UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FREDERICO AUGUSTO PIRES FERNANDES

**Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por
plasma nos aços UNS S31603, S31254 e S41425**

São Carlos
2012

FREDERICO AUGUSTO PIRES FERNANDES

Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31603, S31254 e S41425

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de concentração: Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Luiz Carlos Casteletti

Versão Corrigida
original na unidade

São Carlos
2012

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

I363c Fernandes, Frederico Augusto Pires
 Produção e caracterização de camadas nitretadas e
nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31603, S31254 e
S41425. / Frederico Augusto Pires Fernandes ; orientador
Luiz Carlos Casteletti. São Carlos, 2012.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação de
Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais e Área
de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Aços inoxidáveis. 2. Plasma. 3. Nitretação. 4.
Nitrocementação. 5. Desgaste. 6. Corrosão. 7. Fadiga. I.
Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação ao original seguindo as orientações da comissão julgadora, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

A minha família, maior fonte de inspiração.

Ao Prof. Luiz Carlos Casteletti pela paciência, confiança e orientação durante todo o trabalho.

A todos os amigos do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) da EESC.

Ao Prof. Luis Llanes e ao técnico Jordi Mir Carbonell, pela grande ajuda durante o estágio na UPC.

Ao Prof. Carlos Alberto Picon, pela ajuda com os ensaios de corrosão e discussões relacionadas.

Ao Prof. Juno Gallego, pela grande ajuda com a microscopia eletrônica de transmissão e discussões relacionadas.

A querida amiga Gabriela Schmaedecke.

Ao projeto EBWII pela concessão da bolsa de estágio no exterior.

A CAPES pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

FERNANDES, F. A. P. (2012). **Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31603, S31254 e S41425**. 128 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

A produção de superfícies funcionais sobre componentes, para a obtenção de melhores resistências ao desgaste, à corrosão e à fadiga constitui-se num persistente desafio tecnológico. Os processos termoquímicos de nitretação e nitrocementação por plasma são técnicas de engenharia de superfície usadas para aumentar a dureza superficial e resistência ao desgaste de aços inoxidáveis, sem deteriorar suas resistências à corrosão. O presente trabalho teve como objetivo a avaliação da influência das temperaturas de nitretação e nitrocementação por plasma na estrutura das camadas produzidas nos aços inoxidáveis UNS S31603 (austenítico), S31254 (superaustenítico) e S41425 (supermartensítico) e seus desempenhos quanto ao desgaste, à corrosão e à fadiga. Verificou-se que os tratamentos produziram camadas homogêneas e contínuas, sendo mais espessas, para os aços UNS S31603 e S31254 nitrocementados, e para o aço UNS S41425 nitretado, em uma dada temperatura. As microdurezas das camadas cresceram com o aumento da temperatura, para ambos os tratamentos e para os três aços estudados. A difração de raios X indicou que as fases expandidas, fase-S ou α'_N , foram obtidas nas temperaturas de tratamento mais baixas (400 e 450°C). O aumento na temperatura de tratamento promoveu a formação de carbonetos e/ou nitretos, para a nitrocementação e nitretação, respectivamente. Para os aços UNS S31603 e S31254, isto ocorreu devido a decomposição da fase-S, em uma microestrutura tipicamente lamelar composta por ferrita e nitretos de cromo. Já no caso do aço UNS S41425, o aumento na temperatura de tratamento proporcionou um aumento na quantidade de carbonetos e/ou nitretos. Tal aumento na temperatura de tratamento também promoveu um decréscimo nas resistências ao desgaste das camadas dos aços UNS S31603 e S31254. A resistência ao desgaste aumentou com a temperatura de tratamento, para o aço UNS S41425, para ambos os tratamentos. A resistência à corrosão em solução de NaCl diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento, para os três aços estudados, devido a presença dos carbonetos e/ou nitretos. Os ensaios de fadiga de contato indicaram que nos aços UNS S31603 e S31254 o aumento na temperatura de tratamento não causou mudanças significativas nas tensões de ruptura das camadas. No aço UNS S41425, tal tensão diminuiu com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis. Plasma. Nitretação. Nitrocementação. Desgaste. Corrosão. Fadiga.

ABSTRACT

FERNANDES, F. A. P. (2012). **Production and characterization of plasma nitrided and nitrocarburized layers on UNS S31603, S31254 and S41425 steels.** 128 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The production of functional surfaces on engineering components, in order to obtain improved wear, corrosion and fatigue resistance is a persistent technological challenge. The plasma nitriding and nitrocarburizing thermochemical processes are surface engineering techniques used to improve surface hardness and wear resistance of stainless steels, without compromising its corrosion resistance. The main goal of this study is to evaluate the influence of plasma nitriding and nitrocarburizing temperature on the structure of the layers produced on UNS S31603 (austenitic), S31254 (superaustenitic) and S41425 (supermartensitic) stainless steels and in addition their wear, corrosion and fatigue performance. It was found that both treatments produced homogeneous and continuous layers. Of all the samples in this work, the nitrocarburized UNS S31603 and S31254 steels and the nitrided UNS S41425 steel presented the thickest layers at a given temperature. Regardless of the treatment used, the microhardness of the layers increased with the raising of the temperature for all the samples. The X-ray diffraction indicated that expanded phases, either S-phase or α'_N , were obtained at lower treatment temperatures (400 and 450°C). The increase in treatment temperature promoted the formation of carbides and/or nitrides for nitrocarburizing and nitriding, respectively. For the samples of UNS S31603 and S31254 steels, this occurred due to the decomposition of S-phase in a typical lamellar microstructure consisting of ferrite and chromium nitride. In the case of UNS S41425 steel, the increase in treatment temperature caused an increase on the amount of carbides and/or nitrides. This increase in treatment temperature also promoted a decrease of the wear resistance for the layers produced on the UNS S31603 and S31254 steels samples. On the other hand, the wear resistance increased with treatment temperature for the UNS S41425 steel for both treatments. The corrosion resistance in NaCl solution decreased with increasing treatment temperature for all the samples, due to the presence of carbides and/or nitrides. The contact fatigue tests on UNS S31603 and S31254 steels indicated that an increase on treatment temperature did not cause significant changes on rupture stress of the layers. In UNS S41425 steel, such critical stress decreased with increasing temperature.

Key-words: Stainless steels. Plasma. Nitriding. Nitrocarburizing. Wear. Corrosion. Fatigue.

LISTA DE ABREVIATURAS

AISI - American Iron and Steel Institute
ASS - Aço Inoxidável Austenítico (Austenitic Stainless Steel)
ASTM - American Society for Testing and Materials
CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCC - Cúbica de Corpo Centrado
CFC - Cúbica de Face Centrada
CIEFMA - Centre d'Integritat Estructural i Fiabilitat dels Materials
DRX - Difração de raios X
EBW II - Euro Brazilian Windows II
EDS - Energy Dispersive Spectroscopy
EESC - Escola de Engenharia de São Carlos
ICDD - International Centre for Diffraction Data
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MO - Microscopia Óptica
PC - Cementação por Plasma (Plasma Carburizing)
PN - Nitretação por Plasma (Plasma Nitriding)
PNC - Nitrocementação por Plasma (Plasma Nitrocarburizing)
PREN - Pitting Resistance Equivalent Number
SAE - Society of Automotive Engineers
SAD - Selected Area Diffraction
SASS - Aço Inoxidável Superaustenítico (Superaustenitic Stainless Steel)
SMM - Setor de Metalurgia e Materiais (Departamento de Engenharia de Materiais)
SMSS - Aço Inoxidável Supermartensítico (Supermartensitic Stainless Steel)
TCC - Tetragonal de Corpo Centrado
UNS - Unified Numbering System
UPC - Universitat Politècnica de Catalunya (Universidade Politécnica da Catalunha)
USP - Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

α'_N - Martensita expandida
 γ_N - Fase-S ou Austenita expandida
 λ - Comprimento de onda
 π - Pi (3,14159)
 ρ - Densidade
 θ - ângulo de difração
A - Massa atômica
Ac - Área de contato
 a_{hkl} - Parâmetro de rede
 a_0 - Parâmetro de rede verdadeiro
 a_0^S - Parâmetro de rede verdadeiro da fase-S
d - Diâmetro da calota de desgaste
 d_{hkl} - Distância inter-planar
E - Potencial
 E_{corr} - Potencial de corrosão
 E_p - Nível de expansão em porcentagem
e - Espessura da camada
Fe α - Ferrita
Fe γ - Austenita
h - Profundidade da calota de desgaste
HV - Dureza Vickers
HK - Dureza Knoop
I - Densidade de corrente
 I_{corr} - Densidade de corrente de corrosão
 $I_{E=1,2V}$ - Densidade de corrente para o potencial de 1,2V
K - Coeficiente de desgaste
L - Comprimento nominal de câmera
Pm - Carga Monotônica Crítica
Pf - Carga Cíclica Crítica
pm - Tensão Monotônica Crítica
pf - Tensão Cíclica Crítica
pH - Potencial hidrogeniônico
pH_f - Potencial hidrogeniônico final da solução salina após polarização potenciodinâmica
pH_i - Potencial hidrogeniônico inicial da solução salina
Q - Energia de ativação
R - Distância/raio do feixe difratado em relação ao transmitido
Re - Raio da esfera (25,4mm)
Ra - Raio atômico
V - Volume de desgaste
WC-Co - Carboneto de Tungstênio Aglomerado com Cobalto (Metal Duro)
Z - Número atômico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	19
2.2 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES.....	21
2.2.1 Tratamentos termoquímicos.....	21
2.2.1.1 <u>Austenita expandida</u>	23
2.2.1.2 <u>Martensita expandida</u>	30
2.3 DESGASTE.....	33
2.4 CORROSÃO.....	34
2.5 FADIGA.....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 TRATAMENTOS POR PLASMA.....	38
3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	39
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	39
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	40
3.5 MICRODUREZA KNOOP.....	41
3.6 ENSAIOS DE DESGASTE.....	41
3.7 ENSAIOS DE CORROSÃO.....	43
3.8 FADIGA DE CONTATO.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 ANÁLISE QUÍMICA.....	47
4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	47
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	52
4.3.1 Aço austenítico UNS S31603 (ASS).....	52
4.3.2 Aço superaustenítico UNS S31254 (SASS).....	54
4.3.3 Aço supermartensítico UNS S41425 (SMSS).....	56
4.3.4 Cálculo dos níveis de expansão.....	59
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	63
4.5 MICRODUREZA <i>KNOOP</i>	68
4.6 ENSAIOS DE DESGASTE.....	69
4.6.1 Desgaste dos substratos.....	69
4.6.2 Desgaste das camadas produzidas.....	72
4.6.2.1 <u>Aço austenítico UNS S31603 (ASS)</u>	72
4.6.2.2 <u>Aço superaustenítico UNS S31254 (SASS)</u>	78
4.6.2.3 <u>Aço supermartensítico UNS S41425 (SMSS)</u>	84
4.7 ENSAIOS DE CORROSÃO.....	89
4.7.1 Aço austenítico UNS S31603 (ASS).....	89
4.7.2 Aço superaustenítico UNS S31254 (SASS).....	97
4.7.3 Aço supermartensítico UNS S41425 (SMSS).....	103
4.8 FADIGA DE CONTATO.....	109
4.8.1 Aço austenítico UNS S31603 (ASS).....	109
4.8.2 Aço superaustenítico UNS S31254 (SASS).....	114
4.8.3 Aço supermartensítico UNS S41425 (SMSS).....	117

5 CONCLUSÕES.....	122
REFERÊNCIAS.....	123
ANEXOS.....	131

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico está diretamente relacionado ao desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. A produção de superfícies funcionais sobre componentes, para obtenção de melhor resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão constitui-se num persistente problema tecnológico. Com este intuito, métodos de engenharia de superfícies são empregados para promover melhorias nas características de vários tipos de materiais, incluindo os aços inoxidáveis.

O impulso para o desenvolvimento da engenharia de superfícies ocorreu devido à disponibilidade comercial de novas tecnologias, que permitiram a prática de tratamentos modernos e ambientalmente corretos. Dentre esses tratamentos, destacam-se a cementação, nitretação e nitrocementação a plasma, por apresentarem uma grande economia de energia, controle da camada produzida, tempo de tratamento reduzido, entre outras vantagens. O emprego dessas novas tecnologias, possibilitou também o uso de temperaturas de tratamento mais baixas ($<500^{\circ}\text{C}$), em comparação com os processos convencionais de nitretação em meio líquido ou gasoso. Baixas temperaturas significam menores custos, distorção e rugosidade superficial, tornando assim possível o tratamento de uma ampla faixa de materiais.

No início dos anos 80 foi demonstrada a possibilidade de se melhorar a dureza e a resistência ao desgaste de aços inoxidáveis, sem comprometer sua resistência à corrosão, por meio de tratamentos de nitretação ou cementação por plasma, em temperaturas mais baixas. O tratamento termoquímico por plasma, em temperaturas inferiores a 500°C , permite a inserção de nitrogênio e/ou carbono na superfície de aços inoxidáveis, dando origem a fases expandidas, com altas durezas e resistentes ao ataque químico. Essas fases podem ser produzidas em aços inoxidáveis com microestrutura austenítica, ferrítica e martensítica.

A existência de tais fases foi detectada em 1985, em aços inoxidáveis austeníticos. Observou-se padrões de difração de raios X diferenciados, após nitretação por plasma, com picos alargados e deslocados no sentido de baixos ângulos de difração. Esta nova fase foi denominada de fase-S ou austenita expandida (γ_{N}), por ser especificamente produzida em materiais com estrutura austenítica. Já o nome martensita expandida (α'_{N}) foi inicialmente introduzido em 2003, sendo produzida em aços inoxidáveis com estrutura martensítica.

A concentração de intersticiais na sub-superfície dos aços inoxidáveis, após tratamento, alcança níveis muito superiores aos valores de solubilidade em um estado de equilíbrio. No caso da fase-S, a concentração típica de nitrogênio encontra-se na faixa de 20 a

30%at. e a concentração de carbono na faixa de 5 a 12%at., quando produzida por nitretação ou cementação, respectivamente.

Ainda que natureza dessas fases não esteja completamente compreendida, pode-se defini-las como, supersaturadas intersticialmente (por nitrogênio e/ou carbono), metaestáveis, e que podem ser produzidas em substratos com estrutura austenítica, ferrítica e martensítica, que contenham uma quantidade de elementos formadores de carbonetos ou nitretos. Elas apresentam um grande potencial de aplicação onde se exige resistência ao desgaste, à fadiga e mantendo, ou até melhorando, as propriedades de corrosão.

O grande aumento na dureza superficial observado em materiais com essas fases expandidas, é atribuído à distorção anisotrópica causada por um forte endurecimento por átomos nas posições intersticiais.

A presença dessas fases proporciona uma grande melhoria nas propriedades tribológicas dos aços inoxidáveis. Ensaio de desgaste por deslizamento demonstraram que a taxa de desgaste diminui, tanto para aços austeníticos como para martensíticos, após tratamentos por plasma de nitretação, em baixas temperaturas.

A austenita e a martensita "expandidas" também apresentam boas resistências a corrosão por pite e por fresta em soluções contendo íons cloreto, provavelmente porque o nitrogênio, quando em solução sólida, se dissolve durante o processo de corrosão, consumindo o ácido formado e tornando o pite mais alcalino, diminuindo sua taxa de crescimento.

Estudos do comportamento em fadiga de aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos sugerem melhorias no limite de ruptura por fadiga de cerca de 25%, após tratamento de nitretação a plasma, o que pode ser atribuído ao endurecimento e a introdução de tensões residuais compressivas, causados pela presença das fases expandidas.

No presente trabalho foram estudados os aços inoxidáveis UNS S31254 (com teor prévio de nitrogênio elevado) e S41425, dos quais ainda não constam informações referentes a tratamentos por plasma, e o aço UNS S31603 já estudado, e que serviu de referência. O principal objetivo foi a avaliação da influência das temperaturas de nitretação e nitrocementação por plasma nas estruturas das camadas produzidas nesses aços e consequentemente, nos seus desempenhos quanto ao desgaste, corrosão e fadiga de contato.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contém aproximadamente uma quantidade mínima de 11% de cromo, e suas características inoxidáveis são alcançadas por meio da formação de uma camada invisível e aderente de óxido de cromo. Este óxido forma-se e restaura-se espontaneamente na presença de oxigênio. Os aços inoxidáveis são, sem dúvida, uma importante classe de ligas, devido ao grande número e áreas de aplicações. Sua principal característica é a resistência à corrosão, conferida pela camada de passivação superficial de óxido, formado naturalmente (LO, SHEK, LAI; 2009).

O sistema Fe-Cr representa a base para os aços inoxidáveis, e outros elementos são adicionados com o intuito de introduzir propriedades específicas. Dentre os elementos adicionados, os mais comuns são: níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio e nitrogênio. O carbono está normalmente presente em quantidades que variam de 0,03% até 1,0%, em alguns aços martensíticos (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1994a; LO, SHEK, LAI; 2009). Os aços inoxidáveis apresentam uma ampla área de aplicações, desde cirúrgica e hospitalar a marinha, arquitetônica e até alimentícia (SEDRIKS, 1996).

Na Tabela 2.1 apresentam-se as composições químicas (% peso) de alguns aços inoxidáveis, incluindo os tipos usados no presente trabalho, de acordo com a norma da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) A276 (2010). São apresentados aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos, mostrando os elementos que compõe cada liga. A nomenclatura dos aços segue o sistema UNS (*Unified Numbering System*), que foi desenvolvido pela ASTM e SAE (*Society of Automotive Engineers*). Nesta tabela, valores separados por um traço representam a faixa permitida para um elemento químico e valores sozinhos representam a porcentagem máxima tolerada para o elemento em questão.

Tabela 2.1 - Composição nominal, em %p., de alguns aços inoxidáveis de acordo com a norma ASTM A276 (2010).

UNS	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu
S31603	0,03	2,00	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0	--	--
S31254	0,02	1,00	0,8	19,5-20,5	17,5-18,5	6,0-6,5	0,18-0,22	0,5-1,0
S41000	0,08-0,15	1,00	1,0	11,5-13,5	--	--	--	--
S41425	0,05	0,5-1,0	0,5	12,0-15,0	4,0-7,0	1,5-2,0	0,06-0,12	0,30

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias: ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex (austenita mais ferrita) e os aços endurecíveis por precipitação, dependendo de suas microestruturas, que são decorrentes de suas composições químicas (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1994a). A produção anual mundial dos aços inoxidáveis alcança 12 milhões de toneladas (BADOO, 2008).

Os aços inoxidáveis austeníticos formam a maior família de aços em termos de número e aplicação. Não são endurecíveis por tratamentos térmicos, não são magnéticos e sua estrutura é cúbica de face centrada (CFC). As propriedades primordiais dos aços inoxidáveis austeníticos são sua tenacidade, soldabilidade, conformabilidade a frio e propriedades criogênicas, aliadas a resistência à corrosão em diversos meios (SCHWEITZER, 2007). Na Tab. 2.1 são apresentados dois exemplos de aços austeníticos, o UNS S31603 e o S31254. O aço UNS S31603 trata-se de uma versão com baixo teor de carbono, do aço AISI 316, que previne excessiva precipitação intergranular de carbonetos durante soldagem ou recozimento (SCHWEITZER, 2007). O aço AISI 316 e seus similares são bastante empregados em ambientes que requerem resistência à corrosão por pites e frestas e também em sistemas contendo íons cloreto.

O aço UNS S31254, que não apresenta classificação AISI (*American Iron and Steel Institute*), é considerado como um aço superaustenítico, com o nome comercial 254SMo. Essa classificação se dá, devido à sua composição formulada visando um balanceamento de elementos de liga que resultem em elevada resistência à corrosão. Os aços da série super possuem elevados valores de PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), o que indica uma alta resistência à corrosão por pites (HEINO; KARLSSON, 2001). A adição de Ni melhora sua resistência à corrosão sob tensão e a adição de Mo e N aumenta sua resistência à corrosão por pites e frestas. Os aços superausteníticos foram desenvolvidos para aplicações agressivas, tais como ambientes marinhos e outras aplicações envolvendo altas temperaturas.

Dentro da série super, encontram-se também os aços inoxidáveis superferríticos, superduplex e supermartensíticos, que também apresentam um maior teor de elementos de liga, e foram formulados para aplicações bastante específicas e drásticas, principalmente em ambientes marítimos (NAGARAJAN; RAJENDRAN, 2009).

Aços inoxidáveis martensíticos são similares aos ferro-carbono, quanto ao endurecimento por têmpera. São magnéticos e suas estruturas após tratamento são tetragonais de corpo centrado (TCC). Na Tab. 2.1 são apresentados duas composições de aços martensíticos, o UNS S41000 e o S41425. O aço UNS S41000 (AISI 410) é um dos mais

comuns e mais empregado do tipo martensítico. É geralmente aplicado em peças com necessidade de alta resistência mecânica aliada a uma boa resistência à corrosão.

Os aço o UNS S41425 que é classificado como um supermartensítico, está incluído em uma nova geração de aços inoxidáveis, baseada no aço martensítico com 13% de Cr, e apresenta nome comercial de Super-13Cr. Ele apresenta baixo teor de carbono e adições de Ni e Mo, que proporcionam uma melhor soldabilidade e tenacidade em baixas temperaturas (OLDEN; THAULOWA; JOHNSEN, 2008). Uma de suas principais aplicações é em linhas tubulares de transmissão de óleo e gás que atinjam até 125°C, na indústria do petróleo.

Apesar de serem frequentemente selecionados para diversas aplicações, devido a sua resistência à corrosão, os aços inoxidáveis apresentam uma baixa resistência ao desgaste. Uma maneira de melhorar as características tribológicas desses aços é por meio do uso de tratamentos superficiais.

2.2 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES

A engenharia de superfícies envolve a aplicação de tecnologias tradicionais ou inovadoras a componentes de engenharia e materiais, de maneira a se obter um material composto, com propriedades inatingíveis pelo material base ou o material superficial isoladamente (KRAUSS, 1980).

O impulso para o desenvolvimento da engenharia de superfícies ocorreu devido à disponibilidade comercial de novas tecnologias, que permitiram a prática de tratamentos modernos e ambientalmente corretos. Dentre as diversas técnicas de engenharia de superfícies destacam-se os tratamentos termoquímicos por serem amplamente utilizados na indústria e envolverem tecnologias relativamente baratas (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005).

2.2.1 Tratamentos termoquímicos

Os tratamentos termoquímicos combinam a ação do calor com a ação química, empregando-se meios contendo elementos metálicos ou não metálicos. O resultado é a formação de uma camada, na superfície de uma peça, com a finalidade de melhorar as propriedades da superfície, tais como dureza e resistências ao desgaste e/ou à corrosão (GRÄFEN; EDENHOFER, 2005).

Os métodos mais comuns são aqueles que empregam atmosferas contendo elementos não metálicos, tais como carbono, nitrogênio, oxigênio e boro. A absorção do material proveniente da atmosfera gasosa envolve basicamente três etapas: inicialmente a transferência de moléculas do gás para a superfície via adsorção física; em seguida dissociação e

quimissorção destas moléculas na superfície, com penetração de átomos através da superfície; e finalmente difusão de átomos para o interior do substrato. Estas etapas são baseadas na premissa de que existe uma diferença de potencial entre o gás e o substrato (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1994).

Os processos termoquímicos baseados na difusão de carbono e/ou nitrogênio são os mais usados e incluem a cementação, nitretação e nitrocementação. Os processos convencionais em meio líquido e gasoso empregam temperatura mínima de 500°C e, na maioria das vezes, utilizam meios tóxicos, o que dificulta o processamento das peças. Os novos processos a plasma têm ganhado grande incentivo por serem ambientalmente corretos e livres de emissões de gases tóxicos. Além disso, apresentam curto tempo de tratamento e reduzido consumo de energia, quando comparados aos processos convencionais em meio líquido e gasoso (BELL; SUN; SUHADI, 2000).

O nitrogênio e o carbono são átomos pequenos, que quando difundidos em aços e ligas, normalmente ocupam os sítios intersticiais deste substrato. Na Tabela 2.2 alguns parâmetros e propriedades desses dois elementos são comparadas. Os dois são elementos não metálicos com número atômico (Z), massa atômica (A) e raio atômico (Ra) bastante próximos. São apresentadas também as suas densidades (ρ) e energias de ativação (Q), para difusão em ferro (Fe) com estrutura ferrítica (CCC) e austenítica (CFC). Como menores energias de ativação aumentam o coeficiente de difusão, em uma dada temperatura, pode-se observar que o N apresenta uma maior difusão na ferrita e o C maior difusão na austenita (ADDA; PHILIBERT, 1966).

Tabela 2.2 - Propriedades e parâmetros dos elementos nitrogênio e carbono.

	Símbolo	Z	A, u	Ra, nm	ρ , g/cm ³	Q, kcal/mol	
						Fe-CCC	Fe-CFC
Nitrogênio	N	7	14,0	0,065	0,81	18,3	34,6
Carbono	C	6	12,0	0,070	2,26	20,9	32,9

No início dos anos 80 foi demonstrada a possibilidade de se melhorar a dureza e a resistência ao desgaste de aços inoxidáveis, sem comprometer suas resistências à corrosão, por meio de tratamentos por plasma, em temperaturas relativamente baixas (LEYLAND et al., 1993). Esses tratamentos, podem dar origem as fases expandidas, "austenita expandida", "martensita expandida" e "ferrita expandida", dependendo do tipo do aço (ZHANG; BELL, 1985; KIM et al., 2003; BLAWERT et al., 2001).

Essas fases são soluções sólidas supersaturadas por intersticiais e tem sido bastante estudadas, devido ao seu grande potencial de aplicação. O mecanismo de formação e suas propriedades ainda são objetos de pesquisa de diversos grupos.

2.2.1.1 Austenita expandida

A austenita expandida foi relatada pela primeira vez por Zhang e Bell (1985) e em um estudo paralelo realizado por Ichii, Fujimura e Takase (1986). Ambos grupos de pesquisa identificaram uma fase, na superfície de aços inoxidáveis austeníticos, com alta dureza e resistente ao ataque químico micrográfico. Foi observado também um padrão de difração de raios X diferenciado, em comparação com a austenita do substrato, com picos deslocados para a esquerda e mais alargados. Esta nova fase foi denominada de fase-S ou austenita expandida (γ_N), por ser especificamente produzida em materiais com estrutura austenítica (CFC). Desde então, grandes esforços foram aplicados em busca seu entendimento (DONG, 2010).

Em relação ao tipo de elemento intersticial, a fase-S pode ser obtida pela inserção de N, C ou ambos. Na Figura 2.1 apresenta-se uma micrografia típica da seção transversal de um aço austenítico nitretado por plasma, mostrando a camada constituída de fase-S, que não foi atacada pelo reagente químico.

Figura 2.1 - Seção transversal típica de um aço AISI 316 contendo fase-S (DONG, 2010).

Na Figura 2.2 são apresentados perfis de concentração nitrogênio (N430[N]) e carbono (C430[C]) ao longo de camadas de fase-S, produzidas em um aço AISI 316L, a 430°C/15h, por nitretação e cementação a plasma, respectivamente. Percebe-se que a quantidade de intersticiais na fase-S, produzida por nitretação é maior que na fase-S

produzida por cementação, porém esta é mais espessa que aquela (DONG, 2010; OU et al, 2011).

A concentração típica de nitrogênio na fase-S encontra-se na faixa de 20 a 30% at. e a concentração de carbono na faixa de 5 a 12% at. (DONG, 2010; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005). Estes percentuais de N e C geram expansões do reticulado cristalino que podem atingir até 10% para a nitretação e 3% para a cementação. A supersaturação obtida pelo carbono é muito menor que a obtida com o nitrogênio, porém o carbono se difunde mais rapidamente, formando camadas mais espessas. Isto ocorre devido a maior interação do cromo com o nitrogênio, aprisionando-o em sítios próximos ao cromo.

Figura 2.2 - Perfil de nitrogênio e carbono na fase-S produzida em um aço AISI 316L (DONG, 2010).

Williamson e colaboradores (1994) propuseram que o mecanismo de difusão rápida de intersticiais na fase-S é induzido pelo próprio feixe de íons. Em baixas temperaturas, o cromo, elemento crucial no processo, aumenta a solubilidade do nitrogênio, facilitando a formação da fase-S. Isto ocorre devido a alta interação entre o Cr e o N.

Quando uma alta concentração de N está presente na superfície, os sítios intersticiais que contém Cr nas proximidades, são rapidamente ocupados, aumentando a difusividade e permanência do N localmente. Isto permite que qualquer N adicional se difunda para regiões mais profundas, e então repetindo-se o processo. Desta maneira a difusividade do nitrogênio depende da concentração local de N e Cr (WILLIAMSON et al., 1994).

O mecanismo de difusão em si permanece intersticial, porém com uma energia de ativação (Q) reduzida. A literatura aponta para valores de Q entre 15 e 25kcal/mol, para a difusão de N na fase-S, que é bastante inferior ao verificado na Tab. 2.2, referente à difusão

de N em Fe CFC. O próprio perfil de N na Fig. 2.2 (N430[N]) evidencia que a difusividade é máxima na superfície e diminui com a profundidade (WILLIAMSON et al., 1994).

São também apresentados na Fig. 2.2 os perfis de carbono (NC430[C]) e nitrogênio (NC430[N]) após o tratamento simultâneo com carbono e nitrogênio (nitrocementação), que produz uma estrutura de camada diferenciada, com uma região superior rica em nitrogênio e outra região subjacente rica em carbono. Neste sistema a difusividade do carbono é aumentada devido a um efeito sinérgico (BLAWERT et al., 2000). O carbono difunde rapidamente através da fase-S rica em N, indicando que o nitrogênio fica aprisionado em sítios próximos ao cromo (WILLIAMSON et al., 1994).

O primeiro processo de nitrocementação foi realizado por Leyland et al (1993), em aços inoxidáveis, por meio de um tratamento a plasma com nitrogênio e carbono simultaneamente. Experimentos de difusão indicaram que a presença do nitrogênio aumenta a atividade do carbono, e consequentemente sua difusão (BLAWERT et al., 2000). Assim, experimentos de nitrocementação tornam possível uma maior taxa de crescimento da camada, bem como a possibilidade de obtenção de melhores propriedades.

Como diferentes perfis de intersticiais são produzidos após nitretação e cementação por plasma, consequentemente o perfil de dureza apresenta diferenças, sendo o primeiro mais abrupto e o segundo gradual, semelhante ao verificado na Fig. 2.2. O grande aumento na dureza superficial observado com a fase-S (200→1000HV) é atribuído à distorção anisotrópica causada por um forte endurecimento por átomos nas posições intersticiais. Como são observados níveis de expansão diferentes para a fase-S produzida pela difusão de N e C, o endurecimento resultante para cada um destes também é diferente.

A determinação da estrutura cristalográfica da fase-S tem sido um desafio desde a sua descoberta (ZHANG; BELL, 1985; ICHII; FUJIMURA; TAKASE, 1986). Os métodos usados nesta identificação são a difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo o primeiro o mais comum. O principal problema na identificação da estrutura cristalina da fase-S, com base em resultados obtidos por difração de raios X, é que as posições experimentais dos picos desta fase desviam acentuadamente das posições teóricas esperadas para reticulados de Bravais comuns.

Na Figura 2.3 apresenta-se uma região, de 35 a 55°, de difratogramas de raios X de amostras do aço AISI 316, não tratada e nitretadas por plasma a 420, 460 e 500°C, por 20h. No difratograma do substrato observam-se dois picos intensos referentes à fase Fe γ (CFC), as reflexões $\gamma(111)$ e $\gamma(200)$.

A nitretação na temperatura mais baixa (420°C) produz um padrão com picos deslocados para ângulos de difração mais baixos, em comparação com o substrato. Esses picos (S1 e S2) são alargados e definidos. A indexação desses picos não consta na base de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) existente, devido provavelmente ao grande espalhamento de posições, decorrentes das diferentes saturações possíveis. Porém o comportamento dos picos tem se repetido na maioria dos trabalhos realizados, o que levou à padronização usada nos trabalhos da área. O deslocamento nos ângulos de difração é causado pelo nitrogênio dissolvido, que expande a rede CFC.

Aumentando a temperatura de nitretação para 460°C, mais nitrogênio se dissolve na rede, causando uma maior expansão, que é indicada por um deslocamento ainda maior dos picos S1 e S2 para ângulos de difração mais baixos. Verifica-se também a diminuição de intensidade desses picos e o aparecimento nítido de dois novos picos ao lado direito de cada um deles. Isto se dá devido ao início da decomposição da fase-S e precipitação do nitreto de cromo (CrN). A 500°C a nitretação produz uma quantidade significativa de CrN e os picos S1 e S2 são novamente deslocados para altos ângulos.

Figura 2.3 - Padrões de difração de raios X do aço AISI 316 não tratado e nitretado por plasma em diferentes temperaturas (LI; GEORGES; LI, 2002).

A literatura aponta que a fase-S se decompõe em ferrita ($\text{Fe } \alpha$) e nitreto de cromo (CrN) em temperaturas mais elevadas. Esta decomposição pode ser observada, por MET, na

forma regiões com morfologia similar às “colônias eutetóides” encontradas nos aços-carbono. Estas colônias apresentam uma microestrutura tipicamente lamelar composta por ferrita e CrN de acordo com a reação (XU et al., 2000; XU et al., 2000a; MITCHEL et al., 2003):

Com o aumento na temperatura de tratamento o cromo adquire mobilidade, o que possibilita sua ligação com o nitrogênio, ocasionando a decomposição da fase-S, a partir de 420°C (SUN; LI; BELL, 1999).

Estudos por difração de raios X, a partir da superfície para o interior de uma camada de fase-S, indicaram que suas reflexões são gradualmente deslocadas para valores de altos ângulos de difração, sugerindo que o parâmetro de rede da solução sólida supersaturada diminui ao longo da camada. Em outras palavras o parâmetro de rede da fase-S diminui com a diminuição da quantidade de intersticial incorporada, semelhante ao observado nos perfis de intersticiais (Fig. 2.2) (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2009).

Verifica-se também na Fig. 2.3, que a reflexão (200) da fase-S se desloca mais que a (111), relativamente ao substrato, ou seja, a expansão experimentada por planos da família {100} é maior que a da família {111}. Isto indica uma distorção não uniforme na rede CFC (XU et al., 2003).

A literatura apresenta uma extensa revisão em que testes foram aplicados para verificar as estruturas cristalinas que melhor se encaixam ao padrão de difração da fase-S. Verificou-se que cada modelo apresenta suas vantagens e desvantagens. Assim, em relação à identificação da estrutura cristalina da fase-S, existe um grupo que acredita que sua estrutura é do tipo “tetragonal” e outro que lhe atribui uma estrutura do tipo “austenita expandida” (fase-S) (MARCHEV et al., 1999; MARCHEV et al., 1999a; FEWELL et al., 2000; FEWELL; PRIEST, 2008).

Porém esta fase aparenta apresentar uma estrutura CFC do tipo "austenita expandida", por ter sido originada a partir de um substrato com estrutura austenítica. Muito provavelmente esta divergência ocorre devido à expansão anômala encontrada na fase-S.

A expansão anômala existe devido à presença de deformações no reticulado e alta densidade de falhas de empilhamento (SUN; LI; BELL, 1999). A deformação no reticulado se origina após a expansão na rede causada pelos intersticiais, na fase-S. A alta quantidade de intersticial presente na fase-S gera altos níveis de tensão residual, que por sua vez provoca o

desenvolvimento de falhas de empilhamento, visando o alívio dos altos valores de tensão (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2004).

Assim, os picos de difração da fase-S não se desviam da posição esperada de uma maneira uniforme e sua estrutura apresenta uma rede cristalina CFC com expansão e distorção gradual decrescentes, da superfície para seu interior.

O aumento na temperatura de tratamento causa a decomposição da fase-S, resultando no aparecimento de nitreto de cromo (CrN). A Figura 2.4 mostra um diagrama de estabilidade de camadas de fase-S produzidas por nitretação (PN) e cementação (PC) por plasma. Pode-se verificar que a fase-S produzida tanto por nitretação quanto por cementação, se decompõe quando recozida acima de uma temperatura limite. Esta temperatura limite, para longos tempos de tratamento, é de 400°C para a cementação e 350°C para a nitretação, ou seja, sendo aquela mais estável que esta.

Figura 2.4 - Diagrama de estabilidade térmica da fase-S (LI et al., 2002; BELL, 2002). (PN: Nitretação por Plasma, PC: Cementação por Plasma).

Ainda que natureza da fase-S não esteja completamente compreendida, pode-se defini-la como uma “austenita expandida”, supersaturada intersticialmente (por nitrogênio e/ou carbono), metaestável, e que pode ser produzida em substratos com estrutura CFC, com uma quantidade de elementos formadores de carbonetos ou nitretos (DONG, 2010). Ela apresenta um grande potencial de aplicação onde se exige resistência ao desgaste, fadiga e mantendo, ou até melhorando, as propriedades de corrosão (SUN; LI; BELL, 1999; FEWELL et al., 2000; FEWELL; PRIEST, 2008).

A presença da fase-S proporciona uma grande melhoria nas propriedades tribológicas dos aços inoxidáveis (QU; BLAU; JOLLY, 2007). Ensaios de desgaste por deslizamento, realizados com cargas baixas ($<10\text{N}$), demonstraram que a taxa de desgaste para um aço austenítico diminui, em média, duas ordens de grandeza, após os tratamentos a plasma, de nitretação ou cementação. Para altas cargas a pressão máxima de contato é localizada abaixo da camada da fase-S, o que leva a deformação da sub-superfície e ruptura desta camada dura (SUN; BELL, 2002).

Essa diminuição na taxa de desgaste pode ser atribuída a uma mudança no mecanismo de desgaste atuante. O substrato apresenta um desgaste do tipo misto, abrasivo mais oxidativo. Camadas de óxido são formadas durante o deslizamento, sendo porém removidas pela abrasão, o que impede a estabilização do processo e ocasiona altas taxas de desgaste (SMITH, 1984).

Já o material contendo a fase-S, produzida em temperaturas abaixo de 420°C , apresenta somente o mecanismo de desgaste do tipo oxidativo. Este mecanismo resulta na formação de resíduos oxidados, durante o ensaio, que permanecem aderidos à superfície, conforme observado na Figura 2.5 (SUN; BELL, 1993). Verificam-se regiões com a presença de óxidos (A) e sem a formação de óxidos (B).

Figura 2.5 - Exemplo de uma superfície de desgaste oxidativo em um aço nitretado por plasma (SUN; BELL, 1993).

A presença da fase-S contribui para a formação de uma camada de óxido mais estável, o que diminui o desgaste (SUN; BELL, 1993; LI; BELL, 2004). Para aços tratados acima da temperatura de aproximadamente 420°C , início da precipitação de nitretos com alta dureza, verifica-se o aparecimento do mecanismo de abrasão, diminuindo a resistência ao desgaste (LI; BELL, 2004a; FERNANDES et al., 2011).

A fase-S também apresenta boas propriedades químicas, inibindo a corrosão por pite e por fresta (frequentes em aços inoxidáveis) em soluções contendo íons cloreto (FOSSATI et al., 2006). Vários mecanismos foram propostos para explicar o efeito benéfico do nitrogênio em aços inoxidáveis. Uma das teorias mais aceitas, proposta por Osozawa e Okato (1976) sugere que seu papel é crucial em etapas anteriores à formação do pite. Os autores detectaram a presença de íons amônio (NH_4^+) no eletrólito, o que os levou a acreditar que o nitrogênio no aço, quando em solução sólida, consome os prótons formados no interior do pite, produzindo amônia (NH_3), evitando então a diminuição no pH local e auxiliando na passivação do pite antes de seu crescimento estável, conforme a equação:

Porém Bandy e Van Rooyen (1985) notaram que, devido a efeitos sinérgicos entre o nitrogênio, o cromo e o molibdênio, o papel do nitrogênio não seria tão simples como proposto anteriormente. Eles observaram que a dissolução do nitrogênio é uma reação catódica, que portanto cessaria em altos potenciais. Assim a produção de amônia diminuiria com o aumento do potencial. Desta forma, a produção de amônia não seria o único fator envolvido na melhoria da resistência à corrosão por pites.

O efeito do tratamento de nitretação nas propriedades de corrosão são similares ao efeito do nitrogênio como um elemento de liga (LEVEY; VAN BENNEKOM, 1996). Porém, acima da temperatura de tratamento de 420°C , início da precipitação de nitretos, o nitrogênio é removido da solução sólida supersaturada, causando uma diminuição na resistência à corrosão (LI; BELL, 2004a; FERNANDES et al., 2010).

Em algumas aplicações, os aços inoxidáveis podem estar sujeitos a carregamentos cíclicos, o que proporciona a ocorrência de falhas por fadiga. Os trabalhos encontrados na literatura indicam que o limite de ruptura por fadiga pode ser aumentado em cerca de 25%, com a presença da fase-S, produzida por nitretação ou cementação por plasma em baixas temperaturas (ALLEN; LI ; BELL, 2003, TOKAJI; KOHYAMA; AKITA, 2004, CESCHINI; MINAK, 2008). Tais resultados podem ser atribuídos ao endurecimento e a introdução de tensões residuais compressivas, causados pela presença desta fase.

2.2.1.2 Martensita expandida

A martensita expandida ou α'_N também é uma fase supersaturada por intersticiais, que foi inicialmente observada em 2003 (KIM et al., 2003). Esta fase é especificamente produzida

em aços martensíticos e endurecíveis por precipitação. O termo "martensita expandida" pode parecer inadequado, pois a formação da martensita é resultado da expansão da ferrita. Porém, esta nomenclatura torna-se útil na designação de camadas produzidas pela inserção de N, C ou ambos em materiais com estrutura martensítica.

Na Figura 2.6 apresenta-se uma seção transversal típica de um aço inoxidável com estrutura martensítica, nitretado por plasma na temperatura de 360°C por 10h, mostrando a camada produzida na superfície. Neste caso a interface camada/substrato mostra-se bastante sutil e a camada aparenta ter sofrido um leve ataque, pelo reagente empregado.

Kim et al (2003) obtiveram um valor de energia de ativação (Q), próximo a 8,0kcal/mol para o tratamento de nitretação a plasma a 400°C do aço martensítico AISI 420, o que é bastante inferior ao observado para a difusão de N no Fe CCC (18,3kcal/mol) (Tab. 2.1). Esta diminuição na energia de ativação, pode ser indicativo de um mecanismo de difusão similar ao observado para a formação da fase-S.

Figura 2.6 - Seção transversal típica de um aço com estrutura martensítica, contendo a fase martensita expandida (BRÜHL et al., 2010).

A difração de raios X em camadas produzidas por tratamentos por plasma em aços com estrutura martensítica, revela o alargamento e o deslocamento das reflexões da martensita para baixos ângulos de difração, como verificado na Figura 2.7. Nesta figura são mostrados padrões de difração de um aço endurecível por precipitação nitretado a 400 e 450°C. Porém, além da possível formação de α'_N verifica-se a observação de reflexões referentes a fase-S (γ_N), nitretos de ferro (ϵ -Fe₂N, Fe₃N) e nitreto de cromo (CrN), mesmo em temperaturas de 400°C. A amostra tratada a 450°C revela um possível aumento na quantidade de nitretos de ferro e de cromo.

Como a grande maioria dos aços martensíticos e endurecíveis por precipitação apresentam uma pequena quantidade de austenita retida, a presença da fase-S pode ser justificada. Além disso, o nitrogênio, que é um estabilizador da austenita, pode contribuir para sua formação, durante o tratamento.

Figura 2.7 - Padrões de difração de raios X de um aço com estrutura martensítica, não tratado e nitretado em diferentes temperaturas (FRANDSEN; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006).

Alguns trabalhos encontrados na literatura indicam a possível produção de nitretos, mesmo em baixas temperaturas (KIM et al., 2003; FRANDSEN; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; DONG; ESFANDIARI; LI, 2008). No caso de aços com estrutura martensítica a produção de fases expandidas aparenta ser acompanhada pela formação de nitretos. Isto pode indicar que a faixa temperatura e tempo, para produção de uma camada homogênea de α'_N seja bastante estreita.

Dong, Esfandiari e Li (2008) verificaram, por meio de estudos por MET, a presença de defeitos cristalinos e tensão residual em uma camada nitretada por plasma no aço endurecível por precipitação 17-4PH. Além disso, verificaram a coexistência de várias fases cristalinas na camada, o que pode ser responsável pela grande sobreposição de picos observada pela difração de raios X.

Um estudo de desgaste por deslizamento, conduzido por Li et al (2008) em um aço 17-4PH, nitretado por plasma, demonstrou baixa taxa de desgaste, em amostras tratadas a 400°C. Os autores atribuíram a diminuição do desgaste à formação de uma mistura de α'_N mais fase-S. Observaram também, a presença de desgaste do tipo oxidativo como mecanismo atuante.

Poucos estudos referentes a resistência à corrosão de aços martensíticos, tratados por plasma, são encontrados na literatura. Li e Bell (2006) observaram um aumento na resistência à corrosão do aço AISI 420 nitretado por plasma, em comparação com o substrato.

Em relação ao comportamento em fadiga, aumentos da ordem de 25% no limite de ruptura por fadiga foram observados para o aço AISI 420 nitretado por plasma a 350°C por 15h, em relação ao substrato (XI et al, 2008). Estes resultados são semelhantes aos obtidos para aços inoxidáveis austeníticos tratados em baixas temperaturas.

Embora o tratamento por plasma em baixas temperaturas, de aços martensíticos, não tenha sido muito explorado e a grande maioria das pesquisas relacionadas se concentrem na fase-S, produzida em materiais com estrutura CFC, a martensita expandida (α'_N) também apresenta grande potencial de aplicação. Assim, o estudo desta fase expandida ainda demanda grandes esforços para o seu melhor entendimento.

Portanto, o estudo dos fenômenos do desgaste, corrosão e fadiga tornam-se essenciais para determinação do potencial de aplicação real das fases expandidas produzidas por tratamentos termoquímicos a plasma, em aços inoxidáveis.

2.3 DESGASTE

Desgaste é um fenômeno que ocorre num grande número de equipamentos, peças e dispositivos industriais, gerando altas perdas de materiais e energia, passando a influenciar no funcionamento dos dispositivos (BAYER, 1994; STACHOWIAK; BATCHELOR, 1999; STACHOWIAK, 2006). Este fenômeno constitui-se num campo da tribologia, que é a ciência que estuda o atrito, o desgaste, a lubrificação e as interações entre esses três fenômenos (STACHOWIAK, 2006).

Ele pode ser definido como a deterioração de uma superfície sólida, geralmente envolvendo uma perda progressiva de material, devido ao movimento relativo de duas superfícies em contato. Ocorrem diversos tipos de mecanismos de desgaste, tais como: abrasivo, adesivo, oxidativo, erosivo e por fadiga (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1992).

A adesão ocorre no contato entre as asperezas das superfícies em movimento relativo. O desgaste se dá quando as junções formadas neste processo deformam-se plasticamente, transferem-se ou fraturam (BUDINSKI, 1988).

O tipo abrasivo ocorre devido a partículas duras ou protuberâncias, que são forçadas contra uma superfície, e pode ser classificado como a dois ou três corpos. No tipo dois corpos, as partículas abrasivas agem como elementos de interface entre as superfícies em contato. Na

abrasão a três corpos, as partículas abrasivas são movidas livremente entre as superfícies dos materiais. O desgaste devido a abrasão a dois corpos é maior que o observado na abrasão a três corpos (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1992).

O desgaste oxidativo é resultado de superfícies deslizantes que reagem com seu ambiente formando filmes de óxidos que separam as superfícies e mantêm a taxa de desgaste baixa. É geralmente observado em sistemas não lubrificados com baixas cargas. Este tipo de desgaste geralmente se inicia com adesão, em que a taxa de desgaste é alta. À medida que os filmes de óxido são formados a taxa de desgaste diminui (BUDINSKI, 1988).

Desgaste não é uma propriedade intrínseca ao material, e sim uma propriedade derivada de um sistema. Logo, para um mesmo sistema, ele depende das variáveis presentes neste sistema. Uma prática bastante comum, na seleção de materiais e tratamentos, é a realização de uma comparação entre vários pares tribológicos (sistemas), selecionando-se o que apresenta melhor desempenho (STACHOWIAK, 2006).

2.4 CORROSÃO

Corrosão é um processo de degradação que afeta todas as classes de materiais. Em relação aos metais, todos podem sofrer corrosão, que pode ser definida como o ataque destrutivo do metal por processos eletroquímicos. A força motriz para a ocorrência do mesmo é a energia livre da reação do metal para formar um óxido (FRANKEL, 1998).

A resistência à corrosão de metais e ligas é um dos parâmetros de garantia de qualidade que determina a vida operacional de sistemas e componentes (ROBERGE, 1999). Ocorrem diversos tipos de corrosão, tais como: generalizada ou uniforme, por pites, por fresta, galvânica, sob tensão (MARCUS, 2011).

A corrosão generalizada ou uniforme é aquela que se processa em toda extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura.

A corrosão por pites ocorre em estágios, inicialmente com a quebra do filme de passivação, a formação de pites metaestáveis e o crescimento destes. Dependendo da ocasião, qualquer um desses estágios pode ser considerado o mais crítico. A quebra do filme de passivação é, provavelmente, o aspecto menos compreendido do fenômeno da formação de pites pois ocorre rapidamente em uma pequena escala (MARCUS, 2011).

Vários materiais de engenharia apresentam a formação de filmes de passivação, tais como ligas de alumínio, aços inoxidáveis. Esses filmes são, na maioria das vezes, suscetíveis a uma quebra localizada, resultando na dissolução acelerada do metal subjacente. Dentre os diversos elementos adicionados aos aços inoxidáveis o Cr, Mo e N são os mais efetivos na

promoção de aumento na resistência à corrosão localizada (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

Com o intuito de quantificar a resistência a corrosão de um material é comum submetê-lo a ensaios em ambientes severos, visando acelerar o processo. Uma prática comum é a obtenção de curvas de polarização potenciodinâmicas, que são frequentemente usadas em testes laboratoriais. Esses testes envolvem a variação do potencial aplicado no eletrodo de trabalho e monitoramento da corrente produzida (MARCUS, 2011).

Na Figura 2.8 apresenta-se uma curva de polarização potenciodinâmica esquemática, indicando as regiões catódica e anódica. A maioria dos estudos sobre corrosão apresenta enfoque na região da Tafel, transição entre a região catódica e anódica (1). Porém, no caso dos aços inoxidáveis, que apresentam passivação (2), torna-se importante a análise das regiões de altos potenciais (2 e 3), pois estão relacionadas à passivação (2) e a posterior formação de pites (3).

Figura 2.8 - Curva de polarização potenciodinâmica hipotética para um material que apresenta passivação (ROBERGE, 1999).

A água do mar está presente em vários ambientes industriais, tais como plataformas de produção de gás e petróleo, usinas nucleares e instalações costeiras. O ambiente marinho é considerado com um dos mais agressivos encontrados na natureza. Uma maneira simples de simular este ambiente é por meio do uso de uma solução de NaCl a 3,5% como eletrólito, em ensaios de corrosão (ROBERGE, 1999).

Testes planejados e bem executados, geralmente resultam na reprodutibilidade e confiabilidade, que são os dois fatores mais importantes em testes de corrosão. As principais

justificativas para a realização de testes de corrosão são: avaliação e seleção de materiais e tratamentos para aplicação em ambientes específicos, controle da resistência à corrosão de um dado material e da severidade de certo meio e o estudo dos mecanismos de corrosão.

2.5 FADIGA

Fadiga é o termo utilizado para expressar a falha de um material ou componente submetido a um carregamento cíclico ou flutuante. Dentre os diversos tipos de falhas existentes, a fadiga é bastante comum e normalmente ocorre de maneira inesperada, decorrendo daí a importância de seu estudo. O processo de fratura por fadiga envolve duas etapas, a iniciação ou nucleação da trinca e sua posterior propagação (SURESH, 1998). Existem diversos tipos de ensaios de fadiga, que dependem da aplicação e do tipo de esforço envolvido, tais como torção, tração-compressão, flexão, flexão rotativa.

Uma outra maneira de se obter o comportamento sob esforços repetidos em materiais pode ser efetuada com base na teoria de Hertz. Neste caso emprega-se um indentador esférico para promover uma tensão em pequenas áreas de um corpo de prova. Este tipo de ensaio é denominado de fadiga de contato ou fadiga por indentação (GUIBERTEAU et al., 1993; TARRÉS et al., 2009). Desta maneira, a evolução do dano pode ser avaliada com o aumento da carga ou número de ciclos. Neste ensaio a falha é normalmente detectada por meio da presença de trincas circulares ou radiais na superfície e não pela ruptura do corpo de prova.

Este tipo de ensaio tem sido realizado com sucesso em materiais cerâmicos (LAWN, 1998), revestimentos cerâmicos (LAWN et al., 2002) e recentemente metais duros (carboneto de tungstênio) (ZHANG; FANG; BELNAP, 2007; TARRÉS et al., 2009), uma vez que pode ocorrer a formação e propagação de trincas produzidas pelo indentador. Porém para revestimentos obtidos por tratamentos termoquímicos não foi detectado qualquer trabalho na literatura.

A grande vantagem deste ensaio é a possibilidade de testes em pequenas áreas, não havendo necessidade de corpos de prova maiores. Tal ensaio encontra-se bem desenvolvido na Universidade Politécnica da Catalunha (UPC). Assim, com o intuito de estudar o fenômeno da fadiga nas camadas nitretadas e nitrocementadas produzidas no presente trabalho, ensaios de fadiga de contato foram realizados no laboratório "*Centre d'Integritat Estructural i Fiabilitat dels Materials - CIEFMA*", daquela instituição.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais estudados neste trabalho foram os aços inoxidáveis UNS S31603 - *Austenitic Stainless Steel* (ASS), UNS S31254 - *Superaustenitic Stainless Steel* (SASS) e UNS S41425 - *Supermartensitic Stainless Steel* (SMSS) cujas composições nominais são apresentadas na Tabela 2.1. As composições nominais foram retiradas da norma ASTM A276 (2010) e as composições obtidas foram fornecidas pelos fabricantes dos aços. Os aços ASS e SASS foram utilizados na condição solubilizada e o aço SMSS na condição temperada ao ar, sem revenimento.

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma de todas as etapas do procedimento experimental, desde os tratamentos por plasma até as metodologias de caracterização empregadas.

Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental.

As barras adquiridas, dos aços ASS, SASS e SMSS, foram inicialmente seccionadas em amostras com 22mm de diâmetro e 3mm de espessura. As amostras obtidas foram então preparadas por técnicas convencionais metalográficas. O desbaste inicial foi realizado com lixas d'água, usando-se sequencialmente as granas #200, #400, #600, #800 e #1200. O polimento, para obtenção de uma superfície espelhada, foi realizado em duas etapas, com soluções aquosas de alumina com tamanho de partículas médio de 0,3µm e 0,05µm.

Após preparação metalográfica, as amostras dos três aços foram limpas, em banho ultra-sônico com de etanol, e então submetidas aos tratamentos por plasma de nitretação e nitrocementação, nas temperaturas indicadas na Fig. 3.1.

3.1 TRATAMENTOS POR PLASMA

As amostras foram introduzidas na câmara de tratamento, apresentada na Figura 3.2, realizando-se então a evacuação com o auxílio de uma bomba mecânica (11), até nível de pressão próximo a 1Pa (10^{-2} mbar). Em seguida efetuou-se também, duas purgas, com introdução e remoção de argônio (Ar).

A câmara de tratamento a plasma, consiste de um tubo de aço inoxidável (16), vedado por anéis de borracha (15) nas duas extremidades. Na parte inferior são introduzidos o catodo (4), os gases (1 e 2) e os sensores de temperatura (5) e pressão (3).

Figura 3.2 - Esquema representativo da câmara empregada para os tratamentos a plasma.

Após purga e antes de serem submetidas aos tratamentos de nitretação e nitrocementação, as superfícies das amostras foram limpas, dentro da câmara de plasma, por um processo de *sputtering* com argônio sob uma pressão de 500Pa, a uma temperatura de 50°C mais baixa do que a realizada em cada tratamento, durante 30min.

Após limpeza por *sputtering*, a mistura gasosa era introduzida e o tratamento iniciado. Os tratamentos por plasma foram realizados utilizando-se o método de corrente contínua a

uma pressão de 500Pa, temperaturas de 400, 450 e 500°C, por um período de 5h. A nitretação (*Plasma Nitriding* - PN) foi realizada com uma mistura gasosa de 80% H₂ e 20% N₂, e a nitrocementação (*Plasma Nitrocarburizing* - PNC) em uma atmosfera composta por 77% H₂, 20% N₂ e 3% CH₄. A vazão dos gases, Ar (7) e N₂-H₂ (6), foi controlada por meio de válvulas.

Ao final dos tratamentos por plasma, as amostras foram resfriadas no interior da câmara, sob vácuo, e então retiradas para posterior caracterização.

3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

Após os tratamentos superficiais as amostras foram cortadas para avaliação da seção transversal por microscopia óptica (MO). Este procedimento incluiu as etapas de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico.

O corte foi efetuado com disco diamantado perpendicularmente à superfície tratada e o embutimento realizado à quente com resina do tipo baquelite. Em seguida as amostras foram desbastadas com lixas d'água, usando-se sequencialmente as granas #200, #400, #600, #800 e #1200. Para o polimento foram empregadas soluções aquosas de alumina com tamanho de partículas médio de 0,3µm e 0,05µm.

Para o ataque químico utilizou-se uma solução de *água-régia* para as amostras dos aços ASS e SASS e o reagente *Villela* para o aço SMSS. Foram então, obtidas micrografias das seções transversais, com a finalidade de avaliar as camadas produzidas, em um microscópio óptico *Carl-Zeiss* modelo *Axiotech*. Utilizou-se a técnica de contraste de interferência diferencial, para identificação e caracterização das camadas.

As medições das espessuras das camadas (e - µm) foram realizadas nas micrografias obtidas. Foram efetuadas, pelo menos dez medidas, em três micrografias diferentes, obtendo-se então a média e o desvio padrão.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para a identificação das fases e compostos presentes, análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas nas superfícies das amostras tratadas e nos substratos. As varreduras foram realizadas em um difratômetro da marca *Rigaku Geigerflex* equipado com um tubo de radiação de cobre (Cu K_{α1} = 1,5405Å) e monocromador de grafite, utilizando-se a técnica de varredura contínua. A velocidade de varredura empregada foi de 2° por minuto e uma faixa angular 2θ variando de 30 a 100°. As fases e compostos presentes foram identificados com o

auxílio do banco de dados do ICDD – “*International Centre for Diffraction Data*”. Todos os padrões foram plotados com intensidades relativas, em referência ao pico mais intenso de cada difratograma.

Os cálculos dos níveis de expansão, das fases expandidas, foram realizados nos difratograma originais com o auxílio de um programa (*software*) para a obtenção da posição 2θ central de cada reflexão.

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Considerando que um dos objetivos do trabalho era a caracterização microestrutural das camadas produzidas por nitretação e nitrocementação a plasma, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em algumas amostras. Para tal finalidade, foram empregadas amostras preparadas como lâminas finas.

Para a preparação das lâminas finas foram obtidas peças com espessura entre 200 a 300 μ m, previamente cortadas com disco diamantado paralelamente à superfície tratada. Em seguida, discos finos com 3mm de diâmetro foram puncionados desta peça com um dispositivo apropriado. Esses discos foram então colados com cera de montagem sobre uma superfície metálica plana, protegendo a superfície tratada e expondo o substrato. O desbaste final, para a diminuição da espessura dos discos, foi realizado com lixas d’água, usando-se sequencialmente as granas #320, #400, #600 e #1500. Ao final do processo discos com espessuras próximas a 100 μ m foram obtidos.

A obtenção de áreas finas, transparentes ao feixe de elétrons do microscópio eletrônico, foi realizada por meio de um polimento eletrolítico específico. Para esta finalidade foi utilizado o *Tenupol 3*, equipamento dotado de célula eletrolítica com sistema de bombeamento com jato duplo que permite o polimento em ambas as faces do disco. No entanto, foi usado um esmalte sintético e fita adesiva comum para proteger a superfície tratada da ação do eletrólito, deixando exposto apenas o substrato. O eletrólito usado foi 5% (v/v) ácido perclórico em ácido acético, sendo as melhores condições experimentais para a obtenção das lâminas, com tensão e corrente aplicada de 40V e 40mA, respectivamente, até a perfuração do disco.

As amostras foram observadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão *Philips CM 120* do Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, operado com feixe de elétrons acelerado em 120kV e dotado de microanálise por espectrometria de energia dispersiva dos elétrons

(EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*), modelo EDAX DX-4. O tamanho do feixe eletrônico usado foi padronizado em 50nm (*spot size #9*), sendo mantido o tempo morto de contagem entre 20 a 30% em relação ao tempo útil total de análise (100s).

A confirmação da fase ou do microconstituente responsável pela difração do feixe de elétrons foi feita pela seleção do feixe pela abertura objetiva para a formação de imagem em campo escuro. A análise de áreas finas da amostra por difração de elétrons permite determinar as diferentes fases e as respectivas orientações cristalográficas. Os resultados são obtidos pela interpretação dos difratogramas obtidos a partir do posicionamento da abertura de área selecionada (SAD - *Selected Area Diffraction*) instalada no MET sobre a área de interesse na amostra. Pela teoria de difração sabe-se que cada feixe de elétrons difratados (*spot*) está relacionado a um plano (hkl) específico, afastado por uma distância/raio R do feixe transmitido e que deve ser medida no próprio difratograma. Deste modo pode-se relacionar a cristalografia da área selecionada com o difratograma através da expressão (WILLIAMS; CARTER, 2009):

$$\lambda \cdot L = R \cdot d_{hkl} \quad (3.1)$$

em que λ é o comprimento de onda do feixe de elétrons, correspondente a 0,00335nm a 120kV; L é o comprimento nominal de câmera escolhida no microscópio (470mm); R é a distância/raio do feixe (hkl) difratado em relação ao transmitido e d_{hkl} é a distância interplanar do plano (hkl) que está difratando. A constante de câmera $\lambda \cdot L$ aferida experimentalmente e usada nos trabalhos foi 36,4 Å.mm.

3.5 MICRODUREZA KNOOP

Medidas de microdureza *Knoop* foram realizadas nas superfícies dos aços ASS, SASS e SMSS usados como substratos e suas amostras após nitretação e nitrocementação, nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. Foi empregada uma carga de 25gf em um equipamento digital da marca *Buehler* modelo *Micromet 2104*. As medições foram efetuadas de acordo com a norma ASTM E384 (2011). Foram realizadas pelo menos seis medidas em cada uma das amostras, para obtenção da média e desvio padrão.

3.6 ENSAIOS DE DESGASTE

Os ensaios de desgaste foram realizados em uma máquina de micro-desgaste com esfera presa, sem o uso de abrasivo e à temperatura ambiente. Neste sistema, conforme

apresentado na Figura 3.3, foi empregada uma esfera com diâmetro de 25,4mm, que girava contra a amostra com rotação de 500rpm, sendo a carga de 250g (2,5N) aplicada por meio de um peso-morto. O resultado imposto na amostra é uma calota esférica de desgaste que mantém relação geométrica com a esfera que a gerou.

Figura 3.3 - Desenho esquemático da máquina de ensaios de desgaste do tipo "esfera presa" empregada.

Assim, foram produzidas calotas com tempos consecutivos de ensaio de 5, 10, 15 e 20min (que correspondem a: 199,5m; 399,0m; 598,5m e 798,0m), para obtenção das curvas de perda volumétrica em função da distância percorrida, para os substratos dos aços ASS, SASS e SMSS e suas amostras tratadas por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. Cada ensaio foi repetido pelo menos duas vezes.

Ao final dos ensaios as amostras foram limpas em um banho ultra-sônico com solução de etanol, para remover possíveis detritos de desgaste. Então as calotas foram observadas num microscópio óptico *Carl-Zeiss* modelo *Axiotech*, para medição de seus diâmetros e avaliação do mecanismo de desgaste atuante.

O volume removido (V - mm³) de cada calota, e sua respectiva profundidade (h - μm), foram calculados de acordo com as seguintes equações (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996; RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1997):

$$V \approx \frac{\pi \cdot d^4}{64 \cdot Re}, \text{ para } d \ll Re \quad (3.2)$$

$$h \approx \sqrt{\frac{V}{\pi \cdot Re}}, \text{ para } h \ll Re \quad (3.3)$$

em que d é o diâmetro da calota e Re o raio da esfera.

Após os cálculos do volume removido, para os tempos consecutivos, as curvas de desgaste foram obtidas plotando-se em gráficos o volume desgastado (V) contra a distância percorrida em metros.

Por meio das curvas de desgaste dos substratos e das amostras nitretadas e nitrocementadas foram obtidos também os valores do coeficiente de desgaste, ($K - \text{mm}^3/\text{N.m}$) para todas as amostras, por meio da regressão linear das curvas de perda volumétrica.

3.7 ENSAIOS DE CORROSÃO

As curvas de polarização potenciodinâmicas, de acordo com a norma ASTM G59 (2009), abrangendo as regiões catódica e anódica, foram obtidas utilizando-se uma solução aquosa aerada naturalmente de 3,5% de NaCl em massa. A célula eletroquímica empregada para obtenção das curvas era composta por um eletrodo de referência de calomelano saturado (ER), um eletrodo auxiliar de platina (EA) e o eletrodo de trabalho (ET), que trata-se da amostra a ser testada, de acordo com a Figura 3.4.

Figura 3.4 - Desenho esquemático da célula eletroquímica empregada nos ensaios de corrosão.

Estes eletrodos são conectados a um potenciostato da marca *Autolab - PGSTAT-302* que aplicava a voltagem e monitorava a corrente do sistema. Os experimentos foram realizados com uma velocidade de varredura de 1mV/s de -1,0V até 1,2V em temperatura ambiente.

Para cada teste utilizou-se uma quantidade de 50ml do eletrólito, medindo-se o pH da solução antes e após os mesmos. As curvas de polarização foram obtidas por meio de gráficos do potencial aplicado (E - mV) em função do logaritmo da densidade de corrente (I - A/cm²).

As amostras a serem ensaiadas foram previamente limpas em um banho ultra-sônico com acetona, etanol e água destilada, respectivamente. A célula eletroquímica possuía um dispositivo de fixação que expunha uma área fixa da amostra (Fig. 3.4), de maneira que o ensaio fosse realizado em uma área circular de aproximadamente 0,5cm².

Ao final de cada teste as amostras foram limpas novamente em um banho ultra-sônico com soluções de acetona, etanol e água destilada, para remover possíveis resíduos de corrosão. Então, foram observadas num microscópio óptico *Carl-Zeiss* modelo *Axiotech*, para avaliação do mecanismo de corrosão atuante.

3.8 FADIGA DE CONTATO

A avaliação da resposta ao contato mecânico dos revestimentos obtidos por nitretação e nitrocementação por plasma nos aços ASS, SASS e SMSS foi conduzida em uma máquina de ensaios servo-hidráulica (*Instron 8511*) com uma célula de carga de 10kN acoplada, conforme mostrado na Figura 3.5. Foram empregados indentadores esféricos de WC-Co com diâmetro de 5mm para a realização dos ensaios. Nesta figura pode-se observar o painel de controle dos ensaios (1) e o sistema de aplicação de carga (2).

Devido à grande quantidade de amostras e como a obtenção de uma curva completa SxN (tensão *versus* número de ciclos), exigiria um número elevado de amostras, e consequentemente longo período de ensaios, optou-se pela simplificação do ensaio, que consistiu em se utilizar apenas um único número de ciclos de 10⁴.

Inicialmente as amostras foram submetidas a testes de indentação monotônicos com intuito de encontrar a carga monotônica crítica (Pm). O critério para a determinação da carga crítica foi o aparecimento de trincas circulares ao redor de toda a impressão. Após a obtenção de Pm, testes de fadiga foram realizados aplicando-se frações da carga Pm. O carregamento cíclico foi imposto por meio de ondas do tipo sinusoidais, com frequência de 15Hz e uma razão de carga de 0,1, trabalhando sempre em compressão. Por exemplo, para uma Pm igual a 900N, adotou-se uma carga máxima de fadiga 100N menor que a mesma, obtendo-se o valor

de 800N. Com a razão de carga de 0,1 se obtém os valores de 80N e 800N, como carga mínima e máxima, respectivamente.

Figura 3.5 - Fotografia da máquina servo-hidráulica *Instron 8511*, para ensaios de carregamento monotônico e cíclico.

Na Figura 3.6 apresenta-se um esquema do ensaio realizado, mostrando a configuração da amostra contendo a camada e o indentador (Fig. 3.6a) e um exemplo de uma indentação, com a presença de trinca ao seu redor (Fig. 3.6b).

O aparecimento de trincas circulares foi definido como um evento crítico de falha, para os testes monotônicos e cíclicos. A razão para esta escolha foi devida ao fenômeno da fratura estar associado à evolução do dano durante o carregamento, em sistemas recobrimento/substrato (TARRÉS et al., 2009).

Figura 3.6 - Esquema mostrando: (a) a configuração do ensaio e (b) impressão com falha do revestimento.

Para a observação das indentações, detecção de dano e medição do diâmetro da impressão foi empregado um microscópio confocal por varredura a laser *Olympus* modelo *LEXT OLS 3000*.

Para a caracterização das camadas foram determinados os valores das cargas críticas, monotônica (Pm) e cíclica (Pf) e os respectivos valores de tensões críticas (pm), monotônica e cíclica (pf), conforme a seguinte equação:

$$pm, pf = \frac{Pm, Pf}{Ac} \quad (3.4)$$

em que Ac representa a área de contato da impressão na carga Pm ou Pf.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES QUÍMICAS

As composições químicas em % peso, dos aços ASS, SASS e SMSS, empregados como substratos no trabalho, são apresentadas na Tabela 4.1. Os valores apresentados foram fornecidos pelo fabricante de cada material.

Tabela 4.1 - Composição química obtida para cada um dos os aços estudados.

UNS	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu
S31603 (ASS)	0,019	1,47	0,40	16,26	10,5	2,02	0,067	0,47
S31254 (SASS)	0,020	0,90	0,50	20,23	18,25	6,08	0,20	0,69
S41425 (SMSS)	0,014	0,93	0,38	12,96	7,00	2,05	0,045	0,29

Verifica-se que as concentrações dos elementos se enquadram nos limites exigidos pela norma ASTM A276 (2010), de acordo com a Tab. 2.1.

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

As micrografias ópticas das seções transversais das amostras dos aços ASS, SASS e SMSS, nitretados e nitrocementados por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, são apresentadas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Em todas amostras, submetidas aos dois tratamentos, foram obtidas camadas contínuas.

No caso das amostras nitretadas (Fig. 4.1a, 4.1b e 4.1c) e nitrocementadas (Fig. 4.1d, 4.1e, e 4.1f) do aço ASS verifica-se claramente o substrato com estrutura austenítica abaixo das camadas, em todas condições de tratamento. Nota-se também que as espessuras das camadas crescem com o aumento da temperatura, para os dois tratamentos, sendo sempre maior para o tratamento de nitrocementação, em uma dada temperatura.

Para os tratamentos realizados nas temperaturas de 400 e 450°C (Fig. 4.1a, 4.1b, 4.1d e 4.1e) camadas homogêneas e visualmente livres de precipitados foram produzidas. Essas camadas, conforme a literatura, consistem de uma fase intersticial supersaturada que se forma nessas temperaturas por meio da introdução de elementos intersticiais (carbono, nitrogênio ou ambos) em aços com estrutura cúbica de face centrada contendo uma quantidade de elementos formadores de nitretos/carbonetos (FERNANDES et al., 2008; DONG, 2010). Esta fase foi denominada de fase-S ou austenita expandida (ZHANG; BELL, 1985; ICHII; FUJIMURA;

TAKASE, 1986). As camadas produzidas a 400 e 450°C apresentaram uma resistência ao ataque químico superior a do substrato.

O aumento da temperatura de tratamento para 500°C (Figs. 4.1c e 4.1f) provocou a formação de uma região escura, decorrente da decomposição da fase-S, acima da mesma.

Figura 4.1 - Seção transversal por microscopia óptica do aço ASS nitretado (a-c) e nitrocementado (d-f), nas temperaturas de 400°C (a, d), 450°C (b, e) e 500°C (c, f).

As micrografias ópticas das seções transversais das amostras do aço SASS nitretado (Fig. 4.2a, 4.2b e 4.2c) e nitrocementado (Fig. 4.2d, 4.2e e 4.2f) por plasma, nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, mostraram camadas contínuas e revelaram claramente a fase austenítica presente no substrato, abaixo de cada camada.

Semelhantemente ao aço ASS, verifica-se que a nitretação e nitrocementação do aço SASS a 400 e 450°C produziram camadas de fase-S contínuas e homogêneas cujas espessuras cresceram com o aumento da temperatura, sendo mais espessa para o tratamento de nitrocementação, em uma dada temperatura. Isto ocorre devido ao carbono apresentar maior difusividade na fase austenítica que o nitrogênio. Além disso, o nitrogênio apresenta grande afinidade com o cromo, ficando aprisionado em sítios próximos a este, o que também limita sua difusão ao longo da camada (WILLIANS et al., 1994; THAIWATTHANA et al., 2002).

A 500°C (Fig. 4.2c e 4.2f) observou-se também a formação de uma camada escura acima da camada da fase-S, tanto para a nitretação quanto para a nitrocementação.

A presença das camadas escuras nas amostras dos aços ASS e SASS nitretadas e nitrocementadas a 500°C indica que a fase-S foi formada e posteriormente decomposta. Esta decomposição ocorre devido à sua natureza metaestável e à ação do tempo/temperatura de tratamento. Em temperaturas mais elevadas, os elementos que compõe estes aços adquirem mobilidade, possibilitando a formação de uma ligação química com os elementos intersticiais, resultando na produção de carbonetos e/ou nitretos dependendo do tipo de tratamento empregado (OZTURK; WILLIANS, 2002; LI et al., 2012). Assim o caráter intersticial da camada, observado em temperaturas mais baixas, é eliminado.

Figura 4.2 - Seção transversal por microscopia óptica do aço SASS nitretado (a-c) e nitrocementado (d-f), nas temperaturas de 400°C (a, d), 450°C (b, e) e 500°C (c, f).

Verifica-se ainda, que a espessura desta subcamada escura resultante é maior para o tratamento de nitretação que para a nitrocementação. Isto indica que a decomposição da fase-S se inicia antes na nitretação, em comparação com a nitrocementação.

Li et al (2002) e Bell (2002) realizaram um estudo de recozimento de amostras nitretadas e cementadas por plasma, com o intuito de investigar a estabilidade térmica da fase-S, e verificaram que esta fase, produzida tanto por nitretação quanto por cementação, se decompõe quando recozida acima de uma temperatura limite. Esta temperatura limite, para longos tempos de tratamento, é de 400°C para a cementação e 350°C para a nitretação, ou seja, sendo aquela mais estável que esta (Fig. 2.4).

Desta maneira pode-se estimar que a curva de estabilidade da fase-S produzida por nitrocementação estaria localizada entre as duas curvas apresentadas na Fig. 2.4, o que explica

o fato de as camadas nitrocementadas produzidas a 500°C apresentarem maior estabilidade que as nitretadas.

Com base nos resultados obtidos por Li et al (2002), e as observações anteriores, pode-se inferir que a adição de metano para a nitrocementação, além de produzir camadas mais espessas que a nitretação, aumenta a estabilidade da fase-S.

As micrografias ópticas das seções transversais das amostras do aço SMSS nitretado (Fig. 4.3a, 4.3b e 4.3c) e nitrocementado (Fig. 4.3d, 4.3e e 4.3f) por plasma, nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, mostraram camadas contínuas e revelaram claramente a fase martensítica presente no substrato, após todas as condições de tratamento, logo abaixo das camadas.

Percebe-se que espessura cresce gradativamente com o aumento da temperatura, como observado anteriormente. Porém, neste caso a espessura das camadas é sempre maior, em uma dada temperatura, para o tratamento de nitretação. Isto ocorre devido ao fato de o nitrogênio apresentar maior difusividade na ferrita que o carbono, assim a adição de metano na mistura para tratamento de nitrocementação retarda o crescimento da espessura das camadas (ADDA; PHILIBERT, 1966).

Figura 4.3 - Seção transversal por microscopia óptica do aço SMSS nitretado (a-c) e nitrocementado (d-f), nas temperaturas de 400°C (a, d), 450°C (b, e) e 500°C (c, f).

As camadas produzidas a 400 e 450°C (Fig. 4.3a, 4.3b, 4.3d e 4.3e) no aço SMSS são contínuas, homogêneas e possivelmente constituídas de martensita expandida, que também é uma fase intersticial supersaturada que se forma nas temperaturas mais baixas (FRANDSEN;

CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; DONG; ESFANDIARI; LI, 2008). Em 500°C (Fig. 4.3c e 4.3f) observou-se um escurecimento da camada, tanto para a nitretação quanto para a nitrocementação.

Comparativamente se observa que, para os aços ASS, SASS e SMSS, os tratamentos realizados a 400 e 450°C, seja de nitretação ou nitrocementação, produziram camadas que visualmente não sofreram ataque químico durante o processo de revelação da microestrutura de cada condição de tratamento. Isto pode sugerir uma maior resistência à corrosão destas camadas em relação ao substrato. Já na temperatura de 500°C os três aços, submetidos aos dois tipos de tratamentos, resultaram em camadas com regiões escuras, ou seja, que sofreram ataque químico, o que pode demonstrar uma resistência à corrosão inferior à observada para o substrato e às outras condições de tratamentos.

As espessuras das camadas produzidas foram obtidas a partir das micrografias ópticas e são apresentadas na Tabela 4.2. Essas medidas de espessura das camadas produzidas por nitretação e nitrocementação nos aços ASS, SASS e SMSS, confirmam as observações de que a espessura das camadas cresce com o aumento da temperatura. Diversos trabalhos encontrados na literatura apontam para a mesmas tendências observadas na Tab. 4.2, que pode ser atribuída principalmente ao aumento da difusividade dos elementos intersticiais com a temperatura (SUN; BELL, 2003).

Tabela 4.2 - Medidas das espessuras de camadas (e, μm) dos aços ASS, SASS e SMSS nitretados e nitrocementados por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Amostra	Aço		
	ASS	SASS	SMSS
PN 400	4,0 $\pm$ 0,6	4,5 $\pm$ 0,3	11,6 $\pm$ 0,6
PN 450	12,5 $\pm$ 0,8	10,0 $\pm$ 1,0	21,0 $\pm$ 1,0
PN 500	31,0 $\pm$ 2,0	22,0 $\pm$ 2,0	38,0 $\pm$ 2,0
PNC 400	9,7 $\pm$ 0,5	10,1 $\pm$ 0,5	8,0 $\pm$ 1,0
PNC 450	21,0 $\pm$ 1,0	20,0 $\pm$ 2,0	10,0 $\pm$ 0,9
PNC 500	34,0 $\pm$ 1,0	31,0 $\pm$ 3,0	27,0 $\pm$ 1,0

Com o intuito de identificar os tipos de compostos formados nas camadas produzidas pelos tratamentos de nitretação e nitrocementação por plasma, em cada aço, foram realizados ensaios de difração de raios X nas camadas e nos substratos.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Nas subseções seguintes são apresentados os padrões de difração de raios X dos aços em estudo, e suas camadas obtidas por nitretação e nitrocementação por plasma, bem como os cálculos dos níveis de expansão decorrentes da nitretação e nitrocementação.

4.3.1 Aço austenítico UNS S31603 (ASS)

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são apresentados os padrões de difração de raios X do aço ASS nitretado e nitrocementado por plasma, respectivamente. Verifica-se que as reflexões do substrato revelam picos estreitos, referentes à fase austenítica (Fe γ). Na faixa angular estudada (2θ de 30 a 100°) são observadas cinco reflexões, referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222).

Os tratamentos realizados a 400°C, tanto de nitretação como de nitrocementação, produziram, além da reflexão (111) em $2\theta=43,62^\circ$ referente a austenita do substrato, picos alargados e deslocados para a esquerda no sentido de maior espaçamento inter-planar, devido à inserção do carbono e/ou nitrogênio, dependendo do tipo de tratamento empregado. Esses picos são identificados como S_1 , S_2 ... S_5 e são característicos da austenita expandida (fase-S). Esta fase tem sido produzida e estudada por diversos autores, sendo tipicamente caracterizada por aquele tipo de padrão de difração. Os picos referentes à fase-S são sempre largos, pois uma grande quantidade de defeitos e tensão residual é gerada após a supersaturação da superfície com os elementos intersticiais (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2004; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2009a).

A presença da reflexão (111) do substrato, com baixa intensidade relativa, nas amostras nitretadas e nitrocementadas a 400°C, indica que a camada produzida apresenta espessura pequena o suficiente para que o feixe de raios X interaja também com o substrato, coletando assim informação referente ao mesmo. Na amostra nitretada a 400°C verificou-se adicionalmente a presença das reflexões (200) e (220) em 50,8° e 74,7°, referentes ao substrato, respectivamente.

A nitretação e nitrocementação a 450°C do aço ASS revelam padrões de difração também similares, com a presença de reflexões referentes à fase-S, e também indícios da precipitação de nitretos de cromo (CrN e Cr₂N) e de ferro (Fe₂N).

Figura 4.4 - Padrões de difração do aço ASS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Os tratamentos realizados a 500°C resultaram em difratogramas bastante distintos. Após nitretação a 500°C (Fig. 4.4) verificou-se o desaparecimento de quase todos os picos de difração referentes à fase-S e o aparecimento de mais reflexões relacionadas aos nitretos de cromo (CrN e Cr₂N) e de ferro (Fe₂N, Fe₃N e Fe₄N).

Figura 4.5 - Padrões de difração do aço ASS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

No caso da nitrocementação a 500°C (Fig. 4.5), a difração de raios X resultou também, em um padrão sem as reflexões referentes à fase-S e com a precipitação de nitretos, semelhante à amostra nitretada a 500°C. Além desses compostos foi observada também a presença de carboneto de ferro (Fe_3C) na camada nitrocementada, que é gerado por meio do carbono disponível na mistura gasosa para o tratamento, proveniente do metano utilizado. Adicionalmente, foi verificado para nitretação e nitrocementação o aparecimento de possíveis reflexões relativas a fase ferrita ($\text{Fe } \alpha$), produto da decomposição da fase-S.

4.3.2 Aço superaustenítico UNS S31254 (SASS)

Nas Figuras 4.6 e 4.7 são apresentados os padrões de difração de raios X do aço SASS nitretado e nitrocementado por plasma, respectivamente. Verifica-se que as reflexões do substrato revelam picos bastante estreitos e consistentes com a fase austenítica ($\text{Fe } \gamma$). Assim, são observadas cinco reflexões referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), dentro da faixa angular estudada. Os padrões de difração obtidos para os aços ASS e SASS foram bastante semelhantes, pois ambos são aços inoxidáveis austeníticos, somente com teores de elementos de liga diferentes (Tab. 4.1).

Os difratogramas obtidos após tratamento de nitretação e nitrocementação a 400°C, apresentaram reflexões referentes à fase-S e ao substrato. Foram observados picos alargados e deslocados para a esquerda, no sentido de maior espaçamento inter-planar, referentes à fase-S, e a reflexão (111) em $2\theta=43,36^\circ$, relativa ao substrato. Para a nitretação verificou-se adicionalmente a presença das reflexões (200) e (220) referentes ao substrato, em $50,48^\circ$ e $74,22^\circ$, respectivamente, o que indica menor espessura de camada.

Após os tratamentos realizados a 450°C no aço SASS, foi observada, em adição às reflexões da fase-S, a precipitação de nitretos de cromo (CrN e Cr_2N) e de ferro (Fe_2N).

Os difratogramas do aço SASS nitretado e nitrocementado a 500°C apresentaram algumas semelhanças, como o desaparecimento dos picos referentes à fase-S, a precipitação massiva de nitretos e o aparecimento de reflexões referentes à fase ferrita ($\text{Fe } \alpha$). No caso da nitretação (Fig. 4.6), obteve-se um padrão de difração que revelou a formação massiva de nitretos de cromo (CrN e Cr_2N) e de ferro (Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N). A nitrocementação (Fig. 4.7) não produziu uma grande quantidade de Fe_3C , como observado para o aço ASS, tratado na mesma condição. Porém, foram observadas reflexões referentes ao carboneto de cromo (Cr_{23}C_6) em adição ao Fe_3C . Assim, pode-se considerar que, para o aço SASS o carbono encontra-se em sua maioria, em solução sólida na fase austenita.

Figura 4.6 - Padrões de difração do aço SASS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Após análise dos difratogramas dos aços inoxidáveis austeníticos ASS e SASS, nitretados e nitrocementados, pode-se inferir que a fase-S, com base na consideração de que sua estrutura seja do tipo CFC expandida (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2004), apresenta, de fato, uma estrutura intersticial supersaturada e livre de precipitados quando produzida a 400°C, conforme micrografias apresentadas nas Figs. 4.1a, 4.1d, 4.2a e 4.2d.

Figura 4.7 - Padrões de difração do aço SASS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na temperatura de 450°C verifica-se, pela análise de raios X, o aparecimento de nitretos de cromo (CrN e Cr_2N) e de ferro (Fe_2N), tanto para nitretação quanto para a nitrocementação dos aços ASS e SASS. Esses nitretos são resultantes da decomposição da fase-S, devido à sua metaestabilidade, o que não é evidenciado pela microscopia óptica (Figs. 4.1b, 4.1e, 4.2b e 4.2e). O aumento da temperatura de tratamento confere mobilidade suficiente para os elementos ferro e cromo, possibilitando sua ligação química com o nitrogênio. Assim, a formação de aglomerados (*clusters*) de nitretos é favorecida. De acordo com a literatura (SHANKER; SUNDARARAMAN; RANGANATHAN, 1998) a formação de nitretos de cromo ocorre primeiramente devido a sua alta entalpia de formação.

Já a 500°C, a nitretação produz nitretos de cromo e de ferro e a nitrocementação, além desses nitretos, carbonetos (Fe_3C e Cr_{23}C_6). Adicionalmente, se observa a extinção dos picos referentes à fase-S. A mobilidade dos elementos ferro e cromo é aumentada ainda mais, proporcionando a precipitação massiva dos nitretos de cromo (CrN e Cr_2N) e de ferro (Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N), que é observada por microscopia óptica como uma subcamada escura sobre a camada de fase-S (Figs. 4.1c, 4.1f, 4.2c e 4.2f).

Estudos encontrados na literatura (LI, 2001), indicam que a fase-S se decompõe em fases mais estáveis quando exposta a uma temperatura acima de certo valor por um tempo determinado, conforme a Fig. 2.4. O produto principal desta decomposição é a ferrita ($\text{Fe } \alpha$) e o nitreto de cromo (CrN). De fato, os difratogramas das amostras tratadas a 500°C (Figs. 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7) exibiram picos correspondentes a estes compostos.

4.3.3 Aço supermartensítico UNS S41425 (SMSS)

Nas Figuras 4.8 e 4.9 são apresentados os padrões de difração de raios X do aço SMSS nitretado e nitrocementado por plasma, respectivamente. Verifica-se que o padrão do substrato revela picos bastante estreitos e consistentes com reflexões dos planos (110), (200), (211) e (220) da fase ferrita ($\text{Fe } \alpha$), dentro da faixa angular estudada (2θ de 30 a 100°). Observa-se que todas as reflexões do substrato SMSS apresentaram um pequeno desvio para baixos ângulos, em relação ao padrão ($\text{Fe } \alpha$) consultado, uma vez que a formação da fase martensítica, decorrente da expansão da ferrita por carbono, gera maior espaçamento interplanar. Além disso se observam picos de baixa intensidade referentes à fase austenita ($\text{Fe } \gamma$), conforme observado nas figuras citadas. Os picos com baixa intensidade referentes à fase austenita indicam a presença de uma pequena quantidade desta fase, que é comum em aços do tipo martensítico, após têmpera.

Alguns estudos encontrados na literatura afirmam a possibilidade de se obter uma fase expandida em aços martensíticos e endurecíveis por precipitação (LI; BELL, 2007; LIU; YAN, 2010), por meio de estudos por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. De fato, algumas características dos padrões de difração do aço SMSS nitretado e nitrocementado, como a presença de picos bastante alargados, podem indicar a presença da fase "martensita expandida" ou α'_N .

Os picos referentes à fase martensita expandida foram inseridos nos difratogramas (Figs. 4.8 e 4.9) das amostras tratadas a 400 e 450°C, e denominados como M_1 e M_2 . Essas reflexões (M_1 e M_2) são relativas aos picos mais intensas do substrato, (110) e (211), respectivamente, porém deslocadas. A identificação precisa da fase α'_N é bastante dificultada, pois sua produção é acompanhada pela formação de carbonetos e/ou nitretos. Conforme a literatura (KIM et al., 2003; DONG; ESFANDIARI; LI, 2008) a martensita expandida é produzida somente em regiões da camada tratada, ao contrário do obtido em aços austeníticos, nos quais é possível se obter uma camada bastante homogênea de uma fase expandida (DONG, 2010; FERNANDES et al, 2010).

Figura 4.8 - Padrões de difração do aço SMSS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

A 400°C a nitretação do aço SMSS, produz uma mistura de nitretos de ferro (Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N), além da possibilidade de presença da fase α'_N . Na temperatura de 450°C, além dos nitretos de ferro e da fase α'_N , se observam reflexões referentes ao nitreto de cromo (CrN),

pois o cromo adquire mobilidade suficiente para se ligar ao nitrogênio disponível. No padrão de difração da amostra nitretada a 500°C se observa claramente o aumento da intensidade dos picos relacionados ao nitreto CrN e diminuição dos picos relacionados aos nitretos de ferro.

A inserção de metano, como fonte de carbono, nos tratamentos de nitrocementação, causa uma mudança nos padrões de difração, conforme se observa na Fig. 4.9. Após nitrocementação a 400°C se observa, além de nitretos de ferro (Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N) a presença de nitretos de cromo (CrN e Cr_2N), carbonetos de ferro (Fe_3C) e de cromo (Cr_{23}C_6), e da fase α'_N . Em 450°C mais reflexões referentes aos compostos CrN , Cr_2N , Fe_3C e Cr_{23}C_6 aparecem, em adição à possibilidade de presença da fase α'_N . Na temperatura de 500°C a intensidade dos picos de difração, dos nitretos de cromo e carbonetos de ferro e de cromo aumentam, principalmente o composto Fe_3C . Além disso, a intensidade dos picos de difração referentes aos nitretos de ferro (Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N) diminuem.

Os picos referentes à fase martensita expandida não foram incluídos nos padrões das amostras tratadas a 500°C, pois essas camadas apresentaram grande quantidade de carbonetos e/ou nitretos e um escurecimento da camada, evidenciado pelas micrografias (Fig. 4.3c e 4.3f).

Figura 4.9 - Padrões de difração do aço SMSS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

A nitretação e nitrocementação do aço SMSS, produziram camadas com compostos distintos. A nitretação, nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, resultou na formação de

nitretos de ferro e de cromo (Fig. 4.8). Em contrapartida, a nitrocementação produziu, nas três temperaturas avaliadas, além de nitretos de ferro e de cromo, carbonetos de ferro e de cromo (Fig. 4.9). Verificou-se também, para a nitrocementação, a presença de uma reflexão referente ao substrato, o que não ocorreu para a nitretação. Como o nitrogênio apresenta maior difusividade que o carbono na fase Fe α , isto possibilitaria a produção de maiores espessuras (Tab. 4.2), o que faz com que o feixe de raios X não alcance o substrato, durante os testes de difração das amostras nitretadas.

De maneira geral, os experimentos de difração de raios X indicaram, para a nitretação dos três aços (ASS, SASS e SMSS), que o aumento da temperatura de tratamento promove a precipitação de nitretos de cromo (CrN e Cr₂N). Para a nitrocementação, se observa adicionalmente aos nitretos, a precipitação de carbonetos de ferro e de cromo (Fe₃C e Cr₂₃C₆).

Nos experimentos de difração de raios X, o deslocamento dos picos de difração das fases expandidas, em relação aos do substrato, indicam o nível de expansão resultante após o tratamento. Assim, comparando-se as reflexões de mesmo índice do substrato, com as da fase expandida pode-se obter uma estimativa desta expansão.

4.3.4 Cálculo dos níveis de expansão

Para os aços austeníticos ASS e SASS, que possuem estrutura do tipo cúbica de face centrada, os cálculos dos parâmetros de rede da austenita e dos níveis de expansão, após inserção de intersticiais foram realizados para as amostras tratadas a 400 e 450°C. Esses cálculos não foram efetuados para as amostras tratadas a 500°C, devido a presença de carbonetos e/ou nitretos em grande quantidade, o que elimina o caráter intersticial da fase-S, impossibilitando a observação precisa dos picos de difração desta fase.

Para uma estrutura cúbica (CFC) ideal o gráfico de a_{hkl} contra $\cos\theta \cdot \cot\theta$, calculados para cada reflexão do padrão de difração, deve fornecer uma reta que intercepta o eixo das ordenadas em um valor a_0 que é considerado o parâmetro de rede verdadeiro da estrutura (SUN; LI; BELL, 1999). Estes cálculos podem ser realizados com base no parâmetro efetivo da rede cúbica, a_{hkl} derivado de cada espaçamento inter-planar d_{hkl} , dado por:

$$a_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)^{0.5} \cdot d_{hkl} \quad (4.1)$$

em que d_{hkl} pode ser obtido pela Lei de Bragg, resultando na seguinte equação:

$$a_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)^{0,5} \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta_{hkl}} = \frac{0,0771 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{0,5}}{\sin \theta_{hkl}} \quad (4.2)$$

em que $\lambda = 0,1542\text{nm}$ e corresponde ao comprimento de onda do fóton de raio X e θ_{hkl} é o ângulo de difração observado para cada reflexão hkl .

Cada reflexão θ_{hkl} foi obtida com base nas posições 2θ dos picos de difração referentes aos difratogramas das Figs. 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7. Essas posições foram estimadas por meio de ajustes baseados em um programa e o parâmetro efetivo, calculado com base na Eq. 4.2. Os valores de $\cos\theta \cdot \cot\theta$ e a_{hkl} foram calculados para cada índice e plotados nas Figuras 4.10 e 4.11, para os aços ASS e SASS, respectivamente.

Na Figura 4.10 são apresentados os valores de a_{hkl} contra $\cos\theta \cdot \cot\theta$ para o aço ASS nitretado e nitrocementado a 400 e 450°C e o substrato. Foi realizada uma regressão linear para cada conjuntos de pontos, com o intuito de se obter o parâmetro de rede verdadeiro (a_0) para cada amostra.

Figura 4.10 - Gráfico do parâmetro efetivo, a_{hkl} contra $\cos\theta \cdot \cot\theta$ para o aço ASS nitretado e nitrocementado a 400 e 450°C.

Observa-se que para o substrato os pontos se ajustam perfeitamente a uma reta que fornece o parâmetro a_0 para o substrato. Porém, para as amostras nitretadas e nitrocementadas verifica-se que os pontos não se ajustam a uma reta após regressão.

Na Figura 4.11 são apresentados os valores de a_{hkl} contra $\cos\theta \cdot \cot\theta$ para o aço SASS nitretado e nitrocementado a 400 e 450°C e o substrato. Para o substrato, os pontos experimentais também se ajustam perfeitamente a uma reta, indicando que o material apresenta uma estrutura CFC ideal.

As amostras nitretadas e nitrocementadas a 400 e 450°C, dos aços ASS e SASS são compostas majoritariamente pela fase-S, assim os pontos experimentais não se ajustam a uma reta (Figs. 4.10 e 4.11). Como esta fase não é um composto estequiométrico, cada reflexão fornece um valor diferente de a_{hkl} , após os cálculos. Portanto, pode-se inferir que a estrutura desta fase não pode ser considerada do tipo CFC ideal, e que existe uma expansão anômala dos planos que compõem a rede cúbica.

Figura 4.11 - Gráfico do parâmetro efetivo, a_{hkl} contra $\cos\theta \cdot \cot\theta$ para o aço SASS nitretado e nitrocementado a 400 e 450°C.

Segundo a literatura (SUN; LI; BELL, 1999), os desvios do comportamento ideal em uma rede CFC são causados pela distorção anisotrópica decorrente da introdução de defeitos do tipo falhas de empilhamento (PATERSON, 1952; ODDERSHEDE; CHRISTIANSEN; STÅHL, 2008) e um alto nível de tensão residual (WAGNER; BOISSEAU; AQUA, 1965; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2009; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2009a) após o tratamento por plasma.

As Figs. 4.10 e 4.11 mostram claramente que o parâmetro de rede calculado para cada reflexão, dos materiais nitretados e nitrocementados, é sempre maior que o obtido para o substrato.

Os níveis de expansão percentuais (Ep), referentes a cada condição de tratamento, foram calculados com base nos parâmetros de rede verdadeiros do substrato e da fase-S em uma dada temperatura, de acordo com a equação:

$$Ep, \% = \frac{a_0^S - a_0}{a_0} \cdot 100 \quad (4.3)$$

em que a_0 é o parâmetro de rede verdadeiro referente ao substrato e a_0^S o parâmetro de rede verdadeiro para uma amostra tratada, contendo a fase-S.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores dos parâmetros de rede verdadeiros (a_0), para cada condição de tratamento nos aços ASS e SASS e os substratos, coletados das Figs. 4.10 e 4.11, após regressão linear. Observa-se que o parâmetro a_0 para o substrato do aço SASS é ligeiramente maior que o obtido para o substrato do aço ASS. Isto ocorre devido ao maior teor de elementos de liga contido no aço SASS (Tab. 4.1). Elementos com tamanho atômico superior ao Fe, tais como Cr e Mo contribuem com o aumento do parâmetro de rede da liga.

Tabela 4.3 - Valores do parâmetro verdadeiro (a_0 , Å) e expansão percentual (Ep, %) para os aços ASS e SASS tratados e não tratados por plasma.

Aço	Parâmetro	Substrato	PN 400	PN 450	PNC 400	PNC 450
ASS	a_0 , Å	3,599	3,730	3,842	3,699	3,785
	Ep, %	0	3,64	6,75	2,78	5,11
SASS	a_0 , Å	3,613	3,780	3,905	3,726	3,868
	Ep, %	0	4,62	8,08	3,13	7,06

Entre as amostras nitretadas e nitrocementadas dos aços ASS e SASS, verifica-se que o parâmetro de rede (a_0) e consequentemente o nível de expansão (Ep), aumentam com a temperatura de tratamento, de 400 para 450°C. Além disso os dois parâmetros, a_0 e Ep, são sempre maiores para o aço SASS e para a o tratamento de nitretação, em uma dada condição.

A influência da temperatura no nível de expansão e no parâmetro de rede (a_0) pode ser atribuída ao aumento da difusividade dos elementos intersticiais com o aumento da temperatura de tratamento propriamente dita.

Já em relação ao tipo de tratamento, a literatura sugere que a nitretação produz uma fase-S com expansão da rede de até 10% e a cementação de até 3%, na austenita (DONG,

2010). Isto ocorre devido à grande afinidade do N ao Cr, então os íons de N ficam aprisionados em sítios próximos ao Cr, resultando em uma baixa espessura de camada, porém maior distorção. Já o C se difunde livremente, o que resulta em menor distorção e maior espessura de camada (THAIWATTHANA et al., 2002). Assim, estima-se que a nitrocementação, devido ao uso de N e C, produza uma distorção na rede menor que nitretação porém, maior que a cementação, que utiliza somente C.

O fato do aço SASS apresentar maior parâmetro (a_0) e expansão (E_p) que o aço ASS, pode estar relacionado aos teores de N e Cr mais elevados presentes no aço SASS.

De posse dos resultados e observações pode-se inferir que, a fase-S, além de apresentar uma estrutura intersticial supersaturada, é bastante metaestável e o nível de distorção produzido depende da temperatura, composição do aço, da mistura gasosa empregada e muito provavelmente do tempo de tratamento.

O cálculo dos níveis de expansão e dos parâmetros de rede da martensita expandida não foram realizados, para o aço SMSS nitretado e nitrocementado, devido à presença de picos de outros compostos sobrepostos com os referentes à fase expandida.

Com intuito de reforçar as observações a respeito da fase-S e suas principais características, tais como, supersaturação de intersticiais, defeitos presentes e decomposição, algumas amostras tratadas foram submetidas a análises por microscopia eletrônica de transmissão.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Nos tratamentos por plasma, o C e/ou N atômico presentes em solução sólida ocupam os interstícios octaédricos na rede CFC da austenita. Sua presença promove uma diminuição na energia de falha de empilhamento. Assim, uma alta densidade de falhas de empilhamento e a presença de tensões residuais compressivas são previstas na fase-S. A ocorrência desses defeitos planares, e seus campos de deformação elásticos, normalmente resultam em diferentes deslocamentos nas reflexões da fase-S, em seu padrão de difração de raios X, de acordo com a teoria de Warren (WARREN, 1990).

A observação de amostras finas por MET confirma a formação massiva de falhas de empilhamento na fase-S, como mostrado na Figura 4.12. Nesta figura dois conjuntos de falhas de empilhamento podem ser observados em um mesmo grão com eixo de zona próximo a $\langle 310 \rangle$ de uma amostra do aço ASS nitretada a 450°C. As reflexões selecionadas para as imagens em campo escuro foram (002) (Fig. 4.12a) e (131) (Fig. 4.12b), conforme indicado no difratograma.

A presença de defeitos na fase-S, tais como discordâncias, maclas e falhas de empilhamento estão intrinsecamente relacionadas à formação desta fase, pois estes defeitos causam um grande aumento na difusividade dos intersticiais, possibilitando a supersaturação. A ocorrência de uma solução sólida supersaturada homogênea é a responsável pelo grande aumento nas propriedades de camadas nitretadas, tais como dureza, resistência ao desgaste e à corrosão.

Figura 4.12 - Micrografia por MET em modo campo escuro mostrando dois conjuntos de falhas de empilhamento em uma mesma área de uma amostra do aço ASS nitretado a 450°C, contendo fase-S. As reflexões selecionadas foram (002) em (a) e (131) em (b).

Cálculos a partir de vários difratogramas de elétrons de áreas selecionadas (SAD), contendo somente a fase-S, permitiram a estimativa do parâmetro de rede desta fase e seu nível de expansão em porcentagem, conforme apresentado na Tabela 4.4 (TOTTEN et al., 2012). Os valores foram obtidos em várias reflexões e a dispersão dos mesmos está associada ao alargamento difuso dos feixes difratados (*spots*), causado pela presença de uma solução sólida supersaturada de nitrogênio (WILLIAMS; CARTER, 2009). Além disto, podem existir diferenças na concentração de nitrogênio em cada grão, resultado da difusão anisotrópica do intersticial (RIVIÈRE et al., 2007).

Pode-se observar nos resultados da Tab. 4.4, que as reflexões {200} também apresentaram comportamento anômalo, similar ao verificado nos experimentos de difração de raios X. Assim, as análises por difração de elétrons e por raios X foram capazes de revelar a expansão anômala da austenita expandida, onde o parâmetro de rede na direção $\langle 100 \rangle$ é maior que o verificado em $\langle 111 \rangle$.

Comparando-se os valores do parâmetro de rede médio da fase-S e seu nível de expansão (E_p), obtidos por MET com os obtidos por DRX (Tab. 4.3), observa-se que os valores referentes à primeira técnica são sempre maiores. Isto ocorre devido a presença de

uma menor tensão residual compressiva nas amostras finas empregadas em MET, fato atribuído à remoção significativa do substrato na preparação das amostras (MELETIS; SINGH; JIANG, 2002; MITCHEL et al., 2003).

Tabela 4.4 - Parâmetros de rede da fase-S, calculados a partir da análise de vários difratogramas SAD, de uma amostra do aço ASS nitretada a 450°C.

d_{hkl} , Å	h	k	l	a_0 , Å	Ep, %
2,233	1	1	1	3,868	7,7
2,056	2	0	0	4,112	14,5
2,045	2	0	0	4,090	13,9
1,400	2	2	0	3,960	10,3
1,363	2	2	0	3,855	7,4
1,185	3	1	1	3,930	9,4
1,167	3	1	1	3,871	7,8
1,152	2	2	2	3,991	11,1
0,888	4	2	0	3,971	10,6
0,886	4	2	0	3,962	10,3
Média				3,961	10,3

A fase-S, além de apresentar alta densidade de defeitos é também metaestável e se decompõe em fases mais estáveis quando em condições favoráveis. A micrografia por MET em campo claro da Figura 4.13 apresenta uma região da camada nitretada a 450°C no aço ASS. A indexação de seu padrão de difração mostrou ser consistente cristalograficamente com a estrutura CFC, cujo eixo de zona indicou uma orientação próxima a [210].

Figura 4.13 - Micrografia por MET mostrando regiões da fase-S, com (P2) e sem (P1) indícios de decomposição, em uma amostra do aço ASS nitretada a 450°C.

Nesta micrografia pode-se identificar regiões homogêneas da fase-S (P1) e algumas regiões esparsas (P2), com morfologia similar às “colônias eutetóides” (perlita) encontradas nos aços-carbono. Estas colônias (P2) são resultantes da decomposição localizada da fase-S e mostram uma microestrutura tipicamente lamelar composta por ferrita (CCC) e nitretos de cromo CFC, de acordo com a Eq. 2.1 (XU et al., 2000; XU et al., 2000a; MITCHEL et al., 2003).

Este mecanismo de decomposição aparentemente é controlado pela difusão atômica do cromo na austenita, que é muito lenta na nitretação a 450°C. Esta morfologia lamelar (P2), observada na Fig. 4.13, foi muito similar à observada em estudos por MET, realizados em camadas nitretadas, encontrados na literatura (XU et al., 2000; MITCHELL et al., 2003). Assim, regiões ricas em Cr seriam mais propensas a esta transformação, onde a precipitação de CrN reduziria drasticamente a estabilidade da austenita promovida pelo intersticial. Evidências desta decomposição também foram encontradas nos contornos de grãos da austenita expandida, conforme visualizado na Fig. 4.13.

A decomposição da fase-S, devido a ação da temperatura e do tempo, pode também causar diminuições na resistência ao desgaste e à corrosão do material tratado (LI et al., 2008; LI; BELL, 2004a).

Microanálises via EDS nas regiões com e sem indícios de decomposição da fase-S foram obtidas e são apresentadas na Tabela 4.5. Verifica-se que em regiões com a presença de somente fase-S (P1), sem sinal de decomposição, baixa quantidade de Cr e Mo (ambos estabilizadores da ferrita) e alta quantidade de Ni (estabilizador da austenita), são encontradas (HONEYCOMBE; BHADESHIA, 2006). Porém, regiões com indícios da decomposição da fase-S (P2) apresentaram altas concentrações de Cr e Mo e baixa concentração de Ni. Como a difusão do Cr é muito baixa a 450°C, pode-se estimar que essas diferenças na composição química, são provavelmente devido a eventos de microsegregação que ocorreram durante as etapas de fabricação do material usado como substrato, contribuindo assim para a decomposição local da fase-S posteriormente produzida (FERNANDES et al., 2011a; FERNANDES et al., 2011b).

Tabela 4.5 - Faixa típica de composição química (%p.) obtida por EDS de diferentes regiões na camada nitretada a 450°C no aço ASS.

Fase-S	Cr	Ni	Mo
(P1)	18,1 - 24,3	9,7 - 16,1	0,5 - 3,0
(P2)	41,5 - 53,7	3,7 - 5,8	3,0 - 5,9

Em algumas regiões da camada nitretada, que sofreram decomposição, foram encontradas também, partículas arredondadas pequenas (10 a 15nm), como mostra a micrografia por MET em modo campo escuro da Figura 4.14.

O difratograma do tipo “anel” indica que há um grande número de partículas e que estas apresentam certa orientação preferencial (textura) em relação ao substrato. A indexação dos anéis de feixes difratados mostra que as partículas possuem estrutura cristalina compatível com o nitreto de cromo CrN, de acordo com o observado pela técnica de difração de raios X, na temperatura de 450°C.

Figura 4.14 - Micrografia por MET da camada nitretada a 450°C no aço ASS mostrando dispersão de nitretos de cromo arredondados com tamanho entre 10 a 15nm. Campo escuro gerado pela reflexão (200)CrN.

As análises por MET conduzidas suportam as observações obtidas por meio da difração de raios X, em relação à precipitação de nitretos de cromo e ferrita nos tratamentos realizados a 450°C, resultado da decomposição da fase-S. Além disso, pode-se constatar os defeitos contidos na fase-S.

Os tratamentos superficiais são aplicados, não somente com a intenção de produzir um composto na superfície de um material, mas também visando uma melhoria em suas propriedades mecânicas. Uma maneira simples de se obter um indicativo de melhoria nas propriedades mecânicas das camadas é por meio de ensaios de microdureza.

4.5 MICRODUREZA *KNOOP*

Na Tabela 4.6 são compiladas as medidas de microdureza *Knoop* obtidas diretamente nas superfícies dos substratos dos aços ASS, SASS e SMSS e nas amostras nitretadas (PN) e nitrocementadas (PNC) por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. As pequenas espessuras das camadas, obtidas nas temperaturas mais baixas, não viabilizaram as medidas transversais das durezas.

Tabela 4.6 - Microdurezas *Knoop* (HK) das superfícies das amostras dos aços ASS, SASS e SMSS nitretados e nitrocementados por plasma.

	ASS	SASS	SMSS
Substrato	275 ± 13	349 ± 31	497 ± 36
PN 400	1091 ± 71	1011 ± 91	1267 ± 90
PN 450	1337 ± 118	1496 ± 82	1439 ± 75
PN 500	1618 ± 119	1698 ± 94	1719 ± 101
PNC 400	1034 ± 40	1178 ± 77	1124 ± 91
PNC 450	1409 ± 69	1419 ± 75	1437 ± 88
PNC 500	1500 ± 89	1572 ± 119	1631 ± 73

Em relação aos substratos, observa-se que o aço SMSS apresentou maior dureza, devido à sua estrutura martensítica, obtida após têmpera, seguido dos aços SASS e ASS. Entre os aços austeníticos ASS e SASS o segundo apresentou maior dureza devido ao seu maior teor de elementos de liga. Para as amostras tratadas, verificou-se que em todos os casos, independente do tipo do material empregado como substrato, a dureza superficial das camadas cresce com o aumento da temperatura, tanto para a nitretação quanto para a nitrocementação. Os maiores valores alcançados foram para as condições de nitretação a 500°C, devido a formação de grande quantidade de carbonetos e/ou nitretos com caráter cerâmico (MENTHE et al., 1995; LARISH; BRUSKY; SPIES, 1999; SUN, 2005).

Relacionando os compostos formados nas camadas com o nível de dureza, verifica-se que, tanto o aumento no nível de expansão da fase-S (de 400 para 450°C) como a presença massiva de carbonetos e/ou nitretos em 500°C, promoveram um aumento na dureza das amostras nitretadas e nitrocementadas dos aços ASS e SASS. No caso aço SMSS, a presença da martensita expandida (α'_N) nas temperaturas de 400 e 450°C e o aumento da quantidade de carbonetos e/ou nitretos observado a 500°C, acarretaram uma maior dureza das camadas (YAN; LIU; WU, 2010).

Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura, e o crescimento da dureza com o aumento da temperatura está relacionado à presença de carbonetos e/ou nitretos com

alta dureza, obtidos em temperaturas de tratamento acima de 420°C (DONG, 2010). Em temperaturas inferiores, a introdução de alta densidade de defeitos, decorrente da formação de fases expandidas, também contribui para o aumento nas durezas das camadas (SUN; LI; BELL, 1999).

Em geral os tratamentos por plasma produziram um considerável aumento no nível de dureza dos materiais, chegando até 500% em relação ao substrato, e dependendo da temperatura de tratamento e do material base empregado (FRANDSEN; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006; FERNANDES et al., 2010). Este aumento é resultado da formação de fases que algumas vezes são importantes na melhoria da capacidade de solicitação mecânica da camada. Porém, pode-se comprometer o comportamento tribológico do revestimento, dependendo da natureza das fases formadas. Assim a avaliação do comportamento tribológico dos revestimentos produzidos por nitretação e nitrocementação foi realizada por meio de ensaios de desgaste.

4.6 ENSAIOS DE DESGASTE

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados relativos aos ensaios de desgaste realizados nas amostras dos três aços estudados, submetidos e nitretação e nitrocementação por plasma. Os ensaios de desgaste das amostras tratadas, bem como o dos substratos, foram realizados contra esferas de um aço AISI 52100, com dureza de aproximadamente 800HV. Foi utilizada uma esfera para cada curva, obtida em ensaios com tempos consecutivos de 5, 10, 15 e 20min, produzindo-se pelo menos duas curvas para cada amostra.

4.6.1 Desgaste dos substratos

Na Figura 4.15 são apresentadas as curvas de desgaste dos substratos dos aços ASS, SASS e SMSS, sem a aplicação de tratamento de superfície. Verificou-se que o desgaste dos substratos aumentou com a distância percorrida e que, até a distância de 800m o comportamento das curvas é aproximadamente linear. O desgaste foi menor para o aço SMSS, seguido do aço SASS e do aço ASS.

Foi observada para os substratos ASS, SASS e SMSS uma perda volumétrica total, após 800m de percurso, de 0,250, 0,131 e 0,113mm³, respectivamente. Assim, comparando-se os valores de dureza superficial, para os substratos, contidos na Tab. 4.6, com o volume de desgaste, observa-se que o nível de desgaste entre os substratos diminui com o aumento da dureza.

Figura 4.15 - Curvas de desgaste dos aços ASS, SASS e SMSS sem tratamento por plasma.

Durante o processo de desgaste dos três aços empregados como substratos para os tratamentos de nitretação e nitrocementação, o mecanismo de desgaste presente foi estudado por meio de observações ao microscópio óptico das calotas resultantes.

Foi verificado que os substratos sofreram processos de desgaste semelhantes, do tipo misto, de oxidativo com abrasão a dois corpos (riscamento), conforme observado na Figura 4.16, que apresenta as calotas de desgaste dos aços ASS (Fig. 4.16a), SASS (Fig. 4.16b) e SMSS (Fig. 4.16c) após 800m de percurso.

Figura 4.16 - Calotas de desgaste nos aços: (a) ASS, (b) SASS e (c) SMSS após 20min - 800m de percurso.

Nas figuras pode-se verificar a presença de riscos paralelos no sentido do movimento da esfera, indicado pela seta, mostrando que partículas abrasivas foram formadas durante o ensaio, e contribuíram para o desgaste do material. Além disso, se observam alguns pontos com a presença de detritos na forma de placas, que interrompem os riscos, aderidos à

superfície desgastada. Esses detritos são resultantes da adesão entre a amostra ensaiada e a esfera, e aparentam ter sofrido oxidação em seguida.

Estas características são melhor visualizadas na Figura 4.17, que apresenta uma ampliação do interior de uma calota produzida no aço ASS após 800m de ensaio. A presença de regiões escuras (O) sugere a presença de adesão seguida de oxidação dos detritos, e as regiões claras (A) indicam a presença de abrasão, o que foi observado para os três aços empregados como substratos.

Figura 4.17 - Aspecto do interior da calota de desgaste no aço ASS após 20min - 800m de percurso, mostrando a presença de abrasão (A) e oxidação (O).

Observou-se também, que este tipo de mecanismo de desgaste misto foi mantido durante todo o ensaio, para os três materiais. Diversos trabalhos encontrados na literatura sustentam os resultados encontrados, com relação ao mecanismo de desgaste presente em aços inoxidáveis (SMITH, 1984; LIANG et al., 2000; LI; BELL, 2004).

Especificamente para aços inoxidáveis austeníticos, ensaios de desgaste frequentemente revelam a formação de detritos de martensita induzida por deformação durante o desgaste, como produto de um desgaste misto de adesão seguida de oxidação do resíduo (oxidativo) com abrasão (SMITH, 1984). Já para aços martensíticos alguns estudos de desgaste por deslizamento revelaram a presença de desgaste oxidativo e abrasivo (XI et al., 2008; CORENGIA et al., 2006).

Portanto o maior valor de dureza para o aço SMSS pode justificar sua maior resistência ao desgaste por deslizamento em relação aos aços ASS e SASS, já que os mecanismos de desgaste observados foram semelhantes.

Em relação ao comportamento linear das curvas de perda volumétrica, sem tendência de estabilização (Fig. 4.15), pode-se estimar que, a presença de abrasão impede a formação de

camadas oxidadas em toda a superfície de desgaste, não permitindo a estabilização do processo.

4.6.2 Desgaste das camadas produzidas

As camadas produzidas por nitretação e nitrocementação foram ensaiadas nas mesmas condições que os substratos e são comparadas em uma subseção, para cada tipo de aço.

4.6.2.1 Aço austenítico UNS S31603 (ASS)

Nas Figuras 4.18 e 4.19 são apresentadas as curvas de desgaste do aço ASS nitretado (Fig. 4.18) e nitrocementado (Fig. 4.19) por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. A curva de desgaste do substrato não foi incluída devido ao grande volume perdido, o que dificultaria a visualização das curvas relativas aos materiais tratados por plasma.

Verifica-se que as amostras nitretadas e nitrocementadas, na temperatura de 400°C apresentaram os melhores desempenhos, seguidas pelas tratadas a 450°C. Todas elas apresentaram tendências de estabilização próximas a 600m de deslizamento. Já as amostras tratadas a 500°C tiveram desgastes acentuados e sem tendência de estabilização.

Figura 4.18 - Curvas de desgaste, das amostras do aço ASS nitretado por plasma (PN) nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

A nitretação a 450°C resultou inicialmente no maior volume de desgaste (Fig. 4.18), porém o mesmo se estabiliza no decorrer do ensaio, resultando em uma perda volumétrica intermediária. Já a amostra nitretada a 500°C apresentou baixo volume de desgaste após os

primeiros 200m de percurso, porém este volume aumenta nas distâncias seguintes, até atingir a maior perda volumétrica entre as amostras nitretadas.

Para a nitrocementação a 450°C se observam perdas volumétricas intermediárias desde o início até o final do ensaio, e a amostra nitrocementada a 500°C gerou as maiores perdas volumétricas ao longo de todo o ensaio (Fig. 4.19).

Figura 4.19 - Curvas de desgaste, das amostras do aço ASS nitrocementado por plasma (PN) nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Ambos os tratamentos aplicados, nas três temperaturas estudadas, promoveram uma diminuição no volume removido por desgaste, sendo observados fatores de diminuição do volume desgastado entre 5 e 90 vezes, em relação ao substrato, dependendo da temperatura de tratamento empregada.

Na Figura 4.20 são apresentadas as calotas de desgaste após 5min (200m) de ensaio para as amostras nitretadas e nitrocementadas a 400, 450 e 500°C do aço ASS. Observa-se claramente a diferença em seus tamanhos e características, que são resultado de diferentes propriedades tribológicas, dependendo da temperatura de tratamento utilizada. Todas foram obtidas nas mesmas condições de ensaio e mesma distância percorrida, sendo o sentido do movimento indicado pelas setas.

As calotas produzidas no aço ASS nitretado (Fig. 4.20a) e nitrocementado (Fig. 4.20d) a 400°C revelam características de um processo de desgaste oxidativo, em que se observa, na região desgastada, a presença de resíduos oxidados. Estudos realizados por Sun e Bell (1998), Li e Bell (2004) e Li et al. (2008) mostraram que, ensaios do tipo pino sobre disco em

amostras do aço AISI 316 nitretado a 400 e 420°C resultaram em baixos volumes de desgaste, em comparação ao material não tratado, sendo também observada uma superfície com aparência oxidada após o ensaio de desgaste.

A presença da fase-S contribui para a formação de uma camada de óxido mais estável, que pode ter um efeito lubrificante durante o desgaste por deslizamento, diminuindo assim a perda volumétrica (LI; BELL, 2004; LEI; ZHU, 2005). Além disso, a característica do nitrogênio (presente em solução sólida na fase-S) como estabilizador da austenita, pode evitar a formação de detritos endurecidos de martensita induzida por deformação durante o desgaste, mantendo a integridade do filme de óxido produzido e aumentando assim, a resistência ao desgaste.

Figura 4.20 - Calotas de desgaste no aço ASS: nitretado nas temperaturas de (a) 400°C, (b) 450°C e (c) 500°C e nitrocementado nas temperaturas de (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C, após 5min (200m) de percurso.

A Figura 4.21 mostra regiões ampliadas nos interiores das calotas de desgaste nas amostras, nitretada (Fig. 4.21a) e nitrocementada (Fig. 4.21b) a 400°C após 20min (800m) de ensaio. Verifica-se a presença de uma superfície escura com características de uma processo de desgaste oxidativo, que se mantém desde o início do ensaio até o final. Observa-se também, em adição às regiões escuras, locais de coloração clara, que são provavelmente

resíduos de adesão que não sofreram oxidação. Isto ocorre porque o mecanismo de desgaste oxidativo tem em seu início a ocorrência de adesão seguida da oxidação do resíduo (BUDINSKI, 1988).

A amostra nitretada a 450°C exibiu uma calota de desgaste após 200m de ensaio (Fig. 4.20b) com características de um processo abrasivo e pequenas regiões escuras oxidadas (O). Conforme visualizado na curva de desgaste desta amostra (Fig. 4.18) o processo de desgaste se estabiliza em torno de 600m de percurso (15min), provavelmente devido a uma mudança no mecanismo de desgaste atuante, de predominantemente abrasivo para oxidativo. Já a amostra nitrocementada a 450°C apresentou uma calota de desgaste (Fig. 4.20e) majoritariamente com características de um desgaste oxidativo, e regiões claras provavelmente resultantes de abrasão (A).

Figura 4.21 - Aspecto do interior das calotas de desgaste no aço ASS: (a) nitretado e (b) nitrocementado na temperatura de 400°C após 20min - 800m de percurso.

De fato, as calotas de desgaste observadas para o aço ASS nitretado e nitrocementado a 450°C apresentaram somente características de desgaste do tipo oxidativo (adesão seguida de oxidação), com o aumento da distância percorrida, conforme visualizado na Figura 4.22. Pode-se observar em ambas as figuras, que apresentam calotas de desgaste no aço ASS nitretado (Fig. 4.22a) e nitrocementado (Fig. 4.22b) após 600m de percurso, a presença de um resíduo de coloração escura em seus interiores, decorrente da oxidação da superfície de desgaste dessas amostras.

Como verificado para as amostras tratadas a 400°C, a oxidação das superfícies de desgaste, das amostras tratadas a 450°C, mantém um baixo coeficiente de atrito (LIANG et al., 2000; LI; BELL, 2004), sendo responsável pelos baixos volume de desgaste observados para essas amostras (Figs. 4.18 e 4.19). A diferença entre os comportamentos dessas amostras

é, provavelmente, devido a presença de abrasão, em adição à oxidação, durante os primeiros 5min (200m) dos ensaios das amostras tratadas a 450°C (Figs. 4.20b e 4.20e).

A literatura também aponta, para amostras nitretadas por plasma a 450°C, um comportamento similar ao obtido na temperatura de 400°C, porém com um coeficiente de desgaste maior (LI et al., 2008) e superfícies de desgaste oxidadas (LIANG et al., 2000; SUN; BELL, 1998).

Figura 4.22 - Aspecto do interior das calotas de desgaste no aço ASS: (a) nitretado e (b) nitrocementado na temperatura de 450°C após 15min - 600m de percurso.

Nas calotas resultantes dos ensaios no aço ASS nitretado (Fig. 4.20c) e nitrocementado (Fig. 4.20f) a 500°C, verifica-se a presença de riscos paralelos no sentido do movimento, indicado pela seta, em toda sua área, indicando a presença predominante de um mecanismo de desgaste do tipo abrasivo a dois corpos (ou riscamento). Tal mecanismo pode ser decorrente da abrasão produzida por partículas duras, constituídas de carbonetos e/ou nitretos, desprendidas devido à fragilidade da camada, e aderidas à esfera, o que explica sua menor resistência ao desgaste, apesar de apresentar os maiores níveis de dureza (Tab. 4.6).

Verifica-se que o aumento da distância percorrida, durante o ensaio das amostras tratadas a 500°C, proporciona a formação de regiões com detritos de adesão, constituídos provavelmente de óxidos, conforme verificado na Figura 4.23, que apresenta calotas de desgaste no aço ASS nitretado a 500°C após 5min (Fig. 4.23a) e 15min (Fig. 4.23b) de ensaio. Após 15min (600m) de percurso (Fig. 4.23b) se observa a formação de regiões escuras, provavelmente constituídas de resíduos oxidados, que permaneceram aderidos no interior da calota. Acredita-se que, tais regiões podem ser originadas devido à diminuição da tensão ao longo do ensaio, possibilitando a entrada de resíduo na região de contato.

Nas condições de ensaio utilizadas, pode-se inferir que, em relação à resistência ao desgaste, a presença de uma camada homogênea, composta somente pela fase-S, sem a precipitação de carbonetos e/ou nitretos, aumenta a resistência ao desgaste consideravelmente, mantendo um processo oxidativo como mecanismo de desgaste atuante.

Com o intuito de verificar se a camada foi rompida no ensaio de desgaste, calculou-se os valores da profundidade da calota (h), que foram comparados com as espessuras das camadas (e), verificando-se se esta sofreu desgaste por completo ou não. Assim, se $h < e$ a camada não foi perfurada durante do ensaio de desgaste, e se $h > e$ o processo de desgaste atingiu o substrato.

Figura 4.23 - Aspecto do interior das calotas de desgaste no aço ASS nitretado na temperatura de 500°C após: (a) 5min - 200m e (b) 15min - 600m de percurso.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores calculados da profundidade da calota (h), com base na Eq. 3.3, os valores de espessuras de camadas (e), medidos a partir das micrografias ópticas (Fig. 4.1) e os valores dos coeficientes de desgaste (K), observados para o aço ASS nitretado e nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Tabela 4.7 - Profundidades das calotas (h) após 20min de ensaio, espessuras das camadas (e) e coeficientes de desgaste (K) observados para o aço ASS nitretado e nitrocementado.

Amostra	h, μm	e, μm	$K \cdot 10^{-4}$, $\text{mm}^3/\text{N.m}$
ASS-Substrato	$79,0 \pm 5,0$	---	1,2682
PN 400	$14,1 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,6$	0,0295
PN 450	$20,7 \pm 0,5$	$12,5 \pm 0,8$	0,0353
PN 500	$29,8 \pm 0,5$	$31,0 \pm 2,0$	0,2404
PNC 400	$8,3 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,5$	0,0112
PNC 450	$14,6 \pm 0,5$	$21,0 \pm 1,0$	0,0360
PNC 500	$35,0 \pm 0,8$	$34,0 \pm 1,0$	0,2670

Os valores de K foram obtidos por meio da regressão linear das curvas de desgaste, sendo calculados por meio da razão entre o coeficiente angular resultante da regressão e a carga (2,5N) empregada no ensaio.

Observa-se que a espessura de camada, a profundidade da calota e o coeficiente de desgaste crescem com o aumento da temperatura de tratamento. Assim, a variação dos coeficientes de desgaste, em relação à temperatura de tratamento, foi semelhante à tendência observada nas curvas de perda volumétrica.

Verifica-se que, as amostras nitretadas a 400 e 450°C, sofreram o rompimento das camadas durante o ensaio de desgaste, porém mesmo assim apresentaram volumes de desgaste inferiores aos das amostras tratadas a 500°C. Provavelmente, as partículas da fase-S arrancadas da camada sofreram oxidação, formando assim um óxido com boas características lubrificantes, o que proporcionou a resistência ao desgaste. No caso das amostras nitrocementadas, como não houve o rompimento da camada, o filme de óxido é formado apenas por partículas oxidadas arrancadas da camada, não contendo partículas oxidadas do substrato, sendo assim mais efetiva na proteção contra o desgaste.

4.6.2.2 Aço superaustenítico UNS S31254 (SASS)

Nas Figuras 4.24 e 4.25 são apresentadas as curvas de desgaste do aço SASS nitretado (Fig. 4.24) e nitrocementado (Fig. 4.25) por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. As condições de nitretação e nitrocementação são apresentadas em gráficos distintos e comparadas entre si, sem a inclusão da curva de desgaste do substrato. Ambos os tratamentos aplicados, promoveram uma diminuição no volume removido durante o desgaste. Para ambos tratamentos, as amostras tratadas a 400°C apresentaram excelentes desempenhos, seguidas das amostras tratadas a 450°C.

Verifica-se que o volume desgastado cresceu com o aumento da temperatura, de 400°C para 500°C, tanto para as amostras nitretadas como para as nitrocementadas.

Ambos os tratamentos aplicados no aço SASS, promoveram uma diminuição no volume removido durante o desgaste, sendo observados fatores de diminuição do volume desgastado entre 10 e 50, em relação ao substrato, dependendo da temperatura de tratamento empregada.

De maneira geral a mesma tendência de desgaste observada para o aço ASS se aplica ao aço SASS, sendo a perda volumétrica total crescente com o aumento da temperatura de tratamento. Isto ocorre devido aos dois aços serem constituídos de austenita.

Figura 4.24 - Curvas de desgaste, das amostras do aço SASS nitretado por plasma (PN), nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Mesmo assim, verifica-se que o nível de perda volumétrica observado para as amostras tratadas do aço SASS foi sempre inferior ao observado para o aço ASS. Isto, provavelmente ocorreu devido ao fato do aço SASS apresentar maior teor de elementos de liga e maior expansão resultante da formação da fase-S, como observado por meio da difração de raios X (Tab. 4.3).

Figura 4.25 - Curvas de desgaste, das amostras do aço SASS nitrocementado por plasma (PNC), nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na Figura 4.26 são apresentadas as calotas de desgaste após 5min (200m) de ensaio para as amostras nitretadas e nitrocementadas a 400, 450 e 500°C do aço SASS. Observa-se

as diferenças em seus tamanhos e características, decorrentes de diferentes propriedades tribológicas.

As calotas produzidas no aço SASS nitretado (Fig. 4.26a) e nitrocementado (Fig. 4.26d) a 400°C revelam características de um processo inteiramente do tipo oxidativo, em que se observa, na região desgastada, a presença de resíduos com coloração escura, decorrentes do atrito com a esfera. Tais superfícies oxidadas diminuem o atrito e consequentemente o desgaste ao longo de todo o ensaio (LIANG et al., 2000; LI; BELL, 2004).

Figura 4.26 - Calotas de desgaste no aço SASS: nitretado nas temperaturas de (a) 400°C, (b) 450°C e (c) 500°C e nitrocementado nas temperaturas de (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C, após 5min (200m) de percurso.

Portanto, a presença da camada homogênea de fase-S, produzida a 400°C no aço SASS por nitretação ou nitrocementação, apresenta um efeito bastante benéfico para o desempenho tribológico (FERNANDES, et al., 2010)a. O processo de desgaste é mantido estabilizado com um mecanismo de desgaste do tipo oxidativo, ao longo de todo o ensaio, conforme mostrado pela Figura 4.27. Nesta figura verifica-se a presença de um mesmo mecanismo de desgaste no início do ensaio (Fig. 4.27a), após 200m e ao final (Fig. 4.27b) com 800m de deslizamento.

Pode-se também observar superfícies, com uma coloração escura, típica de um mecanismo de desgaste do tipo oxidativo, em que o material de adesão produzido é posteriormente oxidado.

A amostra do aço SASS nitretada a 450°C exibiu uma calota de desgaste após 200m de ensaio (Fig. 4.26b) com características de um processo abrasivo e uma pequena região escura com indício de oxidação (O). Já na amostra nitrocementada a 450°C verifica-se uma calota de desgaste (Fig. 4.26e) majoritariamente com características de um desgaste adesivo com oxidação e pequenas regiões com características de abrasão (A).

Figura 4.27 - Aspecto do interior das calotas de desgaste no aço SASS nitretado na temperatura de 400°C após: (a) 5min - 200m e (b) 20min - 800m de percurso.

Para a amostra nitretada a 450°C, o processo entra em seguida, em um regime de desgaste adesivo com regiões oxidadas, gerando perdas volumétricas intermediárias (Fig. 4.24), conforme observado na Figura 4.28. Nesta figura verifica-se a presença de um mesmo mecanismo de desgaste, do tipo oxidativo, tanto para a amostra nitretada (Fig. 4.28a) como para a nitrocementada (Fig. 4.28b) a 450°C, após 800m de deslizamento.

Para a amostra nitrocementada a 450°C, após os 200m (5min) iniciais do ensaio, o processo de desgaste se mantém, ao longo de todo o ensaio, estabilizado-se com um mecanismo do tipo oxidativo, como observado na Fig. 4.28b.

A Fig. 4.28 mostra em ambas as amostras tratadas a 450°C a ocorrência de regiões escuras, provavelmente compostas por óxidos e também regiões claras resultantes de adesão.

As calotas produzidas nos materiais tratados a 500°C (Figs. 4.26c e 4.26f), indicam mecanismos de desgaste abrasivo, o que gera perdas maiores (Figs. 4.24 e 4.25). Este tipo de mecanismo é provavelmente decorrente da presença de nitretos e carbonetos, formados nos tratamentos a 500°C, que podem se destacar da camada e atuar como agentes abrasivos.

Figura 4.28 - Aspectos dos interiores das calotas de desgaste no aço SASS: (a) nitretado e (b) nitrocementado na temperatura de 450°C após 20min - 800m de percurso.

Na Figura 4.29, que apresenta uma ampliação do interior das calotas produzidas no aço SASS nitrocementado a 500°C, verifica-se que após 200m de percurso (Fig. 4.29a) o desgaste é puramente do tipo abrasão a dois corpos, e ao final, após 800m de distância (Fig. 4.29b) observa-se também a presença de resíduos oxidados.

Figura 4.29 - Aspecto do interior das calotas de desgaste no aço SASS nitrocementado na temperatura de 500°C após: (a) 5min - 200m e (b) 20min - 800m de percurso.

Na Tabela 4.8 são compilados os valores calculados da profundidade da calota (h), com base na Eq. 3.3, os valores de espessura de camada (e), medidos a partir das micrografias ópticas (Fig. 4.2) e os valores dos coeficientes de desgaste (K), para o aço SASS nitretado e nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Os parâmetros de desgaste h e K , mostrados na Tab. 4.8, apresentaram uma tendência similar a verificada nas curvas de perda volumétrica, indicando declínio do desempenho com o aumento da temperatura de tratamento.

Verifica-se que as camadas obtidas por nitretação a 400 e 450°C sofreram rompimento durante o ensaio de desgaste, por apresentaram as menores espessuras, e mesmo assim mantiveram uma baixa perda volumétrica. Neste caso também se observa que o resíduo produzido durante o ensaio dessas camadas, foi bastante efetivo na proteção contra o desgaste. As amostras nitrocementadas a 400 e 450°C não sofreram rompimento da camada, o que induz à formação de um filme de óxido nos interiores das calotas mais efetivo, gerando assim melhor desempenho.

Tabela 4.8 - Profundidades das calotas (h) após 20min de ensaio, espessuras das camadas (e) e coeficientes de desgaste (K) observados para o aço SASS nitretado e nitrocementado.

Amostra	h, μm	e, μm	$K \cdot 10^4$, $\text{mm}^3/\text{N.m}$
SASS-Substrato	$57,6 \pm 0,7$	---	0,6296
PN 400	$9,0 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,3$	0,0109
PN 450	$14,8 \pm 0,4$	$10,0 \pm 1,0$	0,0393
PN 500	$18,0 \pm 0,2$	$22,0 \pm 2,0$	0,0747
PNC 400	$8,1 \pm 0,8$	$10,1 \pm 0,5$	0,00915
PNC 450	$10,4 \pm 0,2$	$20,0 \pm 2,0$	0,0251
PNC 500	$17,2 \pm 0,9$	$31,0 \pm 3,0$	0,0664

A literatura indica que a nitrocementação por plasma produz uma camada com maior tenacidade e capacidade de suportar cargas, em comparação com a nitretação (CHENG et al., 2005). O nitrogênio, que se difunde a menores profundidades resulta em uma alta dureza superficial, e o carbono, com maior difusividade, produz uma região de dureza intermediária, entre o substrato e a zona superficial rica em nitrogênio, produzindo um perfil de dureza não abrupto (DONG, 2010).

Comparativamente, verifica-se para os aços ASS e SASS tratados a 400 e 450°C, que a nitrocementação produziu camadas com desempenhos tribológicos superiores aos obtidos nas amostras nitretadas. Assim, entre os tratamentos de nitretação e nitrocementação, para um mesmo aço, o tipo de perfil de concentração de carbono e nitrogênio, aparenta ter um papel importante na diminuição do desgaste.

Como para estes dois aços austeníticos (ASS e SASS), os valores de microdurezas (Tab. 4.6) e de perdas volumétricas (Figs. 4.18, 4.19, 4.24 e 4.25) aumentaram com o aumento da temperatura de tratamento, a dureza superficial após o tratamento não foi o fator determinante para um melhor desempenho tribológico. O fator predominante para o melhor desempenho ao desgaste, aparenta ser a presença apenas da fase-S.

4.6.2.3 Aço supermartensítico UNS S41425 (SMSS)

As curvas de desgaste do aço SMSS nitretado e nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C são apresentadas nas Figuras 4.30 e 4.31, respectivamente. Para ambos os tratamentos a perda volumétrica foi gradual e aumentou com a distância percorrida (FERNANDES et al., 2011). Ao contrário do observado para os dois aços austeníticos (ASS e SASS), as perdas volumétricas diminuíram com o aumento da temperatura de tratamento, tanto para a nitretação como para a nitrocementação, no caso do aço SMSS.

Figura 4.30 - Curvas de desgaste, das amostras do aço SMSS nitretado por plasma (PN), nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Figura 4.31 - Curvas de desgaste, das amostras do aço SMSS nitrocementado por plasma (PNC), nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Os dois tratamentos aplicados no aço SMSS, promoveram redução no volume removido durante o desgaste, sendo observados fatores de diminuição do volume desgastado entre 2 e 10, em relação ao substrato, dependendo da temperatura de tratamento empregada (ESFANDIARI; DONG, 2007; YAN; LIU, 2010).

Na Figura 4.32 são apresentadas as calotas de desgaste após 5min (200m) de ensaio para as amostras do aço SMSS nitretadas e nitrocementadas a 400, 450 e 500°C. Observa-se claramente a diferença em seus tamanhos e características, decorrentes de diferentes comportamentos tribológicos.

As calotas de desgaste das amostras nitretadas (Fig. 4.32a) e nitrocementadas (Fig. 4.32d) a 400°C exibiram mecanismos de desgaste do tipo misto, abrasivo-oxidativo. Por meio de cálculos, com base na Eq. 3.3, verificou-se que após os primeiros 5min (200m) de ensaio essas camadas foram perfuradas. Assim, como o substrato apresenta uma menor dureza (Tab. 4.6) a presença de adesão, seguida de oxidação do resíduo (O), em algumas regiões escuras das calotas, pode ser justificada.

Figura 4.32 - Calotas de desgaste no aço SASS: nitretado nas temperaturas de (a) 400°C, (b) 450°C e (c) 500°C e nitrocementado nas temperaturas de (d) 400°C, (e) 450°C e (f) 500°C, após 5min (200m) de percurso.

Com o aumento da distância percorrida, durante o ensaio nas amostras tratadas a 400°C, verifica-se que o processo de desgaste misto (abrasivo-oxidativo) se mantém ao longo do ensaio, conforme verificado na Figura 4.33. Esta figura apresenta regiões ampliadas no interior das calotas de desgaste produzidas nas amostras, nitretada (Fig. 4.33a) e nitrocementada (Fig. 4.33b) a 400°C, após 800m de percurso. Ambas as micrografias da Fig. 4.33 apresentaram características semelhantes, evidenciando regiões claras com a presença de abrasão e escuras com a ocorrência de oxidação.

Figura 4.33 - Aspectos dos interiores das calotas de desgaste no aço SMSS: (a) nitretado e (b) nitrocementado na temperatura de 400°C após 20min - 800m de percurso.

Para os tratamentos realizados a 450°C, observa-se a presença de abrasão a dois corpos para a nitretação (Fig. 4.32b) e abrasão mais oxidação (Fig. 4.32e) para a nitrocementação. A presença do mecanismo oxidativo (O) é verificada no centro da calota, pois a camada produzida foi perfurada logo dos primeiros 200m de ensaio (Fig. 4.32e).

Na Figura 4.34 são apresentadas ampliações do interior das calotas impostas no aço SMSS nitretado (Fig. 4.34a) e nitrocementado (Fig. 4.34b) a 450°C, após 20min de ensaio. Para a nitretação verifica-se uma mudança no mecanismo de puramente abrasivo, observado após 5min de ensaio (Fig. 4.32b), para misto abrasivo-oxidativo. Já para a amostra nitrocementada (Fig. 4.34b), o mecanismo misto abrasivo-oxidativo foi mantido desde o início até o final do ensaio.

Nestas amostras a presença de regiões claras com riscos paralelos no sentido da movimentação da esfera indicam a presença de abrasão e o resíduo escuro com aparência oxidada, acumulado no interior das calotas, demonstra a ocorrência de oxidação.

Figura 4.34 - Aspectos dos interiores das calotas de desgaste no aço SMSS: (a) nitretado e (b) nitrocementado na temperatura de 450°C após 20min - 800m de percurso.

As calotas produzidas no aço SMSS nitretado (Fig. 4.32c) e nitrocementado (Fig. 4.32f) a 500°C apresentaram tamanhos e características semelhantes, decorrentes de um processo de desgaste do tipo abrasivo a dois corpos, que é mantido até o final do ensaio.

As características das calotas produzidas no aço SMSS tratado a 500°C são melhor verificadas na Figura 4.35, que apresenta ampliações do interior de calotas produzidas na amostra nitretada a 500°C, após 5min (Fig. 4.35a) e 20min (Fig. 4.35b) de ensaio de deslizamento. A presença de riscos paralelos ocorreu nas duas micrografias, indicando um mecanismo de abrasão a dois corpos, até o final do ensaio. A ocorrência de riscos menos profundos pode indicar uma abrasão mais leve, quando comparadas às outras amostras.

Figura 4.35 - Aspecto do interior das calotas de desgaste no aço SMSS nitretado na temperatura de 500°C após: (a) 5min - 200m e (b) 20min - 800m de percurso.

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores calculados da profundidade da calota (h), com base na Eq. 3.3, os valores de espessuras de camadas (e), medidos nas micrografias ópticas (Fig. 4.3) e os valores dos coeficientes de desgaste (K), obtidos para o aço SMSS

nitretado e nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. Apenas as camadas produzidas a 500°C não foram totalmente perfuradas no ensaio, que reflete as tendências observadas nas curvas de desgaste (Figs. 4.30 e 4.31).

No caso do aço SMSS os parâmetros de desgaste h e K , mostrados na Tab. 4.9, apresentaram uma tendência de diminuição com o aumento da temperatura de tratamento, similar a verificada nas curvas de perda volumétrica, indicando melhoria do desempenho sob desgaste.

Tabela 4.9 - Profundidades das calotas (h) após 20min de ensaio, espessuras das camadas (e) e coeficientes de desgaste (K) observados para o aço SMSS nitretado e nitrocementado.

Amostra	$h, \mu\text{m}$	$e, \mu\text{m}$	$K \cdot 10^{-4}, \text{mm}^3/\text{N.m}$
SMSS-Substrato	$53,0 \pm 2,0$	---	0,5975
PN 400	$38,0 \pm 0,3$	$11,6 \pm 0,6$	0,2757
PN 450	$30,2 \pm 0,5$	$21,0 \pm 1,0$	0,2027
PN 500	$21,0 \pm 1,0$	$38,0 \pm 2,0$	0,1090
PNC 400	$42,0 \pm 1,0$	$8,0 \pm 1,0$	0,3639
PNC 450	$26,0 \pm 1,0$	$10,0 \pm 0,9$	0,0788
PNC 500	$21,0 \pm 0,4$	$27,0 \pm 1,0$	0,0768

Nos interiores das calotas de desgaste, no aço SMSS tratado por plasma, verifica-se que as amostras produzidas a 400 e 450°C, que sofreram rompimento da camada durante o ensaio, apresentaram o mecanismo de desgaste oxidativo, em adição à abrasão. Isto ocorreu provavelmente devido à oxidação do resíduo resultante do desgaste no substrato exposto pelo rompimento da camada. Já as camadas produzidas a 500°C, que não sofreram rompimento, apresentaram apenas desgaste do tipo abrasivo.

Acredita-se que a evolução diferenciada, em relação à resistência ao desgaste, das amostras nitretadas e nitrocementadas, comparando-se os aços austeníticos (ASS e SASS) com o martensítico (SMSS), seja provavelmente devido a presença da fase-S, nos aços austeníticos. A supersaturação da austenita, em baixas temperaturas, com carbono e/ou nitrogênio e a posterior formação da fase-S apresentam um papel crucial na diminuição do desgaste dos aços ASS e SASS. A fase-S, quando produzida em baixas temperaturas é homogênea e livre de precipitados. Pois, em altas temperaturas a precipitação de carbonetos e/ou nitretos ocorre, dando origem à formação de partículas duras durante o desgaste, que induzem o mecanismo de abrasão. No caso do aço martensítico (SMSS), a formação de carbonetos e/ou nitretos ocorre mesmo em baixas temperaturas (em adição à martensita expandida), o que pode induzir a presença do mecanismo de desgaste abrasivo.

O desgaste é um dos fenômenos que ocasiona uma grande perda de materiais e energia em diversas aplicações (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1994), e a redução da ocorrência deste fenômeno pode gerar grandes economias e ainda diminuição na manutenção de equipamentos.

Os aços inoxidáveis, que são frequentemente empregados devido sua boa resistência à corrosão, são conhecidos por não apresentarem boas propriedades tribológicas (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1992). Porém, para os aços inoxidáveis estudados foram verificadas diminuições no desgaste de até noventa vezes (90x) em relação ao substrato, após tratamento por plasma. Observa-se também que a dependência do desgaste com a temperatura de tratamento por plasma, muda conforme a classe do aço empregado como substrato.

O desgaste não é o único fenômeno que ocasiona grandes perdas de energia e aumento da frequência de manutenção em equipamentos e peças industriais. A corrosão eletroquímica, que pode ser considerada um mecanismo indireto de desgaste (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1994), também causa problemas enormes em diversas aplicações, principalmente em ambientes marinhos em que existe a presença de íons cloreto (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994). Assim, as amostras nitretadas e nitrocementadas por plasma, dos aços ASS, SASS e SMSS foram submetidas à ensaios corrosivos em meio contendo cloreto.

4.7 ENSAIOS DE CORROSÃO

São apresentadas em seguida as curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas em solução aquosa de NaCl 3,5%, referentes aos três aços estudados (ASS, SASS e SMSS) nitretados e nitrocementados por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. As curvas de corrosão das amostras nitretadas e nitrocementadas são mostradas em gráficos distintos, sendo sempre comparadas com o material base. A discussão foi fundamentada nos parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização. São apresentadas a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), a densidade de corrente para o potencial de 1,2V ($I_{E=1,2V}$), o potencial de corrosão (E_{corr}) e o pH da solução salina após o ensaio de polarização (pH_f).

4.7.1 Aço austenítico UNS S31603 (ASS)

A Figura 4.36 mostra as curvas de polarização do aço ASS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C e sem tratamento. A região catódica, que compreende os potenciais desde -1,0V até -0,25V aproximadamente, foi semelhante para todos os casos,

sendo observado um pequeno deslocamento no sentido de maiores densidades de corrente para as amostras nitretadas a 400 e 450°C.

Na Tabela 4.10 são compilados os parâmetros eletroquímicos coletados das curvas de polarização potenciodinâmicas do aço ASS nitretado (PN) por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C e o pH das soluções salinas após polarização (pH_f).

Na transição entre as regiões de potenciais catódico e anódico, todas as amostras, incluindo o substrato, apresentaram densidades de correntes de corrosão semelhantes, sendo da ordem de 10^{-8} A/cm^2 . Porém, verificou-se que os potenciais de corrosão das amostras tratadas foram deslocados para valores mais positivos, em relação ao substrato (Tab. 4.10). As três temperaturas de nitretação produziram amostras que experimentaram uma mudança no potencial de corrosão, em direção à região anódica.

Figura 4.36 - Curvas de polarização potenciodinâmicas em NaCl 3,5% do aço ASS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

O aço ASS sem tratamento apresenta claramente uma região de passivação que se estende desde o potencial de corrosão até aproximadamente 300mV, que está relacionada à formação de um filme de óxido superficial (Fig. 4.36). Este filme protetor é responsável pela manutenção da baixa densidade de corrente observada. Nesta faixa de potencial, o substrato apresentou a menor densidade de corrente, entre todas as amostras. Porém, após o rompimento deste filme, a densidade de corrente aumenta drasticamente, atingindo 32 mA/cm^2

(Tab. 4.10) ao final do ensaio. Isto levou à formação de pites de corrosão, que são prejudiciais em muitas aplicações (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

Tabela 4.10 - Valores de pH_f e parâmetros eletroquímicos, das curvas de polarização obtidas em NaCl 3,5%, do aço ASS não tratado e nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Amostra	I_{corr} , 10^{-8}xA/cm^2	$I_{E=1,2V}$, 10^{-3}xA/cm^2	E_{corr} , mV	pH_f
ASS-Sub.	2,479	32,678	-323	10,79
PN 400	5,365	0,5339	-252	7,01
PN 450	5,237	1,201	-231	6,49
PN 500	2,441	17,401	-280	8,19

Após inspeção visual e microscópica da amostra do aço ASS não tratado, verificou-se a presença de uma grande quantidade de pites, conforme a Figura 4.37, que apresenta toda a região exposta ao eletrólito (Fig. 4.37a) e uma região 100x ampliada (Fig. 4.37b). Os pites apresentaram tamanhos variados, desde alguns micrometros até 300 μm , o que indica que o processo é gradativo, ou seja, novos pites se formam ao longo do ensaio. Verifica-se também uma grande área que sofreu corrosão por fresta, durante a polarização, na extremidade da região exposta ao eletrólito (Fig. 4.37a).

Figura 4.37 - Imagem por microscopia óptica da região corroída no aço ASS não tratado evidenciando: (a) toda região e (b) pites com ampliação de 100x.

Na Figura 4.38 são apresentadas micrografias do aspecto superficial das amostras do aço ASS, nitretado nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, após ensaios de corrosão em NaCl 3,5%. São apresentadas micrografias de toda a região exposta ao eletrólito (Figs. 4.38a-4.38c) e regiões 100x ampliadas, dos interiores das áreas corroídas (Figs. 4.38d-4.38f).

A curva da amostra nitretada a 400°C (Fig. 4.36) apresentou uma extensa região de passivação, compreendendo desde o potencial de corrosão até 1,2V, em que a densidade de corrente alcança 0,5mA/cm² (Tab. 4.10). Este valor foi 60 vezes inferior ao observado para o substrato. A análise microscópica da superfície corroída não revelou a presença de pites ou outro mecanismo de corrosão (Figs. 4.38a e 4.38d). Possivelmente ocorreu a formação de um filme superficial protetor na fase-S, responsável pela resistência à corrosão observada.

A amostra nitretada a 450°C, como a nitretada a 400°C, apresentou uma região de passivação, porém esta região de baixa densidade de corrente é mantida somente após o potencial de corrosão até 120mV (Fig. 4.36). Após este potencial a corrente aumenta consideravelmente até o potencial de 380mV, em que se observa uma diminuição da corrente, que ao final do ensaio chega a 1,2mA/cm² (Tab. 4.10). Neste caso, a superfície apresentou características de uma forma generalizada e uniforme de corrosão, porém com uma baixa corrente de dissolução, semelhante ao observado nas Figs. 4.38b e 4.38e.

Figura 4.38 - Imagens por microscopia óptica da região corroída no aço ASS nitretado nas temperaturas de: (a, d) 400°C, (b, e) 450°C e (c, f) 500°C, após polarização em NaCl 3,5%.

O aumento na temperatura de nitretação para 500°C (Fig. 4.36) produziu uma camada que resultou em uma curva com densidade de corrente de corrosão reduzida, porém não

apresentando região de passivação nítida. Por volta de 300mV, nota-se uma inflexão no sentido de redução da corrente, que volta a crescer e atinge 17mA/cm² ao final do ensaio (Tab. 4.10). A observação da superfície, após o ensaio de polarização, revelou características de uma forma de corrosão generalizada e com presença de pites (Figs. 4.38c e 4.38f).

As soluções salinas resultantes da polarização das amostras foram coletadas e analisadas com relação à presença de precipitados e medição do pH. O valor do pH inicial (pH_i) da solução aquosa de NaCl utilizada apresentou valores entre 6,5 e 7,0. As soluções remanescentes, da polarização das amostras nitretadas a 400 e 450°C, não apresentaram vestígios de precipitados e possuíam coloração transparente, como a inicial. Estas soluções resultaram em um pH final (pH_f) próximo ou inferior ao pH inicial da solução salina (Tab. 4.10). Isto indica uma baixa taxa de dissolução dessas amostras durante a polarização, que está associada à alta resistência à corrosão desses revestimentos. Em contrapartida a amostra tratada a 500°C e o substrato, apresentaram uma grande quantidade de precipitados alaranjados na solução remanescente e um aumento no valor do pH_f.

Embora a curva de polarização da amostra nitretada a 400°C tenha sido deslocada no sentido de maiores densidades de correntes, em potenciais inferiores a 300mv, (Fig. 4.36) a partir deste ponto não se observa aumento brusco na corrente nem dano por algum tipo de corrosão (Figs. 4.38a e 4.38d). Este fato, em conjunto com a não observação de resíduos na solução salina remanescente e o pH_f próximo ou inferior ao pH_i, indicam que a amostra nitretada a 400°C apresentou o melhor desempenho sob corrosão em NaCl 3,5%.

Na Figura 4.39 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas do aço ASS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, e do substrato, para fins de comparação. As regiões catódicas referentes a estas amostras são bastante similares e compreendem os potenciais desde -1,0V até aproximadamente -0,25V.

Na Tabela 4.11 são apresentados os parâmetros eletroquímicos coletados das curvas de polarização potenciodinâmicas do aço ASS nitrocementado (PNC) nas temperaturas de 400, 450 e 500°C e o pH das soluções salinas após polarização (pH_f). Verifica-se que a densidade de corrente de corrosão foi da ordem de 10⁻⁸A/cm² para todas as amostras, incluindo o substrato. Como para nitretação, a nitrocementação, nas três temperaturas empregadas, também promoveu um aumento no potencial de corrosão, em relação ao substrato.

Figura 4.39 - Curvas de polarização potenciodinâmicas em NaCl 3,5% do aço ASS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na Figura 4.40 são apresentadas micrografias do aspecto superficial das amostras do aço ASS, nitrocementado nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, após ensaios de corrosão em NaCl 3,5%. São apresentadas micrografias de toda a região exposta ao eletrólito (Figs. 4.40a-4.40c) e regiões 100x ampliadas no interior da área que sofreu corrosão (Figs. 4.40d-4.40f).

Tabela 4.11 - Valores de pH_f e parâmetros eletroquímicos, das curvas de polarização obtidas em NaCl 3,5%, do aço ASS não tratado e nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Amostra	$I_{\text{corr}}, 10^{-8} \text{ x A/cm}^2$	$I_{E=1,2V}, 10^{-3} \text{ x A/cm}^2$	$E_{\text{corr}}, \text{ mV}$	pH_f
ASS-Sub.	2,479	32,678	-323	10,79
PNC 400	1,611	0,6657	-243	4,58
PNC 450	3,650	0,9351	-237	5,45
PNC 500	1,099	35,187	-280	10,98

A curva de corrosão da amostra nitrocementada a 400°C exibiu uma ampla região de passivação (Fig. 4.39), sem aumentos repentinos na corrente, desde o potencial de corrosão até 1,2V, final do ensaio, em que a densidade de corrente atinge $0,6 \text{ mA/cm}^2$ (Tab. 4.11). Este valor é bastante baixo, como o observado para a amostra nitretada a 400°C, e demonstra a efetividade dos tratamentos realizados a 400°C (com presença da fase-S) na proteção contra corrosão. A inspeção da superfície após polarização indica que não houve corrosão generalizada ou pites (Figs. 4.40a e 4.40d).

A curva de polarização da amostra nitrocementada a 450°C apresentou um crescimento considerável da densidade de corrente com o aumento do potencial, a partir do potencial de corrosão até 380mV (Fig. 4.39). A partir deste potencial a corrente se mantém e atinge 0,9mA/cm² ao final do teste. A superfície após ensaio apresentou características, como a da amostra nitretada a 450°C, de corrosão uniforme generalizada, conforme as Figs. 4.40b e 4.40e. Não foi observada a presença de pites ou corrosão por fresta, somente a presença de uma região opaca.

Figura 4.40 - Imagens por microscopia óptica da região corroída no aço ASS nitrocementado nas temperaturas de: (a, d) 400°C, (b, e) 450°C e (c, f) 500°C, após polarização em NaCl 3,5%.

A curva do aço ASS nitrocementado a 500°C (como a nitretação a 500°C) produziu um revestimento com a menor corrente de corrosão, porém esta corrente aumenta drasticamente gerando uma alta taxa de dissolução (Fig. 4.39). Além disto, se observa que a curva de polarização desta amostra não apresenta região de passivação, e a densidade de corrente chega a 35mA/cm² ao final do ensaio (Tab. 4.11). A superfície após polarização apresentou características de corrosão generalizada com presença de alguns pites e resíduo de coloração alaranjada (Figs. 4.40c e 4.40f).

As soluções salinas resultantes da polarização das amostras do aço ASS nitrocementado foram coletadas e analisadas com relação à presença de precipitados e medição do pH. Verificou-se que a solução remanescente das amostras tratadas a 400 e 450°C, não apresentaram vestígios de precipitados e possuíam coloração transparente, como a inicial. Estas soluções resultaram em um pH final (pH_f) próximo ou inferior ao pH inicial da solução salina (Tab. 4.11). Isto indica uma baixa taxa de dissolução dessas amostras durante a polarização, que está associada à alta resistência à corrosão dos revestimentos. Porém, a amostra tratada a 500°C e o substrato, apresentaram uma grande quantidade de precipitado alaranjado na solução remanescente e um aumento no valor do pH_f (Tab. 4.10). A presença de precipitados e o aumento no valor do pH da solução após polarização são indicativos de alta dissolução dos elementos presentes na superfície da amostra durante a polarização.

A amostra nitrocementada a 400°C apresentou alto E_{corr} e baixa I_{corr} (Fig. 4.39), sendo que a corrente se manteve reduzida até o final do ensaio, o que não gerou dano por corrosão (Figs. 4.40a e 4.40d). Este fato em conjunto com a não observação de resíduos na solução salina remanescente e o pH_f próximo ou inferior ao pH_i , indicam que a amostra nitrocementada a 400°C apresentou o melhor desempenho sob corrosão em NaCl 3,5%.

Em relação à densidade corrente para o potencial de 1,2V ($I_{E=1,2V}$) foram verificados valores entre 0,5 e 1,0mA/cm² para as amostras tratadas a 400 e 450°C, tanto por nitretação como que nitrocementação. Já as amostras tratadas a 500°C e o substrato experimentaram densidades de corrente da ordem de 15,0 a 30,0mA/cm² (Tabs. 4.10 e 4.11).

Li e Bell (2004) observaram, para o aço ASS nitretado por plasma a 420 e 500°C, que ocorre uma mudança no mecanismo de corrosão após nitretação. O nitrogênio aumenta o potencial de pite quando presente em solução sólida, que é o caso da nitretação em baixas temperaturas (<420°C). Em altas temperaturas (>420°C) o Cr adquire mobilidade, difundindo-se pelo material base e possibilitando a formação de uma ligação química com o N, precipitando-se na forma de cristalitos de CrN. Portanto, o Cr é efetivamente removido da camada de passivação superficial, diminuindo a resistência à corrosão. De fato, pode-se observar esta mudança no mecanismo de corrosão atuante, pois não se observou dano algum resultante da corrosão, nas amostras tratadas a 400°C (Fig. 4.38a e Fig. 4.40a), foi observada corrosão generalizada para as amostras tratadas a 450°C (Fig. 4.38b e Fig. 4.40e) e nas amostras tratadas a 500°C (Fig. 4.38c e Fig. 4.40f) se observou, além da corrosão generalizada, a presença de pites.

O nitrogênio no aço, quando dissolvido, consome os prótons formados nos interiores dos pites, produzindo amônia (NH_3), evitando então a diminuição no pH local e auxiliando na passivação do pite antes de seu crescimento estável, conforme a Eq. 2.2, melhorando assim a resistência à corrosão (LEVEY; VAN BENNEKOM, 1996).

Portanto, pode-se afirmar que, a produção da fase-S livre de precipitados, na temperatura de 400°C para os tratamentos de nitretação e nitrocementação, conferem ao aço ASS uma elevada resistência à corrosão em ambientes contendo cloreto. A precipitação de carbonetos e/ou nitretos, evidenciada a 450 e 500°C pela difração de raios X e MET, causa uma diminuição na resistência à corrosão, aumentando a taxa de dissolução, principalmente em potenciais superiores ao potencial de corrosão.

4.7.2 Aço superaustenítico UNS S31254 (SASS)

Na Figura 4.41 são mostradas as curvas de polarização do aço SASS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, bem como o substrato. Observa-se uma diferença na região catódica (-1,0V a -0,25V) entre as amostras nitretadas a 450 e 500°C em relação ao substrato e a tratada a 400°C. As curvas de polarização referentes ao substrato e a amostra tratada a 400°C foram deslocadas no sentido de menores densidades de correntes.

Figura 4.41 - Curvas de polarização potenciodinâmicas em NaCl 3,5% do aço SASS nitretado, por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na Tabela 4.12 são compilados os parâmetros eletroquímicos coletados das curvas de polarização potenciodinâmicas do aço SASS nitretado (PN) por plasma. Verifica-se um aumento significativo na I_{corr} , de 10^{-8} para 10^{-7} A/cm², para as amostras tratadas a 450 e 500°C, em relação à amostra tratada a 400°C e o substrato. Observa-se também que o potencial de corrosão (E_{corr}) foi mais positivo para baixas temperaturas de tratamento.

O aço SASS sem tratamento apresentou uma extensa região de passivação que compreende desde o potencial de corrosão até 1000mV (Fig. 4.41). Esta ampla região de baixa corrente está associada à formação de um filme superficial protetor, bastante eficiente, devido ao alto teor de cromo e molibdênio presentes neste aço (Tab. 4.1). Após o rompimento deste filme a densidade de corrente aumenta drasticamente, possivelmente provocando a formação de pites, e alcançando o valor de 3,3mA/cm² ao final do ensaio (Tab. 4.12).

Tabela 4.12 - Valores de pH_f e parâmetros eletroquímicos das curvas de polarização, obtidas em NaCl 3,5%, do aço SASS não tratado e nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Amostra	$I_{\text{corr}}, 10^{-8} \text{ x A/cm}^2$	$I_{E=1,2V}, 10^{-3} \text{ x A/cm}^2$	$E_{\text{corr}}, \text{ mV}$	pH_f
SASS-Sub.	1,691	3,306	-258	9,09
PN 400	0,8972	0,205	-103	6,94
PN 450	22,766	1,493	-280	7,49
PN 500	38,940	10,901	-301	10,13

Na Figura 4.42 são apresentadas micrografias do aço SASS não tratado, mostrando o interior da região exposta ao eletrólito, após polarização. Apresenta-se toda a região submetida ao ensaio (Fig. 4.42a) e uma região 200x ampliada (Fig. 4.42b).

Figura 4.42 - Imagem por microscopia óptica da região corroída no aço SASS não tratado evidenciando: (a) toda região e (b) pites com ampliação de 200x.

A inspeção da superfície do aço SASS não tratado, por microscopia óptica, revela a existência de pouquíssimos pites, que são visualizados somente após ampliação (Fig. 4.42b), de acordo com o comportamento previsto pela curva de polarização.

Na Figura 4.43 são apresentadas micrografias do aspecto superficial das amostras do aço SASS, nitretado nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, após ensaios de corrosão em NaCl 3,5%. São apresentadas micrografias de toda a região exposta ao eletrólito (Figs. 4.43a-4.43c) e regiões 100x ampliadas no interior da área que sofreu corrosão (Figs. 4.43d-4.43f).

Após polarização da amostra do aço SASS nitretada a 400°C se obtém uma curva de polarização deslocada no sentido de potenciais mais positivos e menores correntes (Fig. 4.41). Observa-se uma região nítida de passivação com formação de um filme protetor, com a densidade de corrente aumentando muito pouco com o potencial, atingindo $0,2\text{mA/cm}^2$ no fim do ensaio (Tab. 4.12). A baixa corrente de dissolução resulta em uma superfície após polarização limpa e sem presença de pites ou qualquer outro tipo de corrosão, semelhante à apresentada nas Figs. 4.43a e 4.43d. O valor da densidade corrente para a amostra nitretada a 400°C foi cerca de 15 vezes menor quando comparado à observada para o substrato.

Figura 4.43 - Imagens por microscopia óptica da região corroída no aço SASS nitretado nas temperaturas de: (a, d) 400°C, (b, e) 450°C e (c, f) 500°C, após polarização em NaCl 3,5%.

As curvas de polarização das amostras nitretadas a 450 e 500°C foram deslocadas no sentido de maiores densidades de corrente e menores potenciais de corrosão (Fig. 4.41). Embora bastante deslocada, a curva resultante da amostra nitretada a 450°C não experimentou um aumento brusco na densidade de corrente, que chegou a 1,5mA/cm² ao final do ensaio (Tab. 4.12). A superfície após o ensaio de polarização apresentou-se opaca e com características de corrosão uniforme e generalizada, porém com baixa dissolução (Figs. 4.43b e 4.43e).

Na temperatura de 500°C a nitretação produz uma amostra que resulta em uma curva de polarização próxima a observada para a amostra tratada a 450°C, porém com um aumento repentino na densidade de corrente no potencial de 10mV, aproximadamente (Fig. 4.41). Ao final do ensaio a densidade de corrente atinge 10mA/cm² (Tab. 4.12), que é cerca de três vezes maior o valor observado para o substrato, e o aspecto da superfície após polarização mostra pites em adição à corrosão generalizada (Figs. 4.43c e 4.43f).

Em relação à presença de resíduos na solução salina, após a polarização, verificou-se que as amostras do aço SASS nitretadas a 400 e 450°C não apresentaram quantidade alguma de resíduo. Já as amostras tratadas a 500°C e o substrato apresentaram resíduo de corrosão com coloração alaranjada. Além disto, se observou que os valores de pH_f cresceram gradativamente com o aumento da temperatura de tratamento, o que pode indicar um aumento na dissolução dos elementos presentes na superfície da amostra (Tab. 4.12)

A amostra nitretada a 400°C apresentou o maior E_{corr} e mais baixa I_{corr} (Fig. 4.41), sendo que a corrente se manteve reduzida até o final do ensaio, o que não produziu dano por nenhum tipo corrosão (Figs. 4.43a e 4.43d). Este fato em conjunto com a não observação de resíduos na solução salina remanescente e o pH_f próximo ao pH_i, indicam que a amostra nitretada a 400°C apresentou o melhor desempenho sob corrosão em NaCl 3,5%.

As curvas de polarização das amostras do aço SASS submetidas ao tratamento de nitrocementação (Fig. 4.44) apresentaram regiões catódicas bastante semelhantes entre si e ao substrato, com potenciais de corrosão sempre superiores ao do substrato e densidades de corrosão da ordem de 10⁻⁸A/cm², como observado na Tabela 4.13, que apresenta os parâmetros eletroquímicos coletados das curvas de polarização.

Na Figura 4.45 são apresentadas micrografias do aspecto superficial das amostras do aço SASS nitrocementado, após ensaios de corrosão. São apresentadas micrografias de toda a região exposta ao eletrólito (Figs. 4.45a-4.45c) e regiões 100x ampliadas no interior da área que sofreu corrosão (Figs. 4.45d-4.45f).

Figura 4.44 - Curvas de polarização potenciodinâmicas em NaCl 3,5% do aço SASS nitrocementado, por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

A curva da amostra nitrocementada a 400°C (Fig. 4.44), além de apresentar a menor corrente de corrosão, experimentou uma baixa densidade de corrente durante todo o ensaio, que chegou a 0,05mA/cm² ao final da polarização (Tab. 4.13). Além disto, a superfície desta amostra também não apresentou indícios de qualquer tipo de corrosão, conforme verifica-se nas Figs 4.45a e 4.45d. Pode-se observar que a superfície se manteve intacta durante a polarização, resultando em uma elevada resistência à corrosão. Somente se observa os grãos austeníticos, que foram revelados, devido ao processo de *sputtering* e inserção de N e C.

Tabela 4.13 - Valores de pH_f e parâmetros eletroquímicos das curvas de polarização, obtidas em NaCl 3,5%, do aço SASS não tratado e nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Amostra	$I_{corr}, 10^{-8} \text{xA/cm}^2$	$I_{E=1,2V}, 10^{-3} \text{xA/cm}^2$	E_{corr}, mV	pH _f
SASS-Sub.	1,691	3,306	-258	9,09
PNC 400	0,3357	0,05142	-228	6,36
PNC 450	1,099	1,157	-118	7,94
PNC 500	0,9521	20,691	-179	8,38

A curva da amostra nitrocementada a 450°C apresentou o maior potencial de corrosão, porém logo após este potencial a densidade corrente aumenta, atingindo 1,1mA/cm² no final do ensaio (Tab. 4.13). Não foi observada a presença de pites na superfície desta amostra,

somente uma região opaca com características de corrosão uniforme e generalizada com baixa dissolução (Figs. 4.45b e 4.45e).

O aumento da temperatura de tratamento para 500°C, como ocorrido para o aço ASS, promoveu um grande aumento na corrente de dissolução da amostra, levando a densidade de corrente a um valor elevado. No caso do aço SASS nitrocementado a 500°C verificou-se um aumento abrupto na densidade de corrente logo após a região de Tafel, chegando a 20mA/cm² (Tab. 4.13). A inspeção da superfície após polarização também revela aspectos de corrosão generalizada e pites (Figs. 4.45c e 4.45f).

As soluções salinas remanescentes, das amostras do aço SASS nitrocementadas a 400 e 450°C, não apresentaram resíduo, sendo transparentes como a inicial e seus pH_f próximos ao pH_i (6,5-7,0) (Tab. 4.13). Porém, a amostra nitrocementada a 500°C e o substrato, apresentaram resíduo de corrosão com coloração alaranjada e um aumento nos valores de pH_f, que pode indicar um aumento na dissolução dos elementos presentes na superfície dessas amostras.

Figura 4.45 - Imagens por microscopia óptica da região corroída no aço SASS nitrocementado nas temperaturas de: (a, d) 400°C, (b, e) 450°C e (c, f) 500°C, após polarização em NaCl 3,5%.

Embora o E_{corr} observado para a amostra nitrocementada a 400°C não tenha sido o mais positivo, seu valor de I_{corr} foi o menor observado. Além disto, a densidade corrente se manteve baixa ao longo de todo o ensaio (Fig. 4.44) e não foi observado dano por corrosão após polarização (Figs. 4.45a e 4.45d). Esses fatos sugerem que esta amostra apresenta o melhor desempenho sob corrosão em NaCl 3,5%.

De acordo com os parâmetros analisados, pode-se inferir que o aumento na temperatura de tratamento, tanto para a nitretação como para a nitrocementação produziu camadas com baixa resistência à corrosão. Este aumento na temperatura, como observado para o aço ASS, remove os intersticiais presentes em solução sólida (fase-S), proporcionando a precipitação de carbonetos e/ou nitretos, o que causa uma deterioração na resistência à corrosão (SUN; HARUMAN, 2011). Portanto, pode-se afirmar que, a produção da fase-S livre de precipitados, na temperatura de 400°C para os tratamentos de nitretação e nitrocementação, conferem ao aço SASS uma elevada resistência à corrosão em ambientes contendo cloreto.

4.7.3 Aço supermartensítico UNS S41425 (SMSS)

Na Figura 4.46 são mostradas as curvas de polarização do aço SMSS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, bem como o substrato.

Figura 4.46 - Curvas de polarização potenciodinâmicas em NaCl 3,5% do aço SMSS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Observa-se que as regiões catódicas foram bastante semelhantes, tanto para as amostras nitretadas como para o substrato.

Na Tabela 4.14 são compilados os parâmetros eletroquímicos coletados das curvas de polarização potenciodinâmicas do aço SMSS nitretado (PN) por plasma. Verifica-se valores de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) da ordem de 10^{-8} A/cm^2 , para todas as amostras. Em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}) observa-se valores mais positivos (anódicos) para os tratamentos realizados nas temperaturas de 400 e 450°C.

A curva de polarização referente ao substrato apresentou comportamento típico de passivação com posterior rompimento do filme de óxido protetor. O processo de formação de pite se inicia próximo ao potencial de 0,0V, onde se percebe que a corrente aumenta e diminui sequenciadamente, até o potencial de 200mV, valor em que o filme de passivação é efetivamente rompido e a densidade de corrente aumenta bruscamente, atingindo 39 mA/cm^2 (Tab. 4.14) no final do ensaio.

Tabela 4.14 - Valores de pH_f e parâmetros eletroquímicos das curvas de polarização, obtidas em NaCl 3,5%, do aço SMSS não tratado e nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Amostra	$I_{\text{corr}}, 10^{-8} \text{ xA/cm}^2$	$I_{E=1,2V}, 10^{-3} \text{ xA/cm}^2$	$E_{\text{corr}}, \text{ mV}$	pH_f
SMSS-Sub.	2,679	39,435	-338	7,04
PN 400	2,466	0,8272	-115	7,00
PN 450	2,771	23,566	-249	7,49
PN 500	5,554	29,651	-350	7,72

A inspeção da superfície do substrato, após corrosão, revelou a presença de pites e algumas regiões com corrosão por fresta, na extremidade da área exposta ao eletrólito, como verificado na Figura 4.47, que apresenta toda a região exposta ao eletrólito (Fig. 4.47a) e dois pites 50x ampliados (Fig. 4.47b).

Verifica-se que a maioria dos pites encontrados, no substrato do aço SMSS, apresentam tamanhos entre 400 e $750 \mu\text{m}$, o que pode indicar que o crescimento dos pites existentes é preferencial à formação de novos.

Figura 4.47 - Imagem por microscopia óptica da região corroída no aço SMSS não tratado evidenciando: (a) toda região e (b) pites com ampliação de 50x.

Na Figura 4.48 são apresentadas micrografias do aspecto superficial das amostras do aço SMSS nitretado, após ensaios de corrosão. São apresentadas micrografias de toda a região exposta ao eletrólito (Figs. 4.48a-4.48c) e regiões 100x ampliadas no interior da área que sofreu corrosão (Figs. 4.48d-4.48f).

Figura 4.48 - Imagens por microscopia óptica da região corroída no aço SMSS nitretado nas temperaturas de: (a, d) 400°C, (b, e) 450°C e (c, f) 500°C, após polarização em NaCl 3,5%.

A curva referente a amostra do aço SMSS nitretada a 400°C (Fig. 4.46) apresentou o maior potencial de corrosão e a menor densidade de corrente ao final do ensaio, com o valor de 0,8mA/cm² (Tab. 4.14), que é muito menor que observada para o substrato. A corrente aumenta após o potencial de corrosão, porém não o suficiente para provocar o rompimento do filme superficial formado ou causar degradação pela ação do eletrólito. A inspeção da superfície após polarização revelou a não existência de pites ou qualquer dano decorrente de corrosão, conforme Figs. 4.48a e 4.48d.

Na curva de corrosão da amostra nitretada a 450°C verificou-se um aumento no potencial de corrosão, quando comparado ao valor observado para o substrato. Ainda se observa que a densidade de corrente sofre um aumento próximo ao potencial de 420mV, e chega ao valor de 23mA/cm² no fim do ensaio (Tab. 4.14). Este aumento na densidade de corrente resulta em uma superfície com o aparecimento de pites (Figs. 4.48b e 4.48e).

A curva de polarização da amostra após nitretação a 500°C apresentou o mais baixo potencial de corrosão. Verificou-se que, logo após a região de Tafel, a densidade de corrente aumenta e atinge 29mA/cm² ao final do ensaio. Após inspeção da superfície da amostra observou-se a presença de uma grande quantidade de pites, conforme mostrado nas Figs. 4.48c e 4.48f.

Os valores do pH_f das soluções salinas após polarização (Tab. 4.14), revelaram que ocorreu uma tendência de pequeno aumento no pH com o aumento da temperatura de nitretação. Em relação à presença de resíduos na solução salina remanescente verificou-se que somente a amostra nitretada a 400°C não resultou na formação de produto com coloração alaranjada, após o ensaio de polarização.

Desta maneira pode-se inferir que a amostra nitretada a 400°C apresentou o melhor desempenho sob corrosão em NaCl 3,5%, apresentando um alto potencial de corrosão e baixa densidade de corrente ao longo de todo o ensaio. Além disso, sua superfície após polarização não apresentou dano por nenhum tipo de corrosão.

Pode-se estimar também, que a melhoria na resistência à corrosão pode estar relacionada à presença da fase martensita expandida, em baixas temperaturas de tratamento, como verificado pela difração de raios X.

As curvas de corrosão referentes ao tratamento de nitrocementação no aço SMSS são apresentadas na Figura 4.49. Verificam-se regiões catódicas e potenciais de corrosão bastante próximos entre si.

Figura 4.49 - Curvas de polarização potenciodinâmicas em NaCl 3,5% do aço SMSS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na Tabela 4.15 são apresentados os parâmetros eletroquímicos das curvas de polarização potenciodinâmicas do aço SMSS nitrocementado (PNC) por plasma. Verifica-se valores de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) da ordem de 10^{-8} A/cm², para todas as amostras e uma diminuição do potencial de corrosão com o aumento da temperatura de tratamento, como observado para a nitretação.

Tabela 4.15 - Valores de pH_f e parâmetros eletroquímicos das curvas de polarização, obtidas em NaCl 3,5%, do aço SMSS não tratado e nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Amostra	I_{corr} , 10^{-8} x A/cm ²	$I_{E=1,2V}$, 10^{-3} x A/cm ²	E_{corr} , mV	pH _f
SMSS-Sub.	2,679	39,435	-338	7,04
PNC 400	3,662	11,438	-307	7,01
PNC 450	3,754	46,424	-331	9,10
PNC 500	1,276	44,470	-371	9,07

Na Figura 4.50 são apresentadas micrografias do aspecto superficial das amostras do aço SMSS nitrocementado, após ensaios de corrosão. São apresentadas micrografias de toda a região exposta ao eletrólito (Figs. 4.50a-4.50c) e regiões 100x ampliadas no interior da área que sofreu corrosão (Figs. 4.50d-4.50f).

A curva de polarização da amostra do aço SMSS nitrocementada a 400°C apresentou um aumento repentino na corrente, logo após o potencial de corrosão (Fig. 4.49).

Posteriormente o valor da corrente volta a diminuir e então atinge o valor de $11\text{mA}/\text{cm}^2$ ao final do ensaio (Tab. 4.15). Verifica-se ainda que a superfície desta amostra apresentou a formação de pites e corrosão generalizada, em conjunto (Figs. 4.50a e 4.50d).

As curvas de corrosão do aço SMSS nitrocementado a 450 e 500°C foram bastante próximas, e sofreram aumentos bruscos na densidade de corrente, logo após o potencial de corrosão, para valores de 46 e $44\text{mA}/\text{cm}^2$, respectivamente, ao fim do ensaio. A observação da superfície dessas amostras, após o ensaio de polarização, revelou que ambas apresentaram características de corrosão generalizada com alta taxa dissolução e também a presença de pites (Figs. 4.50b, 4.50c, 4.50e e 4.50f). Porém, a camada produzida por nitrocementação a 450°C aparenta ter sido inteiramente corroída.

Os valores do pH_f das soluções salinas após polarização (Tab. 4.15), revelaram que ocorreu uma tendência de observação de valores de pH maiores para as amostras tratadas em 450 e 500°C. Além disto, para o tratamento de nitrocementação do aço SMSS, foi observada a presença de resíduo de corrosão com coloração alaranjada, na solução remanescente, para todas as amostras.

Figura 4.50 - Imagens por microscopia óptica da região corroída no aço SMSS nitrocementado nas temperaturas de: (a, d) 400°C, (b, e) 450°C e (c, f) 500°C, após polarização em NaCl 3,5%.

Apesar da amostra nitrocementada a 400°C ter apresentado a formação de pites (Figs. 4.50a e 4.50d) e observada a presença de resíduo de corrosão após polarização, seu potencial de corrosão foi o mais positivo (Tab. 4.15) e a densidade de corrente em altos potenciais foi a mais baixa (Fig. 4.49). Desta maneira esta amostra apresentou o melhor desempenho para imersão em solução de NaCl 3,5%, entre as amostras nitrocementadas.

De maneira geral, independente do tipo de tratamento (nitretação ou nitrocementação) ou do aço, austenítico (ASS e SASS) ou martensítico (SMSS), o aumento na temperatura de tratamento prejudicou o nível de resistência à corrosão da camada, em solução de NaCl 3,5%. De acordo com a difração de raios X, o aumento na temperatura de tratamento provoca a precipitação de carbonetos e/ou nitretos. Portanto, pode-se dizer que a presença destes carbonetos e/ou nitretos aparenta ser o fator responsável pela deterioração da resistência à corrosão das amostras tratadas por plasma.

A fadiga também é um fenômeno que ocasiona grandes falhas repentinas, abaixo dos limites, ocasionando aumento na frequência de manutenção, em equipamentos industriais (SURESH, 1998). Assim, as amostras nitretadas e nitrocementadas por plasma, dos aços ASS, SASS e SMSS, foram submetidas à ensaios de fadiga de contato para avaliação da influência dos tratamentos na resposta ao carregamento cíclico das camadas.

4.8 FADIGA DE CONTATO

São apresentados em seguida os resultados obtidos nos testes de fadiga de contato, após ensaios monotônicos (1 ciclo) e por fadiga (10^4 ciclos), referentes aos três aços ASS, SASS e SMSS nitretados e nitrocementados por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

4.8.1 Aço austenítico UNS S31603 (ASS)

A Figura 4.51 apresenta-se o mapa de dano, após ensaios monotônicos e cíclicos, no aço ASS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. No eixo das ordenadas são apresentadas as cargas e no eixo das abscissas o número de ciclos (1 e 10^4), para cada temperatura de tratamento. Na figura, os círculos cheios representam a presença de trincas circulares ao redor de toda a indentação, ou seja, fratura do revestimento. Já os círculos vazios representam a presença parcial ou nula, de trincas circulares.

De acordo com o critério adotado para a definição de fratura do revestimento, foram observadas cargas críticas monotônica (Pm) e cíclica (Pf), do mesmo nível (1000N), para a

amostra nitretada a 400°C. Na temperatura de 450°C a falha do revestimento ocorreu em 700N para o carregamento monotônico e 600N para o carregamento cíclico. Já para a amostra produzida a 500°C a falha foi observada a uma carga de 500N, para os dois tipos de carregamento. Observa-se que as cargas críticas Pm e Pf diminuem com o aumento da temperatura de tratamento.

Figura 4.51 - Mapa de danos, por fadiga e monotônico, para o aço ASS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na Figura 4.52 mostra-se o mapa de dano, após ensaios monotônicos e cíclicos, no aço ASS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Para a nitrocementação, como observado para a nitretação, as cargas críticas Pm e Pf diminuem com o aumento da temperatura de tratamento, tanto para o carregamento monotônico como para o cíclico. Verifica-se também que as cargas para fratura dos revestimentos nitretados e nitrocementados a 450 e 500°C foram semelhantes. Porém, foram observadas cargas para fratura da camada produzida por nitretação a 400°C, superiores às obtidas para a nitrocementação na mesma temperatura.

Figura 4.52 - Mapa de danos, por fadiga e monotônico, para o aço ASS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na Figura 4.53 são apresentadas impressões obtidas com a Pm, nas amostras nitretadas nas temperaturas de 400 (Fig. 4.53a), 450 (Fig. 4.53b) e 500°C (Fig. 4.53c). Verifica-se que a carga crítica diminuiu com a temperatura de tratamento, porém o diâmetro da impressão também decresce. Pode-se observar que a camada produzida a 400°C apresentou maior capacidade de deformação, devido à sua maior carga para o rompimento.

Figura 4.53 - Micrografias de impressões obtidas na Pm, para o aço ASS nitretado por plasma nas temperaturas de: (a) 400, (b) 450 e (c) 500°C.

A presença de trincas ao redor das impressões mostradas na Fig. 4.53 pode ser melhor visualizada na Figura 4.54, que apresenta regiões ampliadas de indentações produzidas por carregamento monotônico na carga Pm, no aço ASS nitretado a 400 (Fig. 4.54a) e 500°C (Fig.

4.54b). A presença das trincas circulares ao redor da impressão é apontada pelas seta, indicando a falha do revestimento.

Após cada ensaio de indentação, seja monotônico ou cíclico, os diâmetros das impressões finais foram medidos para o cálculo da tensão de contato. Os valores de carga monotônica crítica (Pm), tensão monotônica crítica (pm), carga cíclica crítica (Pf), tensão cíclica crítica (pf) e sensibilidade à fadiga [$1-(pf/pm)$] são expostos na Tabela 4.16.

Figura 4.54 - Ampliação das impressões obtidas na Pm, para o aço ASS nitretado por plasma nas temperaturas de: (a) 400, (b) 500°C.

O parâmetro de sensibilidade à fadiga representa o quão suscetível à fadiga é o material, assim quanto mais próximo de zero, menor a sensibilidade à fadiga do material, ou seja, seu comportamento é próximo a um material cerâmico (TARRÉS et al., 2009).

Verifica-se que as cargas críticas (Pm e Pf) diminuem com o aumento da temperatura de tratamento, tanto para a nitretação como para a nitrocementação. Porém, após os cálculos das tensões críticas (pm e pf) observa-se que estas se mantêm próximas e em patamares diferentes, sendo as tensões monotônicas sempre superiores às cíclicas.

Tabela 4.16 - Cargas e tensões críticas para carregamento monotônico e cíclico e sensibilidade à fadiga, para o aço ASS nitretado e nitrocementado por plasma.

ASS	Pm (N)	pm (MPa)	Pf (N)	pf (Mpa)	1-(pf/pm)
PN 400	1007	1945	1019	1746	0,102
PN 450	705	1964	612	1745	0,112
PN 500	504	2076	508	1797	0,134
PNC 400	818	1965	710	1814	0,077
PNC 450	705	1947	612	1756	0,098
PNC 500	503	2196	425	1956	0,109

Apesar da tendência observada, em relação aos valores de sensibilidade à fadiga (Tab. 4.16), verifica-se que são bastante próximos de zero, indicando que as camadas produzidas apresentam comportamento mecânico frágil.

Na Figura 4.55 são apresentados os valores de p_m e p_f para os tratamentos de nitretação e nitrocementação, em função da temperatura de tratamento. A linha pontilhada nesta figura representa a dureza do substrato, obtida por indentação monotônica. Observa-se que as camadas produzidas apresentaram tensão de ruptura, levemente superior ao nível de dureza do substrato do aço ASS.

Como observado, os valores de tensão crítica são bastante próximos, quando comparados os dois tratamentos, porém sempre superiores para o carregamento monotônico. Este fato indica que o carregamento cíclico diminuiu a tensão de ruptura/falha dos revestimentos, evidenciando o fenômeno da fadiga. Verifica-se ainda, valores de p_m e p_f levemente maiores para a temperatura de 500°C, em comparação às outras temperaturas.

Figura 4.55 - Variação das tensões críticas p_m e p_f , para o aço ASS nitretado e nitrocementado por plasma, em função da temperatura de tratamento.

Pode-se dizer então, que a modificação na temperatura de tratamento não gerou alterações significativas nas propriedades de fadiga dos revestimentos, produzidos tanto por nitretação como por nitrocementação, no aço ASS.

4.8.2 Aço superaustenítico UNS S31254 (SASS)

A Figura 4.56 apresenta o mapa de dano, após ensaios monotônicos e cíclicos, no aço SASS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. Verificou-se a ocorrência de dano no revestimento produzido a 400°C em 1400N em 1300N, para o carregamento monotônico e cíclico, respectivamente. Para a nitretação a 450°C se obteve Pm e Pf iguais, com valor de 500N. Já para a amostra nitretada a 500°C foi observada uma carga monotônica crítica de 400N e cíclica de 300N.

Figura 4.56 - Mapa de danos, por fadiga e monotônico, para o aço SASS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na Figura 4.57 apresenta-se o mapa de dano, após ensaios monotônicos e cíclicos, no aço ASS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. Como observado para o aço ASS, as cargas Pm e Pf diminuem com o aumento da temperatura.

O aço SASS nitrocementado a 400°C apresentou um carga Pm de 800N e Pf de 700N. O tratamento por plasma a 450°C resultou em uma carga crítica monotônica de 500N e cíclica de 400N e o tratamento a 500°C, carga crítica monotônica de 400N e cíclica de 300N.

Comparando-se os resultados entre os dois processos de tratamento por plasma verifica-se que as condições a 450 e 500°C apresentaram cargas críticas semelhantes. Porém, foram observadas cargas para fratura da camada produzida por nitretação a 400°C, superiores às obtidas para a nitrocementação na mesma temperatura.

Figura 4.57 - Mapa de danos, por fadiga e monotônico, para o aço SASS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na Figura 4.58 são apresentadas impressões obtidas com a Pf, em amostras do aço SASS nitrocementadas nas temperaturas de 400 (Fig. 4.58a), 450 (Fig. 4.58b) e 500°C (Fig. 4.58c). Verifica-se que a carga crítica diminui com a temperatura de tratamento, porém o diâmetro da impressão também decresce, como observado para o aço ASS.

Figura 4.58 - Micrografias de impressões obtidas na Pf, para o aço SASS nitrocementado por plasma nas temperaturas de: (a) 400, (b) 450 e (c) 500°C.

A presença de trincas ao redor das impressões é melhor visualizada na Figura 4.59, que apresenta regiões ampliadas de indentações produzidas por carregamento monotônico (Fig. 4.59a) e cíclico (Fig. 4.59b), ambos com carga de 400N, no aço SASS nitrocementado a 450°C. A presença das trincas circulares ao redor da impressão é apontada pelas seta, indicando a falha do revestimento. Verifica-se que a indentação produzida por carregamento

cíclico (Fig. 4.59b) produziu trincas ao redor de toda indentação, o que não ocorreu para o carregamento monotônico.

Figura 4.59 - Micrografias de impressões obtidas por carregamento: (a) monotônico e (b) cíclico na carga de 400N, para o aço SASS nitrocementado a 450°C.

Na Tabela 4.17 são apresentados os valores das cargas e tensões críticas, bem como a sensibilidade à fadiga, para o aço SASS nitretado e nitrocementado. Após os cálculos das tensões críticas (pm e pf) observa-se que as tensões monotônicas foram sempre superiores às cíclicas. Este fato ressalta o fenômeno da fadiga, que pode provocar falhas abaixo dos limites.

Tabela 4.17 - Cargas e tensões críticas para carregamento monotônico e cíclico e sensibilidade à fadiga, para o aço SASS nitretado e nitrocementado por plasma.

SASS	Pm (N)	pm (MPa)	Pf (N)	pf (Mpa)	1-(pf/pm)
PN 400	1406	1969	1327	1933	0,018
PN 450	509	2119	516	1955	0,077
PN 500	413	2345	311	2148	0,084
PNC 400	805	1993	714	1949	0,022
PNC 450	511	1884	408	1824	0,032
PNC 500	410	1973	310	1881	0,047

Apesar da tendência observada, em relação aos valores de sensibilidade à fadiga (Tab. 4.17), verifica-se que foram bastante próximos de zero, mostrando o comportamento mecânico frágil das camadas produzidas.

Na Figura 4.60 apresenta-se a variação dos valores de pm e pf, para o aço SASS nitretado e nitrocementado, em função da temperatura. A linha pontilhada presente figura representa a dureza do substrato, obtida por indentação monotônica. Observa-se que as camadas produzidas apresentaram tensão de ruptura, levemente superior ao nível de dureza do substrato do aço SASS.

Figura 4.60 - Variação das tensões críticas pm e pf, para o aço SASS nitretado e nitrocementado por plasma, em função da temperatura de tratamento.

Como observado, os valores de tensão crítica foram bastante próximos na temperatura de tratamento de 400°C, tanto para a nitretação como para a nitrocementação. Nas temperaturas de 450 e 500°C verifica-se valores de tensões levemente superiores para o tratamento de nitretação.

No caso do aço SASS, se observou também valores de pm maiores que pf, o indica que o carregamento cíclico diminui a tensão de falha dos revestimentos. Pode-se dizer então, que a modificação na temperatura de tratamento não gerou alterações significativas nas propriedades de fadiga dos revestimentos, produzidos tanto por nitretação como por nitrocementação, no aço SASS.

4.8.3 Aço supermartensítico UNS S41425 (SMSS)

A Figura 4.61 apresenta o mapa de dano após ensaios monotônicos e por de fadiga de contacto no aço SMSS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. A amostra nitretada a 400°C apresentou um valor da Pm de 1100N e Pf de 900N. As amostras nitretadas a 450 e 500°C apresentaram Pm de 600 e 400N, respectivamente, sendo que a Pf foi a mesmo que a Pm, para as duas amostras.

Figura 4.61 - Mapa de danos, por fadiga e monotônico, para o aço SMSS nitretado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

A Figura 4.62 apresenta o mapa de dano após ensaios monotônicos e cíclicos, no aço SMSS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Figura 4.62 - Mapa de danos, por fadiga e monotônico, para o aço SMSS nitrocementado por plasma nas temperaturas de 400, 450 e 500°C.

A amostra nitrocementada a 400°C apresentou um valor de P_m de 1100N e P_f de 1000N. As amostras nitretadas a 450 e 500°C apresentaram P_m de 500 e 400N, respectivamente, sendo que o P_f foi o mesmo que o P_m , para as duas amostras.

Os mapas de dano das amostras do aço SMSS, nitretadas e nitrocementadas, revelam que para os dois tratamentos, a Pm e a Pf diminuem com o aumento da temperatura. Esses níveis de cargas críticas foram próximos, para os dois tratamentos.

Na Figura 4.63 são apresentadas impressões obtidas com a Pm, em amostras do aço SMSS nitrocementadas nas temperaturas de 400 (Fig. 4.63a), 450 (Fig. 4.63b) e 500°C (Fig. 4.63c). Verifica-se que a carga crítica diminui com a temperatura de tratamento, porém o diâmetro da impressão também decresce.

Figura 4.63 - Micrografias de impressões obtidas na Pm, para o aço SMSS nitrocementado por plasma nas temperaturas de: (a) 400, (b) 450 e (c) 500°C.

A presença de trincas ao redor das impressões é melhor visualizada na Figura 4.64, que apresenta regiões ampliadas de indentações produzidas por carregamento monotônico (Fig. 4.64a) e cíclico (Fig. 4.64b), ambos na carga de 1000N, no aço SMSS nitrocementado a 400°C.

Figura 4.64 - Micrografias de impressões obtidas por carregamento: (a) monotônico e (b) cíclico na carga de 1000N para o aço SMSS nitrocementado a 400°C.

A presença das trincas circulares ao redor da impressão é apontada pelas seta, indicando a falha do revestimento. Verifica-se que a indentação produzida por carregamento cíclico (Fig. 4.64b) produziu trincas ao redor de toda indentação, o que não ocorreu para o carregamento monotônico, na mesma carga.

Na Tabela 4.18 são apresentados os valores das cargas e tensões críticas, bem como a sensibilidade à fadiga, para o aço SMSS nitretado e nitrocementado. No caso do aço SMSS, apenas para a temperatura de tratamento de 400°C a pm foi maior que a pf. Para as temperaturas de 450 e 500°C, tanto para a nitretação como para a nitrocementação, foram observados valores de pf maiores ou próximos aos de pm. Isto pode indicar uma sensibilidade à fadiga nula, ou seja, comportamento muito próximo ao de um material cerâmico.

Tabela 4.18 - Cargas e tensões críticas para carregamento monotônico e cíclico e sensibilidade à fadiga, para o aço SMSS nitretado e nitrocementado por plasma.

SMSS	Pm (N)	pm (MPa)	Pf (N)	pf (Mpa)	1-(pf/pm)
PN 400	1114	3378	916	3237	0,042
PN 450	617	2578	611	2648	0
PN 500	409	2357	407	2559	0
PNC 400	1109	3426	1017	3358	0,020
PNC 450	514	3066	509	3063	0
PNC 500	402	2357	408	2520	0

Na Figura 4.65 são apresentados os valores de pm e pf para o aço SMSS nitretado e nitrocementado, em função da temperatura de tratamento. A linha pontilhada nesta figura representa a dureza do substrato, obtida por indentação monotônica. Observa-se que as camadas produzidas a 400°C apresentaram tensão de ruptura próxima ao nível de dureza observado para o substrato do aço SMSS. Já as camadas produzidas a 450 e 500°C resultaram em tensões de ruptura inferiores à dureza do substrato.

Figura 4.65 - Variação das tensões críticas pm e pf, para o aço SMSS nitretado e nitrocementado por plasma, em função da temperatura de tratamento.

No caso do aço SMSS foi observada uma tendência de diminuição nas tensões críticas (pm e pf) com o aumento da temperatura de tratamento, o que pode indicar uma melhor resposta à fadiga para as amostras produzidas em temperaturas mais baixas (400°C).

5 CONCLUSÕES

Os tratamentos de nitretação e nitrocementação produziram camadas contínuas e homogêneas, com suas espessuras aumentadas com a temperatura de tratamento. No caso dos aços austeníticos obteve-se espessuras mais elevadas com o tratamento de nitrocementação, e para o aço martensítico as espessuras foram maiores para a nitretação, em uma dada temperatura.

A difração de raios X indicou que as fases expandidas, fase-S ou α'_N , foram obtidas nas temperaturas de tratamento mais baixas. Para os aços austeníticos foram observadas camadas compostas pela fase-S a 400°C, e com o aumento da temperatura ocorreu também a precipitação de carbonetos e/ou nitretos. O aço SASS apresentou maior parâmetro (a_0) e expansão (E_p) que o aço ASS, o que pode estar relacionado aos teores originais de N e Cr mais elevados presentes no mesmo. No caso do aço SMSS foram observados nitretos e/ou carbonetos mesmo a 400°C, em adição à fase α'_N , e suas quantidades aumentaram com a temperatura de tratamento.

A fase-S apresentou alta densidade de falhas de empilhamento, um dos fatores responsáveis pelo aumento na difusividade dos intersticiais. Esta fase se decompôs parcialmente, já no tratamento a 450°C, em uma microestrutura lamelar composta por ferrita e nitreto de cromo.

As durezas das camadas aumentaram com a temperatura de tratamento, para os três aços estudados. Todas as camadas promoveram melhorias acentuadas nos desempenhos tribológicos, quando comparadas com os substratos. Nos aços austeníticos verificou-se que as resistências ao desgaste aumentaram com a diminuição da temperatura de tratamento. No aço martensítico, o efeito foi inverso.

O aumento na temperatura de tratamento diminuiu a resistência à corrosão das amostras nitretadas e nitrocementadas dos três aços estudados, provavelmente devido a precipitação de carbonetos e/ou nitretos.

As camadas obtidas no aço SASS apresentaram os melhores desempenhos quanto ao desgaste e à corrosão, em comparação com as demais amostras.

Os ensaios de fadiga de contato indicaram que nos aços austeníticos o aumento na temperatura de tratamento não causou mudanças significativas nas tensões de ruptura das camadas. No aço martensítico, tal tensão diminuiu com o aumento da temperatura.

REFERÊNCIAS

- ADDA, Y.; PHILIBERT, J. (1966). **La diffusion dans les solides**. 2ed., Presses Universitaires de France: Paris, 1268p.
- AKSOY, M.; YILMAZ, O.; KORKUT, M.H. (2001). The effect of strong carbide-forming elements on the adhesive wear resistance of ferritic stainless steel. **Wear**, v.249, n.8, p.639-646.
- ALLEN, C.; LI, C.X.; BELL, T. (2003). The effect of fretting on the fatigue behaviour of plasma nitrided stainless steels. **Wear**, v.254, p.1106-1112.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS - **ASM** (1992), ASM Handbook, Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology, ASM International, ISBN: 0-87170-377-7, USA, 1879p.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS - **ASM** (1994), ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering, ASM International, ISBN: 0-87170-377-7, USA, 2535p.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS - **ASM** (1994)a, ASM Specialty Handbook: Stainless Steels, ASM International, ISBN: 0-87170-503-6, USA, 576p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM A276** (2010). Standard specification for stainless steel bars and shapes, v.01.03, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM E384** (2011). Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials, v.03.01, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM G59** (2009). Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements, v.03.02, 2009.
- BADDOO, N.R. (2008). Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. **Journal of Constructional Steel Research**, v.64, p.1199-1206.
- BANDY, R.; VAN ROOYEN, D. (1985). Properties of nitrogen-containing stainless steels alloy designed for high resistance to pitting. **Corrosion**, v.41, n.4, p.228-233.
- BAYER, R.G. (1994). **Mechanical wear prediction and prevention**, 1ed., Marcel Dekker, ISBN: 978-0824790271, 672p.
- BELL, T. (2002). Surface engineering of austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, v.18, n.6, p.415-422.
- BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. (2000). Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v.59, p.14-23.

BLAWERT, C. et al. (2000). Characterization of duplex layer structures produced by simultaneous implantation of nitrogen and carbon into austenitic stainless steel X5CrNi189. **Surface and Coatings Technology**, v.128-129, p.219-225.

BLAWERT, C. et al. (2001). The effect of HV in the nitriding of ferritic steels by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v.142-144, p.376-383.

BRÜHL, S.P. et al. (2010). Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v.204, p.3280-3286.

BUDINSKI, K.G. (1988). **Surface Engineering for Wear Resistance**, Prentice Hall: New Jersey, ISBN: 978-0138779375, 384p.

CESCHINI, L.; MINAK, G. (2008). Fatigue behaviour of low temperature carburised AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.202, p.1778-1784.

CHENG, Z. et al. (2005). Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.191, p.195-200.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. (2004). On the crystallographic structure of S-phase. **Scripta Materialia**, v.50, p.35-37.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. (2005). Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. **Surface Engineering**, v.21, p.445-455.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. (2009). Stress and composition of carbon stabilized expanded austenite on stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.40, p.1791-1798.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. (2009)a. Low-temperature gaseous surface hardening of stainless steel: the current status. **International Journal of Materials Research**, v.100, p.1361-1377.

CORENGIA, P. et al. (2006). Friction and rolling-sliding wear of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Wear**, v.260, p.479-485.

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

DONG, H.; ESFANDIARI, M.; LI, X.Y. (2008). On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.202, p.2969-2975.

ESFANDIARI, M.; DONG, H. (2007). Improving the surface properties of A286 precipitation-hardening stainless steel by low-temperature plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v.201, p.6189-6196.

FERNANDES, F.A.P. et al. (2008). Stainless steel property improvement by ion nitriding and nitrocarburizing. **Heat Treating Progress**, v.8, n.4, p.41-43.

FERNANDES, F.A.P. et al. (2010). Ion nitriding of a superaustenitic stainless steel: Wear and corrosion characterization. **Surface and Coatings Technology**, v.204, n.18-19, p.3087-3090.

FERNANDES, F.A.P. et al. (2010)a. Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316L austenitic stainless steel. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v.40, n.2, p.175-179.

FERNANDES, F.A.P. et al. (2011). Effect of temperature and pressure on wear properties of ion nitrided AISI 316 and 409 stainless steels. **Journal of ASTM International**, v.8, n.6. doi: 10.1520/JAI103254.

FERNANDES, F.A.P. et al. (2011)a. Análise cristalográfica da austenita expandida em aços inoxidáveis. Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 66., 2011, São Paulo. **Anais...**São Paulo: p. 1-11.

FERNANDES, F.A.P. et al. (2011)b. Decomposition of expanded austenite in AISI 316L stainless steel nitrided at 450°C. International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, 19., 2011, Glasgow. **Proceedings...**Glasgow: p. 1-5.

FEWELL, M.P. et al. (2000). The nature of expanded austenite. **Surface and Coatings Technology**, v.131, p.300-306.

FEWELL, M.P.; PRIEST, J.M. (2008). High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation. **Surface and Coatings Technology**, v.202, p.1802-1815.

FOSSATI, A. et al. (2006). Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v.48, p.1513-1527.

FRANDSEN, R.B.; CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. (2006). Simultaneous surface engineering and bulk hardening of precipitation hardening stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p.5160-5169.

FRANKEL, G.S. (1998). Pitting corrosion of metals. **Journal of Electrochemical Society**, v.145, n.6, p.2189-2198.

GRÄFEN, W.; EDENHOFER, B. (2005). New developments in thermo-chemical diffusion processes. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p.1830-1836.

GRÜN, R.; GÜNTHER, H.J. (1991). Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits. **Materials Science and Engineering A**, v.140, p.435-441.

GUIBERTEAU, F. et al. (1993). Indentation fatigue. **Philosophical Magazine A**, v.68, n.5, p.1003-1016.

HEINO, S.; KARLSSON, B. (2001). Cyclic deformation and fatigue behaviour of 7Mo-0.5N superaustenitic stainless steel-slip characteristics and development of dislocation structures. **Acta Materialia**, v.49, p.353-363.

HONEYCOMBE, R.W.K.; BHADSHIA, H.K.D.H. (2006). **Steels: Microstructure and Properties**, 3ed., Butterworth-Heinemann: Oxford, ISBN: 978-0750680844, 360p.

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

KIM, S.K. et al. (2003). Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v.163-164, p.380-385.

KRAUSS, G. (1980). **Principles of Heat Treatment of Steel**, 1ed., American Society for Metals, ISBN: 978-0871701008, 291p.

LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H.-J. (1999). Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v.116-119, p.205-211.

LAWN, B.R. (1998). Indentation of ceramics with spheres: a century after Hertz. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, p.1977-1994.

LAWN, B.R. et al. (2002). Overview: damage in brittle layer structures from concentrated loads. **Journal of Materials Research**, v.17, p.3019-3036.

LEI, M.K.; ZHU, X.M. (2005). Plasma-based low-energy ion implantation of austenitic stainless steel for improvement in wear and corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v.193, p.22-28.

LEVEY, P.R.; VAN BENNEKOM, A. (1996). A mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steels. **Corrosion**, v.51, n.12, 911-921.

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

LIANG, W. et al. (2000). The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v.130, p.304-308.

LI, C.X.; BELL, T. (2004). Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear**, v.256, p.1144-1152.

LI, C.X.; BELL, T. (2004)a. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v.46, p.1527-1547.

LI, C.X.; BELL, T. (2006). Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, v.48, p.2036-2049.

LI, C.X.; BELL, T. (2007). A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v.23, n.3, p.355-361.

LI, C.X.; GEORGES, J.; LI, X.Y. (2002). Active screen plasma nitriding of austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, v.18, p.453-458.

LI, G.-J. et al. (2008). Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.202, p.2749-2754.

LIU, R.L.; YAN, M.F. (2010). The microstructure and properties of 17-4PH martensitic precipitation hardening stainless steel modified by plasma nitrocarburizing. **Surface and Coatings Technology**, v.204, p.2251-2256.

LI, X.Y. et al. (2002). Thermal stability of carbon S phase in 316 stainless steel. **Surface Engineering**, v.18, n.6, p.448-452.

LI, Y. et al. (2012). Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential. **Surface and Coatings Technology**, v.206, p.2430-2437.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. (2009). Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, v.65, p.39-104.

MARCHEV, K. et al. (1999). The m phase layer on ion nitrided austenitic stainless steel (III): an epitaxial relationship between the m phase and the γ parent phase and a review of structural identifications of this phase. **Surface and Coatings Technology**, v.116-119, p.184-188.

MARCHEV, K. et al. (1999)a. The metastable m phase layer on ion-nitrided austenitic stainless steels Part 2: crystal structure and observation of its two-directional orientational anisotropy. **Surface and Coatings Technology**, v.112, p.67-70.

MARCUS, P. (2011). **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**, 3ed., CRC Press: New York. ISBN: 978-1420094626, 941p.

MELETIS, E.I.; SINGH, V.; JIANG, J.C. (2002). On the single phase formed during low-temperature plasma nitriding of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science Letters**, v.21, p.1171-1174.

MENTHE, E. et al. (1995). Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.74-75, p.412-416.

MITCHELL, D.R.G. et al. (2003). Characterisation of PI3 and RF plasma nitrided austenitic stainless steels using plan and cross-sectional TEM techniques. **Surface and Coatings Technology**, v.165, p.107-118.

NAGARAJAN, S.; RAJENDRAN, N. (2009). Crevice corrosion behaviour of superaustenitic stainless steels: Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy studies. **Corrosion Science**, v.51, p.217-224.

ODDERSHEDE, J.; CHRISTIANSEN, T.L.; STÅHL, K. (2008). Modelling the X-ray powder diffraction of nitrogen expanded austenite using the Debye formula. **Journal of Applied Crystallography**, v.41, p.537-543.

OLDEN, V.; THAULOWA, C.; JOHNSEN, R. (2008). Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels. **Materials and Design**, v.29, p.1934-1948.

OSOZAWA, K.; OKATO, N. (1976). Passivity and its breakdown on iron and iron based alloys, p. 135. **NACE** (USA-Japan Seminar, Honolulu), Houston, TX.

OU, K.-L. et al. (2011). Surface modification of austenitic stainless steel with plasma nitriding for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, v.206, p.1142-1145.

OZTURK, O.; WILLIANS, D. L. (2002). Thermal stability of the high-N solid-solution layer on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.158-159, p.288-294.

PATERSON, M.S. (1952). X-ray diffraction by face-centred cubic crystals with deformation faults. **Journal of Applied Physics**, v.23, p.805-811.

QU, J.; BLAU, P.J.; JOLLY, B.C. (2007). Tribological properties of stainless steels treated by colossal carbon supersaturation. **Wear**, v.263, p.719-726.

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

ROBERGE, P.R. (1999). **Handbook of Corrosion Engineering**, McGraw-Hill: New York, ISBN: 978-0070765160, 1140 p.

RUTHERFORD, K.L.; HUTCHINGS, I.M. (1996). A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v.79, p.231-239.

RUTHERFORD, K.L.; HUTCHINGS, I.M. (1997). Theory and application of a micro-scale abrasive wear test. **Journal of Testing and Evaluation**, v.25, n.2, p.250-260.

SCHWEITZER, P.A. (2007). **Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals**, 2ed., London: CRC Press ISBN: 978-0849382437, 752p.

SEDRIKS, A.J. (1996). **Corrosion of Stainless Steels**, 2ed., New York: John Wiley & Sons, ISBN: 978-0471007920, 464p.

SHANKER, P.; SUNDARARAMAN, D.; RANGANATHAN, S. (1998). Clustering and ordering of nitrogen in nuclear grade 316LN austenitic stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v.254, p.1-8.

SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. (1994). **Corrosion: Metal/Environment Reactions**, 3ed., Butterworth-Heinemann: Oxford, ISBN 0-7506-1077-8, 1200p.

SMITH, A.F. (1984). The friction and sliding wear of unlubricated 316 stainless steel at room temperature in air. **Wear**, v.96, p.301-318.

STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W. (1999). **Engineering Tribology**, 2ed., Australia: Butterworth Heinemann, ISBN: 978-0750678360, 832p.

STACHOWIAK, G.W. (2006). **Wear - Materials, Mechanisms and Practice**, 1ed. England: John Wiley and Sons, ISBN: 978-0470016282, 478p.

SUN, Y. (2005). Hybrid plasma surface alloying of austenitic stainless steels with nitrogen and carbon. **Materials Science and Engineering A**, v.404, p.124-129.

SUN, Y.; HARUMAN, E. (2011). Tribocorrosion behaviour of low temperature plasma carburised 316L stainless steel in 0.5 M NaCl solution. **Corrosion Science**, v.53, p.4131-4140.

SUN, Y.; BELL, T. (1993). The role of oxidation in the wear of plasma nitrided and PVD TiN coated steel. **Wear**, v.166, p.119-125.

SUN, Y.; BELL, T. (1998). Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear**, v.218, p.34-42.

SUN, Y.; BELL, T. (2002). Effect of layer thickness on the rolling-sliding wear behavior of low-temperature plasma-carburized austenitic stainless steel. **Tribology Letters**, v.13, p.29-34.

SUN, Y.; BELL, T. (2003). Low temperature plasma nitriding characteristics of precipitation hardening stainless steel. **Surface Engineering**, v.19, n.5, p. 331-336.

SUN, Y.; LI, X.Y.; BELL, T. (1999). X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science**, v.34, p.4793-4802.

SURESH, S. (1998). **Fatigue of Materials**, Cambridge: University Press, ISBN: 978-0521578479, 704p.

TARRÉS, E. et al. (2009). Contact fatigue behavior of PVD-coated hardmetals. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.27, p.323-331.

THAIWATTHANA, S. et al. (2002). Comparison studies on properties of nitrogen and carbon S phase on low temperature plasma alloyed AISI 316 stainless steel. **Surface Engineering**, v.18, p.433-437.

TOKAJI, K.; KOHYAMA, K.; AKITA, M. (2004). Fatigue behaviour and fracture mechanism of a 316 stainless steel hardened by carburizing. **International Journal of Fatigue**, v.26, p.543-551.

TOTTEN, G.E. et al. (2012). Microstructural Characterization of Layers Produced by Plasma Nitriding on Austenitic and Superaustenitic Stainless Steel Grades. **Journal of ASTM International**, v.9, n.2. doi: 10.1520/JAI103564.

WAGNER, C.N.J.; BOISSEAU, J.P.; AQUA, E.N. (1965). X-Ray diffraction study of plastically deformed copper. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.233, p.1280-1286.

WILLIAMSON, D.L. et al. (1994). Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. **Surface and Coatings Technology**, v.65, p.15-23.

WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. (2009). **Transmission electron microscopy**: a textbook for materials science, Springer Science and Business Media, LLC, New York, ISBN: 978-0387765020, 760p.

XI, Y.T. et al. (2008). Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature, **Acta Metallurgica Sinica**, v.21, n.1, p.21-29.

XU, X.L. et al. (2000). Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.132, p.270-274.

XU, X.L. et al. (2000)a. Study of microstructure of low-temperature plasma-nitrided AISI 304 stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.31, p.1193-1199.

XU, X. et al. (2003). Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.162, p.242-247.

YAN, M.F.; LIU, R.L. (2010). Influence of process time on microstructure and properties of 17-4PH steel plasma nitrocarburized with rare earths addition at low temperature. **Applied Surface Science**, v.256, p.6065-6071.

YAN, M.F.; LIU, R.L.; WU, D.L. (2010). Improving the mechanical properties of 17-4PH stainless steel by low temperature plasma surface treatment. **Materials and Design**, v.31, p.2270-2273.

ZHANG, H.; FANG, Z.Z.; BELNAP, J. (2007) Quasi-plastic deformation of WC-Co composites loaded with a spherical indenter. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.38, p.552-561.

ZHANG, Z.L.; BELL, T. (1985). Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. **Surface Engineering**, v.1, p.131-136.

ANEXO

Artigos completos publicados em anais de congressos:

Internacionais: 14

Nacionais: 24

Artigos completos publicados em periódicos:

FERNANDES, F.A.P.; HECK, S.C.; PICON, C.A.; TOTTEN, G.E.; CASTELETTI, L.C. (2012). Wear and corrosion resistance of pack chromised carbon steel. **Surface Engineering**, Aceito.

TOTTEN, G.E.; CASTELETTI, L.C.; FERNANDES, F.A.P.; GALLEGOS, J. (2012). Microstructural Characterization of Layers Produced by Plasma Nitriding on Austenitic and Superaustenitic Stainless Steel Grades. **Journal of ASTM International** (Online), v. 9, n. 2, p. 103564.

FERNANDES, F.A.P.; HECK, S.C.; PEREIRA, R.G.; NASCENTE, P.A.P.; CASTELETTI, L.C. (2011). Effect of Temperature and Pressure on Wear Properties of Ion Nitrided AISI 316 and 409 Stainless Steels. **Journal of ASTM International** (Online), v. 8, p. 103254.

CASTELETTI, L.C.; FERNANDES, F.A.P.; HECK, S.C.; PICON, C.A.; TOTTEN, G.E. (2011). Effect of Plasma Nitriding on the Wear and Corrosion Properties of Hastelloy CW2M Alloy. **Journal of ASTM International** (Online), v. 8, p. 103253.

MATTAR, A.R.; HECK, S.C.; LOMBARDI-NETO, A.; FERNANDES, F.A.P.; TOTTEN, G.E.; CASTELETTI, L.C. (2011). Influence of alloying elements Cu, Ni and Mo on mechanical properties and austemperability of austempered ductile iron. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 5, p. 78-82.

CRUZ, K.S.; MEZA, E.S.; FERNANDES, F.A.P.; QUARESMA, J.M.V.; CASTELETTI, L.C.; GARCIA, A. (2010). Dendritic Arm Spacing Affecting Mechanical Properties and Wear Behavior of Al-Sn and Al-Si Alloys Directionally Solidified under Unsteady-State Conditions. **Metallurgical and Materials Transactions. A**, v. 41, p. 972-984.

FERNANDES, F.A.P.; HECK, S.C.; PEREIRA, R.G.; PICON, C.A.; NASCENTE, P.A.P.; CASTELETTI, L.C. (2010). Ion nitriding of a superaustenitic stainless steel: Wear and corrosion characterization. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 3087-3090.

CASTELETTI, L.C.; LOMBARDI-NETO, A.; TOTTEN, G.E.; HECK, S.C.; FERNANDES, F.A.P. (2010). Use of Fe-31Mn-7.5Al-1.3Si-0.9C Alloy for Fabrication of Resistive Elements. **Journal of ASTM International** (Online), v. 7, p. 102605.

PICON, C.A.; FERNANDES, F.A.P.; RODRIGUES, C.A.D.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CASTELETTI, L.C. (2010). Study of pitting corrosion mechanisms in sea water of supermartensitic stainless steels microalloyed with Nb and Ti. **Jinshu Rèchuli: Heat Treatment of Metals** (Beijing), v. 25, p. 25-29.

CASTELETTI, L.C.; ARNONI, E.A.B.; FERNANDES, F.A.P.; LOMBARDI-NETO, A.; TOTTEN, G.E. (2010). Effect of the HVOF Deposition Process in the Chemical Composition of Tungsten Carbide Layers with Cobalt or Nickel Binders. **Journal of ASTM International** (Online), v. 7, p. 102606.

CASTELETTI, L.C.; FERNANDES, F.A.P.; LOMBARDI-NETO, A.; PICON, C.A.; TREMILIOSI-FILHO, G. (2010). Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis com Nb endurecíveis por precipitação. **Revista da Escola de Minas** (Impresso), v. 63, p. 91-95.

CASTELETTI, L.C.; FERNANDES, F.A.P.; LOMBARDI-NETO, A.; PICON, C.A.; TREMILIOSI-FILHO, G. (2010). Caracterização de camadas nitrocementadas por plasma produzidas no aço inoxidável austenítico AISI 316L. **Revista da Escola de Minas** (Impresso), v. 63, p. 143-146.

CASTELETTI, L.C.; FERNANDES, F.A.P.; SILVA, E.B.; PICON, C.A.; TREMILIOSI-FILHO, G. (2010). Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação nitretados. **Revista da Escola de Minas** (Impresso), v. 63, p. 123-127.

CASTELETTI, L.C.; FERNANDES, F.A.P.; TAKEYA, G.S.; PICON, C.A.; TREMILIOSI-FILHO, G. (2010). Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420 depositado por processos variados de aspersão térmica. **Revista da Escola de Minas** (Impresso), v. 63, p. 87-90.

PICON, C.A.; FERNANDES, F.A.P.; TREMILIOSI-FILHO, G.; RODRIGUES, C.A.D.; CASTELETTI, L.C. (2010). Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti. **Revista da Escola de Minas** (Impresso), v. 63, p. 65-69.

FERNANDES, F.A.P.; HECK, S.C.; PEREIRA, R.G.; LOMBARDI-NETO, A.; TOTTEN, G.E.; CASTELETTI, L.C. (2010). Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316L austenitic stainless steel. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 40, p. 175-179.

CASTELETTI, L.C.; ARNONI, E.A.B.; LOMBARDI-NETO, A.; FERNANDES, F.A.P.; TOTTEN, G.E. (2010). Effect of binders and surface finish on wear resistance of HVOF coatings. **Surface Engineering**, v. 26, p. 440-446.

CASTELETTI, L.C.; FERNANDES, F.A.P.; LOMBARDI-NETO, A.; PICON, C.A.; TREMILIOSI-FILHO, G.; TOTTEN, G.E. (2009). Characterization of plasma nitrocarburized layers produced on AISI 316L stainless steel. **Jinshu Rèchuli: Heat Treatment of Metals** (Beijing), v. 3, p. 17-20.

CASTELETTI, L.C. ; FERNANDES, F.A.P.; LOMBARDI-NETO, A.; PICON, C.A.; TOTTEN, G.E. (2009). Corrosion resistance evaluation of precipitation hardening stainless steel with niobium. **Jinshu Rèchuli: Heat Treatment of Metals** (Beijing), v. 24, p. 25-28.

CASTELETTI, L.C.; FERNANDES, F.A.P.; HECK, S.C.; OLIVEIRA, C.K.N.; LOMBARDI-NETO, A.; TOTTEN, G.E. (2009). Pack and Salt Bath Diffusion Treatments on Steels. **Heat Treating Progress**, v. 9, p. 49-52.

FERNANDES, F.A.P.; LOMBARDI-NETO, A.; CASTELETTI, L.C.; OLIVEIRA, A.M.; TOTTEN, G.E. (2008). Stainless Steel Property Improvement by Ion Nitriding and Nitrocarburizing. **Heat Treating Progress**, v. 8, p. 41-43.