ago. 1931, 22 ago. 1933.

VERMA, R.; PODOB, M. Plasma nitriding: state of the art. **Industrial heating**, p. 14-17, 1985.

WANG, J. et al. Influence of time on the microstructure of AISI 321 austenitic stainless steel in salt bath nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 3399-3404, 2012.

WANG, L.; JI, S.; SUN, J. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 5067-5070, 2006.

WANG, S. et al. A novel rapid D.C. plasma nitriding at low gas pressure for 304 austenitic stainless steel. **Materials Letters**, v. 105, p. 47-49, 2013.

YILBAS, B. S. et al. Investigation into some tribological properties of plasma nitrided hot-worked tool steel AISI H11. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 5, p. 220-224, 1996.

XIAOLEI, X. et al. A comparative study on microstructure of the plasma-nitrided layers on austenitic stainless steel and pure Fe. **Surface and Coatings Technology**, v. 192, p. 220-224, 2005.

ZHAO, Y. et al. Low-pressure arc plasma-assisted nitriding of AISI 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 210, p. 90-96, 2012.