

# 2º WORKSHOP DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES

RUMOS DA PESQUISA ACADÊMICA E  
OPORTUNIDADES DE APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA

## ANAIS

Apoio:



**Giuseppe Pintaude  
Paulo César Borges  
Silvio Francisco Brunatto**  
*Editores*

**ANAIS DO 2º WORKSHOP DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES:  
RUMOS DA PESQUISA ACADÊMICA E OPORTUNIDADES DE  
APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA**

**Curitiba, 2024  
Ed. dos autores**

Organização do evento:

Giuseppe Pintaude (UTFPR)  
Paulo César Borges (UTFPR)

Comitê Científico:

Giuseppe Pintaude (UTFPR) - Coordenador  
Paulo César Borges (UTFPR) - Vice-coordenador  
Gelson Biscaia de Souza (UEPG)  
Rodrigo Perito Cardoso (UFPR)  
Silvio Francisco Brunatto (UFPR)  
Carlos Mauricio Lepinski (UTFPR)

Editores dos Anais:

Giuseppe Pintaude (UTFPR)  
Paulo César Borges (UTFPR)  
Silvio Francisco Brunatto (Coordenador do NESAP/PRONEX, UFPR)

Realização:

Núcleo de Excelência em Engenharia de Superfícies com Ênfase em Tratamentos Assistidos por Plasma (PRONEX-NESAP-UFPR / Fundação Araucária - CNPq) e Grupo de Pesquisa em Materiais, Tribologia e Superfícies (GrMaTS-UTFPR).

Este 2º Workshop foi realizado de modo itinerante na UTFPR em 20 de maio de 2022.

Local do evento:

Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campus Curitiba, Sede Ecoville.  
Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC).  
Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000, Bairro Ecoville, Curitiba - Paraná -  
Brasil CEP 81.280-340

Apoio:



Disponível em: <https://biblioteca.utfpr.edu.br/acervo/298119>

---

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

---

Workshop de Engenharia de Superfícies (2. : 2022, Curitiba, Paraná)

Anais do 2. Workshop de Engenharia de Superfícies [recurso eletrônico] : rumos da pesquisa acadêmica e oportunidades de aplicações na indústria / editores: Giuseppe Pintaude, Paulo César Borges, Silvio Francisco Brunatto.-- Curitiba, PR : Ed. dos autores, 2024.

1 arquivo texto (52 f.): il., PDF ; 5 MB.

Título retirado da tela de abertura (visualizado em 23 abr. 2025).

Acesso via World Wide Web.

Inclui bibliografias.

ISBN 978-65-0122614-9

1. Superfícies (Tecnologia) - Congressos - Anais. 2. Engenharia mecânica - Congressos - Anais. I. Pintaude, Giuseppe. II. Borges, Paulo César. III. Brunatto, Silvio Francisco. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 620.44

---

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca do Campus Curitiba  
Bibliotecário: Adriano Lopes, CRB-9/1429

## Programa do evento

Horário	Atividade
9:00 – 9:15	Abertura do Workshop “Engenharia de superfícies: Rumos da pesquisa acadêmica e oportunidades de aplicações na indústria”, Giuseppe Pintaude (UTFPR)
9:15 - 9:45	Palestra: “Projeto NESAP (PRONEX): Síntese dos resultados NESAP até a presente data”, Prof. Dr. Silvio F. Brunatto (Coordenação NESAP-PRONEX, UFPR).
9:45 – 10:45	Palestra: “Estado-da-arte em nitretação em altas temperaturas de aços inoxidáveis”, Prof. Dr. André P. Tschiptschin (USP).
10:45 – 11:15	Coffee-break (Hotel Tecnológico)
11:15 – 11:30	Aços inoxidáveis duplex uns S32750 nitretados por plasma de baixa temperatura: crescimento de fases ferríticas e austeníticas em função do tempo de tratamento. Carlos Eduardo Alves Feitosa, Rodrigo Perito Cardoso e Silvio Francisco Brunatto apresentado pelo pesquisador Carlos Eduardo Alves Feitosa
11:30 – 11:45	Cinética da nitretação a plasma de baixa temperatura de aço inoxidável super duplex uns s32750. João Felipe Vieira Lima, Cristiano José Scheuer, Silvio Francisco Brunatto e Rodrigo Perito Apresentado pelo pesquisador Carlos Eduardo Alves Feitosa.
11:45 – 12:00	Tratamento híbrido de têmpera e cementação por plasma no campo da austenita metaestável em aço de alta temperabilidade: influência da etapa de austenitização por plasma na obtenção de austenita estabilizada pelo carbono. Felipe Gonçalves Jedyn, Rodrigo Perito Cardoso e Silvio Francisco Brunatto Apresentado pelo pesquisador Felipe Gonçalves Jedyn
12:00-14:00	Almoço
14:00– 14:30	Palestra: Asymmetric Bipolar Plasma Power Supply (ABiPPS): Generation of HIGH-DENSITY PLASMA THROUGH increasing the emission OF secondary electrons from electrodes. Prof. Dr. Luis César Fontana (UDSC)
14:30– 14:45	Nitretação de aço inoxidável duplex uns s32750 por plasma de radiofrequência indutivamente acoplado. André A. B. de Souza, Thiago D. de Souza, Euclides Alexandre Bernardelli e Marcio Mafra Apresentado pelo pesquisador Thiago Dunaiki de Souza
14:45 – 15:00	Efeito do tratamento térmico na microestrutura da camada formada por implantação iônica de nitrogênio por imersão em plasma no aço uns s32750. João Frederico Haas Leandro Monteiro, Dair Gabriel Ditzel, Willian Rafael de Oliveira, Bruna Corina E. Schibicheski Kurelo, Francisco Carlos Serbena, Gelson B. de Souza e Carlos Maurício Lepiensi Apresentado pelo pesquisador João Frederico Haas Leandro Monteiro
15:00 – 15:15	Corrosão localizada do aço duplex uns s32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas. Oriana Palma Calabokis, Carlos Maurício Lepiensi e Paulo César Borges Apresentado pela pesquisadora Oriana Palma Calabokis
15:15 – 15:45	Avaliação da evolução das fases enriquecidas com nitrogênio após a nitretação do aço UNS S32750. Lucas Tomazi Durand, Lucas G. de Souza, Carlos Maurício Lepiensi, Julio C. Klein das Neves, Marcio Mafra. Não apresentado.
15:45 – 16:00	Coffee-break (Hotel Tecnológico)
16:00 – 18:00	Mesa redonda: Carlos Mauricio Lepinski (UTFPR), Rodrigo Perito Cardoso (UFSC), Giuseppe Pintaude (UTFPR), Yukyhiro Inomata Oikava (Aker Solutions) e Paulo Roberto Lopes de Oliveira. (Aker Solutions) - Perspectivas de pesquisa em superfícies processadas por plasma e definições para continuidade dos trabalhos.

# Sumário

## Resumo expandido - Palestras

**Projeto NESAP (PRONEX): Síntese dos resultados NESAP até a presente data.** 06  
Prof. Dr. Silvío F. Brunatto (Coordenação NESAP-PRONEX, UFPR)

**Estado-da-arte em nitretação em altas temperaturas de aços inoxidáveis.** 12  
Prof. Dr. André P. Tschiptschin (USP)

**Asymmetric Bipolar Plasma Power Supply (ABiPPS): Generation of HIGH-DENSITY PLASMA THROUGH increasing the emission OF secondary electrons from electrodes.** 18  
Prof. Dr. Luis César Fontana (UDSC)

## Resumo Expandido - Trabalhos Apresentados

**Aços inoxidáveis duplex uns S32750 nitretados por plasma de baixa temperatura: crescimento de fases ferríticas e austeníticas em função do tempo de tratamento.** 22  
*Carlos Eduardo Alves Feitosa, Rodrigo Perito Cardoso e Silvío Francisco Brunatto*

**Cinética da nitretação a plasma de baixa temperatura de aço inoxidável super duplex uns S32750.** 26  
*João Felipe Vieira Lima, Cristiano José Scheuer, Silvío Francisco Brunatto e Rodrigo Perito*

**Tratamento híbrido de têmpera e cementação por plasma no campo da austenita metaestável em aço de alta temperabilidade: influência da etapa de austenitização por plasma na obtenção de austenita estabilizada pelo carbono.** 31  
*Felipe Gonçalves Jedy, Rodrigo Perito Cardoso e Silvío Francisco Brunatto*

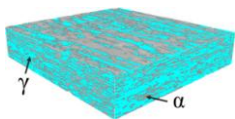
**Nitretação de aço inoxidável duplex uns S32750 por plasma de radiofrequência indutivamente acoplado.** 35  
André A. B. de Souza, Thiago Dunaiski de Souza, Euclides Alexandre Bernardelli e Marcio Mafra

**Efeito do tratamento térmico na microestrutura da camada formada por implantação iônica de nitrogênio por imersão em plasma no aço uns S32750.** 41  
*João Frederico Haas Leandro Monteiro, Dair Gabriel Ditzel, Willian Rafael de Oliveira, Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo, Francisco Carlos Serbena, Gelson Biscaia de Souza e Carlos Maurício Lepienski*

**Corrosão localizada do aço duplex uns S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas.** 47  
*Oriana Palma Calabokis, Carlos Maurício Lepienski e Paulo César Borges*

## Resumo - Mesa Redonda

**Perspectivas de pesquisa em superfícies processadas por plasma e definições para continuidade dos trabalhos.** 51  
Prof. Dr. Giuseppe Pintaude (GrMaTS- UTFPR)



## Projeto NESAP (PRONEX): Síntese dos resultados NESAP até a presente data

*Silvio Francisco Brunatto*

*Departamento de Engenharia Mecânica, Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó, Projeto PRONEX-NESAP, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, CEP 81531-990 PR.*

[brunatto@ufpr.br](mailto:brunatto@ufpr.br)

### RESUMO

*Este trabalho apresenta resumidamente a síntese dos resultados obtidos do Projeto NESAP (Núcleo de Excelência em Engenharia de Superfícies com ênfase em Processos Assistidos por Plasma) até a presente data, destacando-se a linha do tempo desde a sua concepção, passando pela mudança para a nova Coordenação, quando, logo na sequência, o país foi acometido pela Pandemia da COVID-19 e, por fim, um pouco da infraestrutura das instituições envolvidas no NESAP para o estudo da Engenharia de Superfícies, bem como alguns dos principais resultados obtidos até o presente momento.*

**Palavras-chave:** PRONEX-NESAP, engenharia de superfícies, processos assistidos por plasma.

### INTRODUÇÃO

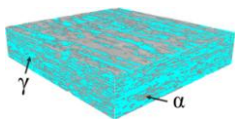
O NESAP foi idealizado em 2016 por pesquisadores da UFPR, após conversas sobre a constatação no Estado do Paraná da existência de vários grupos de pesquisa da UFPR, UTFPR, PUC-PR e UEPG-PR trabalhando na área de modificação de superfícies de metais para melhoria das propriedades de desgaste, corrosão e aplicação como biomateriais.

### A LINHA DO TEMPO (NESAP)

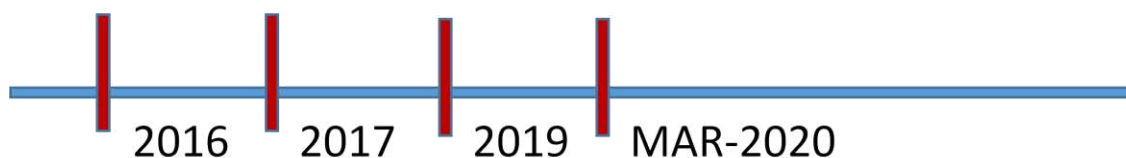


A chamada pública Nº 02/2016 - Programa de Apoio a Núcleos de Excelência - PRONEX (acordo CNPq / Fundação Araucária) foi o ponto de partida, agregando mais pesquisadores a um grupo envolvendo inicialmente pesquisadores da UFPR, PUC-PR e UEPG, cuja existência prévia, já havia tido sucesso num projeto na área de Materiais para aplicações em Petróleo e Gás. Assim, considerando-se que todos os grupos de pesquisa considerados tinham em comum a realização de estudos envolvendo Aplicações de Plasmas, foi acordado realizar um grande projeto na área de Tratamentos Termoquímicos Assistidos por Plasma, o qual obteve aprovação na sua proposição, no referido edital de financiamento.

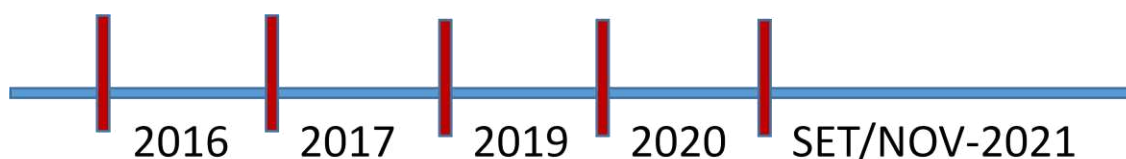




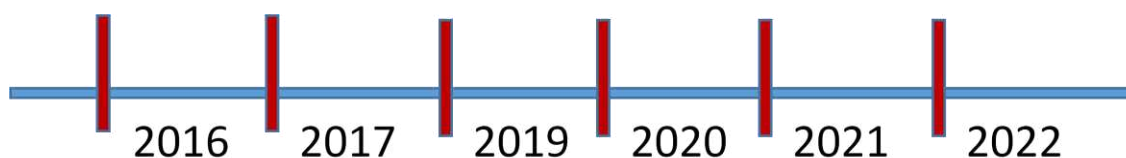
Na sequência, após sua aprovação, foi celebrado no ano de 2017 o Convênio N° 015/2017 – NESAP entre a UFPR e a Fundação Araucária – CNPq [1]. Com as pesquisas iniciadas com sucesso, seguiu-se a realização do 1º WORKSHOP DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES (NESAP) – UFPR (em FEV/2019). Neste mesmo ano de 2019, foi realizada sob Coordenação do Prof. Dr. C.M. Lepienski ‘Agenda de Trabalho no LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron’, em Campinas - SP (JUL/2019). Considerando os Pesquisadores com Bolsa de Produtividade em Pesquisa - Nível 1 do CNPq, à época na UFPR, a Coordenação do Projeto NESAP ficou sob a responsabilidade do Prof. Dr. R.P. Cardoso, que coordenou o projeto até se transferir para a UFSC, ao final do ano de 2019, quando a coordenação ficou a cargo do Prof. Dr. S.F. Brunatto (UFPR).



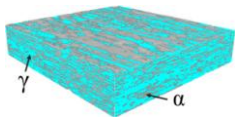
Com muita tristeza para toda a humanidade, em pleno Século XXI, chega também ao nosso país, com toda força, no início do ano de 2020, a Pandemia COVID-19, trazendo tragédia e desgraça para muitos lares. Em 15 de março de 2020, a UFPR define regime especial de trabalho remoto a todos os seus Servidores e o uso dos Laboratórios Multiusuários com seus equipamentos de pesquisa em Materiais (nomeadamente o CME-UFPR e o LORXI-UFPR) é completamente interrompido.



Nos fins de outubro a novembro do ano de 2021, a UFPR inicia o processo de volta ao trabalho presencial e o uso dos Laboratórios Multiusuários com seus equipamentos de pesquisa em Materiais (CME-UFPR, LORXI-UFPR) passa a ser retomado aos poucos. Em setembro do ano de 2021 foi submetido e aprovado um grande Projeto Universal CNPq, intitulado ‘Caracterização tribológica eletroquímica e microestrutural de materiais tratados superficialmente para a indústria offshore’, sob Coordenação do Prof. Dr. G. Pintaúde (UTFPR), sendo a equipe formada por integrantes do NESAP da UTFPR, UFPR, UEPG.



Finalmente, na data de 20 de maio de 2022, está sendo realizado o 2º WORKSHOP DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES (NESAP) – UTFPR (em MAI/2022). A ideia de se realizar os 3 Workshops previstos no projeto, de modo Itinerante, foi apresentada pela Coordenação ao final do ano de 2021, iniciativa esta que foi acatada por todos os participantes do NESAP. Assim decidiu-se que após o 1º WORKSHOP DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES (NESAP) organizado e realizado na UFPR, o 2º WORKSHOP seria



organizado e realizado na UTFPR (tal qual feito na presente data) e o 3° WORKSHOP seria organizado e realizado na UEPG.

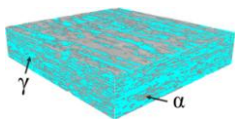
## **UM POUCO DA INFRAESTRUTURA NO ESTUDO DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES DAS INSTITUIÇÕES DO NESAP**

De forma resumida, além dos diversos sistemas de tratamentos superficiais assistidos por plasma (de corrente contínua pulsada, radio frequência, etc.), bem como equipamentos e técnicas de caracterização de materiais de caráter multiusuários (tais como MEV, +EDS, +WDS, MET, DRX, nanodurômetros, microdurômetros, etc...), existentes nas 4 instituições do NESAP, pode-se destacar na UTFPR, a existência de sistemas para estudos de tribocorrosão-deslizamento, desgaste por deslizamento-riscamento linear, tribocorrosão-abrasão e desgaste erosivo por lamas (com opção de meio corrosivo); na UEPG, equipamento para determinação de nanodureza e nanoriscamento e sistema de implantação iônica por imersão em plasma (PI3); na PUC-PR, equipamento para testes de riscamento, tribômetro e calowear; e na UFPR, equipamento para estudos de desgaste erosivo por cavitação segundo a norma ASTM G-32, bem como para estudos de desgaste microabrasivo (via calowear).

## **PRINCIPAIS RESULTADOS DO NESAP ATÉ O PRESENTE MOMENTO**

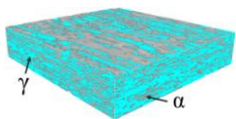
Os principais resultados obtidos até o presente momento, de acordo com as apresentações programadas para esse Workshop, são:

- i) Aços inoxidáveis duplex UNS S32750 nitretados por plasma de baixa temperatura: crescimento de fases ferríticas e austeníticas em função do tempo de tratamento, de autoria de C.E.A. Feitosa (PGMEC-UFPR), R.P. Cardoso (antes UFPR, depois UFSC), S.F. Brunatto (UFPR);
- ii) Cinética da nitretação a plasma de baixa temperatura de aço inoxidável super duplex UNS S32750, de autoria de J.F.V. Lima (PGMEC-UFPR), C.J. Scheuer (UFSC), S.F. Brunatto (UFPR), R.P. Cardoso (antes UFPR, depois UFSC);
- iii) Tratamento híbrido de têmpera e cementação por plasma no campo da austenita metaestável em aço de alta temperabilidade: influência da etapa de austenitização por plasma na obtenção de austenita estabilizada pelo carbono, de autoria de F.G. Jedyne (PGMEC-UFPR), R.P. Cardoso (antes UFPR, depois UFSC), S.F. Brunatto (UFPR);
- iv) Nitretação de aço inoxidável duplex UNS S32750 por plasma de radiofrequência indutivamente acoplado, de autoria de A.A.B. de Souza, T. Dunaiski, E.A. Bernardelli, M. Mafra (UTFPR);
- v) Efeito do tratamento térmico na microestrutura da camada formada por implantação iônica de nitrogênio por imersão em plasma no aço UNS S32750, de autoria de J.F.H.L. Monteiro, D.G. Ditzel, W.R. de Oliveira, B.C.E.S. Kurelo, F.C. Serbena, G.B. de Souza (UEPG-PR), C.M. Lepienski (UTFPR);
- vi) Corrosão localizada do aço duplex UNS S32750 nitretado por plasma de baixa temperatura, O.P. Calabokis, P.C. Borges (UTFPR); e
- vii) Avaliação da evolução das fases enriquecidas com nitrogênio após a nitretação do aço UNS S32750, de autoria L.T. Durand, L.G. de Souza, C.M. Lepienski, J.C.K. das Neves, M. Mafra (UTFPR).



Ainda, apenas a título de exemplo, segue alguns feitos tão somente do Grupo de Propriedades Mecânicas e Superfícies da UEPG, aos cuidados do Prof. Dr. G.B. de Souza, envolvendo atividades concluídas ou em andamento no âmbito do NESAP, a saber:

- i) Supervisão de Pós-Doutorado: Monteiro, J.F.H.L. Início: 2020. Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Título do trabalho: Efeito do tratamento térmico na microestrutura da camada formada por nitretação no aço UNS S32750. Orientador: Prof. Dr. G.B. de Souza.
- ii) Supervisão de Mestrado: Ditzel, D.G. Título do trabalho: Análise estrutural e evolução térmica do aço austenítico-ferrítico ASTM 2507 submetido à implantação iônica de nitrogênio. Defesa em 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Orientador: Prof. Dr. G.B. de Souza.
- iii) Orientação de Iniciação Científica: Valadão, G.M. Título do trabalho: Estabilidade térmica da fase gama-N produzida na superfície de aços austeníticos por implantação iônica por imersão em plasma. Ano: 2017. Iniciação Científica. (Graduando em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: Prof. Dr. G.B. de Souza.
- iv) Orientação de Iniciação Científica: Valadão, G.M. Título do trabalho: Estabilidade térmica da fase S produzida por métodos assistidos por plasma em aços austeníticos e austeníticos-ferríticos. Ano: 2018. Iniciação Científica. (Graduando em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: Prof. Dr. G.B. de Souza.
- v) Orientação de TCC: Valadão, G.M. Título do trabalho: Estabilidade térmica da fase S formada por implantação iônica na superfície de uma liga Fe-Cr-Ni. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Orientador: Prof. Dr. G.B. de Souza.
- vi) Apresentação de trabalho em congresso relacionado ao NESAP: Ditzel, D.G. et al., Análise estrutural in situ do decaimento térmico de superfícies de aço duplex nitretadas por plasma. Em: XXI Semana da Física, 2018, Ponta Grossa. Anais da XXI Semana da Física. Ponta Grossa: Even3, 2018.
- vii) Artigo em fase de redação: 'Effect of heat treatment on the microstructure of the layer formed by nitriding in UNS S32750 steel'.
- viii) Publicações em revistas indexadas com colaboração ocorrida durante e em decorrência do NESAP envolvendo Professores e Pesquisadores da UTFPR em trabalhos iniciados no doutorado de B. K. Schibichski: a) Schibichski, B.K., de Souza, G.B., Serbena, F.C., Lepiński, C.M., Borges, P.C. Mechanical properties and corrosion resistance of alphaN-rich layers produced by PIII on a super ferritic stainless steel. *Surface & Coatings Technology* 403 (2020) 126388; b) Schibichski, B.K., de Souza, G.B., Serbena, F.C., Lepiński, C.M., Chuproski, R.F., Borges, P.C., Improved saline corrosion and hydrogen embrittlement resistances of superaustenitic stainless steel by PIII nitriding, *Journal of Materials Research and Technology* 18 (2022) 1717-1731.
- ix) Co-orientação de mestrado, com o Prof. Dr. S.F. Brunatto (UFPR): da Silva, J.M.O.A. Título do trabalho: Tratamento híbrido de envelhecimento e nitretação em liga de bronze de alumínio e níquel através de implantação iônica por imersão em plasma. Ano: 2021. Dissertação (Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE) - Universidade Federal do Paraná. Inst. financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

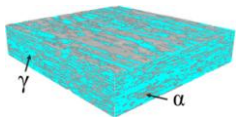


- x) Trabalhos em congressos: a) da Silva, J.M.O.A.; Kurelo, B.C.E.S.; de Souza, G.B.; Brunatto, S.F., Hollow cathode effect caused by sample-support arrangement on plasma immersion ion implantation of nickel aluminum bronze AMPCO M4. Em: XLI CBraVIC, 2020, Foz do Iguaçu - PR. XLI CBraVIC, 2020; b) da Silva, J. M. O. A., Kurelo, B. C. E. S., de Souza, G. B., Brunatto, S. F., Nitretação e envelhecimento simultâneo em liga NAB via PI3: influência da temperatura na dureza superficial. Em: 11º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação (COBEF 2021), Curitiba – PR, 2021; c) da Silva, J. M. O. A.; Kurelo, B. C. E. S.; de Souza, G. B.; Brunatto, S. F., Nitretação e envelhecimento simultâneo em liga NAB via PI3: influência do tempo na dureza superficial. Em: 11º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação (COBEF 2021), Curitiba – PR, 2021.
- xi) Artigo submetido: ‘Hybrid aging and nitriding treatment of nickel aluminum bronze by plasma-based ion implantation’.

## COMENTÁRIOS FINAIS

A importância do Projeto NESAP pode ser resumida a partir dos comentários feitos por pesquisadores do projeto, conforme segue:

- i) “Projetos colaborativos em rede estão associados a desafios que você pode não enfrentar com um projeto de pesquisa individual. Ao combinar experiência e recursos, podemos responder a questões científicas mais complexas e expandir a amplitude da pesquisa. Outra vantagem da formação da rede é atrair financiamento. Após gerar resultados que tenham impacto no conhecimento básico e no conhecimento aplicado na indústria, existe a possibilidade de aumento nas chances de se obter financiamento. Além disso, as colaborações são oportunidades para aprender novas habilidades, ganhar uma nova perspectiva e participar de discussões estimulantes e com pesquisadores especialistas em sua área ou áreas complementares.” (Prof. Dr. P.C. Soares Jr., PUC-PR);
- ii) “A oportunidade de participar deste Núcleo de Excelência foi positiva em diversos aspectos. Foi particularmente estimulante estar em reuniões onde resultados foram apresentados, comparados e discutidos com colegas e amigos onde todos falam a “mesma língua”: Superfícies Metálicas, Plasma, Propriedades Mecânicas, Tribologia... Houve um aprendizado verdadeiro, viabilizado por essa interação, em áreas nas quais não temos tanta fluência mas que são as especialidades dos demais integrantes do projeto. Além das atividades relacionadas ao NESAP, reforçamos substancialmente a colaboração com a UFPR e a PUC e ganhamos nosso novo e importante parceiro de trabalho, a UTFPR. As interações consistiram na participação em bancas de mestrado e doutorado, co-orientações de mestrado, contribuições em pesquisas, formação de grupos para novos projetos (Universal CNPq) e, inclusive, no intercâmbio de pesquisadores (B.K.).” (Prof. Dr. G.B. de Souza, UEPG-PR);
- iii) “A execução do projeto NESAP para a UTFPR Campus Curitiba catalisou ações fundamentais para que o Grupo de Pesquisa em Materiais, Tribologia e Superfícies – GrMaTS fosse considerado como grupo consolidado junto ao CNPq. Ao longo desse período, e como decorrência do projeto, temos os seguintes resultados: mantivemos integrado ao grupo como Professor Visitante o Pesquisador 1B-CNPq C. M. Lepienski; foi desenvolvido um trabalho de mestrado em cooperação com a University of Birmingham; duas Pós-Doutorandas participaram dos trabalhos decorrentes do



projeto; permitiu o ingresso de mais um Docente ao PPGEM-CT, programa stricto sensu no qual o GrMaTS está associado; e ajudou na manutenção do número de Bolsistas de Produtividade CNPq do grupo. Todos estes indicadores são provas cabais da relevância do NESAP para a UTFPR Campus Curitiba.” (Prof. Dr. G. Pintaúde, UTFPR).

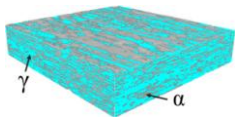
Para finalizar, este 2º WORKSHOP do Projeto NESAP, realizado na UTFPR - Campus Curitiba, foi idealizado no sentido de consolidar a ideia da realização dos Workshops-NESAP de forma itinerante, na sequência do 1º WORKSHOP realizado na UFPR (2019), sendo pretendida, desde que possível, a realização do 3º WORKSHOP (último previsto) na UEPG-PG, na cidade de Ponta Grossa - PR.

### AGRADECIMENTOS

À CAPES, ao CNPq, à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná e ao CNPq pelo suporte financeiro ao projeto NESAP (PRONEX – Processo nº. 46744 - Convênio 15/2017), ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Processo nº. 20190153), ao PGMEC/DEMEC/UFPR e a todos os pesquisadores do Projeto NESAP e suas respectivas Instituições, no caso a UFPR, UTFPR, UEPG-PR e PUC-PR. Ao Prof. Dr. R.P. Cardoso e ao Prof. Dr. C.M. Lepienski por terem sido, originalmente, os idealizadores do Projeto NESAP. O autor agradece em primeiro ao Senhor Deus Altíssimo Nosso Senhor Jesus Cristo Divino Espírito Santo, ao Prof. Dr. C.M. Lepienski por todas as informações prestadas que possibilitaram a elaboração da linha do tempo aqui apresentada, ao Prof. Dr. G.B. de Souza (UEPG-PR) pelas detalhadas informações prestadas de toda sua produtividade aqui consideradas, ao Prof. Dr. P.C. Soares Jr. (PUC-PR), ao Prof. Dr. G.B. de Souza (UEPG-PR) e ao Prof. Dr. G. Pintaúde (UTFPR) por suas importantes contribuições para os comentários finais do presente trabalho e, por fim, à UTFPR e a seus Professores Dr. G. Pintaúde e Dr. P.C. Borges (Coordenadores deste 2º WORKSHOP-NESAP na UTFPR - Campus Curitiba) por terem assumido a ideia da realização dos Workshops-NESAP de forma itinerante, na sequência do 1º WORKSHOP-NESAP realizado na UFPR (2019), junto ao Grupo de Pesquisa em Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó (UFPR/CNPq).

### REFERÊNCIAS

- [1] PRONEX - Processo Nº 46744 (Fundação Araucária-CNPQ) - Convênio Nº 15/2017 (UFPR), Núcleo de excelência em engenharia de superfícies com ênfase em tratamentos assistidos por plasma – NESAP.



## Estado da arte em nitretação em alta temperatura de aços inoxidáveis

*André Paulo Tschiptschin*

*Núcleo de Apoio à Pesquisa em Tribologia e Engenharia de Superfície da USP*  
[antschip@usp.br](mailto:antschip@usp.br)

### INTRODUÇÃO

O mau desempenho tribológico dos aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex tem sido uma barreira para sua aplicação mais ampla sob condições de desgaste/corrosão. Pesquisas vêm sendo feitas, visando desenvolver novas tecnologias para melhorar a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis, sem perda de suas características “inoxidáveis”. Os aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos, austeníticos e duplex têm sido utilizados numa variedade de aplicações, nas indústrias química, petroquímica e sucro-alcooleira, onde uma combinação de boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão são necessárias. As propriedades de superfície desses materiais podem ser melhoradas por Nitretação Gasosa em Alta Temperatura (HTGN) para melhor desempenho em sistemas sob elevadas solicitações tribológicas.

### FUNDAMENTOS

Em soluções sólidas Fe-Cr-C-N a substituição parcial ou total de carbono por nitrogênio promove ordenação tanto dos átomos intersticiais quanto dos substitucionais. A Figura 1 mostra modelos de soluções sólidas ilustrando a tendência a formação de soluções ordenadas com menor tendência à formação de precipitados de nitretos de cromo.

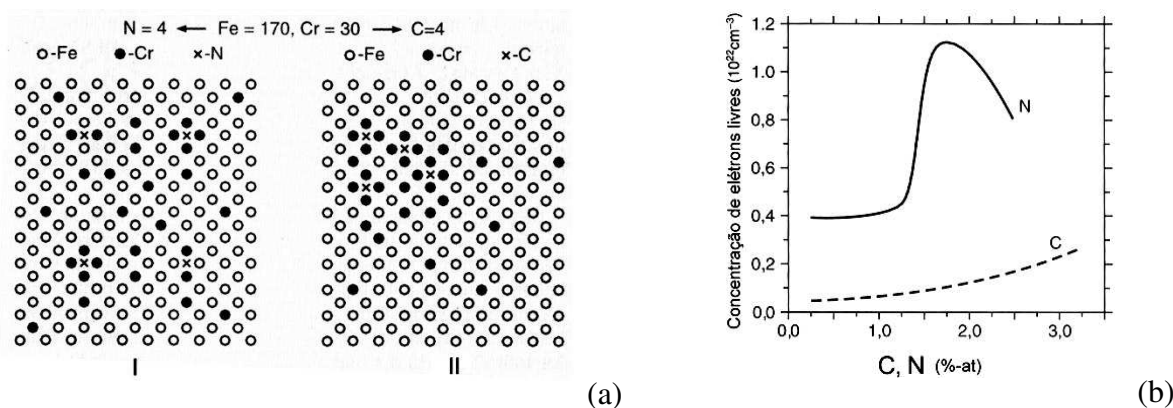
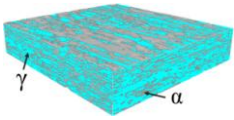


Figura 1: (a) Distribuição de átomos em soluções sólidas Fe-Cr-N e Fe-Cr-C de aços inoxidáveis; (b) Concentração de elétrons livres nos aços austeníticos Cr18Ni16Mn10 e Cr20Ni16Mn6 em função do teor de intersticiais [1].

Nas ligas Fe-C a distribuição eletrônica com “poucos” elétrons livres na estrutura, portanto maior o caráter covalente das ligações químicas. Nas ligas Fe-N há mais elétrons livres e é maior o caráter metálico da ligação, conferindo maior plasticidade e maior resistência à corrosão.



Quando expostos a alta temperatura em atmosfera contendo  $N_2$ , pode ocorrer dissolução de nitrogênio na fase austenítica, até o limite de solubilidade, equação (1). O equilíbrio da reação (1) é deslocado pelas reações (2) e (3) de precipitação de nitretos



e precipitação de nitretos, de acordo com as equações (2) e (3):



Dependendo dos parâmetros de processo, tanto pode ocorrer a incorporação de nitrogênio como a perda de nitrogênio, como previsto pela lei de Sieverts [2]. O nitrogênio permanece em solução sólida, dependendo da temperatura e da pressão parcial de nitrogênio. A Termodinâmica Computacional [Thermocalc®] pode ser usada para obter uma descrição do equilíbrio entre o metal e o gás, desde que as fases existentes sejam adequadamente especificadas.

O nitrogênio tem baixa solubilidade na ferrita, porém alta solubilidade na austenita e o cromo aumenta significativamente a solubilidade do N na austenita, como mostrado na Figura 2. Observa-se que a temperatura tem efeito inverso, vale dizer quanto menor a temperatura maior é a solubilidade do  $N_2$  no líquido, na ferrita e na austenita. Já a pressão tem efeito de aumentar a solubilidade de nitrogênio na austenita.

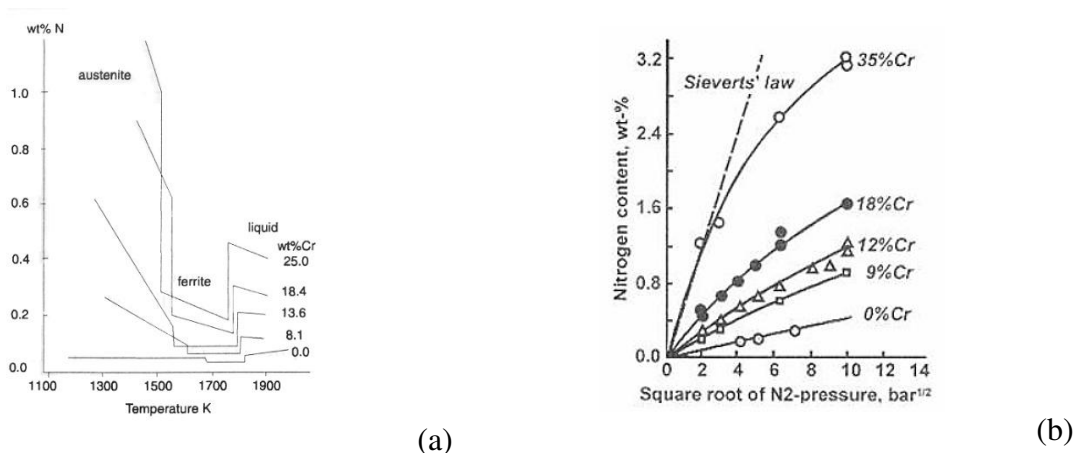
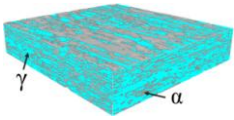


Figura 2: a) Solubilidade do N em ligas Fe-Cr em pressão 0.1 MPa [3]; b) teor de N em ligas Fe-Cr em função da pressão e teor de cromo [3].

Os tratamentos termoquímicos aços inoxidáveis visam a introdução de átomos de nitrogênio em solução sólida por processos difusionais, promovendo aumento de dureza, melhorando a resistência à corrosão e desenvolvendo tensões residuais de compressão. O aumento do teor de nitrogênio em solução sólida na austenita até o limite de solubilidade aumenta continuamente a dureza desses aços. A nitretação a gás em alta temperatura (HTGN) permite introduzir teores de nitrogênio em equilíbrio, em solução sólida na austenita de até 1,1 %,



dependendo da composição química do aço, do potencial de  $N_2$  na atmosfera nitretante, da temperatura e da pressão.

Entretanto, a precipitação de nitretos e/ou carbonetos de cromo deve ser evitada para preservar a resistência à corrosão desses materiais. A precipitação de  $Cr_2N$  ou  $CrN$  prejudica a resistência à corrosão devido ao empobrecimento de cromo causando sensitização, como esquematizado na Figura 3. Curvas CCT de sensitização, mostradas na Figura 3c, permitem controlar tempo e temperatura de exposição para evitar a precipitação de nitretos.

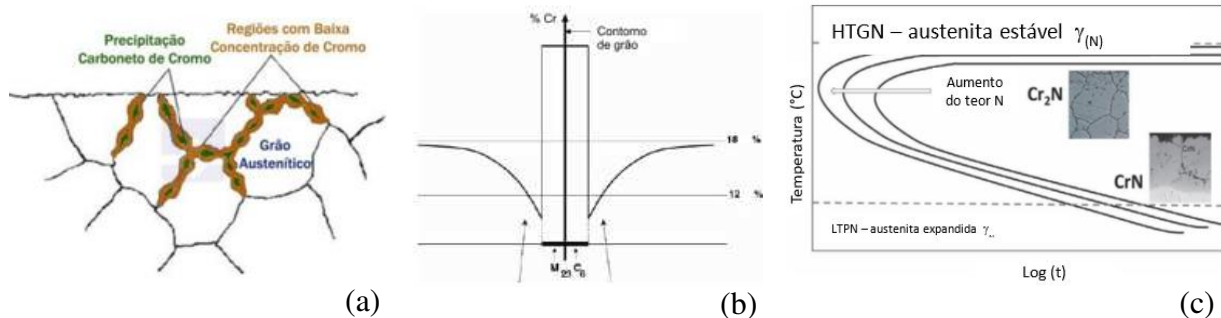


Figura 3: a, b) Empobrecimento em cromo devido à precipitação em contornos de grão; c) curva CCT de precipitação de nitretos em aço inoxidável para controle de sensitização e perda de resistência à corrosão [4].

Diagramas TPT (Figura 4), relacionando parâmetros de nitretação (temperatura de nitrogênio e pressão parcial) com microestrutura, teor de nitrogênio e profundidade da camada martensítica foram desenvolvidos para tratamentos de nitretação gasosa em alta temperatura para um aço AISI 410S [4]. Teores mais elevados de nitrogênio em solução sólida aumentam muito a resistência à corrosão por pite (Figura 4 b).

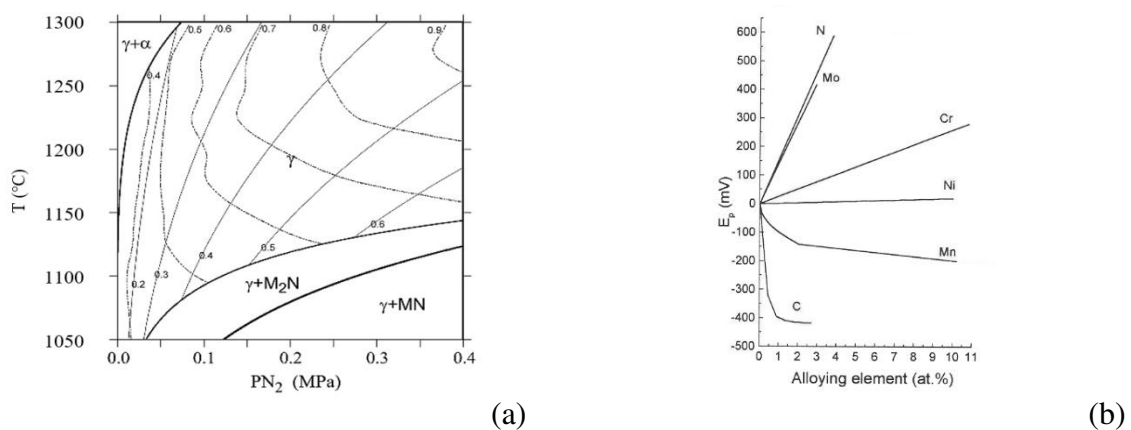
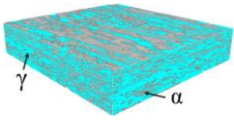


Figura 4: a) Diagrama TPT relacionando tempo e temperatura de nitretação (e pressão parcial de nitrogênio com a microestrutura, teor de nitrogênio e profundidade da camada martensítica. Aço AISI 410S [5]; b) Variação do potencial de pite de aços inoxidáveis austeníticos contendo 18% Cr em solução diluído de cloretos [3].

Fórmulas empíricas preveem a resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis, tais como o PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) (Equação 4) [6]:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + k \%N \quad (4)$$



sendo  $k$  entre 13 e 30.

De acordo com esse critério, os principais elementos benéficos seriam o cromo, o molibdênio e principalmente o nitrogênio.

Diferentes tipos de aços inoxidáveis podem ser tratados por nitretação gasosa em alta temperatura:

- HTGN aços duplex ( $\alpha + \gamma$ )  $\Rightarrow$  camada 100% austenítica com elevada % N
- HTGN aços bifásicos ( $\alpha + M$ )  $\Rightarrow$  camada 100% martensítica com elevada % N
- HTGN aços martensíticos  $\Rightarrow$  camada 100% martensítica com elevada % N
- HTGN aços austeníticos  $\Rightarrow$  camada 100% austenítica com elevada % N

### NITRETAÇÃO A GÁS EM ALTA TEMPERATURA (HTGN)

A nitretação gasosa em alta temperatura (HTGN) foi intensamente estudada em nosso laboratório LabN2. O tratamento termoquímico é feito em reator tubular com a peça exposta a atmosfera de  $N_2$  em alta temperatura. A Figura 5 mostra imagens do reator de nitretação gasosa.

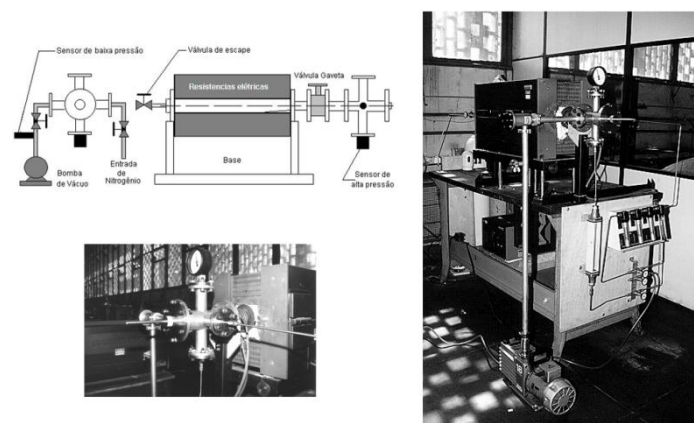


Figura 5: Reator de nitretação a gás em alta temperatura – LabN2 [7].

Os tratamentos de nitretação a gás em alta temperatura podem formar camadas endurecidas de 1 a 2 mm, como exemplificado na Figura 6.

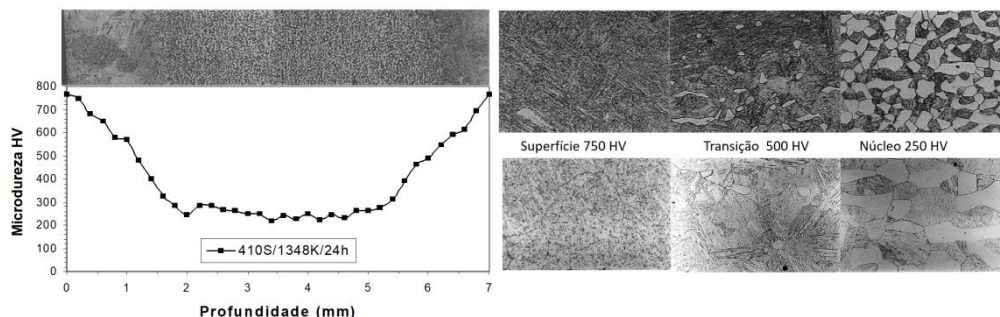


Figura 6: Gradiente de dureza e microestrutural de um aço 410S nitretado a 1200°C por 12 horas [7].

O aumento do teor de nitrogênio e da homogeneidade microestrutural melhora sensivelmente a resistência à corrosão, mostrada em ensaios potenciodinâmicos na Figura 7.

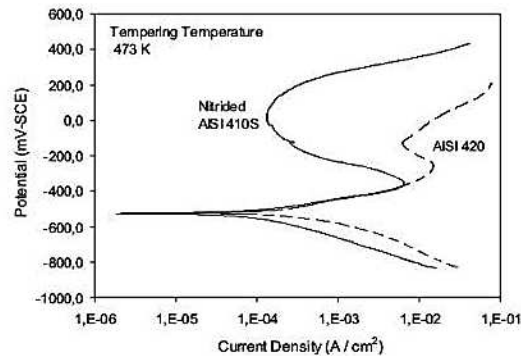
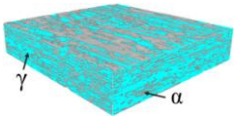


Figura 7: Curvas potenciodinâmicas de aços nitretados e sinterizados.

### NITRETAÇÃO E SINTERIZAÇÃO (HTGNS) SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO EM ALTA TEMPERATURA

Uma outra rota de obtenção de aços inoxidáveis com elevado teor de nitrogênio pode ser obtida por nitretação e sinterização em alta temperatura (HTGNS), Figura 8.

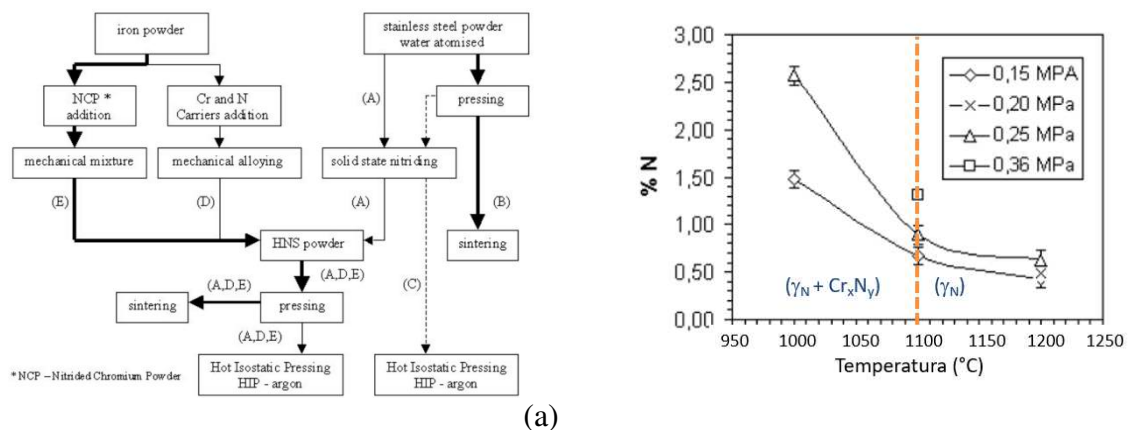


Figura 8: a) Rotas de obtenção de aços inoxidáveis de elevados teor de nitrogênio por Nitretação e Sinterização; b) efeito da temperatura e da pressão de nitretação sinterização na %N [8].

Pós de aço inoxidável ferrítico nitretados em alta temperatura resultam em partículas de alto teor de nitrogênio que podem, em seguida, ser sinterizados e temperados. Após têmpera obtém-se um compactado constituído de grãos de martensita com elevado teor de nitrogênio, Figura 9. Durante sinterização, sofre aumento da densidade aparente, principalmente se após sinterização passa por uma etapa de Compactação Isostática a Quente, melhorando muito a resistência à corrosão. Somente por Compactação Isostática a Quente é possível obter aços inoxidáveis nitretados com elevado grau de densificação (99,5%). O comportamento quanto à resistência à corrosão é muito sensível à rota de nitretação e sinterização e a Figura 9 mostra o quão importante é a obtenção de um alto grau de densificação.

Quanto maior a temperatura de nitretação menor é o teor de N<sub>2</sub> em solução. Temperaturas em torno de 1100°C constituem limite para obtenção de teores de nitrogênio mais altos, de modo a evitar a precipitação de nitretos. Entretanto, quanto maior a temperatura, maior é a densidade relativa do compactado. Um compromisso entre essas duas propriedades deve ser alcançado.

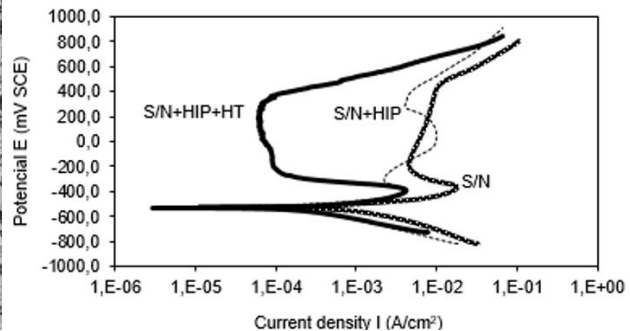
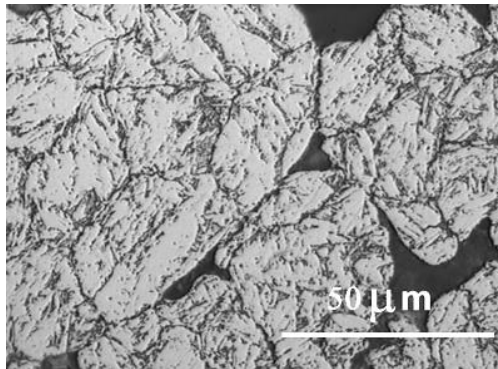
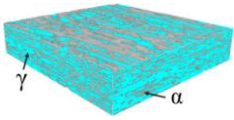


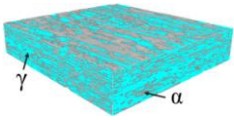
Figura 9: Microestrutura de aço martensítico nitretado a gás e sinterizado a 1200°C [7] e curvas de polarização cíclica para um aço martensítico, contendo 0,66%N em diferentes estágios de fabricação. Solução 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3.5% NaCl [8].

## CONCLUSÕES

- O comportamento tribológico dos aços inoxidáveis pode ser melhorado pela aplicação de tratamentos termoquímico de nitretação gasosa em alta temperatura.
- Nitretação gasosa em alta temperatura pode ser aplicada aos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos, ferrítico-martensíticos e duplex, obtendo-se uma grande combinação de microestruturas e propriedades.
- A Termodinâmica computacional é uma ferramenta essencial para projeto e execução de tratamentos termoquímicos de nitretação gasosa em alta temperatura.
- Poucas empresas no mundo utilizam o tratamento, possivelmente devido ao custo elevado e introdução de distorções devido a aquecimento em temperaturas entre 1000 e 1200°C.

## REFERÊNCIAS

- [1] Berns, H. Bowman, J.W., Eul, U., Izaguirre, J., Juse, R., Niederau, G., Tavernier, R. – Zieschau Mat.-wiss. U. Werkstoffe 31, p. 152, 2000.
- [2] Sieverts A (1929) The absorption of gases by metals. Z Met 21:37–46.
- [3] Speidel, M.O. in Stainless Steel 91, CHIBA, p. 25, 1991.
- [4] Christiansen, T. L. Villa, M. Tibollo, C. Dahl, K. V. Somers M. A. J. - High Temperature Solution Nitriding of Stainless Steels; Current Status and Future Trends - HTM J. Heat Treat. Mat. 75-p.2 2020.
- [5] Garzón, C. M., Tschiptschin A.P., Modelamento Termodinâmico e Cinético por meio do Método Calphad do Processamento Térmico e Termoquímico de Aços - Revista Matéria, v. 11, n. 2, pp. 70 – 87, 2006.
- [6] Nilsson, J. O., Mat. Sci. Technol., vol. 8, pp. 685-99, 1992.
- [7] TSCHIPTSCHIN, A.P. – Estudo do comportamento de aços inoxidáveis expostos a atmosferas de nitrogênio em alta Temperatura - Tese de Livre-Docência – Escola Politécnica da USP. 142 pp. 2000.
- [8] TSCHIPTSCHIN, A. P.. Powder Metallurgy Aspects of High Nitrogen Stainless Steels. In: Kamachi Mudali; Baldev Raj. (Org.). High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing, Properties and Applications a. 1ªed.Ohio: ASM International, 2004, v. 1, p. 22.



# Asymmetric bipolar plasma power supply (ABiPPS): Generation of high-density plasma through increasing the emission of secondary electrons from electrodes

*Luis César Fontana; Juliano Sadi Scholtz*

*University of Santa Catarina State (UFSC), Plasma, Films and Surfaces Lab. (LABPLASMA),  
Joinville, SC, Brazil.*

[luis.fontana@udesc.br](mailto:luis.fontana@udesc.br)

## RESUMO

*Amostras do aço AISI 2507 foram nitretadas por imersão em plasma na temperatura de 350 °C por 4 horas, resultando numa camada superficial modificada composta de austenita expandida conforme verificado por difração de raios X. Foi realizado tratamento térmico até as temperaturas de 450 °C e 550 °C com difração de raios X in situ. Verificou-se que o tratamento térmico até 450 °C provoca difusão de nitrogênio aumentando a espessura da camada sem promover nova formação de fases. Já o tratamento térmico até 550 °C provoca o decaimento da austenita expandida em nitretos de cromo.*

**Palavras-chave:** *Aço inoxidável duplex UNS S32750, nitretação por imersão em plasma, austenita expandida.*

## INTRODUCTION

In the last two decades it has been developed many different power supplies including RF, stabilized DC voltage and pulsed ones. Among them, the HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) became popular for producing a high ionization rate of sputtered atoms from the target, in films deposition applications [1], [2], [3], [4]. There is a challenge for developing topologies involving high voltage and current as well high switching frequency which has been pursued over the years. Conventional power supplies do not have these characteristics due to technological difficulties, mainly due to the availability of switches that can handle high voltage and high current values concomitantly with short switching times.

This paper presents a new power supply based on half bridge cascade topology, with a reduced number of switches, in a modular half-bridge converter configuration using cell submodules, similar to those observed in [5]. Beyond the reduced cost and simple design, its bipolar configuration, with short period of positive pulse and longer negative pulses, can produce high emission of secondary electrons from the cathode. It can greatly increase the plasma ionization rate. A prototype with voltage ranging from -2.5kV to +2.5kV and frequency up to 500kHz, was built for studies of plasma generation.

## ABiPPS CONVERTER

Figure 1 shows an illustration of the converter configuration, with "n" levels on each leg. This configuration enables the use of single low voltage submodules, allowing the construction of high voltage and high frequency converter [6].

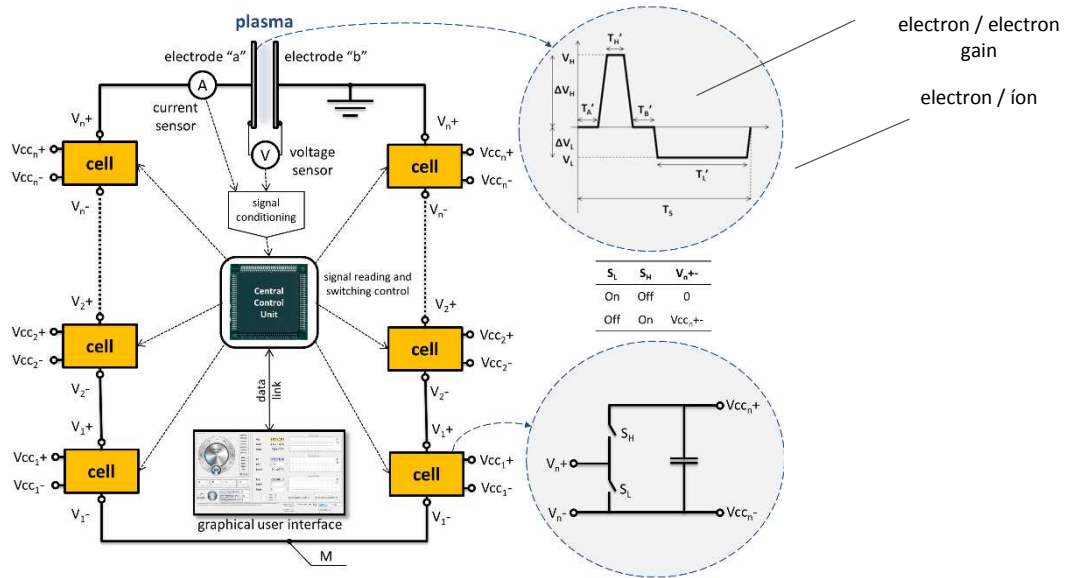
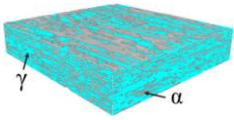


Figure 1: Converter power circuit configuration (M: medium point that can be used for measurement).

For example, the simple waveform shown in Fig. 2 can be produced by ABiPPS power supply, containing a short positive pulse (nanosecond period) followed by a longer negative pulse. Different of plasma generated with monopolar pulsed waveform, the bipolar one allows us to bombard the electrode with ions and electrons.

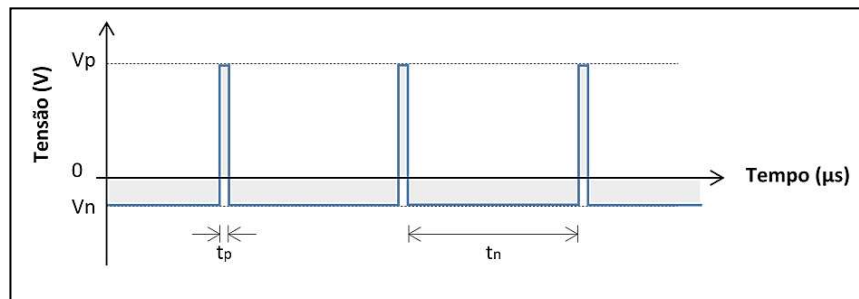
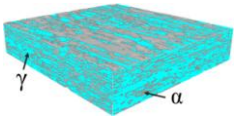


Figure 2: Example of waveform generated by ABiPPS bipolar power supply. The period of positive pulses are in order of nanoseconds and the negative ones are in order of microseconds.

As the electron mass is very small the ion mass ( $m_e=9 \times 10^{-31} \text{kg}$ ;  $m_i \sim 10^{-27} \text{kg}$ ), the electrons will suffer higher acceleration in comparison to ions, when the particles are submitted to the same potential. In this way, during the positive pulse, electrons from glow space of the plasma can reach the electrode while ions (high mass) do not change its position in the space. The electrons bombardment can produce high emission of secondary electrons from electrode. The secondary electrons will be accelerated toward the glow discharge as the voltage pulse is inverted. This mechanism will produce high ionization rate in the glow plasma by direct electron impact on gas atoms.



## RESULTS AND DISCUSSIONS

In pulsed DC or DC plasmas, the secondary electrons are produced mainly by ion bombardment on the cathode. However, the yield of the secondary electrons produced by ions that collide with the cathode is very low (typically 0.1 or less for applied voltage potentials of the order of hundreds of Volts). On the other hand, the bombardment of the target (cathode) by electrons presents greater efficiency in the emission of secondary electrons.

### Comparison between the converter developed (ABiPPS) and a commercial power supply

Figure 3 shows the output current and voltage waveform for plasma produced through Argon working gas at pressure of 5.0 Torr, with the ABiPPS converter in comparison with a commercial pulsed power supply, in which the positive pulse voltage is fixed at 10% of the negative one.

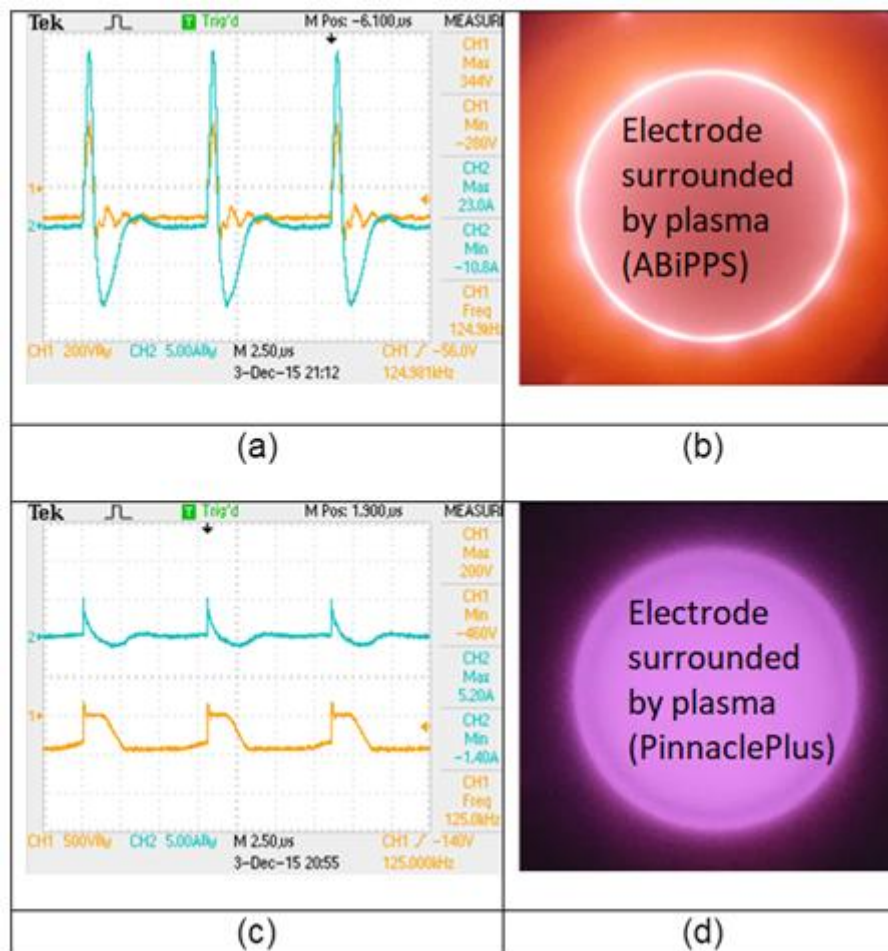
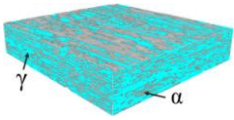


Figure 3: Current and voltage waveform comparison between ABiPPS (a, b) and a commercial power supplies (c, d). During the negative voltage pulse, the current was 10.8A for ABiPPS and 1.4A for commercial power supply. Despite the voltage pulse being lower, it is observed much higher current for ABiPPS system. The plasma produced by ABiPPS (b) is significantly significantly more voluminous than the plasma produced by Pinnacle Plus commercial power supply. (plasma in argon at 5.0 Torr; measurements taken through TDS2024 oscilloscope, P5100A voltage and TCP312A current probes).



## CONCLUSIONS

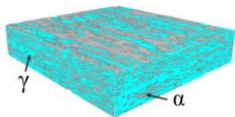
The ABiPPS power supply, applied to generation of non-equilibrium plasma, provides discharge in a wide range of current and voltage due to the flexibility to generation of short positive pulses and large negative pulses. The discharge is arcing free due to the periodic short period polarity inversion. It is possible to control the plasma density through different variables: pulsing rate; positive and negative pulses intensity; ratio between positive and negative period and rest time between the pulses. The short positive voltage pulses produce intense electronic bombardment on the electrode which increases the emission of secondary electrons from that surface. The noticeable result of this process is the far high current. High density plasma provide opportunity to new and superior applications in different fields as sputtering film deposition, surface treatment and chemical plasma.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the University of the State of Santa Catarina (UDESC) for the infrastructure and resources provided.

## REFERENCES

- [1] J. Laimer, M. Fink, T. A. Beer, H. Stori, "Plasma Dynamics as a Key to Successful Upscaling of Pulsed Plasma Processes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 118-123, 2003.
- [2] A. Anders, "High Power Impulse Magnetron Sputtering and Related Discharges: Scalable Plasma Sources for Plasma-Based Ion Implantation and Deposition," *Surface & Coatings Technology*, vol. 204, pp. 2864-2868, 2010.
- [3] M. Mezaroba, L.C. Fontana, J.D. Sperb, R.L. Klein, "CC-CC FB-ZVS-PWM-OS Converter for Plasma Generation," *VII International Conference of Industrial Applications*, 7pp, 2006.
- [4] A.L. Batschauer, M. Mezaroba, L.C. Fontana, J.A. Heerd, J.D. Sperb e R.L. Klein, "Automatized Integrated System for Plasma Sputtering," *Brazilian Congress of Power Electronics*, 6pp, 2007.
- [5] A. Lesnicar and R. Marquardt, "An Innovative Modular Multilevel Converter Topology Suitable for a Wide Power Range," *IEEE Power Tech Conference Proceedings*, 6pp, Bologna, Italy, Jun. 2004.
- [6] Juliano Sadi Scholtz, Luis César Fontana, and Marcello Mezaroba Asymmetric Bipolar Plasma Power Supply to Increase the Secondary Electrons Emission in Capacitive Coupling Plasmas, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, Vol. 46, Issue 8, Aug. 2018, DOI:10.1109/TPS.2018.2851071.



## Aços inoxidáveis duplex UNS S32750 nitretados por plasma de baixa temperatura: crescimento de fases ferríticas e austeníticas em função do tempo de tratamento

*Carlos Eduardo Alves Feitosa<sup>1\*</sup>, Rodrigo Perito Cardoso<sup>2</sup>, Silvio Francisco Brunatto<sup>1</sup>*

*1 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PG-Mec), Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, CEP 81530-900 PR.*

*2 – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), CEP 88040-900 SC.*

[carlos.feitosa@ufpr.br](mailto:carlos.feitosa@ufpr.br)

### RESUMO

*A nitretação por plasma a baixa temperatura do aço inoxidável duplex UNS S32750 promove o aparecimento de uma camada superficial de austenita supersaturada de nitrogênio. Esse aço é conhecido por ter um balanço de aproximadamente 50% de suas duas fases, austenita e ferrita. A interação dessas fases com a atmosfera nitretante e as características físico-química-metalúrgicas como difusão e solubilidade produz um crescimento dessas fases desigual acima da superfície tratada. Nesse estudo foi feita uma investigação quantitativa do crescimento de fases em função do tempo de exposição do aço na atmosfera nitretante. Os resultados indicam que em períodos curtos do tratamento a ferrita é a fase que tem maior crescimento volumétrico, ao passo que, para exposições mais longas, a austenita tende a crescer mais.*

**Palavras-chave:** *Aço inoxidável duplex UNS S32750, austenita expandida por nitrogênio, ferrita expandida por nitrogênio, nitretação por plasma a baixa temperatura, crescimento de fases acima da superfície nitretada.*

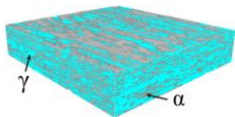
### INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex, tal como o UNS S32750, possuem como principal característica microestrutural duas fases, a austenita (Fe- $\gamma$ ) e a ferrita (Fe- $\alpha$ ). Quando esses aços são submetidos à nitretação, tratamento termoquímico que visa a introdução de nitrogênio atômico pela superfície do aço a fim de modificar características mecânicas e químicas superficiais, a topografia do aço tende a mudar por três razões: a) a superfície do aço tende a ser composta por uma única camada supersaturada de austenita expandida por nitrogênio; b) as fases Fe- $\alpha$  e Fe- $\gamma$  possuem coeficientes de difusão e limites de solubilidade para o nitrogênio diferenciados; e c) a interação dessas fases com o plasma durante a nitretação tende a ser desigual.

Assim, o presente estudo visou analisar o comportamento desse aço submetido a diferentes tempos de tratamento termoquímico de nitretação por plasma na temperatura de 350 °C, em termos de suas modificações volumétricas observadas a partir do crescimento acima da superfície causado pela nitretação, junto aos grãos originais das fases ferrítica e austenítica presentes na superfície tratada.

### MATERIAIS E MÉTODOS

O aço inoxidável duplex UNS S32750 foi submetido a uma análise química por fluorescência



de raio-X no aparelho Shimadzu EDS-800HS no qual foi constatado a compatibilidade da composição química com o especificado para o mesmo, conforme dados do fabricante [1]. Amostras desse aço foram cortadas por eletroerosão a fio nas dimensões de  $20 \times 20 \times 3$  mm e lixadas e polidas até uma rugosidade  $S_a$  de  $0,020 \pm 0,004$   $\mu\text{m}$ .

Uma metodologia de medição especialmente desenvolvida para a observação de uma mesma região da amostra, antes e após seu tratamento termoquímico, possibilitou determinar a expansão de ambas as fases do aço, acima da superfície nitretada, conforme previamente apresentado em [2, 3]. Nessa técnica, um aparelho de microscopia confocal de varredura a laser Olympus ® OLS 5000 foi usado. Essa mesma técnica foi aplicada nesse trabalho.

A nitretação por plasma foi realizada usando-se uma fonte de potência de corrente contínua pulsada de onda quadrada para uma voltagem de 700 V, para um período de 240  $\mu\text{s}$ , na mistura gasosa nitretante de 70%  $\text{N}_2$  + 20%  $\text{H}_2$  + 10% Ar, em volume, na temperatura de 350 °C, a qual foi ajustada variando-se o tempo de pulso ligado ( $T_{\text{on}}$ ), para os tempos de nitretação de 1, 3, 9 e 27 horas. Para detalhes adicionais do esquema de nitretação e procedimentos adotados, vide [3].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1, a altura média obtida para ambas as fases nitretadas, acima da superfície, em relação a uma linha média de referência, devidamente obtida antes da nitretação, encontra-se indicada graficamente como uma função do tempo de nitretação para a temperatura constante de 350 °C, resultando aparentemente numa camada monofásica de austenita expandida por nitrogênio, formada sobre ambas as fases do aço estudado, conforme [3]. Dois fundamentos da ciência dos materiais, difusão e solubilidade, podem ser usados para explicar os fenômenos explícitos nessa Figura. A difusão de nitrogênio na fase ferrítica é maior que a difusão na fase austenítica, ao passo que o limite de solubilidade do nitrogênio na fase austenítica é maior do que o limite de solubilidade do nitrogênio na ferrita [4]. Assim, nas primeiras horas de nitretação, observou-se que a ferrita, que apresenta uma maior difusividade do nitrogênio, possui um crescimento maior acima da superfície do que a austenita. E é exatamente essa observação que pode ser vista no levantamento da Figura 1.

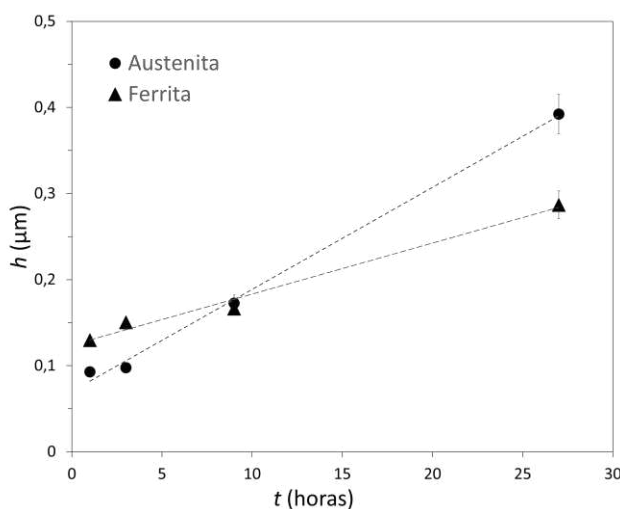
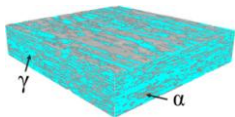


Figura 1: Altura das amostras nitretadas por plasma a 350 °C por 1, 3, 9 e 27 horas. (Adaptado de [2,3])



Em tratamentos de 1 e 3 horas, a fase ferrítica, devido à maior difusividade do nitrogênio, apresenta uma maior altura quando comparada a austenita. Já para longos períodos de exposição, a fase austenítica, apresentando um maior limite de solubilidade para o nitrogênio do que a ferrita, tende a continuar crescendo, mas a uma taxa maior que na ferrita, a qual já se apresenta supersaturada com o nitrogênio para os primeiros tempos de nitretação. De fato, observações semelhantes também podem ser analisadas na Fig. 1. Para o tempo de 27 horas, nota-se que é a austenita que apresentou uma maior altura, acima da superfície original não nitretada, do que a ferrita.

Outra forma de se constatar as afirmações acima é a partir do ajuste de curvas de tendência linear, com suas respectivas equações aproximadas, para ambas as fases. Para a ferrita e a austenita, a altura média ( $h$ ) dos grãos nitretados em função do tempo de nitretação por plasma ( $t$ ) pode, assim, ser expressa pela Eq. (1) e (2), respectivamente:

$$h(t)_{\text{ferrita}} = 0,0059t + 0,124 \quad (1)$$

$$h(t)_{\text{austenita}} = 0,0118t + 0,0704 \quad (2)$$

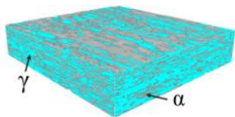
Nota-se que o coeficiente linear da primeira equação (Eq. 1) é maior que o da segunda (Eq. 2), o que indica um crescimento volumétrico maior para a ferrita nas primeiras horas de nitretação, enquanto o coeficiente angular da segunda equação (Eq. 2) é maior que o da primeira (Eq. 1), o que aponta para uma taxa de crescimento de fases maior para tempos de nitretação mais longos para a austenita, conforme observado e medido. Outra constatação interessante ocorre justamente para o tempo de nitretação de 9 h, quando  $h(t)_{\text{ferrita}} = h(t)_{\text{austenita}}$ , situação em que ocorre a inversão do comportamento para as alturas medidas para as fases Fe- $\alpha$  e Fe- $\gamma$ . Coincidentemente, esse tempo está próximo de uma das condições de tratamento aqui apresentadas, a de 9 horas.

## CONCLUSÕES

A nitretação por plasma de amostras de aço inoxidável duplex UNS S32750 em diferentes tempos e a uma mesma temperatura, no caso 350 °C, associada ao desenvolvimento de uma técnica que possibilitou a quantificação da variação de altura de suas duas fases originais Fe- $\alpha$  e Fe- $\gamma$ , junto aos seus respectivos grãos, acima da superfície, em função do tratamento termoquímico realizado, resultando aparentemente numa camada monofásica de austenita expandida por nitrogênio, formada sobre ambas as fases do aço estudado, permitiu observar um crescimento volumétrico aproximadamente linear das fases inicialmente presentes no aço em questão. A fase Fe- $\alpha$  nas primeiras horas de nitretação tende a se expandir mais na comparação com a fase Fe- $\gamma$ , ao passo que, para longos períodos de tratamento, observou-se que a austenita tende a ter um crescimento volumétrico mais significativo que a ferrita. Duas conhecidas propriedades dos materiais foram usadas para explicar o fenômeno, difusão e solubilidade.

## AGRADECIMENTOS

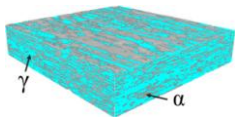
Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da CAPES, CNPq, MCTI e Fundação Araucária do Estado do Paraná (Projeto PRONEX-NESAP). Os autores também agradecem,



ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR pelas microanálises e ao Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR.

## REFERÊNCIAS

- [1] SANDVIK (Sweden). Datasheet Sandvik: SAF 2507. SAF 2507. 2021. Disponível em: <https://www.materials.sandvik/pt-br/centro-de-materiais/datasheets-do-material/strip-steel/sandvik-saf-2507/>. Acesso em: 07 maio 2022.
- [2] FEITOSA, CARLOS EDUARDO ALVES; CARDOSO, RODRIGO PERITO; BRUNATTO, SILVIO FRANCISCO. Development of a methodology for measuring the evolution of duplex stainless-steel low-temperature plasma nitrided phases expansion using confocal laser scanning microscopy. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 1-6, 4 mar. 2021. SBV Sociedade Brasileira de Vácuo. <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v40.1193>.
- [3] FEITOSA, Carlos Eduardo Alves. EVOLUÇÃO DA CAMADA NITRETADA A BAIXA TEMPERATURA SOBRE GRÃOS  $\alpha$  E  $\gamma$  do AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2507: ESTUDO A PARTIR DE UMA TÉCNICA DE RASTREAMENTO DE GRÃOS. 2020. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/70776>. Acesso em: 07 maio 2022.
- [4] LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. Surface and Coatings Technology, [S. l.], v. 116–119, p. 205–211, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00084](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00084).



## Cinética da nitretação por plasma em baixa temperatura do aço inoxidável super duplex UNS S32750

João Felipe Vieira Lima<sup>1</sup>, Cristiano José Scheuer<sup>2</sup>, Silvio Francisco Brunatto<sup>3</sup>,  
Rodrigo Perito Cardoso<sup>4</sup>

1 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PGMec), Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, CEP 81530-900 PR.

2 – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, CEP 97105-900 RS.

3 – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, CEP 81531-990 PR.

4 – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, CEP 88040-900 SC.

[joaofelipe\\_1407@ufpr.br](mailto:joaofelipe_1407@ufpr.br)

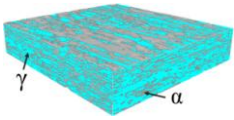
### RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo que contempla a caracterização microestrutural do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750), nitretado por plasma em baixa temperatura. Os tratamentos de nitretação foram realizados utilizando-se uma mistura gasosa composta por 70% de N<sub>2</sub> + 20% de H<sub>2</sub> + 10% de Ar. O efeito da temperatura e do tempo de tratamento nas propriedades de superfície do material tratado foi avaliado por duas séries de tratamento: i) tempo; e ii) temperatura. Os resultados da caracterização microestrutural mostram que a aplicação do tratamento de nitretação por plasma em baixa temperatura promove a formação de uma camada tratada composta por austenita expandida. Para curtos períodos e baixas temperaturas, a camada tratada formada sobre os grãos de ferrita é mais fina do que aquela formada sobre os grãos de austenita, mas a espessura da camada tratada é similar para temperaturas mais altas e tempos de tratamento maiores. Os valores calculados de energia de ativação para difusão de nitrogênio foram de 114,88 e 119,85 kJmol<sup>-1</sup>, para camada formada sobre grãos austeníticos e ferríticos, respectivamente.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável duplex UNS S32750, nitretação por plasma em baixas temperaturas, cinética de tratamento e caracterização microestrutural.

### INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da austenita expandida, também conhecida com “fase S”, em meados da década de 1980 a nitretação por plasma de aços inoxidáveis usando a tecnologia de nitretação em baixa temperatura tem sido extensivamente investigada e está rapidamente ganhando aceitação em vários setores da indústria [1,2,3,4]. Os aço inoxidáveis duplex (DSS) contém tipicamente cerca de 22-25% de Cr, 5-7% Ni e 3% Mo, sua microestrutura consiste em grãos com estrutura cúbica de face centrada (CFC) e cúbica no corpo centrado (CCC) (grãos austeníticos “ $\gamma$ ” e ferríticos “ $\alpha$ ”, respectivamente) equilibrados em quantidades aproximadamente iguais [1,2]. Estes aços não apenas herdam as propriedades mecânicas das ligas completamente ferríticas ou austeníticas, mas também as excedem [5]. Entretanto para alcançar um melhor desempenho em sistemas tribológicos as propriedades da superfície destes materiais podem ser aprimoradas [6,7]. Este trabalho investiga do ponto de vista termodinâmico e cinético o comportamento do crescimento da camada nitretada, considerando separadamente a camada formada sobre grãos das fases que compõe inoxidável super duplex UNS S32750 (SDSS). Em relação aos mecanismos de formação da camada nitretada e sua constituição, parte dos trabalhos da literatura sobre nitretação por plasma em



baixa temperatura (LTPN) de DSSs apontam que a camada tratada é constituída por uma estrutura bifásica  $\gamma_N$  (austenita expandida por nitrogênio) e  $\alpha_N$  (ferrita expandida com nitrogênio) [7]; outra parte afirma que a superfície tratada é formada por uma camada  $\gamma_N$  monofásica [8]. Utilizando conhecimentos de metalurgia e sobre nitretação em baixa temperatura de aços inoxidáveis, o objetivo do trabalho é realizar experimentos para estudar a cinética do processo de nitretação de substratos UNS S32750 SDSS.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras do SDSS UNS S32750, com  $20 \times 20 \times 3$  mm<sup>3</sup>, foram cortadas por eletroerosão a fio a partir de uma barra de aço laminada de 2,5 polegadas de diâmetro (Figura 1). Após as amostras passarem pelo processo de preparação metalográfica e limpeza em banho de ultrassom foram posicionadas sobre o porta amostra e inseridas no reator que então é fechado e evacuado (Figura 1). Durante o tratamento as amostras passam por uma limpeza por plasma, por um período de 0,5 h a 300° C, com uma mistura gasosa composta por 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar, após essa etapa a temperatura do sistema é aumentada até a temperatura do tratamento e inicia-se a nitretação utilizando uma mistura gasosa constituída de 70 %N<sub>2</sub> + 20 %H<sub>2</sub> + 10 %Ar, a uma vazão total de  $3,34 \times 10^{-6}$  N.m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (200 sccm), sob pressão de 400 Pa (3 Torr).

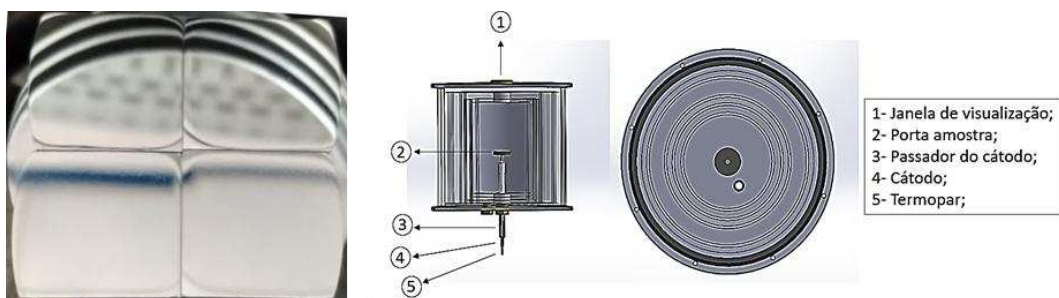


Figura 1: Amostras/porta amostras e esquema da câmara de vácuo utilizado nos tratamentos de nitretação.

Duas séries de tratamentos foram realizadas (temperatura e tempo) com objetivo de determinar a influência destes parâmetros na cinética de nitretação:

- Temperatura de nitretação 300, 350, 400 e 450°C durante 4 h;
- Tempo de nitretação de 2, 4, e 8h em 350 °C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o tratamento, uma camada contínua formada devido à difusão do nitrogênio em ambas as fases do aço pode ser observada para todas as condições estudadas. A camada contínua formada na região alterada quimicamente pelo nitrogênio parece ser muito homogênea como observado na Figura 2. O aspecto da camada tratada a 450°C, Figura 2 (d), sugere a precipitação de nitreto de Cr ao longo da camada nitretada [8]. A partir das imagens da seção transversal das amostras nitretadas foram realizadas medições da espessura da camada nitretada para cada condição de tratamento. Nestes casos, foram efetuadas medidas tanto nos grãos ferríticos quanto nos grãos autênticos de modo a distinguir a variação de espessura da camada em cada uma destas fases.

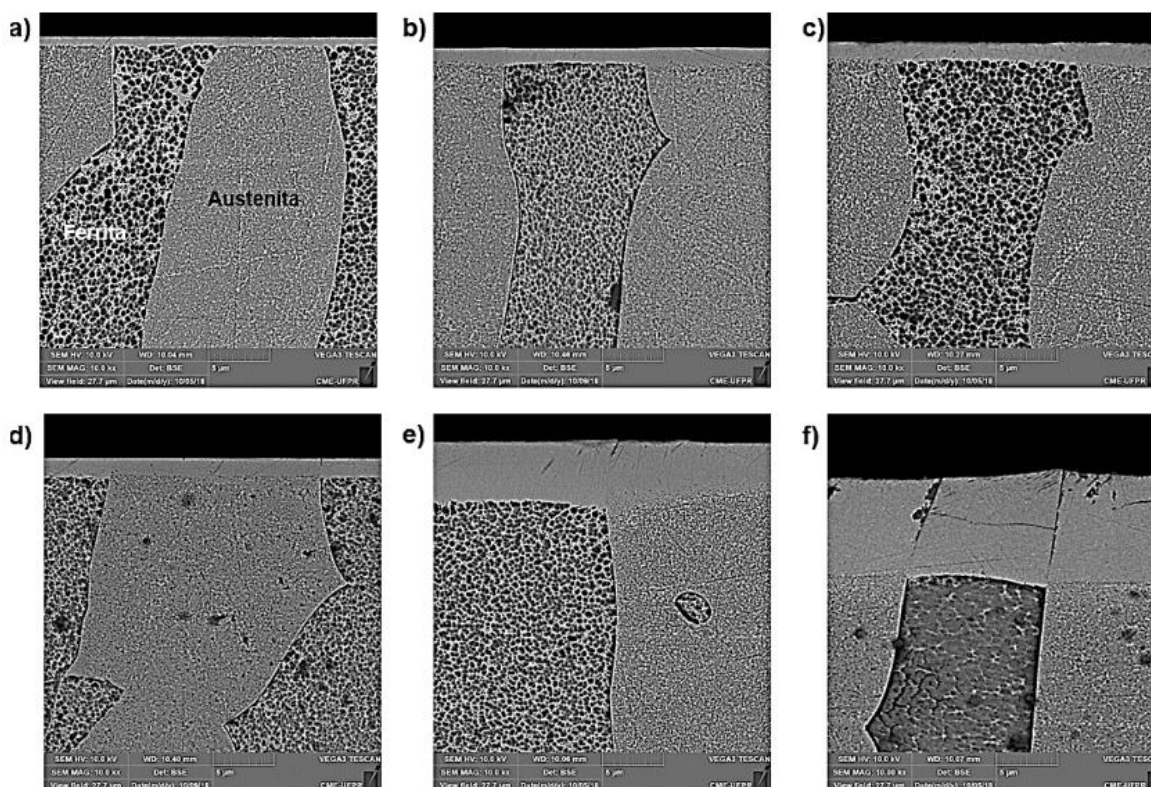
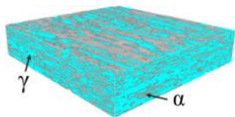


Figura 2: MEV da microestrutura da seção transversal das amostras do aço SAF 2507 nitretadas por plasma nas diferentes condições estudadas: (a) 300 °C - 4 h, (b) 350 °C - 2 h, (c) 350 °C - 4 h, (d) 350 °C - 8 h, (e) 400 °C - 4 h, (f) 450 °C - 4 h.

Partindo-se dos valores das espessuras das camadas, elaborou-se o gráfico de Arrhenius – *Arrhenius Plot* (Figura 3) possibilitando o cálculo da energia de ativação para difusão do nitrogênio nas fases ferrita e austenita, considerando esta dominante para o crescimento da camada. O valor obtido para energia de ativação para difusão do nitrogênio na camada formada sobre os grãos da austenita foi de  $114,88 \text{ kJmol}^{-1}$  e sobre os grãos de ferrita  $119,85 \text{ kJmol}^{-1}$ . Ao se variar o tempo de tratamento, se o processo for limitado por difusão, pode-se esperar que a espessura da camada aumente proporcionalmente à raiz quadrada do tempo, o que pode ser confirmado através dos resultados apresentado na Figura 3b. Geralmente, nos tratamentos de nitretação de aços, uma relação linear é observada para a maioria das temperaturas de tratamentos [9], o que também foi verificado para a condição aqui avaliada (Figura 3).

Os padrões de difração de raios X de uma amostra sem tratamento e das amostras nitretadas, com varredura realizada no intervalo  $\theta$ - $2\theta$  de 30 à 120°, são apresentados na Figura 4 para as diferentes condições de temperatura e tempos de tratamentos estudadas. Os difratogramas mostraram que a aplicação da nitretação por plasma promove a formação da austenita expandida na superfície das amostras tratadas. Para os casos onde a camada é suficientemente espessa, esta é a única fase observada, indicando que o tratamento do aço inoxidável super duplex resultou em uma camada nitretada monofásica (composta somente pela fase  $\gamma_N$ ) e livre de precipitados (exceto para a amostra 450 °C - 4 h). Isto está de acordo com o observado por alguns autores na nitretação de aços inoxidáveis duplex, conforme discutido anteriormente [10].

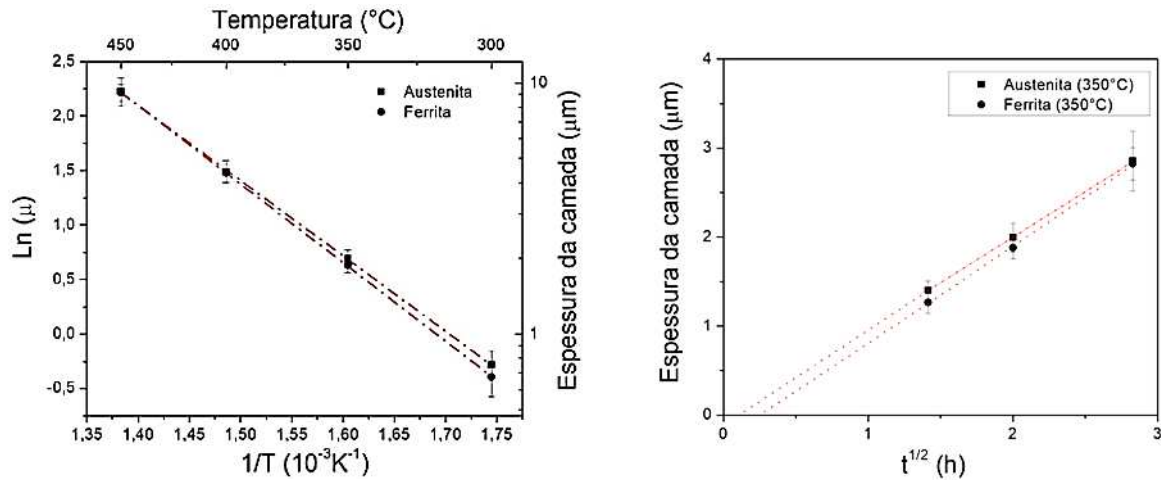
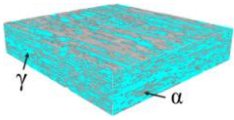


Figura 3: Variação do logaritmo da espessura da camada em função do inverso da temperatura absoluta (*Arrhenius Plot*); e evolução da espessura da camada em função da raiz quadrada do tempo de nitretação.

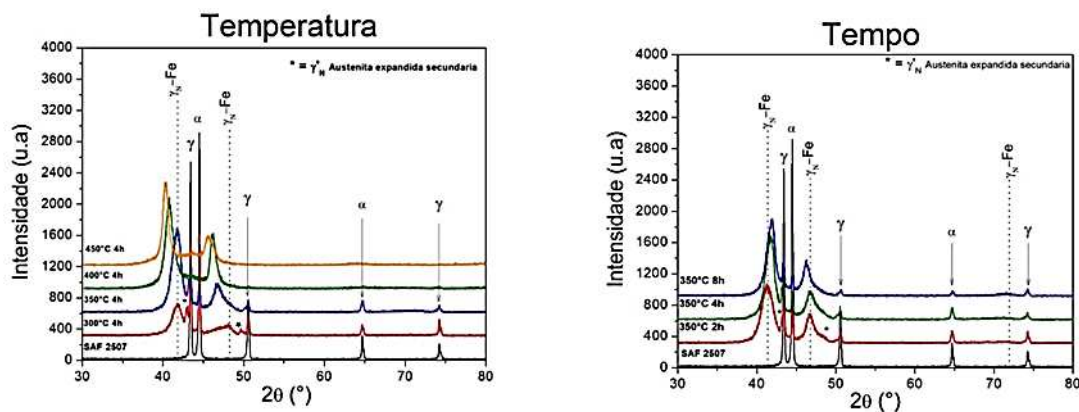
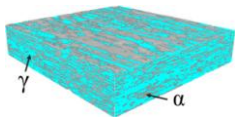


Figura 4: Padrões de difração de raios X das amostras nitretadas por plasma para diferentes temperaturas e tempos de tratamento.

## CONCLUSÕES

À medida que o tempo e temperatura de tratamento aumentam, os limites dos grãos austeníticos e ferríticos tornam-se claramente visíveis na camada tratada e as espessuras atingem valores semelhantes dentro de um desvio padrão das medidas. A sensitização não foi verificada para os tratamentos entre 300 e 400°C, porém há indícios de início de sensitização para tratamentos à 450°C por 4h. Através das curvas de Arrhenius e  $d \times t^{1/2}$ , verificamos que cinética do crescimento da camada nitretada é controlado por difusão. A energia de ativação calculada para difusão de nitrogênio na austenita expandida formada sobre a austenita foi de  $114,88 \text{ kJmol}^{-1}$  e para aquela formada sobre os grãos de ferrita de  $119,85 \text{ kJmol}^{-1}$ . Na curva da evolução da espessura da camada em função da raiz quadrada do tempo de nitretação, confirma-se que o processo é controlado por difusão e verifica-se que existe um tempo de incubação para formação da camada. Esse tempo é maior para ferrita em comparação a austenita, considerando que o crescimento da camada para a ferrita leva maior tempo para iniciar, o que possivelmente está associado à necessidade de se nuclear a austenita sobre esta fase. Para todos os casos estudados aqui, a obtenção de ferrita expandida com nitrogênio não



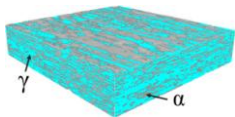
pode ser observada a partir dos resultados de DRX, dando suporte para a suposição da formação de uma camada  $\gamma_N$  monofásica, que esta de acordo com o fato do nitrogênio ser um forte estabilizador de austenita.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da CAPES, CNPq, MCTI e Fundação Araucária do Estado do Paraná (Projeto PRONEX-NESAP). Os autores agradecem também ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), da UTFPR, ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná e ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da Universidade Federal do Paraná (FINEP CT-INFRA 793/2004 e 3080/2011).

## REFERÊNCIAS

- [1] ASSMANN, A. et al. Mechanical and Tribological Properties of LDX2101 Duplex Stainless Steel Submitted to Glow Discharge Ion Nitriding. IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, v. 39, n. 11, p. 3108–3114, 2011.
- [2] KLIAUGA, A. M.; POHL, M. Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel. Surface & Coatings Technology, v. 98, n. 1–3, p. 1205–1210, 1998.
- [3] LI, C. X.; BELL, T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. Wear, v. 256, p. 1144–1152, 2004.
- [4] PINTAUDE, G. et al. Wear and Corrosion Resistances of Active Screen Plasma-Nitrided Duplex Stainless Steels. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 28, n. 6, p. 3673–3682, 2019.
- [5] KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure. Metallogr. Microstruct. Anal., v. 2, p. 113–121, 2013.
- [6] BIELAWSKI, J.; BARANOWSKA, J. Formation of nitrided layers on duplex steel – influence of multiphase substrate. Surface Engineering, v. 26, n. 4, p. 299–305, 2010.
- [7] PINEDO, C. E.; BERNARDO, L.; PAULO, A. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel. Surface & Coatings Technology journal, v. 232, p. 839–843, 2013.
- [8] LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. Surface and Coatings Technology, v. 116–119, p. 205–211, 1999.
- [9] CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels – An Introduction. Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions, 2016.
- [10] BIELAWSKI, J.; BARANOWSKA, J.; SZCZECINSKI, K. Microstructure and properties of layers on chromium steel. Surface & Coatings Technology, v. 200, p. 6572–6577, 2006.



# Tratamento híbrido de têmpera e cementação por plasma no campo da austenita metaestável em aço de alta temperabilidade: Influência da etapa de austenitização por plasma na obtenção de austenita estabilizada pelo carbono

Felipe Gonçalves Jedy<sup>1\*</sup>, Rodrigo P. Cardoso<sup>2</sup>, Silvio F. Brunatto<sup>1</sup>

1 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PG-Mec), Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma e Metalurgia do Pó, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, CEP 81530-900 PR.

2 – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), CEP 88040-900 SC.

[felipejedy@ufpr.br](mailto:felipejedy@ufpr.br)

## RESUMO

Este trabalho buscou esclarecer a influência da etapa prévia de austenitização por plasma a alta temperatura em tratamentos híbridos de têmpera e cementação por plasma no campo da austenita metaestável aplicável a aços de alta temperabilidade. Os resultados aqui apresentados indicam que esta etapa, embora necessária para a realização do tratamento de cementação no campo da austenita metaestável (possibilitando a obtenção de uma camada de austenita estabilizada por carbono sobre um substrato martensítico), é responsável por uma profunda modificação superficial da amostra. Tal modificação, observada tanto em termos de perda de dureza na superfície quanto pela mudança na morfologia do substrato martensítico logo abaixo da camada, decorre provavelmente da descarbonetação do aço, favorecida pela alta temperatura e pela atmosfera rica em H<sub>2</sub> utilizada no processo.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável martensítico ASTM CA-6NM, tratamento híbrido de têmpera e cementação por plasma, austenita metaestável, austenita expandida/estabilizada pelo carbono.

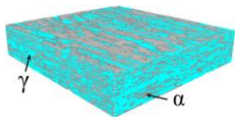
## INTRODUÇÃO

Recentemente, uma nova metodologia de tratamento térmico-termoquímico híbrido [1] foi aplicada no desenvolvimento de um tratamento de cementação por plasma no campo da austenita metaestável do aço inoxidável martensítico ASTM CA-6NM, permitindo que camadas de austenita expandida/estabilizada por carbono fossem obtidas para o uso de diferentes fluxos e misturas gasosas de cementação sobre um substrato martensítico [2,3].

Mesmo com a formação de camadas de austenita expandida/estabilizada por carbono nos tratamentos descritos em [2,3], os valores de microdureza obtidos, ainda não publicados, revelaram uma redução na dureza superficial das amostras cementadas em comparação ao seu núcleo martensítico. Tais resultados motivaram a realização do presente estudo, que discute a influência da etapa de austenitização por plasma do aço, que ocorre previamente à cementação. Os resultados obtidos até o momento indicam uma severa e profunda modificação superficial das amostras tratadas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras do aço ASTM CA-6NM previamente temperadas e revenidas (condição inicial) foram submetidas a duas condições de tratamento. A primeira delas, já apresentada em [2,3],



corresponde ao tratamento híbrido de têmpera e cementação por plasma no campo da austenita metaestável, para o qual uma mistura gasosa de 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar contendo 0,1% de CH<sub>4</sub> foi utilizada. Neste tratamento, as seguintes etapas foram cumpridas: (1) aquecimento da amostra, sob a descarga elétrica, para a sua limpeza por *sputtering*, a 350°C; (2) limpeza da amostra; (3) aquecimento da amostra, utilizando uma atmosfera gasosa de 80% de H<sub>2</sub> + 20% de Ar, para a sua austenitização a 1050°C; (4) austenitização da amostra por 45 minutos, sob a mesma atmosfera da etapa anterior e pressão de 9 Torr; (5) resfriamento da amostra até a temperatura de cementação; (6) tratamento de cementação por plasma no campo da austenita metaestável a 400°C por 4 horas, a uma pressão de 3 Torr; (7) resfriamento da amostra à temperatura ambiente pelo encerramento da descarga elétrica sob um fluxo de H<sub>2</sub> e Ar. A segunda condição de tratamento foi concebida para que a influência do processo de austenitização por plasma fosse investigado. Assim, uma amostra foi austenitizada pelo tempo de 45 minutos e resfriada sob plasma a 400°C (etapas 1-5), e depois resfriada até a temperatura ambiente pelo cessamento da descarga (etapa 7).

As amostras referentes à essas duas condições de tratamento serão referidas como amostra cementada por plasma e amostra austenitizada por plasma e temperada. Todos os tratamentos foram realizados sob um fluxo de mistura gasosa de 300 sccm e a tensão de pico foi de 700 V. Todo o aparato experimental (reator e fonte de tensão pulsada) e condição inicial das amostras utilizadas foram descritos previamente em [2,3].

Análises de DRX na configuração  $\theta$ - $2\theta$  foram realizadas na superfície da amostra no estado inicial (temperado e revenido) e das amostras submetidas aos tratamentos assistidos por plasma. Além disso, um difratograma foi obtido para o núcleo da amostra austenitizada por plasma e temperada, a qual também teve a sua superfície caracterizada por análises de DRX na configuração rasante (2°, 5° e 10°). Micrografias referentes à seção transversal foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a amostra cementada por plasma, e por microscopia confocal, para a amostra austenitizada por plasma temperada. Por fim, medidas de microdureza (carga de 0,025 kgf) foram realizadas na superfície e no núcleo das amostras submetidas às duas condições de tratamento. O perfil de microdureza (carga de 0,01 kgf) também foi obtido para a amostra cementada por plasma.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através dos difratogramas obtidos por DRX apresentados na Figura 1a, é possível observar o aumento na intensidade dos picos referente à austenita ( $\gamma$ ) e a redução nos picos referentes à martensita ( $\alpha'$ ) para a amostra cementada em comparação à condição inicial, indicando a formação de uma camada de austenita expandida/estabilizada por carbono ( $\gamma_C$ ) na superfície da amostra cementada. Essa expansão na rede da austenita se verifica pelo deslocamento de seus picos para menores valores de  $2\theta$ . Na Figura 1b, referente à seção transversal da amostra cementada, está indicada a camada  $\gamma_C$  formada na cementação. Ela está localizada entre a camada protetiva de Ni e o substrato martensítico.

Apesar da presença de uma camada de austenita expandida/estabilizada por carbono na superfície da amostra cementada, a microdureza medida em sua superfície foi menor do que a medida no núcleo ( $376 \pm 11 \text{ HV}_{0,025}$  e  $404 \pm 6 \text{ HV}_{0,025}$ , respectivamente). Além disso, o perfil de microdureza (Figura 1c) revela que ocorre uma redução da dureza no substrato logo abaixo da camada, onde as medidas foram iniciadas, e que estes valores crescem gradualmente no sentido do núcleo, sugerindo uma alteração superficial de pelo menos 250  $\mu\text{m}$  de profundidade.

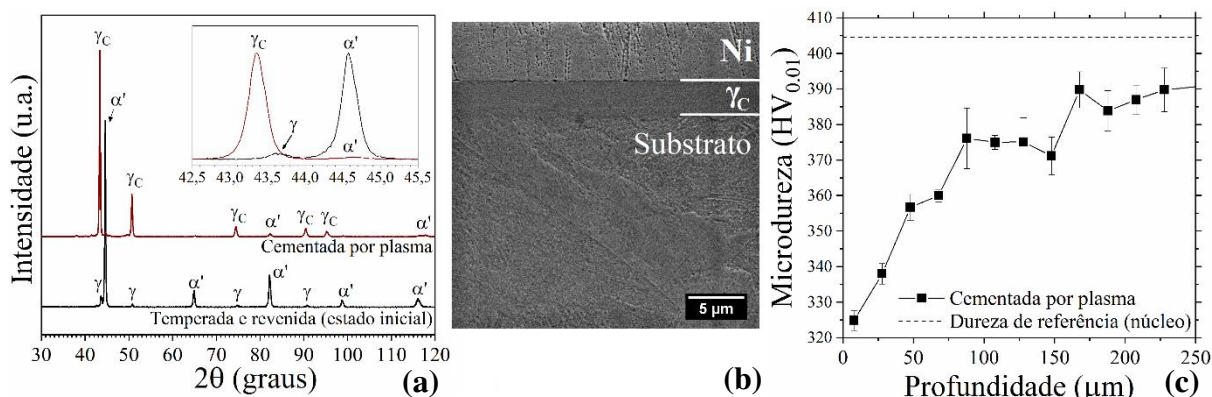
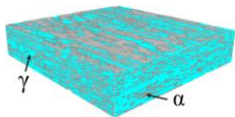


Figura 1: (a) DRX superficial das amostras cementada e no estado inicial; (b) micrografia da seção transversal da amostra cementada; (c) perfil de dureza da amostra cementada.

A comparação entre os difratogramas referentes à superfície e ao núcleo da amostra austenitizada por plasma e temperada (Figura 2a) mostra o deslocamento dos picos de martensita ( $\alpha'$ ) para maiores valores de  $2\theta$  na superfície da amostra. Chama atenção também a presença de um pico em  $2\theta \approx 43,6^\circ$ , na superfície dessa amostra, que pode ser referente à fase  $\gamma$ . Análises de DRX na configuração de ângulo rasante reforçam a presença da austenita na camada mais externa da amostra, já que nos difratogramas da Figura 2b pode ser observada a presença, além do pico já mencionado, de outro de baixa intensidade (em torno de  $2\theta \approx 50,8^\circ$ ) que também pode pertencer à austenita. Além disso, uma significativa redução na dureza superficial da amostra austenitizada por plasma e temperada foi verificada em comparação com o valor obtido para o núcleo ( $316 \pm 8 \text{ HV}_{0,025}$  e  $394 \pm 6 \text{ HV}_{0,025}$ , respectivamente). Por fim, a microestrutura da seção transversal dessa amostra (Figura 2c), vista tanto para a região superficial (à esquerda) quanto para a região do núcleo (à direita), indica uma profunda alteração da região mais próxima à superfície, onde as ripas de martensita aparecem em menor densidade e aparentam ter características morfológicas diferentes daquelas observadas para o núcleo, o que já havia sido observado para a amostra cementada, como visto em [2,3].

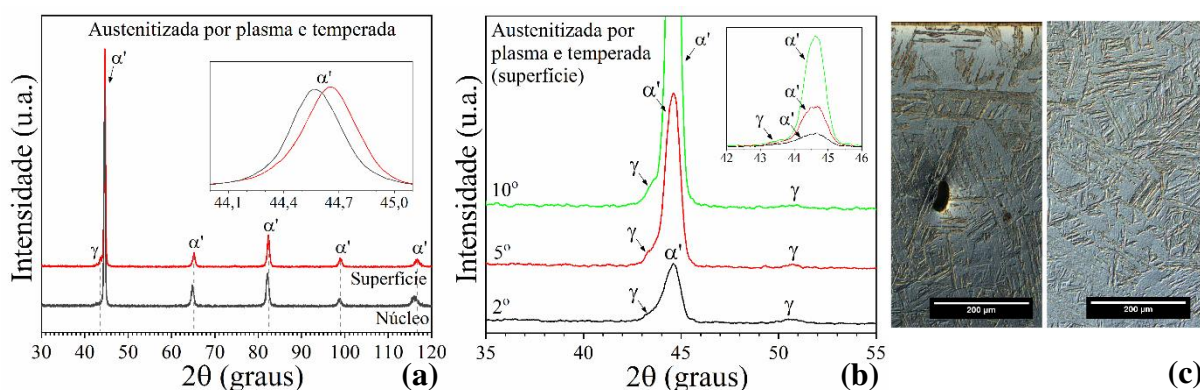
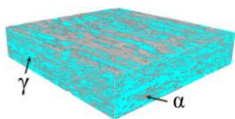


Figura 2: (a) DRX superficial e do núcleo na configuração  $\theta$ - $2\theta$ ; (b) DRX superficial na configuração de ângulo rasante para 2, 5 e  $10^\circ$ ; e (c) microestrutura da seção transversal no substrato e no núcleo da amostra austenitizada por plasma e temperada.

Tais resultados indicam que a redução superficial na dureza da amostra cementada pode, de fato, ser decorrente da etapa de austenitização por plasma. O mencionado deslocamento dos picos da martensita, bem como a redução na dureza superficial, podem estar relacionados à



descarbonetação superficial da amostra austenitizada por plasma e temperada devido ao uso de uma atmosfera rica em  $H_2$  no processo, como discutido em [4] o que poderá ser comprovado futuramente com a determinação do perfil de carbono da amostra. Além disso, a presença de austenita na superfície pode também justificar a redução na dureza, apesar de que a sua presença ainda precisa ser investigada e justificada.

## CONCLUSÕES

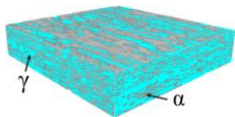
Apesar de mais ensaios de caracterização serem necessários, é possível observar que a etapa de austenitização por plasma altera as características da superfície da amostra de maneira significativa, podendo estar relacionada à redução na dureza superficial da amostra cementada, uma vez que esta foi observada também para a amostra austenitizada por plasma e temperada. Essa redução na dureza, provavelmente se deve à descarbonetação ocorrida no processo, a qual pode ter sido favorecida tanto pela atmosfera rica em  $H_2$ , quanto pelas altas temperaturas aplicadas durante a austenitização da amostra, favorecendo o processo de difusão e a perda de átomos de carbono pela superfície do aço. Além disso, a possível presença da fase austenita na superfície da amostra austenitizada por plasma e temperada pode ter colaborado para a redução da dureza na superfície dessa amostra. Entretanto, mais estudos se fazem necessários para que a sua presença e o seu real efeito sobre a dureza superficial sejam entendidos.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da CAPES, CNPq, MCTI e Fundação Araucária do Estado do Paraná (PRONEX-NESAP). Os autores também agradecem ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), da UTFPR, ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná e ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da Universidade Federal do Paraná (FINEP CT-INFRA 793/2004 e 3080/2011).

## REFERÊNCIAS

- [1] TOSCANO, T.D.; CARDOSO, R.P.; BRUNATTO S.F. A Novel Concept of Hybrid Treatment for High-Hardenability Steels: Concomitant Hardening and Paraequilibrium Thermochemical Treatment to Produce Interstitially Hardened/Stabilized Austenite Surfaces. *Steel Research International*, Vol. 2000189, p. 1-4, 2020.
- [2] JEDYN, F.G.; CARDOSO, R.P.; BRUNATTO, S.F. Tratamento híbrido de têmpera e cementação por plasma no campo da austenita metaestável em aço de alta temperabilidade: influência do fluxo de mistura gasosa na obtenção de austenita estabilizada pelo carbono. In: 11º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Curitiba, PR, 2021. Anais... Curitiba, online, 2021.
- [3] JEDYN, F.G.; CARDOSO, R.P.; BRUNATTO, S.F. Tratamento híbrido de têmpera e cementação por plasma no campo da austenita metaestável em aço de alta temperabilidade: influência da mistura gasosa na obtenção de austenita estabilizada pelo carbono. In: 11º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Curitiba, PR, 2021. Anais... Curitiba, online, 2021.
- [4] RUSET, C.; CIUCA, S.; GRIGORE, E. The influence of the sputtering process on the constitution of the compound layers obtained by plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, v. 174–175, p. 1201–1205, 2003.



## Nitretação de aço inoxidável duplex UNS S32750 por plasma de radiofrequência indutivamente acoplado

André A. B. de Souza\*, Thiago D. de Souza, Euclides Alexandre Bernardelli,  
Márcio Mafra

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM), Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, CEP 81280-340 PR.

[eng.and.s@gmail.com](mailto:eng.and.s@gmail.com)

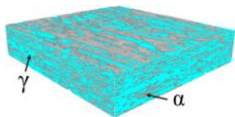
### RESUMO

Na nitretação por plasma de aços inoxidáveis duplex, os resultados presentes na literatura apontam, a formação de austenita expandida e a formação de fase ferrita expandida. Tal tratamento promove crescimento da dureza e resistência à fadiga e desgaste. No presente trabalho, foi realizada a nitretação de radiofrequência indutivamente acoplado do aço inoxidável duplex UNS S32750 nas temperaturas de 400 e 450 °C por 4 horas, em atmosferas de Nitrogênio (70%), Argônio (10%) e hidrogênio (20%) utilizando-se -50, -100 e -200 V de polarização DC e em regime pulsado de nitrogênio (5% duty cycle,  $t_{\text{cycle}} = 20$  min). Com o aumento da temperatura, observou-se o aumento do teor de nitrogênio em ambas as fases, o aumento da espessura da camada e microdureza (topo). A maior microdureza média foi observada para a amostra tratada a 450 °C e polarizada a -200 V, sendo de  $HK_{0,05} 1767 \pm 234$  para a fase prévia ferrítica e de  $HK_{0,05} 1009 \pm 277$  para a fase austenítica. A maior microdureza para a fase ferrítica, visto que, na amostra, os teores de nitrogênio na camada são similares sobre as duas fases prévias, indica mecanismos adicionais de introdução de tensões residuais, causando uma maior fragilidade da camada em regiões expandidas previamente ferríticas.

**Palavras-chave:** Nitretação por plasma, duplex UNS S32750, plasma de radiofrequência, nitretação RF-DC, nitretação a baixa temperatura.

### INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex são nitretados a baixa temperatura com intuito de promover o aumento de resistência ao desgaste e à fadiga e dureza, preservando ou melhorando sua resistência à corrosão. Contudo, a fenomenologia do tratamento destes materiais ainda não é completamente compreendida. Além disso, não há um consenso na literatura quanto a composição da camada superficial resultante da nitretação em aços duplex, sendo indicado por alguns autores a formação de monocamadas de austenita expandida, enquanto que outros indicam também a formação de ferrita expandida [1-3]. Apesar de existir um bom número de trabalhos que apresentam a nitretação por plasma com fontes DC, ainda são escassos os trabalhos referentes a nitretação de duplex em plasmas de radiofrequência. Nos plasmas de radiofrequência é possível operar em dois modos: de acoplamento: capacitivo e indutivo [4]. Os tratamentos de metais em plasmas indutivamente acoplados são particularmente interessantes pois na ausência de eletrodos há menor preocupação com a geometria da amostra, que fica imersa no plasma e os prováveis efeitos de borda [5]. Nesse contexto, o presente trabalho contribui para a compreensão do tratamento de nitretação em plasma indutivo de radiofrequência de um aço inoxidável duplex.



## MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de aço duplex UNS S32750 de 20x22x2mm de microdureza média de  $347 \pm 11$   $HK_{0,050}$  foram lixadas e polidas em suspensão de  $1,0 \mu\text{m}$  de alumina, devidamente limpas e introduzidas em um reator tubular de radiofrequência indutivamente acoplado (RF-ICP). O plasma foi gerado através de uma bobina (8 voltas) acoplada à uma fonte de radiofrequência, utilizada em 250 W de potência. Uma segunda fonte, de corrente contínua (DC) promoveu a polarização das amostras durante a nitretação das amostras, além de promover a pulverização catódica, ou *sputtering*, antes do tratamento. A Figura 1 ilustra um esquema simplificado da configuração do reator de trabalho. Esta etapa prévia de pulverização foi realizada a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , em potencial de  $-620 \text{ V}$  (amostra em relação a contra eletrodo) por 40 minutos em atmosfera a 20% Ar e 80%  $\text{H}_2$ .

O tratamento de nitretação ocorreu após o aquecimento das amostras até as temperaturas de  $400$  e  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, utilizando atmosfera 70%  $\text{N}_2$ , 20%  $\text{H}_2$  e 10% Ar, com fluxo total de gases de 50 sccm.

As amostras foram nomeadas em relação a temperatura de nitretação, valor de polarização DC aplicado e regime de fluxo. Foram atribuídas as letras “B” e “A” para baixa ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e alta ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) temperatura, respectivamente. Após isso, adicionou-se os valores “50”, “100” e “200” para os valores de polarização DC de  $-50$ ,  $-100$  e  $-200 \text{ V}$ . Para o fluxo pulsado, a letra “p” foi atribuída para a única amostra tratada sob este regime. Neste regime, utilizou-se pulsos de nitrogênio de 1 minuto em ciclos de 20 minutos, utilizando diversos ciclos até atingir as 4 horas de tratamento.

A pressão durante as nitretações permaneceram na faixa de 0,37 a 0,40 Torr durante o processo, exceto nos momentos de ajuste de gases para a amostra tratada em fluxo pulsado (A200p).

A visualização de camadas e obtenção dos valores de teor de nitrogênio foram realizadas através de micrografia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia por dispersão de comprimento de onda de raios X (WDS) em equipamento a ZEISS EVO MA15 acoplado a um detector BSD e WDS OXFORD Instruments IncaWave 500 (5kV).

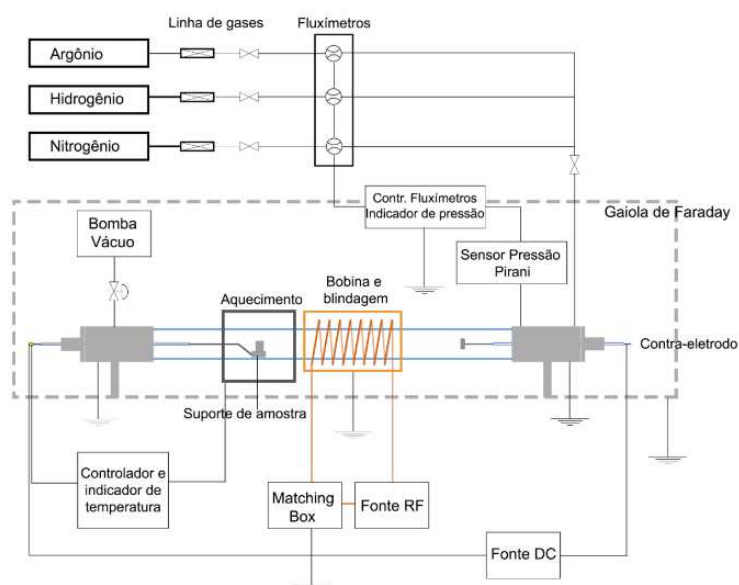
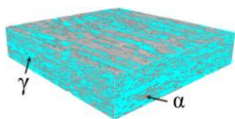


Figura 1: Representação esquemática da configuração experimental.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As espessuras médias de camada obtidas nas amostras foram medidas através de MEV e são relacionadas na Tabela 1. Nota-se o aumento da camada média nitretada para ambas as fases prévias em função do aumento da polarização (exceto para amostra de fluxo pulsado). O aumento da temperatura também provocou aumento relativo da espessura média da camada para um mesmo valor de potencial de polarização. Na maior temperatura, mesmo o menor valor de polarização promoveu formação de camada.

Tabela 1. Espessura média de camada nitretada por fase prévia para as amostras de aço inoxidável duplex UNS S32750.

Amostra	substrato $\delta$ -Fe ( $\mu\text{m}$ )	substrato $\gamma$ -Fe ( $\mu\text{m}$ )
B50	n.o.	n.o.
B100	n.o.	1,0 $\pm$ 0,1
B200	3,0 $\pm$ 1,2	3,6 $\pm$ 0,5
A50	3,8 $\pm$ 0,4	4,9 $\pm$ 1,3
A100	9,2 $\pm$ 0,9	8,2 $\pm$ 1,4
A200	10,5 $\pm$ 1,3	10,0 $\pm$ 0,5
A200p	1,9 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,1

Além do aumento da espessura de camada, as amostras nitretadas com maior diferença de potencial e temperatura também apresentaram, conforme análise de WDS, maiores teores de nitrogênio (topo), como observa-se na Figura 2. Observa-se que a maior temperatura de nitretação (Figura 2b) promoveu uma distribuição mais uniforme do nitrogênio na camada. Isto se deve à maior difusão e cinética de transformação de fases nesta temperatura. Devido ao menor fornecimento de nitrogênio, a amostra A200p apresentou menor teor de nitrogênio dentre as amostras tratadas a 450 °C. Na temperatura de 400 °C, observa-se grande diferença de teores na camada nas fases prévias  $\delta$  e  $\gamma$  do material para as amostras nitretadas – 100 e – 200 V de polarização.

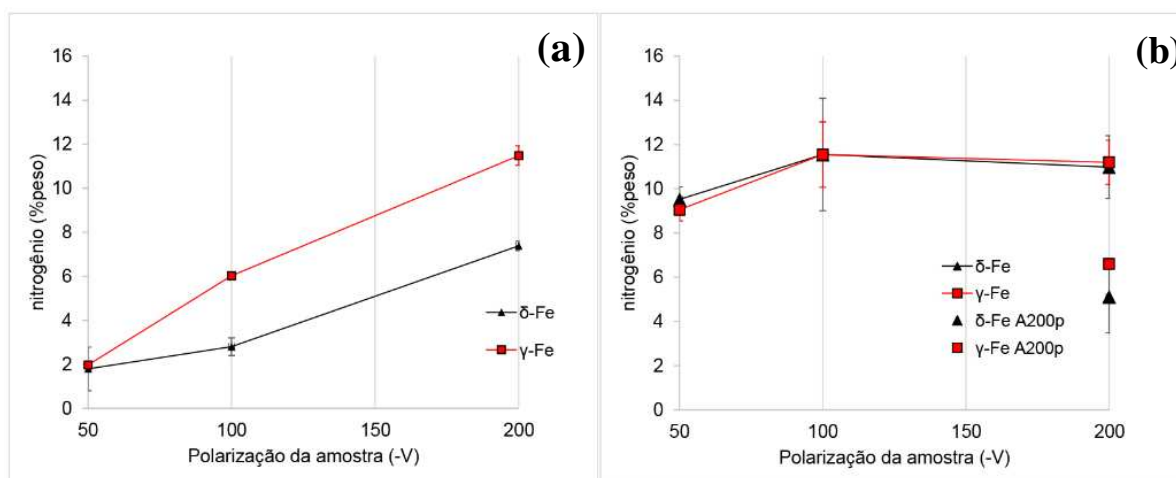
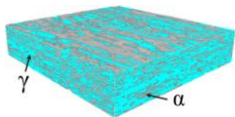


Figura 2. Teor de nitrogênio (%p) de topo das amostras nitretadas a 400 °C (a) e a 450 °C (b) em função do potencial de polarização.



As camadas observadas são relacionadas na Figura 3. As imagens de MEV não possibilitaram a aquisição de imagens de camada nas amostras B50 e B100. A amostra B200 apresentou uma camada de espessura variável em função das fases prévias do material. Nota-se, ainda, que na região intergranular desta amostra, a camada formada possui maior variação (setas vermelhas). Isto está ligado à difusão intergranular de nitrogênio nesta região, possibilitando maior transformação de fases em maior profundidade na fase ferrítica. Para o grão austenítico do material, nesta região a espessura de camada diminui, devido à difusão de certo teor de nitrogênio para o grão ferrítico adjacente. O aumento da temperatura, bem como o aumento do potencial de polarização, promoveu aumento na espessura de camada e sua uniformidade em cada fase prévia do material. Observa-se, por fim, a maior fragilidade das camadas formadas na nitretação a 450 °C, o que pôde ser evitado controlando-se o fluxo de nitrogênio (amostra A200p).

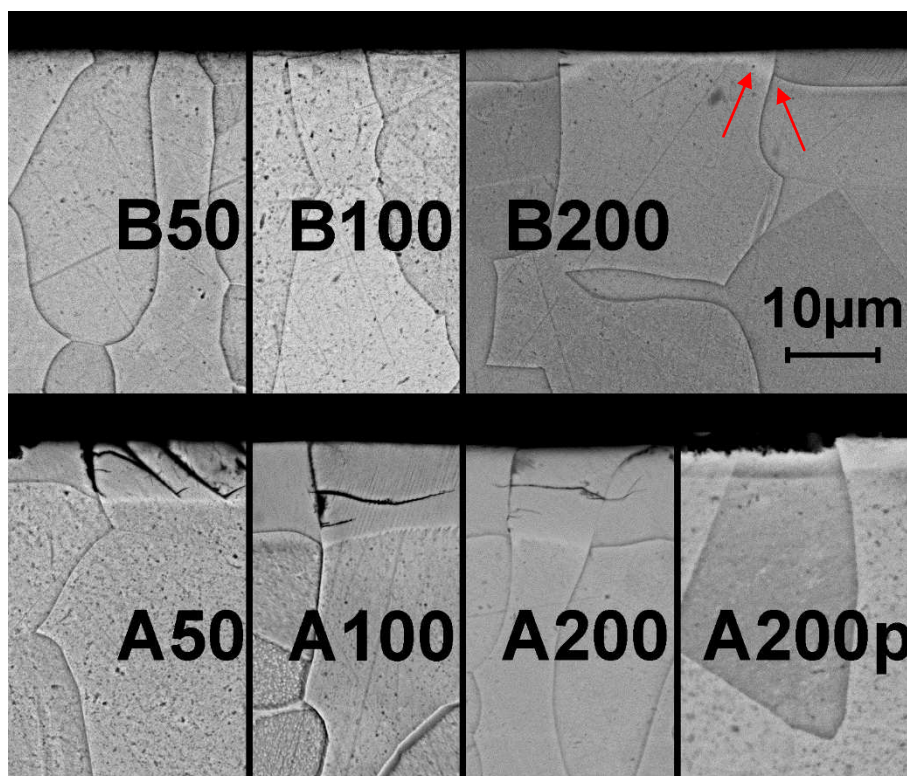


Figura 3: Crescimento da camada nitretada de aço inoxidável duplex UNS S32750.

A topografia das amostras também é distinta, variando de acordo com o teor de nitrogênio introduzido na peça ao longo do tratamento e os processos difusivos que ocorrem para o interior da amostra. Na Figura 4, é possível notar que as amostras que apresentaram maior teor de nitrogênio sofreram as mudanças mais significativas e que, na amostra com o maior teor de nitrogênio (A200), mesmo os teores de nitrogênio sendo similares para ambas as fases prévias ( $\delta$  e  $\gamma$ -Fe), as tensões introduzidas em uma das fases é visivelmente maior, como observado na imagem de MEV da sessão transversal da amostra. Ainda, na Figura 4, nota-se que a nitretação com fluxo intermitente de nitrogênio produziu uma superfície com menos irregularidades, sendo notável a expansão da fase preferencialmente na fase prévia  $\delta$ .

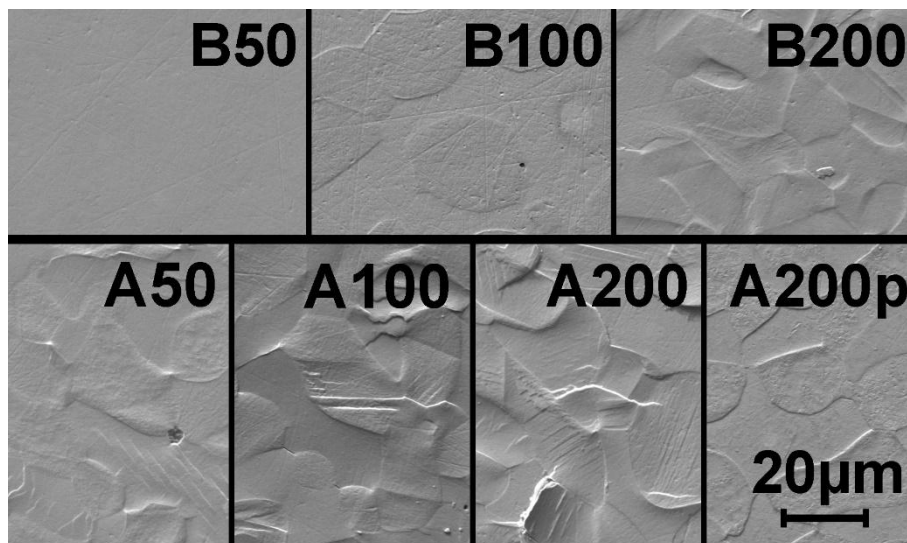
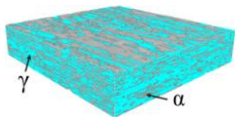


Figura 4: Topografia das amostras de aço inoxidável duplex UNS S32750 nitretadas.

O observado nas imagens de topo, transversal e nos teores de nitrogênio medidos através de WDS e BSD agregam ao entendimento dos resultados obtidos de microdureza de topo. A Figura 5 apresenta as microdurezas médias em cada região prévia ( $\delta$  e  $\gamma$ -Fe) do aço inoxidável duplex UNS S32750 em função da polarização DC utilizada.

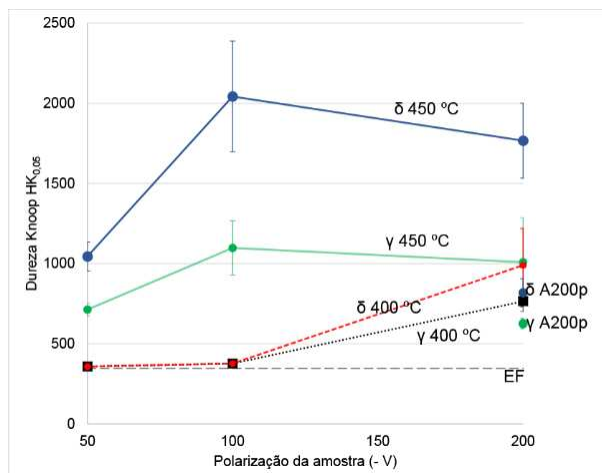
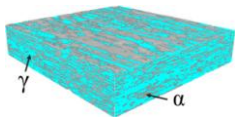


Figura 5. Microdureza Knoop (topo) da camada em função da polarização DC aplicada e fase prévia de amostras de aço inoxidável duplex UNS S32750 nitretadas. Carga=50g.

## CONCLUSÕES

O tratamento de nitretação por plasma de radiofrequência indutivamente acoplado com polarização DC promoveu a transformação de fases na superfície do material, formando uma camada de fase austenita expandida que, na maior temperatura de nitretação, tem teores de nitrogênio numericamente equivalentes tanto na região austenítica quanto ferrítica do material. A maior temperatura, ainda, promove maior difusão e transformação de fases, resultando em uma camada de maior espessura e dureza com o aumento do potencial de polarização.



A camada formada sobre grão ferrítico possui dureza maior que a formada sobre grão austenítico, mesmo nos casos em que os teores de nitrogênio são similares. Isso pode ser explicado pelo aumento de tensão residual devido à transformação de fase de ferrita para austenita e posterior expansão da fase, como explicado por Borgioli et al. (2016)

O aumento da temperatura proporciona a obtenção de camadas de espessuras mais uniformes. O fenômeno de difusão intergranular é mais significativo em 400 °C. Contudo, em maiores temperaturas e polarizações sua contribuição na variação de espessura entre grãos de fases distintas é reduzida.

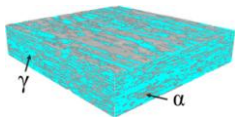
A camada formada sobre grão ferrítico é mais frágil em função de mecanismos adicionais de tensão residual.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao NESAP pelo fornecimento das amostras, ao CMCM-UTFPR e à PUC-PR pelas caracterizações e à CAPES e CNPq sob respectivos processos nº 88882.431970/2019-01 e 430088/2016-7 pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] Oliveira, W. R.; Kurelo, B. C. E. S.; Ditzel, D. G.; Serbena, F. C.; Foerster, C. E.; De Souza, G. B., 2018. "On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel". *Applied Surface Science*, v. 434, p. 1161– 1174.
- [2] Alphonsa, J.; Mukherjee, S.; Raja, V. S., 2018. "Study of plasma nitriding and nitrocarburising of AISI 430F stainless steel for high hardness and corrosion resistance". *Corrosion Engineering Science and Technology*, v. 53, p. 51–58.
- [3] Borgioli, F.; Galvanetto, E.; Bacci, T., 2016. "Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels". *Vacuum*, v. 127, p. 51–60.
- [4] Lieberman, M., A.; Lichtenberg, A., J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. 2ª ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [5] Roth, J. R. *Industrial Plasma Engineering, Volume 1: Principles*. Institute of Physics Bristol and Philadelphia, 1995.



## Efeito do tratamento térmico na microestrutura da camada formada por implantação iônica de nitrogênio por imersão em plasma no aço UNS S32750

João F. H. L. Monteiro<sup>1\*</sup>, Dair G. Ditzel<sup>1</sup>, Willian R. Oliveira<sup>1</sup>, Bruna C. E. S. Kurelo<sup>2</sup>,  
Francisco C. Serbena<sup>1</sup>, Gelson B. Souza<sup>1</sup>, Carlos M. Lepiensi<sup>2</sup>

1 – Programa de Pós-graduação em Ciências/Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, CEP 84030-900 PR.

2 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, CEP 81280-340 PR.

[jfhlmonteiro@hotmail.com](mailto:jfhlmonteiro@hotmail.com)

### RESUMO

Amostras do aço AISI 2507 foram nitretadas por imersão em plasma na temperatura de 350 °C por 4 horas, resultando numa camada superficial modificada composta de austenita expandida conforme verificado por difração de raios X. Foi realizado tratamento térmico até as temperaturas de 450 °C e 550 °C com difração de raios X *in situ*. Verificou-se que o tratamento térmico até 450 °C provoca difusão de nitrogênio aumentando a espessura da camada sem promover novas formação de fases. Já o tratamento térmico até 550 °C provoca o decaimento da austenita expandida em nitretos de cromo.

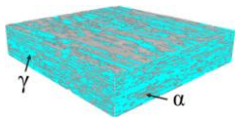
**Palavras-chave:** Aço inoxidável duplex UNS S32750, nitretação por imersão em plasma, austenita expandida.

### INTRODUÇÃO

Em algumas situações de trabalho os aços superduplex podem atingir temperaturas acima de 400 °C. Portanto, a estabilidade térmica da camada formada pela nitretação é um fator chave para garantir seus efeitos benéficos. Sabe-se, porém, que o decaimento de fases metaestáveis, como a austenita expandida, é inevitável [1,2]. Assim, esse trabalho tem como objetivos investigar o efeito das temperaturas de 450 °C e 550 °C na microestrutura da camada superficial formada pelo processo de nitretação por PIII no aço UNS S32750 (AISI 2507) e o entendimento da estrutura da superfície modificada a partir da análise de sua evolução térmica, visto que o resultado da nitretação consiste em múltiplas fases produzidas em uma matriz austenítica-ferrítica.

### MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras do aço superduplex AISI 2507 no estado de fornecimento foram nitretadas a 350 °C por 4 h (denominada 350-4) por implantação iônica de nitrogênio por imersão em plasma, usando mistura gasosa de 40%H<sub>2</sub> e 60%N<sub>2</sub> à pressão de 3 Pa. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MIRA 3, Tescan) e por difração de raios X por fonte de luz síncrotron, com energia de 7 keV e ângulo de incidência fixo em 10°. A difração de raios X *in situ*, concomitante ao aquecimento, ocorreu em um forno modelo F1000 com atmosfera inerte de He e taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram tratadas termicamente até 450 °C e 550 °C, nomeadas de TT450 e TT550, respectivamente. As propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) foram obtidas a partir da análise das curvas de carga-descarga produzidas por indentação instrumentada



(UNAT, Zwick-Roell/Asmec) com ponta de diamante do tipo Berkovich. A carga máxima utilizada foi de 400 mN, aplicada em aproximadamente 36 regiões diferentes da amostra. A função de área da ponta foi calibrada em padrões de quartzo e safira.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores estimados da espessura da camada para as amostras 350-4, TT450 e TT550. Os tratamentos térmicos aumentaram e uniformizaram a espessura da camada entre grãos de austenita  $\gamma$  e de ferrita  $\alpha$  em relação à amostra 350-4. Entretanto, na temperatura de 550 °C a espessura é menor que na temperatura de 450 °C. Isso pode ser atribuído à formação de nitreto de cromo e, conseqüentemente, diminuição da difusão de nitrogênio.

Tabela 1: Espessura estimada da camada formada por nitretação

	fase	350-4	TT450	TT550
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	$\gamma$	2,9	5,1	4,2
	$\alpha$	3,7	5,1	4,2

A figura 1 apresenta os difratogramas do aço antes (AISI 2507) e após a nitretação (350-4). É possível visualizar o aparecimento de 3 picos largos, sempre à esquerda dos picos da austenita, denotados por  $\gamma_N$  (fase S).

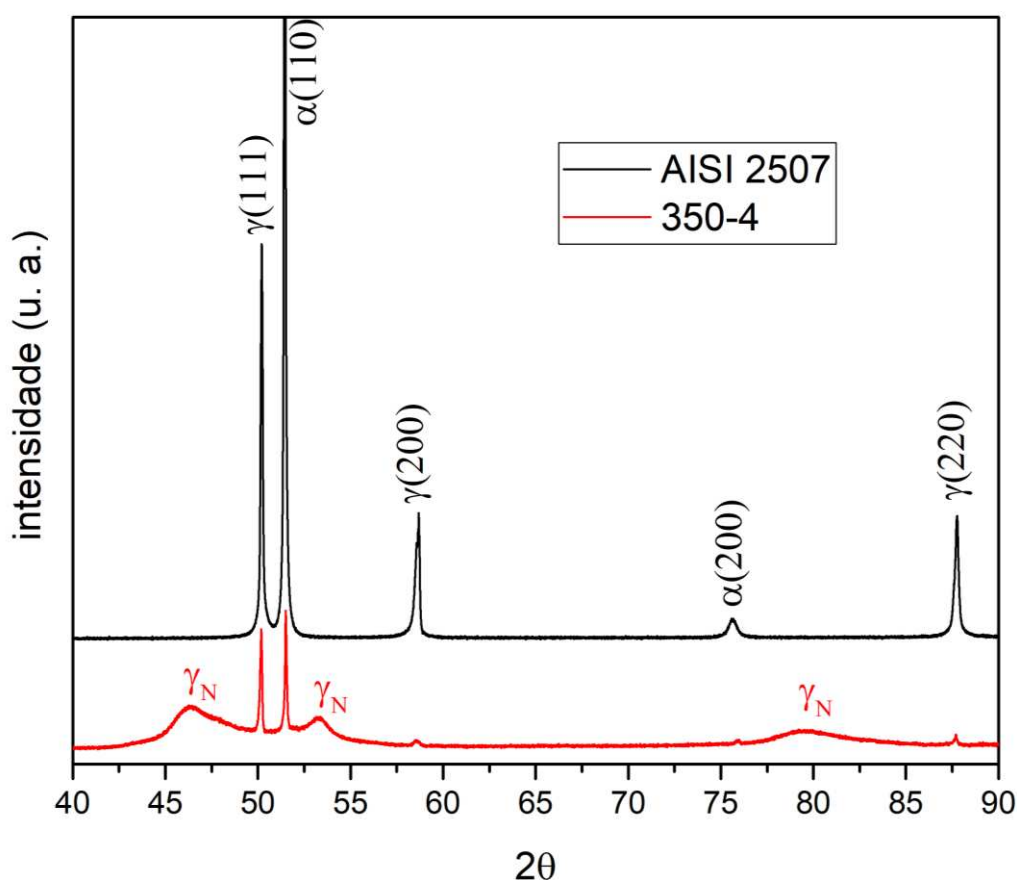
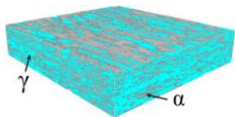


Figura 1. Difratograma das amostras AISI 2507 (curva preta) e 350-4 (curva vermelha).



Na figura 2, pode-se verificar que o tratamento térmico até 450 °C modifica o perfil dos picos da fase  $\gamma_N$ . Se houve formação de nitreto de cromo não possível detectar. Porém, o pico ficou mais estreito e o parâmetro de rede médio diminuiu. Neste caso, entende-se que o decaimento foi a redução da concentração de nitrogênio, promovida pela sua difusão na matriz. Mesmo em atmosfera inerte houve surgimento de óxido de ferro.

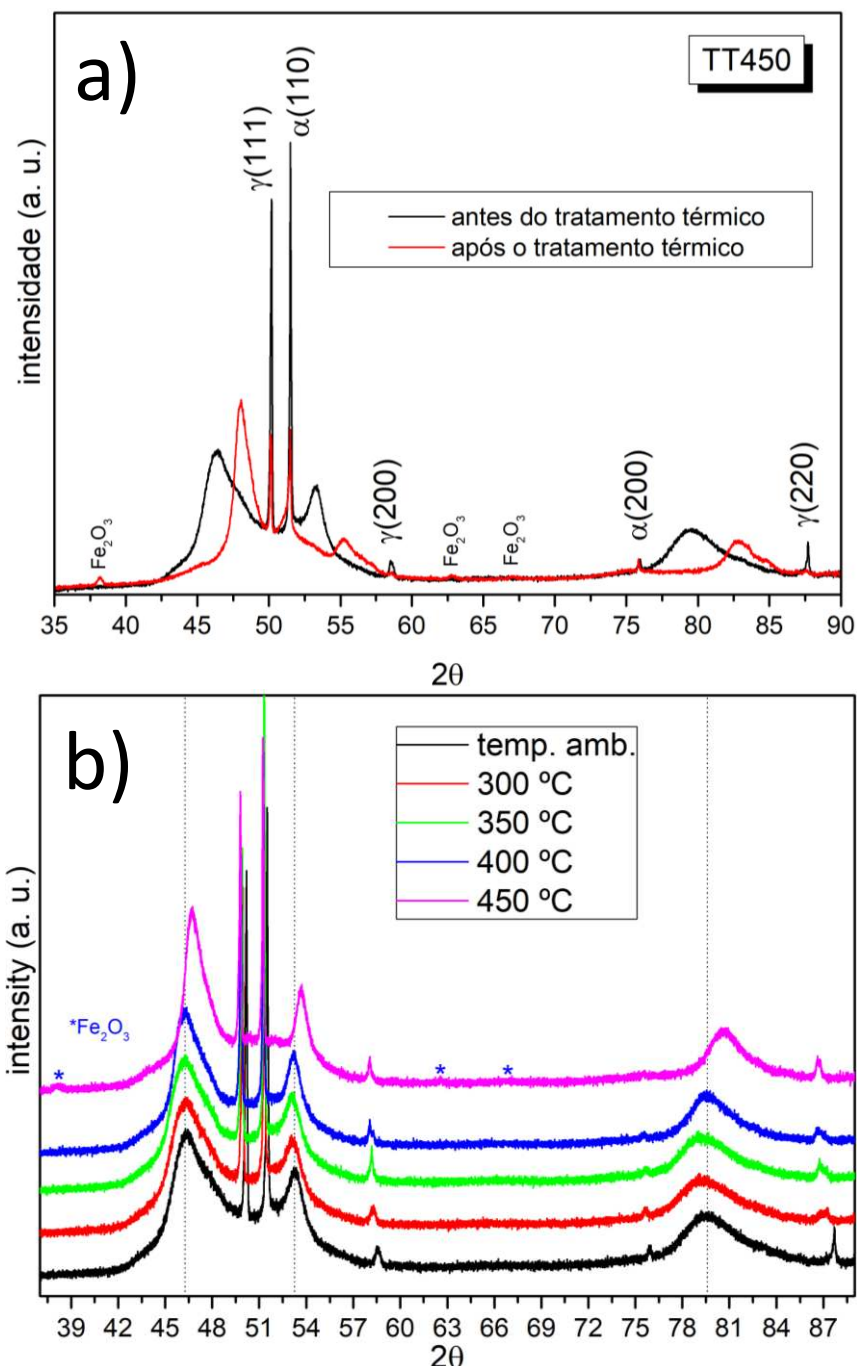
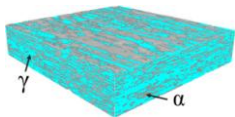


Figura 2. a) Difratograma da amostra 350-4 antes (curva preta) e após (curva vermelha) o tratamento térmico em 450 °C. b) Difratogramas na fase de aquecimento.



Na figura 3, verifica-se que o tratamento térmico até 550 °C promoveu o decaimento da fase  $\gamma_N$  em CrN e, possivelmente, em ferrita (e/ou ferrita expandida). Além disso, há picos de austenita “deformada” (+), com parâmetro de rede um pouco maior do que a austenita do substrato. Também houve surgimento de óxido de ferro.

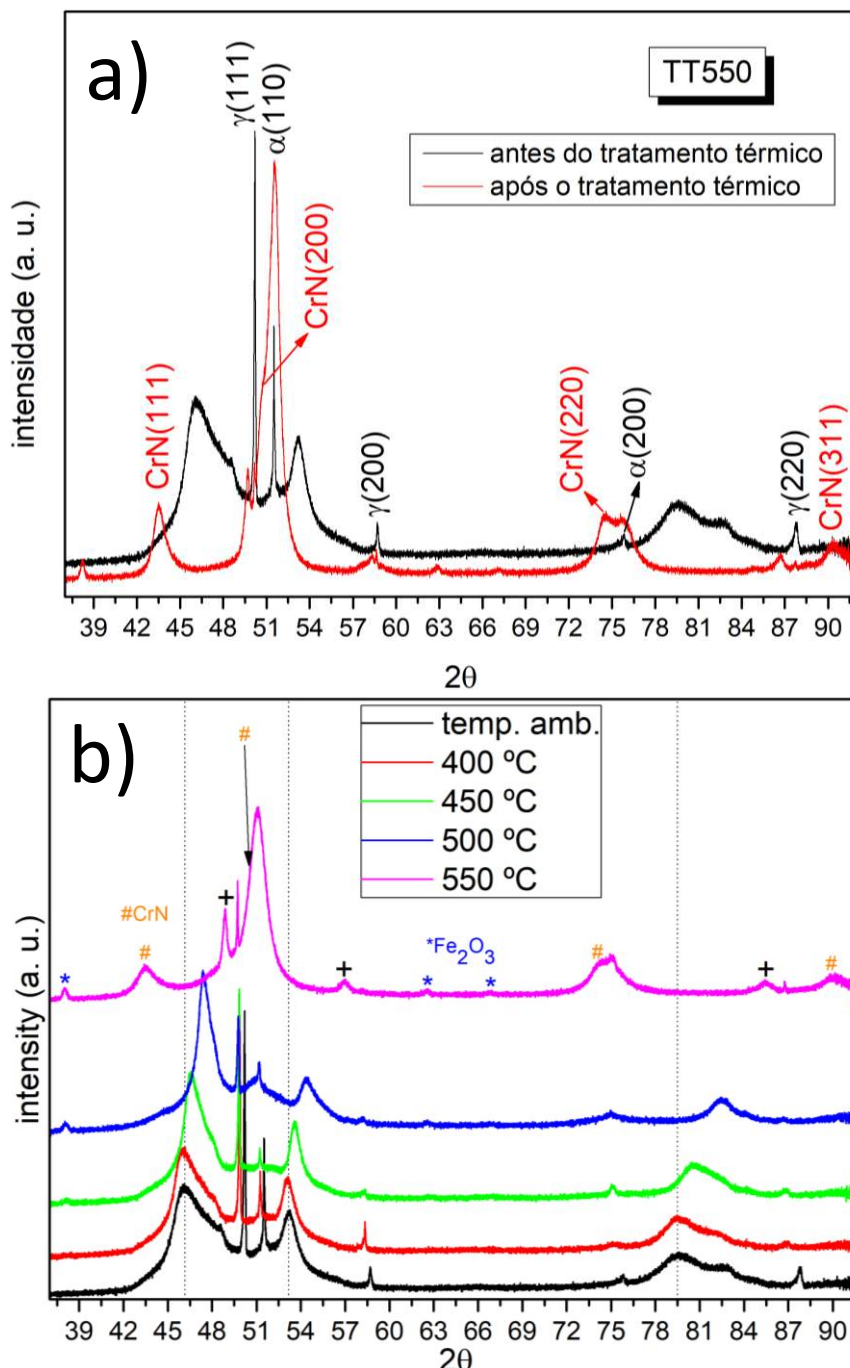
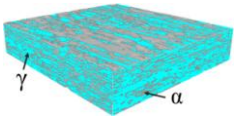


Figura 3. a) Difratograma da amostra 350-4 antes (curva preta) e após (curva vermelha) o tratamento térmico em 450 °C. b) Difratogramas na fase de aquecimento.

Os perfis relativos às propriedades mecânicas são mostrados na figura 4. A linha pontilhada na figura 4a representa a dureza da amostra AISI 2507. O processo de nitretação elevou a



dureza do material em torno de 400% na superfície. Os tratamentos térmicos reduzem a dureza em baixas profundidades, mas o perfil se eleva em profundidades maiores, em concordância com a difusão térmica de nitrogênio na matriz, que ocasiona diminuição das tensões internas provocadas pela nitretação. Na figura 4b os perfis de módulo de elasticidade são, também, condizentes com o decaimento da fase S. Em 450 °C a fase expandida  $\gamma_N$  ainda foi predominante, embora com uma nova distribuição através da camada modificada. No aquecimento até 550 °C esta fase decaiu em nitretos de cromo, os quais contribuíram para a elevação do módulo de elasticidade.

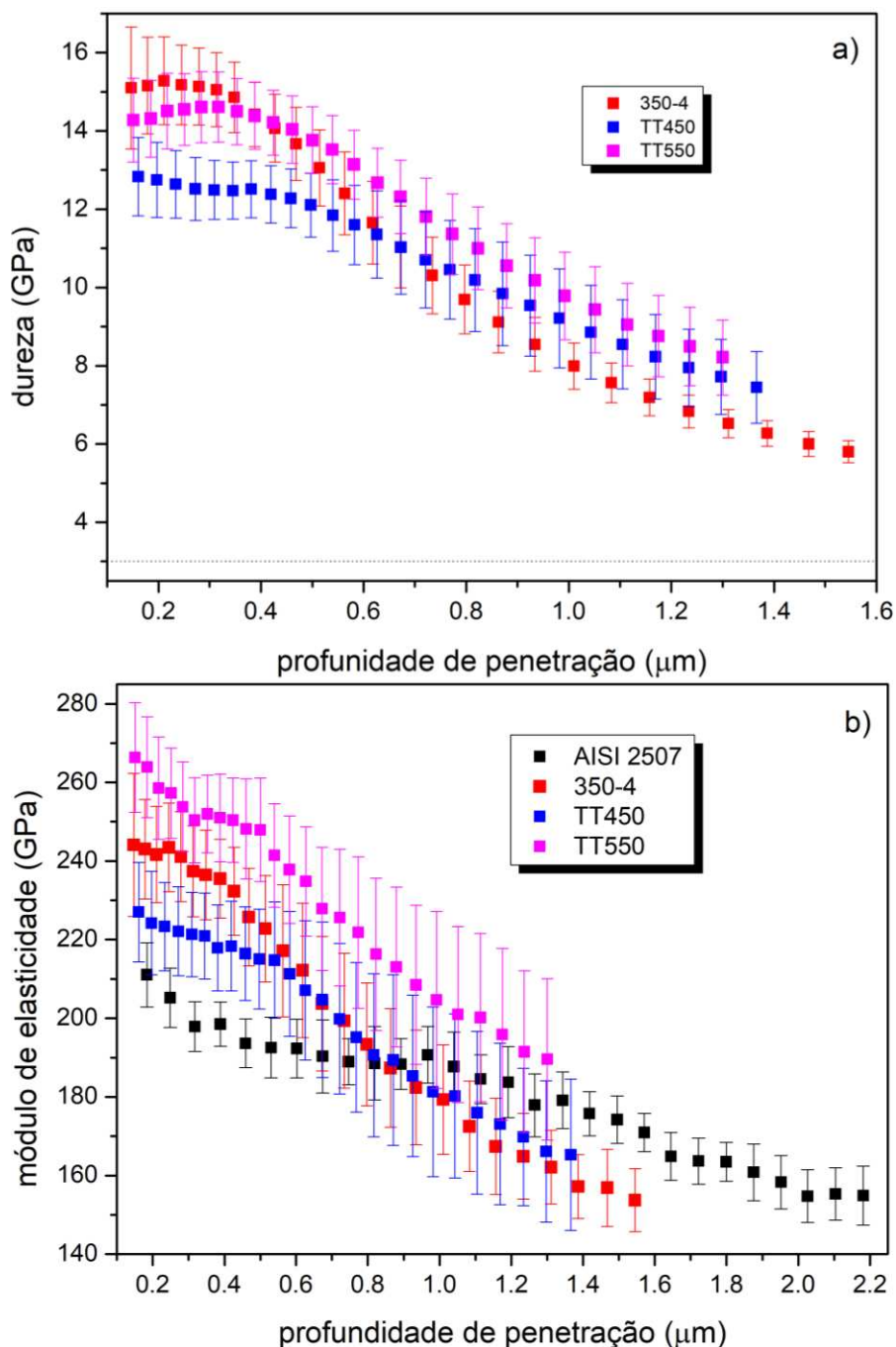
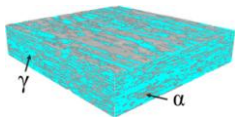


Figura 4. Dureza (a) e módulo de elasticidade (b) em função da profundidade de penetração.



## CONCLUSÕES

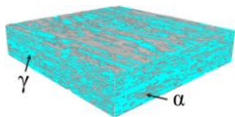
- (i) A nitretação do aço duplex por implantação iônica de nitrogênio produziu preferencialmente a fase S ( $\gamma_N$ ) em grãos de austenita e ferrita, sem a formação de nitretos de ferro ou ferrita expandida que fossem detectáveis pelo método empregado. Isto corrobora a estabilização da austenita expandida em ambas as fases no aço duplex.
- (ii) O decaimento da fase S, mediado pela difusão e ativação térmica, resultou em menor concentração de nitrogênio intersticial quando em 450 °C; o decaimento em nitretos de cromo foi observado no tratamento em 550 °C devido à maior energia necessária para essa transição. A fase  $\alpha_N$  (ferrita expandida) não foi identificada nas transições.
- (iii) O comportamento geral das propriedades mecânicas não revelou alterações significativas que justifiquem sua deterioração nas condições térmicas empregadas neste estudo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná pelo suporte financeiro ao projeto NESAP (convênio 15/2017), ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (20190153), e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG.

## REFERÊNCIAS

- [1] MANDL, S.; MANOVA, D. Modification of metals by plasma immersion ion implantation. Surf. Coat. Tech., v. 365, p. 83-93, 2019.
- [2] BORGIOLO, F. From Austenitic Stainless Steel to Expanded Austenite-S Phase: Formation, Characteristics and Properties of an Elusive Metastable Phase. Metals, v. 10, p. 187-232, 2020.



## Corrosão localizada do aço duplex UNS S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas

Oriana P. Calabokis\*, Paulo C. Borges, Carlos M. Lepienski

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM),  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, CEP 81280-340 PR.  
[calabokis@alunos.utfpr.edu.br](mailto:calabokis@alunos.utfpr.edu.br)

### RESUMO

No presente trabalho, foram realizadas nitretações por plasma em baixas temperaturas (300°C, 350°C e 400°C; designadas como N300, N350 e N400, respectivamente) em um reator de parede fria com fonte pulsada durante 4 horas, utilizando uma mistura gasosa composta por 70% N<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub> e 10% de Ar no aço inoxidável duplex UNS S32750. A nitretação formou uma camada de fase austenita expandida ( $\gamma_N$ ) aparentemente sem nitretos de cromo nem de ferro. A espessura de camada incrementou-se desde  $0,94 \pm 0,10 \mu\text{m}$  até  $2,99 \pm 0,32 \mu\text{m}$ , conforme foi acrescentada a temperatura de tratamento. O valor máximo de dureza foi de  $HV_{0,025} = 879 \pm 136$  para a condição N400, comparado com a dureza de  $HV_{0,025} = 338 \pm 13$  do estado de fornecimento (EF). Todas as condições nitretadas exibiram menores taxas de corrosão generalizada, a formação de camadas de passivação mais protetoras e melhor capacidade de repassivação, em referência ao EF, confirmado por meio de ensaios de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl. Finalmente, foi avaliada a susceptibilidade a corrosão por frestas utilizando uma adaptação da norma ASTM G192-08. As condições nitretadas (N350 e N400) apresentaram menor corrosão por fresta, considerando as menores densidades de corrente durante o estágio potencioestático tanto no potencial passivo (1,2 V) como transpassivo (1,5 V) e menores profundidades de corrosão por fresta, com respeito ao EF. O aço UNS S32750 e as condições nitretadas em 350°C e 400°C são totalmente resistentes à corrosão por fresta quando foram polarizados no potencial passivo (1,2 V). Os resultados confirmam o efeito benéfico da nitretação por plasma em baixas temperaturas na resistência à corrosão por frestas e corrosão generalizada do aço duplex UNS S32750.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável duplex UNS S32750, nitretação por plasma em baixas temperaturas, corrosão localizada, corrosão em frestas.

### INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex da série UNS S32750 são geralmente utilizados na indústria petroleira, química e petroquímica devido à elevada resistência à corrosão generalizada e localizada [1]. Na montagem dos equipamentos podem existir elementos como arruelas, cabeças de parafuso, suportes e braçadeiras de tubulação e heterogeneidades superficiais como depósitos sobre a superfície, respingos de solda e biopelículas de microrganismos. Nestes elementos são geradas regiões oclusas que podem favorecer a corrosão localizada por frestas, causando a falha catastrófica das peças. Uma forma de melhorar a resistência à corrosão localizada consiste na introdução de nitrogênio no aço [2]. Existem poucos trabalhos sobre corrosão por fresta no aço inoxidável duplex UNS S32750, e diante disso, não foram encontrados estudos nestes materiais nitretados. Em consequência, o projeto de dissertação teve como objetivo estudar a resistência à corrosão localizada por pites e por frestas do aço duplex UNS S32750 nitretado por plasma.

### MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia seguida na pesquisa encontra-se resumida na Figura 1.

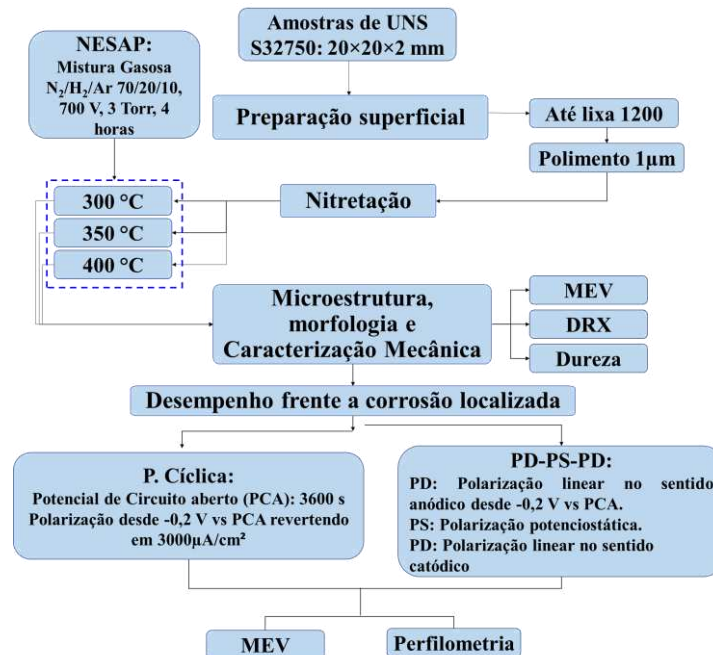
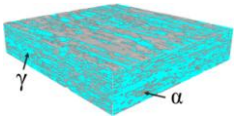


Figura 1: Fluxograma do procedimento experimental.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 se apresentam as seções transversais das camadas nitretadas indicando os valores médios de espessura e os resultados de dureza de topo para todas as condições. Se evidenciou o incremento da espessura de camada e da dureza conforme foi aumentando a temperatura de nitretação decorrente da maior difusão de nitrogênio controlado pela difusão atômica no estado sólido.

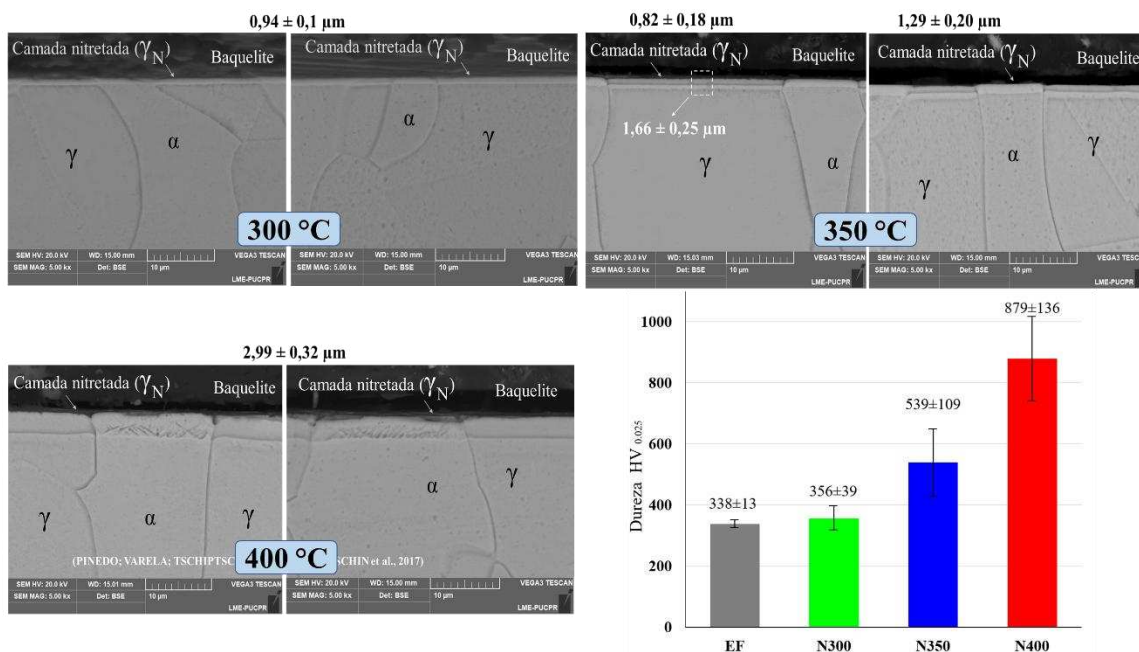
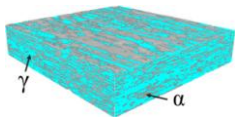


Figura 2. Seção transversal das amostras nitretadas na temperatura de 300, 350 e 400°C. Valores de dureza de topo HV<sub>0,025</sub>



As curvas de polarização cíclica mais representativas de cada condição de nitretação e estado de fornecimento se apresentam na Figura 3. Todas as condições nitretadas exibiram menores taxas de corrosão generalizada ( $i_{corr}$ ), a formação de camadas de passivação mais protetoras ( $i_{pass}$ ), maior faixa de proteção ( $E_R - E_{corr}$ ) e melhor capacidade de repassivação ( $E_R$ ), em referência ao EF.

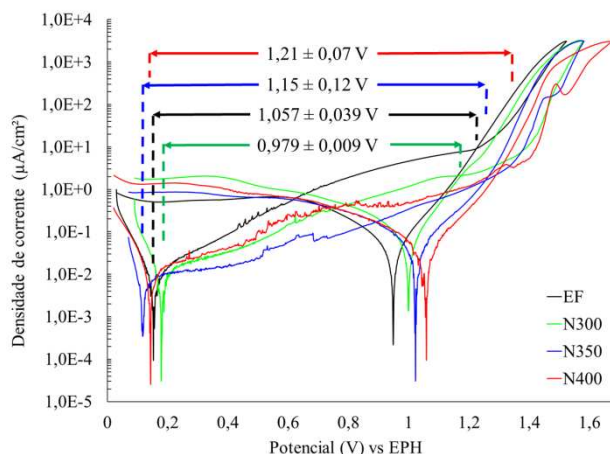


Figura 3: Curvas de polarização cíclica (NaCl 3,5%)

Na Figura 4 se apresentam todos os resultados dos ensaios de corrosão por fresta. Se observa que houveram mudanças na morfologia de corrosão por fresta entre o EF e as condições nitretadas, assim como nas curvas de polarização. Contudo, a profundidade de corrosão foi inferior nas condições nitretadas.

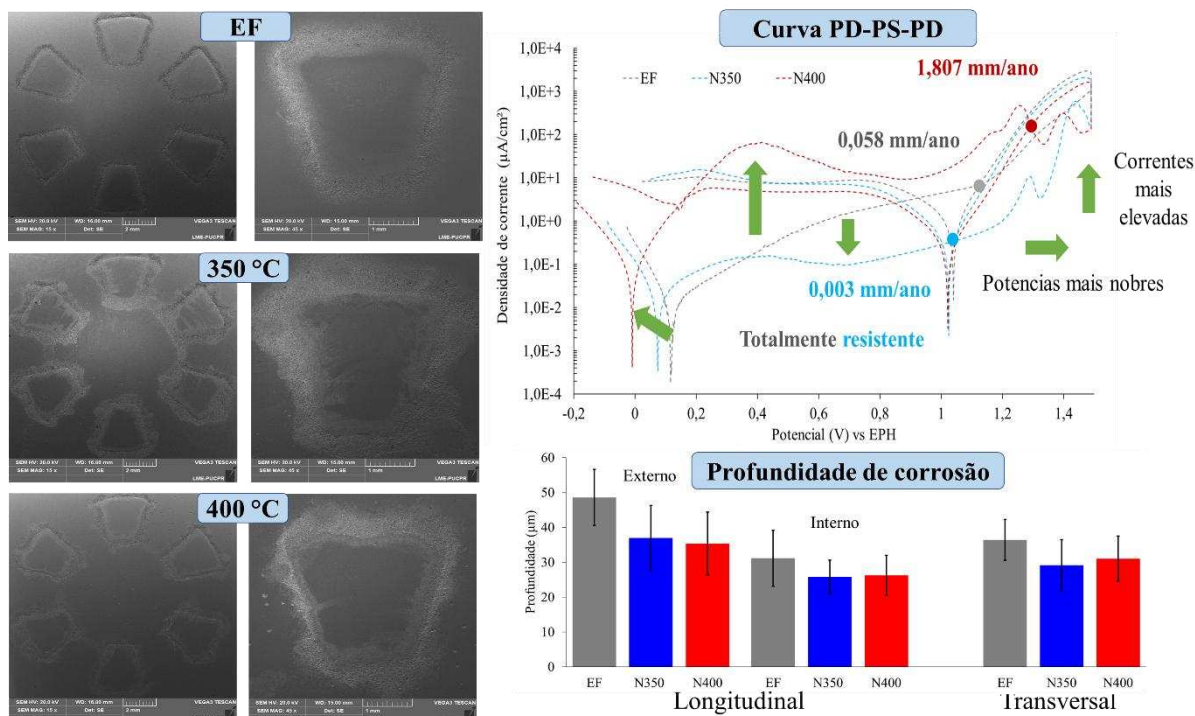
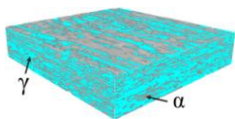


Figura 4. Marcas da corrosão por fresta na condição EF; N350 e N400. Curvas de polarização do ensaio PD-PS-PD com formadores de fresta (Potencial 1,5 V). Profundidades de corrosão na fresta.



## CONCLUSÕES

Todas as condições nitretadas exibiram menores taxas de corrosão generalizada, a formação de camadas de passivação mais protetoras, maiores potenciais de nucleação de pites e melhor capacidade de repassivação, em referência ao EF, confirmado por meio de ensaios de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl.

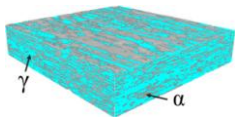
As condições nitretadas (N350 e N400) apresentaram superior resistência à corrosão por fresta, considerando as menores densidades de corrente durante o estágio potencioestático tanto no potencial passivo (1,2 V) como no potencial transpassivo (1,5 V) e as menores profundidades de corrosão, com respeito ao EF.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná pelo suporte financeiro ao projeto NESAP e ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), da UTFPR, pelas microanálises.

## REFERÊNCIAS

- [1] Fossati, A, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions, *Corros, Sci.* 48 (2006) 1513–1527.
- [2] F. Bottoli, M.S. Jellesen, T.L. Christiansen, G. Winther, M.A.J. Somers, High temperature solution-nitriding and low-temperature nitriding of AISI 316: effect on pitting potential and crevice corrosion performance, *Appl. Surf. Sci.* 431 (2018) 24–31.



## Perspectivas de pesquisa em superfícies processadas por plasma e definições para continuidade dos trabalhos

*Giuseppe Pintaúde*

Grupo de Pesquisa em Materiais, Tribologia e Superfícies (GrMaTS), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, CEP 81280-340 PR.

[pintaude@utfpr.edu.br](mailto:pintaude@utfpr.edu.br)

### RESUMO

*Este trabalho apresenta resumidamente a síntese das discussões levadas à mesa redonda de debate entre os pesquisadores do Projeto NESAP-PRONEX – Núcleo de Excelência em Engenharia de Superfícies com Ênfase em Tratamentos Assistidos por Plasma e a empresa Aker Solutions.*

**Palavras-chave:** NESAP, Engenharia de superfícies com ênfase em processos assistidos por plasma.

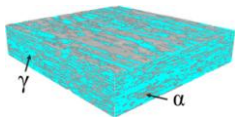
### INTRODUÇÃO

Os resultados alcançados pelos diferentes grupos de pesquisa no Estado do Paraná envolvidos no Projeto NESAP-PRONEX demonstraram claramente a viabilidade de aumento do desempenho tribológico dos aços inoxidáveis duplex, tal qual apresentado pelo professor Brunatto no primeiro trabalho deste Workshop [1]. Vale lembrar que uma significativa parte dos resultados se deu na classe superduplex 2507, embora existam resultados interessantes na classe 2205, seja no sentido de mostrar uma menor resistência ao riscamento de camadas nitretadas em comparação ao aço 2507 [2], seja para demonstrar o aumento do desempenho para reduzir a sinergia corrosão-desgaste quando se aplica a nitretação [3]. Entretanto, a indústria de óleo e gás usa critérios para seleção de materiais baseados principalmente na resistência mecânica volumétrica (*bulk*) e na resistência à corrosão associada aos efeitos conjuntos dos gases expostos, em especial o  $H_2S$ , que é o mais danoso sob ponto de vista de vida útil [4]. Dessa forma, é imperativo discutir a possibilidade de que tratamentos de superfícies possam igualmente ser aplicados aos substratos de ligas de níquel, em particular as ligas da família Inconel, para melhoria do desempenho tribológico das mesmas.

### DESAFIOS APRESENTADOS E DISCUTIDOS

O guia de seleção de materiais escolhido para discussão foi a norma ISO 15156-3:2020 [5], a qual define ligas resistentes à corrosão em ambientes com exposição de  $H_2S$ . As ligas de níquel são consideradas amplamente resistentes no que se refere às condições de temperatura, pressão parcial de gás, e concentração de cloretos, conseqüentemente variações de pH. Dessa forma, pode-se usar como solução de redução de custo, considerando que as mesmas são mais onerosas que os aços, a deposição de ligas de níquel na forma de revestimentos espessos, por meio de processos de soldagem. Como exemplo, o trabalho de Deitos Filho et al. [6] propôs uma otimização das variáveis de soldagem GTAW para que o revestimento seja aplicado sobre um substrato o aço AISI 4130.

Com esta especificação, uma válvula pode ser considerada na condição API [7] como *HH*, ou seja, a mais severa dentre as especificações possíveis para este componente em operações da indústria de óleo e gás. Diante desse quadro, e entendendo que há muitos indícios de que a



nitretação em baixas temperaturas pode ser um tratamento de superfície eficiente para as mesmas condições severas descritas pela ISO e pela API [8], coloca-se alguns possíveis desafios para a continuidade das pesquisas, por meio de um projeto coordenado pela UTFPR, por meio de um Edital Universal do CNPq - CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA, ELETROQUÍMICA E MICROESTRUTURAL DE MATERIAIS TRATADOS SUPERFICIALMENTE PARA INDÚSTRIA OFFSHORE – para o qual as ligas de níquel devem ser tratadas das mais variadas formas superficialmente, para que se reduza os custos de fabricação com manutenção do desempenho.

A busca por trabalhos em nitretação de ligas de Inconel resulta num número inferior (64 artigos) à mesma busca, usando a plataforma Scopus, de nitretação de aços inoxidáveis duplex (177 artigos). O que está por trás dessa diferença? Necessidade uso de temperaturas altas para formação de camadas mais espessas nas ligas de níquel? Custo de operação para estes tratamentos termiquímicos? Enfim, foram questões associadas à essa intrigante diferença que se colocou para que novas pesquisas sejam realizadas pelos grupos de pesquisa que já produziram excelentes resultados, rompendo as dificuldades inerentes da colaboração em rede.

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece a participação como membros da mesa redonda os professores doutores Carlos Maurício Lepienski e Rodrigo Perito Cardoso, bem como os colaboradores da empresa Aker Solutions, pesquisadores Yukyhiro Inomata Oikava e Paulo Roberto Lopes de Oliveira.

## REFERÊNCIAS

- [1] BRUNATTO, Silvio F. Projeto NESAP (PRONEX): Síntese dos resultados NESAP até a presente data, UFPR. In: Anais do 2° WORKSHOP DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES, p. 6-11, 2024.
- [2] PINTAUDE, Giuseppe et al. Wear and corrosion resistances of active screen plasma-nitrided duplex stainless steels. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 28, p. 3673-3682, 2019.
- [3] NUNEZ, Yamid et al. The effect of plasma nitriding on the synergism between wear and corrosion of SAF 2205 duplex stainless steel. *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 72 No. 9, p. 1117-1122. 2020.
- [4] IANNUZZI, Mariano; BARNOUSH, Afrooz; JOHNSEN, Roy. Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production. *npj Materials Degradation*, v. 1, n. 1, p. 2, 2017.
- [5] ISO 15156-3:2020 Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production — Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys
- [6] MA FILHO, Deitos et al. Influence of the gas protection composition on dilution of 4130 80K material overlaid with 625 alloy by hot twin wire GTAW process. In: OTC Brasil. OnePetro, 2015.
- [7] API (American Petroleum Institute), Specification for Subsea Wellhead and Christmas Tree Equipment, vol. 21, no. API 6A. 2018.
- [8] COSEGLIO, Mario Sergio Della Roverys. Sulphide stress cracking of 17-4 PH for applications in oilfield components. *Materials Science and Technology*, v. 33, n. 16, p. 1863-1878, 2017.