FERNANDO LUÍS SATO

**Uso de ensaios de microesclerometria instrumentada no estudo
das propriedades da austenita expandida**

São Paulo
2015

FERNANDO LUÍS SATO

**Uso de ensaios de microesclerometria instrumentada no estudo
das propriedades da austenita expandida**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

São Paulo
2015

FERNANDO LUÍS SATO

**Uso de ensaios de microesclerometria instrumentada no estudo
das propriedades da austenita expandida**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Sato, Fernando Luis

Uso de ensaios de microesclerometria instrumentada no estudo das propriedades da austenita expandida / F. L. Sato -- versão corr. -- São Paulo, 2014.

84 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Ensaio dos materiais 2.Propriedades dos materiais 3.Desgaste dos materiais 4.Austenita I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedicatória

Ao meu amor, minha família e meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin, pela orientação, estímulo, parceria e, principalmente, paciência investida ao longo de todo trabalho.

Aos colegas da pós-graduação, em especial ao Luís Armando, Luís Bernardo e Mário, que me ajudaram de muitas maneiras, sempre que necessário.

Ao pessoal do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais desta escola, especialmente à Suellen, pois o apoio de todos foi valiosíssimo para a conclusão deste trabalho.

Aos profissionais e amigos da MWM, especialmente do laboratório e oficina, com quem pude contar em momentos cruciais.

Aos meus professores pelo incentivo e apoio.

Enfim, aos meus familiares, amigos e a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

*“Sonho que se sonha só
É só um sonho que se sonha só
Mas sonho que se sonha junto é realidade”*

(Raul Seixas)

RESUMO

A excelente resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos é a principal característica de sua ampla gama de aplicações nas mais diversas indústrias. Entretanto, as limitadas propriedades mecânicas da austenita, restringem o uso dessas ligas em sistemas que requeiram melhor desempenho tribológico sem prejuízo de sua resistência à corrosão. Métodos de endurecimento superficial convencionais tendem a formar precipitados que reduzem a disponibilidade dos elementos responsáveis pela passivação da liga, favorecendo a ação de agentes corrosivos.

A descoberta de uma fase supersaturada em intersticiais denominada austenita expandida, ou Fase-S, tem lançado novas perspectivas sobre as opções de endurecimento superficial dos aços inoxidáveis austeníticos. Produzida por modernas técnicas baseadas no emprego do plasma, a austenita expandida apresenta elevadíssima dureza, da ordem de 14 GPa, sem prejuízo de sua resistência à corrosão, uma vez que não ocorre precipitação observável por microscopia ótica ou de varredura.

Caracterizações mecânicas das camadas de austenita expandida por ensaios que simulem situações mais próximas da real condição de trabalho do material fornecem um conjunto de dados empíricos relevantes para a compreensão e modelagem de fenômenos tribológicos atuantes em um dado sistema mecânico. Nesse sentido, a microesclerometria instrumentada aparece com excelente opção de ferramenta para os estudos direcionados à Engenharia de Superfície.

O presente trabalho apresenta os resultados de uma série de ensaios de microesclerometria instrumentada realizados em amostras de aço AISI 316 nitretadas a plasma por 20 h em forno de corrente contínua, utilizando a tecnologia de tela ativa, temperatura de 400 °C e atmosfera formada por três partes de nitrogênio para cada parte de hidrogênio ($3\text{N}_2:1\text{H}_2$), resultando na formação de austenita expandida na superfície. Também são discutidos a caracterização das amostras, o baixo coeficiente de atrito ($< 0,1$) verificado experimentalmente e a ausência de falha adesiva da camada durante o ensaio.

ABSTRACT

One of the main reasons for the common utilization of austenitic stainless steels by various industries remains on their great corrosion resistance. On the other hand, the poor mechanical properties of austenite restrict the use of these alloys in systems which require better tribological performance without decreasing their corrosion resistance. Conventional case hardening techniques promote precipitate formation, reducing availability of passivation elements in metallic matrix, what can ease the action of corrosive external agents.

The discovery of a carbon and/or nitrogen supersaturated phase, called expanded austenite or S-phase, brought new perspectives over case hardening options for austenitic stainless steels. Obtained by recent techniques based on plasma, expanded austenite has very high hardness, around 14 GPa, without reducing corrosion resistance, since no precipitate is noticeable by optical or scanning electronic microscopy.

Using testing apparatus that simulates real work conditions, mechanical characterization of expanded austenite layers gives an important set of empirical data. These data are useful for comprehension and modeling of tribological phenomena occurring in a given mechanical system. In this way, instrumented microscratch test appears as an interesting option to be used in studies oriented to the Surface Engineering field.

This work presents results from a series of instrumented microscratch tests performed over AISI 316 stainless steel samples with an expanded austenite layer. Plasma nitriding surface treatment was carried out during 20 h, in an active screen DC reactor under 400 °C and atmosphere compounded by three parts of nitrogen for each part of hydrogen (3N₂:1H₂). The tribological behavior of the expanded austenite layer was characterized in a series of linear scratch tests. The results show that in the beginning of the scratch test the coefficient of friction was kept smaller than 0,1. When the first cracks appear the apparent coefficient of friction steadily increases, indicating that cracking of the nitrided layer lead to an increase of the coefficient of friction. Although the expanded austenite layer cracks, no adhesive failure was observed, the hardened layer being preserved during the whole scratch test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Esquema de corte e dimensões das amostras nitretadas utilizadas.....	38
Figura 3-2: Reator Plasma Metal Luxembourg da Universidade de Birmingham e detalhe da escotilha mostrando o plasma (“glow discharge”) formado na tela ativa..	39
Figura 3-3: Unidade para ensaio de microesclerometria instrumentada.....	40
Figura 3-4: Esquemas (I e II) para ajuste dos testes de microesclerometria instrumentada, indicando o comprimento do risco (a e c) e intervalo de forças normais consideradas (b e d), ambos segundo o tempo de duração do ensaio.	43
Figura 3-5: Ponta de diamante tipo Rockwell C utilizada no microesclerômetro.	45
Figura 3-6: Esquema para teste de microesclerometria, mostrando o posicionamento e a força aplicada no penetrador ao longo do tempo (a) e disposição e direção dos riscos (b).	45
Figura 4-1: Difrátogramas, mostrando os picos dos planos (111) e (200) característicos da austenita na amostra 185. Os picos de maior intensidade e mais largos indicam a presença da austenita expandida.....	47
Figura 4-2: Microestrutura da amostra de aço AISI 316, mostrando o núcleo (a e c) austenítico, γ , e a camada superficial de austenita expandida ao nitrogênio (b e d), γ_N , tanto no microscópio ótico (a e b) quanto no MEV (c e d). Ataque: Vilella.....	48
Figura 4-3: Resultados obtidos nos ensaios de microesclerometria instrumentada (“scratch test”) realizados sobre a superfície virgem do aço AISI 316 (a, c, e, g) e sobre a camada de austenita expandida da amostra de origem nacional (b, d, f, h), com força normal aplicada crescente de 1 N até 18 N.	50
Figura 4-4: Montagem de fotos de dois riscos diferentes (a e b) obtidos durante os ensaios de microesclerometria sobre a camada de austenita expandida da mesma amostra. Note o desbalanceamento na quantidade de trincas produzidas durante o riscamento.....	51
Figura 4-5: Imagem obtida por MEV da seção transversal da amostra 18 de aço AISI 316 nitretado a plasma nas instalações da Universidade de Birmingham, evidenciando a camada superficial de austenita expandida com cerca de 7 μm de espessura.....	52
Figura 4-6: Comparação de resultados obtidos nos ensaios de microesclerometria instrumentada na amostra 185 (a-d), obtida pela técnica “DC-Plasma”, e com	

redução da máxima força normal de 18 N para 10 N na amostra 18 de Birmingham (e-h), obtida por “Active Screen Plasma”.	53
Figura 4-7: Comparação de resultados obtidos nos ensaios de microesclerometria instrumentada realizados sobre a camada de austenita expandida no aço AISI 316, obtida por “Active Screen Plasma”, com os mesmos parâmetros de teste, tanto na amostra 18 (a-d) quanto na amostra 3 (e-h), ambas proveniente do mesmo lote tratado na Universidade de Birmingham.	54
Figura 4-8: Risco produzido no ensaio de esclerometria (abaixo) ajustado para aplicação de força normal crescente por 50 s até o máximo de 10 N, com detalhes da região de início do trincamento da camada de austenita expandida (esquerda) e final do risco (direita).	55
Figura 4-9: Mosaico de imagens de diversas regiões do risco produzido por esclerometria, mostrando a região de início dos trincamentos na camada (superior esquerda) e os estados finais com detalhes do destacamento de fragmentos da camada. Força normal máxima de 10 N com 50 s de duração.	56
Figura 4-10: Difratogramas das amostras 1 e 3 tratada na Universidade de Birmingham e ensaiadas para determinação da força crítica.	57
Figura 4-11: Imagem obtida da superfície das amostras 1 (a) e 3 (b) no MEV (sem ataque). O relevo observado é decorrente da movimentação de grãos na superfície devido às tensões residuais compressivas desenvolvidas durante nitretação.	59
Figura 4-12: Resultado do ensaio de microesclerometria instrumentada obtido no primeiro risco realizado na amostra 1. A linha tracejada se refere ao deslocamento indicado no eixo à direita dos gráficos.	60
Figura 4-13: Resultado do ensaio de microesclerometria instrumentada obtido no primeiro risco realizado na amostra 3. A linha tracejada se refere ao deslocamento indicado no eixo à direita dos gráficos.	61
Figura 4-14: Micrografia do início (a, d, g, j e m), zona crítica (b, e, h, k, e n) e final (c, f, i, l e o) dos riscos produzidos sobre a camada de austenita expandida da amostra 1.	62
Figura 4-15: Micrografia do início (a, d, g, j e m), zona crítica (b, e, h, k, e n) e final (c, f, i, l e o) dos riscos produzidos sobre a camada de austenita expandida da amostra 3.	63
Figura 4-16: Seção transversal da amostra 1 (a) e 3 (b), evidenciando a homogeneidade de recobrimento, com espessuras de camada em torno dos 6 μm .	64

Figura 4-17: Comparativo entre ensaios de microesclerometria instrumentada realizados sobre a austenita virgem (sem tratamento) e a austenita expandida. A linha tracejada indica a posição do penetrador ao longo do tempo no ensaio.	65
Figura 4-18: Metalografia da seção transversal do risco produzido na amostra 1 mostrando que a camada de austenita expandida permaneceu aderida mesmo com a deformação do substrato. As setas indicam as laterais do risco. Ataque: água-régia.....	66
Figura 5-1: Esquema de grãos passíveis de destacamento devido a propagação intergranular de trincas durante rompimento da camada de austenita expandida. ..	68
Figura 5-2: Gráfico dos níveis de emissão acústica com maior fundo de escala obtido durante o ensaio de riscamento sobre a camada de austenita expandida da amostra 185, mostrando picos de emissão acústica no início do processo de trincamento.	69
Figura 5-3: Gráfico dos níveis de emissão acústica com maior fundo de escala do apresentado na Figura 4-7 obtido durante o ensaio de riscamento sobre a camada de austenita expandida da amostra 3, mostrando picos de emissão acústica logo no início do processo de trincamento.	69
Figura A-7-1: Segundo risco realizado na amostra 1.	77
Figura A-7-2: Terceiro risco realizado na amostra 1.....	78
Figura A-7-3: Quarto risco realizado na amostra 1.....	79
Figura A-7-4: Quinto risco realizado na amostra 1.	80
Figura A-7-5: Segundo risco realizado na amostra 3.	81
Figura A-7-6: Terceiro risco realizado na amostra 3.....	82
Figura A-7-7: Quarto risco realizado na amostra 3.....	83
Figura A-7-8: Quinto risco realizado na amostra 3.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Composição química do aço AISI 316L grau F138 utilizado para confecção das amostras:	38
Tabela 3-2: Identificação das amostras utilizadas no trabalho:.....	39
Tabela 4-1: Valores usados no cálculo dos parâmetros de rede da austenita.....	47
Tabela 4-2: Tabela de cálculo dos parâmetros de rede da austenita expandida das amostras 1 e 3.....	58
Tabela 4-3: Valores de dureza Vickers medidos diretamente sobre a camada de austenita expandida com carga de 10 g.	58
Tabela 4-4: Posições da zona crítica e respectivas forças normais atuantes.....	64

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2-1:	23
Equação 2-2:	34
Equação 2-3:	34
Equação 2-4:	35
Equação 2-5:	35
Equação 2-6:	36
Equação 2-7:	36
Equação 2-8:	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABM:	Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais
AISI:	American Iron and Steel Institute
ASM:	American Society for Metals
ASTM:	American Society for Testing and Materials
DLC:	diamond like carbon
DRX:	difração de raios X
FIB:	focused ion beam
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
JCPDS:	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV:	microscopia eletrônica de varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

- A : constante de Vegard
- a : parâmetro de rede da célula unitária cúbica
- C_N : concentração de nitrogênio
- d : distância entre dois planos cristalinos subsequentes de mesma família
- γ : austenita (fase γ da liga ferro-carbono)
- γ_N : austenita expandida ao nitrogênio (fase γ da liga ferro-carbono supersaturada por nitrogênio)
- γ_C : austenita expandida ao carbono (fase γ da liga ferro-carbono supersaturada por carbono)
- h, k, l : índices de Miller
- K_α : radiação monocromática característica de raios X gerada pelo decaimento eletrônico do nível K
- λ : comprimento de onda
- θ : ângulo de incidência

SUMÁRIO

SUMÁRIO	17
1. Introdução:	19
2. Revisão bibliográfica:.....	21
2.1. A Engenharia de Superfície:	21
2.2. Tribologia, atrito e desgaste:	22
2.3. Ensaio de microesclerometria instrumentada:.....	24
2.4. A nitretação por plasma:.....	25
2.4.1. A tecnologia “Active Screen Plasma”	27
2.5. A austenita expandida ou Fase-S:	28
2.5.1. Surgimento	29
2.5.2. Propriedades mecânicas:.....	30
2.5.3. Demais características	32
2.6. Difractometria de raios X:	32
2.7. Lei de Vegard e relação de Picard	36
3. Materiais e métodos:.....	37
3.1. Amostras:	37
3.2. Equipamentos de análise:	39
3.2.1. Equipamento de microesclerometria instrumentada:.....	40
3.3. Ensaio preliminares:	41
3.4. Determinação da força normal crítica:.....	44
4. Resultados:	46
4.1. Resultados dos ensaios preliminares:.....	46
4.1.1. Amostra 185 tratada utilizando tecnologia de nitretação a plasma pulsado DC:.....	46
4.1.2. Amostras da Universidade de Birmingham:	51

4.2. Determinação da força crítica:	57
5. Discussão:.....	66
6. Conclusão:	71
6.1. Sugestões para trabalhos futuros:	72
7. Referências:	73
APÊNDICE A – Demais resultados dos ensaios de microesclerometria instrumentada para determinação da força crítica:	77

1. Introdução:

A resistência à corrosão inerente aos aços inoxidáveis tem levado inúmeras indústrias a adotá-los, contribuindo com o aumento de demanda [1] verificado nas últimas décadas. Como exemplo, pode-se citar as indústrias química e de energia, as de alimentos e bebidas, as farmacêuticas e de transporte, além da arquitetura, eletrodomésticos, utensílios de casa e pequenos dispositivos elétricos e eletrônicos. Mais recentemente, também na construção civil [2] houve um acréscimo de demanda, haja vista que a propriedade inoxidável dessa classe de aço pode reduzir significativamente os custos de manutenção e aumentar o ciclo de vida das estruturas, alinhando-se a uma visão moderna de sustentabilidade.

Entretanto, as propriedades mecânicas da austenita nesses aços, em especial do AISI 316 [3], restringem as aplicações da liga em sistemas que exijam maiores durezas, como frequentemente é requerido para o aumento da resistência ao desgaste [4], na intenção de melhorar o desempenho tribológico desses sistemas. Ademais, avanços tecnológicos também têm constantemente demandado melhores desempenhos dos sistemas mecânicos [5] que, submetidos a condições cada vez mais severas de aplicação, desafiam a engenharia metalúrgica e de materiais a buscar soluções que resistam a carregamentos e temperaturas cada vez maiores, sem prejuízo da integridade estrutural dos elementos que compõem o sistema.

O estudo das relações entre a microestrutura e as propriedades dos materiais talvez seja a chave para possibilitar a combinação de características mecânicas muitas vezes conflitantes, tais como elevadas dureza, tenacidade e resistência à corrosão combinadas a um coeficiente de atrito extremamente baixo. Esse arranjo de propriedades, por exemplo, conceitualmente, não é muito simples de se obter.

Note que como os processos de endurecimento dos aços se baseiam, geralmente, no emprego de mecanismos para restringir a movimentação de discordâncias, o aumento da dureza é normalmente acompanhado por uma redução na capacidade de alongamento do material, relação há muito conhecida pelos metalurgistas e facilmente verificada com o aumento do teor de carbono nos aços ou do seu grau de encruamento [6, 7]. O mesmo raciocínio se aplica aos tratamentos de nitretação convencional ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) de aços inoxidáveis que, apesar de elevar a dureza superficial como pretendido, acabam por prejudicar sobremaneira a resistência à

corrosão da liga devido à intensa precipitação de nitretos e carbonetos que empobrecem a matriz de cromo [8].

As técnicas baseadas no uso do plasma são bons exemplos de tratamentos usados para se obter características superficiais diferenciadas, pois possibilitam o controle sobre a metalurgia da camada tratada [9], permitindo a combinação de propriedades virtualmente díspares no sistema camada-substrato, de forma planejada e economicamente viável, que visa atender as demandas para determinadas aplicações mecânicas.

Foi em meados da década de 1980 [10] que, ao submeter aços inoxidáveis a tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, notou-se a ocorrência de uma expansão da estrutura cristalina que lhe conferia propriedades específicas tais como altíssima dureza, isenção de precipitados e manutenção da resistência à corrosão da liga original. A nova fase, produzida pela adição de intersticiais como carbono e/ou nitrogênio em níveis muito acima do limite de solubilidade na austenita, foi descrita como uma solução sólida formada na zona de difusão, posteriormente denominada austenita expandida, ou Fase-S. Desde então, essa estrutura metaestável, isenta de precipitados observáveis, vem sendo investigada, no que se refere às suas propriedades e natureza física.

Este trabalho se propõe a estudar características inerentes à austenita expandida formada sobre um substrato austenítico por meio de resultados obtidos experimentalmente nos ensaios de microesclerometria instrumentada, analisando as características do risco produzido na superfície das amostras que serão caracterizadas por técnicas analíticas convencionais como dureza e metalografia. Também será determinada a carga crítica para o início de falha coesiva da camada, bem como avaliados os demais resultados extraídos ao longo dos ensaios dentro do contexto geral do teste, tais como as forças tangencial e normal envolvidas, as emissões acústicas, coeficiente de atrito e profundidade atingida pelo penetrador.

Caracterizações mecânicas das camadas de austenita expandida por ensaios que simulem situações mais próximas da real condição de trabalho do material fornecem um conjunto de dados empíricos relevantes para a compreensão e modelagem de fenômenos tribológicos atuantes em um dado sistema mecânico. Nesse sentido, a microesclerometria instrumentada aparece com excelente opção de ferramenta para os estudos direcionados à Engenharia de Superfície. Outra contribuição da

microesclerometria instrumentada é a avaliação das durezas relativas dos constituintes [7] que compõem o sistema camada-substrato.

2. Revisão bibliográfica:

2.1. A Engenharia de Superfície:

Quando os chineses incorporaram intrincados sistemas de engrenagens às suas carroças, há cerca de 4600 anos atrás [11], não poderiam imaginar que a invenção seria largamente utilizada milênios a fio, até os dias de hoje. Por detrás da aparente simplicidade conceitual de uma engrenagem, sua concepção e propriedades do material utilizado se inter-relacionam de forma bastante complexa [12], determinando, em conjunto, a resposta final do componente às possíveis solicitações em trabalho.

Vários processos de endurecimento superficial são aplicados em engrenagens fabricadas em aço-carbono de forma a aumentar a dureza na superfície de seus dentes, região mais severamente solicitada, ao mesmo tempo em que mantém um núcleo com dureza inferior. Engrenagens de alta capacidade podem ser obtidas por esse método [12]. É difícil imaginar, portanto, que um aço com propriedades homogêneas em todo seu volume exiba um desempenho superior, pois, como discutido anteriormente, a relação entre dureza e tenacidade é normalmente inversa. Logo, se mais duro o componente, provavelmente haveria uma limitação em sua capacidade de absorver impactos críticos e, se mais mole, teria reduzido seu desempenho tribológico no sistema em questão.

Note que a solução de engenharia adotada para contornar esse tipo de problema combina propriedades distintas de um mesmo material para obter um desempenho melhor que o obtido individualmente por cada uma das suas propriedades. Ao submeter as engrenagens a tratamentos termoquímicos, como cementação e nitretação, ocorre uma elevação da dureza superficial, necessária à resistência ao desgaste, ao mesmo tempo que mantém a ductilidade do núcleo, responsável pela tenacidade que possibilita a absorção de eventuais impactos sem prejuízo estrutural do componente [13].

O estudo das aplicações de recobrimentos tecnológicos e desses tratamentos superficiais tem impulsionado o crescimento uma especialidade recente, conhecida como Engenharia de Superfície. Fruto do avanço da tribologia — área da ciência que estuda os fenômenos de superfícies sujeitas à movimentação relativa entre si [5] — a Engenharia de Superfície vem ganhando espaço pela possibilidade, cada vez mais evidente, de se obter ganhos significativos em desempenho por meio da manipulação de características superficiais nos mais diversos componentes.

Em geral, é a superfície que desempenha o papel mais relevante na dinâmica dos componentes mecânicos, uma vez que é o palco principal das interações físicas e químicas resultantes do funcionamento de um dado sistema mecânico [5]. A Engenharia de Superfície busca a compreensão e modelamento dos fenômenos envolvidos nessas interações, visando prever o comportamento de transformações superficiais ainda em estudo e desenvolvimento, bem como maiores ganhos pela combinação de características intrínsecas ao material.

Segundo Holmberg [5], as propriedades e parâmetros funcionais da superfície e do substrato podem ser encarados como um sistema compósito a ser otimizado para o maior rendimento possível. Ainda segundo o autor, essa ideia reflete a filosofia central da Engenharia de Superfície que objetiva um desempenho do sistema superfície-substrato superior ao obtido individualmente por cada um de seus constituintes.

2.2. Tribologia, atrito e desgaste:

Talvez não seja possível para alguém sequer imaginar um mundo sem atrito, já que nossa realidade, tal qual a percebemos, baseia-se nesse fenômeno. Sem o atrito sob nossos pés, certamente não andaríamos da forma usual, sendo bastante complexo o deslocamento. Quem já tentou aprender a patinar sobre o gelo pode ter uma ideia bastante clara dessa dificuldade. Não obstante, o atrito também é o responsável por grande parte dos desafios que se apresentam à engenharia já que participa dos processos de desgaste.

Zum Ghar [14] descreve o estudo do atrito, desgaste e lubrificação como uma matéria da tribologia, uma área multidisciplinar da ciência que envolve engenheiros,

técnicos, físicos, químicos, matemáticos e outros, uma vez que a discussão de seus fenômenos ocorre sobre uma ampla variedade de pontos de vista. O estudo do atrito, tanto conceitualmente quanto prático, justifica-se pela crescente necessidade de reduzir o desgaste para estender a vida útil de máquinas e biossistemas, aumentar a eficiência de motores e dispositivos, conservar recursos materiais e energéticos, além de aumentar a segurança na sociedade industrializada [5].

Foi Leonardo da Vinci quem, no renascimento, estabeleceu as bases para a compreensão dos fenômenos de atrito e desgaste. Ele descobriu que a força de atrito depende da força normal aplicada sobre um corpo deslizando, independentemente da área de contato aparente. Introduziu também o coeficiente de atrito na relação entre as forças normal e de atrito [14], tal como ensinado atualmente no ensino médio. A Equação 2-1 apresenta forma mais usual da relação entre a força de atrito, F_{at} , ou tangencial como será discutido mais adiante, força normal, F_N , e o coeficiente de atrito do sistema μ .

Equação 2-1:

$$F_{at} = \mu F_N$$

O atrito é definido por Zum Ghar [14] como sendo a resistência ao movimento surgido na interação entre sólidos devido à área real de contato, que é a somatória das áreas dos topos das micro-irregularidades de ambas as superfícies efetivamente em contato. Quanto ao desgaste, segundo o mesmo autor, é definido pela DIN 50320 como sendo a perda progressiva de material da superfície de um sólido devido à ação mecânica, ou seja, o contato e movimentação relativa entre outro sólido, líquido ou gás.

Importante ressaltar também que o atrito e o desgaste não são propriedades intrínsecas do material, mas dependem das características do sistema de engenharia em que ocorrem.

2.3. *Ensaio de microesclerometria instrumentada:*

O ensaio de riscamento instrumentado, ou microesclerometria instrumentada, consiste no riscamento produzido pelo deslizamento de uma ponta, em formato padronizado, sobre a superfície testada, aplicando-se uma força normal conhecida. À medida que se desloca, sensores indicam as forças reativas em duas direções (X e Z) incidentes na ponta de prova, sendo registradas a uma frequência pré-definida pelo computador conectado ao equipamento. Por meio do ensaio é possível avaliar comparativamente as durezas relativas entre constituintes [7] de um sistema camada-substrato, fornecendo informações sobre a adesão do recobrimento [5], mecanismos de desgaste, coeficiente e força de atrito aparente, dureza ao risco, energia específica de riscamento, além do tipo de abrasão, se dúctil ou frágil [15].

Além da força aplicada, também são configuráveis a extensão e a velocidade do riscamento. Dada à dinâmica do teste, os resultados obtidos são úteis [5] para avaliação de características tribológicas, tais como adesão de uma camada e o coeficiente de atrito aparente, dos mais diversos materiais, recobrimentos superficiais e até lubrificantes [16]. A microesclerometria, portanto, contribui na avaliação tribológica de superfícies nos materiais revestidos.

Entendendo-se o desgaste abrasivo como um processo contínuo de múltiplos riscamentos, a ação de uma única partícula isolada pode ser simulada e sua interação com a superfície do material medida pela instrumentação no ensaio de microesclerometria, permitindo uma classificação comparativa entre materiais com relação à resistência ao desgaste em serviço [17]. Como, entretanto, os resultados dependem de diversas variáveis, como o material, acabamento da superfície e geometria do penetrador, bem como da condição e geometria da superfície testada, o modelamento do fenômeno não é simples [5].

Homberg [5] relata que o método foi inicialmente utilizado por Havens e Collins, em 1952, para o estudo da adesão de filmes metálicos sobre vidro. Desde então, tem sido largamente empregado na avaliação da adesão de camadas depositadas sobre diferentes substratos, como o TiN, TiC e DLC sobre aço, Al_2O_3 sobre carboneto cementado, entre outros. O método, portanto, tem demonstrado sua relevância para a compreensão de fenômenos tribológicos.

2.4. A nitretação por plasma:

O processo de nitretação consiste, basicamente, na adição de nitrogênio, em sua forma atômica, na superfície de um metal [18], usualmente aço. Similar ao que ocorre com o carbono, o nitrogênio, com raio atômico reduzido, tende a ocupar os interstícios da estrutura cristalina, migrando por difusão para o interior do metal. Tradicionalmente, os processos de nitretação aplicados aos aços inoxidáveis, utilizam-se de temperaturas na faixa dos 500 °C [19] em banhos de sais ou, mais comumente, sob atmosfera nitretante-redutora obtida a partir da dissociação de gás amônia [18].

A prévia supressão da passivação costuma ser requerida para os processos de nitretação dos aços inoxidáveis [18]. Contar com a presença redutora do hidrogênio nos processos de nitretação gasosa com amônia, pode ser considerado vantajoso, pois eliminaria a necessidade de uma etapa do processo específica para esse fim [9, 18]. Há outras variáveis, no entanto, que podem vir a se tornar um problema como, por exemplo, a formação da camada branca, fina camada superficial de nitretos de ferro bastante dura e frágil. Apesar da estabilidade conferida pelos nitretos que a compõem, a camada branca pode limitar a aplicação do produto final devido a possibilidade de falhas por lascamento [18] facilitadas, como será visto mais adiante, pela grande diferença de propriedades entre a camada e seu substrato [5].

Outro problema verificado em processos convencionais de nitretação é a necessidade por temperaturas mais elevadas de tratamento, indispensáveis a uma cinética de difusão que permita a obtenção de camadas com as características desejadas em um tempo razoável [18]. Temperaturas mais altas, no entanto, também favorecem a formação de compostos mais estáveis de nitrogênio, como os nitretos de cromo que precipitam na matriz metálica, reduzindo o teor de cromo na superfície e, conseqüentemente, prejudicando a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis [19].

Com os recentes avanços tecnológicos, processos alternativos, antes inviáveis, vêm se apresentando como opções capazes de superar as limitações impostas pelas vias tradicionais. Um bom exemplo é a nitretação a plasma, patenteada no início da década de 1930 por um nova-iorquino chamado John J. Egan [20]. Pelas restrições tecnológicas da época, o processo por ele idealizado só veio se tornar industrial e

comercialmente relevante no final do século XX [18] quando técnicas de controle melhoraram a estabilidade do processo.

O método registrado por Egan se utilizava de alta voltagem, sob pressão atmosférica, dificultando sensivelmente o controle da operação devido à formação de arco e faíscas. Poucos anos mais tarde, em 1932, um novo método aplicado à nitretação, chamado de descarga brilhante ("*glow discharge*"), foi desenvolvido pelo físico alemão Dr. Wehnheldt que também enfrentou problemas com o controle do processo. Dr. Wehnheldt, posteriormente, associou-se ao Dr. Bernhard Berghaus que patenteou um tratamento similar, porém realizado a baixas pressões, consideravelmente mais estável e controlado [18].

Apesar dos avanços, o processo acabou ficando em suspenso por um longo período, motivado pelas limitações tecnológicas que inviabilizavam sua adoção industrial, até ser redescoberto no final do século passado. Desde então, constantes progressos científicos vêm tornando as técnicas baseadas em plasma cada vez mais acessíveis e competitivas com as técnicas tradicionais já consolidadas no mercado [9].

A nitretação a plasma é, em geral, realizado em câmaras mantidas a pressões entre 1000 e 100 Pa, sob atmosfera formada, basicamente, por nitrogênio e hidrogênio. Pressão e temperatura são ajustadas de acordo com o tratamento desejado. Aplicam-se tensões entre 200 e 1000 V que geram uma diferença de potencial de mesma ordem mantida entre a peça (cátodo) e a carcaça do forno (ânodo). A corrente é fornecida por uma fonte pulsada, em forma de onda quadrada, com duração entre 50 e 200 μ s, repetindo-se em ciclos de 50 a 2000 μ s [9]. A ocorrência do plasma é marcada por uma descarga brilhante ("*glow discharge*"), onde os íons de nitrogênio, positivamente carregados, são gerados e acelerados até a superfície do metal. Parte da energia resultante do processo é convertida em calor, auxiliando na difusão do elemento no interior do metal [9].

Uma das principais vantagens do processo a plasma é o controle preciso de seus parâmetros e, conseqüentemente, das propriedades metalúrgicas que se deseja conferir ao material. Contrariamente a alguns dos métodos tradicionais que demandam etapas prévias para eliminação da passivação, comuns nos aços inoxidáveis, a técnica a plasma permite uma remoção eficiente do filme de óxido por um plasma de hidrogênio puro de alta intensidade que também funciona como

ativador da superfície para a posterior etapa de nitretação. Atualmente, esse é o único processo industrial com condições cinéticas aceitáveis [9] para se promover a difusão do nitrogênio, mesmo em temperaturas mais baixas, em torno de 400 °C, até uma profundidade adequada, dentro em um período de tempo razoável.

Outro benefício advindo do processo a plasma é a possibilidade de se obter soluções sólidas com altíssima concentração de nitrogênio [10], muito superior às obtidas nos processos tradicionais que utilizam amônia gasosa ou banho líquido de sais. Para serem considerados de alto nitrogênio, por exemplo, os aços inoxidáveis precisam ter no mínimo 0,4% em peso de nitrogênio na austenita ou 0,08% em peso na matriz ferrítica [21]. Como a solubilidade do nitrogênio é relativamente baixa na austenita as demais rotas levam, invariavelmente, à formação de nitretos frequentemente indesejáveis pelos motivos discutidos anteriormente. A utilização do plasma, no entanto, é capaz de produzir camadas com concentrações de nitrogênio dezenas de vezes acima do limite de solubilidade, sem qualquer precipitação de compostos de nitrogênio observáveis na matriz metálica [10]. Nessa condição, a solução sólida formada, supersaturada e metaestável, adquire características mecânicas e físico-químicas peculiares, constituindo-se em uma nova fase, atualmente conhecida como austenita expandida, ou Fase-S, que será discutida com maiores detalhes mais adiante.

2.4.1. A tecnologia “Active Screen Plasma”

Os processos de nitretação a plasma por descarga brilhante, anteriormente discutidos, convencionalmente, utilizam-se de reatores formados por uma base interna, sendo isolada e carregada negativamente com relação às paredes da câmara que a envolve. A configuração permite que a base sirva como ânodo no circuito elétrico [22, 23]. Sobre essa base, é fixado um suporte onde as amostras são dispostas para o tratamento.

Para a formação do plasma e implantação dos íons nas amostras, é necessária a aplicação de altos potenciais elétricos, gerando um campo que pode se desestabilizar pela presença de contaminantes (graxa, óleo, etc.) na superfície ou mesmo pela variedade geométrica das amostras submetidas ao tratamento [22, 23]. Além de um aquecimento não uniforme, tais instabilidades acabam por alterar a

interação entre o plasma e a superfície da amostra, gerando diversos problemas [23]. Tais fenômenos promovem a não uniformidade das propriedades metalúrgicas objetivadas pelo tratamento, limitando a aplicação prática dos recobrimentos produzidos.

A técnica denominada “*Active Screen Plasma*” (ou gaiola catódica) consiste na utilização de uma gaiola metálica que serve de anteparo catódico entre a câmara e as amostras que permanecem isoladas dentro dela. Dessa forma, os fenômenos que ocorriam diretamente na superfície a ser tratada são transferidos para a gaiola, estabilizando as condições de tratamento. O aquecimento das amostras, por exemplo, não se dá mais pelo efeito elétrico, mas pela condução, convecção e irradiação do calor gerado na gaiola.

A inexistência do plasma direto elimina problemas como a formação de arco elétrico, efeito de borda e de cátodo oco (“*hollow cathode effect*”). Além disso, espécies com alta atividade, tidas como importantes para o tratamento, como átomos e moléculas neutras excitadas, são geradas no bombardeamento do anteparo [22] e participam ativamente do tratamento pela transferência mássica dos elementos formadores da camada até a superfície, de onde podem migrar para o interior do metal e se difundir [23].

Dessa forma, a técnica possui a capacidade de minimizar muito, ou até eliminar, problemas relacionados às instabilidades do processo de nitretação a plasma, permitindo que amostras com recobrimento homogêneo, com potencial de melhor desempenho, sejam produzidas.

2.5. A austenita expandida ou Fase-S:

Intersticiais como o carbono e o nitrogênio, desempenham papéis similares na modificação de propriedades das ligas ferrosas [24]. Em soluções sólidas, tanto na ferrita quanto na austenita, sua presença nos interstícios distorce o reticulado cristalino, aumentando sensivelmente a dureza da fase pela restrição imposta à movimentação de discordâncias. A presença de fortes formadores de nitreto, como cromo, manganês, vanádio, etc., tende a aumentar a solubilidade do nitrogênio,

permitindo a formação de fases metaestáveis com excelentes propriedades mecânicas em temperatura ambiente [10].

Entretanto, como explicado anteriormente, nos métodos tradicionais de nitretação, a tentativa de se elevar a concentração de nitrogênio acima do limite de solubilidade resulta, geralmente, na precipitação, dispersa de nitretos na matriz metálica. Como consequência, o sequestro de elementos formadores de nitreto disponíveis na liga, especialmente o cromo, provoca efeitos indesejáveis para o material, tal como uma significativa redução da resistência à corrosão [19, 25].

No caso da nitretação por plasma em baixas temperaturas, sob condições especiais de tratamento, a matriz austenítica pode se tornar supersaturada em nitrogênio, chegando a teores da ordem de 25 %at [10] em solução sólida, sem a precipitação de nitretos de cromo observáveis¹. Dessa forma, as propriedades mecânicas conferidas pela superfície do aço inoxidável podem ser muito melhoradas, sem prejuízo de sua resistência à corrosão. Tal possibilidade foi cientificamente verificada em meados da década de 1980, quando estudos demonstraram ser possível aumentar a dureza superficial de aços inoxidáveis austeníticos sem prejudicar sua resistência à corrosão [10].

2.5.1. Surgimento

Segundo Dong [10], ao estudar os padrões de difratometria de raios X, obtidos a partir de análises da nova fase formada nos aços AISI 304 nitretados a 400 °C, Ichii e colaboradores constataram a existência de cinco novos picos, deslocados para ângulos de difração menores se comparados aos característicos da fase austenítica. Como não havia registro desse padrão no índice da ASTM, os novos picos foram arbitrariamente chamados de S1 a S5, levando seus autores a cunharem, naturalmente, o termo “Fase-S” para se referirem aos resultados desse gráfico.

Anos mais tarde, Leyland e colaboradores usaram, pela primeira vez, o termo “austenita expandida” para denominar a nova fase que acreditavam ser resultado da expansão da estrutura cristalina da austenita, cúbica de face centrada, causada pela

¹ Como será visto logo adiante, há alguns estudos que apontam a existência de nitretos nanometricamente precipitados nos contornos-de-grão.

presença maciça de átomos de soluto em seus interstícios. Apesar de ainda ter recebido outros nomes, como fase-M [26], as duas denominações que se mantiveram foram “Fase-S” e “austenita expandida”, sendo as mais aceitas atualmente.

A formação da austenita expandida pode ocorrer pela nitretação, carbo-nitretação ou cementação [10], especialmente quando tratadas com auxílio de processos a plasma e em uma faixa de temperaturas entre 400 °C e 450 °C, relativamente baixas quando comparadas às técnicas de nitretação convencionais acima de 540 °C [18]. Há possibilidade de formação da fase em outras temperaturas, mas essa faixa é preferível já que, sendo a mobilidade do nitrogênio ainda significativa e a do cromo restrita, evita-se a precipitação de nitretos de cromo [27] o que, como será discutido em seguida, pode ser bastante prejudicial à corrosão do material.

2.5.2. Propriedades mecânicas:

Desde seu surgimento, a austenita expandida, tanto ao carbono (γ_C) quanto ao nitrogênio (γ_N), vem sendo estudada por diversos pesquisadores ao redor do mundo e, apesar do inegável avanço científico e tecnológico das ferramentas de análise, há muito que se progredir na investigação de suas propriedades, uma vez que as características e a natureza da nova fase ainda não são bem compreendidas até os dias de hoje [10, 19, 27]. Pode-se depreender da literatura pesquisada, entretanto, que há algum consenso em torno de algumas características principais: trata-se de uma fase metaestável, supersaturada por intersticiais e isenta de precipitados observáveis, apesar de alguns autores apontarem a ocorrência de precipitação nanométrica de nitreto de cromo (CrN) preferencialmente nos contornos de grão da austenita expandida [27, 28].

A massiva saturação de intersticiais tende a deformar a estrutura cristalina, aumentando significativamente a resistência mecânica da fase. Se formada sobre um substrato sem tratamento, resistente à expansão da austenita expandida, há também a indução de elevadas tensões compressivas na superfície, melhorando ainda mais suas propriedades mecânicas. O efeito pode ser verificado pelas altas durezas atingidas pela Fase-S, chegando a 1500 HV, muito acima dos valores

obtidos por cementação ou nitretação convencional e têmpera de ligas dos mesmos aços [10].

Também foi verificado que a fase abriga uma enorme quantidade de defeitos cristalinos, tais como bandas de escorregamento, falhas de empilhamento e discordâncias, o que evidencia a ocorrência de deformação plástica durante a formação da fase [10].

Apesar da elevada dureza e de seu comportamento frágil quando comparada à austenita não tratada [29], a austenita expandida mostra indicativos de que pode se deformar plasticamente, tal como verificado por Farrell [30] em 2003 ao avaliar um recobrimento comercial de austenita expandida para o Laboratório Nacional de Oak Ridge nos Estados Unidos da América. Alinhado a esse resultado, como será visto mais adiante, durante a realização deste estudo também foi verificado que a austenita expandida tolera algum nível de deformação plástica, haja vista que as marcas causadas por um penetrador Vickers não são, necessariamente, acompanhadas por trincas frágeis da camada de austenita expandida.

Souza et al. [25], notaram que no teste de micro-tensão-deformação do aço AISI 316 L as trincas frágeis geradas na camada de austenita expandida ao carbono diferem das observadas em amostras de aço recoberto por camada dura submetidas a testes similares. As trincas, que nos recobrimentos aparecem predominantemente maiores que o tamanho médio de grão, além de perpendiculares e transversais ao carregamento, não ocorrem da mesma maneira na camada de austenita expandida. Na propagação, sob as condições do teste, considerando a prevalência do modo I, ou seja, perpendicular ao carregamento aplicado, há evidências de que o comportamento das trincas na austenita expandida não é inteiramente ditada pelo esforço aplicado, mas também pela dinâmica de deformação dos grãos austeníticos abaixo da camada.

Quanto ao módulo de elasticidade, resultados indicam que não há variação significativa entre a austenita expandida e a isenta de tratamento [19], permanecendo na ordem de 190 GPa [29]. Tal característica é bastante desejável porque, segundo alguns autores, a compatibilidade entre os módulos de elasticidade da camada e do substrato pode melhorar o desempenho tribológico do sistema [19]. De fato, apesar de uma diminuição na resistência à fadiga, resultados experimentais

mostram uma melhora na resistência ao desgaste do aço recoberto com austenita expandida [31] quando comparado ao não tratado.

2.5.3. Demais características

Sem a diminuição do teor de cromo existente na matriz metálica pela formação de nitretos do elemento, é bastante razoável esperar que a resistência à corrosão da liga não seja prejudicada pela formação da austenita expandida. Baseados na evidência de menor sensibilidade da camada de austenita expandida ao ataque metalográfico, alguns autores afirmam que a resistência à corrosão da fase seria até maior que a da austenita virgem [19, 30]. De fato, há uma piora no potencial de corrosão devido ao aumento da área de contato por ocasião da formação de bandas de deformação na superfície da fase formada. A despeito disso, alguns ensaios evidenciaram melhoras na resistência à corrosão, tanto generalizada quanto localizada, promovidas pelo mais alto teor de nitrogênio [32].

O desenvolvimento da austenita expandida é influenciado pela fase da matriz metálica. Segundo indicam alguns trabalhos [10, 33], há a formação da austenita expandida a partir de um substrato austenítico, ou até duplex [34], de aços inoxidáveis, porém não em aços ferríticos ou martensíticos [10].

A composição química da liga nitretada também influencia a formação dessa estrutura. A presença de certa quantidade de elementos formadores de nitretos ou carbonetos é fundamental para o desenvolvimento da austenita expandida, podendo-se citar como exemplo o cromo, o vanádio e o titânio. Mesmo elementos não formadores de nitretos, como o níquel que diminui a solubilidade do nitrogênio na liga, também favorece a formação da austenita expandida, contribuindo para estabilizar a fase austenítica, além de atrasar a formação de nitretos na temperatura de tratamento em torno dos 400 °C [10].

2.6. Difratometria de raios X:

A difratometria de raios X não apenas protagonizou a descoberta da Fase-S, como é, até hoje, parte importante do rol de técnicas analíticas aplicadas à caracterização dessa estrutura. Como será visto mais adiante, uma grande quantidade de

informações relevantes podem ser extraídas do fenômeno de difração dos raios X, conhecido há mais de um século.

Em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, trabalhava na Universidade de Würzburg na Bavária, quando descobriu radiações eletromagnéticas com características muito peculiares. Os raios Röntgen ou raios X, como foram chamados devido ao desconhecimento de sua natureza à época, possuem comprimento de onda variando entre 0,05 Å, ordem de grandeza dos raios gama, a 100 Å, aproximando-se da radiação ultravioleta. Apresentam também propriedades características como a propagação em linha reta à velocidade da luz, inatingibilidade por campos elétrico e magnético, absorção diferenciada segundo composição, densidade e espessura do alvo, passibilidade de reflexão, difração, refração e polarização, além da capacidade de interagir com elétrons e agir sobre filmes fotográficos [35].

Os raios X podem ser produzidos pelo bombardeio de um metal com elétrons de alta energia que, ao atingirem a matéria e serem desacelerados, produzem uma radiação de espectro contínuo (“*Bremsstrahlung*”) [36] e, a partir de certa voltagem, alguns picos característicos de alta intensidade (K_{α} , K_{β} , etc.) devido a fótons de raios X que se originam pela movimentação de elétrons das camadas de mais alta energia para camadas mais internas dos átomos, vagadas durante o bombardeio. Esses raios podem, então, ser filtrados por anteparos finos de metais adequados, resultando em uma radiação monocromática (com comprimento de onda específico), utilizada em várias técnicas [37].

Dezessete anos após o descobrimento dos raios X, Max von Laue sugeriu que os mesmos poderiam ser difratados ao incidir sobre um cristal, uma vez que os seus comprimentos de onda eram comparáveis ao espaçamento entre planos da estrutura cristalina, hipótese quase que imediatamente confirmada por Walter Friedrich e Paul Knipping, abrindo caminho para o desenvolvimento de uma poderosa técnica de caracterização [36].

O primeiro modelo utilizado para calcular os ângulos de ocorrência das interferências construtivas considerava o espelhamento do feixe incidente pelos planos cristalinos interiores ao cristal, espaçados por uma distância “ d ” entre si. Assim, a relação geométrica a ser proposta precisava igualar os percursos de raios paralelos incidentes em um ângulo “ θ ” medido a partir da superfície plana da amostra. Em

1913, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, pai e filho, provaram experimentalmente [38] que era possível determinar com precisão a posição de átomos em um reticulado cristalino por meio da difração de raios X, propondo a relação que viria ser conhecida como Lei de Bragg:

Equação 2-2:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Sendo n um número natural e θ um determinado ângulo de incidência do feixe, é possível calcular a distância d entre os planos de reflexão da estrutura cristalina. Como as reflexões de segunda, terceira e demais ordens ($n = 2, 3, n$) se referem apenas às distâncias de 2, 3, n vezes o comprimento de onda incidente, modernamente a Equação 2-2 pode ser escrita absorvendo o n em d , conforme abaixo:

Equação 2-3:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Considerando um sistema ortogonal de orientação com sua origem em um dos vértices de uma célula cúbica unitária, pode-se estabelecer, genericamente, as distâncias que os planos atômicos presentes na estrutura interceptam os eixos de coordenadas. Os recíprocos matemáticos dessas distâncias são conhecidos como índices de Miller [36], sendo usualmente representados genericamente pelas letras h , k e l . De uma forma mais pragmática, considerando um plano paralelo ao eixo z (sem interceptação desse eixo) e que intercepte o eixo x a uma distância unitária da origem e o eixo y a metade dessa distância, teríamos como coordenadas $(1 \frac{1}{2} \infty)$, cujos recíprocos resultariam nos índices de Miller do plano $(1 \ 2 \ 0)$.

Formados por números inteiros, os índices de Miller têm grande utilidade na expressão do distanciamento entre planos. Por exemplo, em uma célula cúbica unitária, cuja aresta a coincida com o parâmetro de rede da estrutura cristalina, a

relação entre a distância d de planos paralelos, notados pelos índices de Miller ($h\ k\ l$), pode ser representada conforme segue:

Equação 2-4:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

Substituindo o resultado da Equação 2-4 na Equação 2-3, chega-se a uma relação entre o ângulo de incidência do feixe de raios X com os índices de Miller dos planos que satisfazem à Lei de Bragg, ou seja, que sofrem difração:

Equação 2-5:

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2)$$

Utilizando-se um feixe monocromático de raios X, ou seja, com comprimento de onda determinado, o termo $(\lambda/2a)$ da Equação 2-5 é constante para o material analisado e $(h^2+k^2+l^2)$ é sempre inteiro. Assim, conhecendo o ângulo θ dos picos de difração determinados experimentalmente, pode-se chegar aos planos responsáveis pela difração e, conseqüentemente, à estrutura cristalina da amostra.

Assim, considerando o uso de um feixe monocromático de raios X obtidos em um tubo de cobre, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15419\text{ nm}$, e a simetria convencional Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$), pode-se calcular o parâmetro de rede relativo à estrutura cujos planos foram identificados nos espectros de difratometria. Logo, combinando a Equação 2-3 e a Equação 2-4, é possível concluir que o parâmetro de rede de uma célula unitária cúbica pode ser calculado conforme segue:

Equação 2-6:

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \left(\frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right)$$

2.7. Lei de Vegard e relação de Picard

Entre o final da década de 1910 e início da década de 1920, durante as primeiras análises da estrutura cristalina por difração de raios X, um doutor norueguês [38], Lars Vegard, notou que várias ligas de sais iônicos apresentavam uma relação linear, a temperatura constante, entre a concentração de seus elementos constituintes e o parâmetro de rede da estrutura cristalina [39]. Apesar de sua observação se basear em resultados experimentais, a relação se tornou conhecida como “Lei de Vegard”, demonstrando sua importância para a determinação do parâmetro de rede de uma solução sólida sob a influência dos tamanhos relativos dos átomos que a compõe.

Com base nessa relação, Picard [32], ao estudar a camada de austenita expandida formada por nitretação a plasma em baixa temperatura no aço inoxidável AISI 304, propôs uma equação para se calcular o teor teórico de nitrogênio presente na estrutura a partir da variação do parâmetro de rede da estrutura cristalina detectada por difração de raios X:

Equação 2-7:

$$a_{\gamma N} = a_{\gamma} + AC_N$$

Com a Equação 2-7 é possível relacionar a diferença entre os parâmetros de rede da austenita (a_{γ}) e da austenita expandida ($a_{\gamma N}$) com o teor de nitrogênio (C_N) em percentual atômico no ferro. O coeficiente de expansão da estrutura, ou constante de Vegard, é dado por $A = 0,00078 \text{ nm/at.\%N}$ na austenita isenta do intersticial. Isolando-se o termo do teor de nitrogênio, tem-se:

Equação 2-8:

$$C_N = \frac{(a_{\gamma exp} - a_{\gamma})}{A}$$

Importante ressaltar que a Equação 2-8 não considera os efeitos das tensões sobre o parâmetro de rede da estrutura cristalina.

3. Materiais e métodos:

3.1. Amostras:

As amostras foram confeccionadas a partir de uma barra laminada e solubilizada, com diâmetro de 25,4 mm, de aço inoxidável austenítico AISI 316L grau F138, cuja composição química fornecida pela empresa Villares Metals S.A. é apresentada na Tabela 3-1. As amostras foram usinadas e retificadas na forma de discos com 25 mm de diâmetro por 5 mm de espessura, conforme mostrado na Figura 3-1. Após acabamento dado por lixas de carbetto de silício com granulometria até 600 e polimento com pasta de diamante até 3 µm, as peças foram submetidas aos tratamentos superficiais de nitretação por plasma. Adotando-se uma temperatura de tratamento de 400 °C e uma composição atmosférica formada por três partes de nitrogênio para cada parte de hidrogênio (3N₂:1H₂), os tratamentos foram realizados por 20 h.

As primeiras amostras foram tratadas nas instalações comerciais de uma empresa nacional que dispõe de um forno fabricado pela alemã ELTROPULS GmbH, com capacidade máxima de 500 kg e câmara cilíndrica de 400 mm de diâmetro por 850 mm de altura, e outro da austríaca Rübigh GmbH, com capacidade máxima de 400 kg e dimensão útil de 600 mm por 600 mm de altura. As demais amostras foram obtidas na Universidade de Birmingham, utilizando a técnica de “*Active Screen Plasma*”, no reator Plasma Metal Luxembourg. As amostras foram identificadas conforme relacionado na Tabela 3-2.

Tabela 3-1: Composição química do aço AISI 316L grau F138 utilizado para confecção das amostras:

Elemento	% em peso
C	0,016
Si	0,31
Mn	1,74
P	0,02
S	<0,001
Cr	17,50
Mo	2,78
Ni	14,49
V	0,04
W	0,06
Cu	0,12
Ti	<0,005
Nb	0,013
Al	0,022
N	0,077
O	0,0021
(Mo*3,3)+Cr	26,514

Figura 3-1: Esquema de corte e dimensões das amostras nitretadas utilizadas.

A Figura 3-2 mostra o reator utilizado e o plasma formado na tela ativa em seu interior durante o tratamento de nitretação a plasma das amostras 18, 1 e 3 na Universidade de Birmingham.

Figura 3-2: Reator Plasma Metal Luxembourg da Universidade de Birmingham e detalhe da escotilha mostrando o plasma (“glow discharge”) formado na tela ativa..

Tabela 3-2: Identificação das amostras utilizadas no trabalho:

Codificação da Amostra	Local de Tratamento
185	Brasil
18	Birmingham
3	Birmingham
1	Birmingham

Para análise metalográfica da seção transversal, foi realizado um corte com disco diamantado de forma a permitir a observação da espessura e regularidade da camada, preservando-se o resto da amostra para a eventualidade de confirmação dos resultados dos ensaios mecânicos. Para realização das análises foi utilizado Vilella como reagente metalográfico, exceto na observação da seção transversal do risco, cujo reagente escolhido foi água-régia.

3.2. Equipamentos de análise:

A confirmação da presença de austenita expandida, foi realizado ensaio de difração de raios X em um equipamento X'Pert pelo método de varredura simples, contínua, usando tubo de cobre ($\lambda = 0,15419 \text{ nm}$), com 40–40 kV/mA, a partir de um ângulo inicial de 30° até 110° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo total de análise de 50 s.

Para as medições de dureza, foram utilizados dois equipamentos distintos: durômetro Vickers, fabricado pela Zwick, modelo 3212, para as durezas realizadas

com carga de 200 g e outro durômetro Vickers, marca Shimadzu, série HMV-2, para as medições tanto com carga de 10 g quanto de 200 g.

Para as análises de microscopia, foram utilizados conjuntos óticos tanto da marca Reichter-Young, modelo Polyvar, quanto da Olympus, modelo BX60M. Para microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado o equipamento da Philips, modelo XL-30 disponível no laboratório de microscopia eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.2.1. Equipamento de microesclerometria instrumentada:

Figura 3-3: Unidade para ensaio de microesclerometria instrumentada.

O equipamento utilizado neste trabalho é o UMT Multi-Specimen Test System (Figura 3-3) que comporta configurações para teste de uma razoável variedade de amostras e pode ser adaptado para execução de diversos tipos de ensaios [16] com interesse tribológico, tais como pino-disco, esfera-disco, esfera-esfera, disco-disco, etc. Como características principais, pode-se citar o percurso de movimento vertical

de 150 mm, precisão instrumental de 50 nm para medições de atrito, células de cargas independentes capazes de registrar, com precisão de miligramas e simultaneamente, de dois a seis eixos com resolução de $3 \cdot 10^{-5} \%$ da escala total e sensor ativo de força normal capaz de manter constante a intensidade da força aplicada ao longo do teste, característica não utilizada neste trabalho haja vista a opção pelo regime de carregamento progressivo nos ensaios. Os dados podem ser exibidos em tempo real ou armazenados para futuro tratamento no microcomputador que controla o equipamento. A unidade de teste também conta com uma estrutura de ferro fundido com alta absorção de vibrações e sistema motorizado de posicionamento lateral e vertical do acondicionador superior.

Para o riscamento, o equipamento foi preparado para utilização de um penetrador cônico de diamante, tipo Rockwell C, com ângulo de vértice de 120° e raio de $200 \mu\text{m}$.

3.3. *Ensaio preliminares:*

Com o intuito de se investigar previamente as características do teste de microesclerometria instrumentada aplicado sobre a camada de austenita expandida no aço AISI 316, foi realizada uma série de experimentos, tanto com as amostras nacionais quanto com as tratadas na Universidade de Birmingham. Foram, assim, antecipadas muitas das dificuldades práticas, como a adequada fixação das amostras no equipamento e a determinação do início do risco. Também puderam ser determinados os intervalos de aplicação do teste, tais como extensão do risco, velocidades de riscamento e carregamento, no sistema estudado, confirmando a viabilidade de aplicação dos parâmetros propostos pela Norma ASTM C1624-05 *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing* [40] aplicável aos recobrimentos cerâmicos.

Inicialmente, para confirmação da presença de Fase-S na camada superficial, as amostras tratadas no Brasil foram submetidas a ensaio de difratometria de raios X, após leve polimento com pasta de diamante de $3 \mu\text{m}$. Não foram aplicados modelos de refinamento, já que o objetivo era apenas confirmar a presença da austenita

expandida. O difratograma obtido foi utilizado para a estimativa do teor de nitrogênio da camada de austenita expandida.

As amostras foram, então, ensaiadas no microesclerômetro instrumentado mantido em ambiente condicionado, com temperatura em torno dos 22 °C. O equipamento foi configurado para aplicação de força normal linearmente crescente, de 1,0 N a 18,0 N, ao longo dos 8 mm percorridos nos 50 s de duração do ensaio.

No início do teste, o penetrador é posicionado no ponto zero da superfície a ser avaliada onde se realiza uma impressão para a marcação do local exato de início do ensaio. A partir daí, a ponta é movimentada linearmente à velocidade constante, aplicando-se a força normal crescente durante o tempo pré-definido, produzindo um risco com o comprimento determinado no início do teste.

Ao longo do ensaio, foram registradas as forças normal e tangencial geradas, bem como o coeficiente de atrito aparente instantâneo calculado e a profundidade do risco. Também o tempo, a distância percorrida pela ponta e os picos de emissão acústica foram registrados. Os gráficos de Posição I e Força Normal I na Figura 3-4 mostram, esquematicamente, os parâmetros de teste escolhidos para a realização dos primeiros ensaios.

O risco resultante foi analisado por microscopia ótica e eletrônica de varredura, sendo observadas as características da superfície nas proximidades do sulco e em seu interior. Sobre a mesma superfície, foram realizadas medições de microdureza Vickers com carga de 200 g para determinação da dureza superficial própria do sistema camada-substrato, ou seja, resultado da combinação de durezas da camada e da matriz austenítica.

As amostras riscadas foram cortadas transversalmente com disco adiamantado e embutidas em baquelite para análise metalográfica e verificação da homogeneidade e medição de espessura da camada nitretada. As primeiras medições realizadas com base nas imagens metalográficas obtidas no microscópio ótico foram confirmadas por microscopia eletrônica.

Figura 3-4: Esquemas (I e II) para ajuste dos testes de microesclerometria instrumentada, indicando o comprimento do risco (a e c) e intervalo de forças normais consideradas (b e d), ambos segundo o tempo de duração do ensaio.

A amostra 18 tratada na Universidade de Birmingham avaliada nesta etapa, não foi submetida às análises por difração de raios X, nem submetida a polimento após o tratamento. As análises iniciaram pela metalografia, preparadas de forma similar, por lixamento em lixas de carbeto de silício com granulometria 1000 e polimento em pasta de diamante até granulometria de 1 μm . As medições de dureza Vickers foram feitas sobre a camada de austenita expandida tal como saída do tratamento.

Nesta etapa, a amostra 3 do mesmo lote foi apenas submetidas aos testes de dureza e microesclerometria, sendo preservada para a determinação da força normal crítica para rompimento da camada, como será visto logo a seguir.

Para os ensaios de ambas as amostras nessa fase, foram feitos ajustes nos parâmetros do microesclerômetro. Foi diminuída a carga máxima de 18 N para 10 N, visando avaliar com mais detalhes o início da zona de trincamento da camada. O comprimento do risco e, conseqüentemente, a velocidade de riscamento também foram alterados de 8 mm para 5 mm e de 0,16 mm/s para 0,10 mm/s,

respectivamente. A duração do ensaio, porém, foi mantida em 50 s para facilitar a comparação com os primeiros resultados. Os gráficos de Posição II e Força Normal II na Figura 3-4 mostram, esquematicamente, os parâmetros de teste ajustados para a realização dos ensaios dessa segunda fase.

3.4. Determinação da força normal crítica:

As amostras 1 e 3, também provenientes do lote tratado na Universidade de Birmingham, foram submetidas à análise de difração de raios X para a confirmação da presença de austenita expandida, sendo que, igualmente às demais amostras, não foram aplicados modelos de refinamento. Confirmada a presença da austenita expandida, os resultados também foram utilizados no cálculo estimado do teor de nitrogênio dissolvido na fase segundo a relação proposta por Picard [32].

A superfície a ser riscada foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e submetidas aos testes de dureza Vickers com cargas de 10 g e 200 g. Os parâmetros do microesclerômetro foram ajustados para realizar uma impressão de 5 N no início do teste para, então, seguir com o riscamento por 10 mm durante 60 s, com taxa de carregamento ajustada para variar de 0,5 N a 10,5 N ao longo do teste. Os parâmetros estabeleceram 0,167 mm/s para a velocidade de deslocamento linear do penetrador e 0,167 N/s para a taxa de carregamento, conforme sugerido na Norma ASTM C1624-05.

Previamente ao teste, as amostras foram imersas em acetona e deixadas no aparelho de ultrassom por 5 minutos para serem removidos quaisquer resíduos de lubrificante ou eventuais partículas depositadas. O penetrador do microesclerômetro, após ter sido inspecionado no MEV em busca de possíveis detritos aderidos, foi limpo com um tecido embebido em acetona para a remoção de partículas ou resíduos de lubrificação. A Figura 3-5 mostra a ponta de diamante tipo Rockwell C com 200 μ m de raio utilizada para o riscamento das amostras. A inspeção na ponta de diamante revelou ausência de material aderido ou danos estruturais que pudessem comprometer os resultados dos testes.

Figura 3-5: Ponta de diamante tipo Rockwell C utilizada no microesclerômetro.

Na superfície de cada uma das amostras foram realizados cinco riscos paralelos, iniciando da extremidade para o centro da seção circular. Foi preservada uma distância de pelo menos 1 mm entre os riscos de forma a evitar a influência das deformações nos resultados de cada um dos ensaios. A Figura 3-6 ilustra as configurações para a realização do teste, disposição e direção dos riscos.

Figura 3-6: Esquema para teste de microesclerometria, mostrando o posicionamento e a força aplicada no penetrador ao longo do tempo (a) e disposição e direção dos riscos (b).

Cada um dos riscos foi avaliado por microscopia ótica, com aumento de 500 X, em busca das regiões onde as primeiras trincas da camada começavam a aparecer. A

distância entre a origem do risco e o início de trincamento foi medida através do micrômetro do próprio microscópio, com precisão de 0,05 mm. Para determinação da força crítica de trincamento, essas distâncias foram correlacionadas aos respectivos registros da força normal aplicada na posição específica.

As amostras foram, então, cortadas transversalmente por um disco diamantado para avaliação metalográfica e determinação da espessura de camada na face riscada. Os segmentos foram embutidos em baquelite, lixados por lixas de carbetto de silício até granulometria de 1200, polidas com pasta de diamante até granulometria de 1 μm e atacadas com Vilella durante 1 h. As dimensões foram medidas por meio das imagens digitais obtidas no microscópio ótico com aumento de 1000 X.

4. Resultados:

Seguindo na mesma linha do que foi descrito no capítulo anterior, os resultados serão apresentados na ordem cronológica em que foram realizados, iniciando-se pelos ensaios preliminares da amostra tratada no Brasil e das trazidas da Universidade de Birmingham, finalizando com os resultados referentes à determinação da força normal crítica das amostras 1 e 3 do mesmo lote.

4.1. Resultados dos ensaios preliminares:

4.1.1. Amostra 185 tratada utilizando tecnologia de nitretação a plasma pulsado DC:

A análise por difratometria confirmou a presença de austenita expandida, conforme mostrado no difratograma apresentado na Figura 4-1. Pode-se observar que os picos dos planos (111) e (200) da estrutura cúbica de face centrada da matriz austenítica do aço AISI 316 aparecem ao lado dos picos de maior intensidade que estão alargados e deslocados para ângulos menores, característicos da austenita expandida. Como a medição foi realizada sobre a camada com cerca de 5 μm de espessura polida após a nitretação, ambos os picos de austenita aparecem no resultado da difratometria, uma vez que o volume de amostragem, ou profundidade

de penetração dos raios X, engloba ambas as fases. Os valores calculados do parâmetro de rede são apresentados na Tabela 4-1.

Figura 4-1: Difratogramas, mostrando os picos dos planos (111) e (200) característicos da austenita na amostra 185. Os picos de maior intensidade e mais largos indicam a presença da austenita expandida.

Conforme discutido anteriormente, a diferença entre os parâmetros de rede da austenita e da austenita expandida podem ser usados para calcular o teor de nitrogênio presente na camada, usando a equação proposta por Picard [32] (Equação 2-7). Utilizando a Equação 2-8, chega-se à concentração de nitrogênio estimado para a fase: $C_N = 29,4 \text{ at.\%N}$, valor condizente com a literatura [10]. O valor é estimado com base na variação do parâmetro de rede da estrutura cristalina do metal provocada pela massiva presença de nitrogênio nos interstícios. O efeito da tensão residual atuante na camada, que também influencia no parâmetro de rede verificado, não foi levado em conta no cálculo.

Tabela 4-1: Valores usados no cálculo dos parâmetros de rede da austenita.

Fase	h	k	l	2θ	θ (rad)	senθ	λ (nm)	n	d (nm)	a (nm)
γ _{exp} (111)	1	1	1	40,79	0,355960	0,348490	0,154190	1	0,221226	0,383174
γ (111)	1	1	1	43,51	0,379696	0,370638	0,154190	1	0,208006	0,360277
γ _{exp} (200)	2	0	0	46,14	0,402647	0,391855	0,154190	1	0,196743	0,393487
γ (200)	2	0	0	50,38	0,439648	0,425621	0,154190	1	0,181135	0,362270

Analisando-se metalograficamente a seção transversal, foi possível verificar a presença da camada superficial de austenita expandida, bem como avaliar algumas de suas características e dimensões. Homogeneamente formada ao longo de toda superfície nitretada, sem indicação visível de nitretos precipitados, a camada, com cerca de 5 μm de espessura, destaca-se sobre o substrato 100% austenítico.

Observa-se também, na seção transversal, que alguns contornos de grão se estendem da matriz à superfície, confirmando a formação da camada nitretada por difusão de nitrogênio, a partir da estrutura original do aço. Metalograficamente, a camada aparece menos afetada pelo ataque químico do que o núcleo da amostra. As imagens obtidas nos microscópios ótico e eletrônico de varredura são apresentadas na Figura 4-2.

Figura 4-2: Microestrutura da amostra de aço AISI 316, mostrando o núcleo (a e c) austenítico, γ , e a camada superficial de austenita expandida ao nitrogênio (b e d), γ_N , tanto no microscópio ótico (a e b) quanto no MEV (c e d). Ataque: Vilella.

Foram realizadas também medições de dureza Vickers diretamente sobre a superfície tratada, usando carga de 200 g. Os valores obtidos não fazem sentido para a avaliação de dureza da camada, mas refletem a dureza da camada de austenita expandida combinada à dureza do núcleo austenítico. A média de cinco medições resultou em 324 HV0,2, sensivelmente mais alta que a dureza verificada no substrato sem tratamento que é de 286 HV0,2.

Os resultados obtidos durante o ensaio de microesclerometria foram sumarizados graficamente e são apresentados na Figura 4-3. Neste ensaio, foi utilizada uma força normal crescente, variando de 1 N a 18 N, diferentemente dos testes que se seguiram. Note, também, que a escala dos sinais de emissão acústica são diferentes (itens c e d), pois na amostra sem tratamento não há emissões mais intensas, inerentes aos rompimentos frágeis da camada.

A Figura 4-4 apresenta uma montagem feita com as fotos dos riscos obtidos no ensaio sobre a camada de austenita expandida da amostra tratada no Brasil, onde pode ser visto o progressivo dano à superfície gerado pelo penetrador. A partir de uma determinada força normal, a camada de austenita expandida se rompe de forma frágil, expondo trincas internas ao sulco deixado pela ponta de diamante na superfície ensaiada. Neste ensaio, especificamente, pode-se notar um desequilíbrio na quantidade de trincas, indicando um desalinhamento do penetrador que causou maiores esforços e, conseqüentemente, maior quantidade de trincas à direita (abaixo na Figura 4-4). O problema foi corrigido nos ensaios subsequentes, como será visto mais adiante.

Figura 4-3: Resultados obtidos nos ensaios de microesclerometria instrumentada (“scratch test”) realizados sobre a superfície virgem do aço AISI 316 (a, c, e, g) e sobre a camada de austenita expandida da amostra de origem nacional (b, d, f, h), com força normal aplicada crescente de 1 N até 18 N.

Figura 4-4: Montagem de fotos de dois riscos diferentes (a e b) obtidos durante os ensaios de microesclerometria sobre a camada de austenita expandida da mesma amostra. Note o desbalanceamento na quantidade de trincas produzidas durante o riscamento.

4.1.2. Amostras da Universidade de Birmingham:

As amostras tratadas nas instalações da Universidade de Birmingham foram, inicialmente, analisadas quanto à homogeneidade da camada de austenita expandida através de metalografia de sua seção transversal. A Figura 4-5 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da camada superficial de austenita expandida da amostra 18. Foi possível verificar que a camada era homogeneamente formada ao longo de toda superfície nitretada, sem evidências de nitretos precipitados, com cerca de 7 μm de espessura sobre a matriz austenítica.

Figura 4-5: Imagem obtida por MEV da seção transversal da amostra 18 de aço AISI 316 nitretado a plasma nas instalações da Universidade de Birmingham, evidenciando a camada superficial de austenita expandida com cerca de 7 μm de espessura.

Também foram realizadas medições de dureza Vickers com carga de 200 g diretamente sobre a superfície tratada. A média de cinco valores resultou em 412 HV_{0,2}, apresentando-se consistentemente maior que a dureza obtida na avaliação da amostra tratada no Brasil.

Igualmente às demais amostras, a título de comparação, a amostra 3 também foi submetida ao ensaio de dureza Vickers diretamente sobre a superfície a ser riscada com carga de 200 g para avaliar a resposta do sistema camada-substrato. O resultado da média de cinco valores foi de 473 HV_{0,2}, maior que os anteriores. Como será discutido no capítulo 5, os resultados de dureza verificados com carga de 200 g combinam as durezas da camada e do substrato.

Nesta amostra, o ensaio de riscamento foi repetido com os mesmos parâmetros, resultando nos gráficos apresentados na Figura 4-6, lado a lado com os obtidos no ensaio da amostra 18.

Em ambos os testes, durante os primeiros segundos, foi possível constatar a existência um patamar de coeficiente de atrito muito baixo e constante, mesmo com a elevação da força normal aplicada.

Figura 4-6: Comparação de resultados obtidos nos ensaios de microesclerometria instrumentada na amostra 185 (a-d), obtida pela técnica “DC-Plasma”, e com redução da máxima força normal de 18 N para 10 N na amostra 18 de Birmingham (e-h), obtida por “Active Screen Plasma”.

Figura 4-7: Comparação de resultados obtidos nos ensaios de microesclerometria instrumentada realizados sobre a camada de austenita expandida no aço AISI 316, obtida por “Active Screen Plasma”, com os mesmos parâmetros de teste, tanto na amostra 18 (a-d) quanto na amostra 3 (e-h), ambas proveniente do mesmo lote tratado na Universidade de Birmingham.

O risco produzido na amostra 3 foi analisado mais detalhadamente por microscopia eletrônica de varredura, revelando particularidades da região riscada. Foi ampliada a região do risco onde aparecem os primeiros trincamentos frágeis da camada, conforme pode ser visto na Figura 4-8a. Na outra ampliação, Figura 4-8b, é possível notar que, apesar das trincas, a camada de austenita expandida permanece aderida à matriz menos resistente do aço do início ao fim do teste. Essa característica, como será discutido mais adiante, pode melhorar o desempenho tribológico do material, uma vez que a camada, ainda aderida, permanece protegendo a matriz austenítica menos resistente.

Figura 4-8: Risco produzido no ensaio de esclerometria (abaixo) ajustado para aplicação de força normal crescente por 50 s até o máximo de 10 N, com detalhes da região de início do trincamento da camada de austenita expandida (esquerda) e final do risco (direita).

A imagem também mostra uma significativa deformação plástica da camada de austenita expandida, evidenciada pelas laterais marcadas e material acumulado no final do risco, além de descontinuidades (indicadas pelas setas) no fundo do sulco que parecem caracterizar destacamentos da camada. Esses pontos de interesse foram investigados com maior aumento e são mostrados na Figura 4-9, onde

também pode se ver mais detalhes da região onde o trincamento generalizado da camada começa a ocorrer.

Figura 4-9: Mosaico de imagens de diversas regiões do risco produzido por esclerometria, mostrando a região de início dos trincamentos na camada (superior esquerda) e os estados finais com detalhes do destacamento de fragmentos da camada. Força normal máxima de 10 N com 50 s de duração.

Como será discutido no próximo capítulo, sendo a adesão da camada ideal, uma vez que não há descontinuidade na transição entre a zona nitretada e a matriz austenítica, os destacamentos observados surgem pelo trincamento intergranular de grãos isolados da camada de austenita expandida.

4.2. Determinação da força crítica:

As amostras 1 e 3, tratadas na Universidade de Birmingham foram submetidas inicialmente à análise por difração de raios X para que fosse confirmada a presença de austenita expandida e colhidos dados para o cálculo da estimativa do teor de nitrogênio em solução sólida na fase. A Figura 4-10 mostra os difratogramas obtidos para ambas as amostras.

A

Tabela 4-2 apresenta os valores utilizados no cálculo do parâmetro de rede. Note que os picos do substrato austenítico não aparecem, indicando que a camada de austenita expandida se apresenta mais espessa que a da amostra 185 analisada inicialmente.

Figura 4-10: Difratogramas das amostras 1 e 3 tratada na Universidade de Birmingham e ensaiadas para determinação da força crítica.

Usando o mesmo procedimento descrito anteriormente, foi possível calcular o valor teórico da concentração de nitrogênio dissolvido na camada de austenita expandida por meio da Equação 2-7 e da Equação 2-8. A concentração estimada de nitrogênio para a austenita expandida de cada uma das amostras foi de $C_N = 34,8$ at.%N para a amostra 1 e $C_N = 34,2$ at.%N para a amostra 3, valores superiores aos obtidos para outras amostras, mas ainda condizente com a referência. Também neste cálculo, não foram isolados os efeitos da tensão atuante na camada.

Tabela 4-2: Tabela de cálculo dos parâmetros de rede da austenita expandida das amostras 1 e 3.

Amostra 1										
Fase	h	k	l	2 θ	θ (rad)	sen θ	λ (nm)	n	d (nm)	a (nm)
γ_{exp}	1	1	1	40,32	20,16	0,344643	0,15419	1	0,2236955	0,3875
γ	1	1	1	43,51	21,755	0,370638	0,15419	1	0,2080061	0,3603
γ_{exp}	2	0	0	46,31	23,155	0,39322	0,15419	1	0,1960609	0,3921
γ	2	0	0	50,38	25,19	0,425621	0,15419	1	0,1811353	0,3623
Amostra 3										
γ_{exp}	1	1	1	40,37	20,185	0,345052	0,15419	1	0,22343	0,386992
γ	1	1	1	43,51	21,755	0,370638	0,15419	1	0,208006	0,360277
γ_{exp}	2	0	0	46,29	23,145	0,393059	0,15419	1	0,196141	0,392282
γ	2	0	0	50,38	25,19	0,425621	0,15419	1	0,181135	0,362271

Foi medida a microdureza Vickers da camada com carga de 10 g, diretamente sobre a superfície tratada. Os valores obtidos foram apresentados na Tabela 4-3. Vale notar que a profundidade atingida pelo penetrador Vickers durante essas medidas pôde ser calculada, resultando em 0,9 μm na amostra 1 e 0,7 μm , na amostra 3. Os valores encontrados são ligeiramente superiores a 10% da espessura da camada de austenita expandida de aproximadamente 6 μm . Nota-se que na amostra 1 a dureza superficial é mais influenciada pela menor dureza do substrato, indicando uma menor espessura de camada na região medida.

Tabela 4-3: Valores de dureza Vickers medidos diretamente sobre a camada de austenita expandida com carga de 10 g.

Medição (HV0,01)	Amostra 1	Amostra 3
1	1126	908
2	872	1296
3	838	1362
4	946	1362
5	1296	1235
6	1126	1362
7	1030	1126
8	1030	1779
9	1076	1433
10	1126	1509
Média:	1038	1337

Previamente aos ensaios no microesclerômetro, foi avaliada a superfície das amostras no MEV, conforme mostrado na Figura 4-11. É possível observar, na superfície não atacada das amostras, o relevo causado pela deformação relativa dos

grãos austeníticos em decorrência das tensões compressivas desenvolvidas por supersaturação do reticulado cristalino da austenita rica em nitrogênio. Note que, como foi descrito no capítulo 3.1, antes da nitretação a plasma, as amostras foram polidas, não apresentando contornos-de-grão visíveis nas suas superfícies.

Figura 4-11: Imagem obtida da superfície das amostras 1 (a) e 3 (b) no MEV (sem ataque). O relevo observado é decorrente da movimentação de grãos na superfície devido às tensões residuais compressivas desenvolvidas durante nitretação.

As amostras foram submetidas ao ensaio de microesclerometria instrumentada, conforme descrito no capítulo anterior, registrando-se as forças tangencial e normal aplicadas, posição do penetrador e profundidade de risco. O coeficiente de atrito é calculado, conforme a Equação 2-1, pela relação entre as forças tangencial e normal instantâneas, registradas ao longo do ensaio.

São apresentados na Figura 4-12 os resultados referentes ao primeiro risco realizado na amostra 1 e na Figura 4-13, os resultados referentes ao primeiro risco realizado na amostra 3. Dada a similaridade, os resultados dos demais riscos foram reunidos no Apêndice A para consulta.

Os riscos também foram documentados por meio de microscopia ótica no início, na região em que as primeiras trincas na camada começam a aparecer e no final do risco. A Figura 4-14 apresenta as imagens dos riscos produzidos na amostra 1 e a Figura 4-15, dos riscos produzidos na amostra 3.

As forças normais relativas a cada uma das posições indicadas como crítica foram relacionadas na Tabela 4-4. A média das forças normais das regiões onde iniciam as trincas na camada determina a força normal crítica para o sistema estudado.

Figura 4-12: Resultado do ensaio de microesclerometria instrumentada obtido no primeiro risco realizado na amostra 1. A linha tracejada se refere ao deslocamento indicado no eixo à direita dos gráficos.

Figura 4-13: Resultado do ensaio de microesclerometria instrumentada obtido no primeiro risco realizado na amostra 3. A linha tracejada se refere ao deslocamento indicado no eixo à direita dos gráficos.

Figura 4-14: Micrografia do início (a, d, g, j e m), zona crítica (b, e, h, k, e n) e final (c, f, i, l e o) dos riscos produzidos sobre a camada de austenita expandida da amostra 1.

Figura 4-15: Micrografia do início (a, d, g, j e m), zona crítica (b, e, h, k, e n) e final (c, f, i, l e o) dos riscos produzidos sobre a camada de austenita expandida da amostra 3.

Tabela 4-4: Posições da zona crítica e respectivas forças normais atuantes.

Risco	Zona crítica (mm) da amostra 1	Força normal crítica (N) para amostra 1	Zona crítica (mm) da amostra 3	Força normal crítica (N) para amostra 3
1	5,5	5,7	6,4	6,6
2	5,6	5,8	6,5	6,6
3	5,7	6,0	6,6	6,7
4	6,1	6,3	6,7	6,8
5	5,7	5,9	6,5	6,6
Média		5,9		6,7

Posteriormente aos ensaios de riscamento, as amostras foram cortadas e analisadas metalograficamente quanto à homogeneidade da camada de austenita expandida e para determinação de sua espessura média. Ambas as amostras apresentaram camadas homogêneas ao longo de toda superfície com espessura em torno dos 6 μm .

Figura 4-16: Seção transversal da amostra 1 (a) e 3 (b), evidenciando a homogeneidade de recobrimento, com espessuras de camada em torno dos 6 μm .

Para fins de comparação, foi realizado o ensaio de microesclerometria instrumentada também sobre a austenita sem tratamento, utilizando os mesmos parâmetros de teste aplicados aos ensaios para determinação da força crítica. A Figura 4-17 mostra a diferença do comportamento do riscamento sobre as diferentes superfícies.

Figura 4-17: Comparativo entre ensaios de microesclerometria instrumentada realizados sobre a austenita virgem (sem tratamento) e a austenita expandida. A linha tracejada indica a posição do penetrador ao longo do tempo no ensaio.

Foi realizada também o corte e embutimento da seção transversal do final do risco produzido na amostra 1. A Figura 4-18 mostra a deformação causada pelo penetrador ao substrato, porém sem remoção da camada de austenita expandida.

Figura 4-18: Metalografia da seção transversal do risco produzido na amostra 1 mostrando que a camada de austenita expandida permaneceu aderida mesmo com a deformação do substrato. As setas indicam as laterais do risco. Ataque: água-régia.

5. Discussão:

Comparando-se os resultados dos ensaios de microesclerometria realizados sobre as camadas de austenita expandida, foi possível observar um menor aprofundamento do risco ocasionado pela maior dificuldade de penetração da ponta de prova na camada, usualmente devido à maior espessura. A diferença de dureza encontrada nas amostras confirma esse mecanismo e a contribuição da austenita expandida para o aumento da resistência ao riscamento do material. O rompimento

da camada, caracterizado pelas trincas aparentes no interior do risco, parece se iniciar quando a força normal atinge valores próximos aos 6 N.

Observou-se em todos os ensaios que o coeficiente de atrito tende a se manter constante em um valor bastante baixo, em torno de 0,05, até que as primeiras trincas aparecem na trilha desgastada, concomitante com o aumento dos sinais de emissão acústica.

Atualmente, não existe uma normatização de ensaios de microesclerometria realizados sobre austenita expandida. A norma ASTM C1624 – 05 (2010), que trata dos ensaios de microesclerometria realizados em materiais metálicos com recobrimento cerâmico do tipo TiN e CrN, não prevê sua aplicação aos metais endurecidos por tratamentos termoquímicos com gradiente. A formação de uma “camada” de austenita expandida não ocorre com a presença de uma interface abrupta ou mecânica entre os grãos de austenita do substrato e a austenita expandida na superfície do material. Assim, o deslocamento da camada, que serve como uma das referências para determinação experimental da força normal crítica de falha nos materiais com deposição de filmes cerâmicos, não ocorre da mesma maneira. A razão disso é que o tratamento termoquímico, formador da camada de austenita expandida, induz um gradiente de composição responsável pela adesão ideal ao substrato, praticamente impossibilitando o destacamento da camada. Adotando a normatização como base, no entanto, pode-se extrair dados valiosos para se compreender a resposta da camada de austenita expandida às solicitações mecânicas dessa natureza.

Os destacamentos observados na Figura 4-9 podem não ser ocasionados por falha adesiva da camada no substrato, mas sim à propagação intergranular de trincas sob grãos sem raiz na matriz austenítica original. O esquema mostrado na Figura 5-1 (a) ilustra a presença de trincas transgranulares que atravessam a trilha de desgaste, fenômeno que normalmente ocorre durante o trincamento transgranular da camada de austenita expandida a medida que o risco se prolonga. Já a Figura 5-1 (b) ilustra a ocorrência de trincas intergranulares que promovem destacamento de pequenos grãos não enraizados na matriz austenítica.

Figura 5-1: Esquema de grãos passíveis de destacamento devido a propagação intergranular de trincas durante rompimento da camada de austenita expandida.

Apesar de não considerado para a determinação da força crítica das amostras 1 e 3, o sinal de emissão acústica pode ser usado como técnica auxiliar na determinação do início dos rompimentos frágeis na camada. Como pôde ser verificado no ensaio da amostra 185, Figura 4-3, a partir dos 38 s de ensaio, próximo dos 6 mm de risco, foi detectado um forte sinal de emissão acústica, sinalizando o rompimento frágil de toda a espessura da camada. Contrariamente aos recobrimentos cerâmicos, conforme mencionado anteriormente, não há o destacamento da camada devido à excelente adesão da camada de austenita expandida ao substrato.

A formação de trincas, entretanto, ocorre muito antes, ao redor dos 8 s de ensaio, quando os primeiros picos de emissão acústica, cuja detecção é muito sutil na escala do gráfico apresentado, passam a ser registrados pelo equipamento. Note que, ampliando o fundo de escala do gráfico de emissão acústica, tais flutuações começam a ser notadas antes, conforme mostrado na Figura 5-2.

Aparentemente, cargas normais entre 4 e 4,8 N já são suficientes para iniciar o processo de trincamento. Na Figura 4-9 é possível observar o trincamento gradativo da camada superficial em três estágios distintos, sem nenhuma evidência de deslocamento da camada superficial.

Figura 5-2: Gráfico dos níveis de emissão acústica com maior fundo de escala obtido durante o ensaio de riscamento sobre a camada de austenita expandida da amostra 185, mostrando picos de emissão acústica no início do processo de trincamento.

O mesmo fenômeno pode ser visto no primeiro ensaio da amostra 3, cuja camada permaneceu presente até o final do riscamento. Os níveis de emissão acústica são baixos ao longo de praticamente todo teste, entretanto, aumentando-se o fundo de escala, é possível identificar picos de emissão acústica com menor intensidade bem antes, conforme apresentado na Figura 5-3.

Figura 5-3: Gráfico dos níveis de emissão acústica com maior fundo de escala do apresentado na Figura 4-7 obtido durante o ensaio de riscamento sobre a camada de austenita expandida da amostra 3, mostrando picos de emissão acústica logo no início do processo de trincamento.

Interessante notar que o coeficiente de atrito obtido durante o riscamento, antes do início da formação de pequenas trincas na camada de austenita expandida tende a se estabilizar em torno de 0,05, valor bastante baixo, mantendo-se nesse nível mesmo com o aumento da força normal aplicada. O mesmo não ocorre no riscamento da austenita sem qualquer tratamento termoquímico que apresenta um valor de atrito crescente ao se incrementar a força normal. Essa característica é bastante desejável para aplicações que demandem baixo atrito e pode, inclusive, servir de indicativo para a integridade da camada superficial, uma vez que a partir do rompimento da camada de austenita expandida, como verificado a partir dos 6 N aplicados, o valor de atrito aparente volta a crescer com o aumento da força normal (Figura 4-13).

Embora a dureza da austenita expandida, promovida pelo nitrogênio, seja bastante elevada, os resultados mostram que a fase possui uma boa tenacidade, visto que não foram observadas trincas frágeis no início do riscamento, onde a superfície aparece visivelmente deformada. Esta constatação vai ao encontro do trabalho de Farrell [12] que verificou, indiretamente, a boa tenacidade de uma camada de austenita expandida ao carbono, produzida por um processo comercial de tratamento superficial.

Essa tenacidade da austenita expandida se contrapõe à dos recobrimentos cerâmicos, notadamente menor, exibindo melhor desempenho sob impacto, maior aderência da camada superficial ao substrato e, possivelmente, maior vida útil em muitas aplicações. Essa característica talvez se deva à manutenção da natureza metálica da austenita expandida formada, diferente dos recobrimentos de natureza diferente. Já a adesão diferenciada é influenciada pelo gradiente de concentração, inerente à formação da austenita expandida, entre a camada e o substrato.

O ensaio de microesclerometria e sua dinâmica não apenas fornece dados para o estudo das fases envolvidas individualmente, como também do sistema como um todo, podendo auxiliar na previsão de seu comportamento quando o sistema é submetido a determinadas condições. Mostra-se também, como uma opção interessante para explorar analiticamente as características próprias da austenita expandida.

6. Conclusão:

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de microesclerometria instrumentada realizados sobre austenita expandida, foi possível verificar o comportamento da camada sob condições controladas de teste e discutir suas propriedades, comparativamente a outros recobrimentos superficiais. Para tanto, foi utilizada a metodologia normatizada segundo a ASTM C1624-05 aplicada para recobrimentos cerâmicos do tipo TiN e CrN.

Verificou-se que, diferentemente do comportamento dos recobrimentos cerâmicos submetidos a ensaios de esclerometria linear instrumentada, não houve o deslocamento da camada de austenita expandida quando submetida ao riscamento. Isso se deve ao fato da nitretação a plasma induzir gradientes de concentração de nitrogênio em solução sólida intersticial, produzindo uma camada de austenita expandida que pode ser considerada uma continuidade dos grãos originais do substrato. Tal característica pode ser de grande valor para as aplicações cuja solicitação não ultrapasse o limite de resistência da camada de austenita expandida formada.

Constatou-se também que a austenita expandida ao nitrogênio, produzida no aço AISI 316, apresenta razoável tenacidade a despeito de sua elevada dureza. As trincas frágeis na camada de austenita expandida ocorreram apenas após sofrer deformação plástica intensa imposta pelo penetrador durante sua trajetória.

O coeficiente de atrito, entre a austenita expandida e o penetrador de diamante, tendeu a se manter em torno de 0,05, sensivelmente abaixo do obtido no material sem a camada superficial.

Com o aumento da força normal F_z , ocorre o trincamento na austenita expandida, promovendo a elevação do nível de emissão acústica, por volta de 8 s de ensaio. Dessa forma, o fenômeno pode ser detectado pelo ensaio de microesclerometria instrumentada, determinando a força crítica para o início de trincamento da camada.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros:

O presente trabalho abre caminho para investigações científicas mais amplas, como a influência de diversos elementos nas propriedades finais da austenita expandida, haja vista que a ampliação desse conhecimento é de fundamental importância para se avaliar adequadamente suas novas aplicações, bem como torná-las comercialmente viáveis para a indústria. Também o estudo detalhado sobre a influência da espessura de camada e a associação a camadas intermediária podem contribuir de forma significativa para a viabilização comercial do tratamento.

O estudo por meio de FIB das trincas ocasionadas pela falha coesiva da camada de austenita expandida pode esclarecer a dinâmica de trincamento da camada submetida aos esforços normais e tangenciais, servindo de base para um melhor modelamento do mecanismo de desgaste atuante no sistema formado pela austenita expandida e o substrato austenítico.

7. Referências:

1. IRON & STEEL SOCIETY. Steel products manual: stainless steels. Warrendale, 1999.
2. ROSSI, B. Discussion on the use of stainless steel in constructions in view of sustainability. In: Advances in structural stainless steel research. **Thin-Walled Structures**, v. 83, p. 182-189, Oct 2014.
3. FARRAR, J. C. M. The alloy tree: a guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel-base alloys. Cambridge: Woodhead: 2004. p. 74-75.
4. LEYLAND, A. MATTHEWS, A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 177-178, p. 317-324, Jan 2004.
5. HOLMBERG, K., Matthews, A. Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering. Amsterdam: Elsevier: 2009. 560 p.
6. CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. 5. ed. São Paulo: ABM: 1982. p. 34, p. 160.
7. DIETER, G. E. Mechanical metallurgy: SI metric edition. McGraw-Hill: 1998. p. 282-283, 321-326.
8. PINEDO, C. E. Tecnologia de plasma na geração de camadas duplex em aços inox austeníticos. **Metalurgia & Materiais**. v. 65. p. 407-409, nov/dez 2009.
9. PINEDO, C. E. Nitretação por plasma de aços inoxidáveis. **Metalurgia & Materiais**. v. 60, n. 543, p. 162-164, abr 2004.
10. 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, 2010.
11. JUVINALL, R. C., Marshek, K. M. Fundamentals of machine component design. New York: John Wiley & Sons, 1991. 804 p.
12. RADZEVICH, S. P. Dudley's handbook of practical gear design and manufacture. Boca Raton: CRC Press, 2012. p. 371-393.
13. RAKHIT, A. K. Heat Treatment of Gears: A Practical Guide for Engineers. ASM International, 2000. p. 1.
14. ZUM GAHR, KARL-HEINZ. Microstructure and wear of materials. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 1-7.
15. FERREIRA, F. M. Avaliação tribomecânica via esclerometria retilínea e indentação instrumentada do aço ABNT 8550. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010. 126 p.

16. CETR. UMT multi-specimen test system: hardware installation & applications manual. Center for Tribology: 2009. 60 p.
17. WILLIAMS, J. A. Analytical models of scratch hardness. **Tribology International**, v. 29, n. 8, p. 675-694, 1996.
18. PYE, D. Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing. Materials Park, Ohio: ASM International, 2003. p. 9-29, 65-68.
19. TSCHIPTSCHIN, A. P., PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 137-141, mar 2010.
20. KORHONEN, A. S.; SIRVIO, E. H.; SULONEN, M. S.; SUNDQUIST, H. A. Method for nitriding materials at low pressures using a glow discharge. United States Patent: 1984. Patent Number: 4,460,415.
21. COBELLI, P. Development of ultrahighstrength austenitic stainless steels alloyed with nitrogen. Doctor of philosophy thesis, Swiss Federal Institute of Technology in Zurich, Zurich, 2003. 124 p.
22. GALLO, S. C. Active screen plasma surface engineering of austenitic stainless steel for enhanced tribological and corrosion properties. Doctor of philosophy thesis, University of Birmingham, Birmingham, 2009. 272 p.
23. ZHENG, S., ZHAO, C. Study on active screen plasma carburizing of austenitic stainless steel. **Advanced Materials Research**, v. 189-93, p. 208-212, Feb 2011.
24. LEITÃO, C. J., MEI, P. R., LIBARDI, R. Efeitos da cementação e da nitretação no custo e na qualidade de engrenagens produzidas com aços ABNT 4140 e 8620. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 9, n. 3, p. 257-63, jul/set 2012.
25. SOUZA, R. M., IGNAT, M., PINEDO, C. E., TSCHIPTSCHIN, A. P. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, n. 6-7, p. 1102-1105, Dec 2009.
26. MARCHEV, K.; LANDIS, M.; VALLERIO, R.; COOPER, C. V.; GIESSEN, B. C. The m phase layer on ion nitrided austenitic stainless steel (III): an epitaxial relationship between the m phase and the c parent phase and a review of structural identifications of this phase. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119. p. 184-188, 1999.
27. MARTINAVICIUS, A., ABRASONIS, G., SCHEINOST, A. C., DANOIX, R., DANOIX, F., STINVILLE, J. C., TALUT, G., TEMPLIER, C., LIEDKE, O., GEMMING, S., MÖLLER, W. Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 60, n. 10, p. 4065-4076, jun 2012.

28. BRINK, B., STÅHL, K., CHRISTIANSEN, T. L., SOMERS, M. A. J. Thermal expansion and phase transformations of nitrogen-expanded austenite studied with in situ synchrotron X-ray diffraction. **International Union of Crystallography**, 2014.
29. STINVILLE, J. C., CORMIER, J., TEMPLIER, C., VILLECHAISE, P. Monotonic mechanical properties of plasma nitride 316L polycrystalline austenitic stainless steel: mechanical behavior of nitride layer and impact of nitriding residual stresses. **Material Science & Engineering: A**, v. 605, p. 51-58, May 2014.
30. FARRELL, K. Results of characterization tests of the surfaces of a commercially carburized austenitic stainless steel. Technical report. Oak Ridge National Laboratory, Dec 2003. p. 7-8.
31. FERNANDES, B. B., MÄNDL, S. OLIVEIRA, R. M., UEDA, M. Mechanical properties of nitrogen-rich surface layers on SS304 treated by plasma immersion ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 310, p. 278-83, Aug 2014.
32. PICARD, S., MEMET, J. B., SABOT, R. GROSSEAU-POUSSARD, J. L., RIVIÈRE, J. P. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterization of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel. **Material Science & Engineering: A**, v. 303, n. 1-2, p. 163-172, May 2001.
33. BLAWERT, C.; Mordike, B. L.; Jirásková, Y.; Schneeweiss, O. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. *Surface and Coatings Technology*, v. 116-119. p. 189-198, 1999.
34. PINEDO, C. E., TSCHIPTSCHIN, A. P. Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel. *Revista Escola de Minas*, v. 66, n. 2, p. 209-14, abr./jun. 2013.
35. MARKOWICZ, A. A. X-ray physics. In: GRIEKEN, R. V., MARKOWICZ, A. (Eds.) *Handbook of x-ray spectrometry*. 2 ed. New York: CRC Press, 2001. p. 1-3.
36. ATKINS, P. W. *Physical chemistry*. 5 ed. Oxford: Oxford University Press, 1994.
37. PADILHA, A. F., AMBROSIO FILHO, F. *Técnicas de análise microestrutural*. São Paulo: Hemus. p. 45-75.
38. JENKINS, J. William and Lawrence Bragg, father and son: the most extraordinary collaboration in science. New York: Oxford University Press, 2008. p. 304.
39. DENTON, A. R., ASHCROFT N. W. Vegard's law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, mar 1991.

40. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1624-05: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. Pennsylvania, 2010.

APÊNDICE A – Demais resultados dos ensaios de microesclerometria instrumentada para determinação da força crítica:

Figura A-7-1: Segundo risco realizado na amostra 1.

Figura A-7-2: Terceiro risco realizado na amostra 1.

Figura A-7-3: Quarto risco realizado na amostra 1.

Figura A-7-4: Quinto risco realizado na amostra 1.

Figura A-7-5: Segundo risco realizado na amostra 3.

Figura A-7-6: Terceiro risco realizado na amostra 3.

Figura A-7-7: Quarto risco realizado na amostra 3.

Figura A-7-8: Quinto risco realizado na amostra 3.