

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

GUILHERME ALMEIDA DAS NEVES

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE POR IMPLANTAÇÃO DE NITROGÊNIO NA  
SUPERLIGA DE NÍQUEL INCONEL 718

PONTA GROSSA

2024

GUILHERME ALMEIDA DAS NEVES

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE POR IMPLANTAÇÃO DE NITROGÊNIO NA  
SUPERLIGA DE NÍQUEL INCONEL 718

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

Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza

PONTA GROSSA

2024

N518 Neves, Guilherme Almeida das  
Modificação de Superfície por implantação de nitrogênio na superliga de níquel inconel 718 / Guilherme Almeida das Neves. Ponta Grossa, 2024.  
94 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Gelson Bicaia de Souza.

1. Superliga - Níquel. 2. Nitretação. 3. Fase s. 4. Difração de raios x. 5.  
Nanoindentação. I. Souza, Gelson Bicaia de. II. Universidade Estadual de Ponta  
Grossa. Física. III.T.

CDD: 530.1

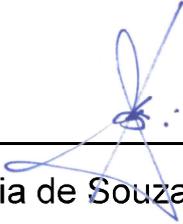
## TERMO DE APROVAÇÃO

GUILHERME ALMEIDA DAS NEVES

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE POR IMPLANTAÇÃO DE NITROGÊNIO NA SUPERLIGA DE NÍQUEL INCONEL 718

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

Orientador \_\_\_\_\_

  
Dr. Gelson Biscaia de Souza – UEPG – Presidente

  
Dr. Silvio Francisco Brunatto – UFPR – Titular

  
Dr. Giuseppe Pintaúde – UTFPR – Titular

Ponta Grossa, 08 de maio de 2024

## **AGRADECIMENTOS**

A minha falecida avó e minha mãe pelo apoio incondicional na minha formação sempre me auxiliando e dando conselhos.

Ao prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza, pela paciência e esforço durante orientação deste trabalho.

Ao prof. Dr. Giuseppe Pintaúde pelas amostras cedidas.

Ao prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi pelas medidas pela técnica de nanoindentação.

Ao meu colega de laboratório Dr. Rafael F. Chuproski pela grande ajuda nas diversas discussões e preparação das amostras e tratamentos realizados.

Ao Dr. Willian Rafael de Oliveira por auxiliar nas discussões e construção do trabalho.

Ao C-LABMU pelas diversas análises realizadas.

Aos meus amigos de longa data Milena, Annie, Michael e Branco pelas palavras de incentivo em diversos momentos ao longo do meu trabalho.

Aos amigos de laboratório pelas diversas experiências trocadas e momentos vividos.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

## RESUMO

A inserção de nitrogênio na superfície de ligas Fe-Cr-Ni resulta na formação da austenita expandida  $\gamma_N$ , uma fase metaestável supersaturada com nitrogênio. A liga UNS N07718 (Inconel 718), foi utilizada neste estudo, onde explorou-se formas de se aperfeiçoar o controle da formação de austenita expandida no sistema de implantação iônica por imersão em plasma (PIII), através das relações entre a densidade superficial de energia de implantação ( $\bar{E}$ ) e a fluência de íons ( $\Gamma$ ). Numa etapa dos experimentos, realizou-se uma análise sobre os parâmetros de tratamento, variando-se frequência (0,7-1,8 kHz), largura de pulsos (12-30  $\mu$ s) e corrente de íons (0,64-0,91 A) e mantendo-se a mesma temperatura de 350 °C, de modo a limitar os efeitos da difusão térmica. Na segunda etapa, procedeu-se a análise de formação de camada em função da temperatura de implantação iônica em temperaturas na faixa 300 a 400 °C. Em todos os casos, o tempo de tratamento empregado foi de 3 horas. Observou-se que a energia de implantação e fluência resultam em efeitos inversamente proporcionais, afetando na espessura da camada formada nas condições de 350 °C: o menor  $\bar{E}$  e o maior  $\Gamma$  produzem uma camada de  $\sim 3,5$   $\mu$ m, a qual é 9 % maior que a menor camada obtida à mesma temperatura. As condições extremas de  $\bar{E}$  ( $75 \pm 10^{-5}$  J/cm<sup>2</sup>) resultam em camadas mais finas, enquanto  $\Gamma$  maiores resultam em camadas mais espessas. Tais resultados se devem ao gradiente de concentração de nitrogênio que se estabelece na superfície durante o tratamento, combinado à taxa de pulverização catódica (*sputtering*) e à formação de vacâncias e nitretos na camada modificada, sendo que todos esses fenômenos afetam a difusão de solutos na matriz. A temperatura mais baixa de 300 °C resulta em camadas com  $\sim 1,9$   $\mu$ m de espessura, enquanto a temperatura de tratamento mais elevada, de 400 °C, produz camadas significativamente maiores, com  $\sim 5,8$   $\mu$ m, na qual a fração retida de nitrogênio em toda a região modificada é maior, mas sua concentração é a mais baixa dentre os casos estudados (32%at. contra 28 %at., respectivamente). Há formação considerável de nitretos CrN e Cr<sub>2</sub>N na superfície produzida em 400 °C, porém a austenita expandida  $\gamma_N$  é a fase predominante para todas as condições de tratamento. É possível que haja, também, formação de nitreto de níquel (Ni<sub>3</sub>N) em algumas das superfícies, visto que a PIII viabiliza as condições termodinâmicas para a formação dessa fase no Inconel 718. A estabilidade da austenita expandida foi testada na temperatura 350 °C. Observou-se alterações com a possível depleção de  $\gamma_N$  em nitretos de cromo e uma sub-estrutura pobre em cromo. As camadas modificadas apresentam propriedades mecânicas superiores às do substrato, com dureza aproximadamente três vezes maior e módulo de elasticidade semelhante. Os parâmetros  $\bar{E}$  e  $\Gamma$  se relacionam inversamente com respeito à dureza da camada – nos tratamentos em 350 °C, seu valor aumenta com o aumento de  $\bar{E}$ . A análise dos precipitados TiN e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, presentes originalmente na liga, indica que estes não são alterados pelo processo de implantação iônica. Esses resultados destacam a influência dos parâmetros  $\bar{E}$  e  $\Gamma$ , que devem ser considerados conjuntamente e em associação à temperatura para o controle mais preciso da modificação da superfície das ligas de níquel.

Palavras chave: superliga de níquel, nitretação, fase S, difração de raios X, nanoindentação.

## ABSTRACT

The insertion of nitrogen into Fe-Cr-Ni alloys results in the formation of the expanded austenite  $\gamma_N$ , a metastable phase supersaturated with nitrogen. The UNS N07718 alloy (Inconel 718) was selected for the present study to gain insights into the control of the expanded austenite formation with a plasma immersion ion implantation system (PIII), by exploring the relationship between the energy density per pulse ( $\bar{E}$ ) and ion fluence ( $\Gamma$ ). One part of the study consisted in analyzing these treatment parameters, managed through implantation frequency (0,7-1,8 kHz), pulse width (12-30  $\mu$ s) and ion current (0,64-0,91 A), while employing the same 350 °C temperature to restrict thermal diffusion effects. In a second approach, the temperature effect on the layer formation was investigated at the 300-400 °C range. In all cases, the treatment time was 3 hours. Inversely proportional effects arise from the implantation energy and ion fluence parameters, affecting the layer thicknesses formed under the 350 °C temperature. The lower  $\bar{E}$  and higher  $\Gamma$  values produce a layer with  $\sim 3,5$   $\mu$ m in thickness, which is 9% thicker than the thinnest one obtained at the same temperature. The extreme  $\bar{E}$  ( $75 \pm 10^{-5}$  J/cm<sup>2</sup>) conditions produce the thinnest layers, whereas extreme  $\Gamma$  result in the thickest ones. These results are understood in terms of the nitrogen concentration gradient, found at the surface during the treatments, in association with the sputtering rate, vacancies formation and nitrides growth in the modified layer. Such phenomena rule the solute diffusion in the matrix. The lower temperatures resulted in  $\sim 1.9$   $\mu$ m thick layers, while significantly larger  $\sim 6$   $\mu$ m layers ensue from the highest employed temperature, 400 °C, a condition that holds the most significant retained nitrogen dose in the entire modified region, but the lowest concentration among the studied cases (28 at. % versus 32 at. %). Considerable amount of CrN and Cr<sub>2</sub>N exist on the top of the surface prepared at 400 °C; however, the expanded austenite  $\gamma_N$  is the prevailing phase found on all the modified layers. In some layers, possible nickel nitride (Ni<sub>3</sub>N) are considered as well, since the PIII technique provides the necessary requirements for this phase's precipitation in the Inconel 718 alloy. The stability of expanded austenite was tested at a temperature of 350 °C; the changes comprise the possible  $\gamma_N$  depletion into chromium nitrides and a Cr-poor substructure. The modified layers display improved mechanical properties, with hardness three times higher and elastic modulus similar to the substrate values. The  $\bar{E}$  and  $\Gamma$  parameters correlate inversely with respect to hardness – in the 350 °C treatments, it increases with  $\bar{E}$ . It follows from the analysis of the TiN and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> precipitates, originally present in the alloy, that they are not affected by the ion implantation process. These results highlight the influence of  $\bar{E}$  and  $\Gamma$  parameters, implemented jointly and in association with temperature, to achieve a fine tune control on the modified nickel alloys surfaces.

Keywords: nickel superalloy; nitriding; S-phase; X-ray diffraction; nanoindentation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática do conjunto BHA, que compreende uma série de equipamentos, sensores, medidores e controladores, e serve para controle e direcionamento da broca de perfuração de poços de petróleo.....	20
Figura 2.2 - Bloco de válvulas (árvore de natal), compreendendo um conjunto de válvulas para direção dos fluidos retirados no caso do poço de exploração no fundo do oceano.....	20
Figura 2.3 - Diagrama tempo-transformação-temperatura (TTT) para a liga Inconel 718. Tratamentos de recozimento realizados nas faixas de 1150 a 1095 °C por 1 h, com têmpera em água. A depleção da fase $\gamma''$ na fase $\delta$ estaria na faixa 700 °C, com tempos de tratamento superiores a 5 h.....	23
Figura 2.4 - Distribuição de profundidade de átomos implantados em um alvo amorfo para os casos em que a massa do íon é (a) menor e (b) maior que a massa dos átomos do substrato. Em uma primeira aproximação, o alcance médio $R_p$ depende da massa do íon, $M_1$ , e energia incidente, $E$ , enquanto a largura relativa $\Delta R_p/R_p$ da distribuição depende principalmente da razão entre a massa do íon e a massa do alvo bombardeado, $M_2$ .....	26
Figura 2.5 - No decorrer do processo de implantação iônica, ocorrem diversas interações físico-químicas. Nesse contexto, evidencia-se o fenômeno denominado de sputtering, responsável pela ejeção de átomos do substrato. Adicionalmente, a introdução dos íons implantados induz à formação de discordâncias e vacâncias no material.....	28
Figura 2.6 - Mecanismo Intersticial direto de difusão.....	31
Figura 2.7 - Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos na rede cubica de corpo centrado a direita e cubica de face centrada a esquerda.....	31
Figura 2.8 - Representação de uma configuração de distribuição com ponto de sela da função $x^2-y^2$ . O ponto em vermelho representa a região com maior deformação da distribuição, ponto de máximo, os eixos estão em valores arbitrários para representar a função.....	32
Figura 2.9 - Mecanismo de difusão por monovacância.....	33
Figura 2.10 - Representação de um sistema em forma de uma barra, onde se tem uma variação de elemento de volume, com uma seção transversal uniforme de área $A$ , onde $J_1=JA_1$ e $J_2=JA_2$ representando os fluxos de soluto entrando e saindo do elemento de volume.....	35
Figura 3.1 - Representação esquemática do corte realizado na seção transversal das amostras. A amostra nitretada por PIII (a) foi seccionada na região central, indicada pela faixa vermelha, originando a fatia para análise na seção transversal (b).....	40

Figura 3.2 - Representação do sistema PIII da UEPG, composto por fonte de plasma, entrada de gás, fonte pulsada de alta tensão e bomba de vácuo.....	41
Figura 3.3 - Diagrama do procedimento realizado no sistema PIII LIIP/UEPG.....	43
Figura 3.4 - Esquema com método utilizado para medição das camadas nas micrografias. (a) Determinação da escala pela medida de referência conhecida na imagem, através da linha amarela na parte inferior da imagem; (b) Seleção do valor da escala referência neste caso 5 $\mu\text{m}$ , valor adicionado ao software; (c) Comprimento medido e a faixa amarela que serve como régua para medição.....	45
Figura 3.5 - Matriz de identações realizadas na superfície da amostra de referência de Inconel 718, observa-se as impressões triangulares deixadas pela ponta Berkovich, com carga de 100 mN.....	46
Figura 3.6 - Representação sistema GD, amostra representado em amarelo sobre o disco de alumina. O sistema conta com a presença do plasma, onde objetivo é somente a ação da temperatura na amostra que esta virada com a superfície tratada para a pastilha de alumina, afim de evitar qualquer sputtering na superfície.....	47
Figura 4.1 - (a) micrografia amostra referência Inconel 718, (b) amostra que foi submetida a tratamento na condição de temperatura 350 $^{\circ}\text{C}$ .....	49
Figura 4.2 - Micrografias de MEV, obtidas com elétrons secundários, das seções transversais do Inconel 718 nitretado após ataque químico: (a) 300 (b) 350-0,7 região 1 (c) 350-1,0 (d) 350-1,8 (e) 400 (f) 350-0,7 região 2. É possível observar nitidamente a separação entre a camada nitretada, contendo a fase $\gamma\text{N}$ , e o substrato.....	50
Figura 4.3 - Espessura da camada em função (a) da fluência iônica incidente e (b) da energia por pulso $E$ para os tratamentos em 350 $^{\circ}\text{C}$ , cujos valores são apresentados na tabela 4.1. Pode-se observar uma tendência aproximadamente linear para o aumento da camada com a fluência, e inversamente proporcional à energia média $E$ .....	52
Figura 4.4 - Representação esquemática das etapas relacionadas ao transporte de solutos (N, C, H, etc...) do plasma para volume da amostra. A $E_p$ representa a energia média dos íons entregue por pulso para um sistema com aquecimento, devido à colisão de íons e sua energia dissociada em calor. QIR é a quantidade de íons retroespalhados.....	54
Figura 4.5 - Perfis de concentração de nitrogênio obtidos por EDS. As medidas pontuais foram realizadas nas seções transversais das amostras, com energia do feixe de elétrons de 10 kV. As contagens se iniciaram em regiões afastadas para se evitar erros devidos ao arredondamento da borda.....	58

Figura 4.6 - No eixo vertical temos a dose retida, para os perfis de nitrogênio da figura 4.5 em função da fluência, observa-se uma correlação da difusão de nitrogênio com a fluência em temperaturas equivalentes, porém a um possível limiar para fluência um ponto intrincado como a condição 350-1,8.....	61
Figura 4.7 - Imagens de MEV com elétrons retroespalhados e mapas de composição química, obtidos por EDS, da superfície de referência e das nitretadas. As regiões marcadas indicam precipitados advindos da fabricação da liga e dos tratamentos térmicos anteriores à nitretação. Os escuros correspondem a TiN e os claros a Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Amostras (a) referência; condições de tratamento (b) 300; (c) 350-0,7; (d) 350-1,0; (e) 350- 1,8 e (f) 400.....	63
Figura 4.8 - Espectro Raman do Inconel 718 a esquerda e micrografias da região medida a direita, (a-b) Raman e micrografia do precipitado amostra referência, (c-d) espectro da região livre de precipitados e micrografia, (e-f) amostra 350-0,7 e espectro precipitado com tonalidade branca rico em nióbio e micrografia e (g-h) espectro região modificada por inserção de nitrogênio condição 350-0,7.....	68
Figura 4.9 - Difratomogramas normalizados de raios X, com ângulo de incidência rasante de 18°, do Inconel 718 de referência e nitretado por PIII em diferentes temperaturas e condições energéticas. A profundidade de análise estimada é de ~5,3 μm.....	71
Figura 4.10 - Difratomogramas de raios X, obtidos com ângulo de incidência rasante de 18°, do Inconel 718 nitretado por PIII em 350 °C, mas sob diferentes condições energéticas. A profundidade de análise estimada é de 5,3 μm.....	74
Figura 4.11 - (a) Difratomogramas de raios X do Inconel 718 nitretado em 400 °C, obtidos com ângulos de incidência rasantes de 5° a 25°. As profundidades de análise estimadas estão na faixa de 1,55 – 7,52 μm. (b) Perfil de concentração de nitrogênio obtido por EDS na seção transversal da amostra, com energia do feixe de elétrons de 10 kV. As contagens se iniciaram em regiões afastadas para se evitar erros devidos ao arredondamento da borda.....	76
Figura 4.12 - Difratomogramas de raios X, com ângulos de incidência rasante de 5° a 10°, do Inconel 718, das condições de tratamento (a) 350-1,8, (b) 350-1,0 e (c) 350-0,7. A profundidade de análise estimada é de 1,6 – 3,1 μm.....	77
Figura 4.13 - Difratomogramas de raios X, obtidos com ângulo rasante de 18°, do Inconel 718 nitretado na condição 350 1,0, apresentando a sequência de tratamentos térmicos realizados com atmosfera controlada.....	79
Figura 4.14 - Difratomogramas de raios X, obtidos com ângulo de incidência rasante de 18°, do Inconel 718 nitretado por PIII condição 350-1,0, comparando-se as condições de antes e após o tratamento térmico em 350 °C. A profundidade de análise estimada é de 5,3 μm.....	80

Figura 4.15 - Perfis de módulo de elasticidade para todas as condições de tratamento no sistema PIII e referência, obtido pelo processo de indentação instrumentada.....	81
Figura 4.16 - Perfil de dureza, do Inconel 718 de referência e após tratamentos no sistema PIII, condições apresentadas na Tabela 4.1.....	84
Figura 4.17 - Gráficos representando a dureza em função da Fluência (a) e dureza em função de $E$ (b), foram utilizados valores médios da dureza medida pela técnica de nanoindentação instrumentada.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição nominal dos elementos de liga encontrados no Inconel 718. Os teores são dados em porcentagem em peso. Teores de C e Cu são o máximo permitido para a liga, por serem residuais.....	21
Tabela 2.2 - Principais fases presentes na Liga Inconel 718.....	24
Tabela 3.1 - Concentração em porcentagem peso dos elementos principais da liga Inconel 718, obtida por identificação positiva de material (PMI).....	40
Tabela 3.2 - Parâmetros utilizados durante os tratamentos no Inconel 718. Pressão (p) em pascal, frequência (f), temperatura (T), diferença de potencial (V), corrente (I) e largura de pulso (L).....	42
Tabela 3.3 - Tabela com os valores utilizados para calcular a fluência e energia de pulso, calculador a partir da equação 2.5.....	42
Tabela 4.1 - Valores de espessura média das camadas produzidas por N-PIII na liga Inconel 718, em comparação aos parâmetros utilizados nos tratamentos a energia por pulso ( $E$ ) foi calculada pela equação 2.12, fluência ( $\Gamma$ ) pela equação 2.7 e a concentração de nitrogênio medida por EDS com energia de elétrons de 10 keV.....	52
Tabela 4.2 - Composição das superfícies de referência e nitretada na condição 400, medidas pela técnica de EDS pontual com energia do feixe de elétrons de 10 kV. Os valores são dados em % at. As medições foram realizadas nos precipitados mostrados nas Figuras 4.7. (a) e (f), bem como em pontos no mesmo quadro, mas livres dessas microestruturas, denominadas aqui de “superfície” .....	63
Tabela 4.3 - Variações dos parâmetros de rede da austenita expandida, calculados a partir das informações do DRX, Figura 4.8.....	73
Tabela 4.4 - Valores médios do módulo de elasticidade do Inconel 718 de referência e nitretado, obtidos por nanoindentação com carga de 100 mN.....	81
Tabela 4.5 - Valores médios de dureza do Inconel 718 de referência e nitretado, obtidos por nanoindentação com carga de 100 mN.....	83

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\gamma$ - Fase com estrutura cristalina CFC, chamada de fase austenita, estrutura principal encontrada no Inconel 718.

$\gamma_N$ - Austenita expandida: rede austenita supersaturada em solução sólida com nitrogênio;

$\gamma'$ - Fase com estequiometria  $Ni_3(Al, Ti)$ , formada para o fortalecimento da dureza em ligas a base de Ni e Ni-Fe. Apresenta estrutura cristalina L12 (CFC), com parâmetros de rede que variam pouco em relação à matriz austenita.

$\gamma''$ - Fase de fortalecimento principal na dureza do Inconel 718. O precipitado apresenta partículas coerentes em formato de disco se formam nos planos  $\{100\}$ . Estes precipitados podem ser decompostos em precipitados do tipo  $\delta$ , estequiometria  $Ni_3Nb$  com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado;

$\delta$ - Precipitados observados no Inconel 718 devido à depleção da fase  $\gamma''$ , com estequiometria  $Ni_3Nb$ . Tem formato acicular quando formados entre 815 e 980 °C.

$I_i$ - Corrente de íons;

$I_s$ - Corrente de elétrons secundários;

$\gamma_s$ - Coeficiente de emissão de elétrons secundários;

$\Gamma$ - Fluência a quantidade de íons que chegam na superfície por unidade de área;

$f$ - Frequência;

$J$ - Densidade de corrente;

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA</b> .....	19
2.1 SUPER LIGAS.....	19
2.1.1 Liga Inconel 718.....	20
2.1.2 Microestrutura.....	21
2.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA.....	25
2.2.1 Frenagem dos íons na rede.....	26
2.2.2 Emissão de elétrons secundários .....	28
2.2.3 Fluência de íons e energia de pulso.....	29
2.3 DIFUSÃO.....	30
2.3.1 Difusão Intersticial.....	30
2.3.2 Mecanismos de difusão por Vacância.....	32
2.3.3 Difusão em sólidos cristalinos.....	33
2.3.4 Equação de difusão de Fick.....	34
2.4 A PROPOSTA: IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE NITROGÊNIO EM UMA SUPERLIGA DE NÍQUEL.....	37
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	39
3.1 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA.....	39
3.2 TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO.....	40
3.3 MICROSCOPIA ÓTICA.....	43
3.4 MEV E EDS.....	43
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	45
3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	46
3.7 ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN.....	47
3.8 TRATAMENTO TÉRMICO.....	47

<b>4 CONTROLE DA FASE <math>\gamma</math>N FORMADA EM UMA SUPERLIGA DE NÍQUEL INCONEL 718 POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA ASSISTIDA POR PLASMA.....</b>	<b>48</b>
4.1 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA.....	48
4.1.1 Superfície.....	48
4.1.2 Camada.....	49
4.1.3 Tratamentos em 350 °C.....	53
4.1.4 Distribuição de nitrogênio na camada.....	57
4.1.5 Microestrutura dos precipitados.....	61
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA LIGA INCONEL 718.....	69
4.2.1 Superfícies nitretadas.....	69
4.2.2 Tratamentos em 350°C.....	73
4.2.3 Composição da camada modificada.....	74
4.2.4 Evolução Térmica.....	78
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	80
4.3.1 Modulo de Elasticidade.....	80
4.3.2 Dureza.....	82
4.3.3 Influência dos parâmetros de tratamento.....	85
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>6 TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>88</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>89</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os padrões para a seleção de materiais resistentes para a exploração de petróleo em águas profundas são muito elevados pois, no decorrer dos anos, os níveis de profundidade são cada vez maiores. As perfurações aproximam-se dos 4,5 km de profundidade a partir do solo oceânico, enquanto as linhas de transmissão de petróleo bruto ao longo do oceano chegam a percorrer distâncias de 400 km. Este é um processo muito rentável devido a sua eficiência na produção e qualidade do processo. No entanto, essas condições de trabalho exigem o emprego de uma tecnologia de alto nível e o desenvolvimento de novos materiais (Badrak, 2014; Pessoa, 2014).

Os sistemas de controle de válvulas submersos são conhecidos como árvores de natal molhadas<sup>1</sup>, havendo também tubulações, sistema de bombeamento e alguns outros componentes que serão discutidos nesse trabalho. A escolha de materiais para confecção das peças dos equipamentos submarinos vem fomentando muita pesquisa no setor de engenharia. As condições de trabalho se tornam muito severas com o aumento da pressão, temperatura em ambientes corrosivos com a presença de fluidos como gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e (CO<sub>2</sub>) e hidrocarbonetos de grande peso molecular. Estas condições exigem que os equipamentos de extração apresentem alta resistência à corrosão e ao desgaste (Pessoa, 2014).

A fim de atender a essas demandas, desenvolveu-se e aperfeiçoou-se uma série de ligas, dentre as quais se insere o objeto de estudo do presente trabalho, a superliga à base de níquel UNS N07718 (Inconel 718). Este material é capaz de suportar situações extremas de serviço em altas temperaturas às vezes muito próximas ao seu ponto de fusão, o que a torna ideal também para o emprego em turbinas de aeronaves, além de apresentar um excelente desempenho (Reed; Rae, 2014).

Uma característica que deixa a desejar nesta liga é sua resistência ao desgaste, de modo que é necessário aplicar-se revestimentos protetivos em sua superfície. Ao longo dos anos, estudaram-se diversos processos de modificação de superfície e de aplicação de revestimentos para o Inconel 718, alguns dos quais atingiram um alto grau de qualidade para se tornarem comerciais. Uma parte deles será descrita oportunamente nesta dissertação. Dentre esses, insere-se os processos de nitretação obtidas por múltiplas condições.

---

<sup>1</sup> O nome remete aos sistemas de válvulas em poços terrestres que, durante o inverno no hemisfério norte, se assemelham às árvores de Natal cobertas de neve.

Os processos de nitretação, que podem ser gasosos, em banhos salinos ou por plasma, apresentam como característica a formação de uma camada superficial com propriedades distintas ao material base, o qual mantém suas propriedades originais. Nesses processos, o material não sofre mudança significativa em suas dimensões. Pode-se empregar temperaturas <400 °C, baixas se comparadas às de outros métodos, ocorrendo assim pouca expansão térmica e alteração microestrutural da matriz. Isto evita a formação de nitretos de cromo e a deterioração da resistência à corrosão (Fernandez Guillermet; Frisk, 1991; Leroy et al., 2001; Zhang et al., 2017)

Nas décadas de 1980-90, houve uma significativa evolução no entendimento e aprimoramento das propriedades tribo-mecânicas de superfície em aços inoxidáveis austeníticos pelo processo de nitretação por plasma. Zhang e Bell foram pioneiros nesses estudos com plasma (Ichii; Fujimura; Takase, 2020; Zhang; Bell, 1985), os quais evidenciaram um bom aprimoramento da resistência ao desgaste com a aplicação de temperaturas inferiores a 400 °C com nitrogênio e 520 °C para carbono, sem que houvesse comprometimento da resistência à corrosão (Dong, 2010).

Em 1986, Ichii et. al. (Ichii; Fujimura; Takase, 2020), utilizando a técnica de difração de raios X, identificaram alterações estruturais decorrentes da nitretação por plasma em ligas Fe-Cr-Ni (aços inoxidáveis austeníticos e superligas de níquel, com estrutura cúbica de face centrada). Eles observaram picos mais largos e deslocados para ângulos menores nos difratogramas em relação aos picos da austenita do material base (Dong, 2010; Ichii; Fujimura; Takase, 2020). Essa constatação levou ao termo “fase S”, sendo consensualmente reconhecida com uma fase austenítica supersaturada em nitrogênio ou carbono. A fase S, também conhecida como  $\gamma_N$  (austenita expandida), apresenta características singulares, como evidenciado por Kovaci (Kovaci et al., 2016; Zhang; Bell, 1985), apresentando melhorias ao comportamento tribológico e de corrosão da superfície do material tratado.

Parascandola et al. (Parascandola; Möller; Williamson, 2000) propuseram um modelo abrangente que oferece uma explicação satisfatória para o fenômeno de formação da camada. Segundo esse modelo, o nitrogênio (N) fica retido em armadilhas de cromo (Cr) por afinidade física e química, onde essas regiões de aprisionamento dão origem à austenita expandida ( $\gamma_N$ ). Essa abordagem é coerente tanto do ponto de vista termodinâmico quanto fenomenológico, uma vez que os nitretos de Cr demonstram maior estabilidade quando comparados aos nitretos de ferro (Fe) e níquel (Ni), resultando na formação de uma camada  $\gamma_N$  enriquecida em nitrogênio.

A dinâmica desse processo é notável: as locações ou sítios de armadilha de cromo são ocupadas pelos átomos de soluto durante o processo inicial de baixa expansão da rede, caracterizado por difusividade lenta no crescimento da camada modificada. À medida que novos átomos chegam, os primeiros são desalojados e empurrados para ocupar novas armadilhas de cromo. Ainda que este processo possa remeter à uma difusão lenta, o que se observa experimentalmente é a aceleração do deslocamento da borda principal entre a camada de  $\gamma_N$  e o substrato quando se atinge a fase de alta expansão intersticial. Este mecanismo foi corroborado e ampliado por estudos recentes (Mändl; Gerlach; Manova, 2023; Manova; Mändl, 2023), reforçando-se a consistência e a relevância do modelo proposto por Parascandola, Möller e Williamson (Parascandola; Möller; Williamson, 2000).

Os picos de difração de raios X relativos à fase S variam de tratamento para tratamento e com a composição do substrato, pois sua estequiometria não é fixa por depender da concentração de nitrogênio (que pode variar a valores maiores que 25%at., muito acima da solubilidade obtida no equilíbrio termodinâmico, <0,65 %at.) (Dong, 2010). Por essa razão, não há consenso quanto à real natureza cristalina da fase S. É provável que ela não comporte uma única estrutura, devido à elevada anisotropia revelada pela austenita expandida por elementos intersticiais (De Oliveira et al., 2021). As características descritas anteriormente dificultam o estabelecimento de métodos simples para o controle e formação desta fase a partir dos parâmetros de tratamento. Diversos autores se dedicaram a esse problema, sem apresentar um modelo simples de sucesso para os processos de nitretação (Dong, 2010; Parascandola; Möller; Williamson, 2000).

O foco deste estudo é a introdução de nitrogênio na superfície pelo processo físico e termoquímico de implantação iônica por imersão em plasma (PIII – *plasma immersion ion implantation*). Essa técnica, desenvolvida na década de 1980 por Conrad e colaboradores (Conrad, 2000), apresenta características de tratamento híbrido entre implantação iônica e sistema convencionais de tratamento por plasma com descarga luminescente, abrindo assim novas perspectivas para as tecnologias de modificação de superfícies. Diferentemente de outros métodos assistidos por plasma, na PIII as amostras são submetidas a uma diferença de potencial negativa da ordem de dezenas de quilovolts, ocasionando bombardeio de íons do plasma que são efetivamente implantados e se alojam até certa profundidade da superfície. A camada modificada se desenvolve devido à difusão térmica. O que chama a atenção para esta técnica, e ao mesmo tempo oferece uma diferenciação a esta proposta de trabalho, é a possibilidade de refinamento do controle da nitretação por outras variáveis, além das tradicionais temperaturas, tempo e atmosfera do plasma (Chuproski et al., 2024).

A formação da camada modificada  $\gamma_N$  em ligas de Ni-Fe-Cr está intrinsecamente ligada aos métodos utilizados no tratamento de implantação, particularmente à energia de implantação, que exerce influência direta na espessura da camada formada. Além disso, a fluência emerge como um fator crucial, representando a quantidade de íons provenientes do plasma que atingem a área da superfície tratada. Vale ressaltar que a fluência se diferencia da dosagem de nitrogênio retida na superfície, adicionando uma camada de complexidade à compreensão dessa relação. A quantidade de íons implantados aumenta proporcionalmente com a fluência, mas a correlação exata entre a quantidade de íons fornecidos e a dose retida é complexa, sendo influenciada por diversos fatores. Assim, a relação entre a quantidade de íons fornecidos e a dose retida não segue um padrão linear simples, mas existe uma tendência de proporcionalidade entre ambas, destacando a complexidade desse fenômeno no contexto da modificação da camada em ligas de Ni-Fe-Cr (Makishi; Nakata, 2004).

Oliveira et al. (DE OLIVEIRA et al., 2018), pela técnica PIII, exploraram a aplicação de uma correlação linear entre a energia de chegada dos íons e a área superficial modificada, ou, de forma mais precisa, a densidade superficial de energia  $\bar{E}$ , na formação da austenita expandida em aço inoxidável duplex. Essa abordagem envolveu a utilização da razão entre as intensidades integradas dos picos de difração de raios X (DRX) associados às fases  $\gamma_N$  e austenita ( $\gamma$ ). Os resultados obtidos nesses trabalhos são confrontados para validação em outras ligas diferentes do aço inoxidável duplex, de forma a contribuir para uma generalização do método (De Oliveira, 2021).

A superliga à base de níquel UNS N07718 (Inconel 718) apresenta uma concentração alta de cromo na liga, de 19% em peso ou 21,03% at., o que viabiliza a sua aplicação em ambientes corrosivos e com temperaturas elevadas. Neste estudo, a inserção de nitrogênio foi feita pelo método PIII devido à sua versatilidade para o controle energético dos tratamentos. Com essa metodologia, estabeleceu-se os objetivos deste trabalho:

- Estudar a formação da austenita expandida no Inconel 718 e sua estabilidade térmica, analisando-se a viabilidade de emprego dos parâmetros de energia por pulso  $\bar{E}$  e de fluência de íons  $\Gamma$  no controle da formação da fase  $\gamma_N$ , assim como das características estruturais e microestruturais da camada modificada;
- Estudar o efeito do PIII na superfície e sua interação com os precipitados existentes na liga, formados em processos térmicos prévios, tais como o  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ) e o  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), com auxílio de técnicas de MEV, EDS e espectroscopia Raman.

- Análise das propriedades mecânicas da camada modificada produzida por implantação de nitrogênio na liga Inconel 718, por meio da técnica de nanoindentação instrumentada.
- Analisar o comportamento da austenita expandida no decorrer do tempo, sobre a temperatura de 350 °C.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 SUPER LIGAS

As superligas, em geral, são ligas metálicas que apresentam características distintas de ligas convencionais em condições extremas, com a capacidade de manter suas propriedades mecânicas mesmo estando a temperaturas de cerca de 70% do ponto de fusão (Doleker et al., 2019). Essas ligas possuem, como elementos principais de sua composição, cobalto, ferro, níquel e cromo, sendo uma superliga de Ni o tema de estudo neste trabalho.

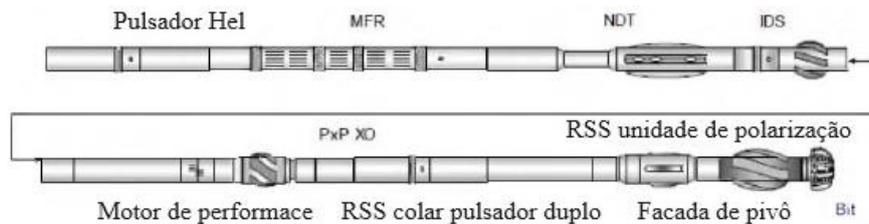
Uma das principais motivações para o desenvolvimento e pesquisa destas superligas vem da necessidade de materiais que suportem trabalhar em situações extremas (mecânicas, químicas e térmicas), isso sem perder suas propriedades de trabalho (limite de resistência à tração, dureza, tenacidade, resistência à corrosão). A aplicação destas ligas - em uma parcela bem significativa - é para a indústria da aviação, na confecção de turbinas. Elas são empregadas também na indústria nuclear, assim como na exploração de petróleo, desde o segmento de exploração até a produção (Patel; Debarbadillo; Coryell, 2018).

Na exploração de petróleo, existem diversos equipamentos como *packers* (tubos de vedação), dispositivos de controle de fluxo, dispositivos de segurança, válvulas, equipamentos de controle como filtros de sedimentos, suportes de tubos e revestimentos, cabeça de poço, válvulas fixadoras e bicos valvulados. Estes equipamentos operam em ambientes de condições extremas na presença de fluidos corrosivos provenientes do processo de extração do petróleo, tais como o dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, ácidos orgânicos e água salobra, ácido clorídrico e fluorídrico (Badrak, 2014). As condições de pressão e temperatura são elevadas, as quais dependem de qual parte do segmento a exploração se encontra, ou seja, na superfície terrestre ou em regiões no fundo oceânico. Nesses casos, os níveis mínimos de referência para a resistência à deformação plástica dos materiais (limite de escoamento) que compõem estruturas e equipamentos da estação são 760MPa e 940MPa, respectivamente, e temperaturas variando entre 85°C – 232°C, aproximadamente. As ligas à base de níquel como Inconel 718 são uma ótima opção para estas condições (Patel; Debarbadillo; Coryell, 2018).

As linhas de exploração de petróleo utilizam ligas como Inconel 718. Um conjunto de equipamentos presente na extremidade inferior do poço, chamado composição de fundo de poço BHA (*Bottom Hole Assembly*), compreende a uma série de equipamentos como a MWD (Medição durante perfuração) e LWD (Registro Durante a Perfuração). Isso abrange uma

gama de ferramentas para executar diversas funções em um poço, tanto na perfuração como na produção. A Figura 2.1 mostra um BHA. O sistema como um todo é utilizado para controle direcional e proporcionar peso à broca durante a perfuração do poço. Alguns componentes destas estruturas são fabricados em ligas à base de níquel. (Badrak, 2014)

Figura 2.1. Representação esquemática do conjunto BHA, que compreende uma série de equipamentos, sensores, medidores e controladores, e serve para controle e direcionamento da broca de perfuração de poços de petróleo.



Fonte: (Badrak, 2014)

A Figura 2.2 apresenta um dispositivo chamado de “árvore de natal”, que compreende um conjunto de válvulas para o direcionamento dos fluidos na boca do poço de exploração, comumente denominada como árvore de natal molhada, quando essa está presente no fundo do oceano.

Figura 2.2. Bloco de válvulas (árvore de natal), compreendendo um conjunto de válvulas para direção dos fluidos retirados no caso do poço de exploração no fundo do oceano.



Fonte: (Montenegro, 2020).

### 2.1.1 Liga Inconel 718

A liga Inconel 718 foi desenvolvida a partir de 1950 pela Huntington Alloy Products Division, que é uma subsidiária da The International Nickel Company (Inco Inc.). A liga encontra, hoje, grande parte de sua aplicação em motores de aeronaves, mas esta não foi,

originalmente, sua destinação. Herbert L. Eiselstein deu início à pesquisa que a originou, na busca de desenvolver uma liga para aplicações em linhas de vapor supercrítico, especificamente para a estação de energia Philadelphia Electric Co. Eddystone Unit 1, a qual operaria a 613 °C e 34,5 MPa. A construção da usina acabou não sendo concluída na época, devido a uma série de problemas. No entanto, isso levou a fábrica que Eiselstein trabalhava a projetar duas ligas a base de níquel, a 625 e a 718. De início, o projeto visava melhorar a resistência à fluência, a soldabilidade e a maleabilidade<sup>2</sup> (capacidade de ser moldado abaixo do limite de ruptura). Eiselstein iniciou os trabalhos para o desenvolvimento destas ligas partindo de uma matriz cromo-níquel, combinando molibdênio e nióbio, tentando obter um reforço de solução sólida para a matriz. Um efeito interessante foi obtido com quantidades de 4-6% peso de Nb, o que proporcionou um endurecimento elevado da exposição a temperaturas de tratamento entre 677-732 °C (Patel; Debarbadillo; Coryell, 2018).

### 2.1.2 Microestrutura

O foco principal deste trabalho é a superliga de níquel Inconel 718, cuja composição é apresentada na Tabela 2.1. A microestrutura é, tipicamente, composta por uma matriz austenítica de níquel, tendo dispersão uniforme de precipitados endurecedores de fase  $\gamma'$  e fase  $\gamma''$ . Os precipitados são formados principalmente por tratamentos térmicos em temperaturas elevadas, seguido de um resfriamento rápido (solubilização – precipitação) (Reed; Rae, 2014).

Tabela 2.1. Composição nominal dos elementos de liga encontrados no Inconel 718. Os teores são dados em porcentagem em peso. Teores de C e Cu são o máximo permitido para a liga, por serem residuais.

Elemento	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	Fe	C	Cu
Teor	Bal.	19,0%	3,0%	5,0%	0,5%	0,9%	18,5%	0,08%	0,15%

Fonte: (Reed; Rae, 2014).

A matriz principal da liga contém a fase austenita ( $\gamma$ ), apresentando uma estrutura CFC formada majoritariamente por níquel. Esta fase é muito dúctil e apresenta boas condições para difusividade atômica de solutos (Chandler, 1996).

<sup>2</sup> Propriedade física dos metais que define sua capacidade de serem martelados, prensados ou laminados em folhas finas sem quebrar.

A liga Inconel 718 pode conter precipitados  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) dispersos na matriz austenítica, os quais são uma fase endurecedora da liga. O composto possui estrutura ordenada CFC, formada pela substituição de átomos de alumínio ou titânio na rede, dando origem a esta nova estrutura chamada de fase intermetálica L12. Outra possibilidade é a formação do intermetálico  $\gamma''$  (Ni<sub>3</sub>Nb). Devido aos teores de Al e Ti serem mais baixos que os de Nb na liga Inconel 718, a fração de  $\gamma'$  é menor do que de  $\gamma''$  em relação a outras ligas de níquel. As discordâncias, ao atravessar esses precipitados, geram regiões de antifase, o que exige maior energia para elas se moverem na rede, ocasionando um aumento de resistência à fluência (Badrak, 2014; Reed; Rae, 2014).

A principal fase de precipitação da liga Inconel 718 é  $\gamma''$ , a qual apresenta morfologia de discos alongados, coerentes com a matriz austenítica. Sua estrutura cristalina é tetragonal de corpo centrado (TCC). A estabilidade da liga está diretamente ligada à estabilidade dessa fase, que apresenta microestrutura fina e dispersa, auxilia na restrição de movimento de discordâncias (defeitos na rede cristalina), aumentando a assim resistência da liga à deformação plástica (Zhang; Zhao, 2012).

O cromo desempenha um papel crucial na formação de uma camada passiva de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na liga, o que confere alta resistência à corrosão. Essa camada de óxido atua como uma barreira protetora, impedindo a formação de mais óxidos indesejáveis. Além disso, o alumínio, quando presente em teores adequados na liga, também contribui para a formação de um filme semelhante ao de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nas superligas de níquel, como o Inconel 718, é comum encontrar teores de cromo variando entre 6% e 22%, enquanto as quantidades de alumínio/titânio geralmente não ultrapassam 6% em peso. No entanto, é o cromo que desempenha o papel principal como elemento de liga, conferindo resistência à corrosão em altas temperaturas (Donachie; Donachie, 2002).

Nem todas as fases presentes na liga atuam para melhorar o desempenho mecânico. Logo, a composição deve ser cuidadosamente controlada, a fim de se evitar fases topologicamente compactas (FTC). Nas superligas, as FTCs geralmente apresentam formas parecidas com placas finas ou aciculares (agulhas), o que resulta em redução na resistência à ruptura e em baixa ductilidade (Patel; Debarbadillo; Coryell, 2018).

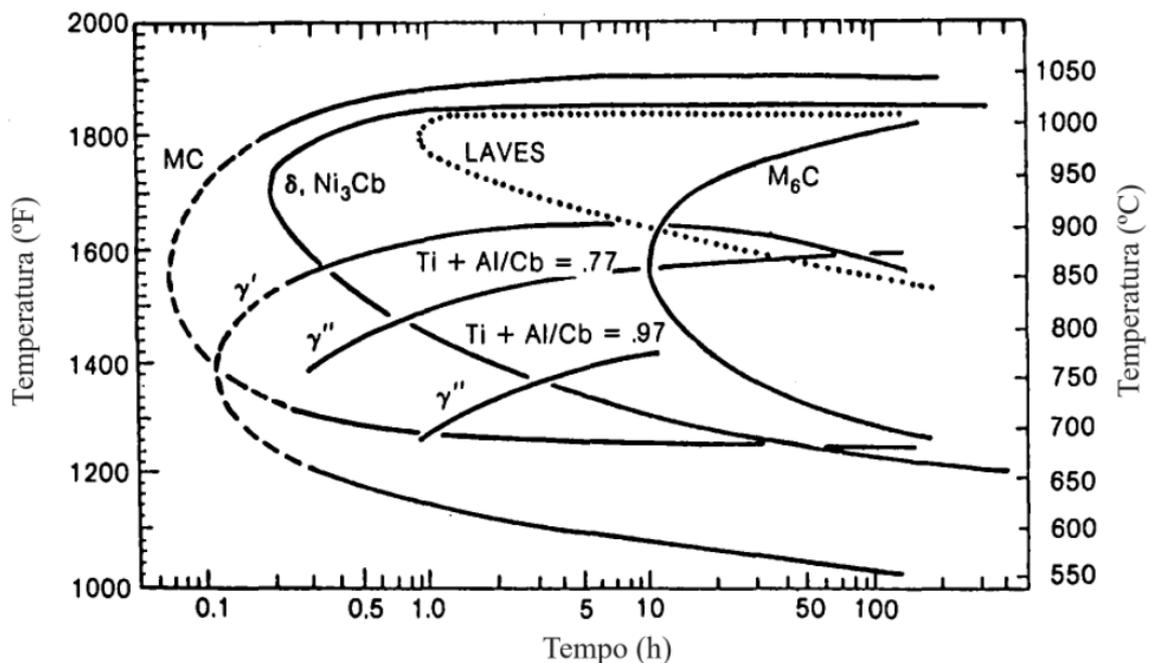
As fases topologicamente compactas são formadas durante o emprego das superligas ou após um resfriamento lento. Exemplos dessas são as fases de Laves,  $\sigma$  e  $\mu$ , que se caracterizam pela sua estrutura cristalina complexa, e formam poliedros de coordenação de Frank-Kasper, que são camadas distintas de hexágonos, pentágonos e triângulos com alto fator de empacotamento atômico, resultando em uma densidade elevada. Elas são compostas

por metais de transição e têm fórmula química em geral do tipo  $A_xB_y$ , sendo A e B os elementos da família dos metais de transição, geralmente  $A = \text{Fe, Ni, Co}$ , tendo  $B = \text{Nb, Mo, Ta, Cr}$  (Reed; Rae, 2014).

As fases topologicamente compactas são consideradas indesejadas, pois reduzem a ductilidade, a resistência à fratura e a tenacidade à fratura (Gialanella; Malandrucolo, 2019). Essas fases são caracterizadas por sua fragilidade devido à ausência de sistemas de deslizamento ativos, o que resulta das complexas estruturas e da natureza direcional das ligações químicas presentes. Assim, as FTCs são locais preferenciais para formação de trincas. A isso, soma-se o fato de que as regiões vizinhas às FTCs têm quantidades menores de elementos refratários como molibdênio, que favorecem a formação das FTCs, impactando negativamente na resistência à fluência e resistência mecânica localizada (Geddes; León; Huang, 2010).

Na figura 2.3 é possível observar os períodos de tempo e condições de temperatura usuais para a formação dos precipitados presentes na liga, tais como a fase de Laves, que não é desejável, assim como de  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , as quais têm importância no comportamento da liga Inconel 718 em altas temperaturas (Chandler, 1996).

Figura 2.3. Diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para a liga Inconel 718. Tratamentos de recozimento realizados nas faixas de 1150 a 1095 °C por 1 h, com têmpera em água. A depleção da fase  $\gamma''$  na fase  $\delta$  estaria na faixa 700 °C, com tempos de tratamento superiores a 5 h.



Fonte: Adaptado de (Chandler, 1996).

Os elementos presentes na liga têm suas quantidades estequiométricas precisamente determinadas para favorecer a resistência térmica e corrosão (molibdênio, tântalo, tungstênio e rênio), resistência à oxidação (cromo e alumínio), resistência à corrosão a quente (titânio) e estabilidade de fase (níquel). Esses elementos ainda podem causar a formação de fases topologicamente compactas (Donachie; Donachie, 2002). As principais fases presentes na liga estudada são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Principais fases presentes na Liga Inconel 718

<b>Fase</b>	<b>Estrutura Cristalina</b>	<b>Precipitado</b>	<b>Características</b>
$\gamma$	CFC	-	Fase de equilíbrio, não magnética com alta ductilidade, pode conter C em solução sólida.
$\gamma'$	CFC	$\text{Ni}_3\text{Al}$ $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$	Fase para aumento da dureza em ligas a base de Ni e Ni-Fe. A rede cristalina tem uma variação pouco significativa da matriz austenita, sendo os precipitados coerentes com a matriz.
$\gamma''$	Tetragonal de corpo centrado	$\text{Ni}_3\text{Nb}$	Fase de fortalecimento principal da liga Inconel 718. O precipitado apresenta partículas coerentes com a matriz austenítica. Estes precipitados podem ser decompostos em precipitados do tipo $\delta$ .
$\delta$	Ortorrômbica	$\text{Ni}_3\text{Nb}$	Observados no Inconel 718, são formados a partir da transformação de $\gamma''$ . Tem formato acicular quando formados entre 815 e 980 °C,. São indesejáveis, pois provocam a fragilização do material.

Fonte: Adaptado pelo autor (Geddes; León; Huang, 2010; Oikava, 2019)

## 2.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA

A implantação iônica assistida por plasma apresenta um conjunto de nomenclaturas que variam de acordo com os métodos de implantação. Alguns exemplos são a implantação de íons de fonte de plasma (PSII), implantação iônica por imersão em plasma (PIII ou PI3), implantação de íons de plasma (PII) e revestimento iônico de plasma (PIP). Na China, generaliza-se a nomenclatura de todo esse conjunto de técnicas PIII como implantação iônica em todas as orientações (Conrad, 2000). De forma geral, ao longo deste trabalho será utilizado o acrônimo PIII referindo-se à técnica de implantação iônica empregada nesta pesquisa.

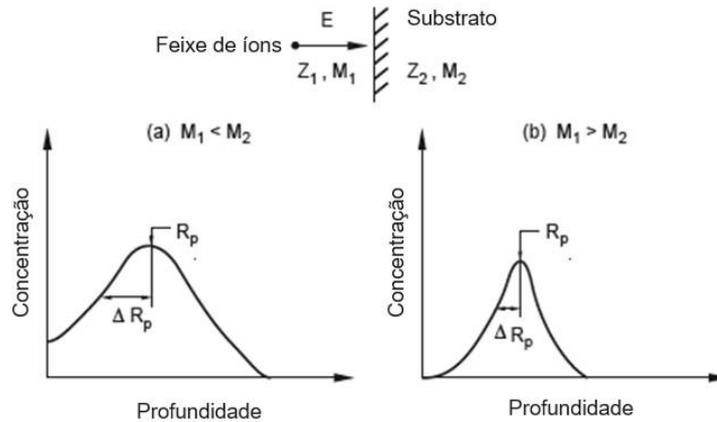
Os tratamentos de superfície por meio do processo de PIII ocorrem pela aplicação de uma diferença de potencial nos íons, contidos no plasma, que são acelerados até colidirem contra a amostra ou material-alvo. Mudanças pequenas causadas pelo alojamento dessas espécies provocam alterações significativas nas propriedades físicas do material implantado, como na dureza, módulo de elasticidade e propriedades termo-ópticas (Nastasi; Mayer, 2006).

Os íons que chegam ao substrato têm certa energia e velocidade, penetram o material e causam múltiplas colisões com a rede até chegar ao repouso, alojando-se nos interstícios, causando desordem e alterações na superfície do material. Estas modificações podem acabar se sobrepondo e formando uma região amorfa, sendo que para isso é necessária uma dose elevada de íons implantados (Nastasi; Mayer, 2006).

Um ponto importante a ser conhecido é a questão da distribuição e profundidade de implantação dos íons. A distribuição típica de íons monoenergéticos, implantados em quantidades moderadas em um substrato amorfo, caracteriza-se como uma gaussiana, considerando que todos os íons têm a mesma energia cinética. A distribuição é caracterizada pelo alcance projetado  $R_p$  e seu desvio  $\Delta R_p$ , como está ilustrado na Figura 2.3.  $Z$  e  $M$  são, respectivamente, o número atômico e massa atômica dos íons incidentes ( $Z_1$  e  $M_1$ ) e da amostra atingida ( $Z_2$  e  $M_2$ ).

A figura 2.4 apresenta distribuições típicas de íons em relação à profundidade de implantação. Em (a), a massa do íon é menor que a massa dos átomos do alvo, o que resulta numa distribuição mais espalhada em relação à profundidade. Quando a massa do íon incidente é maior que a do substrato, caso (b) na Figura, a faixa de distribuição da profundidade fica mais concentrada. Numa primeira análise, a profundidade  $R_p$  depende da massa e da energia do íon, enquanto a largura de distribuição depende da razão entre as massas do substrato e dos íons incidentes (Nastasi; Mayer, 2006).

Figura 2.4. Distribuição de profundidade de átomos implantados em um alvo amorfo para os casos em que a massa do íon é (a) menor e (b) maior que a massa dos átomos do substrato. Em uma primeira aproximação, o alcance médio  $R_p$  depende da massa do íon,  $M_1$ , e energia incidente,  $E$ , enquanto a largura relativa  $\Delta R_p/R_p$  da distribuição depende principalmente da razão entre a massa do íon e a massa do alvo bombardeado,  $M_2$ .



Fonte: (Nastasi; Mayer, 2006, p. 3).

### 2.2.1 Frenagem dos íons na rede

As colisões entre partículas podem provocar diversos fenômenos, onde ambas podem acabar mudando seu momento ou sua energia. No caso da implantação iônica, íons colidem com átomos. Os principais processos que ocorrem nessas colisões são o espalhamento elástico, que envolve troca de momento e energia, e a transferência de carga ressonante. Nessas interações, quando o momento e a energia totais iniciais das partículas são iguais aos valores finais após a colisão, o processo se caracteriza como uma colisão elástica. Quando a soma das energias totais não se mantém a mesma, a colisão é classificada como inelástica (Lieberman, 2000).

Quando um íon penetra em um sólido, ocorre uma série de interações e colisões com os átomos e elétrons presentes no material alvo. Durante essas colisões, a partícula incidente perde energia a uma taxa  $dE/dx$  que varia de alguns  $\text{eV nm}^{-1}$  a  $100 \text{ eV nm}^{-1}$ . A taxa de perda de energia depende da energia envolvida, massa atômica do íon, número atômico e densidade do material do substrato. A distribuição das colisões foi mencionada anteriormente neste capítulo. O alcance  $R$ , medido desde a entrada do íon no material até seu repouso, é dado por (Nastasi; Mayer, 2006)

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{\frac{dE}{dx}} dE, \quad (2.1)$$

onde  $E_0$  é a energia do íon incidente e  $dE/dx$  a taxa de perda de energia dissipada pela distância, também denominada de potencial de frenagem, sendo  $E$  a energia e  $R$  o alcance do

íon. O ponto de repouso ou de alojamento do íon no interior do material se relaciona, assim, à taxa de perda de energia.

A grandeza  $dE/dx$  compreende a soma de dois efeitos, nuclear e eletrônico. A frenagem nuclear  $(dE/dx)_n$  diz respeito à interação dos íons com os núcleos dos átomos que compõem o alvo; a interação  $(dE/dx)_e$ , frenagem eletrônica, diz respeito a frenagem entre íons e elétrons que compõem a rede do alvo. Assim, tem-se a seguinte relação (Biersack; Ziegler, 1982):

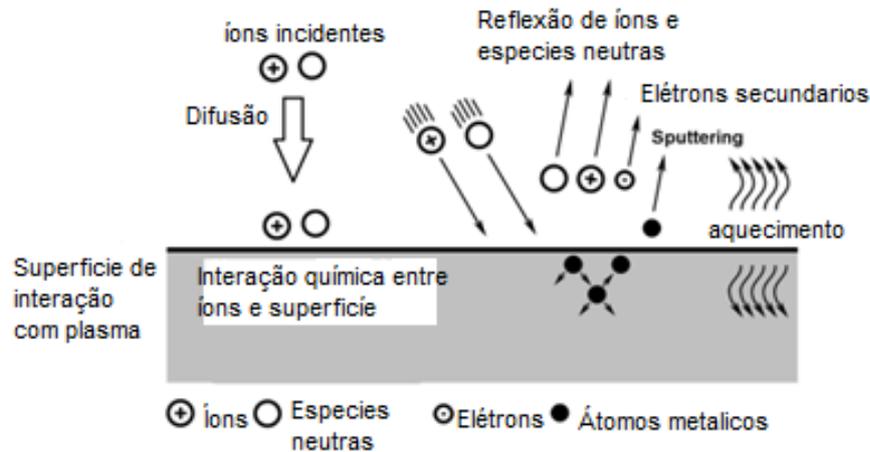
$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e. \quad (2.2)$$

A partir de cálculos com o potencial de frenagem, é possível determinar a distribuição média de íons em relação à profundidade. Biersack e Haggmark (1980) desenvolveram um algoritmo de computação gratuito, que realiza o cálculo dos valores teóricos de distribuição e parada dos íons no substrato através de simulações, utilizando o método de Monte Carlo. Nesse algoritmo, pode-se observar a trajetória de cada um dos íons incidentes, com números razoáveis de partículas para simulação. O programa é conhecido como SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*). Ele fornece também os danos causados à camada superficial do substrato por sputtering e criação de vacâncias, assim como o número de partículas retro-espalhadas (Biersack; Ziegler, 1982; Ziegler; Ziegler; Biersack, 2010).

O processo de bombardeio de uma superfície causa decaimento pelo desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido. Este fenômeno é mais conhecido pelo seu termo em inglês, *sputtering*. O *sputtering* ocorre devido à troca de momento associada ao impacto de partículas energéticas na superfície. Para que a remoção dos átomos seja possível, é necessário que a energia dos íons incidentes seja igual ou superior à energia de ligação dos átomos constituintes da estrutura do substrato (Alves Junior, 2001).

A colisão de íons com a superfície também provoca o aumento de temperatura do material atingido, pois parte da energia é transformada em calor devido ao impacto, o que depende da corrente de plasma empregada no processo (Alves Junior, 2001; Nastasi; Mayer, 2006). Na figura 2. 5, representa-se múltiplos fenômenos envolvidos na interação do íon com a superfície, como o efeito cascata, emissão de fótons e elétrons secundários. Este último tópico será discutido a seguir.

Figura 2.5 - No decorrer do processo de implantação iônica, ocorrem diversas interações físico-químicas. Nesse contexto, evidencia-se o fenômeno denominado de sputtering, responsável pela ejeção de átomos do substrato. Adicionalmente, a introdução dos íons implantados induz à formação de discordâncias e vacâncias no material



Fonte: Adaptado pelo autor (Cardoso; Mafra; Brunatto, 2016).

### 2.2.2 Emissão de elétrons secundários

Em uma implantação iônica, devido às colisões, uma parte significativa de energia é depositada na superfície, que pode excitar os elétrons presentes na superfície do material de modo que estes, chamados elétrons secundários, acabem sendo emitidos (Conrad, 2000). Como a diferença de potencial aplicada no material presente no catodo é negativa, os elétrons são repelidos na direção contrária à do material alvo.

No processo de implantação iônica, a corrente total líquida medida ( $I_T$ ) durante o tratamento é a soma da corrente de íons ( $I_i$ ) com a corrente de elétrons secundários ( $I_s$ ). A corrente de elétrons secundários é dada pela relação

$$I_s = \gamma_s I_i, \quad (2.3)$$

onde  $\gamma_s$  é o coeficiente de emissão de elétrons secundários. Assim, a corrente total é

$$I_T = I_s + I_i = (\gamma_s + 1)I_i. \quad (2.4)$$

A corrente de íons pode ser encontrada sabendo-se o valor de  $\gamma_s$ . Segundo Shamim et al. (SHAMIM et al., 1991), o valor do coeficiente de elétrons secundários pode ser obtido pela extrapolação da equação empírica

$$\gamma_s = \gamma_s^* \sqrt{\frac{V}{V^*}}, \quad (2.5)$$

onde,  $\gamma_s^*$  é o coeficiente de elétrons secundários conhecido na tensão  $V^*$ , e  $V$  é a tensão empregada durante o tratamento realizado.

### 2.2.3 Fluência de íons e energia de pulso

De Oliveira et al. (De Oliveira et al., 2018) buscaram compreender e aprimorar o controle de nitretação de aços austeníticos e austenítico-ferríticos. Mostrou-se que as propriedades da camada formada durante o processo de nitretação por implantação iônica dependem de dois fatores: (i) da fluência ( $\Gamma$ ), que é a quantidade de íons que chegam à superfície por unidade de área; e (ii) da energia entregue pelos íons do plasma a cada pulso de alta tensão. A fluência é dada por

$$\Gamma = \frac{J_i L f t}{Z e} \quad (2.6)$$

Nessa equação,  $J_i = I_i / A$  é a densidade de corrente de íons, onde  $A$  é a área do catodo;  $L$  é a largura de pulsos,  $f$  a frequência,  $e$  é a carga elementar,  $Z$  a carga média de íons e  $t$  é o tempo total de tratamento. Com a equação (2.4), a fluência é dada por

$$\Gamma = \frac{J_{Total} L f t}{Z e (1 + \gamma_s)} \quad (2.7)$$

A energia com a qual os íons chegam à superfície resulta em alterações na região compreendida pela profundidade de penetração no alvo, além da emissão de elétrons secundários e aumento da temperatura. Tal energia por unidade de área pode ser calculada por

$$\frac{E}{A} = \frac{P \Delta t}{A} \quad (2.8)$$

onde a potência é  $P = VI$ . Com a definição de densidade de corrente  $J$ , tem-se

$$\frac{E}{A} = V J \Delta t \quad (2.9)$$

A energia de pulso diz o quanto de energia é depositado no material ao longo do tempo, que é a largura de pulso ( $\Delta t = L$ ). Considerando-se apenas a contribuição de energia dos íons no parâmetro da densidade de corrente ( $J$ ),

$$\frac{E}{A} = V J_i L \quad (2.10)$$

Sendo

$$J_i = \frac{J_{Total}}{(\gamma_s + 1)} \quad (2.11)$$

chega-se, então, à energia de pulso por unidade de área,

$$\frac{E}{A} = \frac{V J_{Total} L}{(\gamma_s + 1)} = V J_i L \quad (2.12)$$

No trabalho de de Oliveira et al. (2018), o parâmetro da equação anterior se mostrou mais favorável ao controle das condições de tratamento para um aço inoxidável austenítico-ferrítico (UNS S32750). Sugere-se que o parâmetro da Eq. 2.12 incorpora as variáveis advindas do controle pela fluência e pela temperatura, que são outros métodos empregados

amplamente em estudos sobre modificação de superfícies por plasma (De Oliveira et al., 2018). A densidade de energia por pulso resulta em um refinamento às condições de tratamento. Nesta dissertação, a  $E/A$  será confrontada com temperatura de tratamento e fluência, agora para a liga Inconel 718.

## 2.3 DIFUSÃO

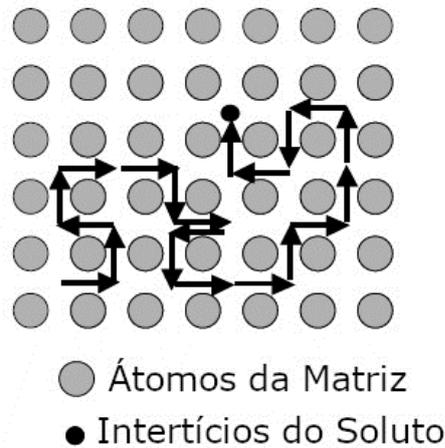
A difusão em sólidos é um processo onde a matéria é transportada de uma região a outra devido ao movimento térmico das moléculas ou átomos presentes no material. No processo de implantação iônica, um íon com uma energia média de aproximadamente 1 keV tem um alcance de aproximadamente 10 nm (Nastasi; Mayer, 2006). Nesta aproximação, a temperatura não é considerada. Assim, a difusão térmica tem papel essencial durante implantação para a formação de camadas maiores nos processos de tratamento.

A energia térmica nos tratamentos por plasma, e/ou energia provinda de fontes externas ao plasma, permite a difusão de nitrogênio no material, levando-o a ocupar regiões de interstício nas redes cristalinas. Isto provoca distorções nos parâmetros de rede ou mudanças de fase como formação de nitretos. A austenita modificada com doses elevadas de nitrogênio é chamada austenita expandida,  $\gamma_N$  ou fase S. (Dong, 2010; Parascandola; Möller; Williamson, 2000). Estas denominações serão utilizadas nas discussões desse trabalho.

### 2.3.1 Difusão intersticial

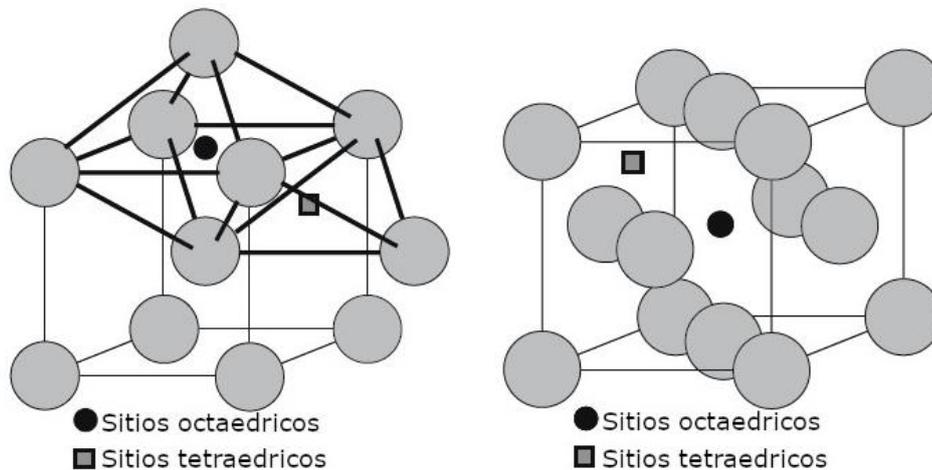
Na difusão em sólidos cristalinos, os átomos de soluto podem se mover entre sítios intersticiais, ocupando espaços na rede cristalina como esquematizado na Figura 2.5 (Nastasi; Mayer, 2006). Esse fenômeno, conhecido como intersticialidade, ocorre quando um átomo de impureza em uma rede transita para um local vago nos arredores. Em redes cristalinas como as cúbicas de face centrada e de corpo centrado, mostradas na Figura 2.6, os átomos de soluto menores podem ser incorporados nos espaços intersticiais, difundindo-se ao saltar de um sítio intersticial para outro (Cremasco, 2019; Mehrer, 2007).

Figura 2.6. Mecanismo Intersticial direto de difusão



Fonte: Adaptado (Mehrer, 2007).

Figura 2.7. Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos na rede cubica de corpo centrado a direita e cubica de face centrada a esquerda.

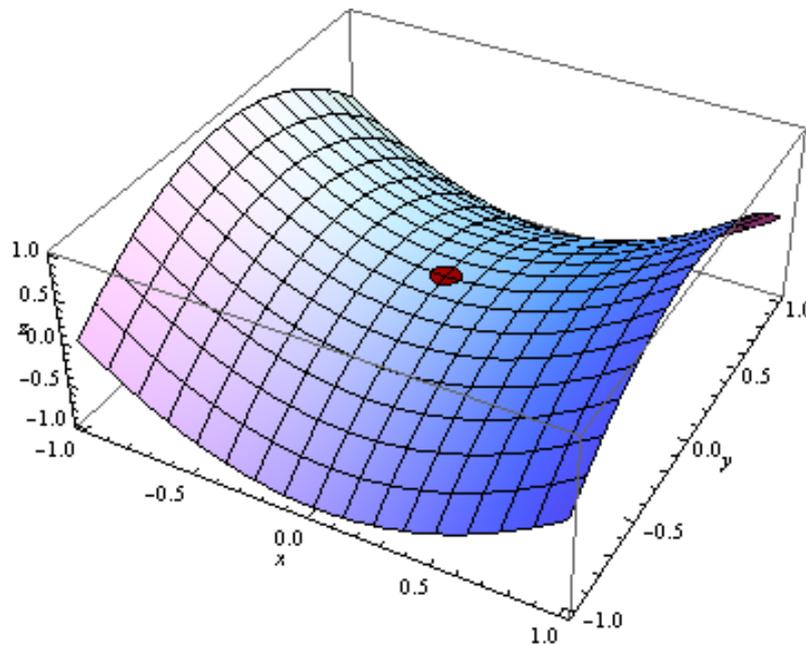


Fonte: Adaptado de (Cremasco, 2019; Mehrer, 2007).

A transição intersticial começa a partir de uma posição de equilíbrio, atinge a configuração do ponto de sela ou ponto de máxima energia de distribuição de soluto (Figura 2.8), e instala-se no sítio intersticial adjacente. Esse é o mecanismo de difusão conhecido como mecanismo intersticial direto, no qual nenhum defeito é necessário para a ocorrência dos saltos intersticiais diretos. Além disso, nenhum termo de concentração de defeito entra na equação da difusividade, que será apresentada posteriormente, e nenhuma energia de formação de defeito contribui para a energia de ativação da difusão, portanto, o átomo intersticial não precisa que um defeito exista ou apareça para realizar um salto. Geralmente,

os coeficientes de difusão de átomos que migram diretamente pelo interstício são bastante altos, o que é relevante para o caso estudado da difusão de átomos de nitrogênio durante a nitretação (Mehrer, 2007).

Figura 2.8. Representação de uma configuração de distribuição com ponto de sela da função  $x^2-y^2$ . O ponto em vermelho representa a região com maior deformação da distribuição, ponto de máximo, os eixos estão em valores arbitrários para representar a função.

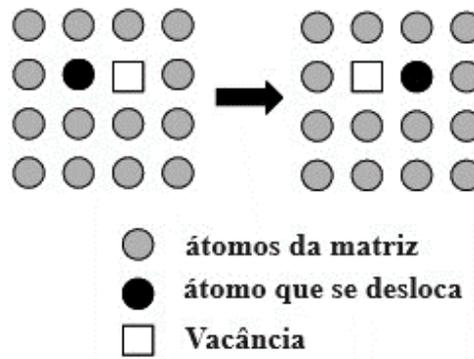


Fonte: Adaptado de (Anton; Bivens; Davis, 2002)

### 2.3.2 Mecanismo de difusão por Vacância

As vacâncias são os defeitos atômicos mais importantes induzidos termicamente em metais (Antczak; Ehrlich, 2010), e constituem um dos principais mecanismos de difusão na matriz de átomos e solutos substitucionais em metais. Um átomo se difunde por este mecanismo quando salta para uma vaga vizinha, como mostra a Figura 2.7. Cada átomo se move através do cristal realizando uma série de trocas com vacâncias presentes nas proximidades (Antczak; Ehrlich, 2010; Mehrer, 2007).

Figura 2.9. Mecanismo de difusão por monovacâncias



Fonte: Adaptado de (Mehrer, 2007).

### 2.3.3 Difusão em sólidos cristalinos

A difusão mássica em sólidos cristalinos é regida pela interação entre o soluto e a matriz sólida, levando em consideração não apenas as características atômicas, mas também a geometria da matriz, conforme ilustrado na Figura 2.6. Neste contexto, quando se trata de sólidos cristalinos, o meio apresenta não apenas propriedades atômicas, mas também uma estrutura geométrica que influencia o movimento do soluto ao longo da rede cristalina (Antczak; Ehrlich, 2010; Mehrer, 2007).

O sistema em análise envolve um soluto cujos átomos são menores que aqueles presentes na rede cristalina. Esse soluto segue predominantemente o mecanismo intersticial, movendo-se entre os átomos vizinhos e ocupando regiões disponíveis ao longo da rede cristalina. Esse movimento está sujeito a preferências energéticas específicas para suas ocupações (Sözen, 2022).

O trabalho inspirador de Fick, inicialmente focado na difusão em gases e líquidos, estabeleceu a base para se compreender o mecanismo da difusão em sólidos cristalinos. Também de fundamental importância é a equação de Arrhenius, traz a velocidade da reação química e a difusividade de forma dependente da temperatura, dada por

$$D = D^* \exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T}\right), \quad (2.13)$$

onde  $D$  é a constante da velocidade de reação,  $D^*$  é o fator pré-exponencial e  $\Delta H$  representa a entalpia de ativação (energia de ativação),  $k_B$  e  $T$  são respectivamente a constante de Boltzmann e temperatura dada em Kelvin (Cremasco, 2021). Através desta relação é possível

determinar a velocidade de reação química (difusão) e valores de energia de ativação dos de difusão em sólidos cristalinos.

#### 2.3.4 Equação de difusão de Fick

Todo material que esteja livre para se mover experimentará uma redistribuição líquida em resposta a um gradiente de concentração. O movimento será em favor de se reduzir os valores dos gradientes de concentração. A região de alta concentração possui mais átomos de impureza, assim há um movimento líquido de impurezas para longe da concentração máxima. As leis básicas de difusão são utilizadas para descrever fenômenos de transferência de calor, movimentos dos elétrons, impurezas gasosas, como poluição do ar e até mesmo estatísticas de população animal. Esse fluxo de concentração é descrito pela Lei de Fick (Campbell, 2007).

De acordo com Fick, a descrição de fluxo de soluto A, em determinado meio B, se comporta de forma semelhante ao fluxo de calor por condução térmica, na qual a força motriz para o fluxo de matéria é o gradiente de concentração. A equação básica que descreve o fluxo de difusão é chamada de primeira Lei de Fick (Campbell, 2007; Cremasco, 2021),

$$J_{A,Z} = -D_{A,B} \frac{\partial C_A}{\partial Z}, \quad (2.14)$$

onde  $C_A$  representa o gradiente de concentração da impureza ou soluto,  $D$  é o coeficiente de difusão, e  $J_{A,Z}$  representa o fluxo molar do soluto A na direção Z. A unidade de  $J_D$  é em números de quantidade de matéria por tempo por unidade de área. O sinal negativo representa o fato de o movimento ser em função do decaimento do gradiente químico (Cremasco, 2019).

A primeira lei de Fick estabelece que a matéria migra de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração de matéria. A analogia para a lei de Fick vem da lei de Fourier para o fluxo de condução de calor. Ambas são chamadas de leis fenomenológicas, as quais apresentam forças motrizes de concentração para a lei de Fick,  $\frac{\partial C_A}{\partial Z}$ , e de temperatura para lei de Fourier,  $\frac{\partial T}{\partial Z}$ , tendo como base as respectivas diferenças entre variação de gradiente de concentração  $\Delta C \neq 0$  e gradiente de temperatura  $\Delta T \neq 0$ , para que ocorra o fluxo característico de cada descrição, uma vez que os fenômenos são resultados de uma diferença (Campbell, 2007; Cremasco, 2019, 2021).

A lei de Fick descreve com precisão o processo de difusão. Uma forma de desenvolver uma maneira mais clara para sistemas de implantação iônica com esta equação seria partindo de um sistema com uma barra longa de seção transversal uniforme A, como mostrado na

Figura 2.10. Considerando-se um pequeno volume com comprimento  $dx$ , tem-se (Campbell, 2007; Cremasco, 2021)

$$\frac{J_{A2} - J_{A1}}{dx} = \frac{\partial J}{\partial x}, \quad (2.15)$$

Onde  $J_{A2}$  representa o fluxo que sai do volume e  $J_{A1}$  o fluxo que entra no volume. Se estes fluxos forem iguais não ocorre variação de volume; logo, os fluxos sendo diferentes a concentração de soluto no volume deve mudar. A quantidade de soluto neste elemento de volume significa apenas o produto da concentração e do elemento de volume diferencial ( $A \cdot dx$ ). Assim, tem-se a seguinte equação de continuidade:

$$\frac{dN}{dt} = A dx \frac{\partial C}{\partial t} = -A(J_{A2} - J_{A1}) = -A dx \frac{\partial J}{\partial x}, \quad (2.16)$$

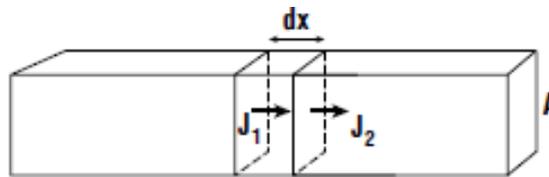
onde  $N$  é a quantidade de soluto no elemento de volume, ou

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x}. \quad (2.17)$$

Com a primeira lei de Fick pode ser escrita, de forma mais geral, da seguinte forma:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (2.18)$$

Figura 2.10. Representação de um sistema em forma de uma barra, onde se tem uma variação de elemento de volume, com uma seção transversal uniforme de área  $A$ , onde  $J_1 = J_{A1}$  e  $J_2 = J_{A2}$  representando os fluxos de soluto entrando e saindo do elemento de volume.



Fonte: Adaptado de (Cremasco, 2019).

Fick propôs uma equação diferencial de segunda ordem parcial linear para descrever a distribuição de concentração de soluto no tempo e no espaço, escrita da seguinte forma,

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}. \quad (2.19)$$

Esta equação, conhecida como segunda lei de Fick, possibilita a descrição de diversos fenômenos relacionados à transferência de massa. A equação 2.17 informa que o coeficiente de difusão não depende da concentração de soluto (Campbell, 2007). Existem sistemas onde o coeficiente de difusão depende da concentração de soluto. O fenômeno de difusão mássica é dito não fickiana, cuja a equação é escrita como

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} [D_{AB}(C_A)C_A]. \quad (2.20)$$

Soluções para as equações 2.17 e 2.18 envolvem diversos sistemas com distintas condições de contorno, além de outras considerações sobre difusão mássica e quantidade de

movimento. Há modelos que apresentam soluções para difusão anômala não fickiana, descritos por equações diferenciais fracionárias na forma (SUN et al., 2010)

$$\frac{\partial^\alpha C_A}{\partial t^\alpha} = K \frac{\partial^{2\beta} C_A}{\partial |x|^{2\beta}}, 0 < \alpha \leq 1; 0 < \beta \leq 1, (2.21)$$

onde K é o coeficiente generalizado ou anômalo da difusão, e  $\alpha$  e  $\beta$  são os coeficientes fracionados de tempo e espaço. Os casos  $0 < \alpha/\beta < 1$ , equivalem à subdifusão; para  $\alpha/\beta > 1$ , existe superdifusão; se  $\alpha = \beta = 1$  tem-se a difusão fickiana com  $K = D_{AB}$ . A equação 2.19 é reconhecida como equação cinética fracionada do coeficiente anômalo constante (Sun et al., 2010).

Além de apontar a nítida relação de causa e efeito para o fenômeno difusivo, em que a causa é o gradiente de concentração e o efeito é o fluxo de matéria (Cremasco, 2021), a 1ª lei de Fick pode ser explicada através da teoria cinética dos gases, partindo dos trabalhos do físico alemão Rudolf J. E. Clausius (1822 – 1888) sobre o caminho livre médio, onde em 1858 foi definido a distância entre os centros de moléculas na iminência de colisão.

Assim como o trabalho do escocês James Clerk Maxwell (1831 – 1879), que em 1859 e 1860, descreveu as colisões elásticas entre moléculas, partindo do pressuposto de esferas rígidas, contribuindo para uma teoria relacionada a fenômenos de transporte, introduzindo o conceito da distribuição de velocidades de moléculas de um gás perfeito, conhecida como distribuição de Maxwell (Cremasco, 2019). Os trabalhos de Clausius e Maxwell possibilitaram a criação de uma expressão para o coeficiente de difusão mássica, sendo

$$D_{AA} = \frac{1}{3} \Omega \lambda, (2.22)$$

onde  $D_{AA}$  é o coeficiente de autodifusão mássica do soluto A no meio constituído de suas próprias moléculas;  $\Omega$  representa a velocidade média molecular e  $\lambda$  é o caminho livre médio. A relevância da teoria cinética dos gases para a compreensão da difusão mássica reside na sua capacidade de estabelecer que o coeficiente de difusão, assim como o fenômeno em si, está associado à interação molecular soluto-meio. Esse vínculo está intimamente ligado à mobilidade do soluto no meio, bem como ao trajeto característico que este deve percorrer, enfrentando a resistência do meio. Essa compreensão empírica pode ser aplicada a outros estados da matéria, assim como será empregado na interpretação de resultados deste trabalho (Cremasco, 2019).

## 2.4 A PROPOSTA: IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE NITROGÊNIO EM UMA SUPERLIGA DE NÍQUEL

A liga Inconel 718 apresenta, em sua microestrutura, precipitados do tipo  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ) e  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), formados por rotas térmicas de precipitação, os quais contribuem para o endurecimento da liga. Esta, assim como outras superligas de níquel, apresenta capacidade elevada de resistir à corrosão. Mas a dureza e a resistência ao desgaste baixas podem ser fatores limitantes à aplicação desses materiais, mesmo apresentando características elevadas de resistência a corrosão. Nesse sentido, os processos de nitretação podem fornecer aumento da resistência tribo-mecânica das superfícies (Chollet et al., 2013; Dong, 2010).

O alcance de penetração dos íons durante a implantação iônica pura é pequeno, da ordem de nanômetros, o que é pouco interessante para o desgaste tribológico. No entanto, o processo de PIII envolve implantação e difusão, o que resulta em camadas com espessura comparável àquelas obtidas por outros métodos de nitretação por plasma. Assim, a difusão de nitrogênio na superfície do material aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura de tratamento, o que pode ser feito tanto de forma externa quando pela própria energia térmica da implantação (Nastasi; Mayer, 2006).

Nas diversas ligas à base de níquel, os processos de implantação iônica são utilizados, em geral, para melhoria na resistência ao desgaste das superfícies (Chollet et al., 2013; Makishi; Nakata, 2004; Maniee; Mahboubi; Soleimani, 2020; Zhang et al., 2017). Nesses trabalhos, utilizaram-se processos diversos de nitretação para a modificação das superfícies. As camadas formadas, contendo austenita expandida, geralmente têm espessura menor que 1  $\mu\text{m}$ . Quanto maior for o teor de níquel na liga, mais difícil será a formação da fase expandida. Porém, as superfícies modificadas ainda podem ser benéficas para a resistência ao desgaste do material (Alves Junior, 2001; Nastasi; Mayer, 2006; Sugahara et al., 2014).

Faz-se ainda necessário compreender o papel dos elementos formadores da liga na formação de uma camada protetora com nitrogênio (Chollet et al., 2013; Dong, 2010). Outra questão a ser resolvida diz respeito ao controle da camada modificada, explorando-se variáveis da PIII que vão além da mera variação da temperatura. Assim, neste trabalho, visou-se contribuir nessa linha de estudo, empregando-se a técnica PIII sob diferentes condições de frequência, corrente, energia de pulso e fluência (Nastasi; Mayer, 2006). Este é um tema de nosso Grupo de Pesquisas, que agora se estende para a classe das superligas de níquel.

O controle das características estruturais e microestruturais da camada modificada é algo desejável e benéfico; para além do desempenho do produto, os estudos aqui propostos têm também um caráter básico, buscando-se a compreensão dos processos de formação da camada modificada na liga Inconel 718, assim como a interação da implantação iônica com os precipitados presentes no material.

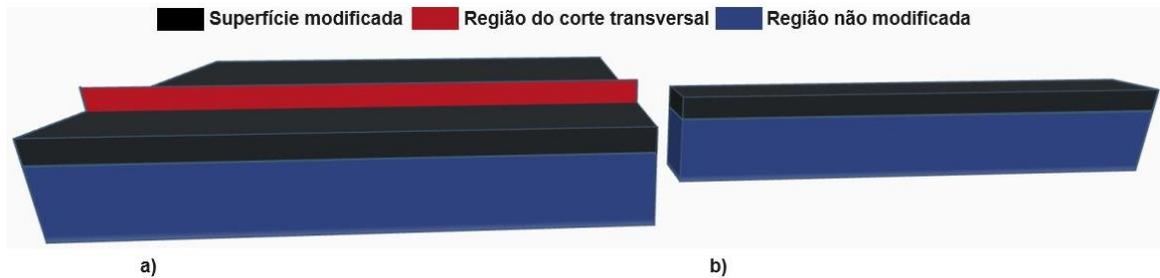
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA

Um bloco de Inconel 718 foi cortado por eletroerosão em formato de pequenas placas quadradas com dois centímetros de lado e aproximadamente 0,4 cm de espessura. As amostras foram fabricadas pela empresa Howco Group (Reino Unido), onde parte do processo de fabricação industrial inclui solubilização a 1089 °C por 1h05, seguido pelo processo de envelhecimento à temperatura de 788 °C com duração 7 h, sendo um tratamento típico para o Inconel 718, realizado pela Howco Group. Em seguida, as amostras foram polidas sucessivamente com lixas d'água abrasivas à base de SiC, especificadas como P80, P320, P600, P800, P1000, P1200, P1500, P2000, P2500 e P3000. O procedimento foi finalizado com soluções de alumina com granulometrias de 1 µm, 0,05 µm e acabamento em 0,03 µm. Após o polimento, as amostras passaram por banhos sucessivos em ultrassom, de 15 min cada, com acetona, álcool isopropílico e água destilada.

Para se observar a camada formada após processo de nitretação, as amostras foram cortadas na seção transversal, como esquematizado na Figura 3.1. A lateral da amostra cortada foi polida da mesma forma como citado anteriormente. Nessa região apenas polida, realizou-se análise de nitrogênio por EDS, a ser descrito adiante neste capítulo. O ataque químico para visualização da camada foi executado num segundo momento, de modo a se evitar quaisquer efeitos das reações na contagem de nitrogênio. O reagente consistiu numa solução com 10 mL de água oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 20 mL de H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (ácido nítrico) e 20 mL de HCl (ácido clorídrico). O ataque foi realizado utilizando-se um algodão embebido na solução, friccionando-o contra a superfície de 5 a 10 vezes até o início da reação na amostra. Este procedimento é conhecido como método *swab*. A preparação metalográfica e ataque químico foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas e Superfícies da UEPG.

Figura 3.1. Representação esquemática do corte realizado na seção transversal das amostras. A amostra nitretada por PIII (a) foi seccionada na região central, indicada pela faixa vermelha, originando a fatia para análise na seção transversal (b).



Fonte: O autor.

### 3.2 TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO

A composição do material Inconel 718, de acordo com os padrões da empresa Howco Group e obtidas por identificação positiva de material (PMI), é apresentada na Tabela 3.1. A nitretação foi realizada por implantação iônica por imersão em plasma (PIII – *plasma immersion ion implantation*). A Figura 3.2 apresenta um esquema do PIII do Laboratório de Implantação Iônica e Plasma (LIIP) da UEPG. Ele é composto por uma câmara de 100 L de aço inoxidável, sistema de resfriamento a água, misturador de gases, bomba de vácuo, gerador de plasma remoto por radiofrequência com potência de 300 W e frequência de trabalho de ~13,6 MHz, fonte pulsada com tensão máxima de 25 kV, controlador de frequência com faixa de trabalho de 0,5-4 kHz, largura de pulso de trabalho variando entre 10-50  $\mu$ s e corrente de trabalho de 0-1 A. Determinou-se a temperatura por meio de um pirômetro ótico.

Tabela 3.1. Concentração em porcentagem peso dos elementos principais da liga Inconel 718, obtida por identificação positiva de material (PMI).

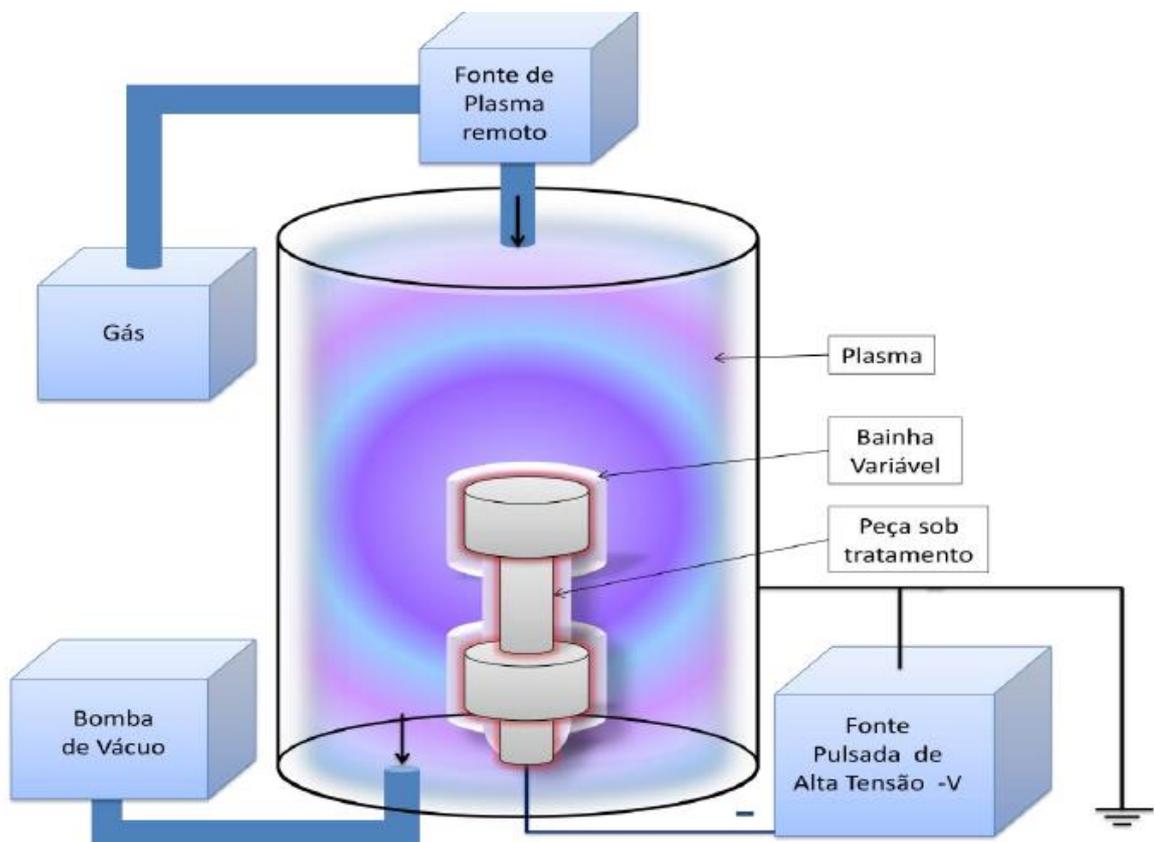
Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al	Co
53,45	18,28	18,81	4,94	2,83	0,93	0,5	0,23

Fonte: Adaptado de (Howco Group, 2021)

As nitretações foram realizadas nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C sendo que, na temperatura intermediária, variou-se os parâmetros de energia de pulso e fluência, como mostrado na Tabela 3.2., seguida da tabela 3.3 que apresenta os valores de coeficiente de elétrons secundários utilizados para calcular os valores de fluência e energia de pulso. Os

parâmetros escolhidos se baseiam em outros trabalhos realizados pelo grupo, como em (Chuproski et al., 2024; De Oliveira et al., 2018), buscando-se o melhor controle para a formação da fase austenita expandida  $\gamma_N$  durante o tratamento. Nos cinco tratamentos, as atmosferas do plasma foram constituídas por 50%  $N_2$  e 50%  $H_2$ , pressão média de 2,4 Pa e duração de tratamento de 3 h. As amostras foram nomeadas segundo a temperatura de nitreção: aquelas produzidas sob a mesma temperatura foram denominadas por esta variável seguida do valor da frequência usada no tratamento.

Figura 3.2. Representação do sistema PIII da UEPG, composto por fonte de plasma, entrada de gás, fonte pulsada de alta tensão e bomba de vácuo.



Fonte: (De Oliveira, 2016)

Tabela 3.2. Parâmetros utilizados durante os tratamentos no Inconel 718. Pressão (p) em pascal, frequência (f), temperatura (T), diferença de potencial (V), corrente (I) e largura de pulso (L).

<b>Amostra</b>	<b>p (Pa)</b>	<b>f (kHz)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>V (kV)</b>	<b>I (A)</b>	<b>L (µs)</b>
<b>300</b>	2,52 ± 0,03	0,6	297 ± 3	9,5 ± 0,2	0,64 ± 0,01	30
<b>350-0,7</b>	2,51 ± 0,01	0,7	350 ± 3	9,5 ± 0,2	0,78 ± 0,01	30
<b>350-1,0</b>	2,51 ± 0,01	1,0	350 ± 3	8,2 ± 0,1	0,78 ± 0,01	30
<b>350-1,8</b>	2,54 ± 0,01	1,8	350 ± 3	6,5 ± 0,1	0,72 ± 0,01	24
<b>400</b>	2,49 ± 0,01	1,6	400 ± 3	9,8 ± 0,2	0,91 ± 0,01	12
<b>Referência</b>	--	--	--	--	--	--

Fonte: O autor.

Tabela 3.3. Tabela com os valores utilizados para calcular a fluência e energia de pulso, calculados a partir da equação 2.5.

<b>Condição</b>	<b>300</b>	<b>350-0,7</b>	<b>350-1,0</b>	<b>350-1,8</b>	<b>400</b>
$\gamma_s$	3,46	3,46	3,20	2,86	3,45

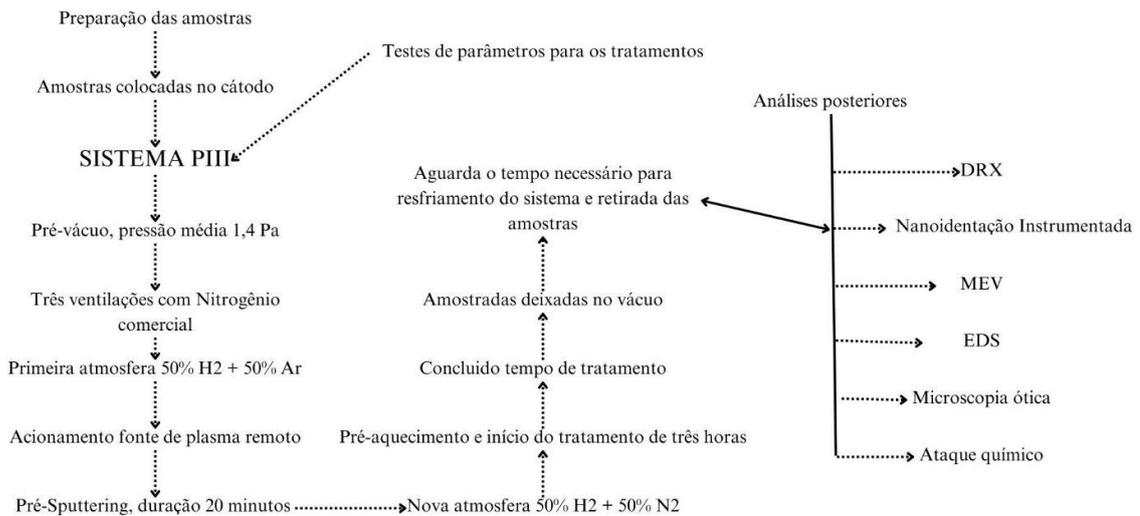
Fonte: O autor.

Visando-se à reprodutibilidade, todos os tratamentos foram realizados de acordo com o seguinte protocolo:

- (i) as amostras foram posicionadas no cátodo;
- (ii) a câmara foi evacuada à pressão de base (1,5 Pa), e em seguida submetida a três ventilações sucessivas com N<sub>2</sub> comercial, com novas evacuações;
- (iii) etapa de remoção de impurezas e óxidos por *sputtering*: inserção da mistura gasosa 50% H<sub>2</sub> e 50% Ar e ignição do plasma sob largura de pulso  $L = 30 \mu\text{s}$ , frequência  $f = 1 \text{ kHz}$ , corrente total  $I = 0,6 \text{ A}$  e duração de 20 min;
- (iv) Troca para a atmosfera de nitretação (50% N<sub>2</sub> e 50% H<sub>2</sub>);
- (v) Aquecimento até a temperatura desejada sob largura de pulso ( $L = 30 \mu\text{s}$ , frequência  $f = 1 \text{ kHz}$  e uma rampa de corrente de 0,24 a 0,88 A, com incrementos de 0,08 A a cada 2 min;
- (vi) aplicação dos parâmetros de tratamento estabelecidos e início das nitretações.

Durante o tratamento, a temperatura variou na ordem de 2 a 3% em função da sua dependência aos parâmetros de implantação, que não permanecem constantes ao longo do tempo. De modo semelhante, a pressão medida durante o processo flutuou por causa das variações de fluxo de gás dentro da câmara. A Figura 3.3 apresenta um organograma demonstrando a rotina de trabalho realizado durante os tratamentos no sistema PIII.

Figura 3. 3. Diagrama do procedimento realizado no sistema PIII LIIP/UEPG.



Fonte: O autor.

### 3.3 MICROSCOPIA ÓTICA

O microscópio ótico (Olympus BX53) foi usado na observação dos grãos, revelados após os ataques químicos, observando-se também algumas possíveis alterações na superfície em decorrência do tratamento por plasma realizado nas amostras. Não foi possível observar com clareza a camada nitretada nos cortes transversais, pois o microscópio não possui resolução suficiente para isso.

### 3.4 MEV E EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (C-Labmu/UEPG), em um equipamento FEG (*field emission gun*) MIRA Tescan. As superfícies foram analisadas antes e após as nitreções, principalmente nas seções transversais de cada amostra.

O princípio de funcionamento de um MEV envolve a interação de um feixe de elétrons, com diâmetro da ordem de nanômetros, com a superfície da amostra estudada. O feixe varre a superfície em linhas sucessivas, emitindo elétrons e fótons que são coletados pelos detectores específicos e transformados em sinais de vídeo (Dedavid; Gomes; Machado, 2007). Na maioria dos aparelhos, a fonte de elétrons é um filamento de tungstênio (W) aquecido, operado nas faixas de tensões de 1-50 kV, embora haja também filamentos de hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>) (Dedavid; Gomes; Machado, 2007; Maliska, 2005).

Diferentemente dos MEV, os microscópios com a presença de um canhão de elétrons por emissão de campo (FEG) emitem elétrons por tunelamento, a partir de uma ponteira de tungstênio com raio de curvatura de cerca de 100 nm, aplicando-se campos elétricos da ordem 10<sup>9</sup> V/m, o canhão se encontra em um vácuo ultra alto de ~10<sup>-8</sup> Pa. A principal diferença entre um equipamento MEV e um MEV-FEG está na durabilidade do equipamento e qualidade de imagem gerada pelo equipamento. O MEV-FEG trabalha a baixas temperaturas, tendo uma vida útil na ordem 10000 horas, enquanto que MEV's que operam com filamentos de tungstênio ou lantânio tem vida útil de 40 a 100 e 200 a 1000 horas, respectivamente (Maliska, 2005).

No mesmo equipamento, realizou-se a análise de elementos por EDS (Espectroscopia de raios X por energia dispersiva – Tescan Mira3) para a medição dos elementos constituintes da liga, análise de precipitados nas superfícies e para a coleta do perfil de concentração de nitrogênio nas seções transversais das amostras.

A técnica de EDS utiliza o princípio da excitação de raios X pela desaceleração dos elétrons no alvo. A energia cinética dos elétrons incidentes é convertida em fótons com energia  $E = h\nu$ , onde  $\nu$  é a frequência eletromagnética e  $h$  é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detector de forma quase simultânea, permitindo a análise dos comprimentos de onda.

Nas análises realizadas no MEV, a energia para obtenção das micrografias formados por elétrons retroespalhados da camada a energia utilizada foi de 15 kV, agora nas análises do perfil por EDS a energia utilizada foi de 10 kV afim de melhorar a detecção de nitrogênio nas medidas realizadas.

No software utilizado para obtenção de imagens do MEV, foram realizadas medidas da espessura das camadas, novas medidas foram feitas com o *software* ImageJ como representado na Figura 3.4., nesta figura mostra-se, passo a passo, o procedimento para a determinação de escala das imagens. Em cada região obtida no MEV foram feitas 10 medidas de espessura, tirado o valor médio da camada.

Figura 3.4. Esquema com método utilizado para medição das camadas nas micrografias. (a) Determinação da escala pela medida de referência conhecida na imagem, através da linha amarela na parte inferior da imagem; (b) Seleção do valor da escala referência neste caso 5  $\mu\text{m}$ , valor adicionado ao *software*; (c) Comprimento medido e a faixa amarela que serve como régua para medição.



Fonte: O autor.

### 3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os DRXs foram realizados no Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU) da UEPG com um difratômetro de raios X Rigaku Ultima IV, com radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ). As superfícies foram analisadas sob ângulos rasantes fixos de  $5^\circ$  a  $25^\circ$ , com intervalos de  $1^\circ$  e velocidade de varredura  $50^\circ/\text{min}$ . O objetivo é obter informações da variação estrutural da camada com a profundidade.

A estimativa de profundidade de análise do DRX com ângulos de incidência rasantes de 5° a 25°, utilizou-se as medidas dadas pelo software X'Pert HighScore Plus. No software X'Pert HighScore Plus, a profundidade de penetração pode ser selecionada entre diversos critérios: um quarto da profundidade de penetração gera 68% das informações medidas, metade da profundidade de penetração gera 90%, o dobro da profundidade de penetração gera 99,99% das informações medidas da amostra.

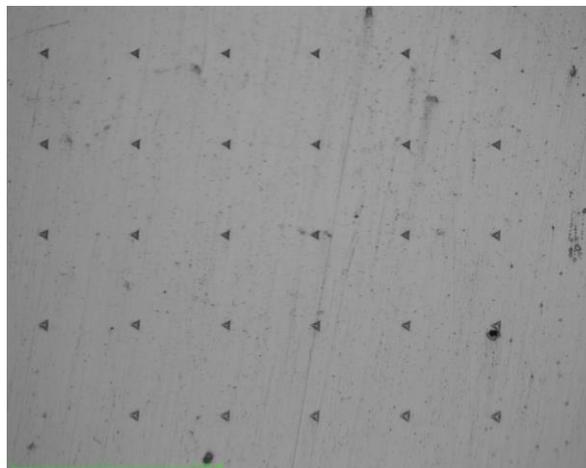
Para fins de comparação, optou-se por adotar-se, como profundidade de análise, aquela que gera 90% da informação coletada no ensaio de DRX, ou seja, correspondente à metade do valor da profundidade de penetração fornecida pelo algoritmo.

### 3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A quantificação das propriedades mecânicas foi obtida pelo método de indentação instrumentada. As nanoindentações foram realizadas no laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UFPR em um equipamento Zwick Roell ZHN.

A dureza e o módulo de elasticidade foram determinados pela média de 36 indentações, espaçadas por 50  $\mu\text{m}$ , pelo método QCSM (*quasi-continuous stiffness measurement*), com carga máxima de 100 mN. No método empregado, a medida é feita em vários passos até a carga máxima, obtendo-se um perfil da variação em função da profundidade de penetração da ponta. O indentador utilizado foi uma ponta de diamante do tipo Berkovich. A Figura 3.5. apresenta a matriz de indentações realizadas na amostra de Inconel 718 somente polida.

Figura 3.5. Matriz de indentações realizadas na superfície da amostra de referência de Inconel 718, observa-se as impressões triangulares deixadas pela ponta Berkovich, com carga de 100 mN.



Fonte: O autor.

### 3.7 ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN

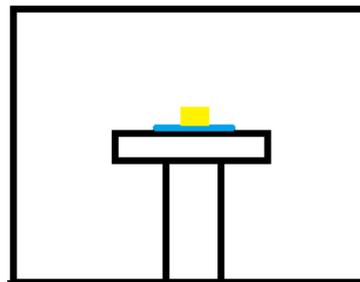
Algumas das superfícies modificadas por nitretação foram analisadas por espectroscopia micro-Raman, utilizando o equipamento Xplora Plus da Horiba do CLABMU, com microscopia ótica acoplada. O equipamento dispõe de um laser verde de He-Ne gasoso de 532 nm. Em todas as análises, utilizou-se o feixe sem polarização e objetiva de 100X com abertura 50  $\mu\text{m}$ . A potência foi de 0,2 mW.

### 3.8 TRATAMENTO TERMICO

O tratamento térmico foi realizado no sistema GD (*Glow discharge*), utilizando-se uma atmosfera inerte composta de 50 % hidrogênio (30 sccm) e 50 % argônio (30 sccm). A amostra foi posicionada sobre uma pastilha de alumina, sem contato direto com o catodo, a fim de que houvesse somente o plasma flutuante atuando sobre o verso da amostra, como está esquematizado na Figura 3.6.

A condição de tratamento foi a temperatura de 350 °C para simular os efeitos térmicos obtidos na condição de nitretação 350-1,0. Analisou-se o comportamento da camada modificada em um tempo prolongado, nos intervalos de 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h e 32 h. A cada período de tratamento, a amostra foi retirada do sistema GD para o ensaio de DRX. Cuidou-se para que o posicionamento da amostra no difratômetro fosse sempre o mesmo, de modo a se evitar efeitos de texturização nos resultados.

Figura 3.6. Representação sistema GD, amostra representado em amarelo sobre o disco de alumina. O sistema conta com a presença do plasma, onde objetivo é somente a ação da temperatura na amostra que esta virada com a superfície tratada para a pastilha de alumina, afim de evitar qualquer sputtering na superfície.



Fonte: O autor.

O objetivo era investigar como a austenita expandida se comporta em condições de temperatura próximas às que podem ser encontradas durante a utilização da superfície modificada em operações de exploração de petróleo.

## 4 CONTROLE DA FASE $\gamma_N$ FORMADA EM UMA SUPERLIGA DE NÍQUEL INCONEL 718 POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA ASSISTIDA POR PLASMA

### 4.1 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA

#### 4.1.1 Superfície

A Figura 4.1(a) apresenta uma imagem típica, obtida por microscopia óptica, da liga Inconel 718 após ataque químico. Observa-se grãos com tamanhos da ordem de 20 -100  $\mu\text{m}$ . Após a nitretação, Figura 4.1(b), não foi necessário nenhum procedimento para a visualização dos grãos devido ao seu aumento de volume perpendicularmente à superfície, o que será explicado a seguir. Observa-se maclas no interior dos grãos, resultantes das tensões internas elevadas pela presença do soluto.

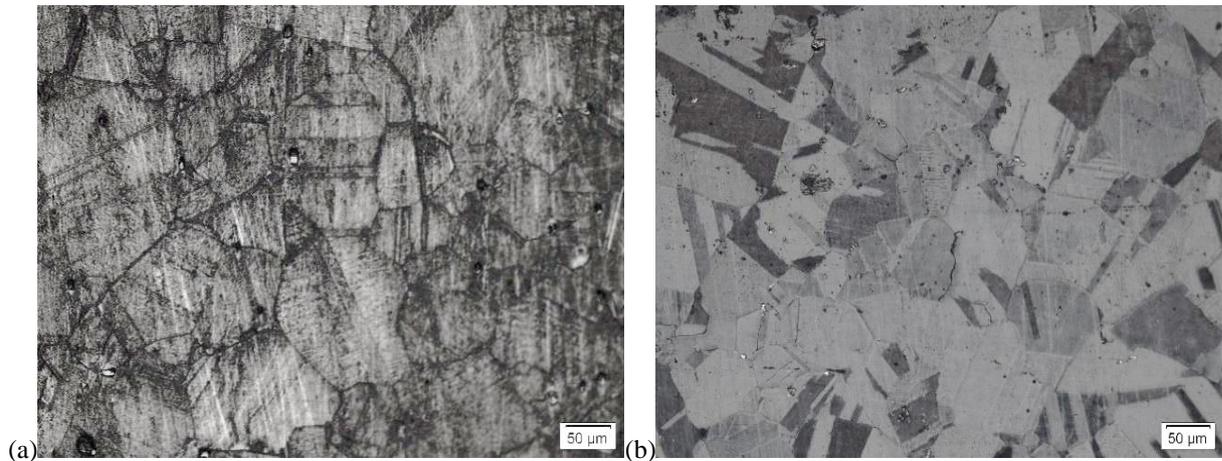
A difusão de nitrogênio através da superfície tem dependência com a direção cristalográfica do grão implantado, como observado nas micrografias. A variação pode ser explicada a partir da combinação da concentração do perfil de nitrogênio intersticial e da tensão induzida pela composição. As expansões dos parâmetros de rede causadas pela introdução de nitrogênio em solução sólida estão fortemente ligadas às orientações cristalográficas, sendo maiores na família de direções  $\langle 200 \rangle$  do que na  $\langle 111 \rangle$  (Kahn et al., 2009). Ocorre, assim, um efeito Poisson cristalograficamente anisotrópico<sup>3</sup> (Kahn et al., 2009; Moskalioviene; Galdikas, 2019; Pichon et al., 2013).

Segundo Kahn et al. (Kahn et al., 2009), após a nitretação ou cementação, as tensões de compressão serão desenvolvidas nas camadas modificadas devido à restrição empregada pelo substrato. Se houver uma tensão de compressão biaxial na região tratada, uma unidade de volume perpendicular à superfície é restringida pelo material à sua volta, enquanto as faces inferiores, paralelas à superfície, são restringidas pelo material base. Assim, a expansão é mais significativa em direção a superfície (Kahn et al., 2009; Williamson; Davis; Wilbur, 1998).

---

<sup>3</sup> Razão entre a alteração dimensional de expansão sofrida pelo material ao longo de um eixo e a contração ao longo do eixo oposto.

Figura 4.1. (a) micrografia amostra referência Inconel 718, (b) amostra que foi submetida a tratamento na condição de temperatura 350 °C.



Fonte: O autor.

#### 4.1.2 Camada

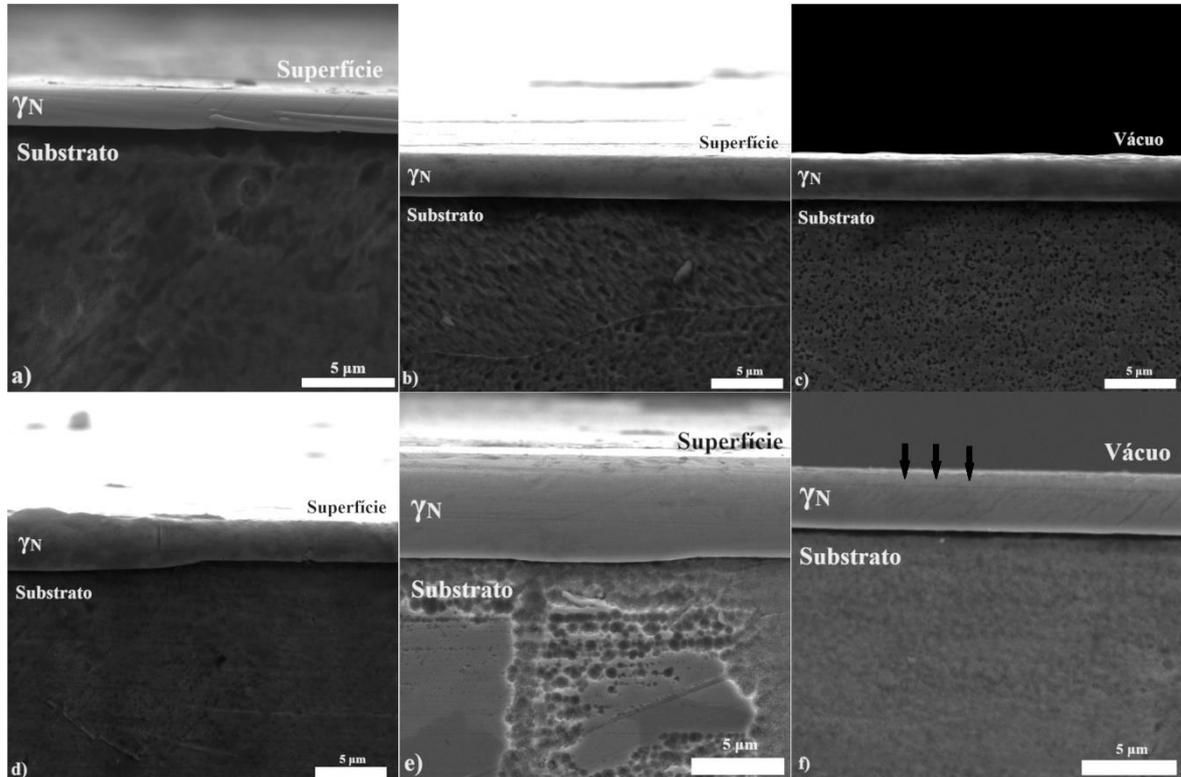
A Figura 4.2 apresenta micrografias de MEV das seções transversais do Inconel 718 nitretado por PIII. Nas cinco condições de tratamento ocorre a formação de uma estrutura distinta do substrato, que incorpora a fase  $\gamma_N$  supersaturada com nitrogênio (Dong, 2010; Ichii; Fujimura; Takase, 2020). As espessuras foram diferentes para cada uma das condições, variando entre 1 e 6  $\mu\text{m}$ . É importante destacar que se trata de três temperaturas distintas (300 – 400 °C) e três condições na mesma temperatura de 350 °C, variando-se os parâmetros de  $\bar{E}$  e fluência ( $I$ ). É um resultado esperado que temperaturas de nitretação mais elevadas resultem em camadas significativamente mais espessas em materiais como a liga Inconel 718 e o aço AISI 316, como relatado por outros autores (Dong, 2010; Kovací et al., 2016). Por sua vez, a variação em espessura verificada para tratamentos à mesma temperatura se deve a fatores energéticos controlados por  $\bar{E}$  e fluência ( $I$ ), como será discutido adiante neste capítulo (Chuproski, 2019; Chuproski et al., 2024; De Oliveira, 2016).

Observou-se bandas de deslizamento nas camadas nitretadas, resultantes de expansões significativas da rede, como apresentado, na Figura 4.2 (f), para a condição 350-0,7. Isto também foi relatado por Oikava et. al. (Oikava et al., 2023) para a liga Inconel 718 nitretada pelo método de *active screen* (tela ativa).

Na Figura 4.2(d) é possível observar o efeito anisotrópico da orientação dos grãos na formação da austenita expandida, onde o tamanho da camada varia de grão para grão. Tal resultado indica variação na difusão de nitrogênio com a direção cristalográfica na formação

da fase S ( $\gamma_N$ ), o que também já foi observado por outros autores na liga Inconel 690 (He et al., 2003).

Figura 4.2. Micrografias de MEV, obtidas com elétrons secundários, das seções transversais do Inconel 718 nitretado após ataque químico: (a) 300 (b) 350-0,7 região 1 (c) 350-1,0 (d) 350-1,8 (e) 400 (f) 350-0,7 região 2. É possível observar nitidamente a separação entre a camada nitretada, contendo a fase  $\gamma_N$ , e o substrato.



Fonte: O autor.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de espessura média, juntamente com alguns parâmetros de tratamento, que já apareceram na Tabela 3.2. Observou-se uma diferença na espessura, de até  $\sim 0,6 \mu\text{m}$  ( $\sim 20\%$ ), entre os tratamentos realizados na temperatura intermediária de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ; logo, a energia e a quantidade de íons presentes no plasma afetaram as características da camada modificada.

A partir de estudos anteriores (Chuproski, 2019; De Oliveira, 2021) sabe-se que, no caso de tratamentos realizados em temperaturas iguais, a energia média por pulso  $\bar{E}$  diminui com o aumento da frequência aplicada, enquanto a fluência  $\Gamma$  aumenta em relação à frequência. De fato, de  $0,7 \text{ kHz}$  para  $1,8 \text{ kHz}$ ,  $\Delta\bar{E} \sim (-27 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2)$  e  $\Delta\Gamma \sim (+4,3 \cdot 10^{18} \text{ íons/cm}^2)$ . O valor mais alto de frequência da condição 350-1,8 resultou na camada modificada mais espessa em  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para melhor visualização, a Figura 4.3 mostra a variação da espessura de camada em função da fluência de íons incidentes (a) e da energia por pulso (b). Uma primeira análise indicaria que, à mesma temperatura, a fluência seria um bom indicativo para o controle da formação de camada. Porém, a fluência por si só não é suficiente para essa conclusão, pois a energia de chegada dos íons na superfície altera o processo de implantação e difusão do soluto ao longo da superfície modificada (De Oliveira et al., 2018).

A energia iônica, dada em keV, influencia a difusão final de nitrogênio na matriz, o que é um fenômeno bem conhecido (Mändl et al., 2014). Ela afeta, por exemplo, a construção da superfície modificada pela remoção de átomos (*sputtering*). Neste quesito, porém, as simulações pelo algoritmo SRIM (Ziegler; Ziegler; Biersack, 2010) para as condições à mesma temperatura apresentam taxas de *sputtering* muito próximas, de  $\sim 1,84$  átomos/íon para o tratamento 350-0,7 (realizado em 9,54 kV) e de  $\sim 1,9$  átomos/íon para o 350-1,0 (realizado em 8,16 kV). Outro fator relacionado é a geração de defeitos, que vai afetar a difusão de átomos do soluto na matriz (Chuproski et al., 2024).

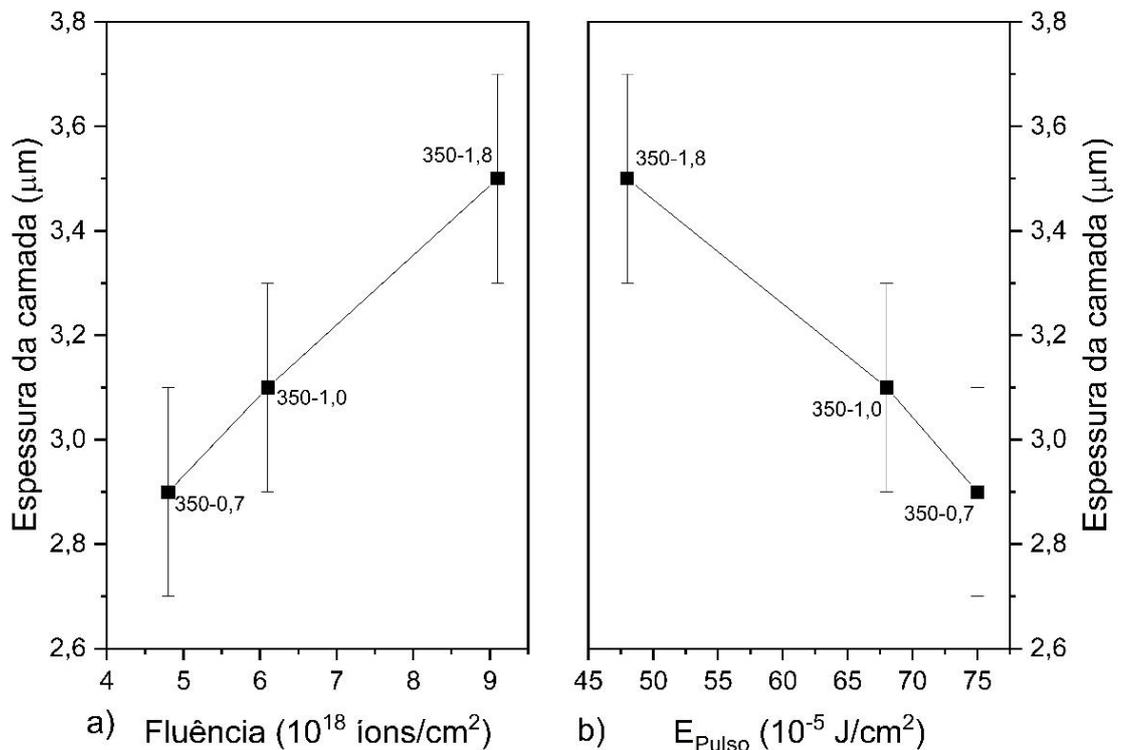
O que chama a atenção, até o momento, é uma possível tendência para a dependência da difusão de nitrogênio com os parâmetros  $\bar{E}$  e  $\Gamma$ . A espessura da camada aumenta com o aumento de  $\Gamma$  e diminui com  $\bar{E}$ . Isto contrasta diretamente com o comportamento observado anteriormente por Chuproski et al. (Chuproski et al., 2024). No aço inoxidável superaustenítico, nitretado por PIII na temperatura de 320°C,  $\bar{E}$  e  $\Gamma$  de fato têm efeitos opostos sobre a espessura da camada, mas esta aumenta consistentemente com  $\bar{E}$  (e diminui com a fluência) no aço inoxidável superaustenítico. A composição da liga é, portanto, um fator relevante a ser considerado no controle pretendido para a formação da austenita expandida, juntamente com  $\bar{E}$  e  $\Gamma$ .

Tabela 4.1. Valores de espessura média das camadas produzidas por N-PIII na liga Inconel 718, em comparação aos parâmetros utilizados nos tratamentos a energia por pulso ( $\bar{E}$ ) foi calculada pela equação 2.12, fluência ( $\Gamma$ ) pela equação 2.7 e a concentração de nitrogênio medida por EDS com energia de elétrons de 10 keV.

Condição	Tensão (kV)	$\bar{E}$ ( $10^{-5}$ J/cm <sup>2</sup> )	Fluência ( $10^{18}$ ions/cm <sup>2</sup> )	Espessura da camada ( $\mu$ m)	Concentração N superfície (at. %)
<b>300</b>	9,5 $\pm$ 0,2	61 $\pm$ 2	3,5 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 0,3	36 $\pm$ 2
<b>350-0,7</b>	9,5 $\pm$ 0,2	75 $\pm$ 1	4,8 $\pm$ 0,2	2,9 $\pm$ 0,2	32 $\pm$ 1
<b>350-1,0</b>	8,2 $\pm$ 0,1	68 $\pm$ 1	6,1 $\pm$ 0,1	3,1 $\pm$ 0,2	33 $\pm$ 1
<b>350-1,8</b>	6,5 $\pm$ 0,1	48 $\pm$ 1	9,1 $\pm$ 0,2	3,5 $\pm$ 0,2	32 $\pm$ 1
<b>400</b>	9,8 $\pm$ 0,2	58 $\pm$ 2	6,6 $\pm$ 0,3	5,8 $\pm$ 0,2	29 $\pm$ 3

Fonte: O autor.

Figura 4.3. Espessura da camada em função (a) da fluência iônica incidente e (b) da energia por pulso  $\bar{E}$  para os tratamentos em 350 °C, cujos valores são apresentados na tabela 4.1. Pode-se observar uma tendência aproximadamente linear para o aumento da camada com a fluência, e inversamente proporcional à energia média  $\bar{E}$ .



Fonte: O autor.

### 4.1.3 Tratamentos em 350 °C

As discussões a seguir serão relacionadas as três condições que empregaram a mesma temperatura de nitretação de 350 °C, cujas camadas modificadas resultaram em diferentes espessuras (Figura 4.3), ainda que esta variação tenha sido pouco significativa para a liga Inconel 718. As análises também são válidas para a formação de camada em outras faixas de temperaturas, como em 300 e 400 °C.

A formação de  $\gamma_N$  está fortemente ligada à adição e difusão de nitrogênio no sólido. A inserção de soluto em tratamentos assistidos por plasma e o transporte de nitrogênio podem ser subdivididos em três processos fundamentais (Manova et al., 2017):

- O fornecimento de nitrogênio à superfície (fluência);
- Transporte de nitrogênio através da superfície (nitrogênio efetivamente implantado que compõe a dose ou fluxo efetivo);
- Transporte de nitrogênio no volume do material (deslocamento de nitrogênio ou difusão de N no material, intercrystalinamente e transcrystalinamente).

O transporte e a conservação de nitrogênio no material se relacionam a princípios termodinâmicos e à mecânica dos sólidos, como explorado no trabalho de De Oliveira (2021) utilizando conceitos como volume parcial molar, energia livre de Gibbs e anisotropia. Essas propriedades estão intrinsecamente ligadas ao fluxo e transporte de nitrogênio no material, destacando-se o equilíbrio entre o fornecimento efetivo de nitrogênio e sua difusão.

Quando um soluto é inserido em uma rede cristalina, o processo se dá fora do equilíbrio. Durante os processos de nitretação, cementação e hidrogenação, para que o soluto entre no sólido cristalino, ele precisa adquirir energia suficiente para vencer as barreiras de óxidos e a barreira de potencial da superfície (De Oliveira et al., 2018). Acredita-se que barreira de óxidos é removida através do processo de *sputtering* que antecede o tratamento por plasma. Supondo então que não houvesse nenhuma camada de óxidos, o potencial químico do nitrogênio intersticial seria  $\mu_N^{solido}$  que, preferencialmente, deve apresentar valor menor que o potencial do nitrogênio no plasma  $\mu_N^{gas}$  (Moskaliuviene; Galdikas, 2019; Sasidhar; Meka, 2019). A expressão para isto é dada por

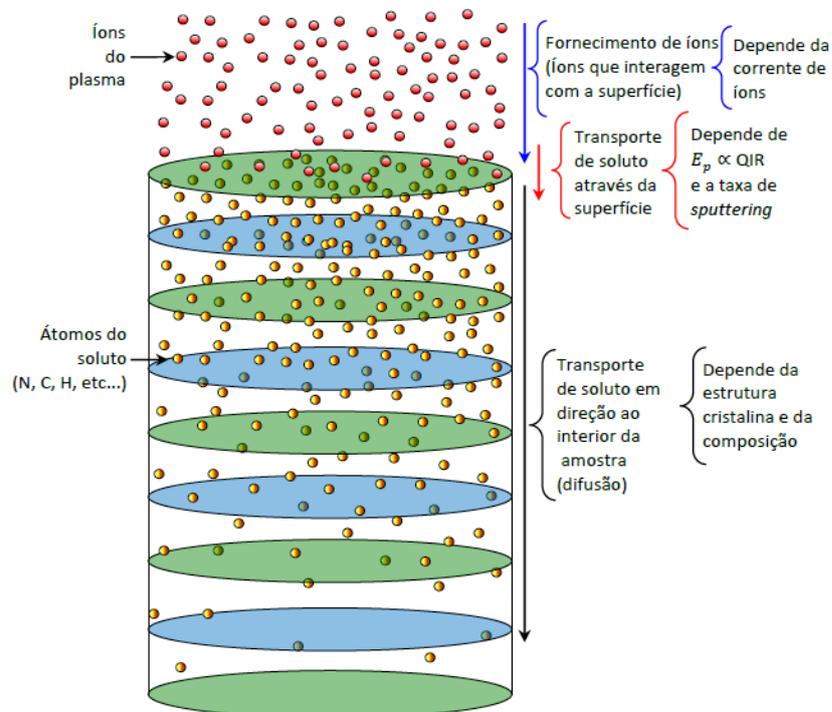
$$\mu_N^{gas} = \frac{1}{2} G_{N_2}^0 + RT \ln(a_N^{gas}) \geq \mu_N^0 + RT \ln(a_N^{solido}), \quad (4.1)$$

onde  $G_{N_2}^0$  representa energia livre de Gibbs do nitrogênio gasoso nas temperaturas e pressões de tratamento empregadas e  $\mu_N^0$  o potencial químico do nitrogênio para um estado padrão contendo uma quantidade N tendendo a zero. Os valores  $a_N^{gas}$  e  $a_N^{solido}$  representam as

atividades de nitrogênio no gás e em solução sólida, respectivamente. Esta condição é conhecida como limite de solubilidade de paraequilíbrio do nitrogênio, e representa a condição mínima necessária para que haja inserção de nitrogênio em um interstício do material. Logo, o potencial químico deve satisfazer a relação  $\mu_N^{gás} \geq \mu_N^{sólido}$  (De Oliveira, 2021; De Oliveira et al., 2018; Moskaliuviene; Galdikas, 2019).

A Figura 4.4. traz uma representação esquemática das etapas de transporte de nitrogênio e alguns parâmetros relevantes para sua difusão e formação da camada, elucidando, de forma visual, os processos relacionados à implantação. O esquema subdivide-se em diversas etapas. A chegada dos íons à superfície depende da corrente de íons; a próxima etapa é o transporte de nitrogênio no sólido, que se relaciona à energia média de chegada do íon que interage com a superfície e à taxa de *sputtering*. Por fim, a difusão de nitrogênio através do material depende ainda da composição da rede cristalina (De Oliveira, 2021; Manova et al., 2017).

Figura 4.4. Representação esquemática das etapas relacionadas ao transporte de solutos (N, C, H, etc...) do plasma para volume da amostra. A  $E_p$  representa a energia média dos íons entregue por pulso para um sistema com aquecimento, devido à colisão de íons e sua energia dissociada em calor. QIR é a quantidade de íons retroespalhados.



Fonte: (De Oliveira, 2021).

A temperatura do sistema PIII é mantida pelo fluxo de íons e controlada pelo conjunto de variáveis do sistema. Aumentando-se a frequência, obviamente aumenta-se a taxa de

repetição dos pulsos, de modo que a fluência de íons que interage com a superfície aumenta. Quanto maior foi a fluência (da condição 350-07 para a 350-1,8), maior foi também a camada modificada no Inconel 718. Note, na Figura 4.3(b), que a energia por pulso tem comportamento oposto à fluência, logo esta última teve mais relevância para o fator da espessura de camada na liga em estudo. No entanto, a fluência por si não é suficiente para justificar os diferentes efeitos observados nas nitretrações à mesma temperatura, e devem ainda ser contrastadas com  $\bar{E}$ .

A condição 350-1,8, submetida a uma fluência de íons maior que a 350-0,7 e 350-1,0, dispunha de uma concentração de solutos maior na região mais externa da superfície, o que favorece o fluxo de N *dentro* no material ( $\vec{J}_N$ ) em direção ao substrato. Ou seja, a presença de um gradiente de concentração de nitrogênio  $C_N$  favorece a difusão. Este fenômeno se evidencia analiticamente a partir da segunda lei de Fick da conservação da massa (De Oliveira, 2021; LArchit'e; Cahn, 1982; Monastyrskii; Olenych; Parandii, 2001):

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_N = 0, \quad (4.2)$$

onde  $\vec{J}_N$  é o fluxo de N através de uma superfície gaussiana. De maneira geral, a equação é

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_N = g. \quad (4.3)$$

O fator  $g$  representa um sumidouro na superfície gaussiana, que pode ser correlacionado com o aprisionamento de nitrogênio. Isto pode ocorrer pelo aprisionamento de N em armadilhas de cromo nos interstícios, ou à decomposição da fase  $\gamma_N$  em nitretos de cromo (CrN ou Cr<sub>2</sub>N). As considerações para esta discussão são voltadas principalmente ao aprisionamento de nitrogênio nos interstícios ou sítios de Cr, desconsiderando-se a transição de fase, procedimento este também adotado no trabalho de De Oliveira (De Oliveira, 2021).

A concentração  $C_N$  contempla os átomos N aprisionados em sítios de cromo  $C_N^{Cr}$  e os elementos remanescentes  $C_N^{rem}$ , chegando-se à relação  $C_N = C_N^{Cr} + C_N^{rem}$ . A depender do modelo de difusão a ser empregado, somente o último termo é considerado (De Oliveira, 2021; Jespersen; Hattel; Somers, 2016).

Assumindo-se uma dependência linear do fluxo com o gradiente de concentração, é possível escrever o fluxo de N como (De Oliveira, 2021; Moskalioviene; Galdikas, 2019)

$$\vec{J}_N = -L \nabla \mu (C_N, T, P). \quad (4.4)$$

onde  $L = \frac{DC_N}{RT}$  é o coeficiente de Onsager,  $D$  é o coeficiente de difusão, e  $\mu_N = \mu(C_N, T, P)$  representa o potencial químico definido pela equação 4.1. Note que o gradiente de potencial

químico depende do gradiente de concentração de N, e o fluxo de solutos segue a direção oposta a este. A equação 4.3 fica

$$\frac{\partial c_N}{\partial t} - L\nabla^2 G_N = g \quad (4.5)$$

Considerando-se a equação 4.5, diferentes valores de  $g$  podem ser determinados. As condições mais importantes são (De Oliveira, 2021):

- $g > 0$ : corresponde a condição onde a taxa efetiva de entrada de N na superfície é maior do que a taxa de difusão;
- $g < 0$ : corresponde a taxa de entrada efetiva de N na superfície sendo menor que a taxa de difusão, caracterizando em uma redução de  $C_N$ ;
- $g = 0$ : corresponde a taxa efetiva de N na superfície sendo igual a taxa de difusão mantendo uma difusão constante.

Até aqui tem-se que, ao se desconsiderar a recessão da superfície devido às taxas de *sputtering* (visto que estas são semelhantes para os tratamentos em 350 °C), valores maiores de fluência de íons do plasma  $\Gamma$  ocasionaram maiores  $C_N$  e resultaram em maior difusão de N no sólido, o que está de acordo com o que se observou nas condições 350-0,7, 350-1,0 e 350-1,8. Outro fator a ser ponderado diz respeito ao fator  $g$ . A condição 350-0,7 ocorreu sob a maior energia média (vide Tabela 4.1) de modo que, nesse caso,  $g$  pode contemplar também a formação de nitretos da região mais superficial da amostra, o que desacelera o processo de difusão. Este fenômeno, porém, é de difícil detecção devido à baixa concentração de precipitados com cromo dispersos na matriz, como verificado por Chuproski et al. (2024) para o aço inoxidável superaustenítico, não sendo detectáveis por DRX devido à sua baixa fração em massa na superfície.

A condição 350-1,8, com maior fluência, apresentou uma camada mais substancial formada. Como mostra a Figura 4.3, a relação da espessura da camada com a fluência foi crescente no Inconel 718, ao contrário do que se foi observado para o aço inoxidável superaustenítico, onde o aumento da fluência produziu camadas menores (Chuproski, 2019).

Esta discrepância pode ser atribuída a diversos fatores inter-relacionados no contexto do processo de implantação iônica, bem como à composição da liga. Uma possível influência é a formação de vacâncias pela implantação iônica (Chuproski, 2019; Chuproski et al., 2024), que depende da tensão de aceleração dos íons no plasma. Esses fenômenos foram analisados e simulados utilizando o software SRIM (Ziegler; Ziegler; Biersack, 2010). Os valores obtidos para o Inconel 718 foram 169, 148 e 120 vacâncias/íon para as energias médias das condições 350-0,7, 350-1,0 e 350-1,8, respectivamente. Nessa ordem, a tensão de aceleração variou de

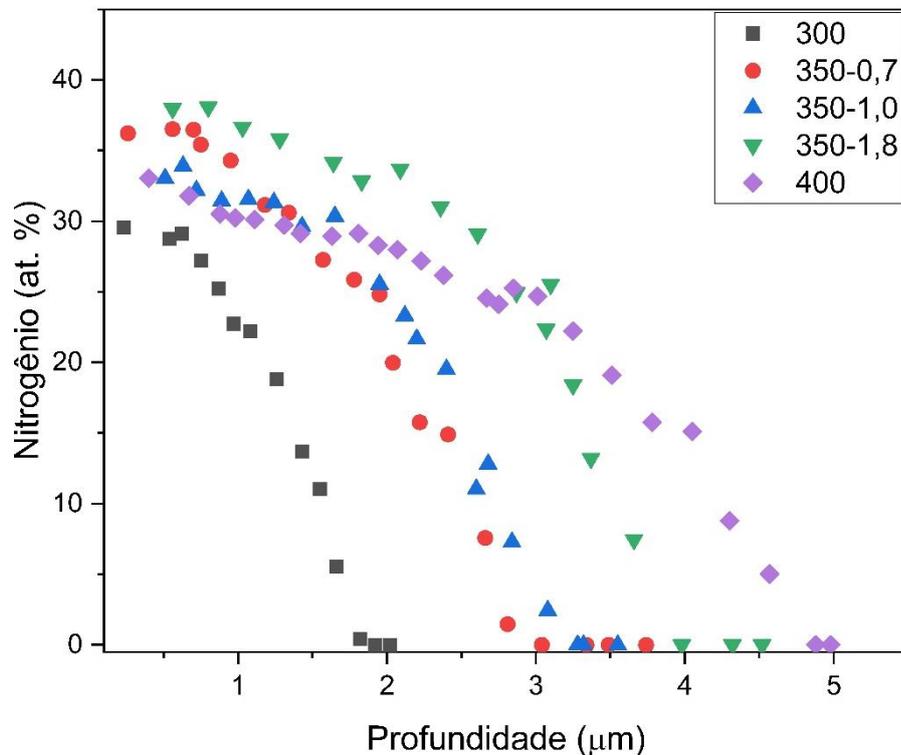
6,5-9,5 kV. As vacâncias são locais de sumidouro de nitrogênio durante o processo de implantação, preferenciais para este se alocar por serem energeticamente favoráveis. A condição 350-1,8 apresenta valores de vacância inferiores àqueles das outras condições de tratamento, mas que ainda é muito superior ao que se obtém no aço superaustenítico (~70 vacâncias/íon) com a mesma tensão de aceleração. Isto reforça o efeito da composição da liga, em especial a relação Cr / Ni, que deve ser analisada em conjunto com as demais variáveis de tratamento.

#### 4.1.4 Distribuição de nitrogênio na camada

A técnica de EDS foi empregada na obtenção de perfis de concentração de nitrogênio na seção transversal das amostras. O procedimento foi realizado antes do ataque químico para se evitar reações espúrias que afetassem a contagem de N. A Figura 4.5 apresenta o percentual de nitrogênio em função da profundidade da camada para as cinco condições estudadas. Os perfis apresentam formato semelhante à função erro de Gauss, ou seja, de platôs com bordas acentuadas (Dong, 2010).

Um modelo que explica de forma satisfatória o fenômeno de formação de camada e o perfil de nitrogênio do tipo platô foi proposto por Parascandola et al. (Parascandola; Möller; Williamson, 2000). De acordo com esse modelo, o N que entra na amostra é retido em armadilhas de cromo, o que dará origem à austenita expandida enriquecida em nitrogênio ( $\gamma_N$ ). Novos átomos que chegam a essas regiões ocupam as armadilhas, de modo que o N antecessor busca novas posições e desloca, com ele, os limites da camada (Dong, 2010; Kovací et al., 2016; Parascandola; Möller; Williamson, 2000). Há ainda alguma discussão a respeito da mudança da velocidade de difusão de N na fase  $\gamma_N$  em formação (Mändl; Gerlach; Manova, 2023). De qualquer forma, isto é razoável, tanto termodinâmica quanto fenomenologicamente, pois compostos Cr-N têm maior estabilidade se comparados a nitretos de Fe e Ni.

Figura 4.5. Perfis de concentração de nitrogênio obtidos por EDS. As medidas pontuais foram realizadas nas seções transversais das amostras, com energia do feixe de elétrons de 10 kV. As contagens se iniciaram em regiões afastadas para se evitar erros devidos ao arredondamento da borda.



Fonte: O autor.

As distribuições de nitrogênio em todas as condições apresentaram percentuais com valores entre 29 a 36 % at. na região dos platôs, ainda que estes não sejam bem definidos, como se observa na Figura 4.5. A espessura da camada pode ser inferida à meia distância na transição entre o platô de N e os percentuais residuais do substrato. Os valores estão de acordo com as espessuras medidas visualmente por MEV para as camadas modificadas em 300 °C (~1,8 μm) e 400 °C (~5,8 μm), mostradas na Tabela 4.1, a qual está repetida abaixo para facilitar a leitura do texto. Nos perfis, é possível discernir as diferenças obtidas pela medição visual para os tratamentos realizados em 350 °C, onde a condição 350-1,8 apresenta um perfil maior que as outras condições.

Ressalta-se o caráter meramente representativo dos perfis da Figura 4.5, que correspondem a uma entre pelo menos três regiões analisadas, pois as distribuições de N com a profundidade são altamente anisotrópicas. A maior expansão da rede ocorre para os grãos orientados na direção (200), como será melhor discutido a seguir.

Assumindo-se uma distribuição homogênea de cromo na matriz, torna-se possível deduzir que os efeitos de direcionalidade surgem por efeitos mecânicos. Como sugerido por

Abrasonis et al. (Abrasonis et al., 2005), à medida que o nitrogênio é incorporado na matriz CFC, geram-se tensões de compressão que causam distorções, deformações plásticas e até rotações de rede em uma situação anisotrópica, devido aos planos {111} apresentarem menos sistemas de deslizamento que outras direções, ocorrendo uma difusão heterogênea que varia a taxa de entrada de nitrogênio para diferentes regiões da superfície (Abrasonis et al., 2005; Clausen et al., 1999).

Observa-se que o %N at. retido na superfície diminui com a temperatura, seguindo uma relação inversa com a espessura da camada: com mais temperatura, o acréscimo na difusão térmica transporta o N incorporado para dentro do material. Não há, porém, uma relação clara com a fluência de íons no plasma ou com a energia por pulso. Nas condições de nitretação em 350 °C, apesar das variações na espessura da camada, a concentração de nitrogênio na superfície foi praticamente a mesma (~32 N at%). Este resultado corrobora com o papel da difusão assistida por tensão, definida na Equação 4.4. Igualando-se os efeitos térmicos na difusão devido ao emprego da mesma temperatura, e admitindo-se que a incorporação de N na superfície aumentou com a fluência  $\Gamma$  (porque as taxas de *sputtering* foram semelhantes), pode-se inferir que as camadas mais espessas foram obtidas para valores de  $C_N$  maiores.

Tabela 4.1 [REPRODUZIDA NOVAMENTE PARA FINS DE LEITURA]: Valores de espessura média das camadas produzidas por N-PIII na liga Inconel 718, em comparação aos parâmetros utilizados nos tratamentos A energia por pulso ( $\bar{E}$ ) foi calculada pela equação 2.12, a fluência ( $\Gamma$ ) pela equação 2.7 e a concentração de nitrogênio foi medida por EDS com energia de elétrons de 10 keV.

Condição	Tensão (kV)	$\bar{E}$ ( $10^{-5}$ J/cm <sup>2</sup> )	Fluência $\Gamma$ ( $10^{18}$ íons/cm <sup>2</sup> )	Espessura da camada ( $\mu$ m)	Concentração N superfície (at. %)
<b>300</b>	9,5 ± 0,2	61 ± 2	3,5 ± 0,1	1,9 ± 0,3	36 ± 2
<b>350-0,7</b>	9,5 ± 0,2	75 ± 1	4,8 ± 0,2	2,9 ± 0,2	32 ± 1
<b>350-1,0</b>	8,2 ± 0,1	68 ± 1	6,1 ± 0,1	3,1 ± 0,2	33 ± 1
<b>350-1,8</b>	6,5 ± 0,1	48 ± 1	9,1 ± 0,2	3,5 ± 0,2	32 ± 1
<b>400</b>	9,8 ± 0,2	58 ± 2	6,6 ± 0,3	5,8 ± 0,2	29 ± 3

Fonte: O autor.

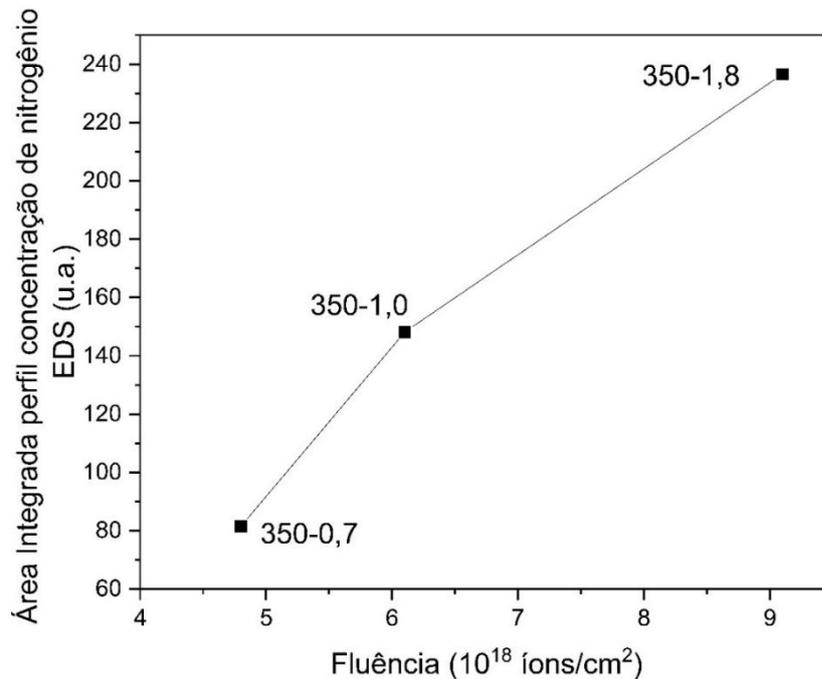
A Figura 4.6 apresenta valores de área integrada sob as curvas da Figura 4.6 em função da fluência, para as condições sobre a mesma temperatura de tratamento (350 °C).

Pode-se observar que, com aumento da fluência, há um possível aumento da dose retida de nitrogênio na superfície. O valor de fluência para a condição 350-1,8 é muito mais alto que nas demais, assim como a concentração de nitrogênio nessa camada em relação as condições 350-0,7 e 350-1,0. Isso pode ser explicado com a questão das quantidades de íons disponíveis (fluência) a alta concentração de soluto na superfície, o que gera uma variação de gradiente  $C_N$  elevada e acelera o processo de difusão pela equação 4.5. No entanto, outros fatores desfavorecem a difusão. Por exemplo, a fluência calculada na Tabela 4.1 não leva em conta a presença de espécies neutras na bainha de plasma, as quais reduzem a energia média dos íons efetivamente implantados por processos de colisão. Junto a este fato, sabe-se que a formação de vacâncias na condição 350-1,8 é menor, como visto nas simulações com o algoritmo SRIM - a quantidade de vacâncias apresenta proporcionalidade com a quantidade de nitrogênio retido na rede (De Oliveira, 2021; Manova et al., 2017; Ziegler; Ziegler; Biersack, 2010)

De acordo com esses resultados, a retenção de nitrogênio na temperatura de 350 °C foi mais efetiva na condição 350-1,8, com  $\bar{E}$  e fluência na faixa  $48 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2$  e  $9,1 \cdot 10^{18} \text{ íons/cm}^2$ , respectivamente (Tabela 4.1).

Obviamente, a temperatura é também fundamental para a difusão e retenção de nitrogênio na superfície. Em temperaturas entre 300-400 °C, a camada significativamente maior foi obtida para a condição de 400 °C. Na Figura 4.5, fica evidente que a quantidade de nitrogênio retido é maior em 400 °C comparado a condição 300 °C. Isso sugere uma notável melhoria na difusão do nitrogênio com o aumento da temperatura.

Figura 4.6. No eixo vertical temos a dose retida, para os perfis de nitrogênio da figura 4.5 em função da fluência, observa-se uma correlação da difusão de nitrogênio com a fluência em temperaturas equivalentes, porém a um possível limiar para fluência um ponto intrincado como a condição 350-1,8.



Fonte: O autor.

#### 4.1.5 Microestrutura dos precipitados

As imagens mostradas nas Figuras 4.7 (a-f) mostram precipitados produzidos na liga Inconel 718 pelos processos térmicos que antecederam o PIII. Analisou-se os precipitados antes e após a nitretação, buscando-se possíveis alterações na sua composição pela incorporação de nitrogênio. Diferentemente da matriz da liga Inconel 718, que apresenta concentrações de 18% de Cr ( $\sim$ at. % Cr) que facilitam a formação de uma fase supersaturada, precipitados dos tipos  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ) e  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) apresentam baixos níveis de cromo e alta concentração de níquel ( $<3$  at. % Cr e  $>75$  at.% Ni). Eles contêm quantidades significativas de outros elementos, além do Cr, que também são formadores de nitretos ( $>5$  at. % Ti e  $>5$  at. % Al para  $\gamma'$  e  $>16$  at. % Nb para  $\gamma''$ ) (Makishi; Nakata, 2004; Williamson; Davis; Wilbur, 1998).

A Figura 4.7 (a) mostra uma região da amostra de referência, apenas polida. Os precipitados com tonalidade mais escura, em uma primeira observação, poderiam corresponder a  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ), e os claros a  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ). Porém, pelas análises de EDS, nenhum dos tipos de microestruturas que puderam ser diferenciadas visualmente continham níquel em

proporção suficiente para que pudessem ser, de fato,  $\gamma'$  ou  $\gamma''$ . Pelos resultados de EDS pontual, apresentados na Tabela 4.2, a microestrutura mais escura nas imagens de MEV pode corresponder a nitreto rico em titânio, com fração de outros elementos, principalmente de nióbio. O nitrogênio já presente nessa superfície de referência é originado do processo de fabricação, ligando-se, durante os tratamentos térmicos posteriores, a elementos como o Ti, como o qual o nitrogênio possui grande afinidade. A fase mais clara na Figura 4.7 (a) é mais rica em nióbio do que em Ti, Fe ou Cr, sem a presença de nitrogênio. A ausência de Al e a proporção atômica Nb/Ni  $\sim$  25 e Ti/Ni  $\sim$  4 apontam para uma estequiometria diferente daquelas esperadas para  $\gamma'$  ou  $\gamma''$ , com fração de níquel três vezes maior que a dos demais elementos.

Nas superfícies nitretadas, Figuras 4.7 (b-f), é nítido o destaque dos contornos de grão sem que houvesse necessidade de ataques químicos. Como já foi discutido na Seção 4.2, tal fenômeno corresponde à expansão dos grãos na direção perpendicular à superfície. Nota-se também possíveis trincas ou deformações provocadas por este inchaço.

Chollet et. al. (Chollet et al., 2013) sugeriu que a nitretação do Hastelloy 230 leva à incorporação de nitrogênio nesses precipitados, produzindo algo como uma “fase expandida”. Segundo os autores, se o nitrogênio não fosse incorporado aos precipitados  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , a concentração de nitrogênio na fase austenita da matriz chegaria a valores superiores 35-40 % at. Valores tão elevados nunca foram observados.

Além dos mapas de composição das Figuras 4.7 (b-f), também foram realizadas medidas pontuais de EDS, tanto na matriz quanto nos precipitados. A Tabela 4.2 apresenta os resultados para a superfície modificada em 400 °C, que é representativa para o que se observou nas demais superfícies nitretadas. Agora, houve detecção de 29,8% N at. na superfície livre, longe dos precipitados, como era esperado. No entanto, a fase escura, rica em titânio e que já possuía nitrogênio em sua composição, não apresentou alteração composicional suficiente para que se possa sugerir, de forma assertiva, a incorporação de nitrogênio pela nitretação. Considera-se que a hipótese de Chollet et al. (Chollet et al., 2013) é fraca, pois a austenita ( $\gamma$ ) não necessita da presença das fases TiN e Nb para incorporar nitrogênio, sendo necessária outras formas de análise para constatar uma possível nitretação dos precipitados.

Os precipitados claros que agora foram identificados na superfície 400 possuíam estequiometria diferente daqueles da referência, como mostra a Tabela 2, mas também sem a presença de nitrogênio em sua composição. Eles eram ricos em níquel e nióbio, embora com

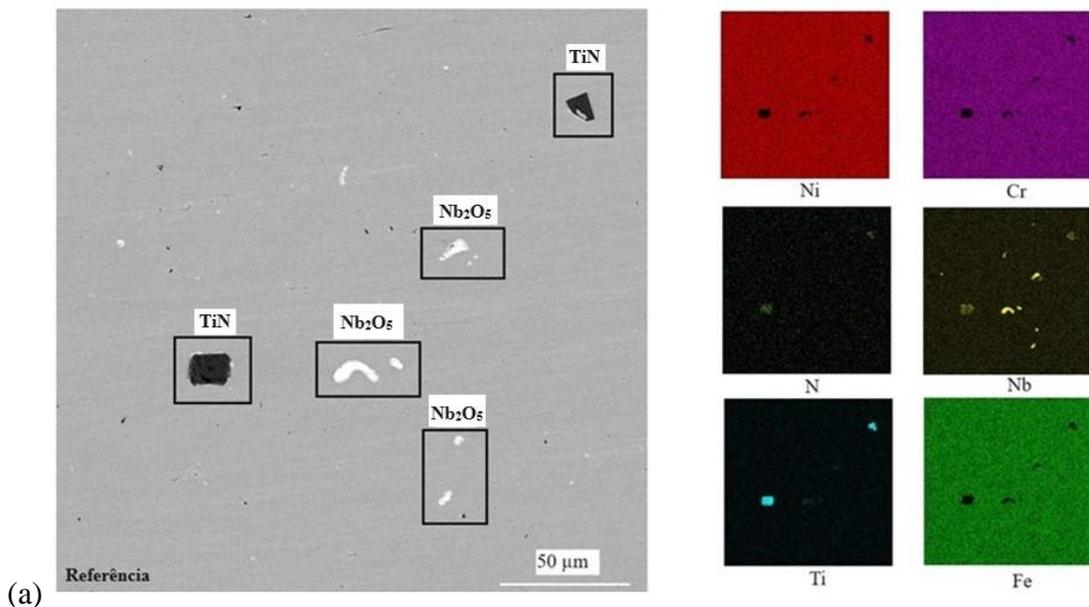
estequiometria que ainda não permite sua identificação clara. A fração Nb/Ni foi de ~0,9, quando deveria ser de 0,33 para a fase  $\gamma$ ".

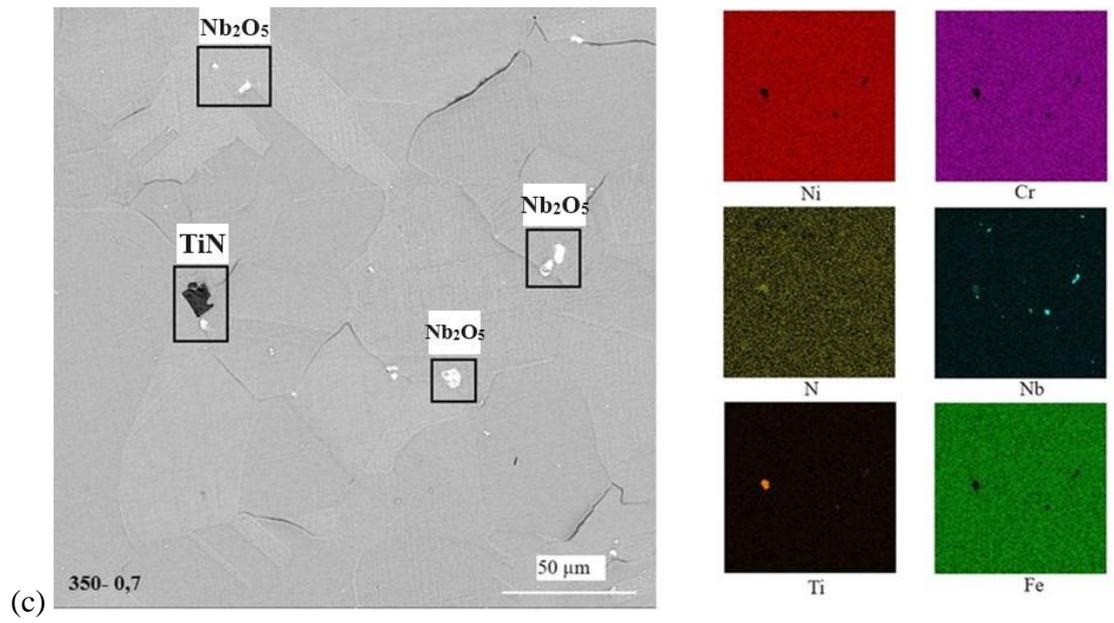
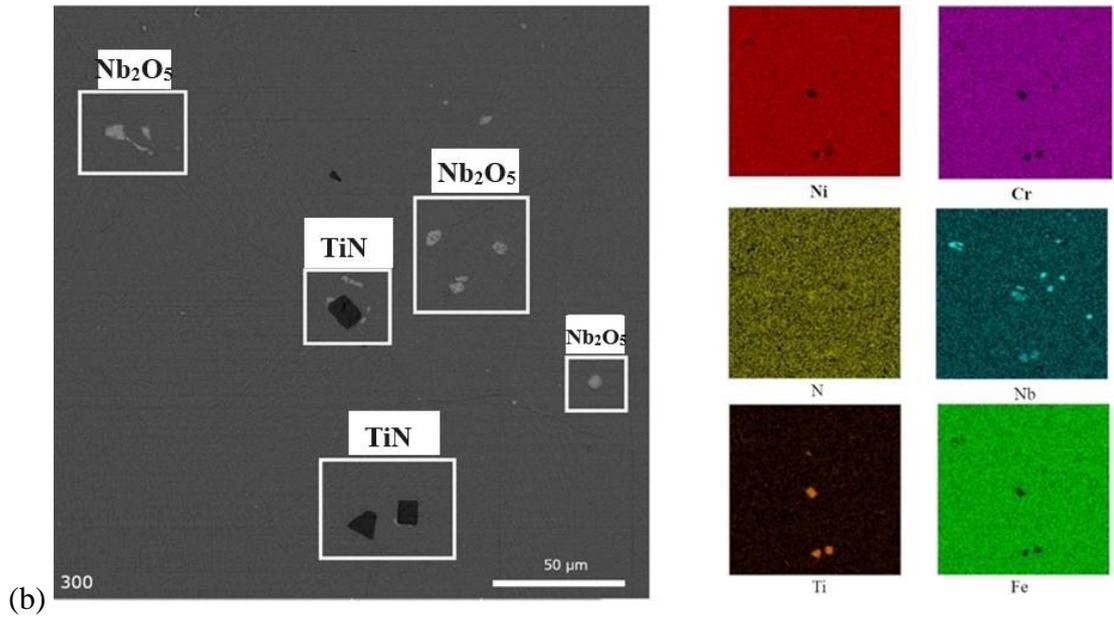
Tabela 4.2. Composição das superfícies de referência e nitretada na condição 400, medidas pela técnica de EDS pontual com energia do feixe de elétrons de 10 kV. Os valores são dados em % at. As medições foram realizadas nos precipitados mostrados nas Figuras 4.7. (a) e (f), bem como em pontos no mesmo quadro, mas livres dessas microestruturas, denominadas aqui de "superfície".

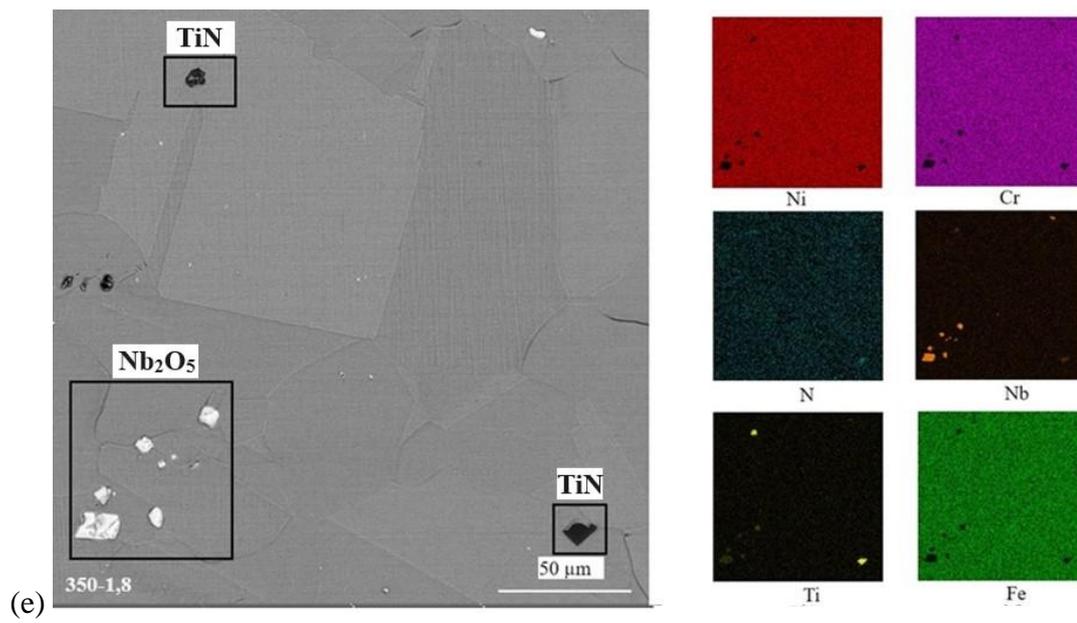
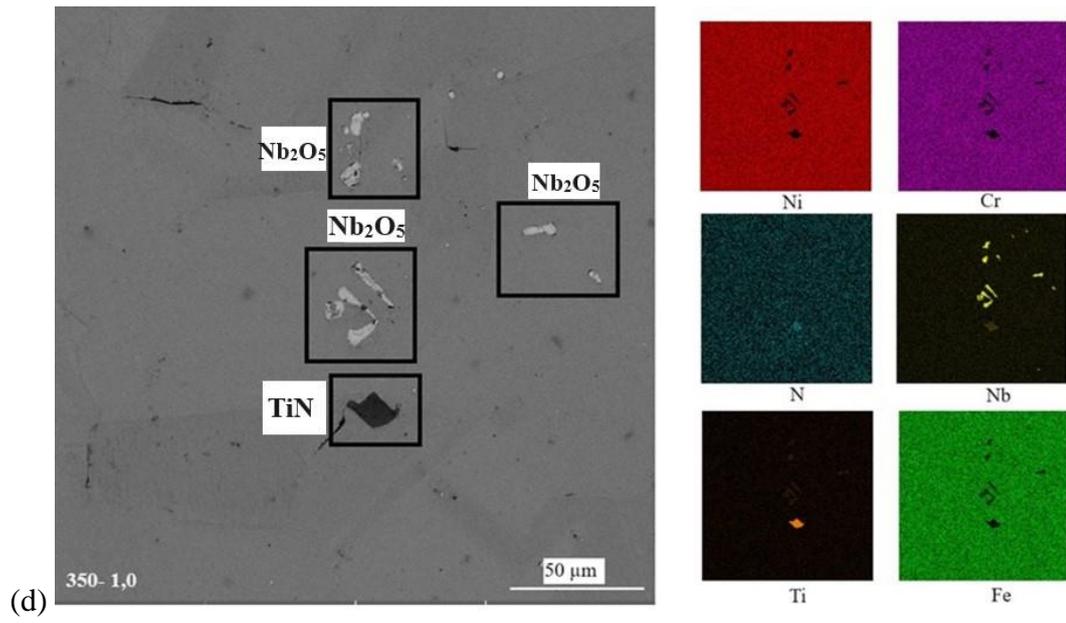
condição	região	Ni	Ti	Al	Nb	Cr	N	Fe
Referência	Superfície	52,7	1,18	1,42	3,03	20,41	-	19,29
	Precipitado escuro [(Ti,N) <sub>x</sub> N <sub>y</sub> ]	0,34	39,83	-	4,52	-	55,30	-
	Precipitado claro	3,22	12,09	-	81,91	1,53	-	0,87
400	Superfície	43,55	0,83	0,76	4,06	13,6	29,80	-
	Precipitado escuro [(Ti,Nb) <sub>x</sub> N <sub>y</sub> ]	1,71	34,23	0,16	13,65	0,18	59,82	-
	Precipitado claro	32,22	6,35	-	36,04	14,43	-	10,96

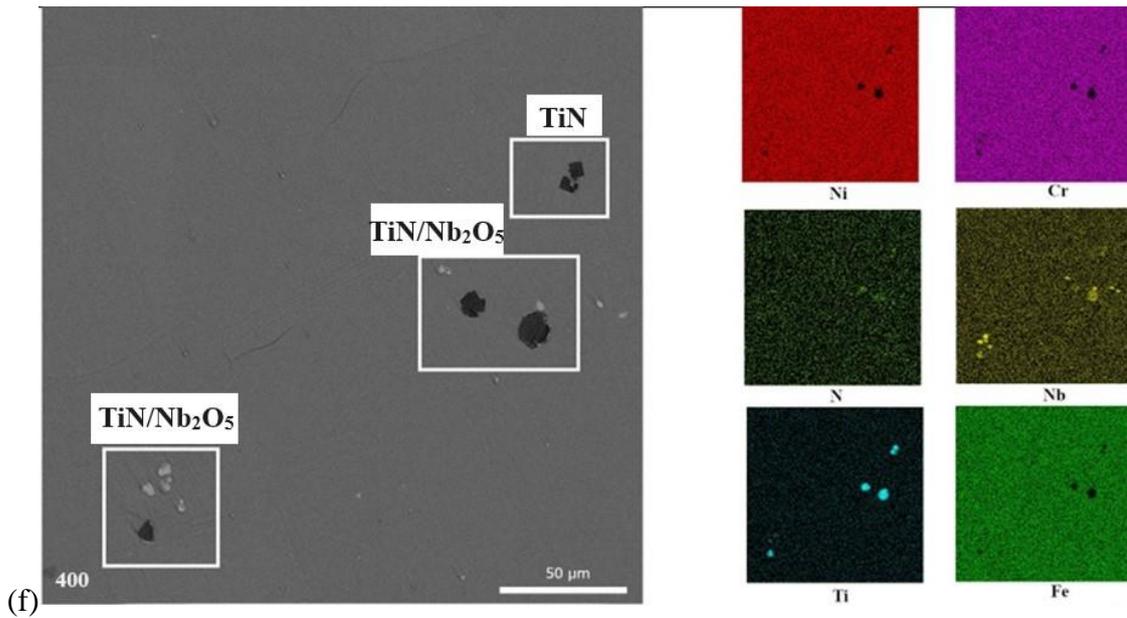
Fonte: O autor.

Figura 4.7. Imagens de MEV com elétrons retroespalhados e mapas de composição química, obtidos por EDS, da superfície de referência e das nitretadas. As regiões marcadas indicam precipitados advindos da fabricação da liga e dos tratamentos térmicos anteriores à nitretação. Os escuros correspondem a TiN e os claros a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Amostras (a) referência; condições de tratamento (b) 300; (c) 350-0,7; (d) 350-1,0; (e) 350- 1,8 e (f) 400.









Fonte: O autor.

Para se investigar melhor a natureza dos precipitados, realizou-se espectroscopia micro-Raman em algumas condições, como mostra a Figura 4.8. A região sem precipitados da superfície de referência apresentou um pico em  $318\text{ cm}^{-1}$ , figura 4.8(a). Não se espera deslocamentos Raman significativos e com picos estreitos em metais; talvez, trate-se de uma fase de óxidos ou mesmo de um artifício do equipamento. Este tópico foge do escopo deste trabalho, portanto fica como uma questão em aberto caracterizar o que poderia ser esta contribuição.

Os espectros dos precipitados ricos em titânio e nitrogênio (Figura 4.8(b)) são compatíveis com nitreto de titânio com estequiometria TiN. Nota-se também a presença do pico intenso em  $\sim 318\text{ cm}^{-1}$ , que já apareceu para a superfície. As posições de deslocamento Raman indicadas são devidas aos modos acústico transversal de primeira ordem TA ( $230\text{ cm}^{-1}$ ) e acústico longitudinal LA ( $318\text{ cm}^{-1}$ ), atribuídos à sub-rede de Ti, e aos modos óticos transversal TO ( $538\text{ cm}^{-1}$ ) e longitudinal LO ( $595\text{ cm}^{-1}$ ) atribuídos à sub-rede de N da estrutura FCC do TiN. É possível que, sobrepostos aos picos de TiN, haja também contribuições de anatase ( $\text{TiO}_2$ ) (em  $147, 189, 360, 508$  e  $620\text{ cm}^{-1}$ ) e rutilo (em  $148, 221, 441$  e  $593\text{ cm}^{-1}$ ) (Biava et al., 2022; De Souza et al., 2014, 2017).

Verificou-se por EDS, na Tabela 2, que os precipitados escuros não são estequiométricos para TiN sendo, talvez, nitretos do tipo  $\text{M}_x\text{N}_y$ , onde M (metal) é preferencialmente o titânio. Os espectros Raman da Figura 4.8(b) corroboram a essa hipótese. Primeiramente, todos os nitretos metálicos com estrutura NaCl são analisados como descrito

acima – esse é o caso, por exemplo, do CrN e do AlN, além do TiN (Biava et al., 2022). Segundo a estequiometria perfeita (50 %at. Ti + 50 %at. N) origina intensidades integradas TO+LO e TA+LA equivalentes. Aqui, o nitreto não é estequiométrico devido à desproporção entre esses picos (De Souza et al., 2014).

A figura 4.8 (c) apresentam, respectivamente, o espectro Raman da superfície nitretada 350 – 0,7 e de um precipitado claro sobre ela. As regiões livres de precipitados apresentam bandas nítidas, com máximos em  $160\text{ cm}^{-1}$  e  $620\text{ cm}^{-1}$ . Elas se assemelham às bandas ótica e acústica que são típicas de nitretos com estrutura NaCl, vistas na Figura 4.8 (b), e podem indicar a presença de nitretos dos elementos de liga, como CrN. Ainda que essas fases não tenham sido detectadas por DRX, sua formação por PIII numa fina camada superficial é possível nas condições de tratamento empregadas. Ressalta-se que a profundidade de análise da espectroscopia Raman em metais nitretados se limita a poucos nanômetros (De Souza et al., 2014).

Na análise por EDS pontual, não foi possível determinar a natureza dos precipitados claros. Observou-se que há mais de uma possibilidade, predominância de nióbio e ausência de nitrogênio nas estruturas (Tabela 2). Os espectros Raman da figura 4.8 (d) são compatíveis com óxidos. A banda em  $\sim 640\text{ cm}^{-1}$  sugere a existência  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo, não detectável por DRX. Há também contribuições da fase ortorrômbica T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com modos vibracionais esperados em 684, 235 e  $100\text{ cm}^{-1}$ . Há trabalhos que relatam a estrutura cristalina  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem octaedros  $\text{Nb}_2\text{O}_6$  e tetraedros  $\text{Nb}_2\text{O}_4$  com vibrações em  $\sim 200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  compartilhadas das ligações Nb-O-Nb (Nascimento et al., 2020; Nico et al., 2011; Usha et al., 2015)

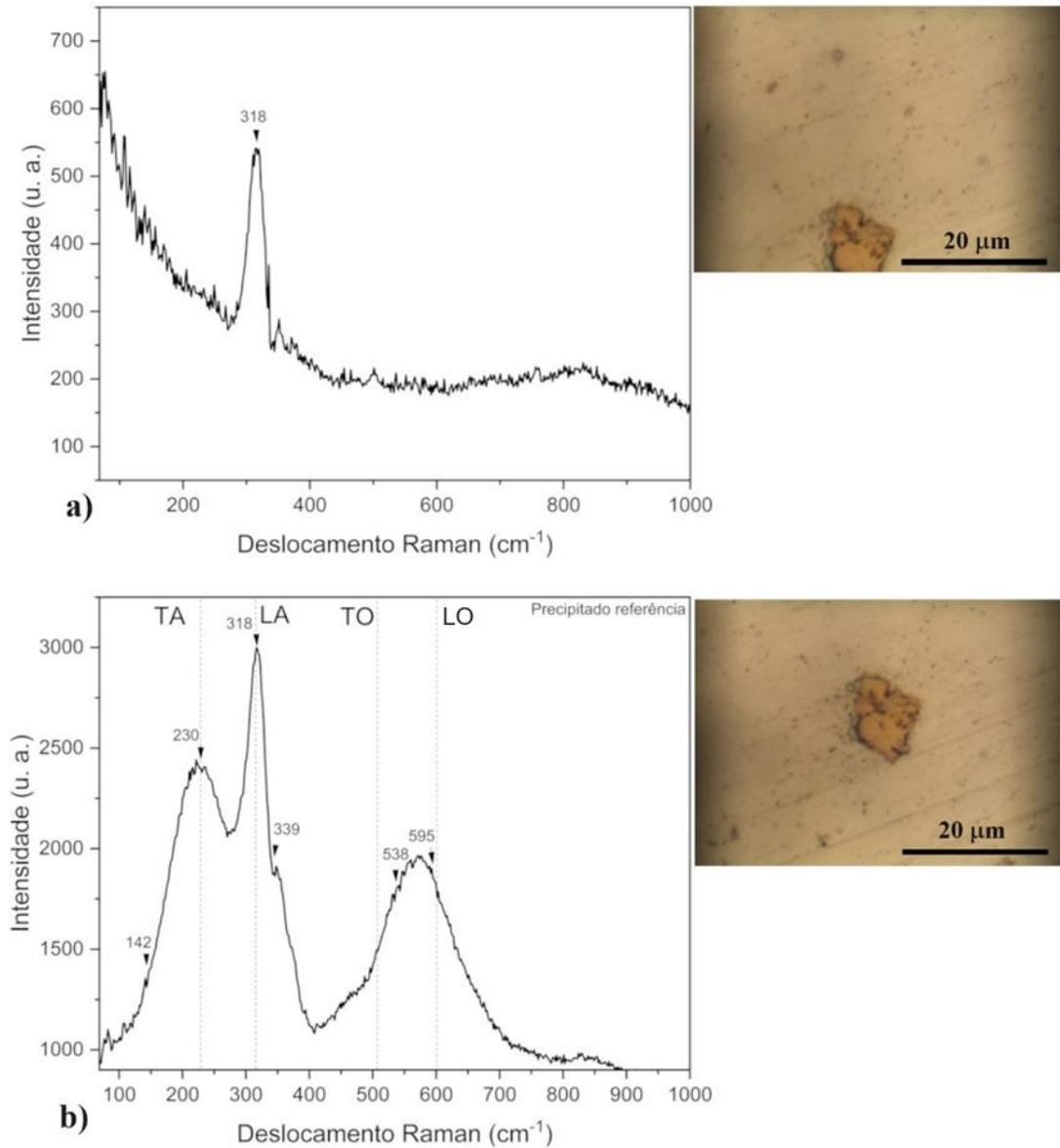
Algumas bandas marcadas na figura 4.8 (d), destacam bandas próximas as regiões de 199, 465 e 687, o que pode ser característico da presença de uma estrutura mista ordenada da fase ortorrômbica e fase intermediária monoclínica de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a segunda fase não está presente não tem na composição do material (El-eskandarany; Banyan; Al-ajmi, 2019; Nico et al., 2011).

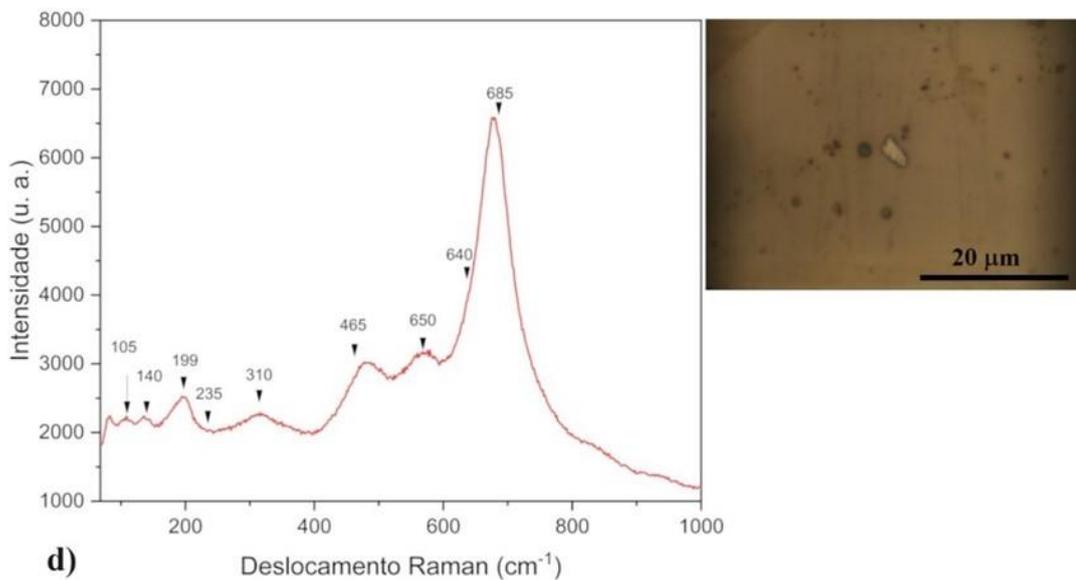
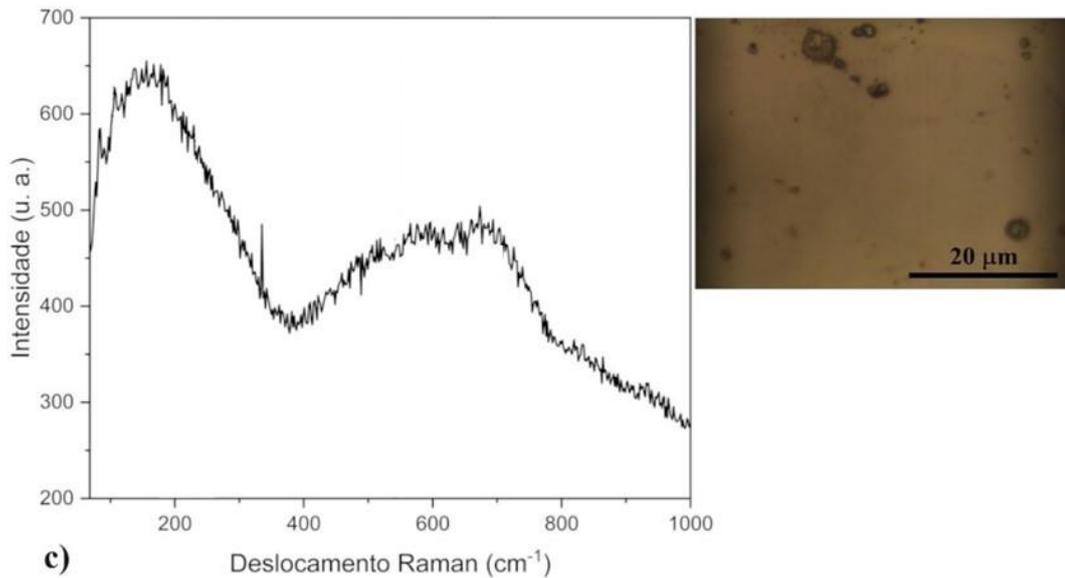
Além da falta de indicativos da nitretação de precipitados por MEV e EDS, tampouco isso ficou claro nas análises de DRX, que serão apresentadas na seção a seguir. Os picos referentes a fases ou nitretos do tipo TiN teriam contribuições angulares esperadas em  $38 > 2\theta > 44^\circ$  e alguns casos  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode nem ser detectado por DRX, mas sua fração em massa para o volume analisado é baixa. Além disso, a produção de austenita expandida gera uma tensão na rede, alargando os picos, o que dificulta sua identificação.

O que pode ser concluído é a existência de precipitados no material, antes e após os tratamentos por imersão em plasma, sendo alguns ricos em titânio (do tipo  $(\text{Ti},\text{Nb})_x\text{N}_y$ ) e

outros ricos em nióbio (tais como o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Porém, seriam necessárias mais análises para caracterização desses precipitados e se realmente eles não apresentam alterações com a nitretação.

Figura 4. 8. Espectros Raman da liga Inconel 718, com micrografias óticas das regiões analisadas. As análises foram no centro das imagens, com diâmetro de feixe de  $\sim 0,72 \mu\text{m}$ : (a) amostra de referência e (b) precipitado rico em Ti e N sobre ela; (c) amostra 350-0,7 e (d) precipitado com tonalidade clara, rico em nióbio, sobre ela.





Fonte: O autor.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA LIGA INCONEL 718

### 4.2.1 Superfícies nitretadas

Nesta seção serão discutidos os resultados sobre as fases presentes na liga, antes e após a modificação superficial. A Figura 4.9 apresenta os difratogramas de raios X das superfícies. A amostra de referência revelou picos característicos do material na fase austenita ( $\gamma$ ) em  $2\theta \sim 43,5^\circ$ ,  $50,7^\circ$  e  $74,5^\circ$ . Nas superfícies com camadas nitretadas, esses picos diminuíram de intensidade devido à profundidade de análise do DRX. O valor estimado para a profundidade

de análise do DRX sob ângulo rasante de  $18^\circ$  é de  $\sim 5,3 \mu\text{m}$ , considerando-se o procedimento descrito na seção 3.5, e também o fato de que a absorção de raios X não se altera significativamente entre as fases  $\gamma$  e  $\gamma_N$ . As contribuições esperadas para os precipitados são  $2\theta \sim 43,8^\circ$  e  $51^\circ$  para o  $\gamma'(\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti}))$  e  $2\theta \sim 42,5^\circ, 44^\circ, 46^\circ$  e  $51^\circ$  para o  $\gamma''(\text{Ni}_3\text{Nb})$  (He et al., 2003; Kovací et al., 2016), mas estes não foram identificados devido à sua baixa contribuição em massa para o volume analisado por DRX.

As superfícies nitretadas apresentaram picos correspondentes à austenita expandida (fase S,  $\gamma_N$ ), próximos a regiões correspondentes a  $2\theta \sim 39^\circ$  e  $46^\circ$ . A inserção de nitrogênio gera tensões na rede cristalina pela ocupação de sítios octaédricos da estrutura CFC, que provocam distorções e o aumento do parâmetro de rede médio. O alargamento dos picos se deve ao gradiente de tensões impostas à rede pela variação da concentração de nitrogênio através da camada.

Isso explica a maior expansão verificada na superfície modificada em  $300^\circ\text{C}$ , caracterizada pelo deslocamento mais significativo do pico  $\gamma_N(111)$  à esquerda. A camada foi a menos espessa, retendo menos N no geral, mas cuja concentração foi maior (Tabela 4.1) na profundidade analisada pelo DRX devido às baixas condições encontradas nela para a difusão de nitrogênio.

A liga Inconel 718 possui diversos elementos formadores de nitretos ou carbonetos, tais como Ti, Nb, Al, Mo e Cr. Ao mesmo tempo, a presença desses elementos é benéfica para a formação de  $\gamma_N$ . O elemento que mais contribui para a formação da camada expandida por nitrogênio é o Cr, presente com  $\sim 18\%$  em peso. Estudos com ligas austeníticas (CFC) Fe-Ni, Fe-Mn e Fe-Cr-Ni mostram que, de fato, na ausência do cromo, não ocorre formação da fase S, e sim de nitretos como o  $\text{Fe}_4\text{N}$  (Dong, 2010)

O pico  $\gamma(200)$  sofre uma modificação maior que o pico  $\gamma(111)$ , o que é esperado com base em outros materiais estudados (Dong, 2010; Eliassen; Christiansen; Somers, 2010; Jing et al., 2016; Zhang et al., 2017). Os parâmetros de rede apresentam expansões da ordem 5-10% e 8-12% para planos (111) e (200), respectivamente, orientados normalmente à superfície (Pichon et al., 2013; Stinville et al., 2011).

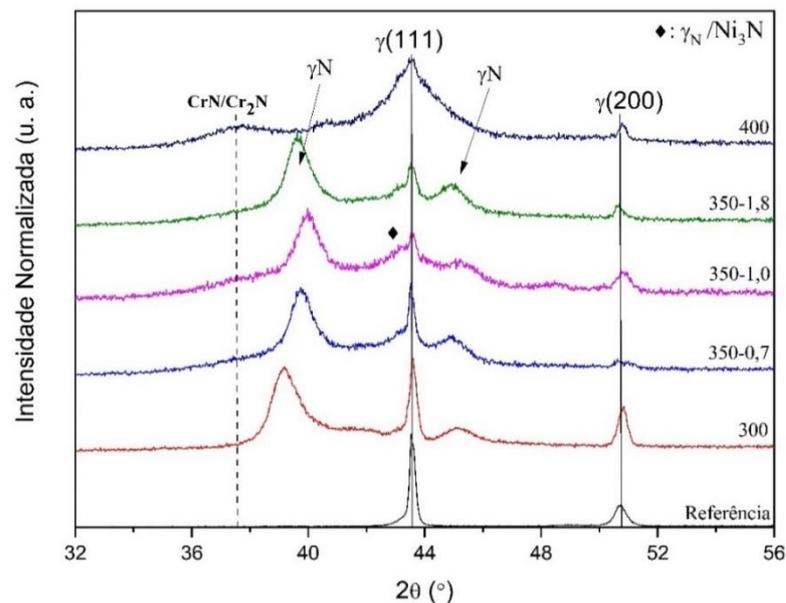
As condições com temperaturas menores que  $400^\circ\text{C}$  não apresentaram formação de nitretos na superfície, pelo menos em quantidade suficiente para que pudessem ser indexados com segurança nestes difratogramas. Este é um resultado esperado para o tempo e a temperatura de tratamento empregados, os quais não são favoráveis para a precipitação de tais compostos. Considerou-se, na seção anterior, a possível formação de nitretos como um

fenômeno que atrasaria a difusão de N na temperatura de 350 °C – isto, no entanto, não é algo verificável pelos DRX por limitações intrínsecas à técnica. Esse tópico será retomado mais adiante, no estudo dos tratamentos térmicos realizados na superfície da condição 350 – 1,0.

A superfície nitretada em 400°C apresentou alargamento maior dos picos e formação de nitretos de cromo CrN e Cr<sub>2</sub>N, evidenciados principalmente pelo pico em  $2\theta \sim 37,5^\circ$ . Outras contribuições desses compostos ocorreriam em  $2\theta \sim 41^\circ$  e  $2\theta \sim 43^\circ$ , que não foram observadas. A formação de nitretos em temperaturas de nitretação por plasma próximas ou superiores a 400 °C é esperada para o Inconel 718 (Jing et al., 2016).

De acordo com Manova et al. (Manova et al., 2014), nas ligas Ni80Cr20 e Inconel 718, o Ni é o principal elemento estabilizador da austenita, que dará origem à  $\gamma_N$ . No entanto, não há evidência da formação de austenita expandida no Ni puro; tampouco é provável a formação de nitretos de níquel. A causa da não formação de  $\gamma_N$  em níquel puro pode estar relacionada à baixa solubilidade sólida de N em Ni, o que dificulta sua formação. Por sua vez, o Cr presente na liga de níquel acabará atuando para aumentar a difusão e permitir a retenção de nitrogênio. A formação de nitretos de cromo (Cr<sub>2</sub>N e CrN) é energeticamente mais favorável do que de nitretos de ferro (Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>; Fe<sub>4</sub>N; Fe<sub>2-3</sub>N e Fe<sub>2</sub>N) e de níquel, portanto os primeiros são mais estáveis e tendem a se formar com maior rapidez (Manova et al., 2014; Pedraza et al., 2007).

Figura 4.9. Difratogramas normalizados de raios X, com ângulo de incidência rasante de 18°, do Inconel 718 de referência e nitretado por PIII em diferentes temperaturas e condições energéticas. A profundidade de análise estimada é de ~5,3 µm.



Fonte: O autor.

A austenita expandida é uma fase metaestável. Uma exposição prolongada o suficiente a altas temperaturas levará à sua decomposição em precipitados do tipo  $\text{Cr}_x\text{N}$ . A difusão do cromo na liga é baixa, sendo cerca de quatro ordens de grandeza menor que a do nitrogênio; isto limita a mobilidade do elemento na liga. No equilíbrio termodinâmico, não ocorre a formação de  $\text{CrN}$  ou  $\text{Cr}_2\text{N}$  em temperaturas  $<400\text{ }^\circ\text{C}$  e em períodos de tempo curtos, como é o caso das 3 h de tratamento aqui empregadas (Fernandez Guillermet; Frisk, 1991; Pedraza et al., 2007). Porém, o processo de implantação iônica ocorre fora do equilíbrio. A relação entre N:Cr após a nitretação é alta, e a forte interação entre cromo e nitrogênio leva a uma coordenação de curto alcance (Pedraza et al., 2007). Assim, ao se implantar nitrogênio, nas camadas mais superiores da superfície, há forte tendência de que ambas as fases,  $\text{CrN}$  ( $\Delta H^\circ = -40\text{ kJmol}^{-1}$ ) e  $\text{Cr}_2\text{N}$  ( $\Delta H^\circ = -38\text{ kJmol}^{-1}$ ), sejam formadas mesmo em baixas temperaturas. O  $\text{Cr}_2\text{N}$  seria formado e permaneceria estável em temperaturas  $>500\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto o  $\text{CrN}$  pode nuclear em temperaturas mais baixas, como as empregadas nos tratamentos PIII (Mändl; Gerlach; Manova, 2023; Pedraza et al., 2007). A força motriz desse processo se relaciona também à variação do potencial químico local  $\mu(C_N, T, P)$ , definido na Seção 4.2.3, que depende da concentração de soluto (De Oliveira, 2021). Em regiões mais internas no sólido, o cromo continua a desempenhar uma função importante na liga de Ni, aumentando significativamente a solubilidade de N.

A partir do DRX da Figura 4.8 é possível calcular a variação dos parâmetros de rede devido a inserção de nitrogênio e formação da austenita expandida. Os valores de variação são apresentados na Tabela 4. 3. Variações semelhantes de parâmetros de rede foram encontradas para liga Inconel 690 (Leroy et al., 2001). A diferença entre as direções cristalográficas, segundo Singh (2006), pode ser atribuída à menor densidade atômica no plano (200) em relação ao (111), resultando em uma maior expansão da rede (Eliassen; Christiansen; Somers, 2010; Williamson; Davis; Wilbur, 1998). Ainda que a estrutura da fase  $\gamma_N$  seja uma questão em aberto, uma hipótese é que a austenita expandida CFC se transforme, induzida por tensões, em uma estrutura tetragonal, como sugerido para aços inoxidáveis austeníticos (Meletis; Singh; Jiang, 2002).

Tabela 4.3. Variações dos parâmetros de rede da austenita expandida, calculados a partir das informações do DRX, Figura 4.8.

<b>Condição</b>	<b>a<sub>111</sub> (Å)</b>	<b>Variação (%)</b>	<b>a<sub>200</sub> (Å)</b>	<b>Variação (%)</b>
<b>Referência</b>	3,59	-	3,59	-
<b>300</b>	3,99	11,07	4,03	12,30
<b>350-0,7</b>	3,93	9,44	4,03	12,30
<b>350-1,0</b>	3,90	8,47	4,03	12,30
<b>350-1,8</b>	3,94	9,76	4,03	12,30
<b>400</b>	3,86	7,54	-	-

Fonte: O autor.

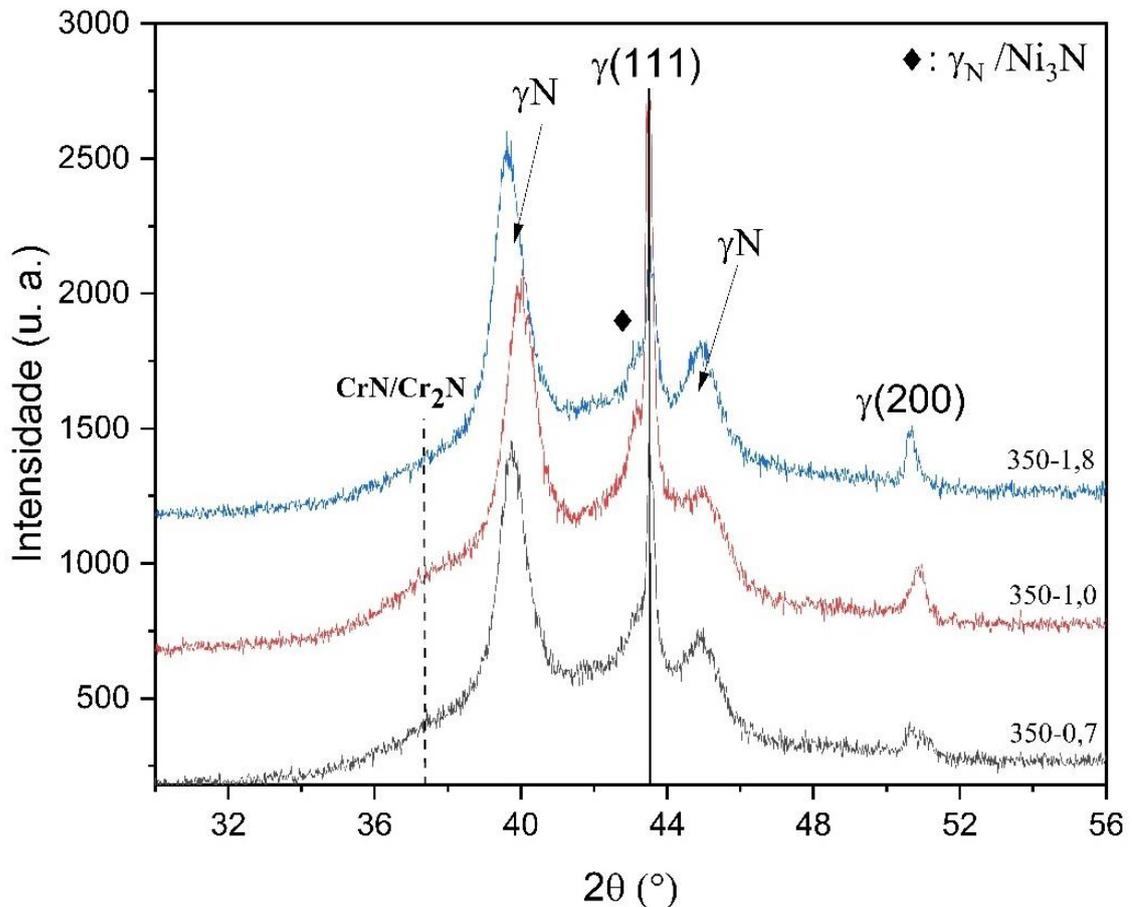
#### 4.2.2 Tratamentos em 350 °C

A Figura 4.10 apresenta os difratogramas para as três condições de nitretação em 350 °C, sem normalização das intensidades. A condição 350-1,8 se destacou, apresentando área integrada para a região que caracteriza a  $\gamma_N$  maior que as demais, e variação do parâmetro de rede em  $2\theta \sim 40^\circ$  levemente maior. Houve ainda um pico à esquerda do  $\gamma(111)$ , em  $2\theta \sim 43^\circ$ , que pode representar austenita com baixo teor de nitrogênio na sua composição (austenita com baixa expansão), presente em todas as condições a 350 °C. Isto é condizente com a obtenção de camadas com maior profundidade e maior retenção geral de nitrogênio na condição 350-1,8. Os perfis de N da Figura 4.5 revelam esta variação.

A contribuição à esquerda do pico  $\gamma_N(111)$ , observadas nas amostras 350-0,7, 350-1,0 e 350-1,8, pode ainda ser atribuído a outra fase produzida pela nitretação. Segundo Sun (Sun, 2003), que estudou uma liga de Inconel 600, o pico em  $2\theta \sim 43^\circ$  pode corresponder ao nitreto de níquel. Nitretos como o  $Ni_3N$  são instáveis sob pressão ambiente e podem ser formados somente em potenciais de nitrogênio bastante elevados, da ordem de 4% em peso (Sharma et al., 2018; Wriedt, 1985). Nas condições de tratamento de nitretação, onde o potencial de soluto é elevado devido às características da ionização reativas do plasma, existe a possibilidade de formação dessa fase. A liga Inconel 600, estudada por Sun, apresenta 16,5 % em peso de cromo, enquanto a liga Inconel 718 apresenta  $\sim 18$  % em peso de Cr, melhorando-se ainda mais as condições para se reter N. Pelos perfis de nitrogênio obtidos por EDS e mostrados na Figura 4.5, dentro da camada modificada a concentração de nitrogênio é de  $\sim 34$

% at., correspondente a ~4 % peso. Isto pode corroborar com a hipótese de formação da fase  $\epsilon$ -(Ni, Cr, Fe)<sub>3</sub>N<sub>1-x</sub>, como destacado no trabalho de Sun, assim como pode, de fato, representar austenita com baixo teor de nitrogênio na sua composição (Sun, 2003).

Figura 4.10. Difratogramas de raios X, obtidos com ângulo de incidência rasante de 18°, do Inconel 718 nitretado por PIII em 350 °C, mas sob diferentes condições energéticas. A profundidade de análise estimada é de 5,3 µm.



Fonte: O autor.

#### 4.2.3 Composição da camada modificada

Na Figura 4.11, a condição de tratamento 400 foi a que indicou claramente a formação de nitretos de cromo nos DRX, além de contribuições de outras fases sobrepostas ao pico da austenita  $\gamma$ (111). Assim, a amostra nitretada em 400 °C foi submetida a ensaios de DRX sob diversos ângulos rasantes para melhor se investigar sua composição, os quais são comparados com o perfil de N obtido por EDS na Figura 4.5.

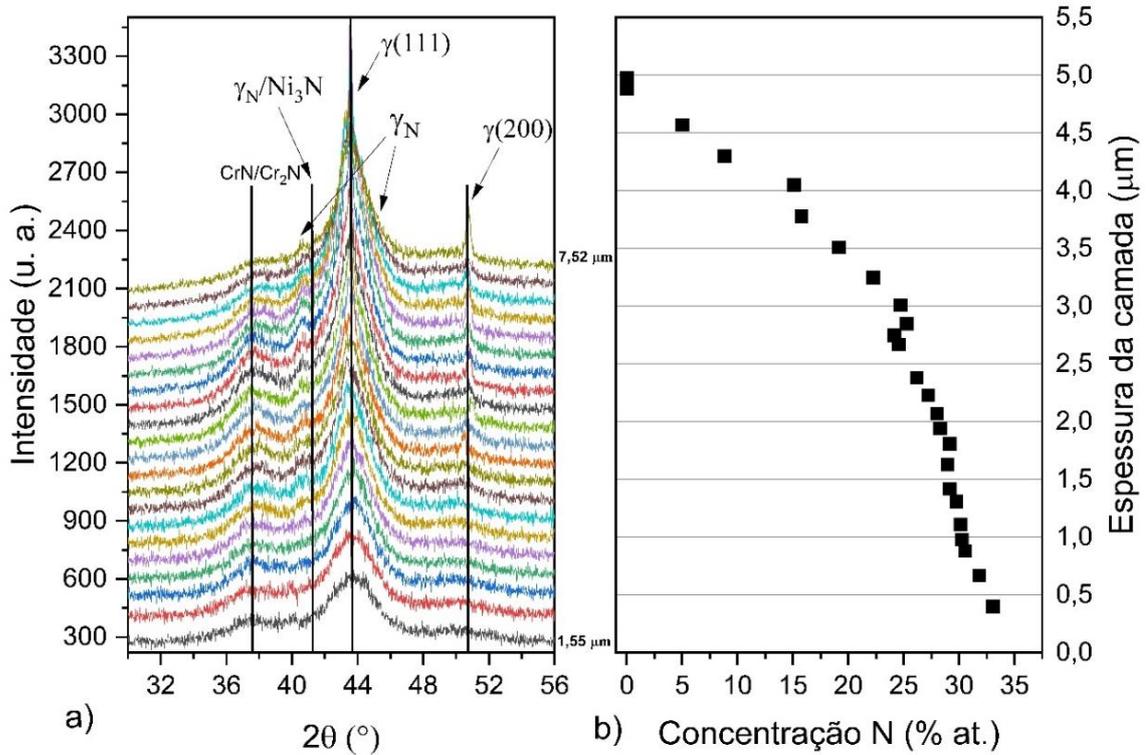
Os difratogramas compreendem uma região de análise que varia de 1,5 a 7,5 µm. Sob o ângulo mais rasante, evidenciam-se fases de nitretos de cromo (CrN/Cr<sub>2</sub>) em  $2\theta \sim 38^\circ$ , cuja

contribuição relativa diminui com o aumento do volume de interação dos raios X, sob maiores ângulos de incidência. O perfil de N abrange essa região mais superficial. A %N medida diretamente na superfície foi de ~28% at., valores um pouco menores que os obtidos na região do platô, com teores de 30-32% at. de N, o que é um fato condizente com a presença de nitretos. Como visto, a formação do CrN é mais provável do que do Cr<sub>2</sub>N, considerando-se a temperatura do tratamento de 400 °C (Manova et al., 2014).

O pico largo em torno da posição esperada para  $\gamma(111)$  pode, na análise mais superficial, corresponder a outros picos relativos à fase de nitretos de cromo CrN. Não se exclui a possibilidade de que, juntamente aos precipitados, nas regiões superficiais houve também formação de  $\gamma_N$ , o que contribuiu para a sobreposição dos picos devido à tensão presente na rede. Com o aumento do ângulo de incidência dos raios X e do volume analisado, a fase expandida  $\gamma_N$  reduz sua contribuição e o substrato  $\gamma$  se tornam cada vez mais evidente, enquanto os picos de nitretos diminuem de intensidade. Além da contribuição relativa, a variação de intensidade dos picos nos difratogramas é consequência também da natureza das fases, visto que a austenita supersaturada em nitrogênio apresenta densidade mais alta que o substrato (Aw; Batchelor; Loh, 1997).

A introdução de nitrogênio na estrutura da austenita produz uma expansão na rede que se sucede da deformação plástica e formação de falhas de empilhamento, como já citado neste trabalho (Oikava et al., 2023; Singh; Meletis, 2006). O nitrogênio é também conhecido por ser responsável pela redução de energia de falha de empilhamento, o que pode, eventualmente, ocasionar que a tensão residual seja suficiente para formação de uma única fase de nitretos através do processo de transformação martensítica, ocasionada pela presença de tensões residuais muito altas na camada nitretada, mesmo em baixas temperaturas (Sun; Li; Bell, 1999).

Figura 4.11. (a) Difratogramas de raios X do Inconel 718 nitretado em 400 °C, obtidos com ângulos de incidência rasantes de 5° a 25°. As profundidades de análise estimadas estão na faixa de 1,55 – 7,52 µm. (b) Perfil de concentração de nitrogênio obtido por EDS na seção transversal da amostra, com energia do feixe de elétrons de 10 kV. As contagens se iniciaram em regiões afastadas para se evitar erros devidos ao arredondamento da borda.



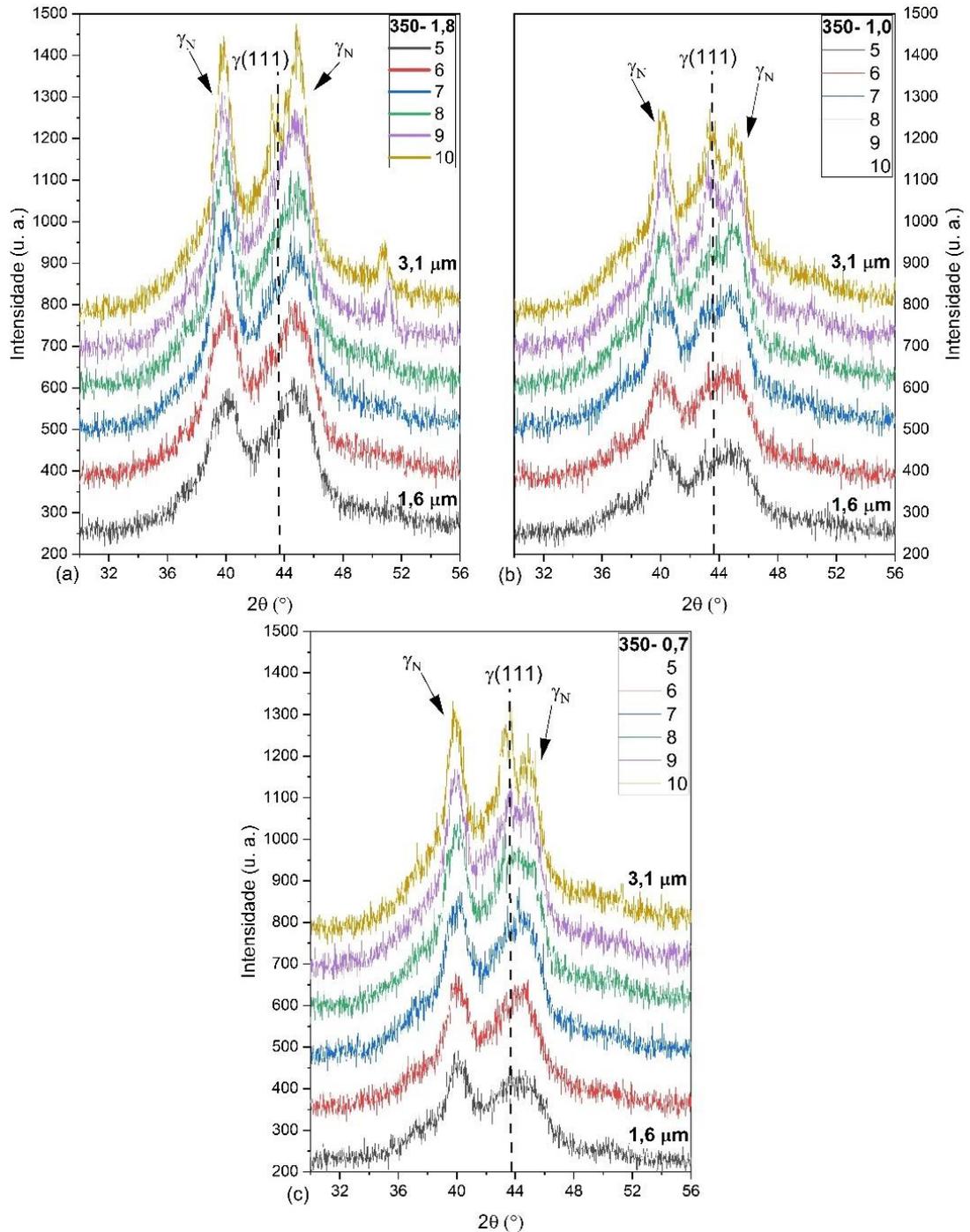
Fonte: O autor.

Avaliou-se também, na Figura 4.12, a variação de composição das camadas produzidas nas três condições à mesma temperatura de nitretação de 350 °C. Nas condições 350-0,7 e 350-1,8, com as camadas menor e maior para 350 °C (Tabela 4.1), os picos de austenita  $\gamma$  se destacam em relação aos da  $\gamma_N$  a partir dos rasantes com  $\theta = 8^\circ$ . Diferentemente, nos DRX da condição 350-1,8, a contribuição do substrato se destaca menos na faixa de profundidades analisada.

Como discutido anteriormente, pode haver contribuições de nitreto de níquel ( $\text{Ni}_3\text{N}$ ) em  $2\theta \sim 43,5^\circ$  ou de nitreto de cromo ( $\text{CrN}$ ) em  $2\theta \sim 42,5^\circ$ . Isto, porém, não fica claro nesses DRX. É importante ressaltar que a formação de nitreto de níquel ( $\text{Ni}_3\text{N}$ ) é mais provável em temperaturas na faixa de 400 a 500 °C, as quais também são favoráveis para a formação de nitretos de cromo ( $\text{CrN}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) (Sharma et al., 2018). A precipitação de nitretos pode ter ocorrido devido à alta concentração de nitrogênio  $C_N$  obtida pela implantação iônica efetiva. Este fenômeno afeta a difusão de nitrogênio, como discutido na Seção 4.2.3, mas é de difícil

detecção por DRX devido à sua baixa fração em massa na camada modificada. Este fato será investigado novamente na seção a seguir.

Figura 4.12. Difratogramas de raios X, com ângulos de incidência rasante de  $5^\circ$  a  $10^\circ$ , do Inconel 718, das condições de tratamento (a) 350-1,8, (b) 350-1,0 e (c) 350-0,7. A profundidade de análise estimada é de  $1,6 - 3,1 \mu\text{m}$ .



Fonte: O autor.

#### 4.2.4 Evolução Térmica

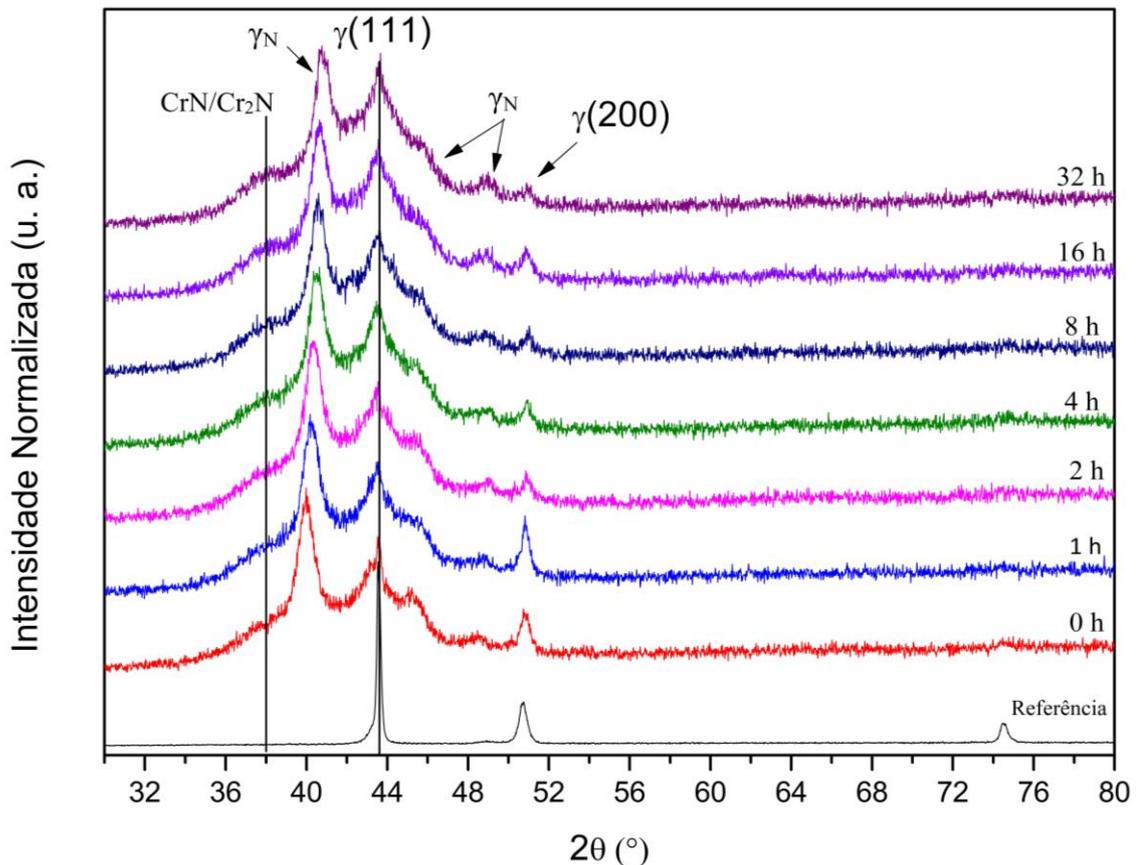
Uma das motivações para este estudo é o emprego da nitretação como meio de se elevar a performance da liga Inconel 718 em condições de trabalho, tais como em válvulas de controle de extração marinha de petróleo. Embora a temperatura nessas condições seja tipicamente menor que 150 °C (BRASIL, 2018), a notória metaestabilidade da fase S ( $\gamma_N$ ) deve ser considerada. Assim, escolheu-se a superfície 350 – 1,0 para ensaios de evolução térmica com atmosfera controlada de argônio em 350 °C até 32 h de tratamento, cujos resultados de DRX são mostrados na Figura 4.13. As principais observações levantadas com o aumento do tempo desta análise são:

- (i) As contribuições do substrato, especialmente o pico  $\gamma(200)$  que não está sobreposto a outras fases, diminuem com o tempo de tratamento térmico. Admitindo-se que a profundidade de análise do DRX não muda significativamente com a composição da superfície modificada, isto indica aumento da espessura da camada pela difusão de nitrogênio.
- (ii) O pico  $\gamma_N(111)$ , em  $2\theta \sim 40^\circ$ , experimentou uma pequena alteração em sua posição angular, com variações até  $41^\circ$ .
- (iii) Houve alterações significativas nas fases que compõem a região em torno do pico  $\gamma(111)$ , que provavelmente incluem austenita expandida com baixa concentração de N.
- (iv) O pico  $\gamma_N(200)$  decai mais rapidamente que o  $\gamma_N(111)$ , deslocando-se para ângulos inferiores, o que está de acordo com outros trabalhos (Jing et al., 2016; Singh; Meletis, 2006) Tal fenômeno demonstra a maior difusão de nitrogênio nessa direção (Jing et al., 2016; Makishi; Nakata, 2004).
- (v) O aumento da contribuição com máximo em  $2\theta \sim 37,5^\circ$  é atribuído ao decaimento da  $\gamma_N$  em nitretos de cromo ( $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ).
- (vi) O decaimento da fase  $\gamma_N$  também se evidenciou no plano (200), com alterações na proporção entre os picos duplos que caracterizam essa difração.

A precipitação de nitretos de cromo a partir de 16 h de tratamento é similar ao resultado encontrado por Jing et al. (2016) na mesma faixa de tempo, mas com temperaturas maiores, de 425-450 °C. Estes resultados corroboram ao decaimento térmico e temporal da fase  $\gamma_N$ , mesmo à temperatura relativamente baixa de 350 °C.

Outra questão levantada pela análise da Figura 4.11 diz respeito à formação de nitretos de cromo ainda durante a nitretação do material em 350 °C. Como visto na Figura 4.7, não houve indícios de sua formação na nitretação em 300 °C, mas eles se tornaram evidentes em 400 °C. Porém, nas superfícies modificadas em 350 °C, o pico largo em  $2\theta \sim 37,5^\circ$  pode ser devido à fase expandida com altas concentrações de nitrogênio, mas também a CrN-Cr<sub>2</sub>N. Durante o decaimento da fase  $\gamma_N$  pelo aquecimento, a difração nessa posição aumentou pela formação de nitretos de cromo. É possível, portanto, que já houvesse precipitados dessa natureza nas superfícies nitretadas em 350 °C. Esse fato é difícil de ser verificado com as técnicas aqui empregadas, e demanda de mais estudos para sua confirmação.

Figura 4.13. Difratogramas de raios X, obtidos com ângulo rasante de 18°, do Inconel 718 nitretado na condição 350 1,0, apresentando a sequência de tratamentos térmicos realizados com atmosfera controlada.

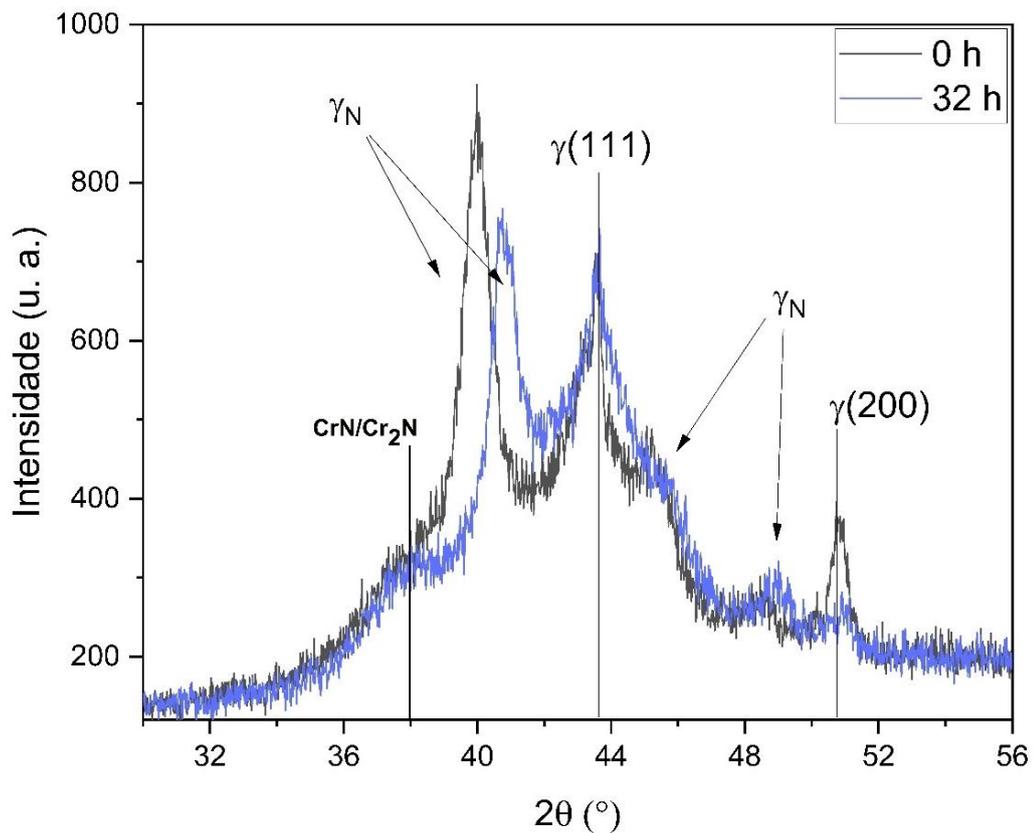


Fonte: O autor.

As observações deste trabalho confirmam a formação de austenita expandida em superligas de níquel por processos de imersão em plasma na faixa de temperatura entre 300 e 400 °C. A incorporação de nitrogênio nas superligas de níquel é semelhante ao que foi observado em aços inoxidáveis austeníticos (ASS) nitretados (Pichon et al., 2013; Stinville et al., 2011). No entanto, um resultado obtido de forma preliminar com o tratamento térmico

prolongado, apresentado na Figura 4.14, mostra que fase  $\gamma_N$  pode ser estável em superligas a base de níquel, porém, com tempos prolongados, ela pode se decompor em nitretos como CrN ou  $Cr_2N$  mesmo em temperaturas abaixo de 400 °C, sendo os nitretos mais estáveis do que a austenita expandida (Eliassen; Christiansen; Somers, 2010; Saker et al., 2008; Stinville et al., 2011).

Figura 4.14. Difratogramas de raios X, obtidos com ângulo de incidência rasante de 18°, do Inconel 718 nitretado por PIII condição 350-1,0, comparando-se as condições de antes e após o tratamento térmico em 350 °C. A profundidade de análise estimada é de 5,3  $\mu\text{m}$ .



Fonte: O autor.

### 4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

#### 4.3.1 Modulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade e a dureza das superfícies foram medidas por indentação instrumentada. Na Figura 4.15, observa-se que o módulo de elasticidade ( $E$ ) não apresentou grande variação em relação ao substrato. As barras de erro significativas evidenciam as

variações de grão para grão, devido ao caráter anisotrópico da formação de austenita expandida.

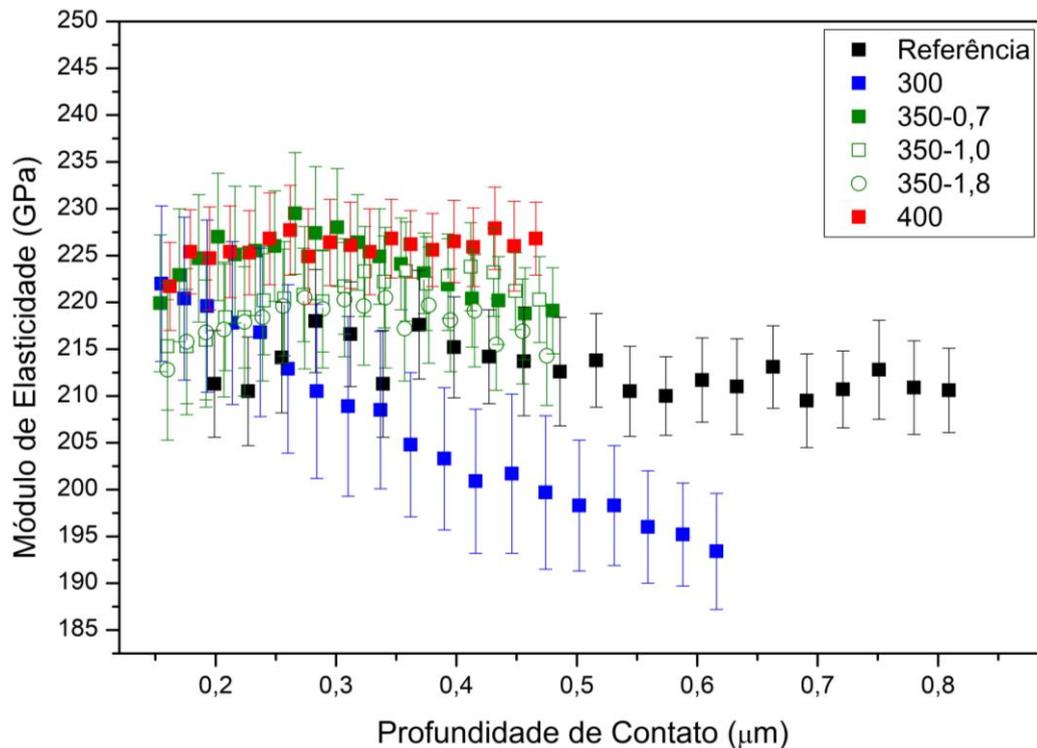
Os valores de módulo de elasticidade das superfícies modificadas no valor mais elevado próximo a superfície em aproximadamente 6 % do valor do substrato para a amostra 400, como é apresentado na tabela 4.4. De acordo com Zheng e Ramanlingham (1996), obter-se valores próximos dos módulos de elasticidade do revestimento ( $\gamma_N$ ) e do substrato é um fator importante para melhor desempenho do sistema, formando uma camada com boa adesão (Zheng; Ramalingam, 1996).

Tabela 4.4. Valores médios do módulo de elasticidade do Inconel 718 de referência e nitretado, obtidos por nanoindentação com carga de 100 mN.

Condição	Referência	300	350-0,7	350-1,0	350-1,8	400
<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	212 ± 5	206 ± 7	223 ± 5	220 ± 5	217 ± 6	225 ± 4

Fonte: O autor.

Figura 4.15. Perfis de módulo de elasticidade para todas as condições de tratamento no sistema PIII e referência, obtido pelo processo de indentação instrumentada.



Fonte: O autor.

Assumindo-se que a camada de austenita expandida possa ser tratada de forma similar a um revestimento tribológico, sua formação pode contribuir para melhorias nas propriedades tribológicas do Inconel 718. Além da dureza, que será discutida a seguir, Leyland e Matthews (2000) destacam a necessidade de que haja uma baixa diferença entre os módulos de elasticidade do substrato e do revestimento, de modo a se minimizar as tensões na interface. Por esse quesito, os valores de módulo de elasticidade próximos àqueles do substrato são benéficos para aplicações finais da camada modificada (Leyland; Matthews, 2000).

#### 4.3.2 Dureza

A Figura 4.16 apresenta os perfis de dureza da superfície de referência e daquelas tratadas no sistema PIII. Os valores de dureza da referência se mantiveram praticamente constantes com a profundidade de penetração, como esperado. O leve aumento da dureza em baixas profundidades se deve, principalmente, ao processo de encruamento causado pelo polimento mecânico. Seu valor médio foi de 5,3 GPa, considerando-se todos os pontos medidos.

Os valores de dureza das amostras tratadas apresentaram máximos de ~15 GPa, o que corrobora a outros trabalhos sobre nitretação dessa liga, ainda que em temperaturas maiores, de 500 °C (JING et al., 2016). Nesse caso, em períodos mais prolongados de tratamento, observou-se formação de nitretos de cromo e ferro além da fase  $\gamma_N$ , os quais apresentam dureza elevada, sendo desfavoráveis a processos de corrosão, (Jing et al., 2016).

Os valores de concentração de nitrogênio, medidos diretamente por EDS nas superfícies nitretadas com predominância da fase expandida  $\gamma_N$  (300 °C e 350 °C), apresentaram valores de ~32 % at. (Tabela 1), enquanto que a concentração na superfície 400 foi de 29,49 % at. A concentração de soluto é determinante para a dureza da fase modificada. O aumento de dureza pela fase  $\gamma_N$  pode ser atribuído à supersaturação de nitrogênio da rede CFC, formando-se uma atmosfera de Cottrell (Meyers; Chawla, 2008; Mishin; Cahn, 2016) que resulta em tensões residuais anisotrópicas decorrentes de microdistorções.

É notável nas superfícies nitretadas que, com exceção da condição 300, os perfis de dureza de todas as demais foram elevados em relação ao substrato e se mantiveram aproximadamente constantes. A camada formada em 300 foi cerca de três vezes menor que aquela da condição 400 (1,86  $\mu\text{m}$  e 5,8  $\mu\text{m}$  de espessura, respectivamente). Conforme a profundidade aumenta, a dureza medida incorpora, cada vez mais, a influência do substrato,

de modo que o perfil se aproxima do valor de sua dureza. Por outro lado, na condição 400, a dureza permaneceu aparentemente constante. Isso se deve à profundidade de análise máxima de 0,5  $\mu\text{m}$  nesses testes, que foi menor que 10% da espessura da camada, de  $\sim 5,8 \mu\text{m}$ . Nessas condições, as deformações plásticas permanecem retidas em uma zona que não ultrapassa a camada modificada, tornando assim menor a contribuição do substrato (Fischer-Cripps, 2004; Saha; Nix, 2002).

A condição 350-0,7 apresentou perfil de dureza mais elevado em relação às outras condições preparadas em 350 °C, sendo está a condição com menor fluência  $\Gamma$  e maior  $\bar{E}$ . A concentração de N medida diretamente na sua superfície, bem como a espessura média (Tabela 4.1) pouco diferiu dos resultados para as demais nitretações em 350 °C. O perfil de N da Figura 4.6 foi o menor entre os três casos. Portanto, essa variação para mais na dureza pode ser fortuita, relacionada à escolha da região para os ensaios altamente localizados de nanoindentação. Outra possível explicação é a maior concentração de N em profundidades muito baixas, menores do que a faixa de análise do EDS de superfície ( $\sim 0,5 \mu\text{m}$ ) cujos resultados estão na Tabela 4.1.

Tal discrepância não se observa nos perfis das condições 350-1,8 e 350-1,0. Ambos atingiram, com a carga máxima, profundidades similares entre 0,4 e 0,5  $\mu\text{m}$ , o que está de acordo com as %N na superfície e espessuras de camada similares, listadas na Tabela 4.1.

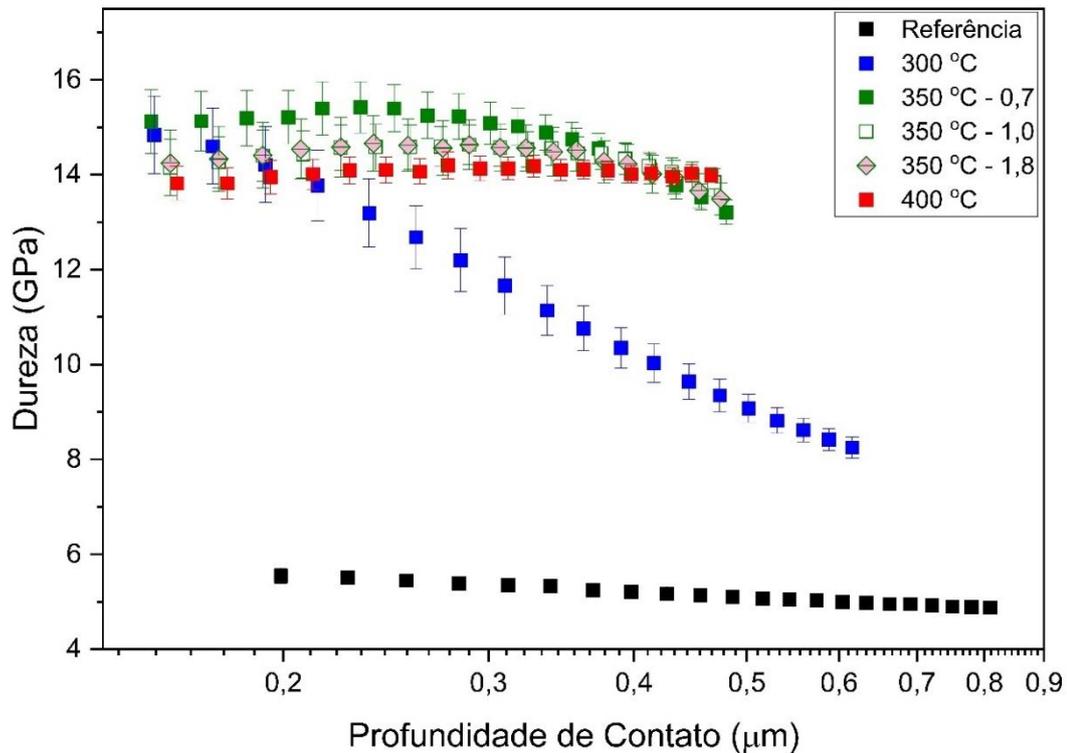
A dureza mais elevada é um resultado esperado devido aos tratamentos realizados e à formação da fase  $\gamma_N$ . Com o refinamento dos parâmetros de tratamentos, talvez possa haver uma condição para obtenção de uma dureza máxima ou condição de temperatura (Tao et al., 2022, 2023).

Tabela 4.5. Valores médios de dureza do Inconel 718 de referência e nitretado, obtidos por nanoindentação com carga de 100 mN.

Condição	Referência	300	350-0,7	350-1,0	350-1,8	400
Dureza (GPa)	$5,1 \pm 0,1$	$14,6 \pm 0,8$	$15,2 \pm 0,5$	$14,5 \pm 0,5$	$14,3 \pm 0,7$	$14,1 \pm 0,3$

Fonte: O autor.

Figura 4.16. Perfil de dureza, do Inconel 718 de referência e após tratamentos no sistema PIII, condições apresentadas na Tabela 4.1.



Fonte: O autor.

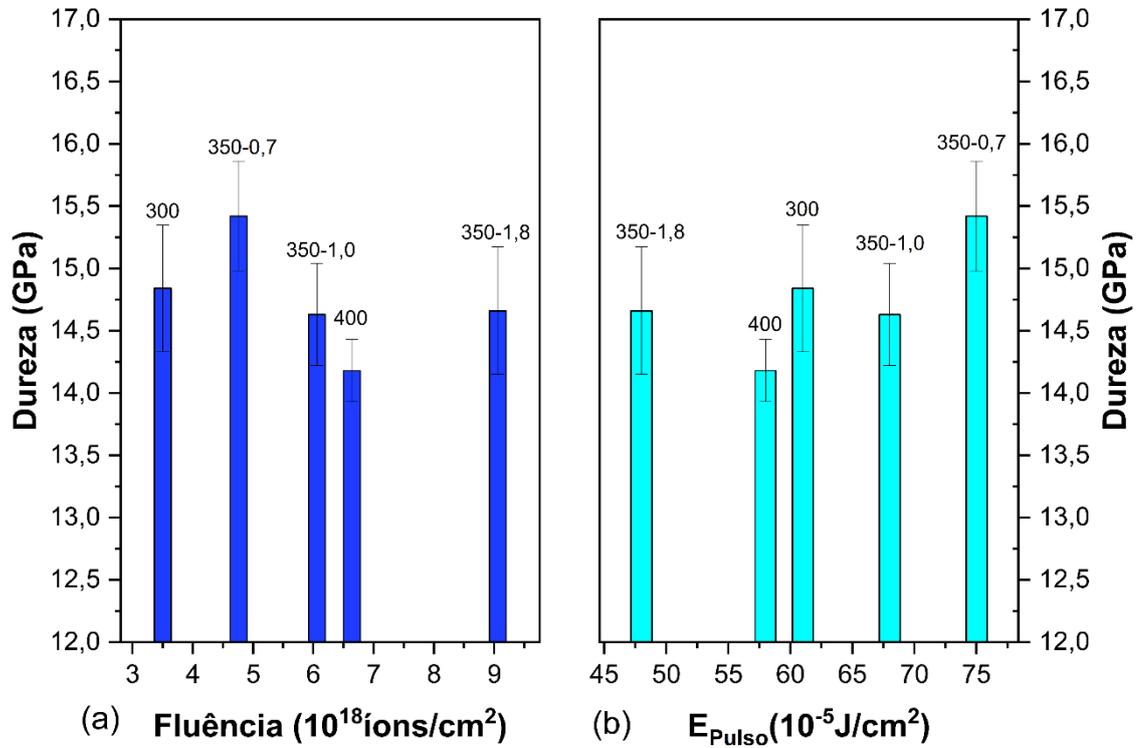
A presença de nitretos como  $\text{CrN}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$  foi evidenciada por DRX da Figura 4.8, principalmente na superfície nitretada em 400 °C. Isto, porém, não resultou em um perfil de dureza maior, como seria esperado. É possível que (i) houve também precipitação de nitretos nas condições 350 °C, embora estes não tenham sido claramente identificados na análise estrutural, ou (ii) os precipitados estavam dispersos na matriz  $\gamma_{\text{N}}$ , e concorreram, no quesito da dureza, com as %at. de nitrogênio maiores obtidas nas demais condições. Em geral, a formação de nitretos não é desejada, causando aumento na fragilidade da camada produzida. Nitretos apresentam maior densidade eletrônica de valência, provocam um caminho de maior dificuldade para o deslocamento de discordâncias, aumentando sua dureza e causam o caráter frágil à superfície, além de comprometer a resistência à corrosão (Lorenzo-Martin et al., 2013; Teng et al., 2019).

### 4.3.3 Influência dos parâmetros de tratamento

No âmbito dos trabalhos do Grupo de Pesquisa em Propriedades Mecânicas e Superfícies, investiga-se a viabilidade de se empregar a fluência  $\Gamma$  e o parâmetro  $\bar{E}$  como modos de refinamento para a formação e as propriedades da camada modificada. Para esse fim, analisou-se os efeitos da fluência e da energia de pulso na dureza, como mostra a Figura 4.17. A variação do valor médio entre os diferentes tratamentos foi cerca de  $\sim 1$  GPa. De modo geral, a dureza é maior para  $\bar{E}$  maiores e  $\Gamma$  menores. A mesma tendência se evidenciou nas condições nitretadas à mesma temperatura de 350 °C: quanto maior  $\bar{E}$ , maior foi a dureza superficial, ao contrário da fluência que, com valores maiores, houve decréscimo nos valores da dureza. Assim, os parâmetros  $\Gamma$  e  $\bar{E}$  operam com certa independência em relação à temperatura, na faixa investigada.

A similaridade dos perfis de dureza entre todas as condições é notável, justamente quando se considera a faixa de temperaturas empregada. Ainda assim, as camadas apresentaram espessuras diferentes, o que se justifica pelos valores de  $\bar{E}$  e  $\Gamma$ , também diferentes entre as condições de tratamento (Tabela 4. 1). É possível que exista um limite para o aumento de dureza, pois a superfície modificada na maior temperatura e com camada mais espessa não apresentou a maior resistência à deformação plástica. O limite pode estar associado à mobilidade das discordâncias no material, assim como à possível presença de nitretos e precipitados CrN, Cr<sub>2</sub>N,  $\gamma'$  e  $\gamma''$  na superfície, que atuam como barreiras de movimento para as discordâncias (Fischer-Cripps, 2004).

Figura 4.17. Gráficos representando a dureza em função da Fluência (a) e dureza em função de  $\bar{E}$  (b), foram utilizados valores médios da dureza medida pela técnica de nanoindentação instrumentada.



Fonte: O autor

## 5 CONCLUSÕES

A nitretação por PIII da superliga de níquel Inconel 718 em diferentes condições de temperatura, energia de implantação e de fluência, resultou na fase austenita expandida (fase S,  $\gamma_N$ ) como principal modificação imposta às superfícies pela difusão de nitrogênio na rede cristalina. A espessura das camadas nitretadas varia de  $\sim 1,9$  a  $\sim 6$   $\mu\text{m}$ . A condição 400 °C apresentou a camada mais espessa e formação de nitretos como CrN e Cr<sub>2</sub>N em maior quantidade na superfície, mas, em contrapartida, valores inferiores para a dureza em comparação às superfícies modificadas em 350 °C. A nitretação pode também promover a formação de nitretos termodinamicamente instáveis do tipo Ni<sub>3</sub>N, devido à atmosfera do plasma ser altamente rica em nitrogênio.

Experimentos realizados entre temperaturas diferentes, de 300 a 400 °C, e à mesma temperatura de 350 °C mas sob diferentes parâmetros de implantação, corroboram ao emprego da energia de pulso e da fluência como meios de refinamento de controle das modificações superficiais na liga Inconel 718. O emprego dessas variáveis de forma isolada ou conjuntamente é ainda tema de estudo, pois valores de energia de pulso mais altas resultam em fluências menores. Um resultado interessante é a condição 350-1,8, com a maior fluência e a menor energia de pulso empregadas, mas que resulta nas melhores condições de difusão de nitrogênio na matriz. Isto remete à combinação dos fatores de densidade de íons sobre a superfície e à energia média destes no plasma, ambos sendo importantes para a implantação de nitrogênio na liga Inconel 718.

A distorção da rede cristalina de 8% a 12% pela incorporação de nitrogênio apresenta um elevado nível de tensões residuais de compressão, responsáveis pelo efeito endurecedor, capaz de elevar a dureza para 15 GPa, um valor cerca de três vezes maior ao valor do substrato. Este resultado é obtido em todas as condições, exceto no tratamento em 300 °C, independentemente da temperatura e dos parâmetros de implantação empregados. O módulo de elasticidade (E) apresenta níveis da mesma faixa do substrato, em torno de 200 GPa, o que se considera como um bom indicativo de resistência tribológica para a superfície.

Alguns precipitados que já estão na matriz, advindos de tratamentos térmicos, contém nitrogênio em sua composição, sugestivos de fases (Ti,Nb)<sub>x</sub>N<sub>y</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Porém, a composição dos precipitados não é alterada pelo processo de nitretação, embora isto não possa ser algo ainda conclusivo.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

A partir das conclusões deste estudo, uma possibilidade é caracterizar se ocorre modificação por nitrogênio nos precipitados originais da liga  $\gamma'$  e  $\gamma''$  e sua estrutura cristalográfica, podendo realizar tratamentos de precipitação a fim de se promover a formação destes precipitados, seguindo com implantação de nitrogênio, sendo que não foram observados no material sim precipitados do tipo TiN e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Pretende-se, ainda, realizar uma análise mais aprofundada sobre a natureza da austenita expandida em faixas de temperatura de trabalho usuais, analisando-se o comportamento da fase ao longo de períodos maiores de tratamento ou temperaturas mais elevadas de nitretação. Partindo-se dos resultados preliminares obtidos, a austenita expandida formada em 350 °C no Inconel 718 apresentou uma estabilidade favorável a aplicações em fundos de petróleo ou regiões de trabalho.

Estudos futuros podem envolver testes de tribologia, resistência ao desgaste e análises de coeficiente de atrito para se estabelecer o comportamento da austenita expandida em pares tribológicos com Inconel 718 nitretado contra Inconel 718 sem modificação, assim como os pares com Inconel 718 nitretado.

As superfícies nitretadas também podem ser estudadas quanto à fragilização por hidrogênio, linha esta que vem despertando grande interesse no mercado atual com combustíveis à base de hidrogênio.

É possível que a fluência de íons elevada, empregada na condição 350-1,8, resulte em um gradiente maior para difusão de nitrogênio, favorecendo a formação da camada modificada no Inconel 718, ao contrário do que foi observado em aços inoxidáveis. Nesses casos, com maior energia de pulso, obteve-se camadas mais espessas. São necessárias mais investigações a respeito da relação estequiométrica da composição da liga em relação a Cr/Ni.

## REFERÊNCIAS

- ABRASONIS, G. et al. Influence of surface preparation and ion flux on the nitriding efficiency of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 196, n. 1–3, p. 279–283, jun. 2005.
- ALVES JUNIOR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138491808>, 2001.
- ANTCZAK, G.; EHRLICH, G. **Surface diffusion: metals, metal atoms, and clusters**. Cambridge University Press, 2010.
- ANTON, H.; BIVENS, I.; DAVIS, S. **Calculus**. Chichester, 2002.
- AW, P. K.; BATCHELOR, A. W.; LOH, N. L. Structure and tribological properties of plasma nitrided surface films on Inconel 718. **Surface and Coatings Technology**, v. 89, n. 1–2, p. 70–76, fev. 1997.
- BADRAK, R. **8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives**. Wiley, 2014.
- BIAVA, G. et al. Evaluation of high temperature corrosion resistance of CrN, AlCrN, and TiAlN arc evaporation PVD coatings deposited on Waspaloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 438, p. 128398, maio 2022.
- BIERSACK, J. P.; ZIEGLER, J. F. **The Stopping and Range of Ions in Solids**. (H. Ryssel, H. Glawischnig, Eds.) Ion Implantation Techniques. **Anais...**Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982.
- ABRASONIS, G. et al. Influence of surface preparation and ion flux on the nitriding efficiency of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 196, n. 1–3, p. 279–283, jun. 2005.
- ANTCZAK, G.; EHRLICH, G. **Surface diffusion: metals, metal atoms, and clusters**. [s.l.] Cambridge University Press, 2010.
- ANTON, H.; BIVENS, I.; DAVIS, S. **Calculus**. Chichester, 2002.
- AW, P. K.; BATCHELOR, A. W.; LOH, N. L. Structure and tribological properties of plasma nitrided surface films on Inconel 718. **Surface and Coatings Technology**, v. 89, n. 1–2, p. 70–76, fev. 1997.
- BADRAK, R. **8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives**. [s.l.] Wiley, 2014.
- BIAVA, G. et al. Evaluation of high temperature corrosion resistance of CrN, AlCrN, and TiAlN arc evaporation PVD coatings deposited on Waspaloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 438, p. 128398, maio 2022.
- BIERSACK, J. P.; ZIEGLER, J. F. **The Stopping and Range of Ions in Solids**. (H. Ryssel, H. Glawischnig, Eds.) Ion Implantation Techniques. **Anais...**Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982.
- BRASIL. **Desafios do Pré-Sal Estudos de Longo Prazo**. Ministério de Minas e Energia. 2018.
- CAMPBELL, S. A. **Fabrication Engineering at the Micro and Nanoscale**. 2007.

- 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**, 20 abr. 2016.
- CHANDLER, H. **Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Nonferrous Alloys**. ASM International, 1996.
- CHOLLET, S. et al. Plasma assisted nitriding of Ni-based superalloys with various microstructures. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 318–325, nov. 2013.
- CHUPROSKI, R. F. **Modificações Estruturais e Mecânicas de Superfície pela Inserção de Nitrogênio e Carbono em um Aço Inoxidável Superaustenítico**. Dissertação (Mestrado em Ciências- Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.
- CHUPROSKI, R. F. et al. Controlling plasma-based surface modifications of an austenitic alloy by thermochemical and athermal diffusions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 980, p. 173634, abr. 2024.
- CLAUSEN, B. et al. Lattice strain evolution during uniaxial tensile loading of stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 259, n. 1, p. 17–24, jan. 1999.
- CONRAD, J. R. Concept of Plasma Immersion Ion Implantation. Em: ANDERS, A. (Ed.). **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. [s.l.] A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, 2000. p. 2–11.
- CREMASCO, M. A. **Difusão mássica**. Editora Blucher, 2019.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Editora Blucher, 2021.
- DE OLIVEIRA, W. R. **Influência dos Parâmetros de Implantação Iônica por Imersão em Plasma na Eficiência da Nitretação do Aço Inoxidável Super Duplex**. Dissertação (Mestrado em Ciências- Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2016.
- DE OLIVEIRA, W. R. et al. On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 1161–1174, 2018.
- DE OLIVEIRA, W. R. **Princípios Estruturais de Formação e Evolução da Austenita Expandida sob Condições Extremas de Pressão e Temperatura**. 2021. Tese (Doutorado em Ciências- Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa 2021.
- DE OLIVEIRA, W. R. et al. Symmetry between the anisotropic N behavior in the lattice under high pressures and the formation of expanded austenite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 871, p. 159509, ago. 2021.
- DE SOUZA, G. B. et al. Structural and tribo-mechanical characterization of nitrogen plasma treated titanium for bone implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 256, p. 30–36, out. 2014.
- DE SOUZA, G. B. et al. Physical and chemical effects of the hydrogen irradiation on nitrided titanium surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 91–100, fev. 2017.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras**. PUC-RS. 2007.
- DOLEKER, K. M. et al. Effect of high temperature oxidation on Inconel 718 and Inconel 718/YSZ/Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, p. 086456, 2019.
- DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys**. ASM International, 2002.

- DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65–98, 18 mar. 2010.
- EL-ESKANDARANY, M. S.; BANYAN, M.; AL-AJMI, F. Synergistic Effect of New ZrNi<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalytic Agent on Storage Behavior of Nanocrystalline MgH<sub>2</sub> Powders. **Catalysts**, v. 9, n. 4, p. 306, 27 mar. 2019.
- ELIASSEN, K. M.; CHRISTIANSEN, T. L.; SOMERS, M. A. J. Low temperature gaseous nitriding of Ni based superalloys. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 248–255, 19 maio 2010.
- FERNANDEZ GUILLERMET, A.; FRISK, K. Thermodynamic properties of ni nitrides and phase stability in the Ni-N system. **International Journal of Thermophysics**, v. 12, n. 2, p. 417–431, mar. 1991.
- FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. New York, NY: Springer New York, 2004.
- GEDDES, B.; LEÓN, H.; HUANG, X. **Superalloys: Alloying and Performance**. 2010. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:137039105>>
- GIALANELLA, S.; MALANDRUCCOLO, A. **Aerospace Alloys**. Springer International Publishing, 2019.
- HE, H. et al. Effect of grain orientation on the nitriding rate of a nickel base alloy studied by electron backscatter diffraction. **Surface and Coatings Technology**, v. 163–164, p. 331–338, 2003.
- ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T. Structure of the Ion-Nitrided Layer of 18–8 Stainless Steel\*. Em: **Stainless Steel 2000**. CRC Press, 2020. p. 13–22.
- JESPERSEN, F. N.; HATTEL, J. H.; SOMERS, M. A. J. Modelling the evolution of composition-and stress-depth profiles in austenitic stainless steels during low-temperature nitriding. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 24, n. 2, p. 025003, 1 fev. 2016.
- JING, Y. et al. Phase Transformations during Low Temperature Nitrided Inconel 718 Superalloy. **ISIJ International**, v. 56, n. 6, p. 1076–1082, 2016.
- KAHN, H. et al. Poisson Effects on X-Ray Diffraction Patterns in Low-Temperature-Carburized Austenitic Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 40, n. 8, p. 1799–1804, 11 ago. 2009.
- KOVACÍ, H. et al. Effect of Plasma Nitriding Parameters on the Wear Resistance of Alloy Inconel 718. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 58, n. 7–8, p. 470–474, 26 nov. 2016.
- LARCHT'E, F. C.; CAHN, J. L. The effect of self-stress on diffusion in solids. **Acta Metallurgica**, v. 30, n. 10, p. 1835–1845, out. 1982.
- LEROY, C. et al. Plasma assisted nitriding of Inconel 690. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 241–247, jul. 2001.
- LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1–2, p. 1–11, nov. 2000.
- LIEBERMAN, M. A. Fundamentals of Plasmas and Sheaths. Em: ANDERS, A. (Ed.). **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. p. 38–64. 2004.
- LORENZO-MARTIN, C. et al. Effect of microstructure and thickness on the friction and wear behavior of CrN coatings. **Wear**, v. 302, n. 1–2, p. 963–971, abr. 2013.

- MAKISHI, T.; NAKATA, K. Surface hardening of nickel alloys by means of plasma nitriding. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 1, p. 227–238, jan. 2004.
- MALISKA, A. M. MICROSCÍPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. (Apostila)-**Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC, 2005.
- MÄNDL, S. et al. Influence of reduced current density on diffusion and phase formation during PIII nitriding of austenitic stainless steel and CoCr alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 239, p. 116–122, jan. 2014.
- MÄNDL, S.; GERLACH, J. W.; MANOVA, D. Nitrogen isotope marker experiments in austenitic stainless steel for identification of trapping/detrapping processes at different temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 472, p. 129952, nov. 2023.
- MANIEE, A.; MAHBOUBI, F.; SOLEIMANI, R. Improved Hardness, Wear and Corrosion Resistance of Inconel 718 Treated by Hot Wall Plasma Nitriding. **Metals and Materials International**, v. 26, n. 11, p. 1664–1670, 11 nov. 2020.
- MANOVA, D. et al. In situ investigation of phase formation during low energy ion nitriding of Ni80Cr20 alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, p. 434–441, nov. 2014.
- MANOVA, D. et al. Formation of metastable diffusion layers in Cr-containing iron, cobalt and nickel alloys after nitrogen insertion. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 81–90, fev. 2017.
- MANOVA, D.; MÄNDL, S. Initial phase formation during nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 456, p. 129258, mar. 2023.
- MEHRER, H. **Diffusion in Solids**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. v. 155
- MELETIS, E. I.; SINGH, V.; JIANG, J. C. On the single phase formed during low-temperature plasma nitriding of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 15, p. 1171–1174, 2002.
- MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. Cambridge University Press, 2008.
- MISHIN, Y.; CAHN, J. W. Thermodynamics of Cottrell atmospheres tested by atomistic simulations. **Acta Materialia**, v. 117, p. 197–206, set. 2016.
- MONASTYRSKII, L.; OLENYCH, I.; PARANDII, P. Numerical modeling of the pulse heat-transfer and impurities diffusion under mechanical stresses in semiconductor crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 230, n. 1–2, p. 314–317, ago. 2001.
- MONTENEGRO, J. **Megalicitação de árvores de natal molhadas**. Brasil Energia. 2020.
- MOSKALIOVIENE, T.; GALDIKAS, A. Kinetic model of anisotropic stress assisted diffusion of nitrogen in nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 366, p. 277–285, maio 2019.
- NASCIMENTO, J. P. S. et al. Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by CO over Doubly Promoted MeMo/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts (Me = Pt, Ni, or Co). **Catalysts**, v. 10, n. 9, p. 1048, 11 set. 2020.
- NASTASI, M. A.; MAYER, J. W. **Ion implantation and synthesis of materials**. [s.l.] Springer-Verlag, 2006.

- NICO, C. et al. Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4879–4886, 24 mar. 2011.
- OIKAVA, Y. I. **Tribological behavior of Inconel 718 treated by Active Screen Plasma Nitriding**. Curitiba: UFPR, 2019.
- OIKAVA, Y. I. et al. The Effect of Counterbody Material on Tribological Behavior of Active Screen Plasma-Nitrided Inconel 718 Under Saline Solution. **Tribology Letters**, v. 71, n. 4, p. 116, 25 dez. 2023.
- PARASCANDOLA, S.; MÖLLER, W.; WILLIAMSON, D. L. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 16, p. 2194–2196, 17 abr. 2000.
- PATEL, S.; DEBARBADILLO, J.; CORYELL, S. **Superalloy 718: Evolution of the Alloy from High to Low Temperature Application**. (E. Ott et al., Eds.) Proceedings of the 9th International Symposium on Superalloy 718 & Derivatives: Energy, Aerospace, and Industrial Applications. **Anais...**Cham: Springer International Publishing, 2018.
- PEDRAZA, F. et al. Low energy, high-flux nitridation of face-centred cubic metallic matrices. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 7–8, p. 3661–3669, fev. 2007.
- PESSOA, E. F. **Soldagem de Revestimento com Ligas de Níquel Empregando o Processo mig/mag com Duplo Arame para Aplicações em Componentes do Setor de Petróleo e Gás Natural**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) -Universidade Federal do Ceará Centro de Tecnologia, 2014.
- PICHON, L. et al. Plasma nitriding response at 400 °C of the single crystalline Ni-based superalloy MC2. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 4, p. 1585–1592, 5 fev. 2013.
- REED, R. C.; RAE, C. M. F. 22 - Physical Metallurgy of the Nickel-Based Superalloys. Em: LAUGHLIN, D. E.; HONO, K. (Eds.). **Physical Metallurgy (Fifth Edition)**. Oxford: Elsevier, 2014. p. 2215–2290.
- SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23–38, jan. 2002.
- SAKER, A. et al. Reactive magnetron sputtering of Inconel 690 by Ar–N<sub>2</sub> plasma. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 6, p. 1029–1036, jan. 2008.
- SASIDHAR, K. N.; MEKA, S. R. Thermodynamic reasoning for colossal N supersaturation in austenitic and ferritic stainless steels during low-temperature nitridation. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 7996, 29 maio 2019.
- SHAMIM, M. M. et al. Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in plasma source ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 9, p. 4756–4759, 1 nov. 1991.
- SHARMA, Y. C. et al. Low temperature plasma ion nitriding (PIN) of Inconel 690 alloy. **Materials Research Express**, v. 6, n. 2, p. 026559, 28 nov. 2018.
- SINGH, V.; MELETIS, E. I. Synthesis, characterization and properties of intensified plasma-assisted nitrided superalloy Inconel 718. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3–4, p. 1093–1101, out. 2006.
- SÖZEN, H. İ. Vacancy-based diffusion mechanisms in B<sub>2</sub>-FeAl: DFT study. **Computational Materials Science**, v. 214, p. 111712, nov. 2022.

- STINVILLE, J. C. et al. Swelling of 316L austenitic stainless steel induced by plasma nitriding. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 16, p. 5503–5511, 1 ago. 2011.
- SUGAHARA, T. et al. Estudo das propriedades mecânicas da superliga Inconel 718 após Ensaio de Tração a Quente. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 11, n. 2, p. 99–104, 2014.
- SUN, H. et al. Fractional differential models for anomalous diffusion. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 389, n. 14, p. 2719–2724, jul. 2010.
- SUN, Y. Kinetics of layer growth during plasma nitriding of nickel based alloy Inconel 600. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 351, n. 1–2, p. 241–247, mar. 2003.
- SUN, Y.; LI, X. Y.; BELL, T. X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 19, p. 4793–4802, 1999.
- TAO, X. et al. An investigation of precipitation strengthened Inconel 718 superalloy after triode plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 442, p. 128401, jul. 2022.
- TAO, X. et al. Active screen plasma nitriding of a Si-alloyed FeCrNi medium entropy alloy: High interstitial absorption and an anomalous Si-induced decomposition mechanism in N-expanded austenite. **Applied Surface Science**, v. 624, p. 157137, jul. 2023.
- TENG, Y. et al. Effect of Cr/CrNx transition layer on mechanical properties of CrN coatings deposited on plasma nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 367, p. 100–107, jun. 2019.
- USHA, N. et al. Effect of substrate temperature on the properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub> (90:10) thin films prepared by rf magnetron sputtering technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 112–121, nov. 2015.
- WILLIAMSON, D. L.; DAVIS, J. A.; WILBUR, P. J. Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing. **Surface and Coatings Technology**, v. 103–104, p. 178–184, maio 1998.
- WRIEDT, H. A. The N-Ni (Nitrogen-Nickel) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 6, n. 6, p. 558–563, dez. 1985.
- ZHANG, H. et al. Low-temperature nitriding of nanocrystalline Inconel 718 alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 330, p. 10–16, dez. 2017.
- ZHANG, S.; ZHAO, D. **Aerospace Materials Handbook**. [s.l.] Taylor & Francis, 2012.
- ZHANG, Z. L.; BELL, T. Structure and Corrosion Resistance of Plasma Nitrided Stainless Steel. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, p. 131–136, 19 jan. 1985.
- ZHENG, L.; RAMALINGAM, S. Multi-layer and composite structures for advanced coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 81, n. 1, p. 52–71, maio 1996.
- ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIERSACK, J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 11–12, p. 1818–1823, jun. 2010.