**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Tese de Doutorado**

# "MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS DE AÇO Ti-UBC POR PROCESSOS A PLASMA EM CONFIGURAÇÃO TRIODO: INFLUÊNCIA NO COMPORTAMENTO AO DESGASTE E À CORROSÃO"

**Autor: Carlos Alberto Llanes Leyva**
**Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Geralda Cristina Durães de Godoy - UFMG**
**Co-orientador: Prof. Dr. Antônio César Bozzi - UFES**
**Julho/2011**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Carlos Alberto Llanes Leyva

# MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS DE AÇO Ti-UBC POR PROCESSOS A PLASMA EM CONFIGURAÇÃO TRIODO: INFLUÊNCIA NO COMPORTAMENTO AO DESGASTE E À CORROSÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Engenharia de Superfícies
Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Geralda Cristina Durães de Godoy
Co-orientador: Prof. Dr. Antônio César Bozzi

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2011

**APROVAÇÃO**

***"Ser culto es la única forma de ser libre"***

**José Martí**

***A la familia, con amor***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente a todos os meus professores, colegas, alunos, amigos que tanto contribuíram para a realização deste trabalho e para a minha formação e instrução - pessoal e profissional - em tempo passado e presente. Citar nominalmente a cada um de vocês, que sabem do meu carinho e gratidão, seria longo e supõe risco de omissão da minha parte.

Tenho sim a obrigação moral e o prazer de agradecer por extenso à Prof. Geralda Cristina Durães de Godoy, pela grande amizade de mais de uma década, pelo incentivo de sempre, e em especial pela orientação constante na execução do trabalho de tese.

Também, agradeço ao Prof. Antônio César Bozzi pela amizade e pelo empenho demonstrado na condução dos trabalhos, em particular durante a etapa prática em laboratório.

Agradecimento especial à USIMINAS, que forneceu amostras e informações necessárias para a realização da pesquisa, além de incentivar através de estágios e bolsas aos alunos de graduação em Engenharia Metalúrgica que me auxiliaram no desenvolvimento do trabalho. Também, agradeço aos meus professores, aos colegas, aos funcionários e técnicos da UFMG, do CDTN, da UFES e da USIMINAS, e em especial aos alunos de Iniciação Científica que tanto me ajudaram nos trabalhos práticos; a todos, o meu Muito Obrigado.

À minha família toda pelo amor e apoio incondicional - muito em especial à minha adorada filha Victoria - meu mais profundo agradecimento.

**SUMÁRIO**

RESUMO ..... xxxii
ABSTRACT ..... xxxiv
1. INTRODUÇÃO ..... 1
2. OBJETIVOS ..... 5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE AÇOS UBC ..... 6
3.1. Metalurgia e propriedades dos aços UBC ..... 6
3.2. Nitretação convencional em aços UBC ..... 9
4. TRATAMENTOS A PLASMA E SUA INFLUÊNCIA NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES SUPERFICIAIS ..... 14
4.1. Revisão Bibliográfica: técnicas de modificação superficial a plasma ... 14
4.1.1. Nitretação a plasma ..... 17
4.1.2. Conjugados dúplex ..... 22
4.1.3. Recobrimentos ternários Cr-Al-N ..... 27
4.1.4 Referências de modificação superficial a plasma em aços de baixo carbono ..... 30
4.1.5. Direções apontadas pelos estudos anteriores de modificação a plasma ..... 33
4.2. Metodologia ..... 35
4.2.1. Descrição dos sistemas objeto de estudo e condições de fabricação dos conjugados ..... 35
4.2.2. Amostragem e preparação do substrato ..... 35
4.2.3. Processo de nitretação por PAPVD – Triodo C.C. ..... 37
4.2.4. Processo de deposição do recobrimento Cr-Al-N por EB-PAPVD ..... 39
4.2.5. Caracterização dos sistemas em estudo ..... 39
4.2.5.1. Difração de Raios-X (DRX) ..... 40
4.2.5.2. Microestrutura ..... 42
4.2.5.3. Perfilometria tridimensional ..... 43
4.2.5.3.1 Revisão de alguns fundamentos de perfilometria tridimensional ..... 43

4.2.5.4. Microdureza HV..... 49
4.2.5.5. Ensaio de penetração instrumentada ..... 50
4.2.5.3.1 Revisão de alguns fundamentos de penetração instrumentada ..... 51
4.2.5.6. Ensaio de adesão Rockwell C..... 60
4.3. Resultados e Discussão ..... 63
4.3.1. Resultados de composição química do substrato ..... 63
4.3.2. Identificação de fases por difração de Raios X (DRX), e análise microestrutural ..... 64
4.3.3. Resultados de Perfilometria 3D das amostras conforme produzidas ..... 75
4.3.4. Resultados de Microdureza HV de topo e transversal ..... 78
4.3.5. Resultados do ensaio de penetração instrumentada ..... 82
4.3.6. Resultados dos ensaios de adesão Rockwell C ..... 90
4.3.7. Outros resultados de propriedades mecânicas do substrato não modificado ..... 93
4.4. Conclusões ..... 94
5. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO ..... 96
5.1. Revisão Bibliográfica: o ensaio de desgaste por microabrasão ..... 96
5.2. Metodologia de ensaio ..... 101
5.2.1 Revisão da literatura sobre as condições de ensaio ..... 101
5.2.2. Ensaios preliminares para definição dos parâmetros ..... 106
5.2.2.1. Caracterização dos abrasivos utilizados ..... 106
5.2.2.2. Resultados dos ensaios preliminares ..... 109
5.2.3. Condições de ensaio selecionadas ..... 112
5.3. Resultados e Discussão 112
5.3.1. Resultados dos ensaios válidos ..... 112
5.3.2. Mecanismo de desgaste microabrasivo, e análise da superfície desgastada ..... 154
5.3.3. Discussão comparativa dos resultados de desgaste ..... 164
5.3.3.1. Comparação dos resultados obtidos por perfilometria e

por cálculo com base nos diâmetros das calotas ..... 166
5.3.3.2. Discussão dos resultados dos parâmetros de desgaste ..... 168
5.4. Conclusões ..... 174
6. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO ..... 177
6.1. Revisão Bibliográfica: fundamentos de corrosão ..... 177
6.1.1. Medida da resistência à corrosão por ensaios potenciodinâmicos ..... 180
6.1.2. Corrosão em aços UBC não revestidos, e galvanizados ..... 186
6.1.3. Corrosão em aços SAE 1008 e 1010 nitretados a plasma ..... 189
6.1.4. Corrosão em aço SAE 1020 modificado a plasma ..... 192
6.1.5. Corrosão em aço com recobrimento Cr-Al-N e outros ..... 193
6.2. Metodologia ..... 195
6.2.1. Metodologia dos ensaios eletroquímicos ..... 195
6.3. Resultados e Discussão ..... 196
6.4. Conclusões ..... 209
7. CONCLUSÕES GERAIS ..... 211
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..... 216
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 217
ANEXO A – PADRÕES ICDD DE REFERÊNCIA

**LISTA DE FIGURAS**


| | | |
|---|---|---|
| Figura 3.1 | Resistência e ductilidade dos aços UBC (*ULC*) comparadas com outros aços (ULSAB-AVC Programme, 2010). | 7 |
| Figura 3.2 | Evolução do Índice de Mérito Resistência * Alongamento Total (MARRA, 2008). | 9 |
| Figura 3.3 | a) Dureza Vickers da superfície de aço UBC laminado a frio como função do tempo de recozimento em banho de sais a 650 ºC [(a) nitrato de potássio, (b) banho de cloreto]; b) Curvas de Tensão-Deformação, para o aço recozido por 3 horas a 650ºC [(1) nitrato de potássio, (2) banho de cloreto]. (SHEN, 2005). | 10 |
| Figura 3.4 | a) Curvas tensão-deformação e b) Perfis de microdureza, para aço UBC antes e após a nitretação a 592ºC. (SHEN et. al. 2006). | 10 |
| Figura 3.5 | Ciclos térmicos aplicados em aço Ti-UBC: a) recristalização em atmosfera protetora [$N_2$+7%$H_2$]; b) recristalização + carbonetação [CO-$H_2$-$N_2$]; c) recristalização + nitretação [$NH_3$-$H_2$-$N_2$]. (AHRENS et. al., 2006). | 11 |
| Figura 3.6 | Efeito do tratamento de nitretação na massa do revestimento e no teor de Fe na camada Zn-Fe, no tratamento posterior de galvanização. (AHRENS et. al., 2006). | 12 |
| Figura 3.7 | Resultados de propriedades mecânicas à tração de aço Ti-UBC modificado por nitretação convencional. (MARQUES et al., 2004). | 13 |
| Figura 4.1 | Esquema do processo de deposição de um recobrimento por EB-PAPVD (TOTTEN, 2005). | 16 |
| Figura 4.2 | Exemplo de equipamento comercial, e nitretação a plasma de árvores de came. | 18 |
| Figura 4.3 | Esquema do equipamento para o processo de nitretação a plasma (SUZUKI, 2007). | 19 |
| Figura 4.4 | Mecanismo da nitretação em plasma ionizado, modelo de Kolbel (TOTTEN, 2005). | 20 |
| Figura 4.5 | Micrografias de camadas nitretadas: a) a plasma, em aço inox 15Cr-5Ni PH ou AISI S15500 (SUZUKI, 2007); b) convencional em aço Ti-UBC, 60min, 650˚C, ataque Nital (MARQUES, 2003). | 20 |

| | | |
|---|---|---|
| Figura 4.6 | Projeto conceitual de conjugado dúplex para ferramentas de injeção de alumínio (SUZUKI, 2007). | 23 |
| Figura 4.7 | Micrografia MEV transversal de conjugado dúplex CrN sobre aço AISI 1045. CC – Camada de Compostos; NF – Nitretos de Ferro; Rec – Recobrimento de CrN (MANCOSU, 2005). | 25 |
| Figura 4.8 | Difratograma de raios X de filmes $Cr_{1-x}Al_xN$ com x variando de 0 a 1 (HASEGAWA, 2005). | 28 |
| Figura 4.9 | Microdureza instrumentada Vickers (carga 250mN) e parâmetro de rede da fase cúbica $Cr_{1-x}Al_xN$, para teores X de Al entre 0 e 1 (HASEGAWA, 2005). | 28 |
| Figura 4.10 | Dureza e taxa de desgaste microabrasivo para filmes $Cr_{1-x}Al_xN$ com $0 < X < 1$ depositados sobre metal duro (REITER, 2005). | 29 |
| Figura 4.11 | Microdureza Vickers de topo em amostras nitretadas e nitrocarbonetadas por diferentes tratamentos termoquímicos a plasma no aço SAE 1020 (ABDALLA, 2006). | 32 |
| Figura 4.12 | Perfil de microdureza Vickers transversal para as amostras nitretadas e carbonitretadas a 873K por 30min, no aço SAE 1020 (ABDALLA, 2006). | 32 |
| Figura 4.13 | Difratogramas XRD de aço SAE 1020 tratado por 30 minutos (ABDALLA, 2006). | 33 |
| Figura 4.14 | Diagrama de equilíbrio Fe – N (BELL, 2011), à pressão atmosférica. | 40 |
| Figura 4.15 | Elementos típicos que compõem uma superfície qualquer (ISO 4287:1997). | 42 |
| Figura 4.16 | Superfícies muito diferentes podem ter igual rugosidade média aritmética *Sa* (MUMMERY, 1992). | 44 |
| Figura 4.17 | A superfície e sua assimetria de distribuição de alturas, Ssk (MUMMERY, 1992). | 45 |
| Figura 4.18 | Sentido físico de Sku, kurtosis da curva de distribuição de amplitudes (MUMMERY, 1992). | 45 |

| | | |
|---|---|---|
| Figura 4.19 | Condições a serem respeitadas na medida de perfilometria para que os parâmetros resultantes sejam estatisticamente confiáveis (MUMMERY, 1992). | 46 |
| Figura 4.20 | A aplicação de filtros diferentes modifica os perfis de rugosidade e de ondulação, e os parâmetros resultantes da perfilometria (MUMMERY, 1992). | 47 |
| Figura 4.21 | Esquema de alguns tipos de penetradores para dureza instrumentada (KIM, 2009). | 51 |
| Figura 4.22 | Geometria de penetradores típicos para dureza instrumentada, e detalhe da ponta de alguns penetradores (KIM, 2009). | 51 |
| Figura 4.23 | Deformação de um material elasto-plástico durante e após o ensaio de dureza instrumentada (ISO 14577-1). | 52 |
| Figura 4.24 | Curva força – profundidade de penetração típica da dureza instrumentada (FISCHER-CRIPPS, 2002). | 53 |
| Figura 4.25 | Efeito de aderência (*pile-up*) e afundamento (*sinking-in*) sobre a área real de contato para uma mesma profundidade de penetração $h_t$ (FISCHER-CRIPPS, 2002). | 56 |
| Figura 4.26 | Processamento, microestrutura e dureza de aço UBC com estrutura ultra-refinada por laminação severa. (COSTA, 2005). | 58 |
| Figura 4.27 | Morfologia da falha no teste de adesão Rockwell C em conjugado CrN / Aço SAE 1045 (MANCOSU, 2005). | 59 |
| Figura 4.28 | Padrões para avaliação qualitativa da adesão de recobrimentos finos pela técnica Rockwell-C (HEINKE, 1995). | 60 |
| Figura 4.29 | Resultados do ensaio de adesão Rockwell C em aço ABNT 4140: a) apenas recoberto com Cr-Al-N (2µm); b) nitretado a plasma por 4h e recoberto com Cr-Al-N (2µm) (SANTOS, 2009). | 61 |
| Figura 4.30 | Difratograma obtido para o substrato de aço Ti-UBC. | 63 |
| Figura 4.31 | Figura 4.27: Fotomicrografia óptica do substrato de aço Ti-UBC após polimento e ataque Nital 4%: a) 100X; b) 200X. | 64 |
| Figura | Figura 4.28: Fotomicrografia MEV (ER) do substrato de aço Ti-UBC | 64 |

| | | |
|---|---|---|
| 4.32 | após polimento e ataque Nital 4% (1000X). | |
| Figura 4.33 | Figura 4.29: Resultados da análise espectral por EDS para o sistema substrato. | 64 |
| Figura 4.34 | Difratograma obtido para o sistema UBC-NP-TPN (nitretado sobre substrato conforme recebido). | 67 |
| Figura 4.35 | Difratograma obtido para o sistema UBC-P-TPN (substrato polido e nitretado). | 67 |
| Figura 4.36 | Difratograma obtido para o sistema UBC-NP-DÚPLEX (nitretado e recoberto com Cr-Al-N, sobre substrato conforme recebido). | 69 |
| Figura 4.37 | Difratograma obtido para o sistema UBC-P-DÚPLEX (nitretado e recoberto com Cr-Al-N, sobre substrato polido). | 69 |
| Figura 4.38 | Fotomicrografia MEV (ER) da seção transversal do sistema UBC-NP-DUPLEX, após polimento e ataque Nital 4%: a) 2000X; b) 5000X. | 71 |
| Figura 4.39 | Resultado da análise EDS (*scan-line*) ao longo linha mostrada na fotomicrografia 4.34 (b). | 71 |
| Figura 4.40 | Difratograma obtido para o sistema UBC-GI (aço galvanizado por imersão, sem tratamento térmico). | 72 |
| Figura 4.41 | Difratograma obtido para o sistema UBC-GA. | 74 |
| Figura 4.42 | a) Fotomicrografia MEV (ER) da seção transversal do sistema UBC-GA, 5000X; b) Resultado da análise EDS ao longo linha mostrada na fotomicrografia. | 74 |
| Figura 4.43 | Difratograma obtido para o sistema UBC-EG (aço eletrogalvanizado). | 75 |
| Figura 4.44 | Rugosidade inicial da superfície dos substratos (não polido e polido) e das amostras modificadas a plasma. | 76 |
| Figura 4.45 | Rugosidade inicial da superfície dos aços UBC galvanizados GI, GA e EG. | 77 |
| Figura 4.46 | Comparação dos resultados de microdureza Vickers de topo (HV100). | 79 |
| Figura | Resultados de microdureza Vickers transversal (HV100). | 80 |

| | | |
|---|---|---|
| Figura 4.47 | Curva típica de carga – profundidade para $P_{máx}$ = 50mN (substratos). | 82 |
| Figura 4.48 | Curva típica de carga – profundidade para $P_{máx}$ = 300mN (substratos). | 83 |
| Figura 4.49 | Curva típica de carga – profundidade para $P_{máx}$ = 1900mN (substratos). | 83 |
| Figura 4.50 | Resultados de penetração instrumentada para os substratos: a) dureza $H_{IT}$; b) profundidade de contato $h_c$. | 83 |
| Figura 4.51 | Resultados de penetração instrumentada para os substratos: módulo de elasticidade $E_{IT}$. | 84 |
| Figura 4.52 | Resultados de dureza por penetração instrumentada. | 87 |
| Figura 4.53 | Resultados de profundidade de contato na penetração instrumentada. | 87 |
| Figura 4.54 | Resultados de módulo de elasticidade por penetração instrumentada. | 87 |
| Figura 4.55 | Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-NP-DÚPLEX: a) 65X; b) 110X. | 91 |
| Figura 4.56 | Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-P-DÚPLEX: a) 65X; b) 110X. | 91 |
| Figura 4.57 | Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-EG: a) 65X; b) 110X. | 91 |
| Figura 4.58 | Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-GI: a) 25X; b) 110X. | 92 |
| Figura 4.59 | Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-GA: a) 25X; b) 65X. | 92 |
| Figura 4.60 | Arranjo esquemático do ensaio de microabrasão (GEE, 2002). | 96 |
| Figura 5.1 | a) Diâmetros interno (*a*) e externo (*b*) da cratera de desgaste (AVELAR-BATISTA, 2001); b) Exemplos de crateras produzidas para tempos crescentes num aço ferramenta revestido com filme de | 98 |
| Figura 5.2 | | |

TiN (GEE, 2002).

Figura 5.3 Análise de regressão em aço AISI H13 duplex com filme (Ti,Al)N resultando $k_c$ = 1.44, $k_s$ = 8.84 [x$10^{-13}$ $m^3$/N.m] (AVELAR-BATISTA, 2001). 99

Figura 5.4 Análise de regressão em aço em aço AISI H13 duplex com filme Cr-N resultando $k_c$ = 18.11, $k_s$ = 9.53 [x$10^{-13}$ $m^3$/N.m] (AVELAR-BATISTA, 2001). 100

Figura 5.5 Desgaste microabrasivo de aço ferramenta em solução de SiC: a) Influência da velocidade de deslizamento; b) Mapa de micro-mecanismos (GEE, 2003). 104

Figura 5.6 Aço ferramenta desgastado em solução SiC com mecanismo: a) a três corpos b) a dois corpos (TREZONA, 1999). 105

Figura 5.7 Formação de crista em uma calota em aço ferramenta recoberto com TiN, sob carga normal elevada e deslizamento a seco (GEE, 2003). 106

Figura 5.8 Difratograma obtido para o abrasivo Sílica, $SiO_2$. 107

Figura 5.9 Difratograma obtido para o abrasivo Alumina, $Al_2O_3$. 107

Figura 5.10 Difratograma obtido para o abrasivo Carbeto de Silício, SiC. 108

Figura 5.11 Distribuição granulométrica obtida para o abrasivo Sílica, $SiO_2$. 108

Figura 5.12 Distribuição granulométrica obtida para o abrasivo Alumina, $Al_2O_3$. 108

Figura 5.13 Distribuição granulométrica obtida para o abrasivo Carbeto de Silício, SiC. 109

Figura 5.14 Resultados dos ensaios de desgaste preliminares no sistema UBC-P. 110

Figura 5.15 Resultados dos ensaios preliminares no sistema UBC-NP-DÚPLEX. 111

Figura 5.16 Evolução do coeficiente de desgaste, UBC-NP, série No. 1. 114

| | | |
|---|---|---|
| Figura 5.17 | Variação do volume desgastado, UBC-NP, série No. 1. | 114 |
| Figura 5.18 | Calota de desgaste após 1350 rev, UBC-NP, série No. 1. | 115 |
| Figura 5.19 | Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP, série No. 1. | 115 |
| Figura 5.20 | Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP, série No. 1. | 115 |
| Figura 5.21 | Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP, série No. 1. | 116 |
| Figura 5.22 | Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP, série No. 1. | 116 |
| Figura 5.23 | Evolução do coeficiente de desgaste, UBC-P, série No. 1. | 118 |
| Figura 5.24 | Variação do volume desgastado, UBC-P, série No. 1. | 118 |
| Figura 5.25 | Calota de desgaste após 1350rev, UBC-P, série No. 1. | 119 |
| Figura 5.26 | Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P, série No. 1. | 119 |
| Figura 5.27 | Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P, série No. 1. | 119 |
| Figura 5.28 | Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P, série No. 1. | 120 |
| Figura 5.29 | Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P, série No. 1. | 120 |
| Figura 5.30 | Evolução do coeficiente de desgaste, UBC-NP-TPN, série No. 1. | 122 |
| Figura 5.31 | Variação do volume desgastado, UBC-NP-TPN, série No. 1. | 122 |
| Figura 5.32 | Calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1. | 123 |

| | | |
|---|---|---|
| Figura 5.33 | Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1. | 123 |
| Figura 5.34 | Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1. | 123 |
| Figura 5.35 | Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1. | 124 |
| Figura 5.36 | Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1. | 124 |
| Figura 5.37 | Evolução do coeficiente de desgaste, UBC-P-TPN, série No. 1. | 126 |
| Figura 5.38 | Variação do volume desgastado, UBC-P-TPN, série No. 1. | 126 |
| Figura 5.39 | Calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1. | 127 |
| Figura 5.40 | Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1. | 127 |
| Figura 5.41 | Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1. | 127 |
| Figura 5.42 | Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1. | 128 |
| Figura 5.43 | Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1. | 128 |
| Figura 5.44 | Análise de regressão, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1. | 130 |
| Figura 5.45 | Calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1. | 131 |
| Figura 5.46 | Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1. | 132 |
| Figura 5.47 | Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1. | 132 |
| Figura 5.48 | Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1. | 132 |

| | | |
|---|---|---|
| Figura 5.49 | Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX série No. 1. | 133 |
| Figura 5.50 | Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1. | 133 |
| Figura 5.51 | Análise de regressão, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1. | 135 |
| Figura 5.52 | Calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1. | 136 |
| Figura 5.53 | Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1. | 137 |
| Figura 5.54 | Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1. | 137 |
| Figura 5.55 | Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1. | 137 |
| Figura 5.56 | Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX série No. 1. | 138 |
| Figura 5.57 | Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1. | 138 |
| Figura 5.58 | Análise de regressão, UBC-EG, série No. 1. | 140 |
| Figura 5.59 | Calota de desgaste após 1350rev, UBC-EG, série No. 1. | 141 |
| Figura 5.60 | Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-EG, série No. 1. | 142 |
| Figura 5.61 | Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-EG, série No. 1. | 142 |
| Figura 5.62 | Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-EG, série No. 1. | 142 |
| Figura 5.63 | Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-EG, série No. 1. | 143 |
| Figura 5.64 | Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-EG, série No. 1. | 143 |

| | | |
|---|---|---|
| Figura 5.65 | Análise de regressão, UBC-GI, série No. 1. | 145 |
| Figura 5.66 | Calota de desgaste após 1350rev, UBC-GI, série No. 1. | 146 |
| Figura 5.67 | Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GI, série No. 1. | 147 |
| Figura 5.68 | Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GI, série No. 1. | 147 |
| Figura 5.69 | Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-GI, série No. 1. | 147 |
| Figura 5.70 | Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GI, série No. 1. | 148 |
| Figura 5.71 | Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-GI, série No. 1. | 148 |
| Figura 5.72 | Análise de regressão, UBC-GA, série No. 1. | 150 |
| Figura 5.73 | Calota de desgaste após 1350rev, UBC-GA, série No. 1. | 151 |
| Figura 5.74 | Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GA, série No. 1. | 152 |
| Figura 5.75 | Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GI, série No. 1. | 152 |
| Figura 5.76 | Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-GA, série No. 1. | 152 |
| Figura 5.77 | Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GA, série No. 1. | 152 |
| Figura 5.78 | Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-GA, série No. 1. | 153 |
| Figura 5.79 | Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-NP; b) UBC-P. | 154 |
| Figura 5.80 | Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-NP-TPN; b) UBC-P-TPN. | 154 |

| | | |
|---|---|---|
| Figura 5.81 | Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-NP-DÚPLEX; b) UBC-P-DÚPLEX. | 155 |
| Figura 5.82 | Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-GI; b) UBC-GA. | 155 |
| Figura 5.83 | Fotomicrografia MEV da cratera após 1350rev: UBC-EG. | 155 |
| Figura 5.84 | Fotomicrografia MEV da cratera após 1350rev, sistema UBC-P-TPN. | 156 |
| Figura 5.85 | Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-P-DÚPLEX; b) UBC-EG. | 156 |
| Figura 5.86 | Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-GI; b) UBC-GA. | 156 |
| Figura 5.87 | Fotomicrografias MEV para UBC-P-DÚPLEX com detalhes da região de entrada (A) e saída (B) da lama abrasiva. | 157 |
| Figura 5.88 | Fotomicrografia MEV do UBC-P-DÚPLEX para referência de localização das áreas: 2 e 5 na superfície recoberta; 3 na borda; 4 no substrato modificado. | 157 |
| Figura 5.89 | Resultados EDS, calota UBC-P-DÚPLEX: a) mapas composicionais, área 3; b) varredura linear ao longo da cratera (áreas 5 – 4 – 2, Figura 5.88). | 158 |
| Figura 5.90 | Resultados EDS, calota UBC-P-DÚPLEX: a) área 2 (recobrimento); b) área 4 (substrato modificado). | 159 |
| Figura 5.91 | Resultados EDS, calota UBC-NP-DÚPLEX: mapas composicionais. | 159 |
| Figura 5.92 | Fotomicrografia MEV do UBC-GI para referência de localização das áreas: 1- substrato; 2 e 4- superfície recoberta; 3- borda da cratera. | 160 |
| Figura 5.93 | Resultados EDS, calota UBC-GI: mapas composicionais, área 3. | 160 |
| Figura 5.94 | Resultados EDS, calota UBC-GI: a) área 1 (substrato); b) área 2 (recobrimento). | 161 |
| Figura 5.95 | Fotomicrografia MEV do UBC-GA para referência de localização das áreas: 1 no substrato; 2 e 4 na superfície recoberta; 3 na borda da | 161 |

cratera.
Figura 5.96 Resultados EDS, calota UBC-GA: mapas composicionais, área 3. 162
Figura 5.97 Resultados EDS, calota UBC-GA: a) área 1 (substrato); b) área 2 (recobrimento). 162
Figura 5.98 Fotomicrografia MEV do UBC-EG para referência de localização das áreas: 1 no substrato; 2 e 4 na superfície recoberta; 3 na borda da cratera. 163
Figura 5.99 Resultados EDS, calota UBC-EG: mapas composicionais, área 3. 163
Figura 5.100 Resultados EDS, calota UBC-GE: a) área 1 (substrato); b) área 2 (recobrimento). 164
Figura 5.101 Volumes desgastados obtidos por perfilometria e por cálculo com base nos diâmetros das calotas. 167
Figura 5.102 Taxas de desgaste registradas para os diversos sistemas em estudo. 168
Figura 5.103 Coeficientes de desgaste obtidos para os diversos sistemas em estudo. 169
Figura 5.104 Fotomicrografias MEV para UBC-NP-DÚPLEX com detalhes da região de entrada (A) e saída (B) da lama abrasiva. 171
Figura 5.105 Fotomicrografias MEV para UBC-EG com detalhes da região de entrada (A) e saída (B) da lama abrasiva. 171
Figura 5.106 Fotomicrografias MEV para UBC-GI com detalhes da região de entrada (A) e saída (B) da lama abrasiva. 172
Figura 5.107 Fotomicrografias MEV para UBC-GA com detalhes da região de entrada (A) da lama abrasiva. 172
Figura 5.108 Variação do volume desgastado com o produto distância deslizada x força normal, para os diversos sistemas sobre substrato polido. 173
Figura 6.1 Esquema do arranjo para medição do potencial de eletrodo de um metal (PONTE, 2003). 179
Figura 6.2 Pilha de corrosão eletroquímica com dois eletrodos diferentes. São mostrados também alguns valores de potencial padrão de eletrodo 179

(MERÇON, 2004).

Figura 6.3 Curva esquemática de polarização para um metal que exibe passividade (MORETTO, 2004). 181

Figura 6.4 Montagem típica de célula eletroquímica (ASTM G5-94, 2004). 181

Figura 6.5 Figura 5.5: Curva potenciodinâmica – esquemática – e parâmetros de corrosão relacionados (PRINCETON, 2011). 182

Figura 6.6 Curva resultante do ensaio de resistência de polarização linear, e linearização para cálculo de Rp. 185

Figura 6.7 Curvas de polarização potenciodinâmica para aço Ti-UBC recozido, para várias concentrações de solução NaCl (HADZIMA, 2007). 186

Figura 6.8 a) Curvas potenciodinâmicas de aço UBC e Fe-Mn-Al-Si, em solução NaCl 3.5%; b) Corrosão generalizada e por pites no aço UBC (KANNAN, 2008). 187

Figura 6.9 Curvas de polarização potenciodinâmicas de aço UBC *galvannnealed* comercial (GA; Zn-Fe) e eletrogalvanizado (EG; Zn) (SOUZA, 2007). 188

Figura 6.10 Coeficiente de atrito e Potencial OCP durante ensaios de desgaste em ambiente corrosivo para aços UBC galvanizados (SOUZA, 2007). 188

Figura 6.11 Curvas de polarização de aço SAE 1010 em solução aquosa NaCl 0.5 mol/L, aerada a 25˚C (FERREIRA, 2003). 190

Figura 6.12 Curvas de polarização de aço SAE 1020 em solução aquosa 0,5 mol/L de NaCl (ABDALLA, 2006). 192

Figura 6.13 a) Curvas de polarização de aço carbono (MS) não recoberto, e com recobrimentos de CrN e Cr-Al-N (BARSHILIA, 2006); b) Micrografia SEM mostrando corrosão por pites, iniciada em um poro do recobrimento Ti-Al-N (DING, 2008) 193

Figura 6.14 Variação do potencial de pites de recobrimentos Cr-Al-N e Ti-Al-N em função da razão Al/Cr ou Al/Ti (DING, 2008) 195

Figura 6.15 Arranjo da célula eletroquímica e instrumentação relacionada. 195

Figura Resultados comparativos dos ensaios de Potencial de Circuito Aberto 197

6.16 (OCP).

Figura 6.17 Resultados comparativos dos ensaios de Polarização Anódica Potenciodinâmica (PAP). 197

Figura 6.18 Resultados comparativos dos ensaios de Resistência de Polarização (PR) dos substratos e dos sistemas modificados a plasma. 198

Figura 6.19 Resultados comparativos dos ensaios de Resistência de Polarização (PR) dos sistemas galvanizados. 199

Figura 6.20 Fotomicrografias MEV do dano por corrosão no substrato UBC-P, após ensaios potenciodinâmicos de polarização anódica: a) x 350; b) x 1000. 200

Figura 6.21 Fotomicrografias MEV do dano por corrosão no substrato UBC-P-TPN, após ensaios potenciodinâmicos de polarização anódica: a) x 350; b) x 1000. 201

Figura 6.22 Fotomicrografias MEV do dano por corrosão no substrato UBC-P-DÚPLEX, após ensaios potenciodinâmicos de polarização anódica: a) x 350; b) x 2000; c) até f) resultados de EDS para Al, Cr, Fe e O, respectivamente. 202

**LISTA DE TABELAS**


| | | |
|---|---|---|
| Tabela 3.1 | Faixas típicas de composição química e propriedades mecânicas dos aços UBC | 8 |
| Tabela 4.1 | Propriedades de vários recobrimentos sobre substrato de aço rápido (SPAIN, 2005) | 30 |
| Tabela 4.2 | Parâmetros utilizados nos tratamentos termoquímicos a plasma em aço SAE 1020 (ABDALLA, 2006) | 31 |
| Tabela 4.3 | Identificação e condições de fabricação dos sistemas objeto de estudo | 36 |
| Tabela 4.4 | Parâmetros do processo de nitretação a plasma em Triodo C.C (DC-TPN) | 38 |
| Tabela 4.5 | Parâmetros do processo de deposição do recobrimento Cr-Al-N por EB- PAPVD | 39 |
| Tabela 4.6 | Tabela 4.6: Parâmetro de perfilometria separados em seus respectivos grupos (MANCOSU, 2005) | 45 |
| Tabela 4.7 | Condições de medição por perfilometria (ISO 4288) | 49 |
| Tabela 4.8 | Faixas das diferentes escalas de dureza (ISO 14577-1) | 51 |
| Tabela 4.9 | Área projetada, correção de intercepto e fator de correção geométrica para os penetradores mais comuns em dureza instrumentada (Fischer-Cripps, 2002) | 53 |
| Tabela 4.10 | Composição química (% at.) do substrato de aço UBC-Ti amostrado para tratamentos a plasma (A), e do substrato utilizado nas chapas galvanizadas (B) | 63 |
| Tabela 4.11 | Resultados da análise do substrato UBC pela técnica de EDS | 66 |
| Tabela 4.12 | Fases Zn-Fe que podem se formar em aços galvanizados (VADASOVÁ, 2011; HONG, 2005; LONG, 2004; WIENSTRÖER, 2003; MARDER, 2000) | 73 |
| Tabela 4.13 | Parâmetros da rugosidade superficial inicial para os substratos (não polido e polido), e para as amostras modificadas a plasma | 75 |

| | | |
|---|---|---|
| Tabela 4.14 | Parâmetros da rugosidade superficial inicial das diferentes amostras galvanizadas | 76 |
| Tabela 4.15 | Resultados de microdureza Vickers de topo (HV100) | 79 |
| Tabela 4.16 | Resultados dos ensaios de dureza instrumentada nos substratos | 82 |
| Tabela 4.17 | Resultados dos ensaios de penetração instrumentada | 86 |
| Tabela 4.18 | Propriedades mecânicas e indicadores de conformabilidade do substrato de aço Ti-UBC | 93 |
| Tabela 5.1 | Parâmetros do ensaio de microabrasão referidas na literatura, para aços com recobrimento Cr-Al-N ou similares (TiN, CrN, TiAlN, TiCN, etc.) | 103 |
| Tabela 5.2 | Parâmetros do ensaio de microabrasão adotados para os ensaios válidos | 112 |
| Tabela 5.3 | Valores medidos nos ensaios de desgaste microabrasivo, UBC-NP | 113 |
| Tabela 5.4 | Resultados calculados com base nos diâmetros das calotas, UBC-NP | 113 |
| Tabela 5.5 | Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-NP | 116 |
| Tabela 5.6 | Valores medidos nos ensaios de desgaste microabrasivo, UBC-P | 117 |
| Tabela 5.7 | Resultados calculados com base nos diâmetros das calotas, UBC-P | 117 |
| Tabela 5.8 | Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-P | 120 |
| Tabela 5.9 | Valores medidos nos ensaios de desgaste microabrasivo, UBC-NP-TPN | 121 |
| Tabela 5.10 | Resultados calculados com base nos diâmetros das calotas, UBC-NP-TPN | 121 |

| | | |
|---|---|---|
| Tabela 5.11 | Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-NP-TPN | 124 |
| Tabela 5.12 | Valores medidos nos ensaios de desgaste microabrasivo, UBC-P-TPN | 125 |
| Tabela 5.13 | Resultados calculados com base nos diâmetros das calotas, UBC-P-TPN | 125 |
| Tabela 5.14 | Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-P-TPN | 128 |
| Tabela 5.15 | Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-NP-DÚPLEX | 129 |
| Tabela 5.16 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-NP-DÚPLEX | 129 |
| Tabela 5.17 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-NP-DÚPLEX | 130 |
| Tabela 5.18 | Resultados para cada série, UBC-NP-DÚPLEX | 131 |
| Tabela 5.19 | Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX | 133 |
| Tabela 5.20 | Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-P-DÚPLEX | 134 |
| Tabela 5.21 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-P-DÚPLEX | 134 |
| Tabela 5.22 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-P-DÚPLEX | 135 |
| Tabela 5.23 | Resultados para cada série, UBC-P-DÚPLEX | 136 |
| Tabela 5.24 | Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX | 138 |
| Tabela 5.25 | Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-EG | 139 |
| Tabela 5.26 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-EG | 139 |

| | | |
|---|---|---|
| Tabela 5.27 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-EG | 140 |
| Tabela 5.28 | Resultados para cada série, UBC-EG | 141 |
| Tabela 5.29 | Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-EG | 143 |
| Tabela 5.30 | Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-GI | 144 |
| Tabela 5.31 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-GI | 144 |
| Tabela 5.32 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-GI | 145 |
| Tabela 5.33 | Resultados para cada série, UBC-GI | 146 |
| Tabela 5.34 | Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-GI | 148 |
| Tabela 5.35 | Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-GA | 149 |
| Tabela 5.36 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-GA | 149 |
| Tabela 5.37 | Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-GA | 150 |
| Tabela 5.38 | Resultados para cada série, UBC-GA | 151 |
| Tabela 5.39 | Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-GA | 153 |
| Tabela 5.40 | Resultados comparativos para espessura do filme nos sistemas recobertos | 164 |
| Tabela 5.41 | Comparação dos resultados de desgaste após 1350rev: calculados com base nos diâmetros das calotas versus medidos diretamente por perfilometria de contato | 165 |
| Tabela | Profundidade máxima ($M_{xd}$) e volume total ($V_t$) das crateras de | 166 |

5.42 desgaste após 1350rev, medidos por perfilometria de contato

Tabela 6.1 Parâmetros resultantes dos ensaios de corrosão em solução NaCl 3.5% aerada 199

## LISTA DE NOTAÇÕES

| **Abreviatura** | **Significado** |
|---|---|
| a | Diâmetro interno da cratera (m) |
| $A_c$ | Área de contato projetada ($m^2$) |
| $A_{mol}$ | Massa atômica (g/mol) |
| $A_p$ | Área projetada de contato do penetrador à distância $h_c$ da ponta ($mm^2$) |
| $A_s$ | Área superficial do penetrador à distância h da ponta ($mm^2$) |
| AHSS | *Advanced High-Strength Steels*; Aços Ultra-Alta Resistência |
| b | Diâmetro externo da cratera (m) |
| BH | *Bake Hardening steels; Aços com Endurecimento na Cura da Pintura* |
| c | Intercepto da reta na análise de regressão linear |
| CMn | Aços carbono - manganês |
| C.A. (A.*C.*) | Corrente alternada (*Alternating Current*) |
| C.C. (*D.C.*) | Corrente contínua (*Direct Current*) |
| CL | *Compound Layer* ; Camada de Compostos |
| CV | Coeficiente de variação (desvio padrão / média) x 100% |
| d | Média das diagonais $d_1$ e $d_2$ da indentação Vickers (mm) |
| d | Massa específica ($g/cm^3$) da amostra nos ensaios potenciodinâmicos |
| DL | *Diffusion Layer* ; Camada de Difusão |
| CP | *Complex Phase steels;* Aços multifásicos |
| CR | *Corrosion rate*; Taxa de Corrosão (MPY, mili-polegadas por ano) |
| DC-TPN | *D.C Triode Plasma Nitriding*; Nitretação a Plasma em Configuração Triodo com Corrente Contínua |
| DP | *Dual Phase steels*; Aços Bifásicos |
| DRX | Difração de raios-X |
| DÚPLEX | Conjugado nitretado a plasma (DC-TPN) e recoberto a plasma (EB-PAPVD) |
| EB-PAPVD | Electron Beam Plasma Assisted Physical Vapor Deposition; PAPVD com Evaporação por Feixe de Elétrons |
| E | Módulo de Elasticidade (GPa) |
| E´ | Módulo de Elasticidade Reduzido da Amostra $[E/(1-\upsilon^2)]$ (GPa) |

| | |
|---|---|
| $E_r$ | Módulo de Elasticidade Reduzido Amostra – Penetador (GPa) |
| $E_{corr}$ | Tensão ou potencial de corrosão (V) |
| $E_{OCP}$ | Tensão ou potencial correspondente à condição de OCP (V) |
| $E_{IT}$ | *Indentation Modulus;* Módulo de Elasticidade medido por Penetração Instrumentada (GPa) |
| EDS | *Energy Dispersive. Spectroscopy*; Espectroscopia de Dispersão de Energia |
| EPI | Ensaio de penetração instrumentada |
| E.W | Massa equivalente (g/eq) |
| F | Carga normal aplicada ao penetrador (N ou kgf) |
| $f_i$ | Fração em peso do elemento i na liga |
| $g_n$ | Aceleração da gravidade, 9.80665m/s$^2$ |
| $h_c$ | *Contact depth*; profundidade de contato na penetração instrumentada (m) |
| $h_{máx}$ | Profundidade de penetração alcançada para $P_{máx}$ (m) |
| $h_f$ | Profundidade final, após a retirada da carga (m) |
| $h_s$ | Quantidade de afundamento (s*inking-in*) (m) |
| $H_{IT}$ | *Indentation Hardness;* Dureza por Penetração Instrumentada (MPa) |
| HSLA | *High-Strength Low-Alloyed steels*; Aços de Alta Resistência e Baixa Liga |
| HSS | *Conventional High-Strength Steels*; Aços de Alta Resistência |
| HS-UBC | *High-Strength UBC Steels*; Aços UBC de Alta Resistência |
| HM ou HU | Dureza Martens ou Dureza Universal (MPa) |
| $HV_{0.05}$ | Microdureza Vickers, carga 50 gf (kgf/mm$^2$) |
| $HV_{0.1}$ | Microdureza Vickers, carga 100 gf (kgf/mm$^2$) |
| $H_M$ | Dureza Martens ou Universal (MPa) |
| i | Intensidade de corrente no ensaio potenciodinâmico (μA) |
| $i_{corr}$ | Intensidade de corrente de corrosão (μA) |
| I | Densidade de corrente (μA/cm$^2$) no ensaio potenciodinâmico |
| $I_{corr}$ | Densidade de corrente de corrosão (μA/cm$^2$) |
| ICDD | *International Centre for Diffraction Data* |
| IF | *Interstitial Free;* Livre de Intersticiais |

| | |
|---|---|
| IS | *Isotropic Quality steels;* Aços Isotrópicos |
| k | coeficiente de desgaste ($m^3$/N.m) |
| $\bar{k}$: | Coeficiente de desgaste médio para as três últimas medições ($m^3$/m.N) |
| $k_c$ | Coeficiente de desgaste do recobrimento ($m^3$/N.m) |
| $k_s$ | Coeficiente de desgaste do substrato ($m^3$/N.m) |
| lm | *Evaluation Length*; comprimento efetivo de medição (mm) |
| lt | *Transversing Length*; comprimento transversal total (mm) |
| L | Força normal aplicada (N); |
| *LSS* | *Low-Strength Steels*; Aços de Baixa Resistência |
| m | Inclinação da reta na análise de regressão linear |
| MART | Aços martensíticos |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| $M_{xd}$ | Profundidade máxima da cratera de desgaste (µm) |
| n | Coeficiente de Encruamento |
| n | Valência do metal (eq/mol) |
| OCP | *Open Circuit Potential;* Potencial de Circuito Aberto |
| PAP | *Potentiodynamic Anodic Polarization,* Polarização Anódica Potenciodinâmica |
| PAPVD | *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*; Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma. |
| $P_{máx}$ | Força máxima atingida no ensaio de penetração instrumentada (N) |
| PR | *Polarization Resistance,* Resistência de Polarização |
| PS | *Phosphorus alloyed steels;* Aços microligados com fósforo |
| R | Raio da esfera (m) |
| $\bar{R}$ | Coeficiente de Anisotropia |
| Rp | Resistencia de polarização ($\Omega$*$cm^2$) |
| rp | Raio máximo da ponta registradora (µm) |
| Rsm | Largura média dos sUBCos (mm) em perfis periódicos |
| S | Rigidez de contato (N/m) |
| S | Distância percorrida pela esfera (m) |
| Sa | Média aritmética da rugosidade (µm) |
| Sku | Kurtosis da distribuição de amplitudes de rugosidade |

| | |
|---|---|
| Sp | Pico mais alto (µm) |
| Sq | Desvio quadrático médio, RMS (µm) |
| Ssk | Assimetria da distribuição de alturas (*skewness*) |
| St | Altura total do perfil, Sp + Sv (µm) |
| Sv | Vale mais profundo (µm) |
| Sz | Altura média das 10 maiores distâncias pico-vale (µm) |
| SCE | *Saturated Calomel Electrode*, Eletrodo de Calomelano Saturado |
| SUBC | *Super Ultra-Low Carbon steels*; Aços Super Ultra Baixo Carbono |
| TRIP | *Transformation Induced Plasticity steels*; Aços com Transformação Induzida por Deformação |
| UBC ou ULC | Aços Ultra Baixo Carbono, *Ultra-Low Carbon* |
| t | Espessura do recobrimento (m) |
| TPN | *Triode Plasma Nitriding*; Nitretação a Plasma em Configuração Triodo com Corrente Contínua |
| $V_c$ | Volume desgastado no recobrimento ($m^3$) |
| $V_T$ | Volume total desgastado ($m^3$) |
| $V_S$ | Volume desgastado no substrato ($m^3$) |

| | |
|---|---|
| $2\theta$ | Duplo do ângulo de difração, na DRX (°) |
| $\alpha$ | Ângulo de cone efetivo, na penetração instrumentada (°) |
| $\alpha Fe$ | Fase Fe (ccc), ferrita |
| $\beta$ | Fator de correção geométrica, na penetração instrumentada |
| $\beta_A$ | Constante anódica de Tafel (mV/dec) |
| $\beta_C$ | Constante catódica de Tafel (mV/dec) |
| $\Delta$ | Desvio padrão |
| $\Delta k$ | Desvio padrão de do coeficiente de desgaste para as três últimas medições ($m^3$/m.N) |
| $\delta$ | Fase Delta da liga Zn-Fe |
| $\delta_t$ | Alongamento total (%) |
| $\varepsilon$ | Fase de nitretos de ferro $Fe_{2-3}N$ |
| $\varepsilon$ | Fator de Intercepto, na penetração instrumentada |

| | |
|---|---|
| $\Gamma$ | Fase Gamma da liga Zn-Fe |
| $\gamma'$ | Fase de nitretos de ferro $Fe_4N$ |
| ηc | Eficiência relativa de proteção contra a corrosão (%) |
| η | Fase Etha da liga Zn-Fe |
| ηc | Eficiência relativa de proteção contra a corrosão (%) |
| λc | *Cut-off length*; comprimento de amostragem (mm) |
| μ | Coeficiente de atrito |
| θ | Semi-ângulo do penetrador, na penetração instrumentada (°) |
| $\sigma_e$ | Tensão limite de escoamento (MPa) |
| $\sigma_r$ | Tensão limite de resistência (MPa) |
| υ | Coeficiente de Poisson |
| $\zeta$ | Fase Zeta da liga Zn-Fe |

## RESUMO

Os aços Ultra Baixo Carbono (UBC) têm baixo limite de escoamento e excelente conformabilidade. A Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma (PAPVD) pode ser um método de recobrimento para melhorar as propriedades superficiais de resistência mecânica, à corrosão e ao desgaste de ligas de baixa resistência (MATTHEWS, 1995). Porém, quando depositados sobre substratos de baixa resistência mecânica os recobrimentos duros PAPVD podem sofrer falha prematura se o substrato deformar sob carga. Um substrato com suficiente capacidade de suporte de carga é usualmente necessário para que os recobrimentos duros tenham um desempenho adequado. Tratamentos combinados de nitretação e recobrimento PAPVD têm sido utilizados para melhorar a capacidade de carga de recobrimentos duros (AVELAR-BATISTA, 2005; MANCOSU, 2005; SANTOS, 2009). O presente trabalho investiga a caracterização, o comportamento à corrosão e a resistência ao desgaste microabrasivo de aços UBC estabilizados com Ti, após modificação superficial por DC-TPN (Nitretação a Plasma em Configuração Triodo com Corrente Contínua) e recobrimento seqüencial com Cr-Al-N por EB-PAPVD (Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma com Evaporação por Feixe de Elétrons). Os processos de fabricação a plasma utilizados foram descritos. Os sistemas substrato, aço nitretado e dúplex com Cr-Al-N foram investigados.

Os resultados dos ensaios de resistência à corrosão dos sistemas modificados a plasma foram comparados com aqueles obtidos para o substrato não modificado, com o mesmo aço após galvanização por imersão e com tratamento térmico (galvannealed), e com o mesmo aço após eletrogalvanização. Ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP, *Open Circuit Potential*) foram realizados. O comportamento à corrosão foi avaliado com ensaios potenciodinâmicos. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução aquosa de NaCl (3.5%) aerada. As curvas de polarização foram investigadas entre -2.5V e + 1.5V, além do potencial de pitting para recobrimentos Cr-Al-N que oscila entre 0.6V e 0.8V dependendo da relação Al/Cr (DING, 2008). Os parâmetros de corrosão foram medidos e comparados: $E_{OCP}$ (V); $I_{corr}$; ($\mu A/cm^2$); $E_{corr}$ (V); Rp ($\Omega*cm^2$) e a eficiência relativa de proteção contra a corrosão $\eta_c$ (%). Estudos MEV foram conduzidos após os ensaios, e os modos de corrosão – variando de corrosão

generalizada no substrato não recoberto até pitting nos sistemas recobertos – foram discutidos. Caracterização de composição química, microestrutura, fases, e rugosidade superficial foram realizadas. A espessura do recobrimento foi medida através de ensaios de *calotest*, com base nos diâmetros interno e externo das calotas de desgaste. Sob as condições experimentais dadas, os resultados de corrosão podem ser correlacionados com as diferenças em morfologia e composição das superfícies dos diversos sistemas. Por exemplo, as amostras galvanizadas com tratamento térmico mostraram uma seqüência de fases $\eta - \zeta - \delta - \Gamma 1 - \Gamma - \alpha Fe$ no sentido da superfície ao substrato, enquanto o sistema dúplex mostra recobrimento cfc-(Cr-Al-N) sobre uma camada nitretada com $\gamma'$-$Fe_4N$ sobre uma camada de difusão de matriz ferrítica ($\alpha Fe$) com N em solução sólida. Os resultados indicam que é viável fabricar sistemas dúplex de aço Ti-UBC via DC-TPN e EB-PAPVD com melhoria na resistência à corrosão. As curvas potenciodinâmicas mostraram um claro deslocamento para maiores potenciais de corrosão e menores correntes de corrosão desde o aço não tratado até o aço dúplex.

O comportamento ao desgaste microabrasivo também foi estudado para os diferentes sistemas. Os ensaios de desgaste microabrasivo foram realizados em configuração esfera fixa até 1350rev utilizando lama abrasiva de SiC e uma esfera de aço AISI 52100 com diâmetro 25mm. Caracterização adicional foi realizada com medidas de microdureza Vickers (HV) e dureza por penetração instrumentada, bem como análises de perfilometria das superfícies antes e após os ensaios de desgaste. Análises em MEV com EDS foram realizadas sobre as calotas de desgaste; os mecanismos de desgaste microabrasivo são apresentados e discutidos. Os sistemas nitretado e dúplex foram, respectivamente, 2.5 e 3.4 vezes mais duros que o aço não tratado. O coeficiente de desgaste do aço nitretado foi 36% menor que o do substrato. Análises por regressão foram utilizadas para calcular o coeficiente de desgaste do substrato ($k_s$) e do recobrimento ($k_c$) no sistema dúplex, sendo este último 6.6 vezes menor que o do aço nitretado a plasma. Os resultados indicam que é possível processar o aço Ti-UBC via PAPVD, visto que uma melhoria significativa da resistência ao desgaste microabrasivo foi registrada tanto para o sistema nitretado quanto para o dúplex. O tratamento dúplex foi claramente o método mais efetivo para melhorar a resistência ao desgaste do aço UBC. Estes resultados sugerem uma extensão na aplicabilidade de aços UBC, onde alta estampabilidade e alta resistência mecânica superficial sejam necessárias.

## ABSTRACT

Ultra-low carbon (ULC) steels exhibit low yield strength and excellent formability. Plasma Assisted Physical Vapor Deposition (PAPVD) could be a coating method for enhancing mechanical, corrosion and wear resistances of low strength materials (MATTHEWS, 1995). However, when deposited onto low mechanical resistance alloys PAPVD coatings may undergo premature failure if the substrate plastically deforms under heavy load. Extra load support is usually required for hard coatings to perform satisfactorily. Combined treatments involving plasma nitriding and PAPVD coating have been used to improve the load-bearing capacity of hard films (AVELAR-BATISTA, 2005; MANCOSU, 2005; SANTOS, 2009). Present work focuses the characterization, corrosion behavior and micro abrasive wear resistance of Ti-stabilized Ultra-Low Carbon (ULC) steel after surface modification by D.C Triode Plasma Nitriding (DC-TPN) and sequential coating with Cr-Al-N by Electron Beam Plasma Assisted Physical Vapor Deposition (EB-PAPVD). Manufacturing processes are described. The ULC steel substrate, the nitrided steel and the corresponding Cr-Al-N duplex were studied.

Results from corrosion tests of plasma-modified systems were compared to those from uncoated, electro-galvanized and galvannealed ULC steel sheets. Open Circuit Potential (OCP) tests were performed. The corrosion properties were evaluated via electrochemical potentiodynamic tests in aerated chloride-containing solution (3.5% NaCl). Polarization curves were investigated from -2.5 V to +1.5 V, beyond the pitting potential for Cr-Al-N coatings which lies between 0.6 V and 0.8 V depending on the Al/Cr ratio (DING, 2008). Corrosion parameters were measured and compared: $E_{OCP}$ (V); $I_{corr}$; ($\mu A/cm^2$); $E_{corr}$ (V); Rp ($\Omega*cm^2$) and relative efficiency of protection against corrosion $\eta_c$ (%). SEM post-corrosion studies were conducted and the corrosion modes - from general corrosion in uncoated steel to pitting in coated systems – are discussed. Characterization of chemical composition, microstructure, phases, and surface roughness were conducted. Coating thickness for the coated systems was measured by calotest based on the inner and outer diameter of the wear scars. Under the experimental conditions of the present study, the results for corrosion resistance could be correlated to the differences in morphology and composition of the surfaces. For example,

galvannealed samples showed Zn-Fe phases η – ζ - δ - Γ1 - Γ- αFe varying from surface to substrate, while the duplex system goes from cfc-Cr-Al-N coating on top of a γ´-$Fe_4N$ nitrided layer to an αFe substrate with N in solid solution. Results indicate that it is feasible to manufacture duplex Ti-ULC steel via DC-TPN and EB-PAPVD with actual improvement of the corrosion resistance. Potentiodynamic curves clearly showed a shift to higher corrosion potentials and lower corrosion current intensity from the untreated ULC substrate to the duplex system.

The micro-abrasive wear behavior was also studied for the different systems under investigation. Micro-abrasive wear tests were performed in fixed-ball configuration up to 1350 revolutions using SiC abrasive slurry and a 25mm diameter – AISI 52100 steel ball. Additional characterization was performed via micro-hardness and instrumented indentation hardness measurements, as well as stylus profilometry on both initial and worn surfaces of the samples. SEM and EDS analyses were conducted over the worn samples; the micro-abrasion mechanisms are presented and discussed. Nitrided steel and duplex system were, respectively, 2.5 and 3.4 times harder than the untreated Ti-ULC steel. The wear coefficient of nitrided steel was 36 % lower than that of the parent Ti-ULC steel. Regression analyses were used to calculate substrate ($k_s$) and coating ($k_c$) wear coefficients for the duplex system, the latter being 6.6 times lower than that of the nitrided steel. Results indicate that it is feasible to manufacture duplex Ti-ULC steel via PAPVD, as significant improvements in wear resistance were recorded for both nitrided and duplex-treated steels. Duplex treatment clearly was the most effective method to enhance the wear resistance of ULC steels. These results suggest a wider range for applicability of the ULC steels, where high drawability and high superficial mechanical resistance may be necessary.

**PALAVRAS-CHAVE:**

Tribologia, desgaste microabrasivo, corrosão, aço ultra baixo carbono, PAPVD

**KEY-WORDS:**

Tribology, micro abrasive wear, corrosion, ultra-low carbon steel, PAPVD

# 1. INTRODUÇÃO

A Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma (PAPVD, *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*) pode ser um método de recobrimento para melhorar as propriedades superficiais de resistência mecânica, à corrosão e ao desgaste de ligas de baixa resistência (MATTHEWS, 1995). Porém, quando depositados sobre substratos de baixa resistência mecânica os recobrimentos duros PAPVD podem sofrer falha prematura se o substrato deformar sob carga. Um substrato com suficiente capacidade de suporte de carga é usualmente necessário para que os recobrimentos duros tenham um desempenho adequado. A preocupação de produzir conjugados (recobrimento + substrato) com alta resistência ao desgaste e com simultânea resistência às agressões de origem química levou ao desenvolvimento de sistemas dúplex e/ou multicamadas.

Tratamentos combinados de nitretação e recobrimento duro por PAPVD foram utilizados para melhorar a capacidade de suportar carga da liga de baixa resistência mecânica Ti6Al4V (AVELAR-BATISTA, 2005 e 2006). MANCOSU (2005) e SANTOS (2009) também investigaram sistemas dúplex (em aços ABNT 1045 e 4140, respectivamente) e encontraram que a nitretação anterior à deposição do recobrimento tribológico forneceu suficiente profundidade de endurecimento para suporte da carga, e adequada adesão.

Os aços Ultra Baixo Carbono (UBC) - ou *ULC*, de *Ultra-Low Carbon* - são materiais de baixo limite de escoamento e alta capacidade de deformação plástica, com microestrutura essencialmente ferrítica. Na proposta desta pesquisa, o aço UBC é objeto de modificação superficial por processos de nitretação e posterior recobrimento a plasma por PAPVD. Isto permitiria verificar a viabilidade de fabricação de sistemas dúplex sobre substratos de aço de baixa resistência, visando aumentar a resistência à corrosão e ao desgaste do conjugado. Se confirmada, esta nova rota de processamento também permitiria no futuro desenvolver novas aplicações para a classe dos aços UBC, que por sua alta conformabilidade são hoje majoritariamente dedicados à fabricação de painéis automotivos.

## 1.1. Antecedentes: a pesquisa em tribologia na UFMG

O grupo de pesquisa "Modificação e Caracterização de Superfícies" do DEMET/UFMG tem desenvolvido trabalhos de relevância na área de desenvolvimento de recobrimentos tribológicos, análise topográfica 3D, e estudos de resistência ao desgaste. Diversos trabalhos foram realizados com foco em sistemas dúplex, que têm grande potencial no desenvolvimento de "novos" materiais modificados superficialmente para aplicações a desgaste e corrosão.

As principais conclusões obtidas nos estudos do grupo de pesquisa na UFMG são:

a) A resistência à corrosão e oxidação depende da composição química do recobrimento, mas é também função das estruturas cristalinas formadas durante a deposição, da espessura do recobrimento, da quantidade e tipos de poros, e principalmente da topografia superficial ou rugosidade 3D (MORAIS, 2004).

b) A resistência ao desgaste de materiais recobertos não depende só de uma alta dureza; é fundamental o controle da tenacidade do recobrimento, da adesão recobrimento/ substrato e da textura superficial (LIMA, 1996; AVELAR-BATISTA, 2001; GODOY, 2006).

c) A maioria dos componentes de engenharia com recobrimentos falha, não por processos de degradação mecânica e/ou químicos, mas principalmente por problemas de adesão. A adesão depende principalmente do gradiente de propriedades elásticas, do gradiente de resistência mecânica e do gradiente de propriedades térmicas entre recobrimento e substrato, e da textura superficial (rugosidade 3D) anterior à deposição. Assim, é fundamental o controle rigoroso das características da superfície anterior à deposição, de forma a minimizar os gradientes de propriedades existentes entre recobrimento e substrato. (AVELAR-BATISTA, 2003)

d) Análises topográficas tridimensionais têm se mostrado uma ferramenta essencial na caracterização da superfície a ser modificada por revestimento. Uma

descrição da textura superficial 3D, considerando parâmetros estatísticos produzidos a partir de varreduras perfilométricas, tem elucidado mecanismos responsáveis pela diferenciação nas respostas dos conjugados frente às diferentes solicitações mecânicas e químicas (MORAIS, 2004).

e) Ensaios de erosão à cavitação em conjugados com revestimentos processados por aspersão térmica e por PAPVD indicaram a importância da profundidade de endurecimento e da textura superficial (rugosidade 3D) na resistência à cavitação. O desempenho dos conjugados foi comparável ao de ligas especiais desenvolvidas especificamente para a resistência à cavitação, com alto custo de produção. Análises topográficas 3D foram realizadas para monitorar a evolução do processo cavitacional, e indicaram a importância do controle na textura superficial (rugosidade 3D) no desempenho (MANCOSU, 2005; GODOY, 2006).

f) Sistemas dúplex em aço AISI 4140 apresentaram maior resistência ao desgaste microabrasivo que sistemas apenas com recobrimento. O efeito da nitretação a plasma dos substratos no coeficiente de desgaste foi mais evidente no coeficiente de desgaste do recobrimento ($k_c$) que no coeficiente de desgaste do substrato ($k_s$). O mecanismo de desgaste predominante foi o de 3-corpos (*rolling wear*); aparentemente não houve influência do tempo de nitretação e da espessura do filme de Cr-Al-N na definição do mecanismo de desgaste predominante. (SANTOS, 2009).

g) A literatura refere que recobrimentos por PAPVD se mostram eficazes quanto ao desempenho mecânico quando depositados sobre um substrato de alta resistência mecânica (BELL, 1998). Materiais tais como aços inoxidáveis austeníticos, ligas de titânio, aços de ultra baixo teor de carbono e outros, apresentam baixo limite de escoamento. Estes materiais teriam, em princípio, limitações para o uso em aplicações que exigem alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão simultaneamente.

Desta forma os estudos anteriores do grupo de pesquisa da UFMG em tribologia, bem como outros estudos referidos na literatura, sinalizam a importância do desenvolvimento de processos de modificação superficial com alta profundidade de endurecimento que possam ser aplicados em ligas de baixa resistência mecânica, antes da deposição de recobrimentos tribológicos. A nitretação a plasma pode ser vantajosa por ser realizada a temperaturas mais baixas e durante tempos menores que os dos processos convencionais de nitretação. O recobrimento duro posterior pode ser depositado no mesmo reator, ou seqüencialmente em outro reator. O sistema dúplex permitiria, por exemplo, a obtenção de aços UBC com boa resistência ao desgaste e à corrosão, somando as vantagens destas novas propriedades à elevada conformabilidade que os caracteriza.

# 2. OBJETIVOS

Este trabalho visa a modificação de um aço Ultra Baixo Carbono por um processo PAPVD de nitretação a plasma com deposição seqüencial de recobrimento Cr-Al-N, com o propósito de investigar a viabilidade deste tratamento para melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão em ligas de baixa resistência mecânica.

**Objetivos Específicos**

1. Produzir substratos de aço UBC modificados superficialmente, através do processo "nitretação a plasma a baixa temperatura em configuração de triodo".

2. Produzir conjugados dúplex com a deposição de recobrimentos PAPVD tipo Cr-Al-N sobre o substrato aço UBC modificado superficialmente por nitretação a plasma; para comparar os sistemas apenas substrato, aço nitretado, e dúplex sobre aço UBC.

3. Investigar a influência da rugosidade superficial inicial - diferenciada pelo acabamento do substrato como laminado ou polido metalográficamente - sobre as propriedades do conjugado, em particular sobre a adesão do recobrimento e sobre a resistência do conjugado ao desgaste microabrasivo e à corrosão. Essencialmente, procura-se investigar se é possível dispensar a etapa de polimento do substrato - que é cara e trabalhosa - antes do processamento superficial a plasma.

4. Caracterizar os conjugados produzidos.

5. Realizar ensaios de resistência desgaste microabrasivo e à corrosão dos materiais produzidos.

6. Comparar os resultados dos ensaios de desgaste e corrosão do aço UBC modificado a plasma com os resultados obtidos para o mesmo aço processado industrialmente por galvanização, por galvanização com tratamento térmico (galvannealing) e por eletrogalvanização.

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE AÇOS UBC

Os aços-carbono para estampagem têm experimentado constante evolução ao longo das últimas décadas motivada pelo desenvolvimento de novas técnicas de manufatura e processos metalúrgicos de elaboração e refino do aço. A principal classe dentro desses materiais são os aços Ultra Baixo Carbono (UBC) também conhecidos como IF (do inglês *Interstitial Free* ou livres de intersticiais). Eles suprem a crescente demanda nas últimas décadas por peças com exigência de alta conformabilidade, especialmente para a indústria automotiva e de linha branca.

## 3.1. Metalurgia e propriedades dos aços UBC

Os aços UBC são aços com teor ultra baixo de carbono e teores controlados de elementos formadores de carbonitretos como Ti, Nb, e V. Sua conformabilidade característica está baseada em:

(a) baixo limite de escoamento;

(b) alto valor de coeficiente de anisotropia normal ($\bar{R}$);

(c) resistência ao envelhecimento por precipitação.

A obtenção destas propriedades depende em muito da composição química, mas também do controle de variáveis operacionais como as temperaturas de recozimento e bobinamento, dentre outras. Existem basicamente três tipos de aços UBC, com características de estampagem extra profunda:

1. Estabilizados com titânio (Ti-UBC);
2. Estabilizados com nióbio (Nb-UBC);
3. Estabilizados com titânio e nióbio (Ti+Nb-UBC).

Os mecanismos de estabilização dos três tipos de aço listados acima diferem ligeiramente entre si. Nos aços Ti+Nb-UBC, o titânio combina com o nitrogênio (formando TiN) e o nióbio combina com o carbono (formando NbC). Nos aços Nb-UBC, o nióbio combina com o carbono (formando NbC), e o nitrogênio combina com o alumínio (formando AlN). Finalmente, nos aços Ti-UBC a adição de titânio é suficiente

para a formação de TiN e TiC como compostos principais (AVILLEZ, 2004; MARQUES, 2002 e 2004; KIM, 2002).

O desenvolvimento de aços UBC de alta resistência mecânica, sem perder sua conformabilidade, permitiu o surgimento de uma subdivisão dentro desta classe: os aços de alta resistência UBC-HS (*UBC - High Strength*). Estes aços são produzidos via endurecimento por solução sólida substitucional, precipitação, trabalho a frio e refino de grão. Os elementos de liga mais utilizados para aumentar a resistência são o Mn, décimos percentuais de Si e ppms de P (MARQUES, 2004; JEONG, 2000). Ainda assim, a resistência mecânica é relativamente baixa.

A Figura 3.1 compara algumas das principais propriedades para várias classes de aços. Os aços UBC mostram alta ductilidade e baixa resistência mecânica (mesmo para os aços UBC-HS).

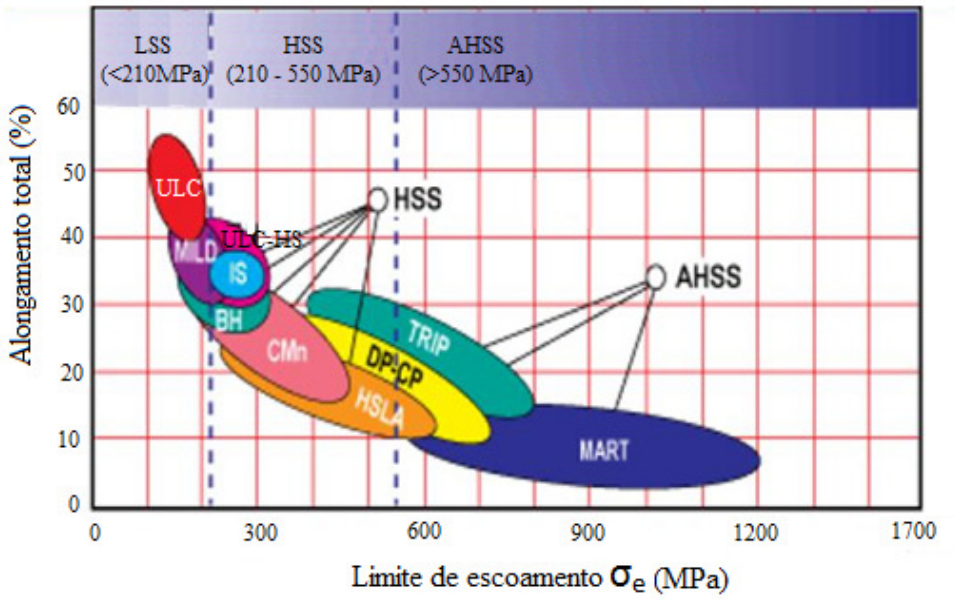



Figura 3.1: Resistência e ductilidade dos aços UBC (*ULC*) comparadas com outros aços (ULSAB-AVC Programme, 2010).

Na Figura 3.1 a classificação utilizada está baseada nos valores dos parâmetros de resistência mecânica:

- ✓ Aços de Baixa Resistência (*LSS - Low-Strength Steels*): Limite de Escoamento inferior a 210MPa e Limite de Resistência inferior a 270MPa.

- ✓ Aços de Alta Resistência (HSS - Conventional High-Strength Steels): Limite de Escoamento de 210 a 550MPa e Limite de Resistência de 270 a 700MPa.
- ✓ Aços Ultra Alta Resistência (AHSS - Advanced High-Strength Steels): Limite de Escoamento maior que 550MPa e Limite de Resistência maior que 700MPa.

A Tabela 3.1 (OLIVEIRA, 2000; SILVA, 2005) mostra as composições químicas e propriedades mecânicas típicas dos aços UBC.

Tabela 3.1: Faixas típicas de composição química e propriedades mecânicas dos aços UBC.

| UBC - Composição química típica | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % C* | % Si | % Mn | % P | % Al | % N | % Nb | % Ti | % S |
| 0.002 - 0.008 | 0.01 - 0.03 | 0.1 - 0.34 | 0.01 - 0.02 | 0.03 - 0.07 | 0.001 - 0.005 | 0.005 - 0.040 | 0.01 - 0.11 | 0.004 - 0.010 |

| UBC - Propriedades mecânicas típicas | |
|---|---|
| Limite de Escoamento $\sigma_e$ (MPa) | ≤ 170 |
| Limite de Resistência $\sigma_r$ (MPa) | ≤ 320 |
| Alongamento Total $\delta_t$ (%) | ≥ 38% |
| Coeficiente de Anisotropia ($\bar{R}$) | ≥ 1,70 |
| Coeficiente de Encruamento (n) | ≥ 0,22 |

*JEONG (2000) aponta o limite inferior viável de %C sendo 0.001 ou até menos.

Além do relativo baixo preço e alta competitividade, a classe dos aços UBC distingue-se pela baixa quantidade de intersticiais em solução, adequada textura granular (caracterizada pelo elevado coeficiente de anisotropia ($\bar{R}$), alto coeficiente de encruamento e baixo limite de escoamento). Isto tudo caracteriza sua elevada estampabilidade, que é conseqüência: dos baixos teores de átomos intersticiais como C e N (menores que 0,008 e 0,005%, respectivamente); da adição de microligantes (Ti, Nb, etc.); e da matriz ferrítica extremamente limpa quase livre de elementos em solução sólida e inclusões.

Conforme mostra a Figura 3.2, os UBC ocupam um bom lugar entre os "novos aços" com relação ao Índice de Mérito Resistência*Alongamento.

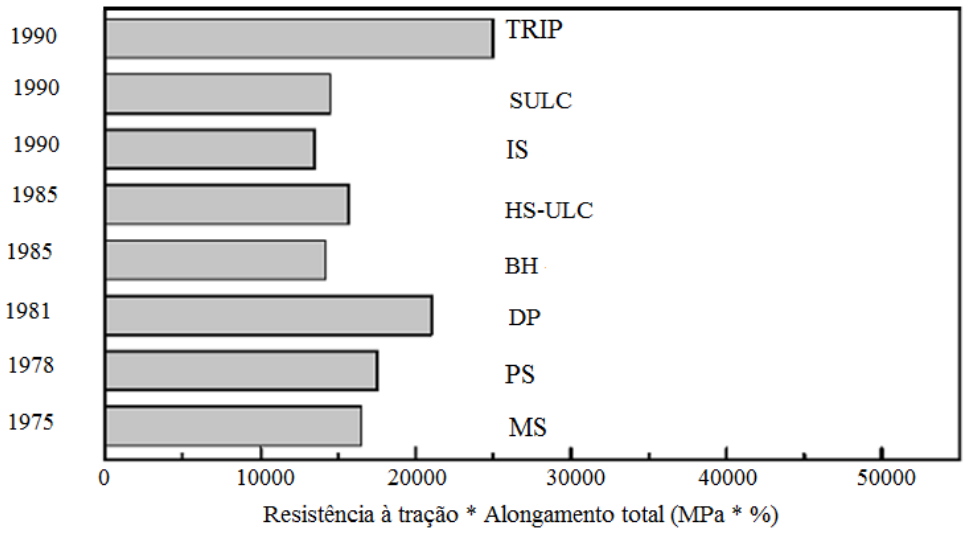



Figura 3.2: Evolução do Índice de Mérito Resistência * Alongamento Total dos aços (MARRA, 2008).

## 3.2. Nitretação convencional em aços UBC

Na literatura consultada, há registro de alguns trabalhos sobre nitretação convencional em aço UBC.

SHEN et. al. (2005, 2006) realizaram a nitretação convencional em um aço com %C < 0.003, em banho de nitrato de potássio. Chapas de 4.0mm de espessura foram deformadas a frio para redução da espessura em torno de 30% (2.8mm espessura final), e recozidas por 1 a 300min a 650ºC em dois tipos de banhos de sais (1- nitrato de potássio $KNO_3$; 2- com 67% $CaCl_2$ - 33% NaCl) sendo a primeira uma atmosfera para nitretação, e a outra inerte. Após o recozimento as amostras foram resfriadas rapidamente em água para remoção de carepas. A Figura 3.3 indica que a nitretação convencional por 3 horas resultou no aumento em duas vezes o limite de resistência, até 890MPa. Nota-se o aparecimento de envelhecimento dinâmico por deformação indicando um endurecimento por solução sólida (POLIDO, 1998).

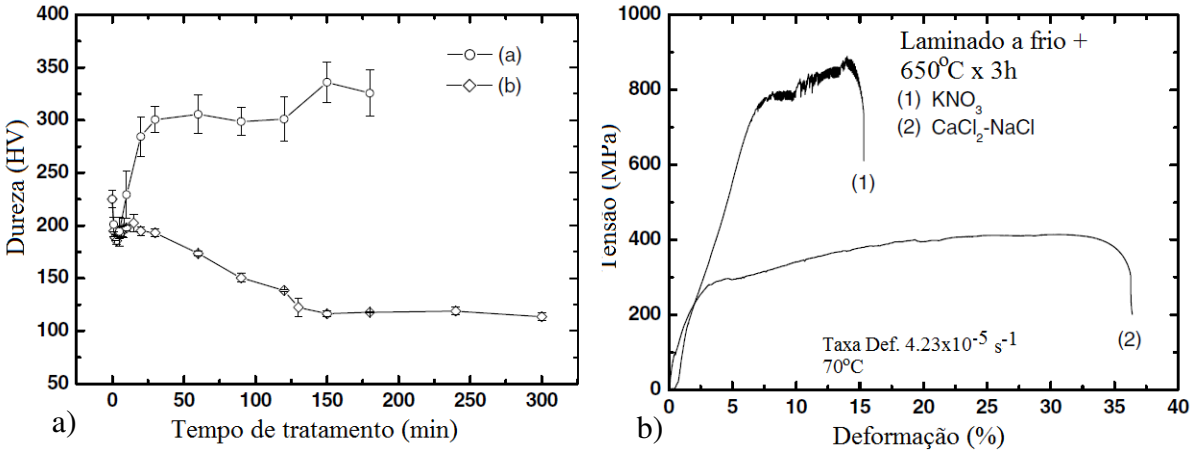



Figura 3.3: a) Microdureza Vickers na superfície de aço UBC laminado a frio como função do tempo de recozimento em banho de sais a 650ºC [(a) nitrato de potássio, (b) banho de cloreto]; b) Curvas de Tensão-Deformação, para o aço recozido por 3 horas a 650ºC [(1) nitrato de potássio, (2) banho de cloreto]. (SHEN, 2005).

Em 2006, Shen e colaboradores ampliaram os seus estudos em nitretação convencional em aços UBC nas temperaturas de 592 e 650ºC (Figura 3.4). Após nitretação por 27 horas a 592ºC, uma estrutura completamente recristalizada com um limite de resistência a 1006MPa foi obtida, o que significa um aumento de 2.63 vezes relativo a um aço UBC recozido. Foi observada uma relação linear entre tempo de nitretação e limite de resistência. Observa-se, no entanto, que o aumento de resistência mecânica foi obtido à custa da diminuição da ductilidade.

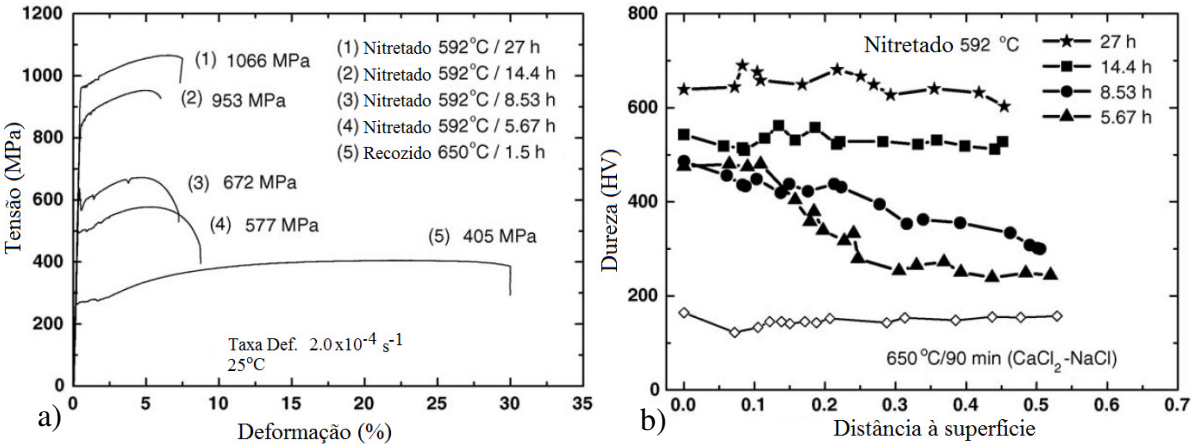



Figura 3.4: a) Curvas tensão-deformação e b) Perfis de microdureza, para aço UBC antes e após a nitretação a 592ºC. (SHEN et. al. 2006).

Também há referência (AHRENS, 2001) de modificação superficial de aço UBC estabilizado ao Ti por carbonetação gasosa convencional e por nitretação gasosa convencional, aplicadas em uma linha experimental de recozimento contínuo. Esses processos são ilustrados na Figura 3.5.

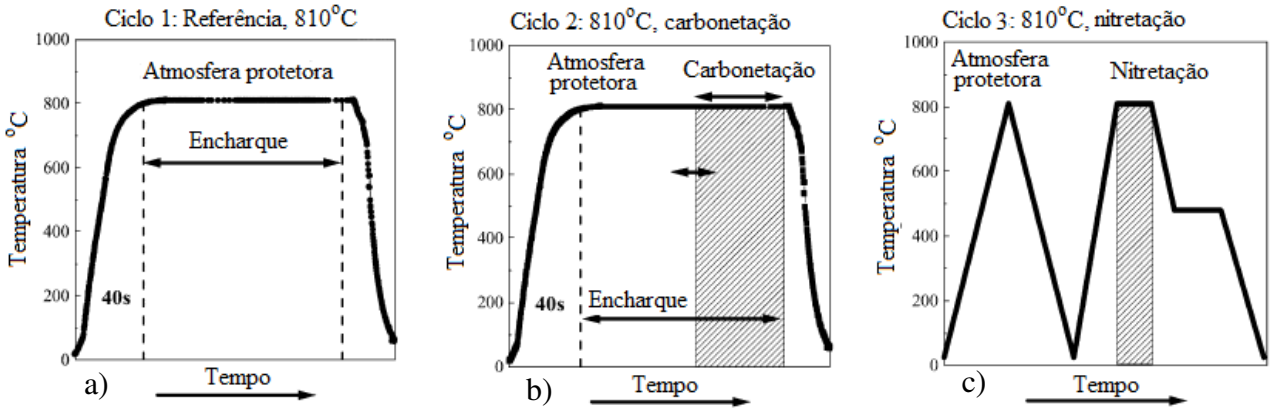



Figura 3.5: Ciclos térmicos aplicados em aço Ti-UBC: a) recristalização em atmosfera protetora [$N_2$+7%$H_2$]; b) recristalização + carbonetação [CO-$H_2$-$N_2$]; c) recristalização + nitretação [$NH_3$-$H_2$-$N_2$]. (AHRENS et. al., 2006).

Os autores reportaram diversos efeitos da carbonetação e nitretação convencionais sobre os aços UBC, indicando que:

- ✓ A difusão dos intersticiais através da superfície inicia-se em segundos, na temperatura de recozimento utilizada (810˚C).
- ✓ Se a carbonetação é realizada por tempos curtos após a recristalização pode aumentar a resistência mecânica, ainda associada com adequada conformabilidade e capacidade de endurecimento por precipitação (com envelhecimento moderado).
- ✓ Os aços UBC são conhecidamente sensíveis à fratura frágil durante o trabalho a frio, como conseqüência do enfraquecimento dos contornos de grãos ferríticos. Se a carbonetação é realizada por tempos curtos após a recristalização, também é reduzida significativamente a temperatura de transição dúctil – frágil (em aproximadamente 60˚C, passando de -80˚C para -140˚C). Isto ajudaria a retardar os efeitos da fragilização secundária por deformação (*SWE – Secondary Work Embrittlement*).

- ✓ Para tempos de carbonetação relativamente curtos a 810˚C, a superfície do aço UBC pode atingir até 0.6%C. Isto pode resultar na formação de uma camada austenítica de até 25µm de profundidade para carbonetação em ciclos mais longos. Esta camada pode transformar para martensita, bainita, ou ferrita + perlita, dependendo da taxa de resfriamento posterior.
- ✓ A nitretação modifica a reatividade do substrato, influenciando na difusão nas reações Zn – Fe típicas da galvanização. A cinética de galvanização do aço nitretado superficialmente pode tanto diminuir (como barreira difusional) quanto aumentar (devido aos defeitos cristalinos). A Fig. 3.6 mostra alguns exemplos.

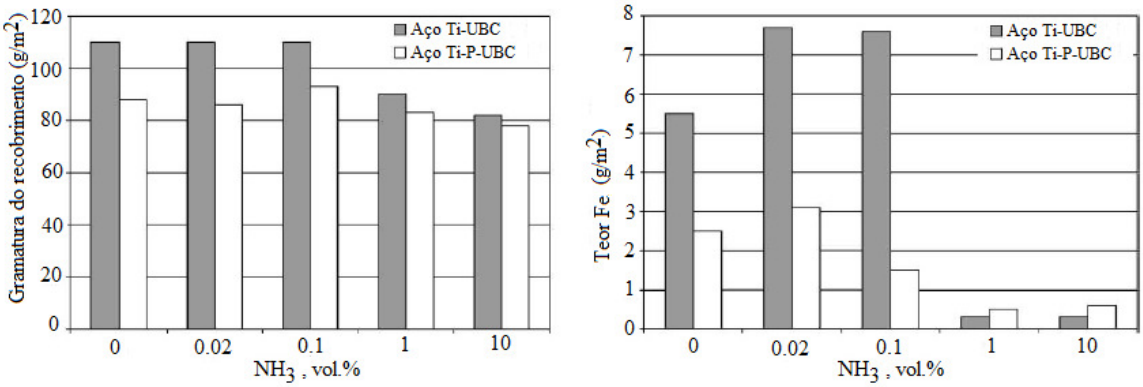


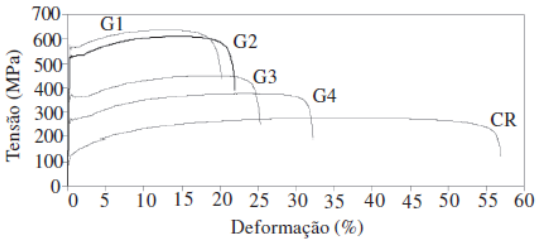

Figura 3.6: Efeito do tratamento de nitretação na massa do revestimento e no teor de Fe na camada Zn-Fe, no tratamento posterior de galvanização. (AHRENS et. al., 2006).

- ✓ O tratamento de nitretação deveria ser otimizado em conjunto com a composição do banho de Zn e com o substrato de aço, de forma a produzir uma reatividade controlada.

No Brasil, há registro de uma pesquisa da UFRJ sobre nitretação a gás de juntas soldadas de aços UBC estabilizados com Titânio (MARQUES, 2002 e 2004). Nesse trabalho, o autor objetivou avaliar o comportamento mecânico e a microestrutura formada em um aço UBC de alta resistência, na forma de chapas de 1.0 mm de espessura, modificado com a adição de 0,1% em peso de Ti e desenvolvido a partir de um tratamento de nitretação convencional a gás. Verificou-se também o efeito destas modificações nas propriedades mecânicas associado às mudanças microestruturais em uma junta soldada do tipo MAG. A Fig. 3.7 cita alguns resultados desse estudo.

Condições de nitretação

| Condição de Nitretação | Tempo (min.) | Temperatura (°C) |
|---|---|---|
| *G1* | 60 | 650 |
| *G2* | 30 | 650 |
| *G3* | 60 | 500 |
| *G4* | 30 | 500 |




Ensaio de tração para os corpos de prova submetidos às diferentes condições de nitretação, assim como para a amostra recebida (CR)

Propriedades de tração do metal de base (MB) obtidas para as amostras nitretadas.

| Condição | $\sigma_{esc.}$(MPa) | $\sigma_{máx}$(MPa) | ε(%) |
|---|---|---|---|
| Como recebido (CR) | 116 | 275 | 56,5 |
| *G1* | 550 | 635 | 19,8 |
| *G2* | 520 | 614 | 21,6 |
| *G3* | 351 | 448 | 25,1 |
| *G4* | 246 | 369 | 28,8 |
| *IF-Hss por solução sólida substitucional [6]* | 200 | 405 | 42 |

Figura 3.7: Resultados de propriedades mecânicas à tração de aço Ti-UBC modificado por nitretação convencional. (MARQUES et al., 2004).

Nessa pesquisa, os autores encontraram um significativo aumento na resistência mecânica do metal de base. A tensão de escoamento elevou-se em quase cinco vezes para um tratamento de nitretação a 650˚C durante 60min, atingindo valores da ordem de 550MPa. Foi mostrado que os tratamentos de nitretação sob temperaturas mais baixas (500˚C) não afetaram, aparentemente, o comportamento da junta soldada. Entretanto, os tratamentos a 650˚C, especialmente aquele submetido a um tempo mais longo (60min) promoveram uma fragilização da região da junta soldada. Observou-se também um crescimento excessivo dos precipitados de TiN e a formação de precipitados de nitreto de ferro com morfologias de agulhas características. Com base nos resultados obtidos, os autores indicam que este tipo de aço UBC nitretado mostra-se potencialmente interessante para aplicação na indústria automobilística, desde que adequadamente selecionados os parâmetros de processo.

# 4. TRATAMENTOS A PLASMA E SUA INFLUÊNCIA NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES SUPERFICIAIS

O presente trabalho propõe-se investigar um aço Ultra Baixo Carbono estabilizado com titânio (Ti-UBC), modificado por um processo PAPVD de nitretação a plasma com deposição seqüencial de recobrimento Cr-Al-N. Espera-se na camada modificada a formação de nitretos de ferro ($Fe_xN$) e nitretos de titânio ($Ti_{(1-x)}N_x$), além dos nitretos Ti-N e TiC no substrato. O substrato de aço é essencialmente uma matriz de microestrutura ferrítica ($\alpha$Fe).

Este capítulo descreve as condições de fabricação de aço Ti-UBC nitretado a plasma, sem e com recobrimento posterior por PVD, e sua caracterização para identificar a influência dos tratamentos a plasma na estrutura e propriedades superficiais.

## 4.1. Revisão Bibliográfica: técnicas de modificação superficial a plasma

Segundo o ASM Handbook (1991) os processos de deposição de vapor podem ser em geral classificados em dois tipos:

a) Deposição Física de Vapor (PVD - *Physical Vapor Deposition*): Requer a formação de material vaporizado e sua subseqüente condensação sobre um substrato alvo, para a formação de um filme. Nesse método parte-se de uma fonte sólida e evapora-se o material que será depositado a seguir.
b) Deposição Química de Vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*): Deposição de um filme fino sólido, a partir de material que inicialmente está em fase de vapor sobre um substrato alvo, geralmente aquecido como resultado de reações químicas.

Nos processos CVD, o material precursor está na fase gasosa. Diferentemente, as técnicas de deposição física de vapor (PVD) envolvem a atomização ou vaporização de um material a partir de uma fonte sólida, e sua deposição em um substrato para formar o recobrimento. Para que a deposição ocorra é necessário aumentar a energia das espécies a serem depositadas, o que na maioria dos processos ocorre através da ionização e aceleração dos íons em direção ao substrato (TOTTEN, 2005).

As principais etapas dos processos de deposição são: 1) Vaporização do material que formará o filme; 2) Transporte do material vaporizado até a superfície do substrato; 3) Crescimento do filme sobre a superfície do substrato.

Dentre as tecnologias de deposição física de vapor podem distinguir-se três grupos (HOLMBERG et al., 1994), de acordo com o processo de atomização/vaporização:

1- PVD por evaporação;
2- PVD por *sputtering*;
3- PVD assistido por plasma (PAPVD – *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*).

A deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD) é uma denominação genérica de vários processos PVD que utilizam uma descarga luminescente para melhorar as propriedades do recobrimento produzido. A descarga luminescente pode ser gerada de diversas formas: descargas diodo CC, descargas RF, descargas de microondas e configurações com uma fonte auxiliar de elétrons para aumentar a ionização das espécies. As configurações de descarga diodo CC e triodo CC são as mais utilizadas (MANCOSU, 2005; AVELAR-BATISTA, 2005).

A Figura 4.1 mostra o arranjo esquemático para o processo de deposição de um recobrimento por EB-PAPVD (*Electron Beam Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*), ou processo de Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma com Evaporação por Feixe de Elétrons. Este processo foi utilizado neste trabalho para depositar os recobrimentos ternários Cr-Al-N sobre o aço Ti-UBC nitretado a plasma.

Os processos assistidos por plasma apresentam algumas vantagens, entre elas: melhor adesão do recobrimento ao substrato; espessuras mais uniformes dos filmes; maior controle da taxa de deposição e da estrutura do recobrimento; baixas temperaturas de deposição e possibilidade de variação contínua das características do filme ao longo da espessura. O processo PAPVD permite a deposição de ligas, compostos e fases metaestáveis que são dificilmente conseguidas por outros processos. Esta técnica

também possibilita controlar a morfologia do filme e sua orientação cristalográfica preferencial, além da possibilidade de modificar características físicas de sua superfície (SANTOS, 2009). As amostras ou peças ficam imersas no plasma, buscando controlar o nível de ionização e otimizar a deposição do filme (BELL, 1998).

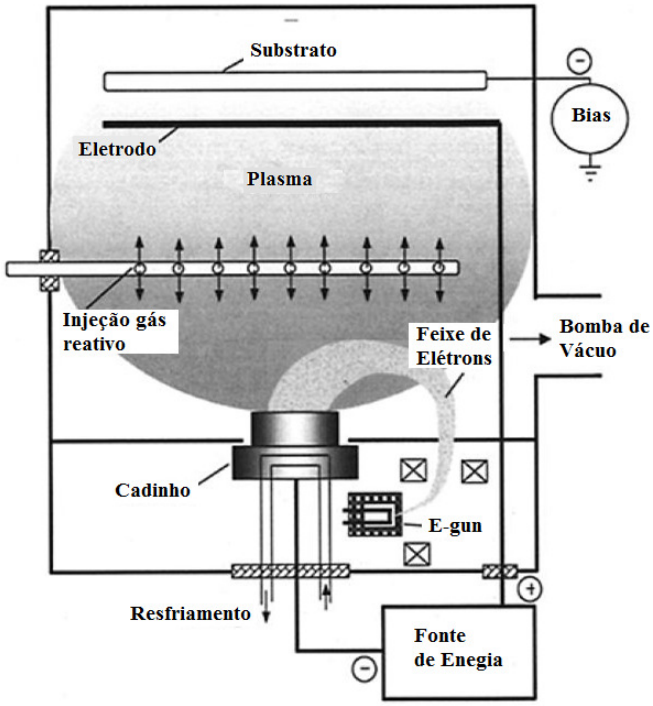



Figura 4.1: Esquema do processo de deposição de um recobrimento por EB-PAPVD (TOTTEN, 2005).

Segundo Matthews (1995), os processos avançados de deposição de recobrimentos tribológicos (com alta resistência ao desgaste) não têm dominado totalmente o mercado consumidor devido a duas principais razões: o alto custo dos processos de deposição avançados relativos aos processos convencionais de deposição; e a restrição de aplicabilidade destes processos na deposição de filmes em materiais de baixa resistência mecânica, tais como aços ao carbono, aços austeníticos inoxidáveis, ligas de alumínio e ligas de titânio. A falta de um substrato capaz de fornecer um suporte mecânico, que é condição necessária para deposição de recobrimentos duros produzidos por PAPVD, resulta em dificuldades de disseminação comercial desta tecnologia.

Os aços UBC apresentam baixo limite de escoamento, distinguindo-se especialmente pela elevada ductilidade que os qualifica para operações de estampagem profunda. Assim sendo, a dureza superficial destas ligas é tipicamente de baixo valor, uma vez que

esta grandeza está associada principalmente à resistência à deformação plástica. Estes materiais poderiam ser beneficiados por processos de modificação superficial como o de nitretação a plasma, para aumentar sua resistência mecânica superficial. E logo depois – ainda no mesmo reator, ou em outro na seqüência - realizar a deposição do recobrimento por PAPVD sobre a camada nitretada. Estes processos permitiriam em princípio melhorar a resistência mecânica superficial – necessária, por exemplo, em aplicações a desgaste – e a resistência à corrosão do conjugado.

Embora haja registro bibliográfico de nitretação e carbonetação convencionais aplicadas em aços UBC (seção 3.2), não foi encontrada na literatura consultada referência à modificação superficial destes aços por processos assistidos a plasma, nem com deposição de recobrimentos via PAPVD. Os processos convencionais de nitretação têm associados problemas de impacto ambiental, e demandam tempos excessivamente longos (≈ 20h) para garantir adequada profundidade de endurecimento. A nitretação a plasma, em processo com configuração triodo, pode utilizar tempos inferiores (≈ 1 – 4h) para obtenção de uma profundidade de endurecimento suficiente.

### 4.1.1. Nitretação a plasma

A nitretação de aços é um importante processo de tratamento de superfície que permite melhorar as propriedades mecânicas (especialmente, a dureza e resistência à fadiga), o comportamento tribológico, e a resistência à corrosão.

A nitretação é um tratamento termoquímico convencionalmente realizado em fase gasosa (com amônia) ou líquida (em banhos de sais). O processo de nitretação a plasma foi desenvolvido por Berghaus no início da década de 1930 (CZERWIEC, 2000). No entanto, não foi continuado em função das restrições tecnológicas encontradas na época para controlar os principais parâmetros do processo. Os avanços tecnológicos relacionados à eletrônica, automação e informática, permitiram o pleno desenvolvimento da tecnologia de plasma a partir do final do século XX.

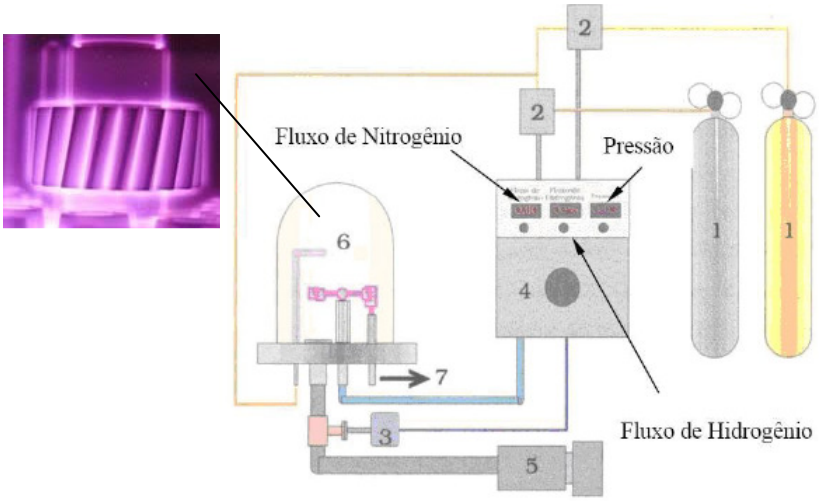
O processo de nitretação a plasma de ligas austeníticas a temperaturas abaixo de 450ºC, formando uma camada de austenita supersaturada, já é bem estabelecido

(MATTHEWS, 1995; SUHADI, 2006; SAKLAKOGLU, 2007; RICKY, 2007; SUN, 2005 e 2006, etc.). Utilizando temperaturas mais baixas pode-se eliminar a precipitação de nitretos de cromo e manter a resistência à corrosão característica destas ligas. No entanto, a utilização do processo de nitretação a plasma a temperaturas de 400ºC demanda tempos longos para a formação de uma camada em torno de 20µm, espessura ainda insuficiente para garantia de uma suficiente capacidade de suportar carga. A queda brusca de dureza na interface camada-substrato e a não uniformidade da espessura da camada nitretada colocam-se como obstáculo para um bom desempenho mecânico do conjugado (SUN, 2006). Já para aços ferríticos, a nitretação a plasma é realizada em temperaturas um pouco mais altas - em geral acima de 500°C – de forma a aumentar a cinética da difusão.

O processo de nitretação a plasma é realizado em pressões muito baixas, em geral menor que 100Pa. A Figura 4.2 apresenta um equipamento comercial de nitretação a plasma, e a Fig. 4.3 mostra o esquema funcional de um equipamento desse tipo. Uma moderada tensão CC de operação, da ordem de 200 a 1000 V, é fornecida ao sistema por uma fonte. Quando a diferença de potencial é aplicada entre o catodo (peças) e o anodo (parede da câmara), na presença de uma mistura gasosa composta basicamente de $N_2$ e $H_2$, em condições de temperatura e pressão específicas, ocorre a geração de uma descarga luminescente ou plasma de baixa energia (*glow discharge*).




Figura 4.2: Exemplo de equipamento comercial, e nitretação a plasma de árvores de cames.




1- Sistema de gases $H_2 - N_2$
2- Fluxímetros
3- Medidor capacitivo de pressão
4- Fonte de tensão de corrente contínua (C.C.)
5- Bomba de vácuo
6- Reator

Figura 4.3: Esquema do equipamento para o processo de nitretação a plasma (SUZUKI, 2007).

Nesse processo, as moléculas gasosas são dissociadas, os íons carregados positivamente (nitrogênio) são acelerados para a superfície do substrato (catodo) e os elétrons são direcionados para a parede da câmara (anodo). A energia proveniente do bombardeamento iônico é suficiente para promover o aquecimento do substrato e intensificar o processo de difusão.

A Figura 4.4 ilustra o mecanismo da nitretação em plasma ionizado. A nitretação por plasma tem um mecanismo complexo de difusão reativa, conduzindo à formação de compostos de e $Fe_4N$ (fase γ', CFC) e $Fe_{2-3}N$ (fase ε, hcp) na superfície na superfície (SANTOS, 2009, SUZUKI, 207, TOTTEN, 2005, MARQUES, 2004). No caso dos aços contendo elementos de liga os nitretos formadores da camada de compostos podem conter também $X_4N$ (γ', CFC) e $X_{2-3}N$ (ε, hcp), sendo X o elemento metálico. As etapas do mecanismo da nitretação seguem uma seqüência do tipo:

1- Produção de íons de nitrogênio e de nitrogênio atômico no plasma;
2- Remoção por bombardeamento *(sputtering)* de ferro e de contaminantes da superfície do material;
3- Formação de nitretos de ferro FeN;
4- Adsorção e condensação / deposição de FeN na superfície;
5- Posterior decomposição dos nitretos FeN em $Fe_2N$, $Fe_{2-3}N$ e $Fe_4N$ na superfície catódica, e liberação de nitrogênio atômico para difusão.

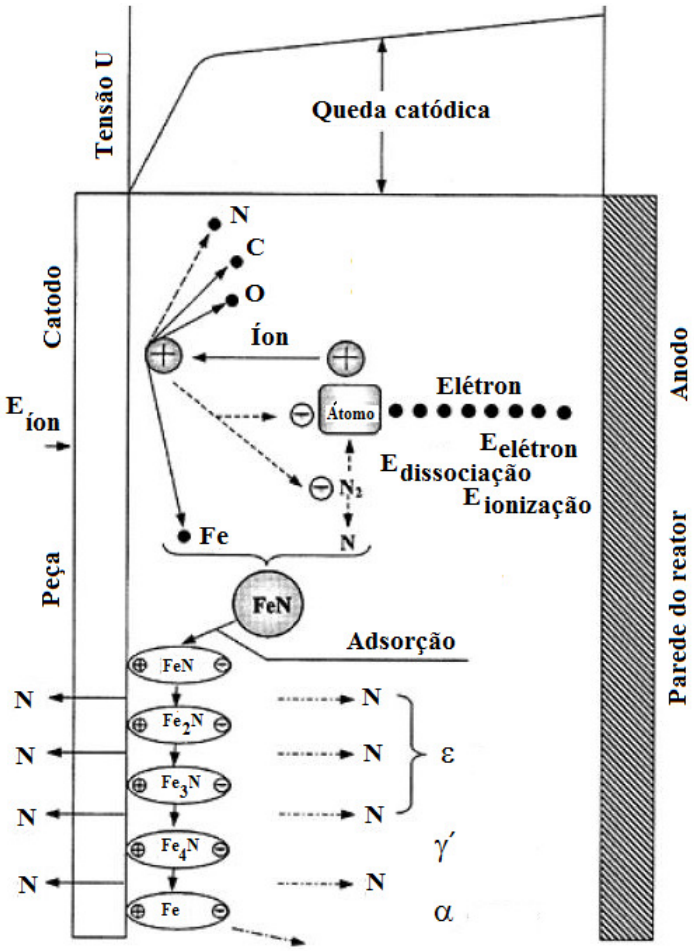



Figura 4.4: Mecanismo da nitretação em plasma ionizado, modelo de Kolbel (TOTTEN, 2005).

A Figura 4.5 mostra micrografias resultantes da nitretação a plasma em aço inox martensítico, e da nitretação convencional em aços UBC.

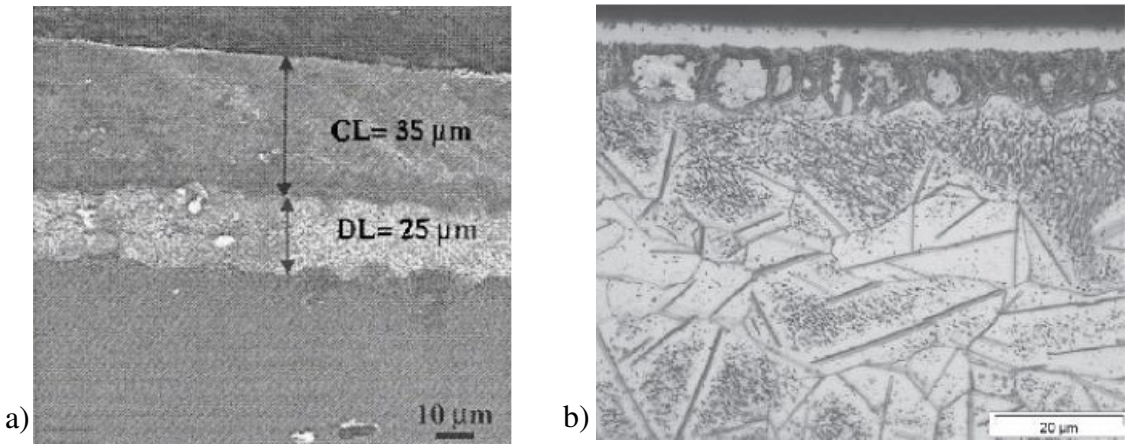



Figura 4.5: Micrografias de camadas nitretadas: a) a plasma, em aço inox 15Cr-5Ni PH ou AISI S15500 (SUZUKI, 2007); b) convencional em aço Ti-UBC, 60min, 650˚C, ataque Nital (MARQUES, 2003).

A camada nitretada é formada por diferentes subcamadas, cuja formação é dada por fenômenos diferentes. Conforme mostrado na Figura 4.5, duas camadas podem ser diferenciadas:

- ✓ **Camada de compostos** (CL – *Compound Layer*), também chamada de camada de topo ou camada branca. Na nitretação a plasma, ela é decorrente da reação das espécies excitadas e ionizadas com a superfície do sólido (SUZUKI, 2007). Em geral, a camada de compostos é a mais rica em N, ocorrendo a nucleação e crescimento de grande número de precipitados coerentes de pequeno tamanho. Sob ataque químico, se apresenta como uma camada branca contínua sem resolução dos nitretos. A camada de compostos é bem fina, usualmente 2 – 10 μm. O fato de ser uma camada dura e estável faz com que possa ser mantida como acabamento, dispensando polimento posterior.
- ✓ **Camada de Difusão** (DL – *Diffusion Layer*): associada ao processo de difusão atômica do nitrogênio no substrato, ocorrendo precipitação fina e homogênea de nitretos que promovem um forte endurecimento da matriz. A espessura da camada de difusão pode ser bem maior que a da camada de compostos, dependendo do material do substrato e da temperatura e tempo de nitretação. Os nitretos de ferro ou de elementos de liga produzidos a plasma nesta zona estão muito mais finamente dispersos do que aqueles produzidos pelo processo de nitretação convencional; isto pode melhorar a ductilidade e resistência à fadiga na nitretação a plasma, comparada à convencional (SUZUKI, 2007).

Além do endurecimento por solução sólida, na zona de difusão da camada nitretada acontece a precipitação de finos nitretos de elementos de liga (em aços ligados) ou de nitretos de ferro (também em aços-carbono) levando ao endurecimento por precipitação. O endurecimento resultante depende essencialmente da composição química dos precipitados, de sua coerência com a matriz, de seu tamanho e quantidade. As fases presentes, a microestrutura, a espessura, a dureza e o tipo de camada nitretada (camadas superficiais de nitretos de ferro e/ou zona de difusão) são controlados pelas variáveis de processo, tais como, temperatura, composição do gás, tempo, pressão total, densidade de corrente e geometria da câmara (AVELAR-BATISTA, 2001).

A cinética do processo de nitretação a plasma depende da composição do gás utilizado. Para uma dada temperatura e tempo de nitretação, plasmas de $N_2$-$H_2$ normalmente apresentam uma camada nitretada de maior espessura do que plasmas de $N_2$ e Ar-$N_2$ (MANCOSU, 2005). Tal cinética superior observada em plasmas de $N_2$-$H_2$ foi atribuída a formação da fase ε ($Fe_2N$) após um tempo de nitretação de cinco minutos. A formação quase imediata deste nitreto de ferro sugere um mecanismo de *sputtering* de átomos de ferro da superfície, formação de $Fe_2N$ na região catódica do plasma (*cathode sheath*) e conseqüente re-deposição do mesmo na superfície. A imediata formação de $Fe_2N$ na superfície pode ser a razão pela qual a nitretação a plasma apresenta cinética superior a nitretação convencional (AVELAR-BATISTA, 2001).

Além disso, o crescimento das camadas de nitretos de ferro não é parabólico com o tempo, como ocorre na nitretação convencional. A taxa de crescimento destas camadas é muito mais elevada que a parabólica no estágio inicial do processo. Já a camada de difusão apresenta uma taxa de crescimento parabólica com o tempo, indicando que nesta região o mecanismo é controlado por difusão (KOHONEN, 1982).

Na nitretação a plasma a vantagem mais importante é o controle da metalurgia da camada nitretada. O sistema de controle computadorizado permite a introdução individual e precisa dos gases de processo ($H_2$, $N_2$, Ar, etc.) em frações volumétricas diversas, de modo a compor uma atmosfera gasosa específica para cada tipo de aço e aplicação. O controle dos parâmetros temperatura, tempo e composição do substrato é muito importante, pois eles determinam as propriedades da camada nitretada (BELL, 1998). Outras vantagens da nitretação a plasma em relação às técnicas convencionais de nitretação são: rapidez de penetração do nitrogênio em profundidade (redução do tempo de processo para atingir uma dureza dada), custos de operação mais baixos e processo ambientalmente mais limpo (SUZUKI, 2007).

### 4.1.2. Conjugados Dúplex

O termo “recobrimento dúplex” apareceu no começo dos anos 90, mas o conceito foi introduzido por BRAINARD (1979), quem verificou que a adesão de recobrimentos duros de TiC depositados por sputtering poderia ser melhorada com a introdução de

nitrogênio antes da deposição. KOHONEN (1982) demonstrou pela primeira vez que era possível realizar um tratamento de nitretação em um equipamento de PAPVD, a baixa pressão. Atualmente, vários pesquisadores passaram a realizar a nitretação a plasma em baixa pressão – em configuração triodo CC ao invés de diodo CC - visando produzir recobrimentos dúplex (SANTOS, 2009; MANCOSU, 2005; HE, 2005; AVELAR-BATISTA, 2001, etc.).

Os recobrimentos dúplex caracterizam-se por ter uma camada nitretada (ou endurecida por outro tratamento termoquímico) sobre o substrato, seguida pela deposição de um recobrimento duro. Hoje em dia uma terminologia muito utilizada é a de "Conjugados Dúplex", pois não se trata de recobrimentos com dupla camada. A Figura 4.6 ilustra um projeto conceitual de conjugado dúplex.

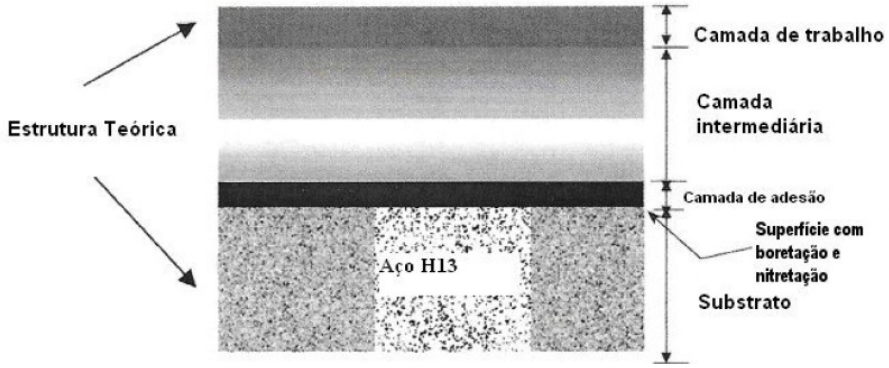



Figura 4.6: Projeto conceitual de conjugado dúplex para ferramentas de injeção de alumínio (SUZUKI, 2007).

Na década de 1990, muitas pesquisas focaram na compatibilidade entre os recobrimentos duros e a camada nitretada. Houve grande quantidade de resultados contraditórios, devido à complexidade das fases formadas durante a nitretação e a suas respostas aos processos de deposição subseqüentes. Nesse período a baixa adesão e a diminuição da dureza superficial - verificadas nos sistemas dúplex - foram atribuídas a um estado de tensões desfavorável, bem como a precipitações ao longo da interface recobrimento/camada nitretada (SANTOS, 2009).

SUN e BELL (1991) descreveram a formação da chamada Camada Preta (*black layer*), constituída principalmente de ferrita (α-Fe). Esta camada foi considerada resultado da decomposição da camada de compostos (*compound layer*), durante o processo de

deposição dos recobrimentos. Eles identificaram que a decomposição da camada nitretada é ativada pela alta temperatura resultante do bombardeamento iônico. Na época, a formação da camada preta foi apontada como um fator para a deterioração das propriedades mecânicas dos sistemas dúplex.

Em muitos desses trabalhos, a produção de sistemas substrato/recobrimento dúplex não era realizada em operações sucessivas no mesmo reator. A nitretação do substrato era efetuada em reatores de nitretação a plasma e, posteriormente, as amostras eram colocadas em outro reator de PVD para serem recobertas. Entretanto, devido ao menor custo apresentado pela realização da nitretação e da deposição do recobrimento em operações sucessivas no mesmo reator, esta opção começou a ser amplamente utilizada (MATTHEWS, 1995).

No início desta década, AVELAR-BATISTA (2001, 2003) e colaboradores estudaram a introdução de um procedimento intermediário entre a nitretação a plasma e a deposição de recobrimentos duros, consistindo em baixar a temperatura após a etapa de nitretação, e bombardear a superfície com um plasma de argônio. O objetivo era produzir sistemas dúplex com boa adesão, mesmo quando havia a formação da camada de compostos durante a nitretação. Este tratamento também permitiu a produção de sistemas dúplex livres da camada de compostos.

Nesses trabalhos, sistemas com camadas nitretadas de diferentes constituições (camada de compostos monofásica e apenas camada de difusão) recobertos com Ti-N apresentaram níveis de adesão similares, evidenciando que não houve um efeito prejudicial da camada de compostos na adesão do sistema. No entanto, é de extrema importância controlar os parâmetros de processo para que a camada de compostos não sofra decomposição (retro-nitretação) e ocorra a formação da camada preta. A formação da camada preta - que é ferrítica e tem baixa resistência mecânica - é citada como a principal causa para o baixo desempenho mecânico de sistemas dúplex substrato/recobrimento.

A Figura 4.7 mostra uma micrografia transversal de conjugado dúplex Cr-N sobre aço AISI 1045. No topo da amostra, o recobrimento de Cr-N tem espessura aproximada de 5.0μm. Logo abaixo dele, encontra-se a camada de compostos que em microscopia aparece como uma camada contínua: uma região onde se tem maior concentração do N provocando nucleação intensa de precipitados. A camada de difusão pode ser entendida também como toda a região que recebe introdução de nitrogênio, incluindo: a "camada de compostos"; a camada de nitretos revelada na microscopia; e uma região de N em solução sólida que poderia ser identificada por GDOES, mas não por MEV.

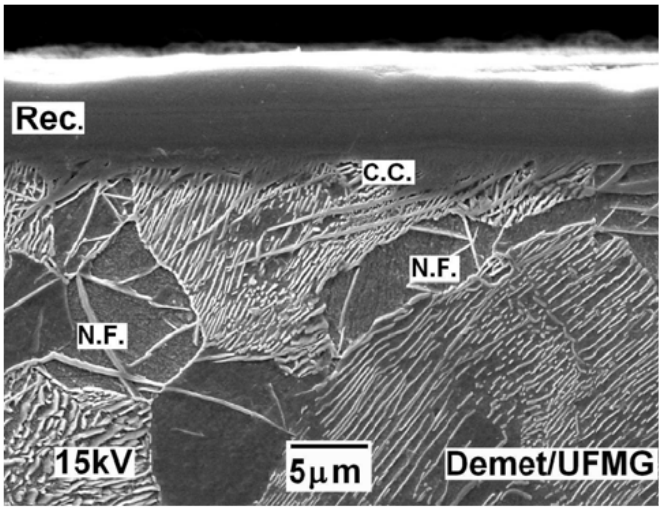



Figura 4.7: Micrografia MEV transversal de conjugado dúplex Cr-N sobre aço AISI 1045. CC – Camada de Compostos; NF – Nitretos de Ferro; Rec – Recobrimento de Cr-N (MANCOSU, 2005).

Ainda existem questões a serem esclarecidas sobre outros fatores que podem influenciar o desempenho dos sistemas dúplex, como por exemplo: quais os efeitos das diferentes fases de nitretos (γ', ε), qual é a extensão da degradação das propriedades mecânicas, ou qual a sensibilidade de um dado aço ao processo de inversão da nitretação (retro-nitretação). E também, sobre o efeito sinérgico do amaciamento do substrato causado pelas elevadas temperaturas durante o processo de tratamento dúplex; como tem sido referido, por exemplo, para o aço ABNT 1045 submetido a tratamento dúplex (SANTOS, 2009).

HE e colaboradores (2005) investigaram os efeitos da composição da camada superficial de aços nitretados (α-Fe, ε-$Fe_{2-3}N$ ou γ'-$Fe_4N$, dependendo das condições de

nitretação) e de diferentes temperaturas de deposição dos recobrimentos (400, 450, 500, 550 e 600°C), em dois aços ferramenta distintos, AISI M2 (ligado ao Molibdênio) e AISI T1 (ligado ao Tungstênio). Segundo os autores, as amostras nitretadas para produzir uma camada superficial de ε-$Fe_3N$ apresentaram maior propensão à retro-nitretação que as outras com camadas constituídas da fase γ'-$Fe_4N$. A retro-nitretação resultou na formação da camada preta, que foi mais fina para o aço AISI M2, provavelmente devido à maior quantidade de elementos formadores de nitretos em sua composição química. Os elementos fortes formadores de nitretos são Cr, Mo, V e Al. Independentemente das fases formadas na nitretação, o aumento da temperatura do substrato - induzido pelo bombardeamento iônico - auxiliou a difusão dos átomos de nitrogênio da camada nitretada original.

Para HE et al. (2005), o fator dominante a influenciar a dureza superficial dos sistemas dúplex é o efeito de amaciamento do substrato, e não a retro-nitretação da camada nitretada (isto é, formação da camada preta) como é freqüentemente citado. O efeito de amaciamento do substrato também parece ser um fator significativo para a adesão de filmes. Para obter um tratamento dúplex bem sucedido é importante evitar o amaciamento do substrato de aço. Os autores sugerem que o processo de implantação iônica a arco (*Arc Ion Implantation - AIP*) é um excelente método para produzir sistemas dúplex, principalmente em aços carbono e aços de baixa liga propensos ao amaciamento, uma vez que recobrimentos de alta qualidade podem ser depositados em baixas temperaturas.

Uma revisão comparativa dos estudos disponíveis sobre recobrimentos dúplex em aços e suas propriedades mecânicas, a desgaste e à corrosão, nos permite concluir resumidamente que:

1- As características microestruturais dos aços nitretados a plasma dependem das variáveis próprias do processo (tensão, corrente, tipo e configuração de descarga, mistura de gases, temperatura, tempo, etc.); da geometria das peças fabricadas; e da composição química do aço processado.
2- A adesão do recobrimento sobre a camada nitretada é crítica para um bom desempenho tribológico. A adesão pode ser afetada pela decomposição da

camada de compostos (camada branca) e a posterior formação da camada preta (α-Fe) durante o processo de deposição do recobrimento duro; ou também pelo fato de que o substrato per se seja de baixa resistência mecânica.

3- Existem diversas opiniões sobre o efeito da camada branca sobre o comportamento do sistema dúplex. Em geral procura-se obter uma nitretação iônica com apenas camada de difusão; nos casos em que ocorra a camada branca, esta deve ser não porosa e monofásica.
4- A nitretação prévia oferece suporte de carga ao sistema recoberto. O valor mínimo requerido para a profundidade de nitretação depende das condições de serviço às quais será submetida a peça ou componente.
5- Existem várias opções de recobrimentos duros metálicos e cerâmicos, que permitem obter alta dureza superficial e boa resistência à corrosão e oxidação.

### 4.1.3. Recobrimentos ternários Cr-Al-N

Inicialmente muitas pesquisas focaram recobrimentos binários como o Ti-N, o Cr-N e outros. Atualmente, muitas investigações são conduzidas sobre recobrimentos ternários, tais como Ti-Al-N, Ti-Cr-N, Ti-Zr-N, Cr-Al-N e outros. Isto motivou o estudo dos efeitos de um segundo metal na estrutura cristalina, microestrutura e dureza de vários nitretos ternários importantes.

Particular interesse tem recebido o Al, com resultados promissores de aumento de dureza e melhoria de desempenho ao desgaste e à corrosão (DUO, 2007; SPAIN, 2005). A estrutura cristalina dos recobrimentos Cr-Al-N varia com o percentual atômico de alumínio (DUO, 2007; HASEGAWA, 2005), conforme mostrado nos difratogramas da Figura 4.8. Dependendo da fração atômica de alumínio, ocorrem as seguintes estruturas cristalinas:

- ✓ Na faixa 0 < Al < 60% a.w: cfc – $Cr_{1-x}Al_xN$, protótipo B1-NaCl.
- ✓ Na faixa 60 < Al < 75% a.w: a estrutura cfc – $Cr_{1-x}Al_xN$, protótipo B1-NaCl é progressivamente substituída pela estrutura hcp – $Cr_{1-x}Al_xN$, protótipo ZnS, denominada B4-Wurzite. As duas fases cfc e hcp coexistem.
- ✓ Na faixa Al > 75% a.w: a estrutura é hcp – $Cr_{1-x}Al_xN$.

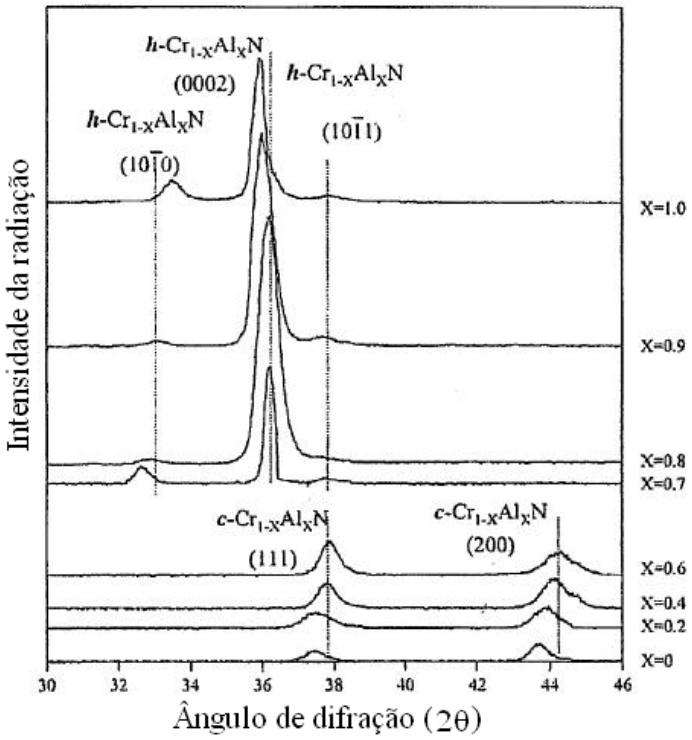



Figura 4.8: Difratograma de raios X de filmes $Cr_{1-x}Al_xN$ com x variando de 0 a 1 (HASEGAWA, 2005).

A Figura 4.9 mostra a microdureza instrumentada Vickers e o parâmetro de rede da fase cfc - $Cr_{1-x}Al_xN$, para teores X de Al variando de 0 a 1. Quando X aumenta entre 0 e 60% a.w. o parâmetro de rede diminui, pela substituição de átomos de Cr pelos de Al com raio menor. O aumento do teor de Al aumenta a microdureza Vickers até teores na faixa de 60% a.w. A partir daí, atingida a solubilidade máxima do alumínio na rede cúbica, aumenta a quantidade de fase hcp e a dureza diminui (HASEGAWA, 2005).

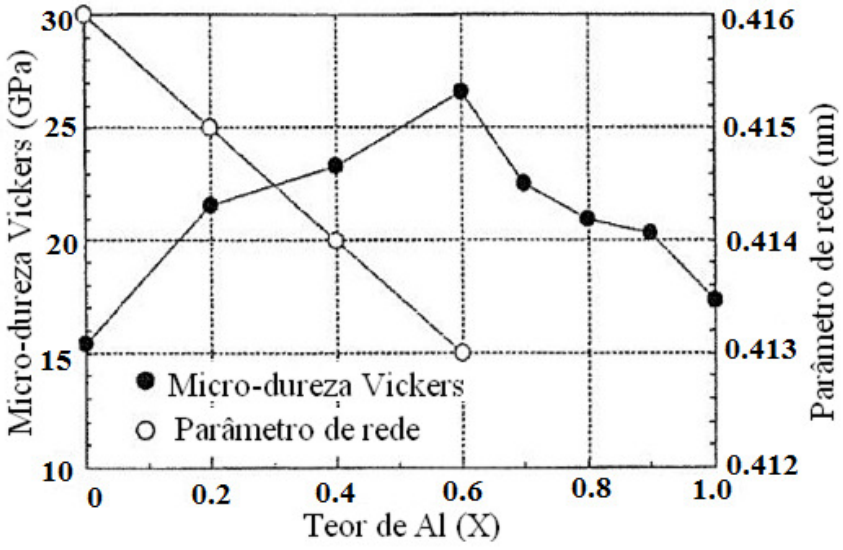
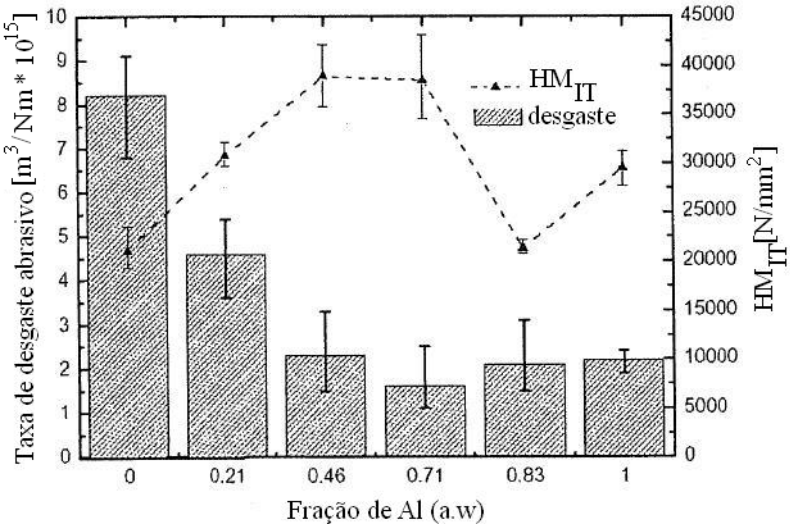



Figura 4.9: Microdureza instrumentada Vickers (carga 250mN) e parâmetro de rede da fase cúbica $Cr_{1-x}Al_xN$, para teores X de Al entre 0 e 1 (HASEGAWA, 2005).

Em outro estudo, REITER et.al. (2005) pesquisaram o efeito do teor de alumínio nas propriedades mecânicas, resistência ao desgaste microabrasivo e à corrosão de recobrimentos Cr-Al-N depositados sobre substrato de metal duro. Segundo os autores, uma grande vantagem dos recobrimentos ternários Cr-Al-N é a ocorrência de apenas fase cúbica cfc – $Cr_{1-x}Al_xN$ até elevados teores de Al (até 75% a.w.). A adição de Al em recobrimentos Cr-N aumentou a resistência ao desgaste e a dureza em relação ao recobrimento binário, melhorando também a estabilidade térmica e a resistência à corrosão. A Figura 4.10 mostra alguns dos resultados desse trabalho.




Desgaste microabrasivo: 180 rotações, esfera de aço temperado ϕ30mm, rotação 60rpm, força 0.54N.

Dureza instrumentada: força máxima 25mN.

Figura 4.10: Dureza e taxa de desgaste microabrasivo para filmes $Cr_{1-x}Al_xN$ com $0 < X < 1$ depositados sobre metal duro (REITER, 2005).

Como observado na Fig. 4.10, o aumento do teor de Al na faixa de estabilidade da estrutura cúbica leva ao aumento da dureza e diminui a taxa de desgaste. A mudança da fase cfc para a hcp aumentou levemente a taxa de desgaste, mas esta continuou abaixo dos valores da taxa para $X < 0.21$. Para $X > 0.71$, o comportamento da dureza é errático em relação ao teor de Al e pode tanto aumentar quanto diminuir.

SPAIN et. al. (2005) estudaram comparativamente os recobrimentos Ti-N, Cr-N, Ti-Al-N e Cr-Al-N depositados em substratos de aço rápido, com resultados citados na Tabela 4.1. Novamente, os autores identificaram desempenho superior para o filme Cr-Al-N.

Tabela 4.1: Propriedades de vários recobrimentos sobre substrato de aço rápido (SPAIN, 2005)

| Recobrimento | Coeficiente de desgaste k ($m^3$/N.m) | HU (Dureza Universal, 10mN) (GPa) | Módulo de Elasticidade Reduzido E' E/(1-υ2) (GPa) | H (Dureza Convencional) (GPa) | H/E' |
|---|---|---|---|---|---|
| Ti-N | 6.68x10-15 | 15.4 ± 0.7 | 454 ± 7 | 36.3 ± 0.1 | 0.08 |
| Cr-N | 2.40x10-16 | 12.8 ± 1.0 | 337 ± 6 | 34 ± 1.0 | 0.10 |
| Ti-Al-N | 8.8x10-15 | 16.2 ± 0.09 | 430 ± 10 | 52.8 ± 0.2 | 0.12 |
| Cr-Al-N | Não mensurável | 17.0 ± 1.0 | 455 ± 9 | 55.8 ± 0.2 | 0.12 |

### 4.1.4. Referências de modificação superficial a plasma em aços de baixo carbono

Durante a revisão bibliográfica não foi encontrado na literatura nenhum estudo anterior sobre modificação superficial a plasma em aços UBC. Entretanto, foram encontradas referências de tratamento termoquímico a plasma de aços de baixo carbono (SAE 1010 e 1020) que sinalizam a preocupação por obter melhoria de desempenho - e eventuais novas aplicações - para esses materiais via engenharia de superfície (ABDALLA, 2004, 2006, 2007; FERREIRA, 2003).

FERREIRA (2003) estudou diversas configurações do processo de nitretação a plasma do aço SAE 1010 (relação $N_2/H_2$, temperatura, tempo) e seu efeito sobre o comportamento à corrosão. Os resultados mais importantes desse trabalho serão citados no Capítulo 6.

ABDALLA (2004, 2006, 2007) e colaboradores aplicaram tratamentos superficiais termoquímicos a plasma a 370Pa - nitretação, nitrocarbonetação, e nitrocarbonetação com pós-oxidação - em substratos de aço de baixo carbono SAE 1020. Para avaliar a influência dos parâmetros do processo sobre as propriedades mecânicas e na resistência à corrosão, amostras foram tratadas em três diferentes níveis de temperatura, tempos de

tratamento variando entre 10 e 60 minutos e para três diferentes composições da mistura gasosa, conforme a Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros utilizados nos tratamentos termoquímicos a plasma em aço SAE 1020 (ABDALLA, 2006)

| Processo | Temperatura (K) | Duração (min) | Composição dos gases |
|---|---|---|---|
| Nitretação | 673 | 10 | $H_2$ – 50% $N_2$ |
| Nitretação | 673 | 15 | $H_2$ – 50% $N_2$ |
| Nitretação | 673 | 30 | $H_2$ – 50% $N_2$ |
| Nitretação | 773 | 10 | $H_2$ – 50% $N_2$ |
| Nitretação | 773 | 15 | $H_2$ – 50% $N_2$ |
| Nitretação | 773 | 30 | $H_2$ – 50% $N_2$ |
| Nitretação | 773 | 30 | $H_2$ – 75% $N_2$ |
| Nitretação | 773 | 60 | $H_2$ – 75% $N_2$ |
| Nitretação | 873 | 30 | $H_2$ – 75% $N_2$ |
| Nitrocarbonetação | 873 | 30 | $H_2$ – 85% $N_2$ – 1,5% $CH_4$ |
| Nitrocarbonetação + Pós-oxidação | 873 | 30 | $H_2$ – 85% $N_2$ – 1,5% $CH_4$ + $H_2$ – 10% C |

Os resultados indicaram que a espessura total da camada modificada (camada de compostos e de difusão) aumenta com a temperatura, com a concentração do gás $N_2$ e com o tempo de permanência em tratamento. Foi observado um aumento acentuado da espessura da camada quando a temperatura aumentou de 773K para 873K. A temperatura de 873K permitiu a formação de uma camada eficiente (acima de 10 μm) nas concentrações de $CH_4$ e/ou $N_2$ utilizadas e em tempos de processamento reduzidos.

A Figura 4.11 mostra os valores de microdureza medidos nas camadas nitretadas ou nitrocarbonetadas para os diversos tratamentos aplicados por 30 min (exceto em (e) que foi tratado por 1h). Na temperatura de 773K a competição entre a nitretação e a descarbonetação do aço parece ser crítica, e apenas após 60min de tratamento a amostragem d (tratada a 773K, com $H_2$ – 75% $N_2$ na mistura gasosa) atinge uma microdureza semelhante à amostragem b (tratada a 673K por 30min, com H2 – 50% $N_2$ na mistura). As camadas nitretadas ou nitrocarbonetadas a 873K, por 30min, atingiram valores de microdureza superiores a 800HV.

O perfil de microdureza Vickers transversal (Figura 4.12) para os tratamentos realizados a 873K mostra que na região abaixo das camadas de proteção ocorre um gradiente decrescente de microdureza devido ao empobrecimento do nitrogênio na camada de difusão.

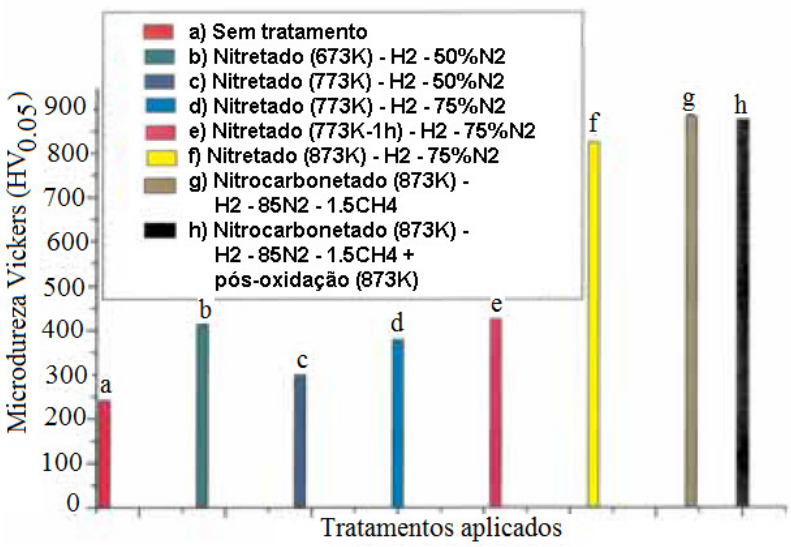



Figura 4.11: Microdureza Vickers de topo em amostras nitretadas e nitrocarbonetadas por diferentes tratamentos termoquímicos a plasma no aço SAE 1020 (ABDALLA, 2006).

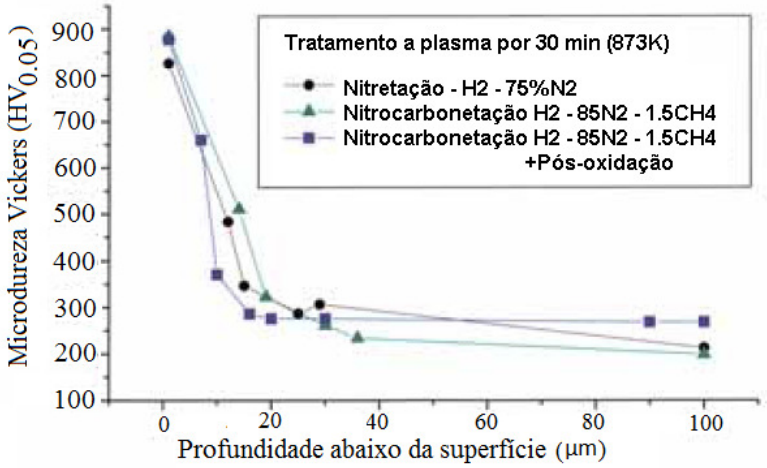



Figura 4.12: Perfil de microdureza Vickers transversal para as amostras nitretadas e carbonitretadas a 873K por 30min, no aço SAE 1020 (ABDALLA, 2006).

O difratograma de raios-X da Figura 4.13 (A) mostra que apenas na amostra nitretada à temperatura de 773K em uma atmosfera com $H_2$ – 75% $N_2$ ocorreu a formação predominante da fase ε ($Fe_{2-3}N$) com uma fina subcamada γ' ($Fe_4N$). No difratograma da Figura 4.13 (B), observa-se apenas a formação da fase γ': o resfriamento lento em forno induziu a transformação da fase ε em γ'. Nessa figura, as legendas utilizadas foram:

- ✓ **(A)** Amostras nitretadas: a) 773K, $H_2$-50%$N_2$; b) 773K, $H_2$-75%$N_2$ e c) 873K, $H_2$-75%$N_2$;
- ✓ **(B)** Amostras nitrocarbonetadas: a) a 873K com $H_2$-85%$N_2$-1,5%$CH_4$; b) a 873K com $H_2$-85%$N_2$-1,5%$CH_4$ e pós-oxidado a plasma 673K com $H_2$-10%$O_2$.

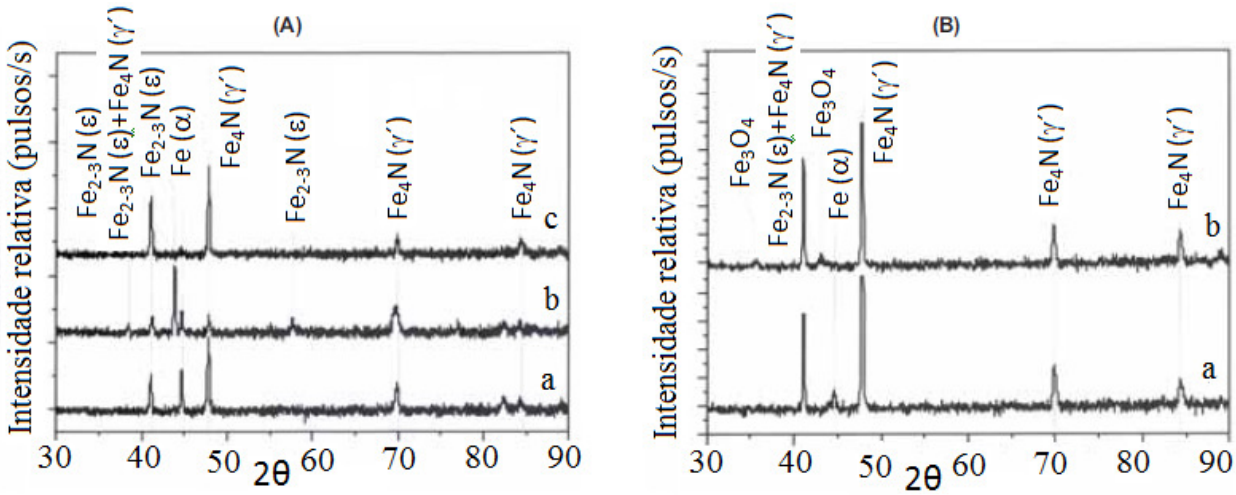



Figura 4.13: Difratogramas XRD de aço SAE 1020 tratado por 30 minutos (ABDALLA, 2006).

Uma vantagem resultante do aumento da velocidade de resfriamento após o tratamento termoquímico foi que os nitretos ε - formados preferencialmente durante a nitrocarbonetação - foram preservados através do resfriamento rápido. Ou seja, os carbonetos ε não tenderam a se precipitar na fase γ', e isto manteve a camada modificada mais resistente à corrosão.

Nos trabalhos de ABDALLA (2004, 2006, 2007), a resistência à corrosão foi avaliada através de ensaios de *salt-spray*, eletroquímicos e por perda de massa. Os resultados relacionados com os efeitos da modificação a plasma do aço SAE 1020 sobre a resistência à corrosão serão citados no Capítulo 5.

### 4.1.5. Direções apontadas pelos estudos anteriores de modificação a plasma

A nitretação e a nitrocarbonetação a plasma são processos utilizados para melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas e a resistência à corrosão dos materiais, e podem proporcionar um aumento na vida útil das peças tratadas. Para a formação adequada das estruturas das camadas de proteção, é determinante o controle dos parâmetros

envolvidos no tratamento termoquímico a plasma: mistura gasosa, temperatura, tempo, pressão, e condições de resfriamento.

Quando o projeto requer proteção adicional contra a corrosão pode-se utilizar o processo de formação de uma camada extra de óxido (pós-oxidação) após a nitretação ou a nitrocarbonetação; ou a deposição de um recobrimento cerâmico para melhoria das propriedades do conjugado dúplex.

O processo de modificação superficial a plasma, quando comparado com os processos termoquímicos convencionais, pode ser competitivo em custos operacionais pela economia de tempo e energia. Outra vantagem do processo é a ausência de rejeitos poluentes. Processos como nitretação gasosa ou em banhos de sal vêm sendo substituídos pela nitretação a plasma, menos agressiva ao meio ambiente.

O campo de aplicações industriais dos tratamentos termoquímicos é bastante amplo, e vem crescendo nos últimos anos. As peças tratadas por nitretação a plasma apresentam um acabamento superficial muito superior ao obtido por meio do processo convencional em banho de sal de amônia.

Embora vários autores citem a melhoria da resistência ao desgaste dos aços de baixo carbono modificados a plasma, a quase totalidade dos resultados apresentados concentra-se nos estudos de resistência à corrosão. Estudos mais completos das propriedades tribológicas dos aços modificados e dúplex são ainda necessários.

## 4.2. Metodologia

### 4.2.1. Descrição dos sistemas objeto de estudo e condições de fabricação dos conjugados

O substrato de aço Ti-UBC foi utilizado na condição como recebido, e também após lixamento e polimento metalográfico. Isto porque um dos objetivos do estudo é caracterizar a influência da rugosidade superficial inicial - diferenciada pelo acabamento do substrato como laminado ou polido - sobre as propriedades do conjugado, em particular sobre a resistência ao desgaste microabrasivo e à corrosão.

Os substratos "como recebido" e "polido" foram investigados após nitretação a plasma, e finalmente após recobrimento PAPVD com filme Cr-Al-N.

Para efeito de comparação, também foram estudados o aço Ti-UBC galvanizado por imersão (*hot-dip galvanized*), o galvanizado com tratamento térmico (*galvannealed*), e o eletrogalvanizado (*electro galvanized*).

A identificação de cada sistema e as correspondentes rotas de fabricação são listadas na Tabela 4.3.

### 4.2.2. Amostragem e preparação do substrato

Todas as amostras de aço Ti-UBC coletadas para estudo, tanto as não revestidas quanto as galvanizadas, foram fabricadas em condições industriais normais pela siderúrgica brasileira USIMINAS S.A, conforme as condições de processamento descritas na Tabela 4.3.

As amostras coletadas de substrato de aço Ti-UBC foram cortadas em discos com 38mm de diâmetro.

Tabela 4.3: Identificação e condições de fabricação dos sistemas objeto de estudo

| No. | Condições de fabricação | Identificação |
|---|---|---|
| 1 | Como Recebido: Aço Ti-UBC laminado a frio, não tratado, não recoberto | UBC-NP |
| 2 | Polido: O substrato Ti-UBC após lixamento e polimento metalográficos | UBC-P |
| 3 | Não Polido, Nitretado: Nitretação a Plasma em Configuração Triodo C.C a 500ºC por 2.0h sobre substrato como recebido | UBC-NP-TPN |
| 4 | Polido, Nitretado: Nitretação a Plasma em Configuração Triodo C.C a 500ºC por 2.0h sobre substrato polido | UBC-P-TPN |
| 5 | Não Polido, Dúplex: Nitretação a Plasma em Configuração Triodo C.C a 500ºC por 2.0h sobre substrato como recebido, com recobrimento Cr-Al-N por EBPAPVD | UBC-NP-DÚPLEX |
| 6 | Polido, Dúplex: Nitretação a Plasma em Configuração Triodo C.C a 500ºC por 2.0h sobre substrato polido, com recobrimento Cr-Al-N por EBPAPVD | UBC-P-DÚPLEX |
| 7 | Aço Ti-UBC galvanizado por imersão. Chapas laminadas a frio não recozidas (*full hard*) galvanizadas em linha contínua com banho ~0.2 wt% Al+Zn a 440°C, e encruadas | UBC-GI |
| 8 | Aço Ti-UBC galvanizado por imersão com tratamento térmico (*galvannealed*). Chapas laminadas a frio não recozidas (*full hard*) galvanizadas em linha contínua com banho 0.10 wt% Al+Zn a 440°C, re-aquecidas até 565°C, e encruadas | UBC-GA |
| 9 | Aço Ti-UBC eletrogalvanizado: chapas recozidas processadas em linha contínua GRAVITEL | UBC-EG |

Normalmente, indica-se antes do tratamento a plasma um acabamento especial da superfície - com rugosidade micrométrica conforme resulta de preparação metalográfica - para garantir excelente adesão do revestimento ao substrato. Neste trabalho, os processos de modificação superficial de nitretação e recobrimento a plasma foram realizados tanto no substrato polido quanto no substrato não polido, para verificação da

influência da rugosidade superficial inicial do substrato na adesão do recobrimento e nas propriedades resultantes do conjugado.

Para preparar o lote do sistema polido, 58 discos foram embutidos a frio em resina Serifix, e depois foram lixados e polidos. Esta preparação foi feita em politriz semi-automática Struers utilizando:

- ✓ Lixamento (lubrificado com água):

Lixa 220 # - 15min, 300 RPM, 40N;

Lixa 320 # - 15min, 300 RPM, 40N.

- ✓ Polimento (com lubrificante):

Pano MD Largo, abrasivo Diapro Allegro/Largo (9µm), 15min, 150RPM, 20N;

Pano MD Dac, abrasivo Diapro Dac (3µm), 10min, 150RPM, 20N.

### 4.2.3. Processo de nitretação por PAPVD – Triodo C.C.

A nitretação a plasma PAPVD foi realizada na TecVac Ltd. (UK) em reator IP70L com configuração triodo C.C.

Conforme o próprio nome do processo sugere (*D.C. Triode Plasma Nitriding*), utiliza-se uma configuração triodo para gerar a descarga luminescente através de um filamento de tungstênio no qual é aplicada uma tensão negativa para emitir elétrons com alta energia. A alta energia dos elétrons emitidos (da ordem de centenas eV) permite aumentar o grau de ionização. Com isso consegue-se baixar em muito a pressão de processo (da ordem de $10^{-3}$mbar ou 0.1Pa) e baixar também a tensão aplicada no substrato (100 a 200 V, negativos) para minimizar o aumento de rugosidade.

Os parâmetros de processo utilizados na nitretação das amostras de Ti-UBC são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros do processo de nitretação a plasma em Triodo C.C (DC-TPN)

| Etapa | Parâmetros |
|---|---|
| Limpeza padrão | Limpeza química em tanques seqüenciais para remover óleo e impurezas. Depois, bombardeamento (*sputter cleaning*) por 5min em plasma de Argônio a 380 - 390˚C, pressão 2,0 Pa ($2x10^{-2}$ mbar) e tensão no substrato de -1000V |
| Limpeza profunda | Duração 5min, descarga em configuração triodo, tensão no substrato de -1000 V. Foi mantida a baixa pressão para obter maior corrente no substrato e com isso um maior bombardeamento de íons com alta energia |
| Processo de nitretação a plasma triodo C.C. | Pressão total 0.4 Pa ($4x10^{-3}$mbar), tensão no substrato de -250V; tensão no filamento de W (terceiro eletrodo) de -100V; corrente no substrato 2.6 A.<br>Temperatura 500˚C; tempo 2.0h.<br>Vazão dos gases: 24ml/min Ar + 55ml/min $N_2$ |

Comparando os processos de nitretação a plasma configuração triodo com a nitretação a plasma em configuração diodo, refere-se que a chegada de íons de alta energia no substrato é maximizada na configuração triodo. A diminuição de pressão para a ordem de $10^{-3}$ mbar significa um maior livre caminho médio (*mean free path*); os íons experimentam menos colisões até chegarem ao substrato. Assim, o tratamento é mais eficiente em termos de entrega de íons reativos ao substrato. Com isso atingem-se camadas mais espessas em configuração triodo do que em configuração diodo para uma dada temperatura e tempo de tratamento, além da vantagem da menor rugosidade superficial resultante em configuração triodo (AVELAR-BATISTA, 2005).

Outras vantagens da configuração triodo C.C. são o uso de mais baixas vazões de gás; melhor controle da camada nitretada, menores custos de energia e consumíveis; melhor controle da adesão revestimento/substrato (devido ao melhor gradiente químico e de propriedades mecânicas entre o tratamento termoquímico e o recobrimento); e menor tempo de entrega ao cliente (AVELAR-BATISTA, 2005).

### 4.2.4. Processo de deposição do recobrimento Cr-Al-N por EB- PAPVD

A deposição do recobrimento foi realizada seqüencialmente, logo após a nitretação a plasma. Foi utilizado o reator TecVac IP90L num processo EB-PAPVD (*Electron Beam Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*) ou processo de Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma com Evaporação por Feixe de Elétrons, descrito na seção 4.1. Os parâmetros de processo são referidos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Parâmetros do processo de deposição do recobrimento Cr-Al-N por EB-PAPVD

| Etapa | Parâmetros |
|---|---|
| Etapa de aquecimento (*plasma heating*) | Duração 5min, temperatura final 405 ˚C |
| Etapa de recobrimento com Cr-Al-N | Recobrimento de Cr-Al-N a 430 - 480˚C por 100min. Pressão total 0.38Pa ($3.8x10^{-3}$mbar), tensão no substrato -50 V.<br>Nota: Com o objetivo de melhorar a adesão com o substrato, os recobrimentos Cr-Al-N são fabricados sobre uma fina camada de Cr metálico. A camada de Cr puro é depositada primeiro, antes da introdução dos elementos reativos (N e Al). Esta camada é depositada por 5min e sua espessura é próxima de 0.2µm, bem fina em comparação ao restante do recobrimento. Depois destes 5min, nitrogênio é introduzido para a formação de uma camada de Cr-N, e mais tarde alumínio é introduzido para formar Cr-Al-N. |

### 4.2.5. Caracterização dos sistemas em estudo

Todos os sistemas em estudo (substratos de aço, aço modificado por nitretação a plasma e dúplex, aços galvanizados) foram caracterizados utilizando técnicas de difração de raios-X (DRX), análise microestrutural (MEV, EDS, metalografia óptica), análise de rugosidade superficial por perfilometria tridimensional, ensaios de microdureza HV e de

dureza por penetração instrumentada (ultra – microdureza). A seguir, são descritos os aspectos metodológicos mais relevantes de cada uma das técnicas utilizadas.

#### 4.2.5.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica muito importante para a identificação das fases de nitretos nos sistemas nitretado e duplex, tais como ε-$Fe_{2-3}N$ (hcp) e γ'-$Fe_4N$ (cfc); e também na identificação das fases resultantes no recobrimento ternário Cr-Al-N, seja $(Cr,Al)_{1-x}N_x$ cfc e/ou hcp. As fases presentes em sistemas nitretados e duplex são muito relevantes em termos das propriedades mecânicas associadas.

A Figura 4.14 mostra o diagrama de fases do sistema Fe – N, à pressão atmosférica. Quando o Fe é tratado à temperatura de 500 °C em um meio rico em N, este difunde e dissolve no ferro. Quando o teor de nitrogênio excede 0.1wt.%N (0.4at.%N), começa a se formar o nitreto γ'-$Fe_4N$, que co-existe com a fase ferrita α-Fe. O estreito campo monofásico γ' está confinado entre 5.2 e 5.8wt.%N (até 20at.%N). Se a concentração de aumenta até exceder 5.8wt.%N, o nitreto γ' começa a transformar em nitreto ε-$Fe_{2-3}N$, que pode ter 4.5 - 11wt.%N (18 - 32at.%N). Para teores suficientemente altos (11.14 wt.%N ou 33.3 at.%N) forma-se o nitreto ζ, $Fe_2N$ (ortorrômbico). Em resfriamento de não equilíbrio, a ferrita pode dissolver até 3.0wt%N (11.1at.%N), mas então sua estrutura é deformada para tetragonal de corpo centrado (α´´, $Fe_{16}N_2$).

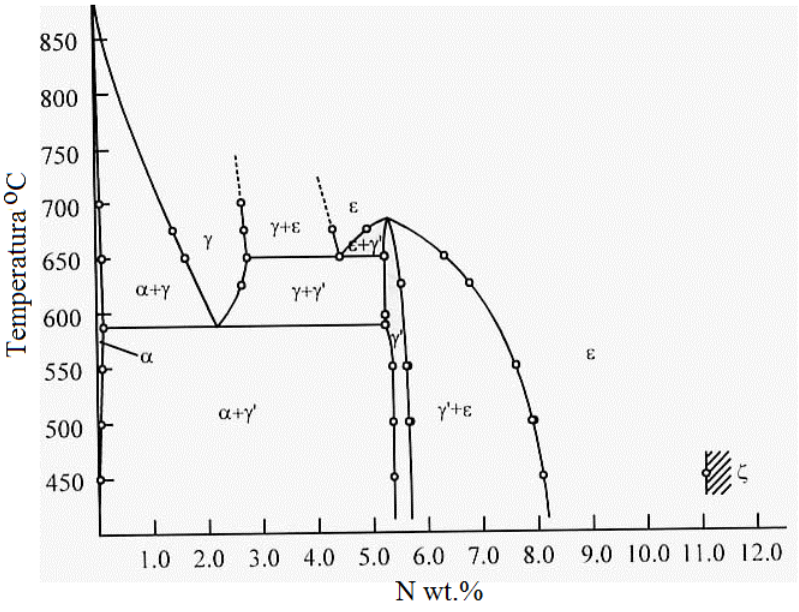



Figura 4.14: Diagrama de equilíbrio Fe – N (BELL, 2011), à pressão atmosférica.

SUN et. al. (1991) encontraram que normalmente na nitretação a plasma de aços de baixa liga se forma uma camada bifásica (ε + γ'). A camada mais externa é mais rica na fase de maior teor de nitrogênio (ε - $Fe_{2-3}N$), enquanto na região mais interna predomina a fase menos rica em nitrogênio (γ' – $Fe_4N$). Naturalmente, os limites de solubilidade previstos no diagrama para a nitretação convencional à pressão atmosférica (Figura 4.14) são diferentes no caso da nitretação por PVD a baixa pressão.

As especificações técnicas do difratômetro e os parâmetros de varredura utilizados neste trabalho são descritos a seguir:

- ✓ Modelo Philips PW 1710, configuração Bragg–Brentano (θ/2θ);
- ✓ Radiação Cu-Kα (λ = 1.54056Å); tensão de tubo 40 kV; corrente 20mA.
- ✓ Cristal monocromador de grafita.
- ✓ Velocidade de varredura: 0,02°/segundo;
- ✓ Ângulo inicial (2θ): 10°; ângulo final (2θ): 120°

As fases presentes no substrato de aço, na camada modificada por nitretação a plasma, no recobrimento Cr-Al-N e nos aços galvanizados (recobertos com Zn ou ligas Zn-Fe) foram identificadas por comparação dos difratogramas obtidos contra fichas de referência do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Cópias das fichas mais importantes para este trabalho foram incluídas no Anexo A.

O difratograma obtido em cada caso foi utilizado para calcular o parâmetro de rede do substrato ferrítico, o qual aumenta com o teor de intersticiais presentes em solução sólida, entenda-se N introduzido durante a nitretação. Segundo a Lei de Bragg, quando um feixe de Raios-X incide sobre uma amostra cristalina ocorre a difração dos raios em todos os planos cujas distâncias interplanares formam interferências construtivas, tal que:

$$n\lambda = 2dsen\theta \Rightarrow d = \frac{\lambda}{2sen\theta} \text{ para n =1} \qquad (4.1)$$

Sendo λ o comprimento de onda da radiação (para Cu-Kα, λ = 1,54056 Å); θ a metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção de incidência original (˚); n a ordem da

radiação difratada (n é sempre um inteiro; para a primeira ordem n = 1); e d a distância ou espaçamento interplanar (Å).

Nos sistemas cúbicos, o espaçamento interplanar é calculado com base nos índices de Miller (hkl) de cada plano segundo a equação:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}; \quad a = d\sqrt{h^2+k^2+l^2} \tag{4.2}$$

Igualando d da equação (4.1) em (4.2), o parâmetro da rede cristalina cúbica resulta:

$$a = \frac{\lambda}{2sen\theta}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \tag{4.3}$$

Segundo ASKELAND (2008) é possível obter precisão suficiente (da ordem de 0.3%) calculando o parâmetro da rede apenas com o pico mais intenso do difratograma. Isto significa um erro menor que 0.01 Å na medição dos parâmetros das redes de interesse metalúrgico que em geral são da ordem de 3 – 4 Å.

#### 4.2.5.2. Microestrutura

Análises por microscopia eletrônica de varredura (de topo e em corte transversal) foram realizadas para avaliar a microestrutura, a morfologia e profundidade da camada modificada superficialmente, e estimar a espessura do filme no sistema recoberto. Foi utilizado o MEV ZEISS EVO 40XVP com analisador integrado IXRF de EDS, e também o MEV JEOL JSM 6360LV com EDS Thermo Noram – Quest.

Para produzir as seções transversais, as amostras foram embutidas em resina a frio e cortadas em equipamento de corte de precisão ISOMET 1000 com disco de diamante. Finalmente as seções foram preparadas por lixamento e polimento metalográfico (manual). Durante os processos de corte, lixamento e polimento, o esforço foi aplicado no sentido de pressionar o recobrimento contra o substrato.

Análises de topo foram realizadas não apenas nas amostras “novas”, mas também em amostras ensaiadas ao desgaste microabrasivo e à corrosão, com o objetivo de identificar os mecanismos e danos associados aos processos de desgaste e corrosão.

#### 4.2.5.3. Perfilometria tridimensional

A perfilometria foi utilizada para caracterizar a rugosidade tridimensional inicial dos diversos sistemas em estudo. Em etapa posterior, esta técnica também foi utilizada para determinar o volume desgastado nos ensaios de desgaste por microabrasão, e produzir dados para estudar a influência da rugosidade inicial no comportamento do material ao desgaste e à corrosão.

Foi utilizado o perfilômetro de contato Taylor-Hobson modelo Talysurf CLI 1000 equipado com software Digital Surf Mountains Map para processamento dos resultados. O filtro empregado para separar os perfis de ondulação e rugosidade foi definido em função de área disponível para varredura nas calotas produzidas nos ensaios de desgaste por microabrasão.

##### 4.2.5.3.1. Revisão de alguns fundamentos de perfilometria tridimensional

Os elementos que compõem uma superfície qualquer são representados esquematicamente na Figura 4.15, diferenciando rugosidade (A), ondulação (B) e erros de forma (C). Na figura, D1 é o passo de espaçamento para as rugosidades e D2 para a ondulação; E é a altura ou amplitude da rugosidade; F é a orientação preferencial das irregularidades.

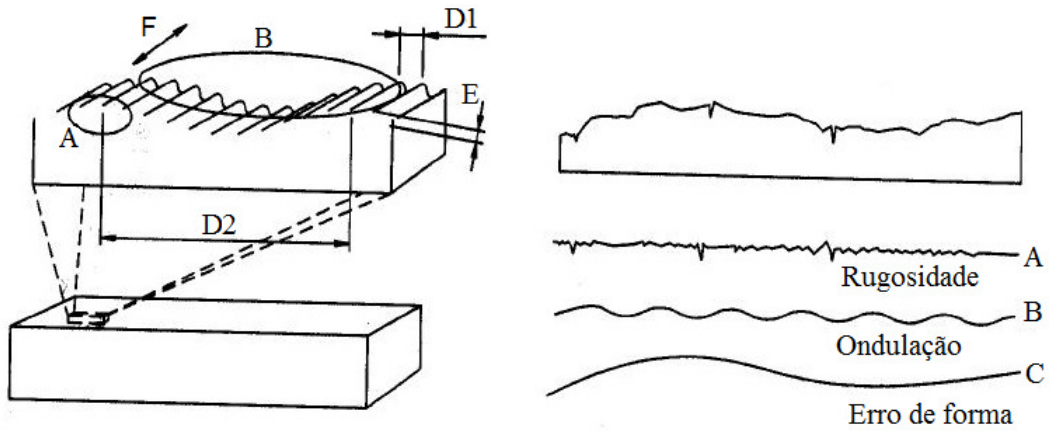



Figura 4.15: Elementos típicos que compõem uma superfície qualquer (ISO 4287:1997)

A topografia de uma superfície é tridimensional por natureza, portanto, as características tridimensionais representam melhor o aspecto da superfície. O tratamento tridimensional da superfície permite também quantificar as características topografias em termos de tamanho, forma e volume.

Parâmetros tais como Ra (Rugosidade média 2-D), Rq (Rugosidade média quadrática 2-D) e Rz (Rugosidade média em 5 pontos) resultam da interseção de um plano vertical com uma superfície de medida, e não representam os vales e picos reais de uma superfície. Os parâmetros extremos obtidos de um perfil 2-D são somente indicações aproximadas dos valores reais. Na análise 3-D são determinados verdadeiros picos e vales; e os parâmetros extremos são representados mais corretamente. Outro parâmetro muito diferente entre as duas análises é a "curva de razão de material", que na análise 2-D não corresponde ao verdadeiro significado de área de suporte (*bearing area*).

Do ponto de vista da estatística, quanto mais independente são os dados de amostragem, melhor será a avaliação. A análise estatística da superfície topográfica 3-D é mais confiável e mais representativa desde que o grande volume de dados obtidos aumenta a independência dos mesmos. As desvantagens da medição e análise 3-D seriam o tempo necessário para realização das medidas, e o custo relativamente elevado dos equipamentos.

Na definição dos parâmetros rugosidade utiliza-se a letra R (de *roughness*) para os 2-D, e a letra S (de *surface*) para os 3-D. Na perfilometria 3-D, o plano de referência utilizado para caracterizar as superfícies é o "plano de mínimos quadrados" $f(x,y) = a+bx+cy$; este é definido como um plano no qual a soma dos quadrados dos valores dos desvios deste plano (amplitudes das asperezas) é um valor mínimo (MUMMERY, 1992).

Os parâmetros 3-D são avaliados dentro de uma área de amostragem, em vez de uma linha de amostragem. A ASME reconhece 14 parâmetros chave para a caracterização topográfica 3-D de superfícies (MUMMERY, 1992), sendo eles:

- ✓ Propriedades de amplitude de altura: *Sq, Sz, Ssk* e *Sku*;
- ✓ Propriedades espaciais: *Sds, Str, Std* e *Sal*;
- ✓ Propriedades híbridas, envolvendo propriedades espaciais e de amplitude: *Sdq, Ssc* e *Sdr*;
- ✓ Propriedades funcionais: *Sbi, Sci* e *Svi*

Entretanto, numerosos parâmetros têm sido definidos e utilizados na literatura; a Tabela 4.6 indica os mais importantes.

Tabela 4.6: Parâmetro de perfilometria separados em seus respectivos grupos (MANCOSU, 2005)

| Parâmetros | Descrição | Parâmetros | Descrição |
|---|---|---|---|
| **1 - Parâmetros de Amplitude** | | **4 - Parâmetros Espaciais** | |
| Sa (µm) | Média aritmética da rugosidade | SPc (picos/mm²) | Densidade de picos por área entre dois planos |
| Sq (µm) | Desvio quadrático médio | Sds (picos/mm²) | Densidade de picos (entre 8 vizinhos) |
| Sp (µm) | Pico mais alto | Str | Razão da textura superficial |
| Sv (µm) | Vale mais profundo | Sal (mm) | Comprimento de autocorrelação de decaimento rápido |
| St (µm) | Altura total do perfil (Sp + Sv) | Std (°) | Direção da textura superficial |
| Sz (µm) | Altura média dos 10 maiores distâncias pico-vale | Sfd | Dimensão fractal da superfície |
| **2 – Parâmetros Estatísticos** | | **5 - Parâmetros Híbridos** | |
| Sku | Curtose | Sdq (µm/µm) | Inclinação média quadrática da superfície |
| Ssk | *Skewness* (assimetria da distribuição de alturas) | Ssc (1/µm) | Média aritmética da curvatura da superfície |
| | | Sdr (%) | Razão interfacial de área |
| **3 - Parâmetros de Área e Volume** | | **6 - Parâmetros Funcionais** | |
| STp (%) | Razão de área de contato | Sk (µm) | Rugosidade do núcleo |
| SHTp (µm) | Diferença na altura de uma seção da superfície | Spk (µm) | Altura reduzida dos picos |
| Smmr | Razão de volume de material | Svk (µm) | Profundidade reduzida dos vales |
| Smvr | Razão de volume de vazio | Sbi | Índice de carregamento da superfície |
| | | Sci | Índice de retenção de fluido no núcleo |
| | | Svi | Índice de retenção de fluido nos vales |

## Análise qualitativa dos parâmetros de rugosidade

O valor de *Sa* é definido pela média aritmética dos valores absolutos das distâncias acima e abaixo do plano médio da área amostrada. Em geral, *Sa* não responde à formação de picos e vales na superfície, conforme mostrado na Figura 4.16.

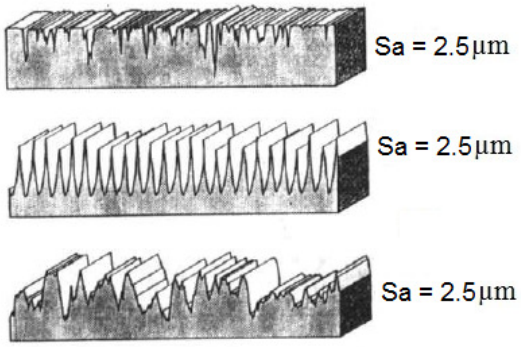



Figura 4.16: Superfícies muito diferentes podem ter igual rugosidade média aritmética *Sa* (MUMMERY, 1992).

Dadas as limitações do parâmetro *Sa* resultantes da computação dos valores médios de todos os perfis, sua importância é relativamente pequena. A altura média das 10 maiores distâncias pico-vale (*Sz*) é usualmente um parâmetro mais representativo, e deve ser preferido (ISO 4287:1997).

O parâmetro *Ssk* (*skewness*) é uma medida da assimetria dos desvios de uma superfície em relação ao plano médio, e descreve a forma da distribuição topográfica das alturas (Figura 4.17). *Ssk* é nulo para a superfície gaussiana, que possui uma distribuição simétrica de alturas. Um valor negativo de Ssk indica uma concentração de material próxima à superfície (superfície do tipo platô), enquanto um valor positivo indica que a concentração de material não é próxima à superfície (superfície com picos altos).

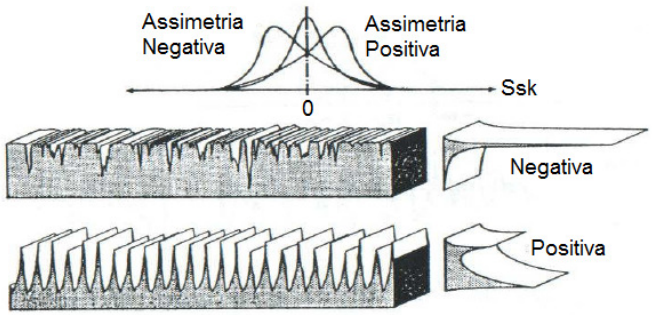



Figura 4.17: A superfície e sua assimetria de distribuição de alturas, Ssk (MUMMERY, 1992).

O parâmetro kurtosis (*Sku*) é um indicador do formato da curva de distribuição de amplitudes, que pode ser mais pontiagudo ou mais plano. Para uma superfície gaussiana *Sku* = 3; para uma superfície com distribuição de alturas centralizada *Sku* > 3; para uma superfície com distribuição de alturas mais espalhada *Sku* < 3 (Figura 4.18).

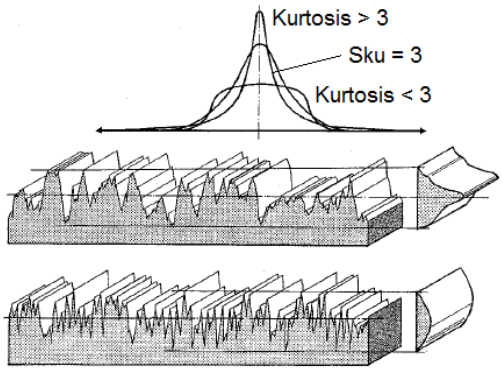



Figura 4.18: Sentido físico de Sku, kurtosis da curva de distribuição de amplitudes (MUMMERY, 1992).

A curva de distribuição de amplitude com formato mais pontiagudo (*Sku* muito alto) indica a presença de grandes picos e vales no perfil da superfície. Entretanto, se a curva de distribuição de amplitude tem formato achatado (*Sku* baixo) os picos e vales tendem a ser pequenos e arredondados (MUMMERY, 1992).

## Seleção do filtro ou comprimento de amostragem (*cut-off*)

Os dados da análise perfilométrica devem ser adequadamente filtrados antes de calcular os parâmetros topográficos. A Figura 4.19 relaciona o comprimento efetivo de medição da superfície **lm** (*Evaluation Length*) com o comprimento de amostragem **λc** (*Cut-off length*) e o comprimento transversal total **lt** (*Transversing lenght*) percorrido pela ponta registradora.

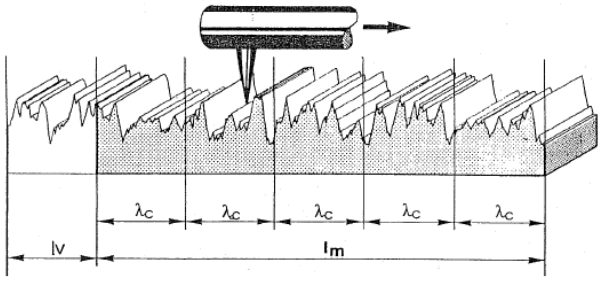
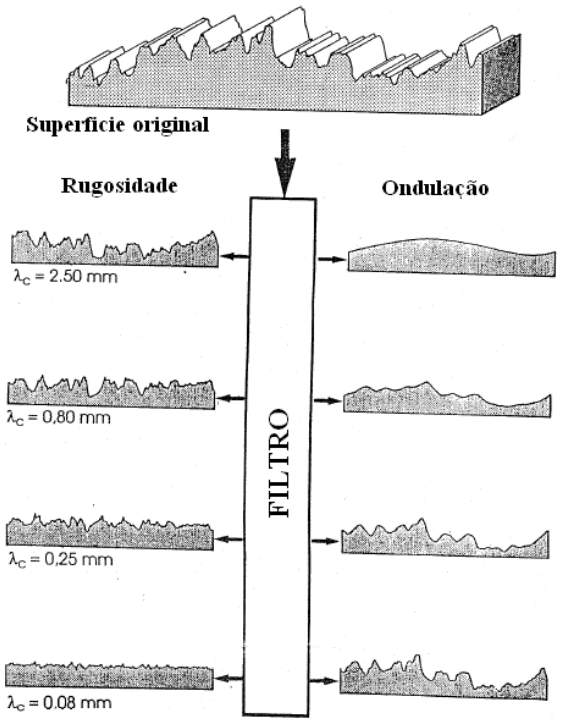
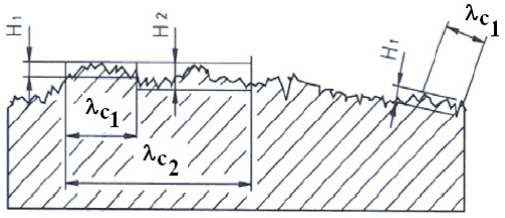



Figura 4.19: Condições a serem respeitadas na medida de perfilometria para que os parâmetros resultantes sejam estatisticamente confiáveis (MUMMERY, 1992).

O tratamento computacional dos dados de perfilometria permite a separação dos perfis de rugosidade e de ondulação de uma superfície. Conforme mostrado na Figura 4.20, os resultados de rugosidade somente têm significado se o filtro ou comprimento de amostragem λc for conhecido. O comprimento de amostragem (filtro) selecionado deve ser pelo menos 2.5 vezes maior que o espaçamento entre picos de rugosidade. Ou seja, pelo menos dois picos e dois vales (normalmente, muitos mais) podem ser encontrados para cada comprimento de amostragem. Se for varrido um comprimento de avaliação igual a cinco vezes o comprimento de amostragem, uma amostragem significativa de picos e vales será incluída na análise.




A rugosidade H2 é maior, pois o filtro maior ($\lambda c_2$) incorpora ondulação

Figura 4.20: A aplicação de filtros diferentes modifica os perfis de rugosidade e de ondulação, e os parâmetros resultantes da perfilometria (MUMMERY, 1992).

Os cálculos estatísticos são feitos sobre o comprimento de medição (lm) - que é cinco vezes o filtro - desprezando a região em que a ponta registradora acelera para atingir a velocidade de medição, e a região que ela percorre até parar no final de cada varredura. O comprimento transversal total (lt) varrido pela ponta registradora deve ser pelo menos seis vezes o comprimento do filtro (MUMMERY, 1992; ISO 4287:1997).

Para padronizar a filtragem dos dados de perfilometria existem valores recomendados pelas normas internacionais (Tabela 4.5), relacionando o comprimento de amostragem ($\lambda c$) em função do comprimento transversal total (lt). A Tabela 4.5 relaciona também a rugosidade Rt e Rz (µm ) em pefis não periódicos e a largura média dos sulcos Rsm (mm) em perfis periódicos com o raio máximo da ponta registradora rp (µm) a ser utilizada.

Tabela 4.7: Condições de medição recomendadas para perfilometria (ISO 4288)

| Perfis não periódicos | | Perfis periódicos | Condições de medição segundo ISO 4288 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Retífica, brochamento, lapidação, erosão | | Torneamento, fresamento, aplainamento | | | | |
| Rt, Rz (µm) | Ra (µm) | Rsm (mm) | rp (µm) | λc (µm) | lm (µm) | lt (µm) |
| >0.025-1 | >0.006-0.02 | >0.013-0.04 | 2 | 0.08 | 0.4 | 0.48 |
| >0.1-0.5 | >0,02-0.1 | >0.04-0.13 | 2 | 0.25 | 1.25 | 1.5 |
| >0.5-10 | >0.1-2 | >0.13-0.4 | 2-5 | 0.8 | 4 | 4.8 |
| >10-50 | >2-10 | >0.4-1.3 | 5 | 2.5 | 12.5 | 15 |
| >50-200 | >10-80 | >1.3-4 | 10 | 8 | 40 | 48 |

#### 4.2.5.4. Microdureza HV

A microdureza Vickers (HV) se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136º, sob uma determinada carga normal aplicada.

Conforme ASTM E92 - 82(2003), a microdureza Vickers é calculada pela razão entre a carga aplicada no penetrador e a área projetada não recuperada da indentação produzida:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \cdot sen\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}} = \frac{1.8544F}{d^2} \tag{4.4}$$

com:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \tag{4.5}$$

onde:

F: carga normal aplicada ao penetrador (kgf);

d: média das diagonais $d_1$ e $d_2$ da indentação produzida (mm)

Para todos os sistemas em estudo foi realizada a medição de microdureza Vickers de topo, utilizando o equipamento Tester FM-1e da Future-Tech com carga de 100gf e

tempo de aplicação 15s. Os resultados foram calculados conforme a média e desvio padrão em 10 medidas, para cada sistema em estudo.

As seções transversais dos sistemas nitretados e dúplex, bem como as dos sistemas galvanizados, também foram investigadas quanto à curva de variação da microdureza Vickers (HV) com a profundidade abaixo da superfície. O objetivo neste caso foi estudar a extensão da camada modificada e o efeito de endurecimento obtido para cada processo de modificação superficial. Para estes ensaios foi utilizado o microdurômetro digital Pantec DHV-1000, com resolução de 10µm para o deslocamento da mesa e 600X para medição da indentação, produzida com carga 100gf aplicada por 15s.

#### 4.2.5.5. Ensaio de penetração instrumentada

Foram realizados ensaios de dureza de topo por penetração instrumentada (EPI) para determinar a dureza e o módulo de elasticidade: dos recobrimentos, quando minimizada a influência do substrato (utilizando força mais baixa, 300mN); e dos sistemas conjugados quando aplicada carga mais elevada (1900mN).

Ao realizar o ensaio de penetração instrumentada, os principais parâmetros a serem selecionados são a geometria do penetrador, a força máxima e/ou deslocamento máximo e o ciclo força-deslocamento, definindo a taxa e o período de tempo conveniente de aplicação da força para os vários sistemas em estudo.

A dureza dos recobrimentos finos tribológicos deve ser medida com penetrador pontiagudo, de modo a assegurar que a deformação plástica fique confinada dentro do filme. Em geral deve-se garantir uma relação $(h_c/t_c) < 0.5$, sendo $h_c$ a profundidade de penetração de contato e $t_c$ a espessura do filme (Krell, 2001).

Em este trabalho, foi utilizado o penetrador de Berkovich em um Ultra-microdurômetro Shimadzu, modelo DUH-W201S, calibrado para uso de forças de 30 mN a 1960 mN, com profundidade de penetração de até 10 µm, e resolução de 1 nm. O ciclo de força seguiu o método de Carregamento / Permanência / Descarregamento / Permanência em tempos respectivos de 50s / 5s / 55 s/ 5s (*Load / Top Hold / Unload / Bottom Hold*).

Conforme norma ISO 14577-1, para profundidades de penetração menores que 6μm a função de área do penetrador tem que ser necessariamente corrigida, pois os desvios de forma e o arredondamento da ponta do penetrador são significativos nessa escala. Para esta correção foi utilizado o modelo de Oliver–Pharr, cujo equacionamento é descrito na próxima seção. As curvas força - profundidade obtidas dos ensaios foram tratadas com o software "Dureza" desenvolvido no CETEQ – MG. Os principais parâmetros a serem obtidos são a dureza por penetração ($H_{IT}$) e o módulo de elasticidade por penetração ($E_{IT}$), registrando a profundidade de contato ($h_c$) e comparando-a com a espessura dos recobrimentos e/ou camada modificada.

#### 4.2.5.5.1. Revisão de alguns fundamentos de penetração instrumentada

Na caracterização mecânica de sistemas finos - em pequenos volumes de material – utilizam-se ensaios de penetração instrumentada com penetradores esféricos ou piramidais. Os efeitos de escala e de superfície fazem com que as propriedades mecânicas em escala micro e nano possam diferir das propriedades em escala macro. A definição dessas escalas em função da carga F e da profundidade de contato $h_c$ é mostrada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Faixas das diferentes escalas de dureza (ISO 14577-1)

| Escala Macro | Escala Micro | Escala Nano |
|---|---|---|
| $2N \leq F \leq 30kN$ | $2N > F$ ; $h_c > 0.2\mu m$ | $h \leq 0.2\mu m$ |

Geralmente, o objetivo do ensaio de dureza por penetração instrumentada é obter a dureza e o módulo de elasticidade da amostra com base em leituras da carga no penetrador e da profundidade de penetração. Estas leituras – em conjunto com a geometria do penetrador - indicam indiretamente a área de contato sob carga máxima, a partir da qual a pressão média de contato (e, portanto, a dureza) pode ser determinada (FISCHER-CRIPPS, 2002). A dureza na escala nanométrica pode atingir valores muito altos, maiores que 40 GPa para materiais super-duros e maiores que 70 GPa para materiais ultra-duros.

Os ensaios de dureza instrumentada podem ser realizados com penetradores esféricos, cônicos ou piramidais, conforme mostrado na Figura 4.21.

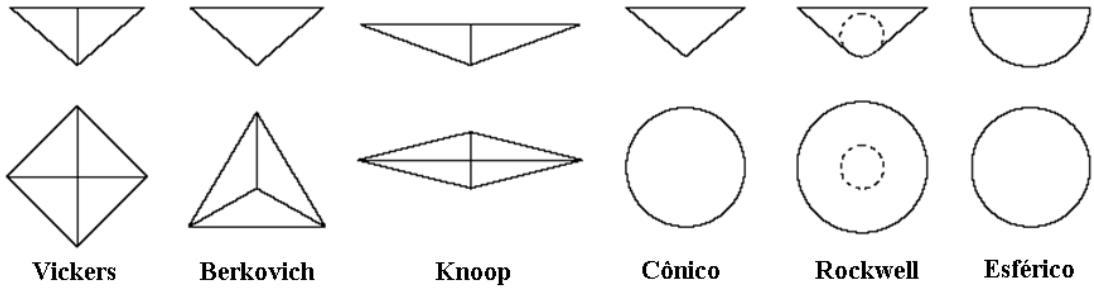



Figura 4.21: Esquema de alguns tipos de penetradores para dureza instrumentada (KIM, 2009).

A Figura 4.22 resume as características geométricas de penetradores típicos para dureza instrumentada. Na Tabela 4.9 são mostradas as relações geométricas principais e os fatores de correção, para os penetradores de uso mais comum: Esférico, Berkovich, Vickers, Knoop, Cube-corner e Cônico.

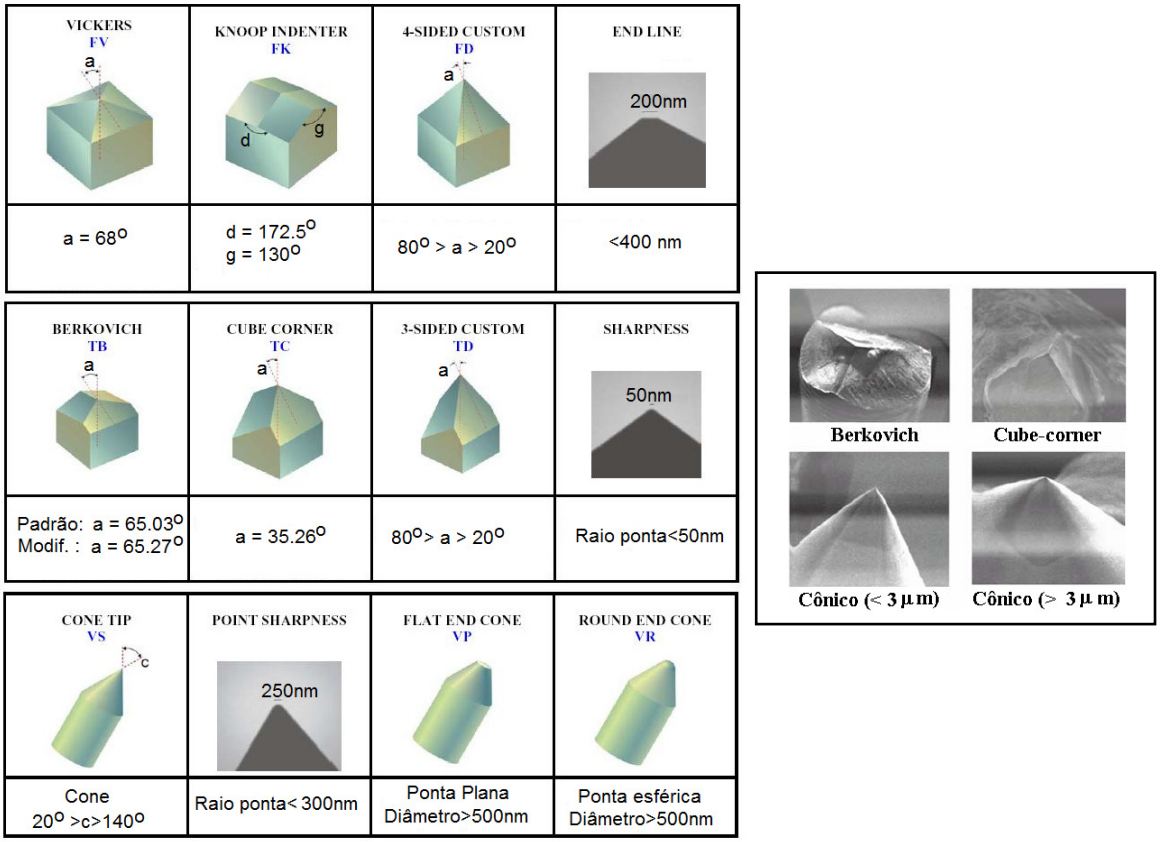



Figura 4.22: Geometria de penetradores típicos para dureza instrumentada, e detalhe da ponta de alguns penetradores (KIM, 2009).

Tabela 4.9: Área projetada, correção de intercepto e fator de correção geométrica para os penetradores mais comuns em dureza instrumentada (Fischer-Cripps, 2002)

| Tipo de penetrador | Área projetada | Semi - ângulo (θ) | Ângulo de cone efetivo (α) | Fator de Intercepto (ε) | Fator de correção geométrica (β) |
|---|---|---|---|---|---|
| Esfera | $A \approx \pi\ 2\ R\ h_f$ | N/A | N/A | 0.75 | 1 |
| Berkovich | $A = 3\sqrt{3}\ h_c^2 \tan^2\theta$ | 65.3° | 70.2996° | 0.75 | 1.034 |
| Vickers | $A = 4\ h_c^2 \tan^2\theta$ | 68° | 70.32° | 0.75 | 1.012 |
| Knoop | $A = 2\ h_c^2 \tan\theta_1 \tan\theta_2$ | $\theta_1$=86.25° $\theta_2$=65° | 77.64° | 0.75 | 1.012 |
| Cube-Corner | $A = 3\sqrt{3}\ h_c^2 \tan^2\theta$ | 35.26° | 42.28° | 0.75 | 1.034 |
| Cônico | $A = \pi\ h_c^2 \tan^2\alpha$ | α | α | 0.72 | 1 |

No ensaio de dureza instrumentada, o penetrador é pressionado contra o material da amostra e ocorrem deformações elásticas e plásticas, resultando na formação de uma impressão conforme a geometria do penetrador (Figura 4.23). Durante a retirada do penetrador, apenas a deformação elástica se recupera.

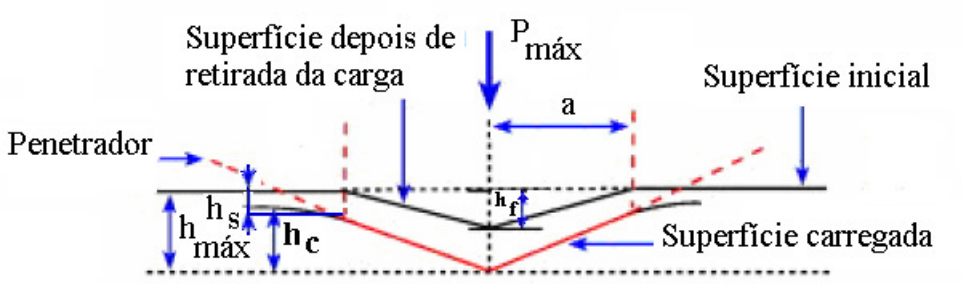



Figura 4.23: Deformação de um material elasto-plástico durante e após o ensaio de dureza instrumentada (ISO 14577-1).

Sendo para a notação utilizada em dureza instrumentada:

$P_{máx}$: força máxima atingida no ensaio (N; da ordem de mN, μN, ou nN);

$h_{máx}$: profundidade de penetração alcançada para $P_{máx}$ (m; da ordem de μm);

$h_c$: profundidade de contato, ou profundidade do penetrador efetivamente em contato com a amostra sob carga máxima (m);

$h_f$: profundidade final após a retirada da carga (m);

$h_s$: quantidade de afundamento (s*inking-in*), $h_s = h_{máx} - h_c$ (m);

$A_c$: área de contato projetada ($m^2$);

S: rigidez de contato (N/m).

A Figura 4.24 mostra uma curva "força – profundidade de penetração" típica da dureza instrumentada. O termo S = dP/dh (stiffness) representa a rigidez do contato elástico no início do descarregamento, definido pela inclinação da reta tangente à curva de descarregamento no ponto de carga máxima.

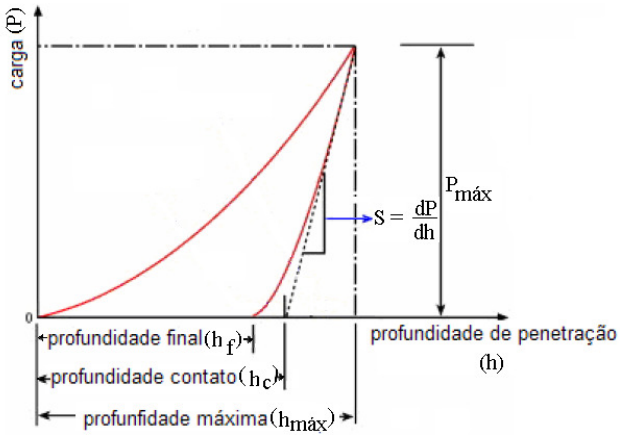



Figura 4.24: Curva força – profundidade de penetração típica da dureza instrumentada (FISCHER-CRIPPS, 2002).

Neste trabalho foi utilizado o penetrador Berkovich (pirâmide de base triangular). A literatura (KIM, 2009; SANTOS, 2009; SEQUINEL, 2008; FISCHER-CRIPPS, 2006 e 2002; MACHADO, 2005) refere que o Berkovich é preferível ao penetrador Vickers (de base quadrada), pois neste último há sempre maiores imperfeições pela dificuldade de concorrência das quatro faces num ponto geométrico. A pirâmide triangular do penetrador Berkovich permite que ele mantenha geometrias similares entre si mesmo em escalas muito pequenas, reduzindo os "efeitos de ponta". O penetrador Berkovich induz plasticidade mesmo em cargas muito pequenas (o que é útil para medição de dureza); tem amplo ângulo incluído de 142.3° e com isso reduz os efeitos de atrito. Vale também destacar que este é um penetrador normalizado pela ISO 14577-1.

Segundo a literatura (ISO 14577-1, FISCHER-CRIPPS, 2006 e 2002) a dureza por penetração ($H_{IT}$ – *Indentation Hardness*; MPa) é dada pela razão entre a força máxima aplicada ($P_{máx}$) e a área de contato projetada ($A_c$), indicando a pressão média que o material pode suportar sob carga:

$$H_{IT} = \frac{P_{máx}}{A_c} \tag{4.6}$$

Usualmente, os penetradores para dureza instrumentada têm desvios da forma ideal. Por isso, é necessária a correção/calibração da geometria da ponta do penetrador, ou seja, da função da área projetada. Existem vários modelos de correção referidos na literatura (KIM, 2009; FISCHER-CRIPPS, 2006 e 2002; DOERNER-NIX, 1986). Um dos mais utilizados é o modelo de Oliver–Pharr ou modelo de múltiplos pontos no descarregamento (1992) - um refinamento do método de Doerner-Nix - que utiliza a porção inicial da curva de descarregamento para determinar a área de contato. Oliver e Pharr demonstraram que existe uma relação unívoca entre as relações de rigidez ($S_{CARGA}/S_{DESCARGA}$) e a razão de profundidades ($h_r/h_t$).

A medição da área de contato projetada a partir da curva força – profundidade requer a determinação da profundidade de contato $h_c$; isto é: para uma dada geometria do penetrador, a área de contato projetada ($A_c$) é função da profundidade de contato ($h_c$). No caso do penetrador Berkovich, a relação é:

$$A_c = 3\sqrt{3}\ {h_c}^2 \tan^2\theta\ =\ 24.56 \cdot {h_c}^2 \tag{4.7}$$

A profundidade de contato $h_c$ é determinada com base na curva força – profundidade:

$$h_c = h_{máx} - \varepsilon \frac{P_{máx}}{S} \tag{4.8}$$

Onde ε é um fator de intercepto que depende a geometria do penetrador (ε = 0.75 para o penetrador Berkovich, conforme a Tabela 4.9). A rigidez de contato (S = dP/dh) é

obtida da curva força – profundidade resultante do ensaio. A rigidez S também permite calcular o módulo de elasticidade reduzido ($E_r$):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}\cdot S}{2\cdot\beta\cdot\sqrt{A_c}} \tag{4.9}$$

Sendo β um fator de correção geométrica que depende da geometria do penetrador (β = 1.034 para o penetrador Berkovich, conforme a Tabela 4.9). O módulo de elasticidade reduzido $E_r$ considera o fato de que ocorre deformação elástica tanto na amostra quanto no penetrador:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\vartheta^2}{E} + \frac{1-\vartheta_i{}^2}{E_i} \tag{4.10}$$

sendo:

$E_r$: módulo de elasticidade reduzido amostra-penetrador ($N/m^2$)

E, υ: módulo de elasticidade, e coeficiente de Poisson do material da amostra;

$E_i$, $\upsilon_i$: módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson do material do penetrador. Para o diamante temos $E_i = 1.14x10^6$ MPa = 1140 GPa; $\upsilon_i = 0.07$.

Uma vez calculado o módulo de elasticidade reduzido $E_r$, pode ser obtido o valor do módulo de elasticidade do material por penetração instrumentada $E_{IT}$ (*Indentation Modulus*):

$$E_{IT} = \frac{1-\vartheta^2}{\frac{1}{E_r}-\frac{1-\vartheta_i{}^2}{E_i}} \tag{4.11}$$

Sendo $E_{IT}$ comparável ao módulo de Young E do material. Entretanto, pode haver diferenças significativas entre esses valores caso ocorra afundamento (*sinking-in*) ou aderência (*pile-up*) do material da amostra, conforme mostrado esquematicamente na Figura 4.25. Estes problemas de aderência ou afundamento do material da amostra podem complicar a determinação da área de contato e afetar a exatidão dos resultados de dureza instrumentada ($H_{IT}$, $E_{IT}$).

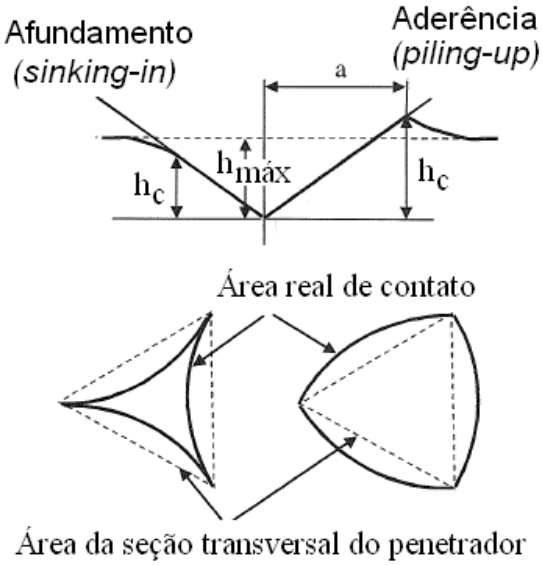



Figura 4.25: Efeito de aderência (*pile-up*) e afundamento (*sinking-in*) sobre a área real de contato para uma mesma profundidade de penetração $h_t$ (FISCHER-CRIPPS, 2002).

Outro parâmetro que pode ser calculado com base nos resultados do ensaio de dureza instrumentada é a dureza Martens ou dureza Universal (REIMANN, 2009):

$$H_M = \frac{P}{A_S} \tag{4.12}$$

Onde:

$H_M$: dureza Martens ou Universal;

P: Carga predefinida para dureza Martens (valores típicos são 1N, 2.5N, 5N, 10N) e mantida por um intervalo de tempo documentado;

$A_s$: Área da superfície do penetrador que está em realmente em contato com o material (Figura 4.25), para a carga P definida.

Para o penetrador Berkovich, temos:

$$A_S = \frac{3\sqrt{3}\ h^2 \tan\alpha}{\cos\alpha} \quad ; \qquad H_M = \frac{P}{26.44h^2} \tag{4.13}$$

Sendo h a profundidade de contato alcançada para a carga P.

Uma indicação típica de resultado de dureza instrumentada é:

$$H_{IT}\ 0.5 / 10 / 20 / 30 = 11300\ MPa$$

Indicando o valor de dureza instrumentada ($H_{IT}$), sob força máxima 0.5 N, com aplicação da força ao longo de um intervalo de 10 s e mantida a carga máxima por 20 s, remoção da carga em 30 s, obtendo um resultado de dureza de 11300 MPa.

Pesquisas comparativas com penetradores Knoop, Vickers e Berkovich em filmes de Ti-N, Ti-Al-N e Zr-B-N sobre substrato de aço rápido, indicaram o Berkovich como tendo maior reprodutibilidade e confiabilidade (FISCHER-CRIPPS, 2002).

Segundo a norma ISO 14577-1, para profundidades de penetração suficientemente grandes (em geral maiores que 6μm) a equivalência entre a microdureza instrumentada $H_{IT}$ medida com penetração Berkovich e a microdureza convencional Vickers HV vem através da seguinte relação:

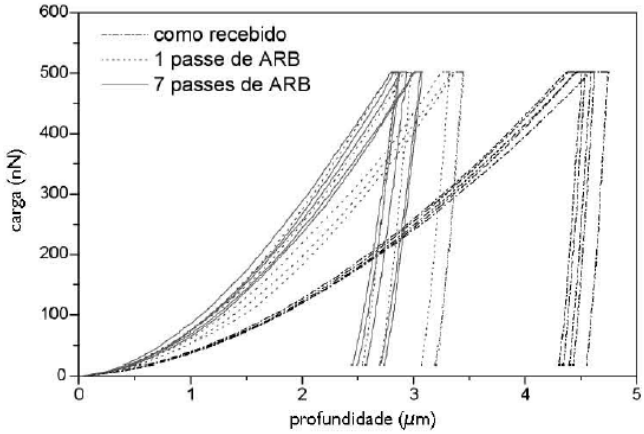
$$HV = \frac{H_{IT}}{g_n} \cdot \frac{A_p}{A_s} = \frac{H_{IT}}{9.80665} \cdot \frac{23.96}{26.43} = 0.0924 \cdot H_{IT} \qquad (4.14)$$

Sendo $A_p$ a área projetada de contato do penetrador à distância hc da ponta ($mm^2$); $A_s$ a área superficial do penetrador à distância $h_c$ da ponta ($mm^2$); $g_n$ a aceleração da gravidade.

A Figura 4.26 mostra os resultados de dureza instrumentada em uma pesquisa de obtenção de aço UBC com estrutura ultra-refinada por laminação severa, bem como as micrografias ópticas resultantes (COSTA, 2005). A dureza instrumentada e a microscopia de força atômica (AFM) foram técnicas utilizadas para investigar as propriedades da estrutura ultra-refinada. Inicialmente, a dureza HM era da ordem de 900MPA e os grãos razoavelmente equiaxiais, com tamanho médio 15 μm. Após sete passes a estrutura de grãos já não pode ser resolvida por microscopia óptica, mas sim por Microscopia de Força Atômica: no centro, grãos equiaxiais 100 – 200 nm; na

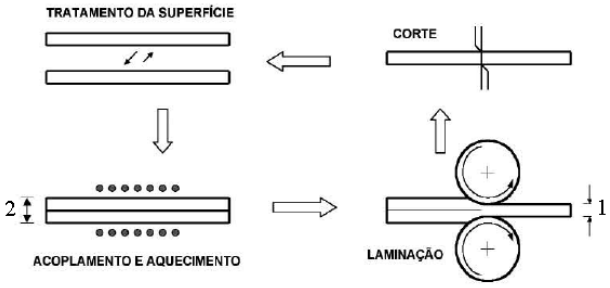
superfície, grãos muito alongados com 200 - 400 nm de espessura e 2-5 μm de comprimento. A dureza foi duplicada após laminação severa com refino de grão.

a) Dureza instrumentada:



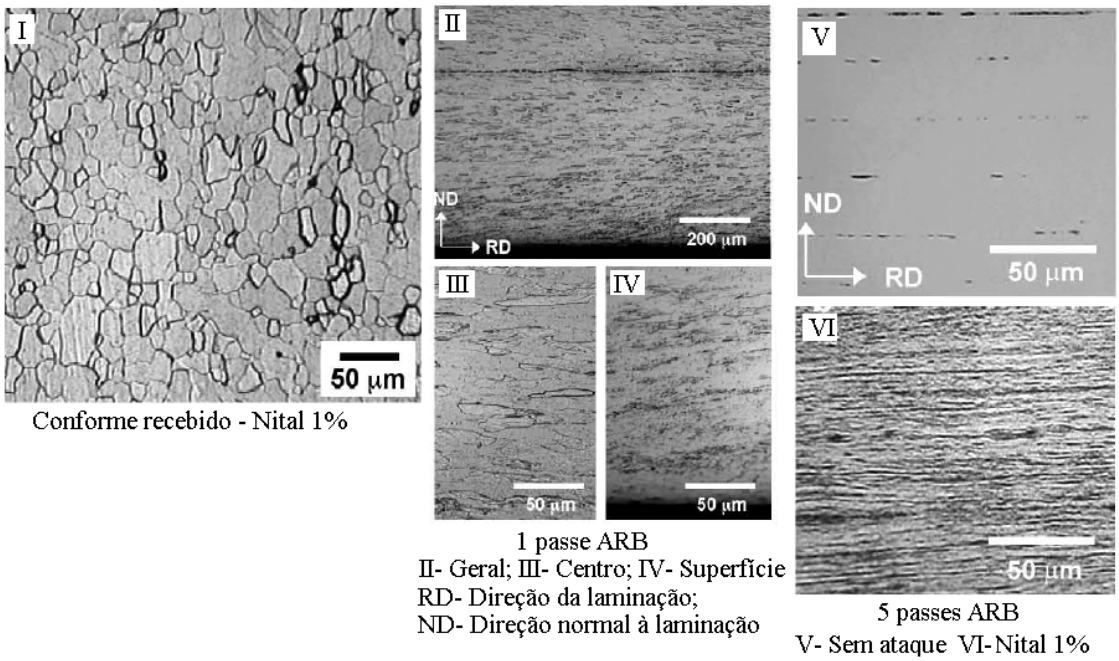

| IF-Ti (0.0024 %C, 0.0021 %N, 0.0443 %Ti), processado por ARB (*Accumulative Roll-Bonding*). | |
|---|---|
| Condição do aço IF | Dureza Martens HM (MPa) |
| Conforme recebido (laminado a quente, laminado a frio e recozido, espessura inicial 1.0 mm) | 900 |
| ARB 1 passe | 1880 |
| ARB 7 passes | 2170 |

b) Processamento:




ARB: Laminação sucessiva, sob temperatura moderada (500˚C, sem lubrificação), onde cada passe de laminação reduz 50% da espessura, e o passe seguinte é realizado sobre duas tiras superpostas da chapa obtida na laminação anterior. A espessura da chapa inicial é reduzida para $(1/2)^n$ após n passes. Após 7 passes, a tira final é formada por 128 camadas de 7.8 μm, sendo a deformação total de Von Mises $\varepsilon_{VM} = 5.6$.

c) Micrografias ópticas:




Conforme recebido - Nital 1%

1 passe ARB
II- Geral; III- Centro; IV- Superfície
RD- Direção da laminação;
ND- Direção normal à laminação

5 passes ARB
V- Sem ataque VI- Nital 1%

Figura 4.26: Processamento, microestrutura e dureza de aço UBC com estrutura ultra-refinada por laminação severa. (COSTA, 2005).

### 4.2.5.6. Ensaio de adesão Rockwell C

A adesão pode ser definida como "o estado em que duas superfícies se mantém unidas por forças interfaciais que podem consistir de ligações químicas, ou intertravamento mecânico, ou ambos" (HOLMBERG, 1998). A adesão de recobrimentos é difícil de medir ou generalizar, visto que além de ser dependente de fatores intrínsecos (presença de defeitos, microestrutura e estado de tensões no filme, etc.) ainda pode ser dependente ou sensível ao método de medição. Recobrimentos mostrando ligações químicas similares com o substrato podem na prática exibir comportamentos de adesão diferentes.

A avaliação qualitativa da adesão do recobrimento foi realizada utilizando a técnica conhecida como "Ensaio de adesão Rockwell C" ou "Teste Mercedes" (HEINKE, 1995; MITTAL, 2007). Este ensaio foi desenvolvido na Alemanha e publicado na VDI Guidelines 3198 (1991), e está sendo padronizado pela Associação de Normas DIN. Neste método é utilizado penetrador cônico (padrão Rockwell C) com aplicação da carga máxima de 1471N (150kgf). O ensaio usualmente gera microtrincas laterais ao contorno da impressão, que podem ser radiais (propagadas sob tensões tangenciais) ou circulares (resultantes da ação de tensões radiais). As trincas podem ser observadas e registradas por microscopia óptica, estereoscopia, MEV, etc. A adesão do filme ao substrato é classificada por comparação das trincas contra padrões qualitativos.

A Figura 4.27 ilustra o resultado obtido para um conjugado com revestimento Cr-N depositado em um aço SAE 1045.

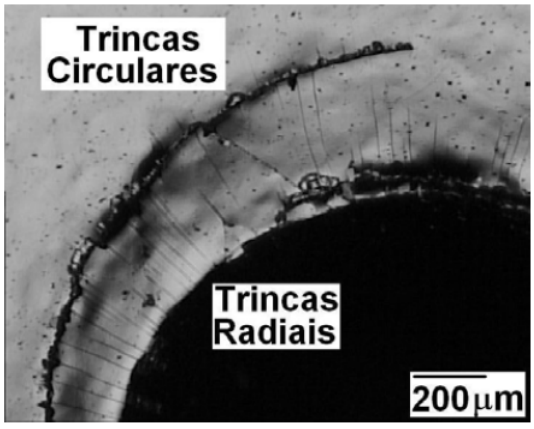



Figura 4.27: Morfologia da falha no teste de adesão Rockwell C em conjugado Cr-N / Aço SAE 1045 (MANCOSU, 2005).

Segundo HEINKE (1995), os padrões de trincas mostrados na Figura 4.28 de HF1 a HF4 representam morfologias típicas de revestimentos com boa adesão. Já os padrões HF5 e HF6 qualificam uma adesão ruim, pois mostram regiões com delaminação do recobrimento, além da ocorrência de trincas.

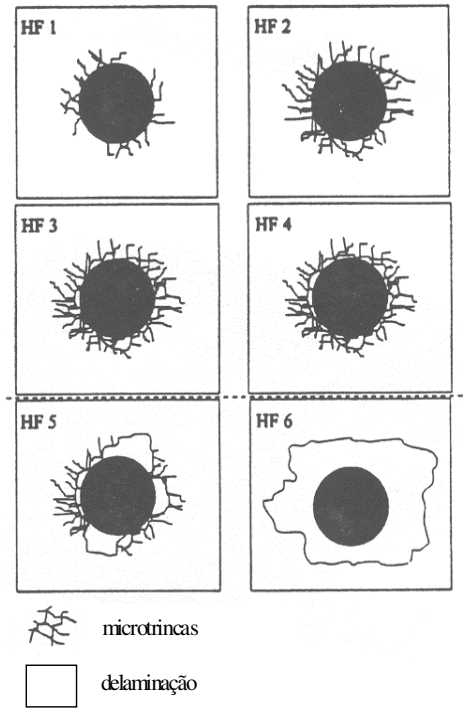



Figura 4.28: Padrões para avaliação qualitativa da adesão de recobrimentos finos pela técnica Rockwell-C (HEINKE, 1995).

A Figura 4.29 mostra um exemplo comparativo da aplicação do padrão qualitativo de adesão para aço ABNT 4140 apenas recoberto com Cr-Al-N, ou nitretado a plasma por 4h e recoberto com Cr-Al-N (SANTOS, 2009). No primeiro caso, o sistema apresentou várias trincas circulares e duas grandes áreas de delaminação, podendo ser associado ao padrão HF5 que representa menor adesão do filme ao substrato. O filme sofreu delaminação na interface entre a intercamada de Cr e o filme Cr-Al-N: análises de EDS realizadas na região delaminada mostraram uma alta concentração de cromo. No segundo caso, o sistema apresentou pequena quantidade de trincas radiais sem nenhuma região de delaminação, podendo ser associado ao padrão HF1 que qualifica excelente adesão do filme ao substrato.

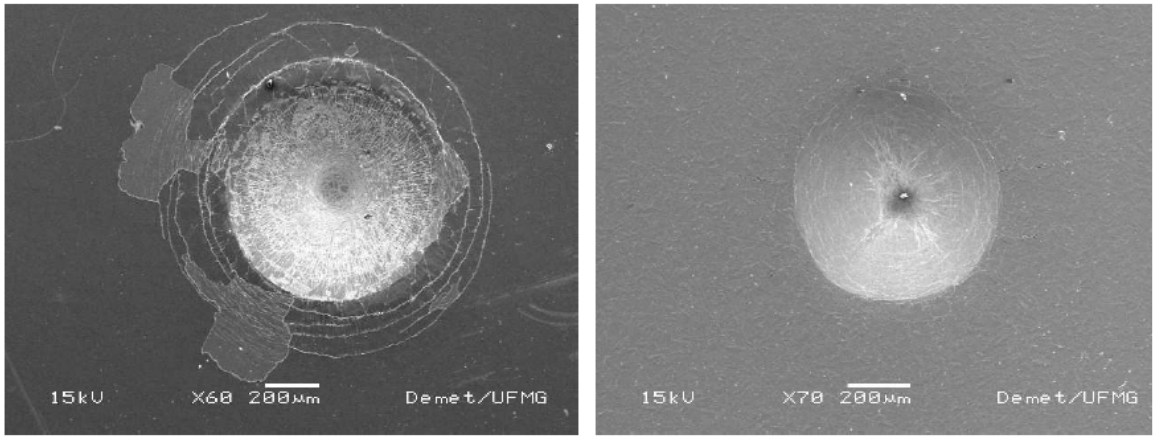



Figura 4.29: Resultados do ensaio de adesão Rockwell C em aço ABNT 4140: a) apenas recoberto com Cr-Al-N (2µm); b) nitretado a plasma por 4h e recoberto com Cr-Al-N (2µm) (SANTOS, 2009).

Para o presente trabalho, os ensaios de adesão foram realizados utilizando um durômetro Pantec modelo RASN RS, com penetrador cônico de diamante Rockwell C e carga aplicada 150kgf. A morfologia da indentação produzida foi observada em estereoscópio óptico Zeiss, e registrada para aumentos de 25 X, 65X e 110 X.

## 4.3. Resultados e Discussão

### 4.3.1. Resultados de composição química do substrato

A composição química do substrato de aço amostrado foi informada inicialmente nos certificados de qualidade da USIMINAS, com base nos registros da composição química de panela.

Uma segunda análise para verificação da composição química do substrato foi realizada no Laboratório da Aciaria da CST Arcelor-Mittal Tubarão. Os teores de C, S e N foram quantificados através da técnica de fusão, extração a vácuo e arraste por gás inerte, com analisadores LECO – CS-444 e LECO TC-136. Os teores dos restantes elementos foram analisados com espectrômetro de emissão óptica ARL-3460.

A Tabela 4.10 cita os resultados da análise da composição química do substrato de aço Ti-UBC utilizado para os processos de modificação a plasma, e também do substrato utilizado na fabricação das chapas galvanizadas por imersão (GI), galvanizadas com tratamento térmico (GA) e eletrogalvanizadas (GE). Os resultados da segunda análise confirmaram a composição química informada nos certificados de procedência do produto e sua classificação como aço UBC estabilizado com Ti.

Tabela 4.10: Composição química (% at.) do substrato de aço UBC-Ti amostrado para tratamentos a plasma (A), e do substrato utilizado nas chapas galvanizadas (B)

| Elementos (% at.) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Substrato Ti-UBC | C | Mn | Si | P | S | Al | Ti | Nb |
| A | 0.0025 | 0.0817 | 0.0099 | 0.0096 | 0.0090 | 0.0476 | 0.0639 | 0.0002 |
| B | 0.0023 | 0.0700 | 0.0100 | 0.0092 | 0.0110 | 0.0240 | 0.0550 | 0.0020 |
| Substrato Ti-UBC | N | B | Cu | Ni | Cr | Mo | Sn | Fe (Bal.) |
| A | 0.0015 | 0.0002 | 0.0081 | 0.0131 | 0.0110 | 0.0014 | 0.0003 | 99.74 |
| B | 0.0027 | 0.0001 | 0.0100 | 0.0131 | 0.0100 | 0.0000 | 0.0010 | 99.77 |

### 4.3.2. Identificação de fases por difração de Raios X (DRX), e análise microestrutural

A seguir são apresentados e discutidos os resultados de difração de raios X e da análise microestrutural para cada um dos sistemas em estudo.

**[A] Substrato de aço UBC**

A Figura 4.30 mostra o difratograma de Raios X obtido para o substrato de aço UBC. Nas figuras 4.31 e 4.32 foram incluídas as fotomicrografias ópticas e MEV, respectivamente, para este mesmo sistema. A Figura 4.33 e a Tabela 4.11 contêm os resultados obtidos pela técnica de EDS, para o sistema substrato.

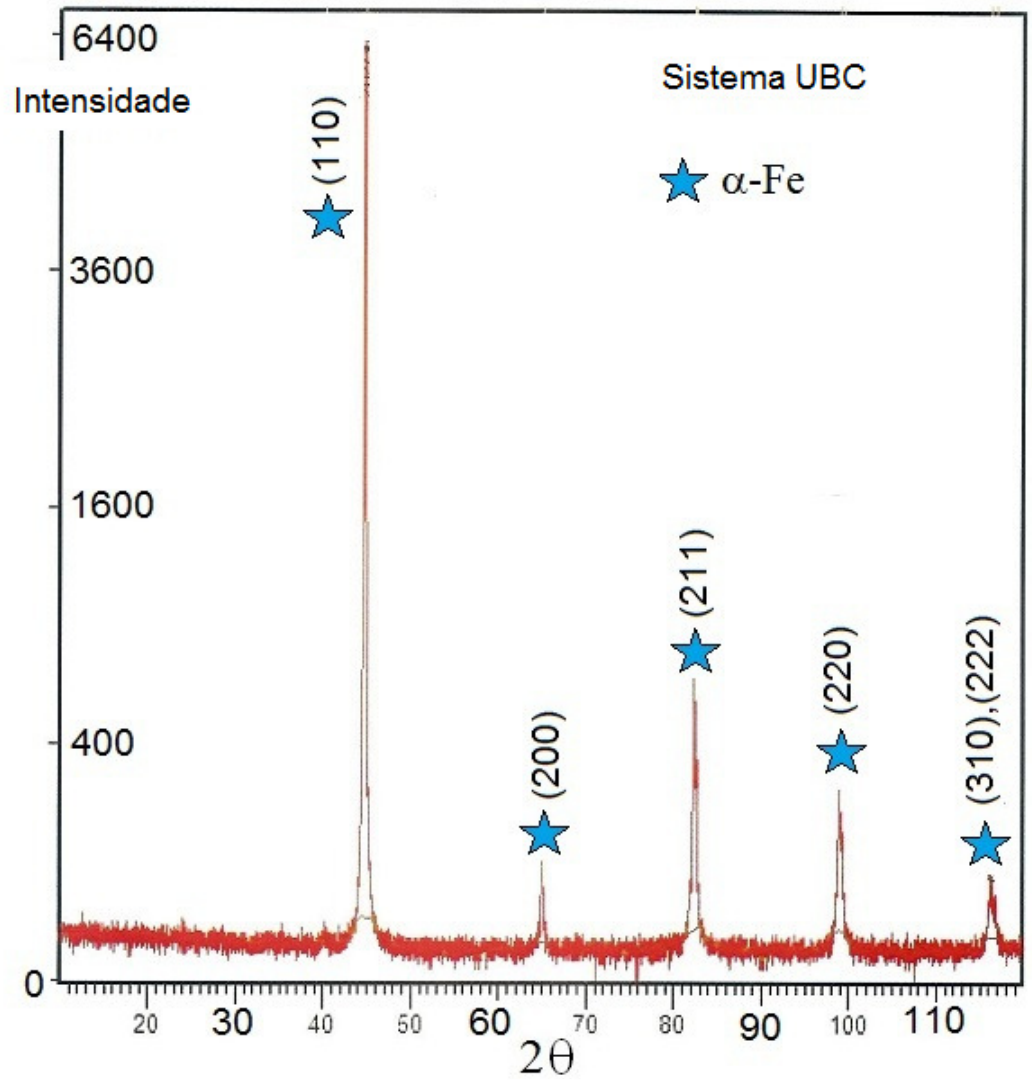



Figura 4.30: Difratograma obtido para o substrato de aço UBC.

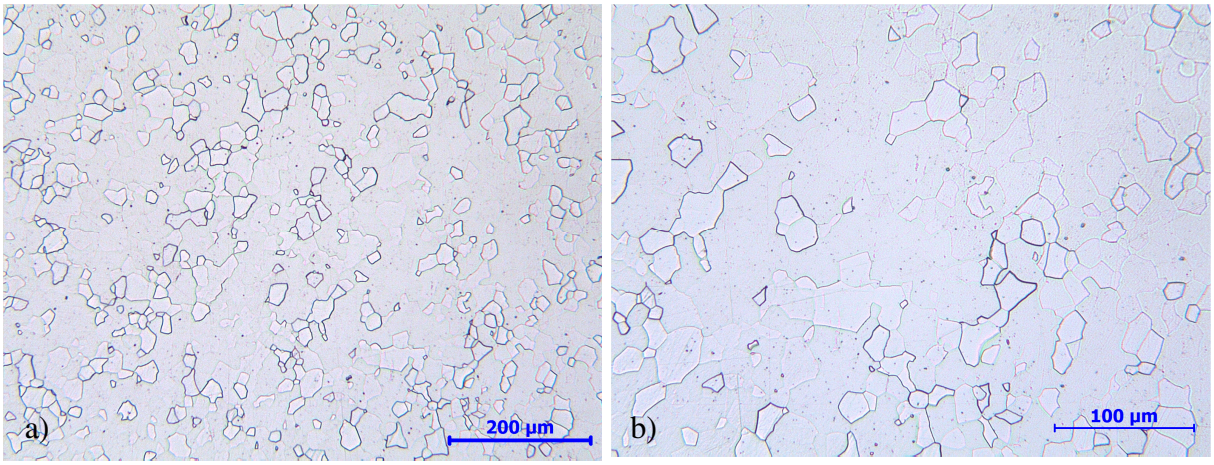



Figura 4.31: Fotomicrografia óptica do substrato de aço UBC após polimento e ataque Nital 4%: a) 100X; b) 200X.

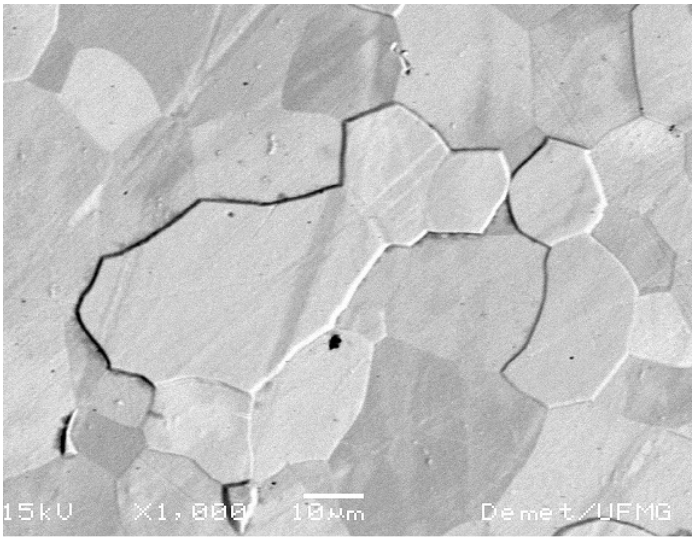



Figura 4.32: Fotomicrografia MEV (ER) do substrato de aço UBC após polimento e ataque Nital 4% (1000X).

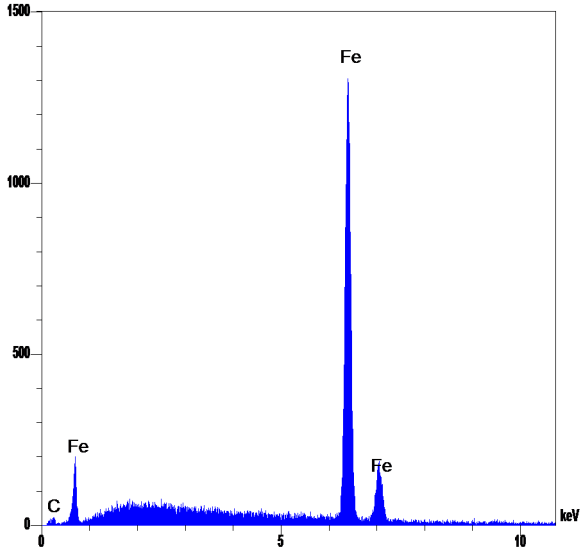



Figura 4.33: Resultados da análise espectral por EDS para o sistema substrato UBC.

Tabela 4.11: Resultados da análise do substrato UBC pela técnica de EDS

| Elt | XRay | Int | Error | K | Kratio | W% | A% | ZAF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **N** | Ka | 0.0 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0001 | 0.03 | 0.11 | 2.2755 |
| **Al** | Ka | 3.1 | 0.3216 | 0.0010 | 0.0010 | 0.19 | 0.40 | 2.0094 |
| **Ti** | Ka | 3.6 | 0.3448 | 0.0029 | 0.0029 | 0.27 | 0.31 | 0.9172 |
| **Cr** | Ka | 2.6 | 0.2928 | 0.0028 | 0.0028 | 0.22 | 0.24 | 0.7823 |
| **Fe** | Ka | 621.5 | 4.5516 | 0.9931 | 0.9920 | 99.29 | 98.94 | 1.0009 |
| | | | | 1.0000 | 0.9988 | 100.00 | 100.00 | |

Analisando todos estes resultados em conjunto com os de composição química do substrato (Tabela 4.10), fica claro que o sistema substrato Ti-UBC é essencialmente constituído de fase ferrita (α-Fe, ccc, ICDD 06-0696), em uma microestrutura recristalizada de grãos razoavelmente equiaxiais. Nenhuma outra fase poderia ser detectada pela técnica de raios X para este material ultra microligado.

Utilizando a Eq. (4.2) com o valor d = 2.02736 Å correspondente ao plano do pico mais alto do difratograma - que é Fe-α (110) - obtemos:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 2.02736\text{Å}\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2} = 2.86712\text{Å}$$

Segundo a ficha ICDD 06-0696 o parâmetro de rede do Fe-α puro é a = 2.8664Å. A fração dos outros elementos químicos em solução sólida na matriz do aço UBC é tão pequena que o parâmetro de rede obtido (a = 2.86712Å) é apenas pouco maior (0.025%) que o do ferro puro. Entretanto, é importante calcular o parâmetro de rede do substrato de aço UBC para comparar sua evolução ao longo dos processos de nitretação e recobrimento, que envolvem difusão de intersticiais – em especial Nitrogênio.

**[B] Sistema UBC-TPN (aço nitretado a plasma)**

Para identificar ou descartar possíveis efeitos da rugosidade inicial do substrato sobre a resposta dos sistemas nitretados perante a técnica de raios X, esta análise foi realizada tanto para as amostras que foram nitretadas conforme recebidas (sem polimento, sistema UBC-NP-TPN) quanto para as amostras nitretadas após lixamento e polimento metalográfico (sistema UBC-P-TPN). Os difratogramas resultantes são mostrados respectivamente nas figuras 4.34 e 4.35.

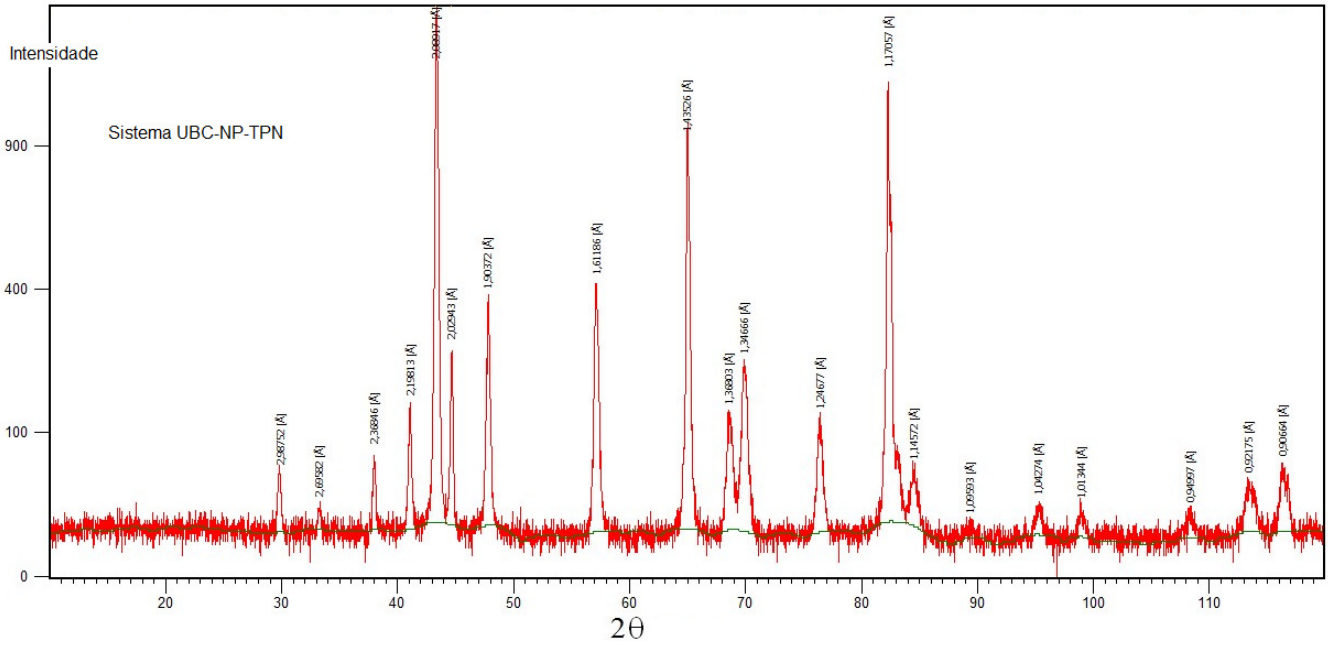



Figura 4.34: Difratograma obtido para o sistema UBC-NP-TPN (nitretado sobre substrato conforme recebido).

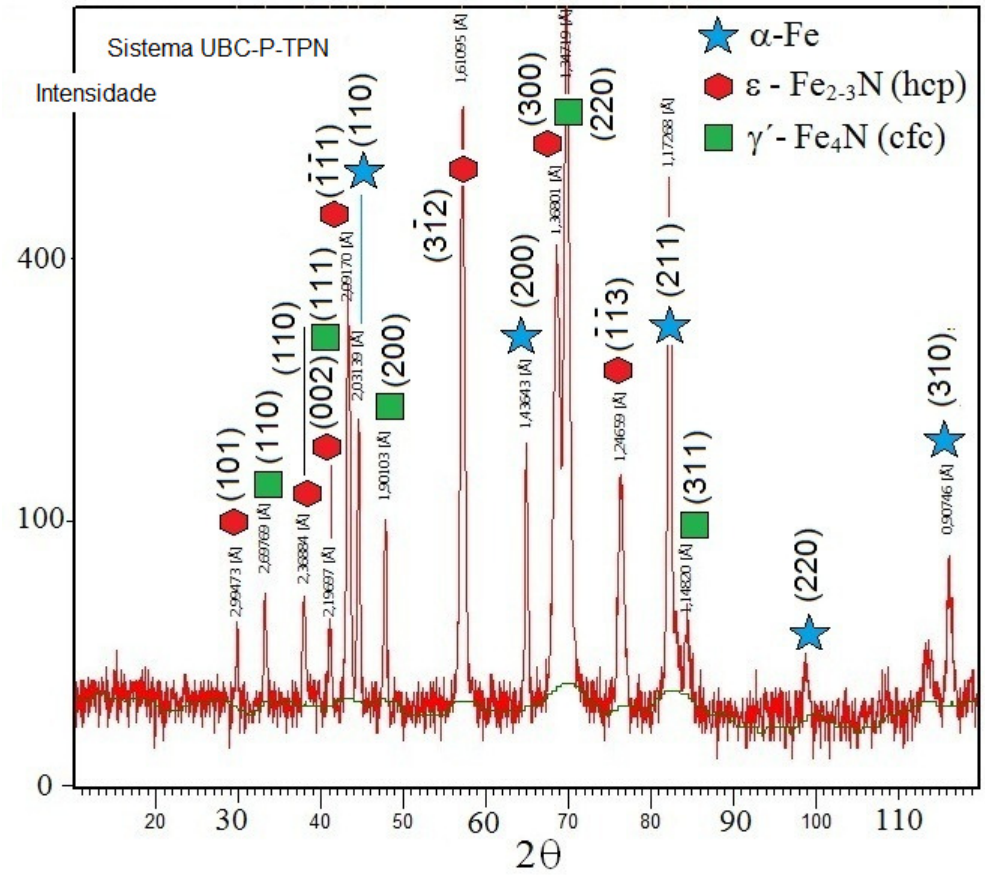



Figura 4.35: Difratograma obtido para o sistema UBC-P-TPN (substrato polido e nitretado).

A preparação do substrato no sistema UBC-P-TPN (por lixamento e polimento metalográfico antes do processo de nitretação a plasma) aumenta a reatividade da superfície e favorece a deposição de nitrogênio. Em tese, a ausência desta preparação no sistema UBC-NP-TPN poderia dificultar ou comprometer a resposta do material ao processo de nitretação.

No caso do sistema UBC-P-TPN (nitretado sobre substrato polido) o espaçamento interplanar obtido para Fe-α (110) foi d = 2.03139Å (Figura 4.35). Utilizando a Eq. 4.2 obtemos o parâmetro de rede a = 2.87282Å, que é 0.20% maior que o do substrato de aço UBC. Já para o sistema UBC-NP-TPN (nitretado sobre substrato não polido) o espaçamento interplanar obtido para Fe-α (110) foi d = 2.02943Å (Figura 4.34). Utilizando a Eq. 4.2 obtemos o parâmetro de rede a = 2.87005Å, que é 0.10% maior que o do substrato de aço UBC. Isto comprova que a reatividade da superfície do substrato polido foi maior que a do substrato não polido, sendo a introdução de N mais efetiva no primeiro caso.

Entretanto, a comparação dos difratogramas dos sistemas nitretados sobre substrato polido e não polido revela diferenças apenas nas intensidades relativas dos picos de difração, mas não na ocorrência dos picos para qualquer posição angular dada. Em ambos os sistemas foi verificada a ocorrência das mesmas fases como conseqüência da nitretação a plasma: nitretos de ferro $Fe_{2-3}N$ (ε-hcp, ICDD 73-2102, 76-0090 e 86-0232) e $Fe_4N$ (γ´-cfc, ICDD 86-0231), formados na superfície do substrato ferrítico. Estes nitretos são relativamente ricos em Fe, com teores de menores que 32at.%N (11wt.%N). Conforme era de esperar, não se formaram outras fases mais ricas em N tais como $FeN_y$ (y>0.5), as quais poderiam ter: estrutura tipo ZnS (γ´´) ou NaCl (γ´´´, e.g. ICDD 88-2153) e teores de N iguais ou maiores que 50at.%.; ou estequiometria $Fe_3N_4$ com teor de N ainda maior (ANDRZEJEWSKA, 2006).

**[C] Sistema UBC-DÚPLEX (aço nitretado a plasma e recoberto com Cr-Al-N)**

A análise de difração de raios-X foi realizada tanto para as amostras que foram produzidas sobre substrato conforme recebido (sem polimento, sistema UBC-NP-

DÚPLEX) quanto para as amostras produzidas sobre substrato lixado e polido (sistema UBC-P- DÚPLEX). Os difratogramas resultantes são mostrados respectivamente nas figuras 4.36 e 4.37.

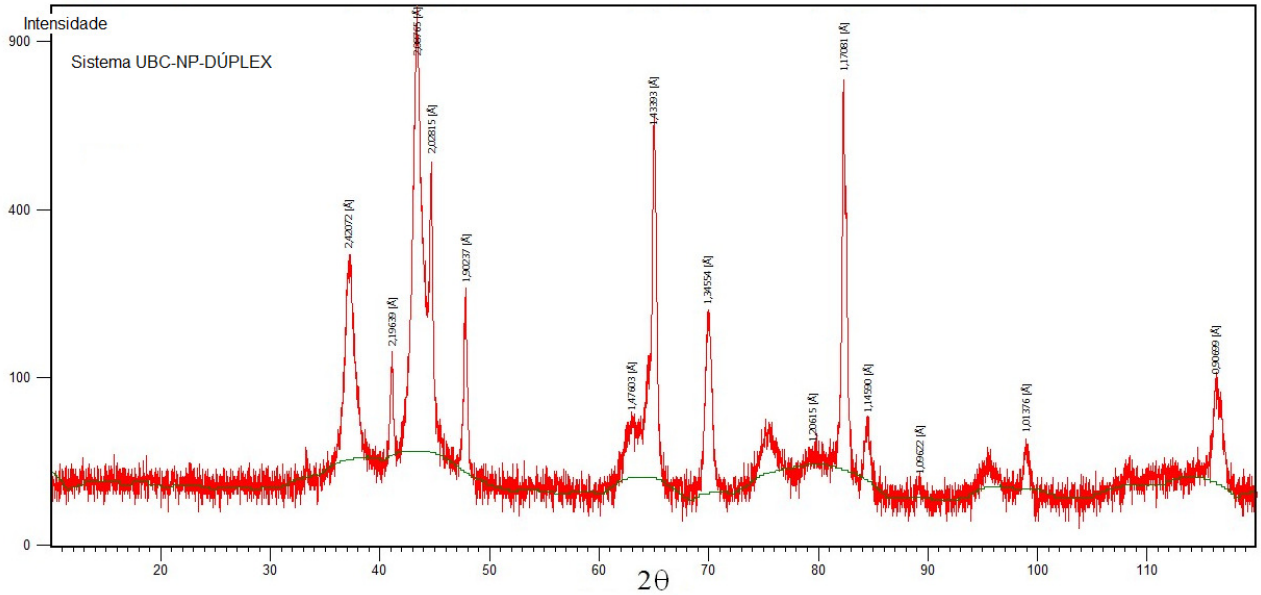



Figura 4.36: Difratograma obtido para o sistema UBC-NP-DÚPLEX (nitretado e recoberto com Cr-Al-N, sobre substrato conforme recebido).

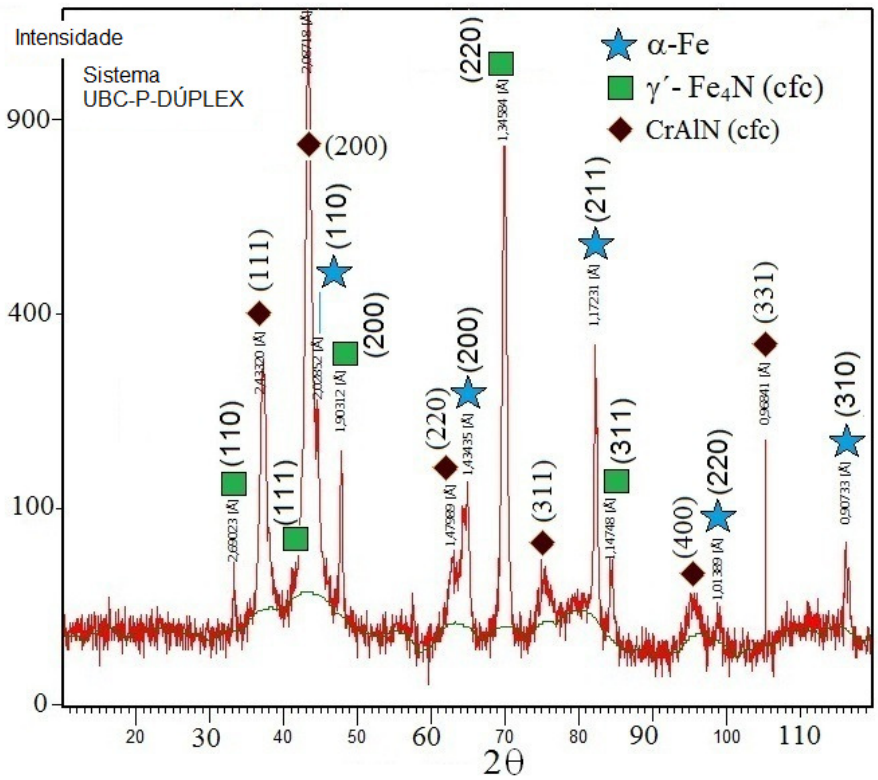



Figura 4.37: Difratograma obtido para o sistema UBC-P-DÚPLEX (nitretado e recoberto com Cr-Al-N, sobre substrato polido).

A comparação dos difratogramas dos sistemas dúplex sobre substrato polido e não polido revela diferenças apenas nas intensidades relativas dos picos de difração, mas não na ocorrência destes para qualquer posição angular dada. Em ambos os sistemas foi verificada a ocorrência das mesmas fases. O filme do nitreto ternário Cr-Al-N cristalizou no modelo NaCl B1 (cfc) e não tem uma única orientação cristalográfica preferencial: os picos de difração dos planos (200), (111), (220) e outros são claramente identificáveis (ICDD 11-0065, 46-1200, 88-2360). Para UBC-P-DÚPLEX obtemos $d_{(200)}$ = 2.06718Å e a = 4.1344Å; para UBC-NP-DÚPLEX obtemos $d_{(200)}$ = 2.06765Å e a = 4.1353Å. Isto indica teor de Al com X ≈ 0.5 (Figura 4.9) e estequiometria aproximada $Cr_{0.5}Al_{0.5}N$.

Um fato a destacar é que o nitreto de ferro ε-$Fe_{2-3}N$ (que estava presente nos sistemas nitretados) não pode ser identificado nos sistemas dúplex: apenas o nitreto mais rico em ferro γ´- $Fe_4N$ foi encontrado. Isto pode ser atribuído a dois efeitos que ocorrem durante o período de deposição do filme (período de 100min a 430 - 480˚C):

1- Próximo da superfície, o N disponível combina-se preferencialmente com o Cr e o Al antes do que com o Fe, para formar o recobrimento ternário Cr-Al-N.
2- Na camada de compostos logo abaixo do recobrimento - resultante da nitretação anterior - ocorre a decomposição do nitreto ε em nitreto γ´. Simultaneamente, disponibiliza-se N para o progresso da difusão deste em profundidade (para a camada de difusão, onde o N se encontra em solução sólida).

Conforme referido na seção 4.1.4, a decomposição do nitreto ε em nitreto γ´ - conseqüência natural do processamento térmico durante a etapa de deposição do recobrimento - não é favorável em termos de resistência à corrosão da camada nitretada (ABDALLA, 2006). Entretanto, segundo CORENGIA (2005) as camadas de compostos monofásicas apresentam melhores características de ductilidade, tenacidade e resistência à fadiga: quando as duas fases (ε e γ') estão presentes, surgem tensões internas devidas à diferença de estruturas cristalinas. Neste sentido é interessante obter uma camada de compostos monofásica, fato também referido pela BALZERS (2010).

No caso do sistema UBC-P-DÚPLEX (dúplex sobre substrato polido) o espaçamento interplanar obtido para Fe-α (110) foi d = 2.02852Å (Figura 4.37). Utilizando a Eq. 4.2 obtemos o parâmetro de rede a = 2.86876Å, que é 0.06% maior que o do substrato de aço UBC. Já para o sistema UBC-NP-DÚPLEX (dúplex sobre substrato não polido) o espaçamento interplanar obtido para Fe-α (110) foi d = 2.02815Å (Figura 4.36). Utilizando a Eq. 4.2 obtemos o parâmetro de rede a = 2.86824Å, que é 0.04% maior que o do substrato de aço UBC. A redução de parâmetros de rede (na região próxima à superfície) dos sistemas dúplex comparados aos sistemas nitretados é resultado da decomposição do nitreto ε para γ' e do progresso da difusão do N em profundidade.

A Figura 4.38 apresenta fotomicrografias MEV obtidas para a seção transversal do sistema dúplex; os resultados da análise EDS são mostrados na Figura 4.39.

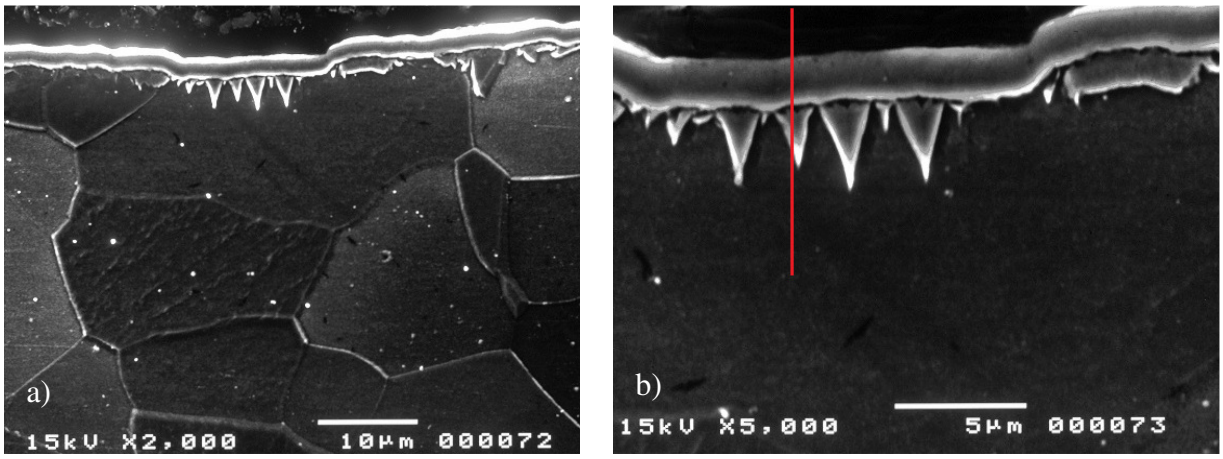



Figura 4.38: Fotomicrografia MEV (ER) da seção transversal do sistema UBC-NP-DUPLEX, após polimento e ataque Nital 4%: a) 2000X; b) 5000X.

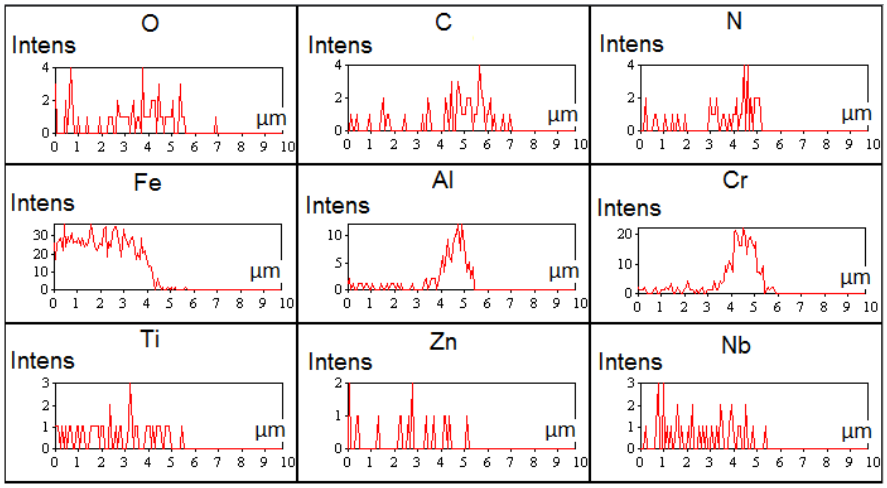



Figura 4.39: Resultado da análise EDS (*scan-line*) ao longo linha mostrada na fotomicrografia 4.34 (b).

Nas fotomicrografias 4.38 (a, b) o recobrimento Cr-Al-N pode ser claramente identificado no topo da seção transversal. A evolução dos perfis transversais EDS de Fe, Cr, Al e N (Figura 4.39) também confirma a presença do recobrimento, localizado na região entre 3 e 6µm da escala linear. Logo abaixo do recobrimento, a fase de nitreto γ´-$Fe_4N$ cresceu como uma seqüência de agulhas de base relativamente larga e comprimento 4 – 5µm. A camada de difusão segue logo abaixo da camada de nitretos. Como a solubilidade do Nitrogênio na ferrita é muito baixa à temperatura de nitretação e à temperatura ambiente, a camada de difusão não é apenas uma região com N em solução sólida: nela ocorre uma precipitação homogênea de nitretos em finíssima escala (que em geral não são observados por MEV). Enquanto o endurecimento por solução sólida é relativamente pouco significante, o endurecimento por precipitação – que distorce e tensiona a matriz ferrítica - é o efeito predominante (BELL, 2011).

Comparando as figuras 4.32 (a) e 4.38, percebe-se que não houve um significativo crescimento do grão ferrítico do substrato durante os ciclos de temperatura e tempo aplicados na nitretação e recobrimento.

**[D] Sistema UBC-GI (aço galvanizado por imersão, sem tratamento térmico)**

A Figura 4.40 mostra o difratograma de Raios X obtido para o sistema UBC-GI.

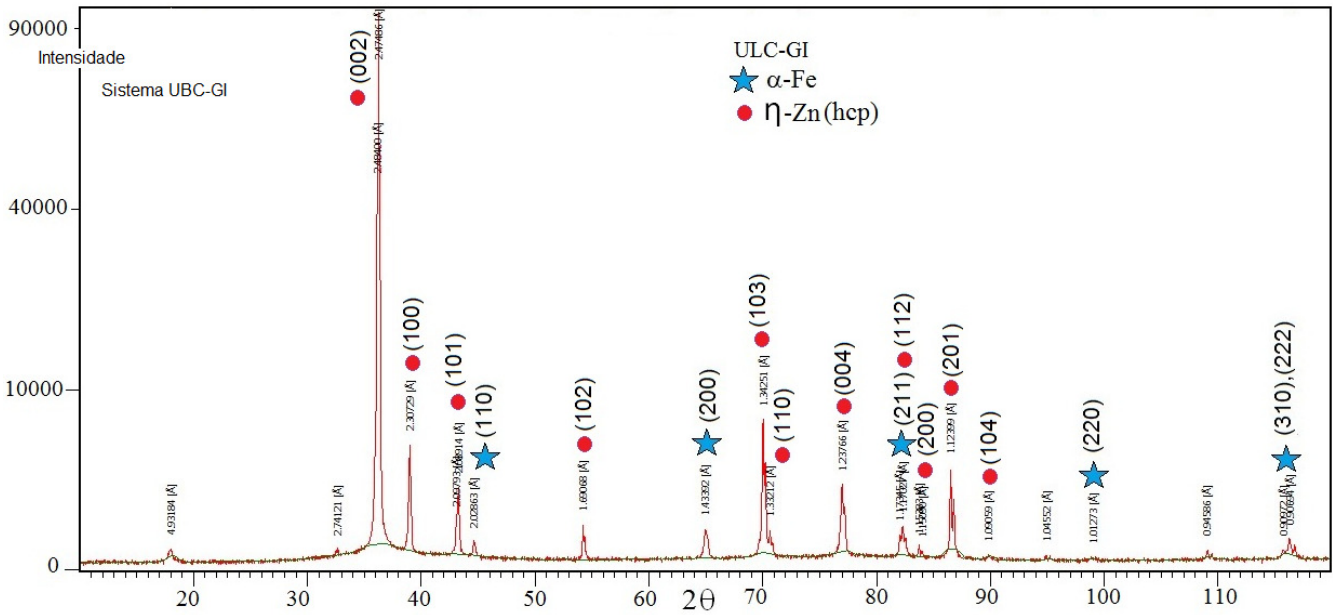



Figura 4.40: Difratograma obtido para o sistema UBC-GI (aço galvanizado por imersão, sem tratamento térmico).

Durante a fabricação do aço galvanizado UBC-GI, a chapa em movimento é imersa em um banho de Zn fundido. Sobre o substrato de aço deposita-se uma camada de zinco puro, com baixo teor de intermetálicos Zn-Fe. O difratograma identifica o substrato ferrítico α-Fe (com $d_{110}$ = 2.02863Å e a = 2.8689Å, 0.063% maior que o do aço UBC não modificado) e a fase η-Zn (hcp) do recobrimento.

**[E] Sistema UBC-GA (aço galvanizado por imersão, com tratamento térmico)**

Na galvanização do aço UBC-GA, o aço laminado a frio é recoberto por imersão com um filme de Zn. Logo depois que a chapa sai do banho de Zn, ela é submetida a um tratamento térmico que modifica o recobrimento por interdifusão para um sistema de camadas de ligas Zn-Fe. Dependendo da temperatura e tempo de tratamento térmico, da composição química do substrato, do teor de Al utilizado no banho de Zn e de outros parâmetros (BEN NASR, 2011) diferentes fases intermetálicas Zn-Fe podem ser obtidas no recobrimento resultante do processo de *galvannealing*, conforme Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Fases Zn-Fe que podem se formar em aços galvanizados (VADASOVÁ, 2011; HONG, 2005; LONG, 2004; WIENSTRÖER, 2003; MARDER, 2000)

| Fase | Esteq. | wt.% Fe | Estrutura | Dureza HV (25 g) | $H_{IT}$ (GPa) | Padrão ICDD |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Γ (Gamma) | $Fe_3Zn_{10}$ | 23.5-28.0 | CCC a = 17.98Å | 320-450 | 3.5 | 71-0399 |
| Γ1 (Gamma 1) | $Fe_5Zn_{21}$ – $Fe_4Zn_9$ | 17-19,5 | CFC a ≈ 8.95-8.99Å | 500-550 | 5.5 | 37-0465 |
| δ (Delta) | $FeZn_{10}$ ($FeZn_{11}$ – $FeZn_{6.67}$) | 8.1-13.2 | Hexagonal b ≈ 12.8Å c ≈ 57.1-57.6Å | 280-450 | 2.9-3.9 | 45-1185, 45-1186 |
| ζ (Zeta) | $FeZn_{13}$ | 5.1-7.1 | Monoclínica a = 10.86Å, b = 7.61Å, c = 5.06Å | 120-250 | 1.2-2.3 | 34-1314 |
| η (Etha) | Zn Zn(Fe) | ~ 0 | HCP a = 2.67Å, c = 4.95Å | 45-70 | 0.4-0.8 | 87-0713 |
| α-Fe (Ferrita) | Fe Fe(Zn) | ~ 100 | CCC a = 2.8664Å | 85-100 | 1.0-1.2 | 06-0696 |

As figuras 4.41 e 4.42 mostram o difratograma de Raios X e as fotomicrografias obtidas para o sistema UBC-GA, respectivamente. Para Fe-α (110) resultou d = 2.03431Å e a = 2.8769Å, que é significativamente maior (0.343%) que o do aço UBC-NP.

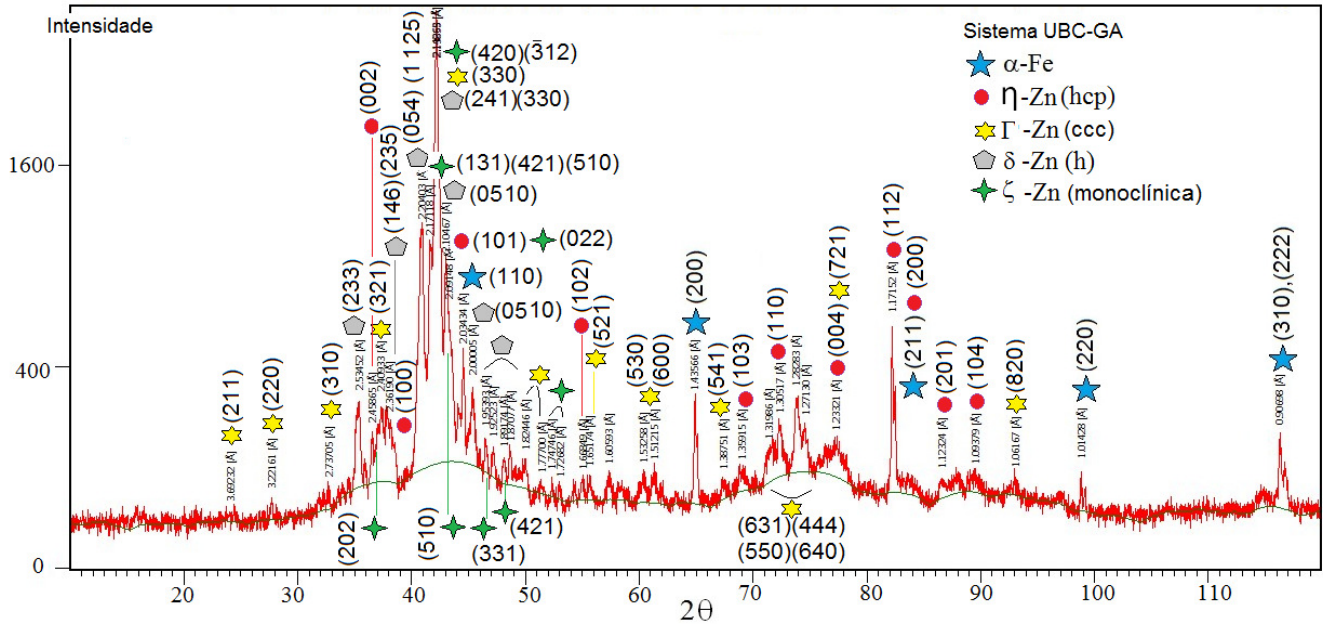
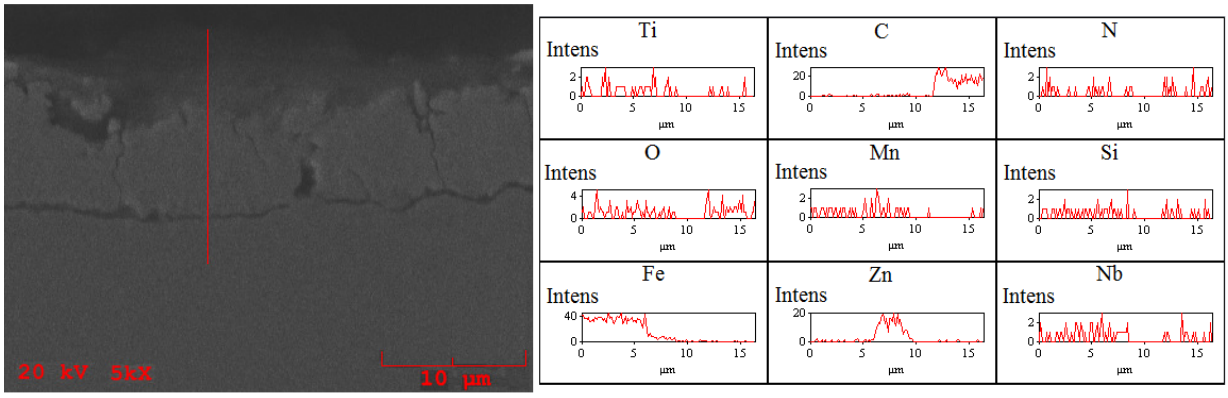



Figura 4.41: Difratograma obtido para o sistema UBC-GA.




a) b)

Figura 4.42: a) Fotomicrografia MEV (ER) da seção transversal do sistema UBC-GA, 5000X; b) Resultado da análise EDS ao longo linha mostrada na fotomicrografia.

O aço galvanizado UBC-GA é um sistema complexo em que a composição e a estrutura variam desde o substrato do aço não modificado (α-Fe), passando por uma seqüência de camadas cada vez mais ricas em zinco (Γ,δ, ζ), até a fase Zn puro na superfície (η-Zn). Isto resulta da difusão ocorrida durante o tratamento térmico e da variação da concentração de Fe e Zn na vizinhança da superfície - conforme perfis EDS mostrados em 4.42 (b) – o que leva à nucleação e crescimento dos intermetálicos Zn-Fe.

**[F] Sistema UBC-GE (aço eletrogalvanizado)**

A Figura 4.43 mostra o difratograma de Raios X obtido para o sistema UBC-EG. O processo eletrolítico promove a deposição de um recobrimento de η-Zn sobre o substrato de aço ($d_{110}$ = 2.02702Å; a = 2.8666Å), sem a formação de ligas de Zn-Fe.

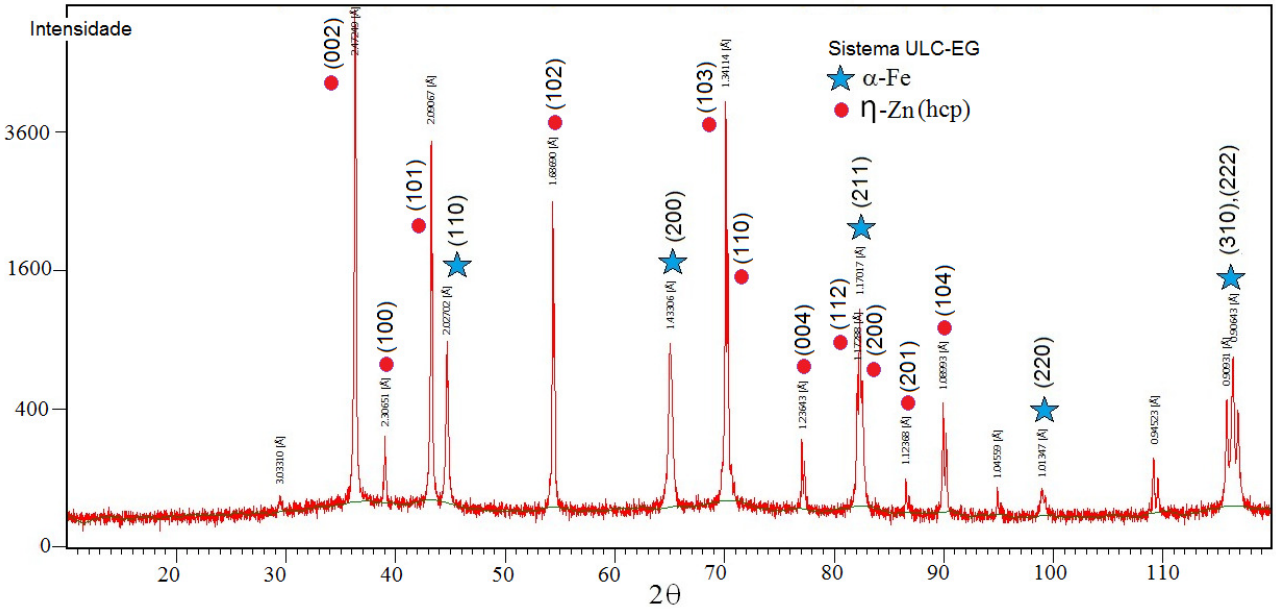



Figura 4.43: Difratograma obtido para o sistema UBC-EG (aço eletrogalvanizado).

### 4.3.3. Resultados de Perfilometria 3D das amostras conforme produzidas.

A Tabela 4.13 resume os resultados dos principais parâmetros de rugosidade superficial das amostras de substrato UBC conforme recebido e polido, bem como para os diferentes sistemas nitretados e dúplex.

Tabela 4.13: Parâmetros da rugosidade superficial inicial para os substratos (não polido e polido), e para as amostras modificadas a plasma

| Filtro gaussiano, $\lambda_c$ = 0.8mm | | UBC-NP | UBC-NP-TPN | UBC-NP-DÚPLEX | UBC-P | UBC-P-TPN | UBC-P-DÚPLEX |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Parâmetros de amplitude (µm) | *Sa* | 0.712 | 0.877 | 0.067 | 0.062 | 0.060 | 0.066 |
| | *Sq* | 0.889 | 1.101 | 0.095 | 0.097 | 0.077 | 0.094 |
| | *Sp* | 3.20 | 5.73 | 2.31 | 1.94 | 0.433 | 2.48 |
| | *Sv* | 3.42 | 5.45 | 1.49 | 0.44 | 0.51 | 2.10 |
| | *St* | 6.61 | 11.2 | 3.8 | 2.38 | 0.94 | 4.57 |
| | *Sz* | 6.43 | 10.3 | 3.05 | 1.35 | 0.759 | 2.89 |
| Parâmetro estatístico | *Sku* | 2.90 | 3.19 | 43.4 | 7.39 | 3.76 | 47.91 |
| | *Ssk* | -0.068 | 0.351 | 2.21 | 1.350 | 0.456 | 1.991 |

A Tabela 4.14 apresenta os resultados de rugosidade superficial inicial, obtidos para as amostras dos aços UBC galvanizados GI, GA e GE.

Tabela 4.14: Parâmetros da rugosidade superficial inicial das amostras galvanizadas

| Filtro gaussiano, $\lambda_c$ = 0.8mm | | UBC-GI | UBC-GA | UBC-EG |
|---|---|---|---|---|
| Parâmetros de amplitude (µm) | *Sa* | 0.317 | 1.080 | 0.745 |
| | *Sq* | 0.406 | 1.410 | 0.918 |
| | *Sp* | 2.11 | 3.34 | 2.56 |
| | *Sv* | 1.91 | 5.45 | 3.76 |
| | *St* | 4.02 | 8.79 | 6.32 |
| | *Sz* | 3.75 | 8.71 | 6.07 |
| Parâmetro estatístico | *Sku* | 3.58 | 3.99 | 2.75 |
| | *Ssk* | -0.189 | -0.851 | -0.315 |

As figuras 4.44 e 4.45 mostram a topografia inicial da superfície para cada um dos sistemas em estudo, obtida por perfilometria tridimensional de contato.

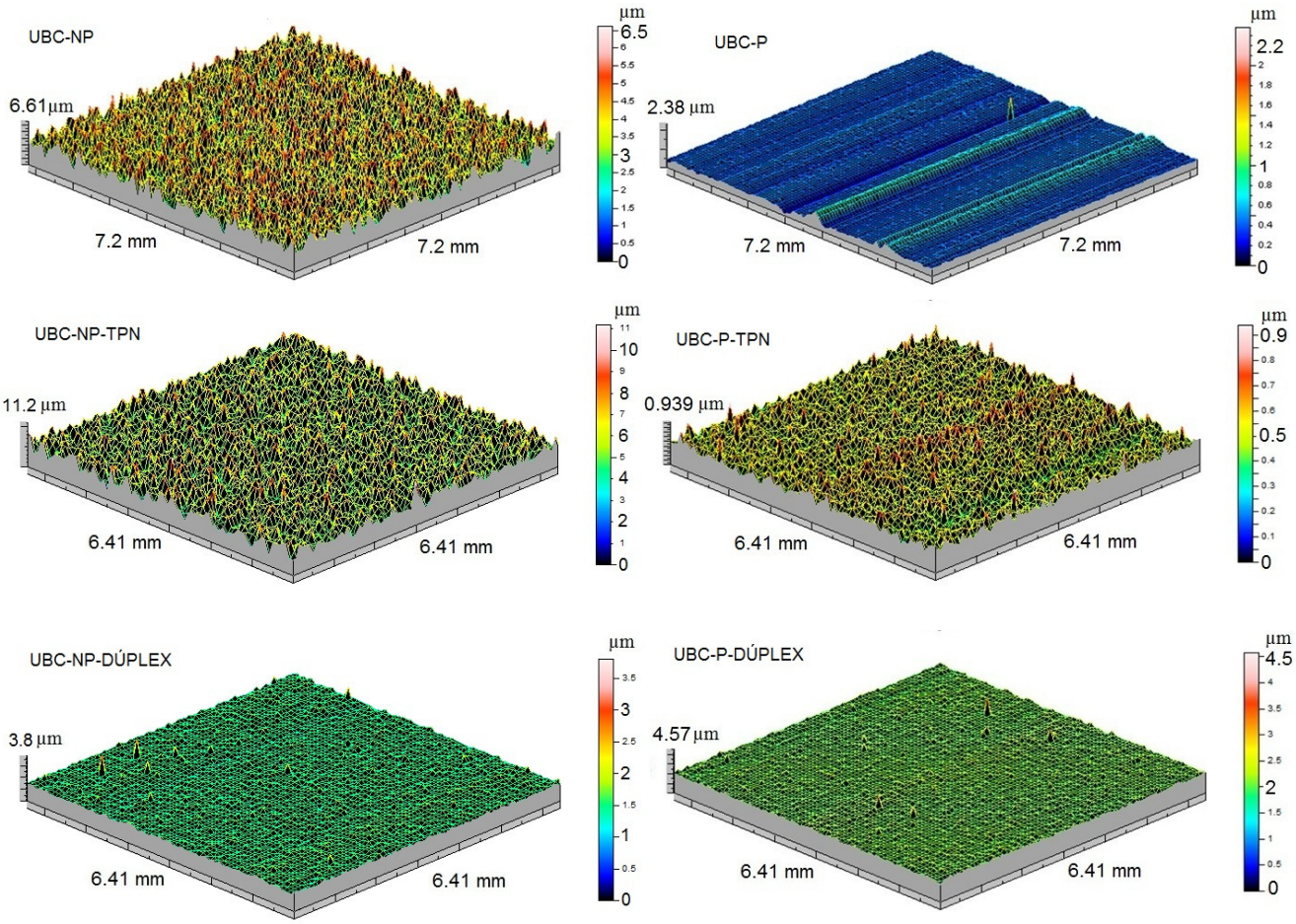



Figura 4.44: Rugosidade inicial da superfície dos substratos (não polido e polido) e das amostras modificadas a plasma.

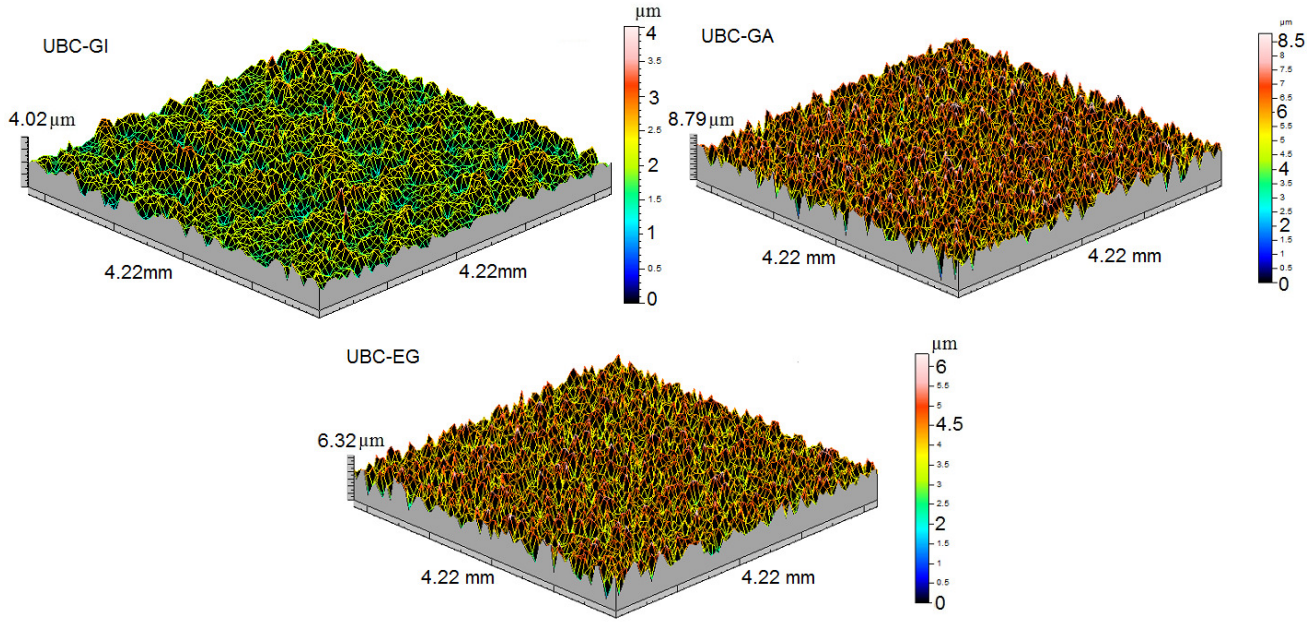



Figura 4.45: Rugosidade inicial da superfície dos aços UBC galvanizados GI, GA e EG.

Os resultados dos parâmetros de rugosidade inicial dos sistemas em estudo sugerem a seguinte análise:

- ✓ A rugosidade do substrato conforme recebido foi significativamente reduzida com a preparação por lixamento e polimento metalográfico: a rugosidade média *Sa* e a altura média pico-vale *Sz* diminuíram uma ordem de grandeza; a altura total do perfil *St* é quase três vezes menor.
- ✓ Quando comparados os sistemas nitretados com os respectivos substratos, resulta que a nitretação aumentou quase duas vezes a altura total do perfil *St* e a altura média pico-vale *Sz* no substrato não polido, enquanto as diminuiu mais que duas vezes no substrato polido. O parâmetro rugosidade média aritmética Sa não acusou esta influência da nitretação a plasma sobre a rugosidade.
- ✓ Quando comparados os sistemas nitretados, resulta que o sistema UBC-NP-TPN (sobre substrato não polido) é significativamente mais rugoso que o sistema UBC-P-TPN (sobre substrato polido): os parâmetros rugosidade média aritmética Sa, altura total do perfil *St* e altura média pico-vale *Sz* são todos mais de dez vezes maiores no primeiro caso.

- ✓ A deposição do recobrimento diminuiu significativamente a rugosidade do sistema nitretado sobre substrato como recebido, no processamento de UBC-NP-TPN para UBC-NP-DÚPLEX.
- ✓ Apesar das diferenças de rugosidade dos sistemas nitretados sobre substrato polido e não polido, as alturas total (*St*), média aritmética (*Sa*) e média pico-vale (*Sz*) dos perfis para os dois sistemas dúplex são praticamente as mesmas. Durante o recobrimento, a altura máxima de picos e vales diminuiu significativamente no primeiro caso (UBC-NP-DÚPLEX) e aumentou no segundo caso (UBC-P-DÚPLEX), resultando em valores finais de *St*, *Sz* e *Sa* da mesma ordem para ambos os sistemas.
- ✓ Com base no resultado anterior, pode ser considerada a opção de dispensar a etapa de polimento do substrato antes do tratamento a plasma, desde que os sistemas produzidos sobre substrato não polido mostrem resultados adequados de adesão e de resistência ao desgaste e à corrosão. O polimento é uma operação de custo relativamente elevado, e pode constituir uma limitação de processo e/ou de produto.
- ✓ O expressivo aumento do parâmetro de kurtosis (Sku) nos sistemas dúplex indica a ocorrência de picos e vales nas superfícies, mesmo para uma rugosidade média baixa, conforme mostrado na Figura 4.44.
- ✓ A rugosidade do aço eletrogalvanizado UBC-EG é praticamente a mesma do substrato conforme laminado UBC-NP. Ainda em comparação com a rugosidade do substrato laminado UBC-NP, a rugosidade do aço UBC-GI é ligeiramente menor, e a rugosidade do aço UBC-GA é um pouco maior. Entretanto, todos estes sistemas satisfazem o requerimento de qualidade de Sa < 1.0µm requerido para aplicações automotivas (HONG, 2005), que era a finalidade comercial do lote a partir do qual as amostras foram coletadas.

### 4.3.4. Resultados de Microdureza HV de topo e transversal

A Figura 4.46 e a Tabela 4.15 mostram os resultados de microdureza Vickers de topo (100 gf, 15 s) para os diversos sistemas em estudo. Os resultados tabelados correspondem à Média, Desvio Padrão e Coeficiente de Variação, todos obtidos sobre 10 medidas para cada sistema em estudo.

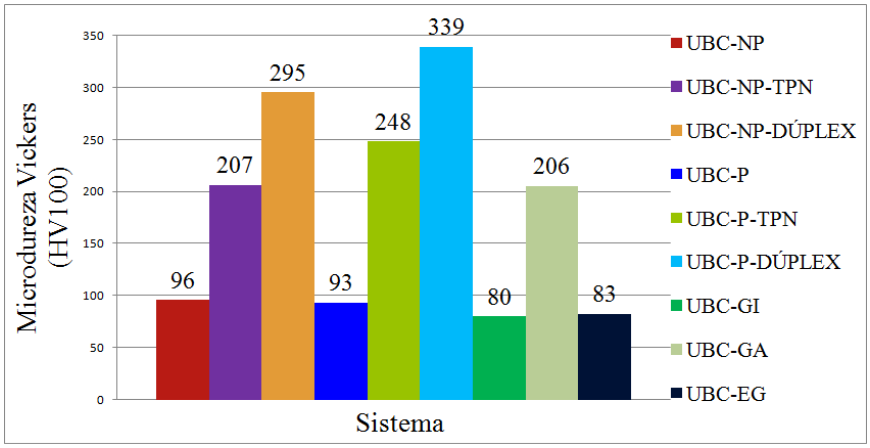



Figura 4.46: Comparação dos resultados de microdureza Vickers de topo (HV100).

Tabela 4.15: Resultados de microdureza Vickers de topo (HV100)

| | UBC-NP | UBC-NP-TPN | UBC-NP-DÚPLEX | UBC-P | UBC-P-TPN | UBC-P-DÚPLEX | UBC-GI | UBC-GA | UBC-EG |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HV100 | 96 | 207 | 295 | 93 | 248 | 339 | 80 | 206 | 83 |
| Desvio Padrão | 2.1 | 8.2 | 24.1 | 0.97 | 8.7 | 28.2 | 2.8 | 16.1 | 3.6 |
| CV (%) | 2.1 | 3.9 | 8.2 | 1.0 | 3.5 | 8.3 | 3.5 | 7.8 | 4.3 |

Os resultados indicam que houve um endurecimento significativo do aço UBC quando nitretado a plasma, e um endurecimento adicional (quase da mesma ordem) quando depositado o filme Cr-Al-N nos sistemas duplex. Foram registrados valores de até 340 HV no sistema dúplex. Se comparado com os dados da Figura 3.4, este valor é apenas 15% menor que o obtido por nitretação convencional de Ti-UBC em banho de sais por 8.5 horas a 590°C (tempo e temperaturas superiores aos utilizados neste trabalho).

Quando comparados com os respectivos substratos UBC conforme recebido e polido, os sistemas nitretados a plasma são 2.2 e 2.5 vezes mais duros. Nos sistemas dúplex a microdureza resultou 3.1 e 3.4 vezes maior do que nos substratos conforme recebido e polido, respectivamente. A maior dureza superficial do sistema nitretado sobre substrato polido, comparada àquela sobre substrato não polido, resulta da maior reatividade da superfície convenientemente preparada, com maior taxa de absorção e dissolução do N na superfície. Como se verá mais adiante, a espessura do recobrimento Cr-Al-N depositado foi maior no sistema UBC-P-DÚPLEX do que no sistema UBC-NP-

DÚPLEX, o qual explica o maior efeito de endurecimento no primeiro caso. A microdureza referida na literatura para o nitreto ternário Cr-Al-N (cfc) do recobrimento é 3200HV (BALZERS, 2010, KAWATE, 2002). Já para as fases de nitretos referem-se os seguintes valores: γ´ 1000 – 1300HV; ε 1200 – 1500 HV (BALZERS, 2010).

Como caberia esperar – com base na similaridade dos recobrimentos de zinco puro - a microdureza de topo dos sistemas galvanizado (UBC-GI) e eletrogalvanizado (UBC-EG) mostrou valores muito próximos. O valor obtido é intermediário entre o referido na literatura para a fase η-Zn do recobrimento (45 – 70HV), e o valor medido para o substrato (≈ 95HV), mostrando a influência do substrato no resultado medido.

A microdureza do aço galvanizado foi substancialmente aumentada pelo tratamento térmico no sistema UBC-GA como conseqüência da formação de ligas Zn-Fe no recobrimento, conforme mostrado no difratograma da Figura 4.41. Tal efeito de endurecimento foi comparável ao obtido pela nitretação no substrato não polido, mas inferior ao conseguido pela nitretação sobre substrato polido e pelos tratamentos dúplex.

A Figura 4.47 mostra os resultados de microdureza Vickers transversal (100 gf, 15 s) para os diversos sistemas modificados a plasma (nitretados e dúplex), bem como para os galvanizados. As curvas foram investigadas até profundidades em que os resultados da medição se estabilizaram, atingindo a microdureza de substrato não modificado.

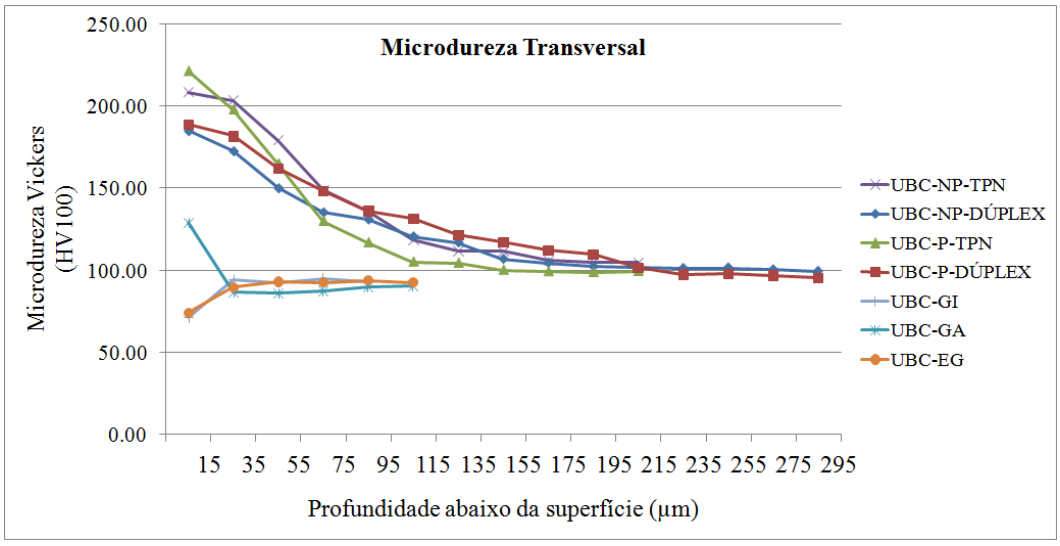



Figura 4.47: Resultados de microdureza Vickers transversal (HV100).

A literatura refere diferentes definições da "profundidade de tratamento" para diferentes técnicas experimentais (microdureza, GDOES, MEV, etc.). Um dos critérios citados para nitretação a plasma (HOLMBERG, 1998) define a espessura da camada modificada como aquela correspondente à profundidade na qual a dureza excede em 1/3 à dureza do substrato. Com base nesse conceito, os resultados da Figura 4.47 indicam que:

- ✓ Para uma dureza próxima de 100HV no substrato UBC não modificado, a profundidade de endurecimento pode ser considerada como aquela em que a microdureza atinge um valor de 130HV.
- ✓ A profundidade efetiva de endurecimento nos sistemas UBC nitretados sobre substrato não polido e polido é respectivamente 85µm e 70µm.
- ✓ A profundidade efetiva de endurecimento nos sistemas UBC dúplex sobre substrato não polido e polido aumenta respectivamente para 105µm e 90µm.
- ✓ A profundidade efetiva de endurecimento nos sistemas galvanizados é relativamente pequena, sendo essencialmente igual à espessura do recobrimento visto que o substrato não é modificado.

O aumento da profundidade efetiva de endurecimento dos sistemas dúplex é conseqüência da difusão adicional de N durante o período de deposição do recobrimento (430 - 480˚C, 100min), que estende ainda mais a camada de difusão resultante da nitretação anterior. A decomposição do nitreto ε ($Fe_{2-3}N$) em nitreto γ´ ($Fe_4N$) durante a deposição do recobrimento – comprovada nos difratogramas das figuras 4.35 e 4.37 – disponibiliza nitrogênio para o progresso da difusão. Como resultado, a curva de microdureza transversal torna-se "mais suave" no sistema dúplex do que no sistema nitretado: enquanto a profundidade de endurecimento aumenta, a microdureza da superfície diminui um pouco. Este efeito é tão acentuado que na região mais próxima da superfície a microdureza da camada nitretada (monofásica, γ´) dos sistemas dúplex é menor que a microdureza dos sistemas apenas nitretados (ε+γ´).

As pesquisas de ABDALLA (2006, 2007) com nitretação de aços de baixo carbono (SAE 1010, 1020) indicam que as profundidades de endurecimento efetivas devem ser

de 30µm ou maiores, para permitir adequado suporte mecânico da carga. Nesse sentido, os valores obtidos nos sistemas UBC modificados a plasma são significativos.

É difícil medir com precisão a microdureza Vickers em regiões muito próximas da superfície da amostra transversal. Como se verá mais adiante, os recobrimentos depositados nos sistemas dúplex são finos demais para serem avaliados por esta técnica. No caso dos sistemas galvanizados os recobrimentos depositados são relativamente mais espessos, e é possível perceber na Figura 4.47 uma contribuição do recobrimento de η-Zn diminuindo a dureza superficial dos sistemas UBCC-GI e UBC-EG; enquanto no UBC-GA as fases Zn-Fe aumentam a dureza superficial em relação ao substrato.

### 4.3.5. Resultados do ensaio de penetração instrumentada

#### [A] Substrato de aço UBC

A Tabela 4.16 mostra os resultados obtidos nos ensaios de dureza instrumentada de topo para o substrato UBC (média e desvio padrão em 10 medições).

Tabela 4.16: Resultados dos ensaios de dureza instrumentada nos substratos

| UBC-P | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1900mN | | | | | | 300mN | | | | | | 50mN | | | | | |
| | HIT(GPa) | HM(GPa) | E(GPa) | hmáx(µm) | hc(µm) | | HIT(GPa) | HM(GPa) | E(GPa) | hmáx(µm) | hc(µm) | | HIT(GPa) | HM(GPa) | E(GPa) | hmáx(µm) | hc(µm) |
| Média | 1.05 | 0.93 | 127.50 | 8.85 | 8.59 | Média | 1.26 | 1.11 | 193.72 | 3.20 | 3.12 | Média | 1.59 | 1.38 | 156.00 | 1.17 | 1.13 |
| Desvio | 0.02 | 0.03 | 38.44 | 0.08 | 0.10 | Desvio | 0.04 | 0.03 | 24.11 | 0.04 | 0.05 | Desvio | 0.07 | 0.06 | 18.53 | 0.03 | 0.03 |
| UBC-NP | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1900mN | | | | | | 300mN | | | | | | 50mN | | | | | |
| | HIT(GPa) | HM(GPa) | E(GPa) | hmáx(µm) | hc(µm) | | HIT(GPa) | HM(GPa) | E(GPa) | hmáx(µm) | hc(µm) | | HIT(GPa) | HM(GPa) | E(GPa) | hmáx(µm) | hc(µm) |
| Média | 1.21 | 1.09 | 271.72 | 8.14 | 8.00 | Média | 2.30 | 1.82 | 90.64 | 2.51 | 2.32 | Média | 3.72 | 2.68 | 95.69 | 0.84 | 0.74 |
| Desvio | 0.07 | 0.06 | 63.50 | 0.25 | 0.25 | Desvio | 0.25 | 0.17 | 12.92 | 0.12 | 0.13 | Desvio | 0.39 | 0.17 | 21.82 | 0.03 | 0.04 |

As Figuras 4.48 a 4.50 mostram algumas curvas características carga–profundidade resultantes dos ensaios dos substratos conforme recebido e polido.

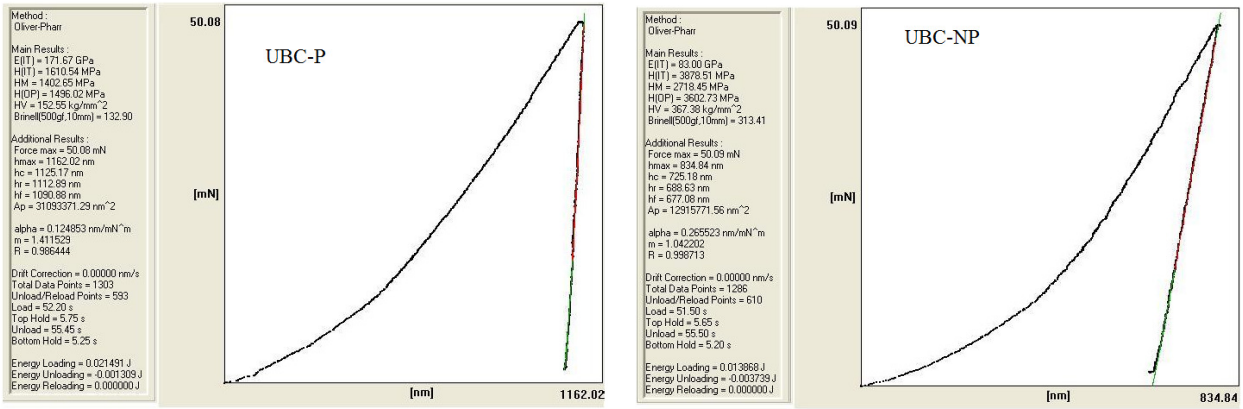



Figura 4.48: Curva típica de carga – profundidade para $P_{máx}$ = 50mN (substratos).

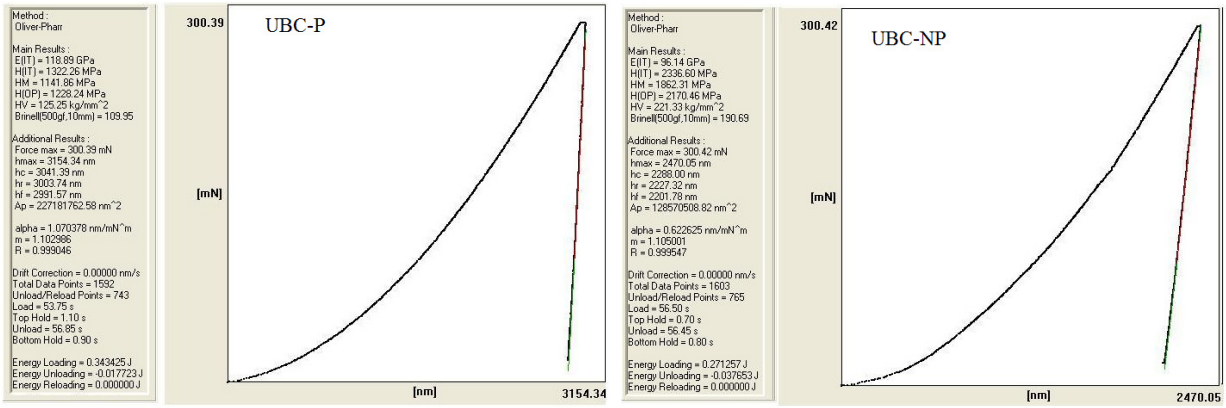



Figura 4.49: Curva típica de carga – profundidade para $P_{máx}$ = 300mN (substratos).

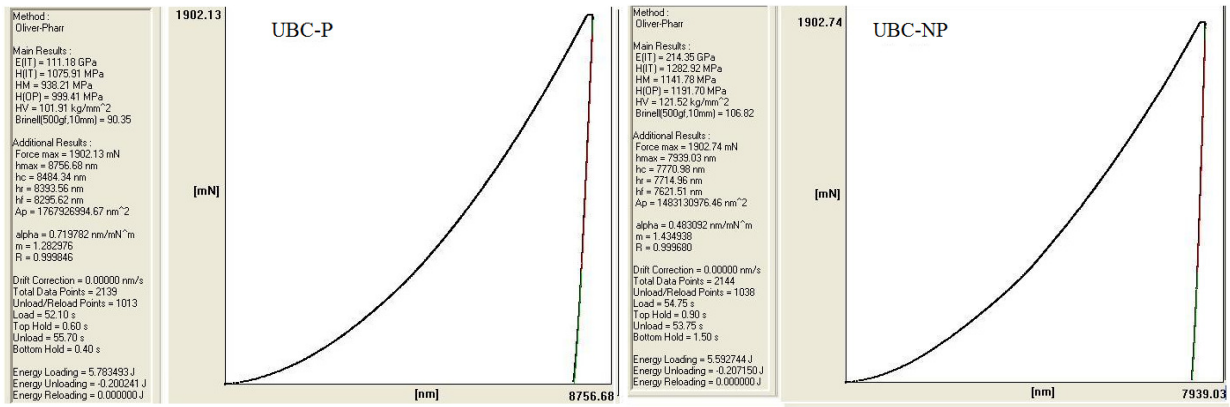



Figura 4.50: Curva típica de carga – profundidade para $P_{máx}$ = 1900mN (substratos).

As Figuras 4.51 e 4.52 comparam graficamente alguns dos resultados citados na Tabela 4.16.

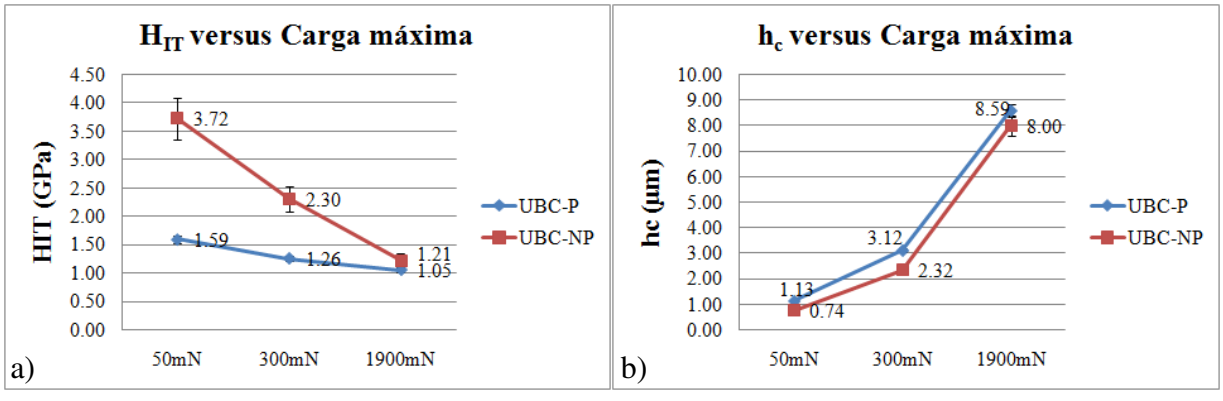



Figura 4.51: Resultados de penetração instrumentada para os substratos: a) dureza $H_{IT}$; b) profundidade de contato $h_c$.

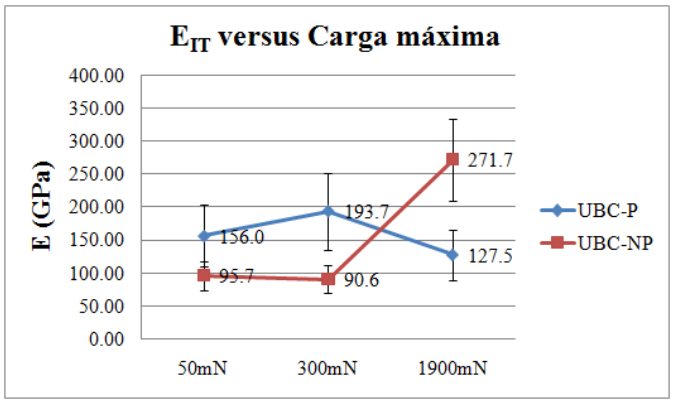



Figura 4.52: Resultados de penetração instrumentada para os substratos: módulo de elasticidade $E_{IT}$.

Analisando os valores da Tabela 4.15, não se observaram diferenças muito significativas na microdureza HV100 dos substratos conforme recebido e polido. Entretanto, comparando os resultados de dureza instrumentada destes sistemas podemos observar que:

- ✓ O sistema UBC-NP foi sistematicamente mais duro que o sistema UBC-P, para todos os valores de carga;
- ✓ Em geral a dureza aumentou com a diminuição da carga, sendo este efeito mais nítido para o sistema UBC-NP;
- ✓ A razão da dureza instrumentada UBC-NP/UBC-P - seja para $H_{IT}$ ou HM - aumentou com a diminuição da carga;
- ✓ O comportamento do módulo de elasticidade foi errático em relação à variação da carga, e mostrou desvio médio padrão elevado nos dois sistemas e para todas as cargas.

A diferença nos resultados de dureza do aço UBC na escala micro (HV) para a escala ultra-micro ($H_{IT}$, $H_M$) poderia ser explicada por alguns fatores de influência:

a) A alta plasticidade e baixa dureza característica do aço UBC contribui para o fenômeno de aderência (*piling-up*) no ensaio de dureza instrumentada, dificultando a determinação da área real de contato e, portanto, prejudicando a exatidão dos resultados da análise.

b) A rugosidade superficial do sistema UBC-NP poderia estar influenciando também nos resultados de dureza instrumentada para este sistema. Comparando os resultados de perfilometria (Tabela 4.13 e Figura 4.44) com os resultados de

profundidade máxima de penetração (Tabela 4.16), percebe-se que as profundidades de penetração $h_{máx}$ são da mesma ordem - ou até menores - que as alturas máximas de picos e vales. Já para o sistema UBC-P, as condições são mais favoráveis para uma medição menos influenciada pela rugosidade.

c) A formação de um filme de óxido na superfície da amostra (em especial para o sistema UBC-NP) e sua ruptura sob carga podem estar influenciando os valores de dureza e módulo de elasticidade por penetração. Note-se o aumento significativo na dureza do sistema UBC-NP com a diminuição da carga. Considerando as profundidades atingidas ($h_{máx}$) este efeito poderia estar associado à dureza mais elevada de um fino filme de óxido de espessura sub-micrométrica. Já quando utilizada a carga de 1900 mN (com $h_{máx} \approx 8$ μm) as dureza $H_{IT}$ dos sistemas UBC-P e UBC-NP são mais próximas.

A ocorrência preferencial de filme de óxido no sistema UBC-NP pode ser também a causa da redução da reatividade da superfície (se comparada com o UBC-P), já observada quando foram discutidos comparativamente os resultados de microdureza HV de topo dos sistemas nitretados.

Para investigação adicional do efeito dos fatores acima citados sobre os resultados de dureza por penetração instrumentada, foram realizados ensaios de microdureza Vickers com carga mais baixa. Os sistemas UBC-P e UBC-NP foram ensaiados também com carga 50gf e tempo 15s, e mostraram valores médios de 95HV50 e 117HV50, respectivamente. Ou seja, começou a ocorrer diferenciação dos valores e "aumento da dureza" do sistema UBC-NP em relação ao UBC-P. Isto poderia ser creditado aos efeitos da maior rugosidade e da ocorrência do filme de óxido no sistema UBC-NP, adicionados à complexidade de determinar exatamente a área da indentação para cargas progressivamente menores.

Para este trabalho a microdureza Vickers será utilizada na escala de 100gf, pois os ensaios de dureza de topo nos sistemas modificados (nitretado, dúplex) para esta carga já produzem marcas de penetração suficientemente pequenas. Reduções adicionais da carga complicariam a medição das diagonais e prejudicariam a exatidão das medições.

O uso de cargas menores demandaria abandonar o sistema de medição da dureza por avaliação óptica da deformação produzida, e obrigaria a adotar a dureza instrumentada baseada no registro da profundidade de penetração. Esta é uma dificuldade técnica decorrente de comparar sistemas relativamente "menos duros" (substratos UBC) com sistemas "mais duros" (os modificados a plasma).

A literatura refere que os resultados de microdureza e dureza por penetração instrumentada são dependentes de fatores como força de ensaio, tempo sob carga máxima, taxa de carregamento, além da geometria do penetrador, etc. (REIMANN, 2009; FISCHER-CRIPPS, 2002).

**[B] Sistemas nitretados, dúplex e galvanizados**

Os resultados de penetração instrumentada são resumidos na Tabela 4.17. Os valores referidos resultaram de séries de 10 medições por sistema.

Tabela 4.17: Resultados dos ensaios de penetração instrumentada

| Carga | Parâmetro | UBC-NP | UBC-NP-TPN | UBC-NP-DÚPLEX | UBC-P | UBC-P-TPN | UBC-P-DÚPLEX | UBC-GA | UBC-EG |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 300mN | $H_{IT}$ (GPa) | 2266 | 3494 | 4037 | 1267 | 4679 | 8418 | 209 | 135 |
| | $\Delta H_{IT}$ (GPa) | 261 | 776 | 569 | 40 | 721 | 1079 | 46 | 18 |
| | HM (GPa) | 1787 | 2641 | 3253 | 1112 | 3523 | 5970 | - | - |
| | $\Delta$ HM (GPa) | 167 | 404 | 430 | 25 | 415 | 597 | - | - |
| | $h_c$ (µm) | 2.33 | 1.90 | 1.75 | 3.11 | 1.63 | 1.21 | 7.78 | 9.6 |
| | $\Delta h_c$ (µm) | 0.13 | 0.20 | 0.12 | 0.05 | 0.11 | 0.08 | 0.87 | 0.69 |
| | $E_{IT}$ (GPa) | 89 | 135 | 198 | 161 | 140 | 213 | - | - |
| | $\Delta E_{IT}$ (GPa) | 13 | 30 | 34 | 35 | 41 | 11 | - | - |
| 1900mN | $H_{IT}$ (GPa) | 1258 | 2470 | 2733 | 1061 | 3069 | 3266 | 163 | 119 |
| | $\Delta H_{IT}$ (GPa) | 48 | 134 | 202 | 23 | 214 | 185 | 23 | 8 |
| | HM (GPa) | 1120 | 1934 | 2294 | 923 | 2474 | 2636 | - | - |
| | $\Delta$ HM (GPa) | 37 | 156 | 192 | 18 | 164 | 142 | - | - |
| | $h_c$ (µm) | 7.35 | 5.61 | 5.33 | 8.65 | 5.03 | 4.88 | 21.93 | 25.61 |
| | $\Delta h_c$ (µm) | 1.64 | 0.14 | 0.19 | 0.37 | 0.17 | 0.14 | 1.57 | 0.88 |
| | $E_{IT}$ (GPa) | 248 | 99 | 208 | 114 | 142 | 163 | - | - |
| | $\Delta E_{IT}$ (GPa) | 87 | 34 | 59 | 39 | 22 | 30 | - | - |

As Figuras 4.53 a 4.55 comparam graficamente os resultados dos ensaios de penetração instrumentada para os sistemas nitretados, dúplex e galvanizados, incluindo também os resultados obtidos para os substratos de aço UBC conforme recebido e polido.

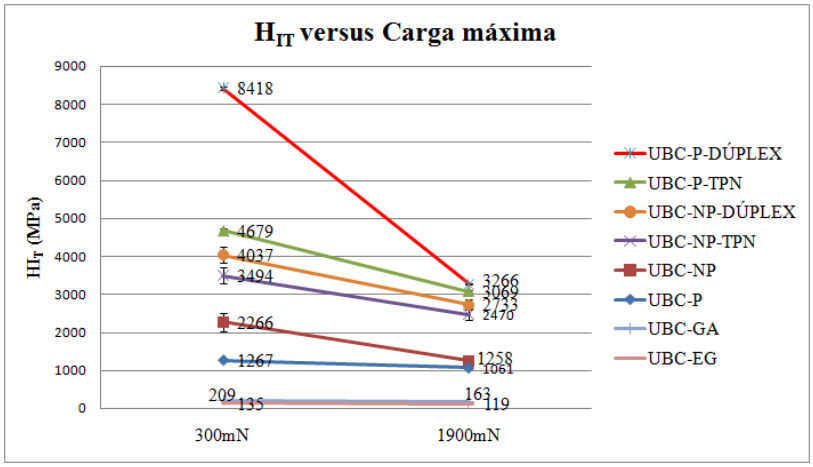



Figura 4.53: Resultados de dureza por penetração instrumentada.

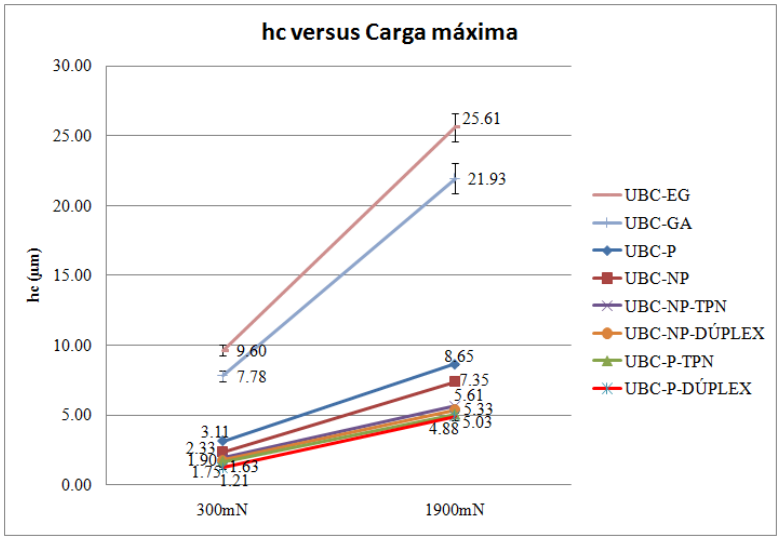



Figura 4.54: Resultados de profundidade de contato na penetração instrumentada.

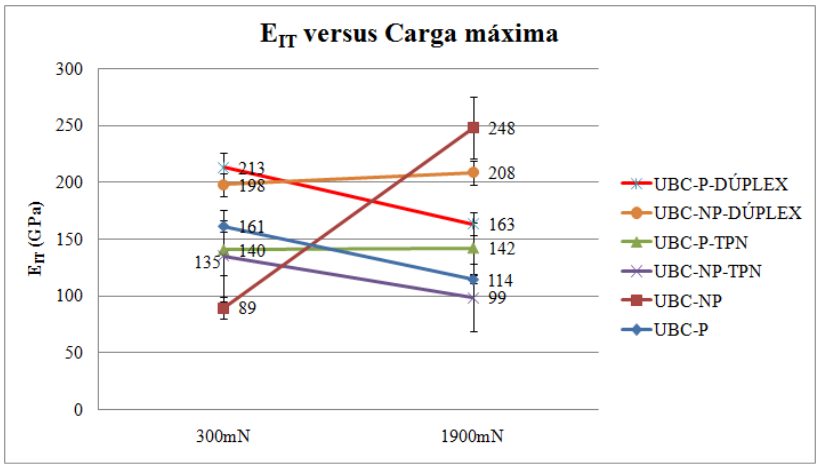



Figura 4.55: Resultados de módulo de elasticidade por penetração instrumentada.

Como se verá mais adiante (Tabela 5.40) as espessuras médias dos recobrimentos foram avaliadas e resultaram os seguintes valores:

- UBC-NP-DÚPLEX: 1.6 ± 0.15µm
- UBC-P-DÚPLEX: 3.1 ± 0.10µm
- UBC-GE: 7.5 ± 0.13µm
- UBC-GI: 12.3 ± 0.15µm
- UBC-GA: 12.9 ± 0.30µm

Comparando as espessuras dos recobrimentos e as profundidades efetivas de nitretação (Figura 4.47) com os valores de profundidade de contato da Figura 4.54, encontramos as situações descritas a seguir:

- ✓ Para o sistema UBC-P-DÚPLEX: a medição na carga mais baixa (300mN) foi com penetração apenas no recobrimento; a medição na carga mais alta (1900mN) foi com penetração predominante no recobrimento e também um pouco na camada de compostos. Isto explica a drástica diminuição da dureza com o aumento da carga de ensaio para este sistema, mostrada na Figura 4.53.
- ✓ Para o sistema UBC-NP-DÚPLEX: a medição na carga mais baixa (300mN) provoca penetração pouco maior que a espessura do recobrimento; a medição na carga mais alta (1900mN) foi com penetração predominante na camada nitretada. Isto explica a diminuição da dureza com o aumento da carga de ensaio para este sistema (Figura 4.53), e explica também o fato de que a dureza seja menor que para o sistema UBC-P-DÚPLEX.
- ✓ A dureza maior dos sistemas dúplex quando comparados aos seus respectivos sistemas nitretados é resultante da contribuição do recobrimento no aumento da dureza de topo do conjugado. A fase cfc - Cr-Al-N tem $H_{IT}$ Berkovich de 34GPa - estimada através da Eq. 4.14 com base na referência BALZERS (2010) de 3200HV - ou $H_{IT}$ Vickers próxima de 25 GPa para $X_{Al} \approx 0.5$ (Figura 4.9).
- ✓ A redução de dureza dos sistemas nitretados com o aumento da carga se deve à diminuição da contribuição da dureza da camada de compostos e aumento das contribuições da camada de difusão e do aço sem modificação.
- ✓ Foram registrados valores de dureza $H_{IT}$ (e HM) maiores para o sistema nitretado sobre substrato polido (UBC-P-TPN) do que para o sistema dúplex

sobre substrato não polido (UBC-NP-DÚPLEX). Isto resulta da maior reatividade do substrato que recebeu polimento antes do tratamento a plasma, já comprovada com base nos parâmetros de rede calculados por DRX. Este fato não havia sido identificado nos resultados de microdureza HV (Figura 4.46).

- ✓ O polimento do substrato não apenas aumentou o efeito de endurecimento conseguido por nitretação, mas também permitiu depositar um recobrimento de maior espessura no sistema dúplex UBC-P-DÚPLEX do que no sistema UBC-NP-DÚPLEX.
- ✓ Nos sistemas nitretados a carga menor (300mN) solicita principalmente a camada de compostos; já a carga maior (1900mN) registra maior influência da camada de difusão. Isto explica a diminuição da dureza medida com o aumento da carga, para estes sistemas.
- ✓ Nos sistemas galvanizados a carga menor (300mN) solicita principalmente o recobrimento; a dureza maior do aço UBC-GA em relação ao UBC-EG resulta da contribuição das fases Zn-Fe (mais duras) presentes no primeiro. A carga maior (1900mN) solicita espessuras similares de recobrimento e de substrato, e a diferença registrada entre a dureza do UBC-GA e do UBC-EG é menor.

Analisando os resultados obtidos para $E_{IT}$, parece haver uma tendência a aumentar o módulo de elasticidade do sistema dúplex, o que seria um efeito da natureza cerâmica do recobrimento ternário Cr-Al-N aumentando a rigidez do conjugado.

Com relação à dispersão dos valores medidos para o módulo de elasticidade, cabe citar que trabalhos como os de SCHUMAN (2007), CHOLLACOOP (2006) e outros referem que o valor do módulo de elasticidade $E_{IT}$ medido por penetração instrumentada nem sempre coincide com o obtido através do ensaio de tração, para o mesmo material. A medição de $E_{IT}$ freqüentemente é afetada por diversos fatores: o método de medição (utilização da curva de descarregamento ou re-carregamento); o tamanho e orientação dos grãos cristalinos (especialmente nas cargas mais baixas) vista a variação da elasticidade com a direção cristalina solicitada; os problemas para determinar a área real de contato (especialmente nos materiais mais dúcteis, pelos efeitos de *sinking-in* ou *piling-up* discutidos na Figura 4.25); a mecânica característica de sistemas formados por

recobrimentos duros sobre substratos macios; etc. No caso particular do substrato conforme recebido UBC-NP - onde o resultado de $E_{IT}$ foi particularmente errático – alguns destes fatores podem ter se manifestado, além da ocorrência de um filme de óxido em uma superfície com maior rugosidade superficial.

Em geral, os resultados de dureza por penetração instrumentada confirmaram a tendência dos resultados de microdureza HV: houve um endurecimento significativo do substrato de aço UBC quando nitretado a plasma, e um endurecimento adicional quando depositado o filme Cr-Al-N nos sistemas duplex. Por exemplo:

- ✓ O aumento de dureza do sistema nitretado UBC-P-TPN em relação ao substrato UBC-P foi de 3.7 vezes quando medido na carga mais baixa (300 mN), e de 2.9 vezes quando medido na carga mais alta.
- ✓ O aumento de dureza do sistema dúplex UBC-P-DÚPLEX respeito ao substrato UBC-P foi de 6.6 vezes quando medido na carga mais baixa (300 mN), e de 3.1 vezes quando medido na carga mais alta.

Para efeito de comparação, considere-se o trabalho de COSTA (2005) pesquisando aumento da resistência de aço UBC com estrutura ultra-refinada por laminação severa (Figura 4.26). COSTA reportou ganhos de dureza instrumentada de 2.4 vezes (de HM 900GPa para 2170GPa) entre o aço inicial, laminado a frio e recozido, e o aço encruado após 7 passes de laminação sucessiva que reduziram a espessura da chapa para 1/128 do valor inicial.

### 4.3.6. Resultados dos ensaios de adesão Rockwell C

A avaliação qualitativa da adesão do recobrimento ao substrato foi realizada utilizando o teste Rockwell C com carga 150kgf. Para todos os sistemas, os ensaios foram realizados em triplicata.

As fotomicrografias obtidas por estereoscopia óptica para o sistema dúplex sobre substrato conforme recebido (UBC-NP-DÚPLEX) são mostradas na Figura 4.56; as correspondentes ao sistema dúplex sobre substrato polido (UBC-P-DÚPLEX) são

mostradas na Figura 4.57. As Figuras 4.58 a 4.60 incluem as fotomicrografias obtidas para os sistemas galvanizados UBC-EG, UBC-GI e UBC-GA.

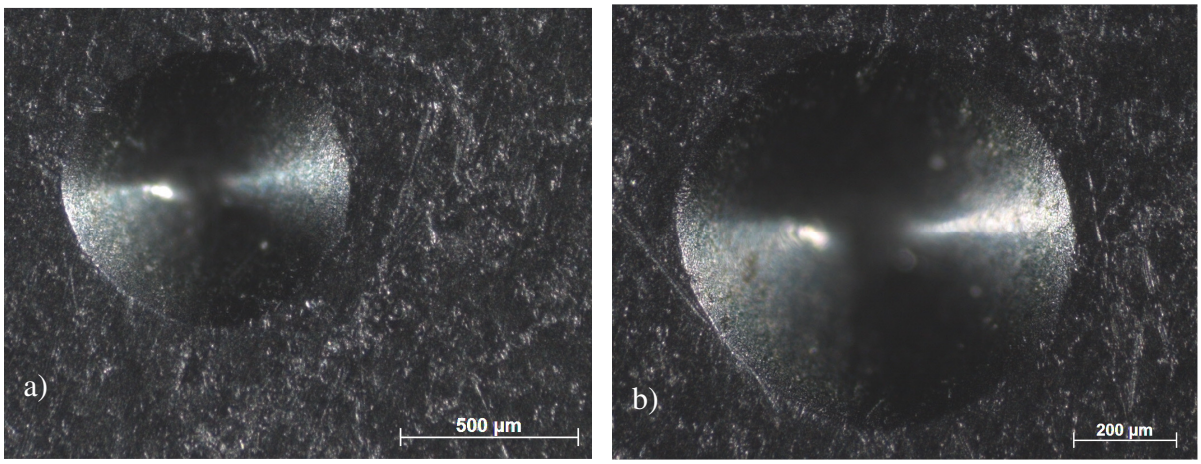



Figura 4.56: Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-NP-DÚPLEX: a) 65X; b) 110X.

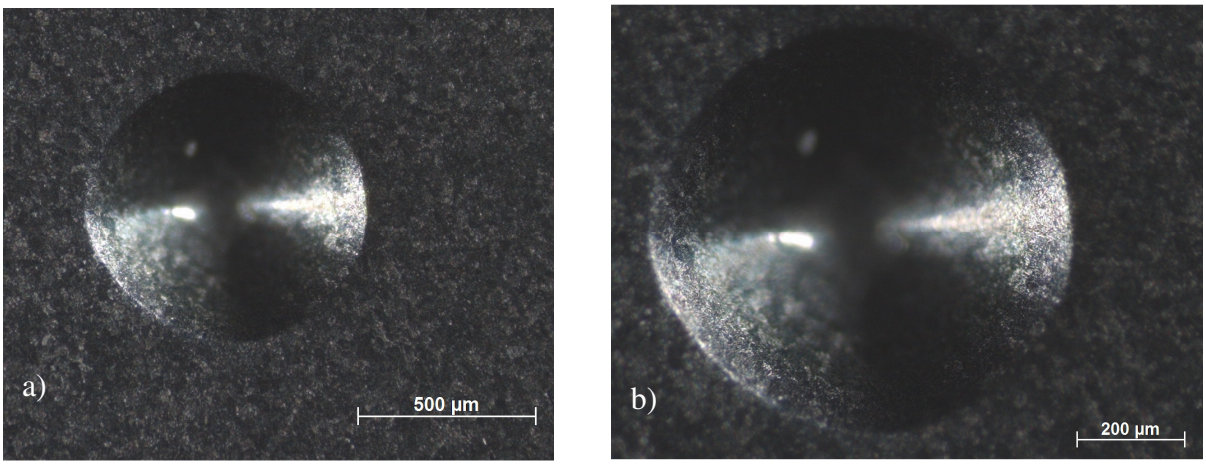



Figura 4.57: Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-P-DÚPLEX: a) 65X; b) 110X.

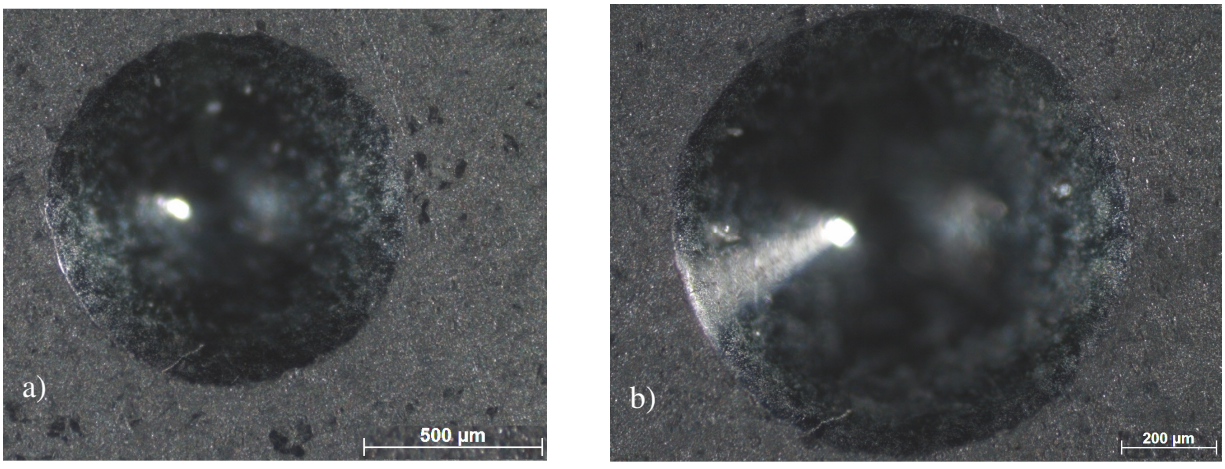



Figura 4.58: Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-EG: a) 65X; b) 110X.

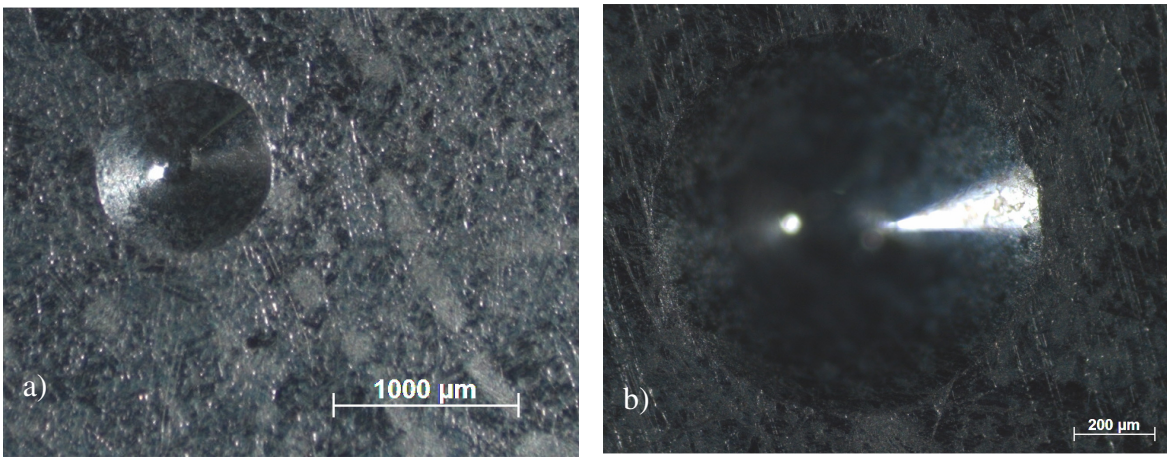



Figura 4.59: Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-GI: a) 25X; b) 110X.

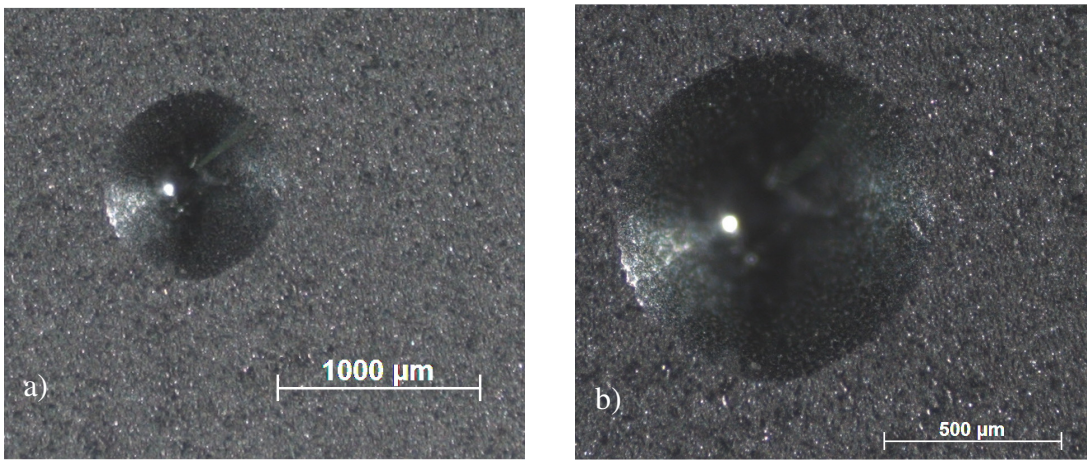



Figura 4.60: Fotomicrografias após ensaio Rockwell C no sistema UBC-GA: a) 25X; b) 65X.

Conforme mostrado nas figuras 4.56 a 4.60, os ensaios qualitativos de adesão Rockwell C não indicaram quaisquer problemas de adesão do recobrimento ao substrato, nem para os sistemas UBC dúplex modificados a plasma nem para os sistemas UBC galvanizados. Não houve registros de trincamento ou delaminação dos conjugados na região deformada plasticamente, próxima à indentação produzida.

A não aplicação de polimento no substrato do sistema UBC-NP-DÚPLEX não resultou em pior adesão do recobrimento perante o ensaio Rockwell C. A eventual influência do polimento do substrato na adesão do recobrimento - que não foi identificável por esta técnica - teria que ser investigada por outra técnica como, por exemplo, o *scratch-test*.

### 4.3.7. Outros resultados de propriedades mecânicas do substrato não modificado

O substrato de aço Ti-UBC amostrado foi objeto de ensaio de tração realizado em laboratório da USIMINAS. A Tabela 4.18 mostra as propriedades mecânicas e indicadores de conformabilidade obtidos, e os compara com os valores esperados segundo a literatura.

Tabela 4.18: Propriedades mecânicas e indicadores de conformabilidade do substrato de aço Ti-UBC

| Propriedade | Valor Médio Medido | Valor esperado (*) |
|---|---|---|
| Limite de Escoamento $\sigma_e$ (MPa) | 166 | ≤ 170 |
| Limite de Resistência $\sigma_r$ (MPa) | 294 | ≤ 320 |
| Alongamento Total $\delta_t$ (%), base de medida 50 mm | 58.4 | ≥ 38 |
| Coeficiente de Anisotropia ($\bar{R}$) | $R_{90}$ = 2.16<br>$R_{45}$ = 1.134<br>$R_0$ = 1.91<br>$\bar{R}$ = 1.584<br>$\Delta R$ = 0.90 | $\bar{R} \geq 1{,}70$ |
| Coeficiente de Encruamento (n) | $n_{90}$ = 0.241<br>$n_{45}$ = 0.229<br>$n_0$ = 0.242<br>$\bar{n}$ = 0.235 | $\bar{n} \geq 0{,}22$ |

(*) Valores esperados conforme revisão da literatura, Tabela 3.1.

Destes resultados conclui-se que o substrato de aço Ti-UBC amostrado tem propriedades mecânicas adequadas quanto à resistência mecânica e ductilidade. Estas são caracterizadas pelos baixos valores limites de escoamento e resistência à tração e pelo elevado valor de alongamento total até a ruptura, em concordância com a composição química e a microestrutura recristalizada encontradas. Isto, unido ao valor de $\bar{R} > 1$ e alto coeficiente de encruamento, caracteriza um material resistente à diminuição de espessura e, em conseqüência, adequado para a estampagem profunda. Entretanto, o valor de $\bar{R}$ resultou 7% abaixo do valor mínimo recomendado, indicando que ainda há espaço para melhoria de desempenho do produto via acerto das condições de laminação para obter um valor de $\bar{R}$ mais alto e de $\Delta R$ mais baixo.

As possíveis aplicações futuras do aço UBC modificado a plasma podem ser pensadas em casos de componentes cuja fabricação até a forma final exija elevada estampabilidade, mas que em serviço demandem de melhores propriedades superficiais para suportar eventos como corrosão e desgaste microabrasivo ou desgaste por deslizamento a baixas cargas, por exemplo.

Unido às características de conformabilidade acima citadas para o substrato UBC, espera-se um ganho de desempenho ao desgaste microabrasivo e à corrosão do conjugado modificado a plasma conforme descrito neste Capítulo 4. Estes são os objetivos respectivos da pesquisa referida nos Capítulos 5 e 6, a seguir.

## 4.4. Conclusões

Quanto à fabricação e caracterização dos conjugados, pode-se concluir que:

- Os processos de nitretação a plasma em configuração triodo (DC-TPN) e deposição de recobrimento por EB-PAPVD foram efetivos na modificação da superfície do aço Ti-UBC, para o tempo e temperatura de processo utilizados neste trabalho. Este efeito tenderia a ser maior se utilizados valores maiores de tempo e temperatura.
- A nitretação a plasma permitiu o endurecimento em profundidades efetivas de até 85µm. A microdureza Vickers de topo aumentou até 2.5 vezes em relação ao substrato não modificado. O endurecimento registrado é conseqüência da formação de nitretos de ferro - $Fe_{2-3}N$ (ε-hcp) e $Fe_4N$ (γ´-cfc) - na camada de compostos próxima à superfície e na camada de difusão logo abaixo desta.
- A deposição do recobrimento resultou na formação de um filme Cr-Al-N que cristalizou no modelo B1-NaCl (cfc) e não tem uma única orientação cristalográfica preferencial. A microdureza Vickers de topo dos sistemas dúplex foi até 3.4 vezes maior que a do substrato não modificado, como resultado da contribuição do recobrimento duro Cr-Al-N.
- Durante a deposição do recobrimento, os nitretos $Fe_{2-3}N$ (ε-hcp) decompõem para $Fe_4N$ (γ´-cfc), o qual é favorável em termos de ductilidade e tenacidade do conjugado. Como conseqüência, a curva de microdureza transversal do sistema

dúplex torna-se um pouco "mais suave" que a do sistema nitretado; e a profundidade de endurecimento efetiva aumenta para até 105µm.

- Os resultados de dureza por penetração instrumentada confirmam as tendências de endurecimento superficial por nitretação e deposição do recobrimento. Entretanto - devido à natureza complexa do conjugado - os resultados dependem da carga aplicada e devem ser analisados comparando a profundidade de contato com as espessuras do recobrimento e das camadas de compostos e de difusão.
- Com relação ao efeito sobre a topografia superficial, foi observado que a nitretação aumentou a rugosidade do substrato não polido, e diminuiu a rugosidade do substrato polido. Assim sendo, o sistema UBC-NP-TPN resultou significativamente mais rugoso que o sistema UBC-P-TPN.
- Apesar das diferenças de rugosidade dos sistemas nitretados sobre substrato polido e não polido, as alturas total (*St*), média (*Sa*) e média pico-vale (*Sz*) são praticamente as mesmas para os dois sistemas dúplex. Durante o recobrimento, a altura máxima de picos e vales diminuiu significativamente no caso UBC-NP-DÚPLEX e aumentou para UBC-P-DÚPLEX, resultando rugosidades similares.
- Embora a rugosidade inicial do substrato não alterasse a rugosidade final do conjugado dúplex, a reatividade da superfície durante o processo de nitretação foi maior no caso do substrato polido.
- Os ensaios qualitativos de adesão Rockwell C resultaram satisfatórios para todos os sistemas em estudo. Não houve registros de trincamento ou delaminação dos conjugados na região deformada plasticamente, próxima à indentação produzida.
- Pode ser considerada a opção de dispensar a etapa de polimento do substrato antes do tratamento a plasma, desde que os sistemas produzidos sobre substrato não polido mostrem resultados adequados de resistência ao desgaste e à corrosão. O polimento é uma operação de custo relativamente elevado, e pode constituir uma limitação de processo e/ou de produto.

Em resumo, é possível fabricar sistemas modificados a plasma (nitretados e dúplex) sobre substrato de aço UBC com ganhos significativos de dureza superficial, e com boa adesão do recobrimento ao substrato nos sistemas dúplex.

# 5. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE MICROABRASIVO

## 5.1. Revisão Bibliográfica: o ensaio de desgaste por microabrasão

Os ensaios de desgaste por microabrasão com esfera rotativa – *calowear* - têm alcançado grande aplicação em pesquisas, pela capacidade que oferecem para analisar o comportamento ao desgaste microabrasivo dos materiais e recobrimentos (SANTOS, 2009; FRANCO JR., 2005; HUTCHINGS, 2003; GEE, 2002; SILVA, 2002; AVELAR-BATISTA, 2001; BURAKOWSKI, 1999; HOLMBERG, 1998, etc.).

O princípio do ensaio baseia-se na rotação sob pressão de uma esfera de aço sobre a superfície da amostra, com uma mistura abrasiva sendo alimentada por gotejamento na interface dos dois corpos (Figura 5.1). O desgaste abrasivo ocorre como conseqüência de riscamento ou indentações múltiplas no aprisionamento de partículas duras e angulosas entre as superfícies em movimento relativo, provocando a impressão de uma calota sobre a superfície testada. No caso de superfícies recobertas, a medição dos diâmetros da impressão gerada pela esfera pode ser usada na determinação da espessura do recobrimento e dos coeficientes de desgaste do substrato e do recobrimento.

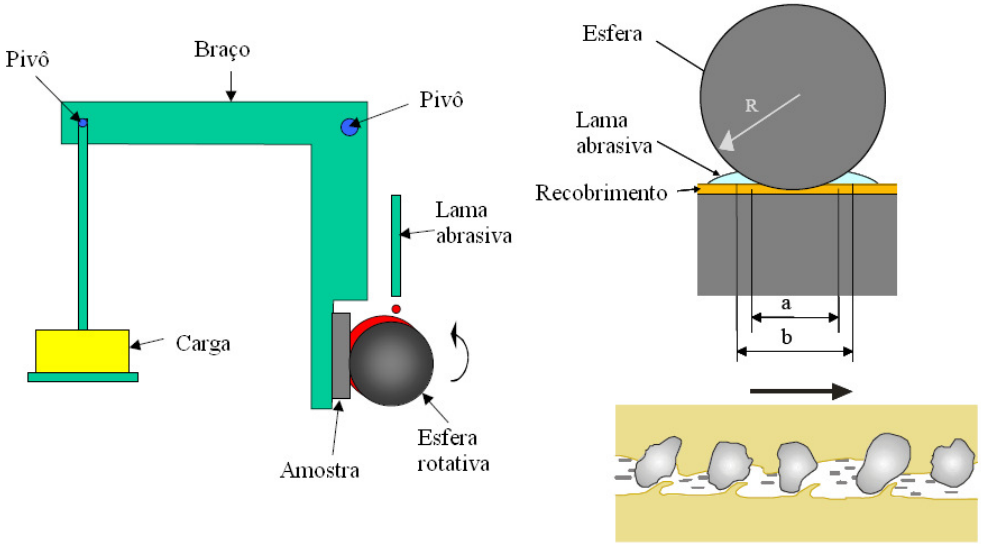



Figura 5.1: Arranjo esquemático do ensaio de microabrasão (GEE, 2002).

Os principais parâmetros do ensaio são: força normal aplicada; velocidade de deslizamento, que é determinada pela rotação e diâmetro da esfera; material da esfera e

condição da superfície; solução abrasiva (concentração do abrasivo, tipo, forma e distribuição granulométrica, fluido carreador); e duração do ensaio (dada em número de rotações completadas ou em tempo de ensaio). Durante os ensaios, é feito o gotejamento continuo e sem reaproveitamento da suspensão abrasiva.

Após o ensaio, o volume desgastado pode ser medido diretamente por perfilometria ou calculado considerando que a calota desgastada reproduz uma superfície esférica. Para este cálculo, é realizada a medição das dimensões da cratera nas direções paralela e perpendicular ao sentido de rotação da esfera (Figura 5.2). Como valores de diâmetro interno (a) e externo (b) da cratera são utilizadas as médias das duas séries e nas duas direções (ou seja, média de quatro medidas).

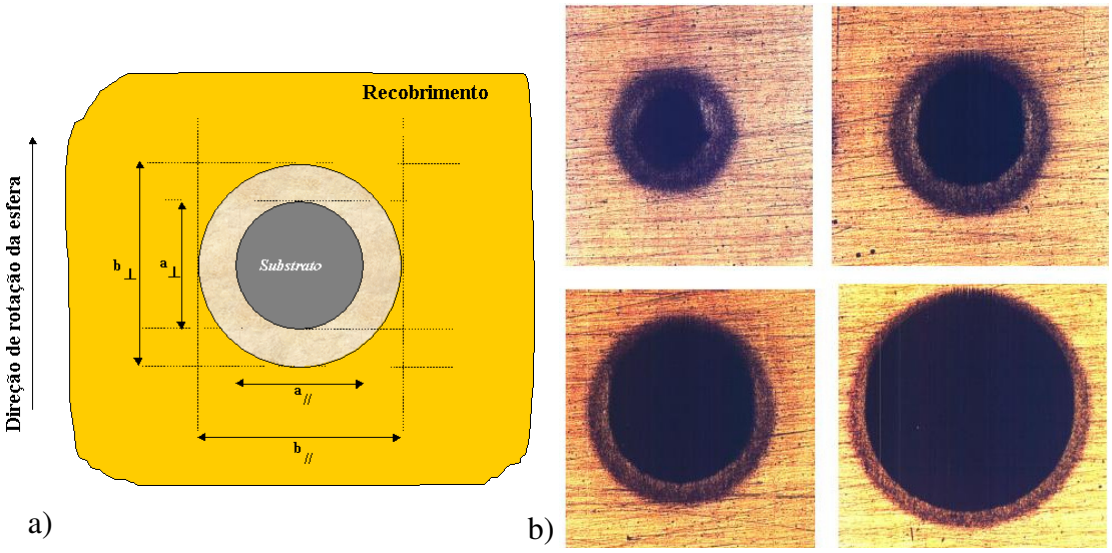



Figura 5.2: a) Diâmetros interno (*a*) e externo (*b*) da cratera de desgaste (AVELAR-BATISTA, 2001); b) Exemplos de crateras produzidas para tempos crescentes num aço ferramenta revestido com filme de TiN (GEE, 2002).

O coeficiente de desgaste ($k$, $m^3/m.N$) vem da relação entre o volume desgastado ($V$), e a distância percorrida ($S$) vezes a carga aplicada ($L$). O equacionamento para cálculo dos coeficientes de desgaste é diferente para materiais não recobertos (*bulk*) e para sistemas recobertos.

Para materiais não recobertos, o desgaste abrasivo é descrito pela equação de Archard (GEE, 2002):

$$S \cdot L = \frac{V}{k} \approx \frac{1}{k}\left(\frac{\pi \cdot b^4}{64 \cdot R}\right) \text{ ; para } b << R \quad (5.1)$$

Sendo:

*S*: distância percorrida pela esfera, proporcional ao número de revoluções completadas $(S = 2\pi R \cdot no.rev)$ (m);

*L*: força normal aplicada (N);

*R*: Raio da esfera (m);

*b*: diâmetro externo da cratera (m);

*k*: coeficiente de desgaste ($m^3$/N.m).

Com a introdução de um recobrimento, devem ser considerados os volumes desgastados no substrato ($V_s$) e no recobrimento ($V_c$) que podem ser calculados como:

$$V_s = \frac{\pi \cdot a^4}{64 \cdot R} \quad (5.2)$$

$$V_c = \frac{\pi \cdot t}{4}(a^2 + 4 \cdot R \cdot t) \quad (5.3)$$

$$V_T = V_s + V_c \quad (5.4)$$

Sendo:

$V_S$: volume desgastado no substrato ($m^3$);

$V_c$: volume desgastado no recobrimento ($m^3$);

$V_T$: volume total desgastado ($m^3$);

*a*: diâmetro interno da cratera (m);

*t*: espessura do recobrimento (m).

A espessura do recobrimento (*t*) deve ser obtida antes, seja por medição da seção transversal da amostra (em MEV, ou por outro método) ou por cálculo (GEE, 2002; RUTHERFORD, 1996) com base nos valores médios da geometria das crateras de microabrasão (Figura 5.2) através da equação:

$$t = \left(R^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} - \left(R^2 - \left(\frac{b}{2}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

A equação (5.1) pode ser transformada na equação de Archard modificada para um sistema de substrato mais recobrimento:

$$\frac{S \cdot L}{b^4} = \left(\frac{k_s - k_c}{k_s \cdot k_c}\right)\left(\frac{\pi \cdot t}{4 \cdot b^2} - \frac{\pi \cdot R \cdot t^2}{b^4}\right) + \left(\frac{1}{k_s}\right)\left(\frac{\pi}{64 \cdot R}\right) \qquad \text{Se } V_c/V_T < 0.5 \qquad (5.5)$$

Sendo:

$t$: espessura do recobrimento (m);

$k_c$, $k_s$: coeficientes de desgaste do recobrimento e do substrato, respectivamente ($m^3$/N.m).

Uma vez obtido o valor da espessura do recobrimento, os coeficientes de desgaste do substrato ($k_s$) e do recobrimento ($k_c$) podem ser obtidos de um gráfico linear da Eq. (5.5), plotando $SL/b^4$ versus $(\pi t/4b^2 - \pi Rt^2/b^4)$: $k_s$ é obtido do intercepto ($c$) e $k_c$ é obtido da inclinação da reta ($m$):

$$k_s = \left(\frac{\pi}{64 \cdot R \cdot c}\right) \quad ; \quad k_c = \left(\frac{k_s}{1 + k_s \cdot m}\right) \qquad \text{Se } V_c/V_T < 0.5 \qquad (5.6)$$

A Figura 5.3 mostra um exemplo desse procedimento para obtenção de $k_s$ e $k_c$ via análise de regressão com a Eq. (5.5).

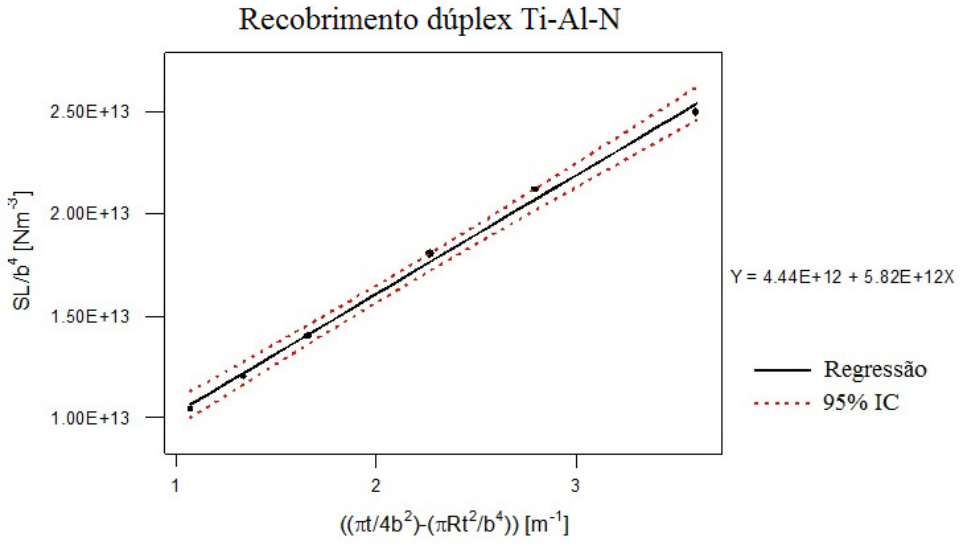



Figura 5.3: Análise de regressão em aço AISI H13 duplex com filme (Ti,Al)N resultando $k_c$ = 1.44, $k_s$ = 8.84 [x$10^{-13}$ $m^3$/N.m] (AVELAR-BATISTA, 2001).

Os coeficientes de desgaste $k_c$ e $k_s$ são uma medida da taxa de desgaste abrasivo: quanto mais baixos, melhor a resistência ao desgaste abrasivo do material no sistema tribológico dado.

Alguns problemas na análise podem surgir (AVELAR-BATISTA, 2001) se os coeficientes de desgaste do recobrimento e do substrato são similares, ou se o coeficiente de desgaste do recobrimento é maior que o do substrato. Neste caso, o gráfico linear da Eq. 5.5 será uma reta com inclinação negativa, visto que $k_c > k_s$. Segundo GEE (2002) a Eq. 5.5 é preferível quando $V_c/V_T < 0.5$. Se $V_c/V_T > 0.5$, deverá ser usada a seguinte equação:

$$\frac{S \cdot L}{b^4} = \left(\frac{1}{k_s}\right)\left(\frac{\pi}{64 \cdot R}\right) - \left(\frac{k_c - k_s}{k_s \cdot k_c}\right)\left(\frac{\pi \cdot t}{4 \cdot b^2} - \frac{\pi \cdot R \cdot t^2}{b^4}\right) \qquad \text{Se } V_c/V_T > 0.5 \qquad (5.7)$$

E neste caso:

$$k_s = \left(\frac{\pi}{64 \cdot R \cdot c}\right) \quad ; \quad k_c = \left(\frac{k_s}{1 - k_s \cdot m}\right) \qquad \text{Se } V_c/V_T > 0.5 \qquad (5.8)$$

A Figura 5.4 mostra um exemplo desse procedimento para obtenção de $k_s$ e $k_c$ via Eq. (5.8).

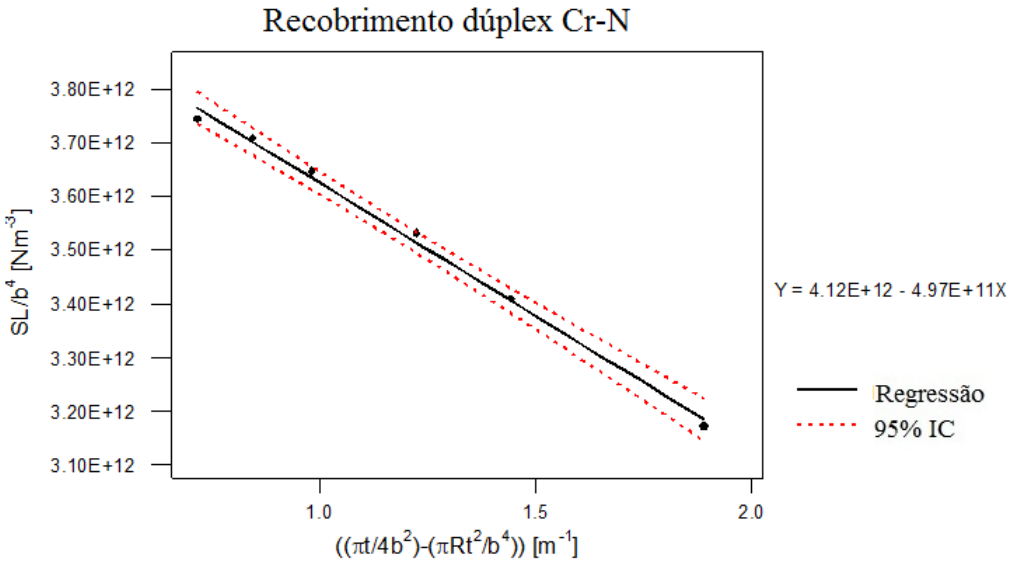



Figura 5.4: Análise de regressão em aço em aço AISI H13 duplex com filme Cr-N resultando $k_c$ = 18.11, $k_s$ = 9.53 [x$10^{-13}$ $m^3$/N.m] (AVELAR-BATISTA, 2001).

## 5.2. Metodologia de ensaio

O comportamento ao desgaste dos materiais em estudo foi investigado por ensaios de microabrasão em configuração de esfera fixa, utilizando uma esfera de 25mm de diâmetro em aço AISI 52100 (850HV). Os testes foram realizados em uma máquina de ensaios Phoenix TE66. O volume desgastado foi avaliado por duas técnicas:

1. A medição direta por perfilometria de contato, utilizando perfilômetro Taylor-Hobson Talysurf CLI 1000 equipado com Software Digital Surf Mountains Map;
2. O cálculo indireto com base no modelo da calota esférica, utilizando os diâmetros das calotas registrados por microscopia óptica e medidos em software de análise de imagens Infinity Analyze (Lumenera Corporation).

Para os sistemas não recobertos em estudo (substratos não polido e polido, e seus respectivos sistemas nitretados) o coeficiente de desgaste ($k$) foi determinado pelo modelo de Archard conforme Eq. 5.1.

Para os sistemas dúplex fabricados a plasma e os aços UBC galvanizados em estudo, a espessura do recobrimento foi obtida através da Eq. 5.4 com base nos diâmetros interno e externo medidos nas calotas produzidas. Análises de regressão foram realizadas para determinar os coeficientes de desgaste do recobrimento ($kc$) e do substrato ($ks$) utilizando Microsoft Excel; a adequação dos modelos foi avaliada com o coeficiente de correlação $R^2$.

O mecanismo de desgaste microabrasivo atuante foi avaliado por observação da calota desgastada em MEV ZEISS EVO 40XVP com analisador integrado EDS-IXRF, e também por estereoscopia óptica.

A literatura (GEE, 2002; RUTHERFORD, 1996) refere que se utilizada uma esfera (nova) com superfície polida, os resultados do teste em geral são erráticos. A esfera utilizada para este trabalho já tinha sido usada em outros ensaios, que condicionaram adequadamente a superfície. Antes de iniciar qualquer ensaio válido, foi realizado condicionamento adicional da esfera mediante agitação desta em uma solução abrasiva

(areia sílica em água), por 5min, sempre em condições similares. Também antes do ensaio, as amostras foram limpas por ultra-som por 15 min.

Em todos os ensaios válidos, foi realizada uma série de 9 medições correspondentes a intervalos sucessivos: 150, 300, 450, 600, 750, 900, 1050, 1200 e 1350rev. Com isso, a distância deslizada aumenta de 11.8m (150rev) até 106.0m (1350rev). Para todos os sistemas em estudo, os ensaios foram realizados sempre em triplicata.

### 5.2.1. Revisão da literatura sobre as condições de ensaio

A primeira etapa na realização dos ensaios de desgaste deve ser dedicada à determinação das condições experimentais adequadas para o estudo dos vários sistemas pesquisados. Além da revisão da literatura referente ao estudo de sistemas similares, é necessário conduzir uma série de testes preliminares para selecionar a configuração de ensaio.

A literatura (GEE, 2003; DA SILVA JR., 2003; TREZONA e HUTCHINGS, 1999; RUTHERFORD, 1996) refere que os seguintes parâmetros influenciam no mecanismo e na taxa de desgaste: tipo de material abrasivo, tamanho e forma da partícula abrasiva, concentração da lama abrasiva e tipo de fluido carreador, carga normal aplicada, velocidade de deslizamento, material da esfera e condição superficial da esfera.

Quando a pesquisa de desgaste tem foco no estudo de um sistema tribológico de uma dada aplicação específica, a seleção das condições de ensaio está dirigida a reproduzir no laboratório - o quanto for possível - o mecanismo de desgaste característico da aplicação prática (HUTCHINGS, 2003; STACK, 2003). Isto auxiliaria na identificação das tendências de comportamento do sistema e no estabelecimento de parâmetros quantitativos como coeficientes de desgaste, para ranquear adequadamente os materiais candidatos. Tal "reprodução controlada" da situação prática não é simples – e nem sempre possível – de conseguir.

No presente trabalho - que visa estudar comparativamente o comportamento dos vários sistemas pesquisados - a seleção das condições do ensaio de microabrasão deve ser feita de forma a diferenciar claramente os parâmetros quantitativos do desgaste microabrasivo para cada um dos materiais em estudo (GEE, 2003; DA SILVA JR., 2003; TREZONA, 1999; RUTHERFORD, 1996). As condições selecionadas devem ser severas o suficiente para produzir resultados mensuráveis para tempos de ensaio relativamente baixos, mas não abrasivas em excesso como para "nivelar por baixo" o comportamento dos vários sistemas.

Com relação à microabrasão em aços com recobrimento Cr-Al-N ou similares, vários estudos anteriores em filmes de espessura entre 1.8µm e 5.0µm (SANTOS, 2009; GEE, 2002 e 2003; AVELAR-BATISTA, 2001; RUTHERFORD e HUTCHINGS, 1996) situam as faixas de condições de ensaio conforme descrito na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros do ensaio de microabrasão referidas na literatura, para aços com recobrimento Cr-Al-N ou similares (Ti-N, Cr-N, Ti-Al-N, Ti-C-N, etc.)

| Parâmetro | Unidade / Especificação | Parâmetro | Unidade / Especificação |
|---|---|---|---|
| Força Normal | 0.15 – 0.35N | Abrasivo | SiC < 10µm |
| Esfera | AISI 52100, ϕ25mm, Ra = 2.5 ± 0.3µm | Duração do ensaio | Vários intervalos entre 100 e 1400 rotações |
| Rotação da esfera | 70 - 80rpm | Concentração da suspensão abrasiva | 20 - 35g/l |
| Velocidade | 0.09 - 0.1m/s | Fluido carreador | Água destilada |

Na literatura consultada, não foram encontradas referências a estudos anteriores do comportamento em desgaste por microabrasão em aços UBC. Um estudo de mapeamento dos mecanismos de desgaste por microabrasão em aço de baixo carbono AISI 1020 (STACK, 2003) refere a utilização de esfera de aço inox AISI 304 para rolamentos SKF, girando a 100rpm sob carga normal 1.0 – 5.0N, com lama abrasiva de SiC 25 g/l e duração dos ensaios de até 3000 rotações. Certamente, a configuração do experimento depende da necessidade particular de cada pesquisa.

Materiais com menor resistência à abrasão podem ser ensaiados com soluções menos abrasivas de $SiO_2$ e $Al_2O_3$, em lugar do SiC. Em geral, quanto maior a dureza do abrasivo maior será a taxa de desgaste. Entretanto, mais importante do que a própria dureza do abrasivo é a relação entre a dureza do abrasivo e a dureza do material em estudo, bem como a razão entre a dureza da esfera e a dureza da amostra ensaiada (GEE, 2003). Também como regra geral, a tendência é aumentar a taxa de desgaste com o aumento do tamanho e da concentração do abrasivo em solução, e com o aumento da angulosidade das partículas. Quanto à dosagem de lama abrasiva há referências recomendando um controle constante do gotejamento, enquanto outras citam que este parâmetro não é relevante desde que se assegure que sempre haja abrasivo suficiente na área de contato.

Para máquinas de ensaio do tipo "esfera fixa" - como a utilizada neste trabalho - o volume desgastado para uma distância deslizada depende da velocidade de deslizamento, e em geral aumenta para as velocidades muito baixas conforme mostrado na Figura 5.5 (a). Os dados também mostram que o volume desgastado é menor quando medido por perfilometria do que quando calculado com base nos diâmetros da calota, ou quando utilizada uma solução menos concentrada.

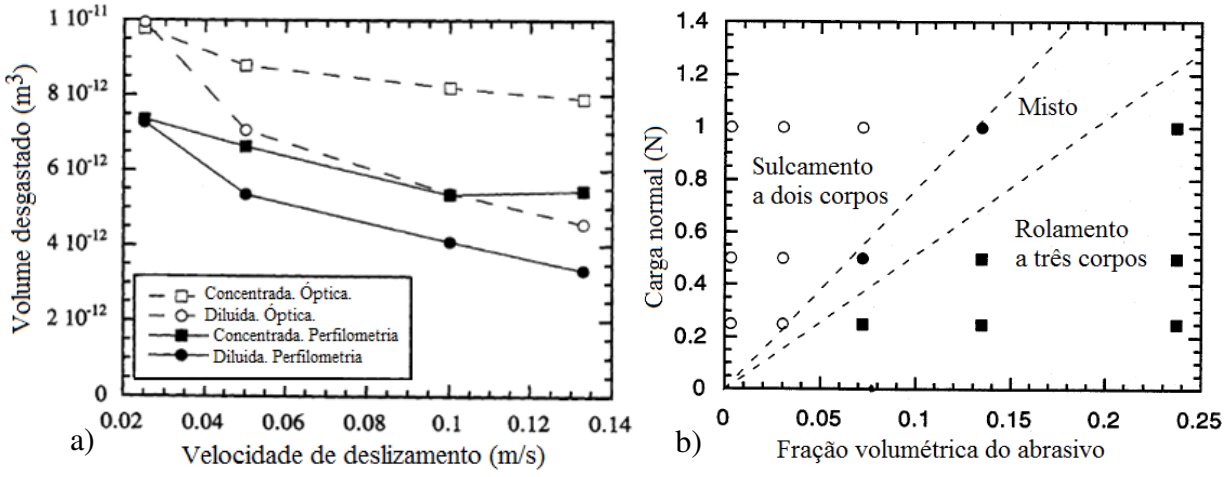



Figura 5.5: Desgaste microabrasivo de aço ferramenta em solução de SiC: a) Influência da velocidade de deslizamento; b) Mapa de micro-mecanismos (GEE, 2003).

A literatura (TREZONA, 1999; DA SILVA JR., 2003; GEE, 2003) refere que com o aumento da carga normal e com a redução da concentração da lama abrasiva, há uma

tendência de mudança do mecanismo de desgaste por rolamento a três corpos para sulcamento a dois corpos (Fig. 5.5 b). Como conseqüência desta relação inversa, esses dois parâmetros estão inter-relacionados e é difícil antecipar seu efeito sobre a taxa de desgaste, pois esta depende da posição no "mapa de mecanismos de desgaste" definida pelas condições de ensaio. Em geral, a maior taxa de desgaste ocorre para o mecanismo de rolamento a três corpos.

A Figura 5.6 mostra superfícies desgastadas de aço ferramenta ensaiado com solução abrasiva SiC em regime de desgaste microabrasivo: a) por rolamento a três corpos, para baixas cargas e/ou altas concentrações do abrasivo; b) por sulcamento a dois corpos, para altas cargas e/ou baixas concentrações do abrasivo.

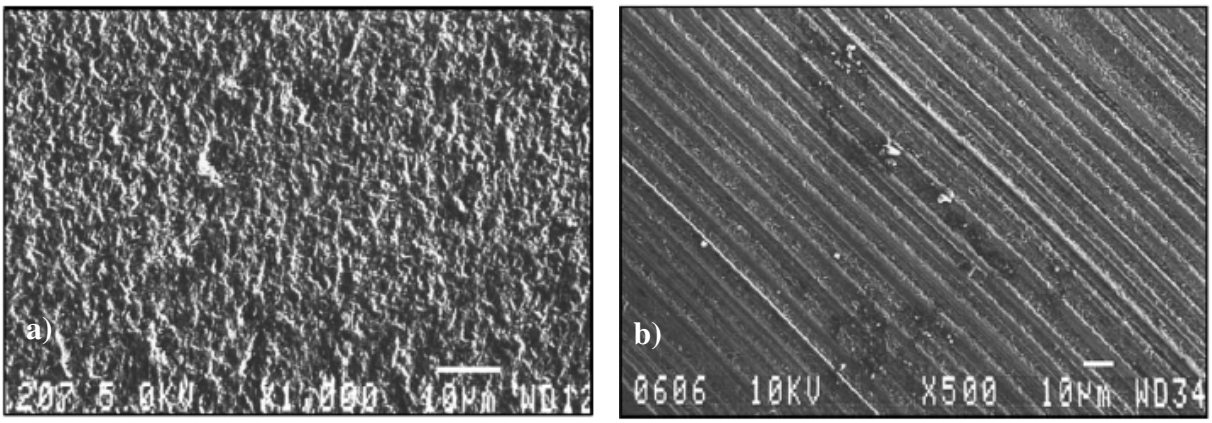



Figura 5.6: Aço ferramenta desgastado em solução SiC com mecanismo: a) a três corpos b) a dois corpos (TREZONA, 1999).

Segundo TREZONA (1999) para ensaiar materiais macios deve ser utilizada carga normal não maior que 0.5N e lama abrasiva suficientemente concentrada como para assegurar a ocorrência do mecanismo de desgaste por rolamento a três corpos.

Para materiais duros como aço ferramenta, o volume desgastado por rolamento a três corpos é proporcional à carga normal conforme a equação de Archard ($V = S.N/k$). Para materiais macios como alumínio ou PMMA esta relação pode ser válida em cargas baixas, mas não necessariamente sob cargas mais altas (TREZONA, 1999). No caso de materiais macios, com o aumento da carga diminui o volume desgastado, pois na medida em que aumenta a pressão na superfície de contato dificulta-se a entrada das partículas abrasivas, e formam-se calotas de desgaste com cristas (*ridges*). GEE (2003)

recomenda utilizar carga normal 0.25N - ou no máximo, de até 0.4N - para materiais macios.

Para cargas normais muito elevadas a formação de cristas ou *ridges* também pode ocorrer em materiais duros, conforme a Figura 5.7 (GEE, 2003). Pouco ou nenhum desgaste ocorre no centro da calota de desgaste devido a que as partículas abrasivas são impedidas de penetrar no centro da zona de contato como resultado da elevada pressão de contato nessa área central. O impedimento do acesso do abrasivo reduz ou elimina o desgaste abrasivo no centro da calota. A formação da crista impede o aumento posterior do volume desgastado acima de certo valor de carga normal crítica.

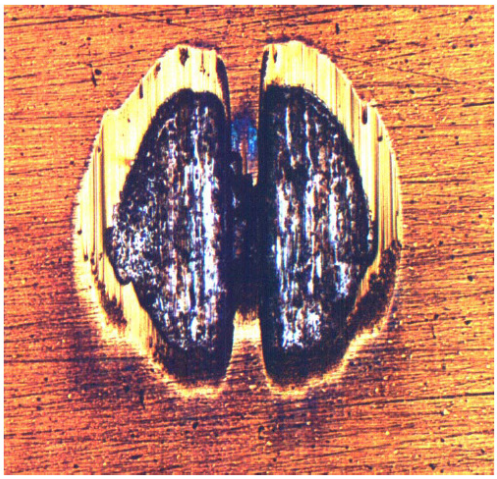


Figura 5.7: Formação de crista em uma calota em aço ferramenta recoberto com TiN, sob carga normal elevada e deslizamento a seco (GEE, 2003).

### 5.2.2 Resultados dos ensaios preliminares para definição das condições de ensaio

Os aspectos discutidos na seção anterior indicam a necessidade de realizar ensaios preliminares para definir as condições do ensaio de microabrasão. Estes são conduzidos sobre amostras dos sistemas com provável baixo e alto valor do coeficiente de desgaste, respectivamente. Por isso, os ensaios preliminares de localização das condições de ensaio foram realizados no sistema UBC-P (substrato polido) e UBC-NP-DÚPLEX.

#### 5.2.2.1 Caracterização dos abrasivos utilizados

Para os ensaios preliminares, foram utilizados três abrasivos em condições progressivamente mais severas (CONG, 2002):

1- Sílica, $SiO_2$ (dureza ≈ 7.5 – 12.5 GPa; ≈ 750 – 1260 HV);

2- Alumina, $Al_2O_3$ (dureza ≈ 28 GPa; 2600HV);

3- Carbeto de Silício, SiC (dureza ≈ 34 GPa; 3140 HV).

As figuras 5.8 a 5.10 mostram os resultados de difração de raios X dos abrasivos utilizados nos ensaios preliminares de desgaste por microabrasão. As curvas de distribuição granulométrica destes abrasivos são mostradas nas figuras 5.11 a 5.13. A granulometria dos abrasivos foi obtida utilizando analisador CILAS 1064 com dupla difração a laser.

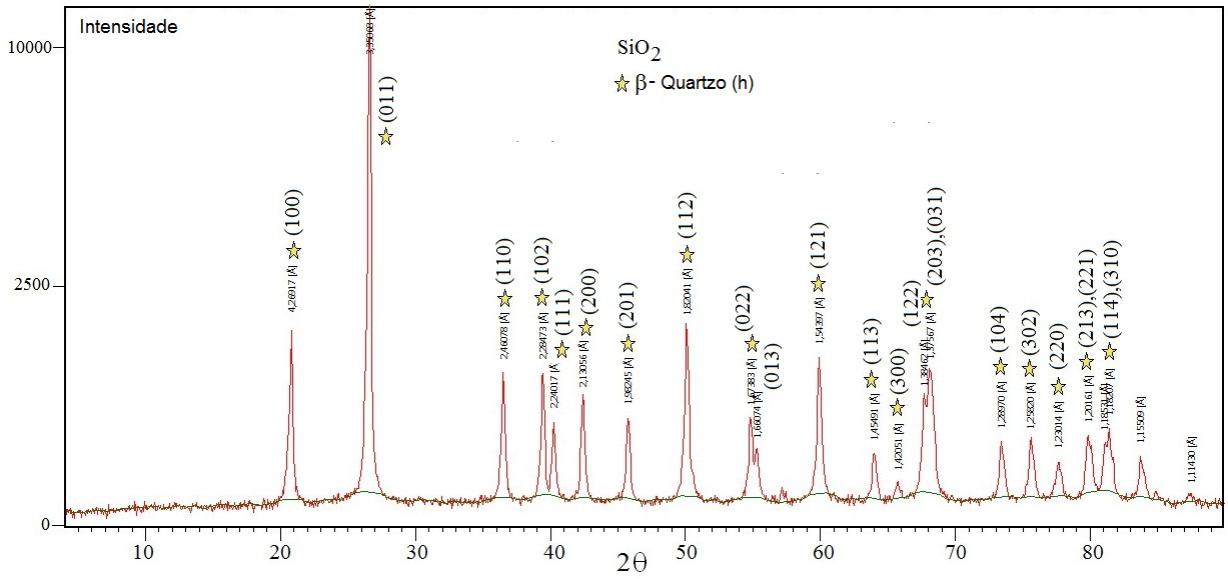



Figura 5.8: Difratograma obtido para o abrasivo Sílica, $SiO_2$.

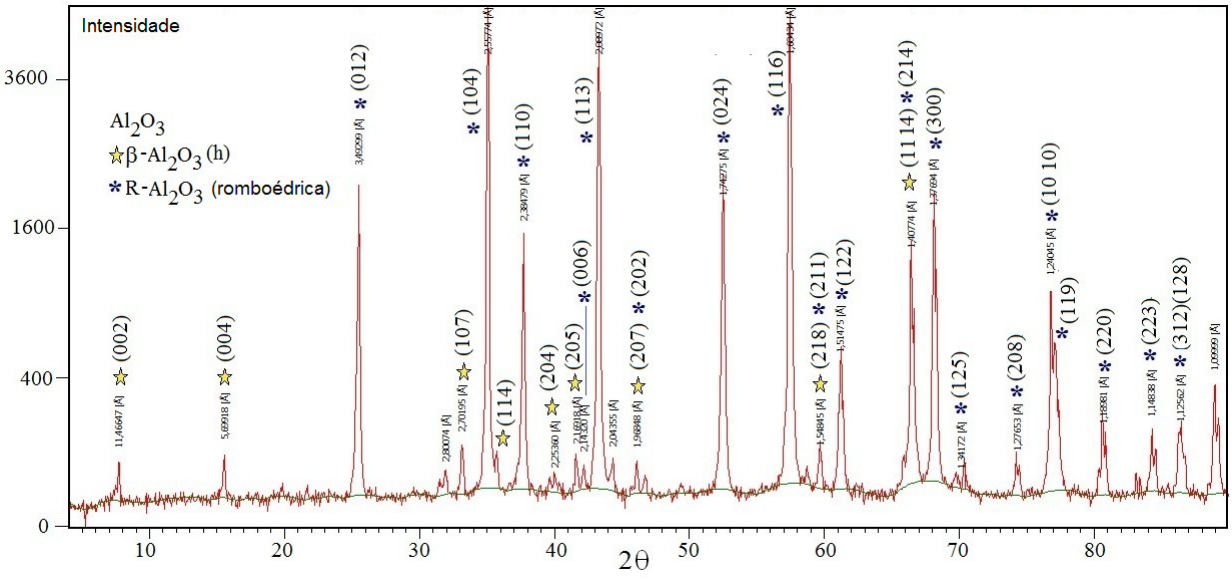



Figura 5.9: Difratograma obtido para o abrasivo Alumina, $Al_2O_3$.

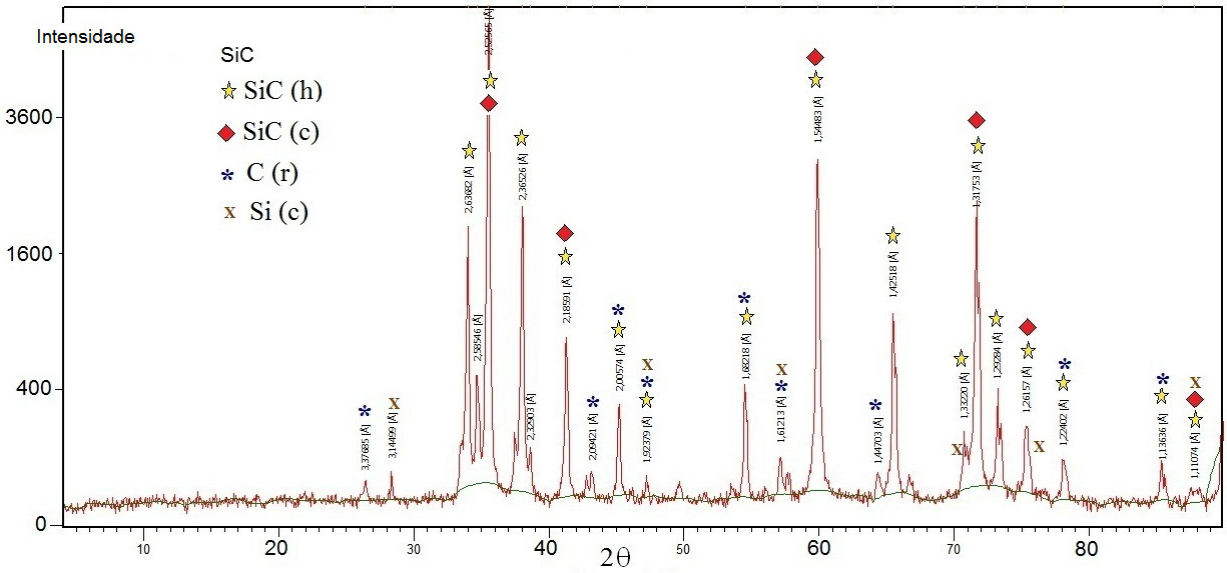



Figura 5.10: Difratograma obtido para o abrasivo Carbeto de Silício, SiC.

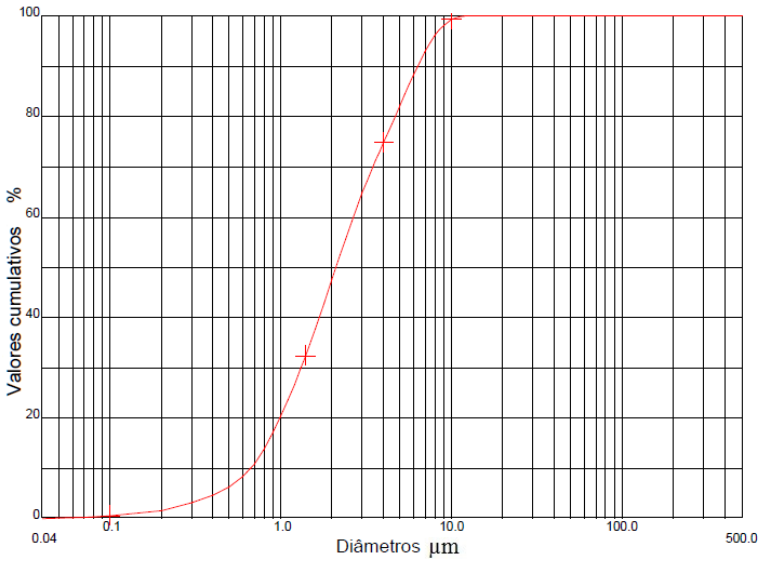



Figura 5.11: Distribuição granulométrica obtida para o abrasivo Sílica, $SiO_2$.

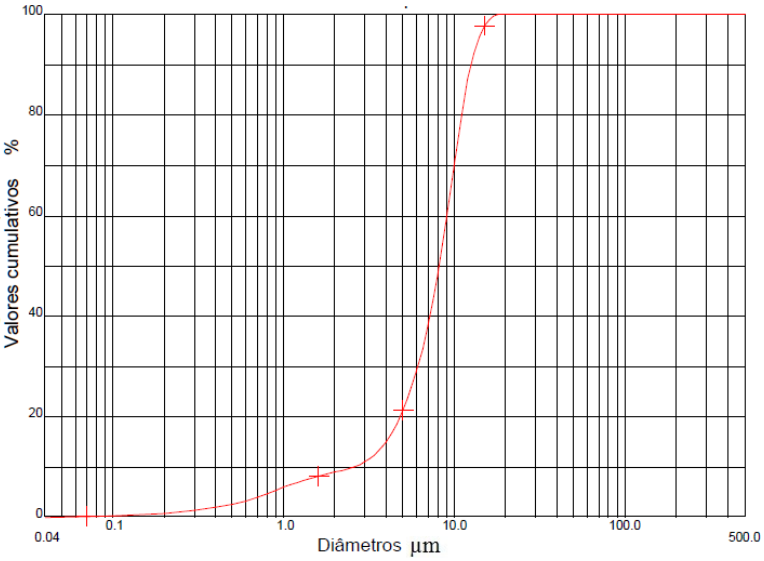



Figura 5.12: Distribuição granulométrica obtida para o abrasivo Alumina, $Al_2O_3$.

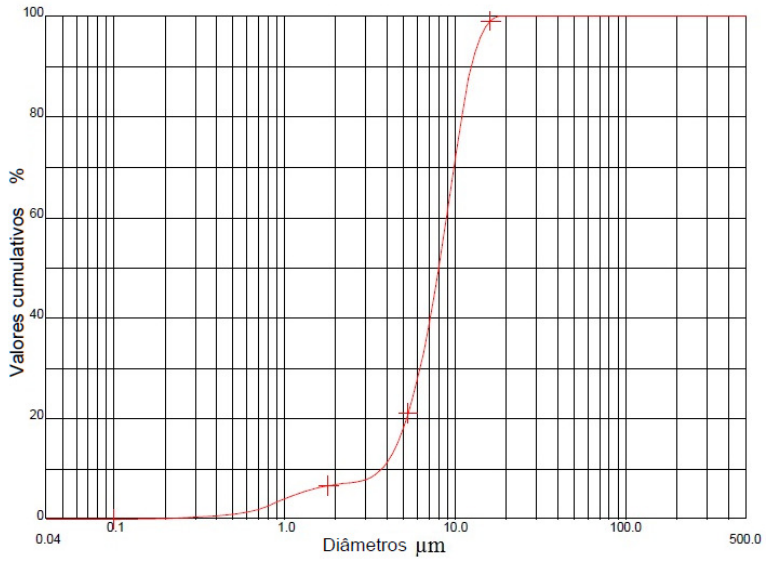



Figura 5.13: Distribuição granulométrica obtida para o abrasivo Carbeto de Silício, SiC.

Os resultados anteriores indicam que:

- ✓ O abrasivo Sílica é constituído de fase β-quartzo (hexagonal, ICDD 88-2302); tem diâmetro médio $D_{50}$ = 2.86µm, 90% inferior a 6.3µm, e tamanho máximo 10µm.
- ✓ O abrasivo Alumina é constituído de fase R-$Al_2O_3$ (romboédrica, ICDD 88-0826) e β-$Al_2O_3$ (hexagonal, ICDD 51-0769), tem diâmetro médio $D_{50}$ = 7.91µm, 90% inferior a 12.6µm, e tamanho máximo 18µm.
- ✓ O abrasivo Carbeto de Silício é constituído de fases SiC hexagonal (ICDD 75-1541) e cúbica (ICDD 75-0254), com traços identificáveis de Silício (cúbico, ICDD 77-2111) e Grafite (romboédrico, ICDD 75-2078). Tem diâmetro médio $D_{50}$ = 7.99µm, 90% inferior a 12.4µm, e tamanho máximo 18µm.

### 5.2.2.2 Resultados dos ensaios preliminares

Primeiramente foi investigado o comportamento ao desgaste microabrasivo do substrato polido (UBC-P), em seqüência para as seguintes condições:

- ➢ Utilizando abrasivo $SiO_2$, variando a concentração da solução entre 10g/100ml e 35g/100ml em água destilada, para cargas normais de 0.25N, 0.3 N, e 0.35 N.
- ➢ Utilizando abrasivo $Al_2O_3$, concentração da solução 35g/100ml em água destilada, para cargas normais de 0.25N, 0.3 N, e 0.35 N.

- Utilizando abrasivo SiC, concentração da solução 35g/100ml em água destilada, para cargas normais de 0.25N e 0.35 N.

Em todos os casos, manteve-se a velocidade de deslizamento em 0.1 m/s, correspondente a 80 rpm da esfera. Os resultados destes ensaios preliminares são mostrados na Figura 5.14.

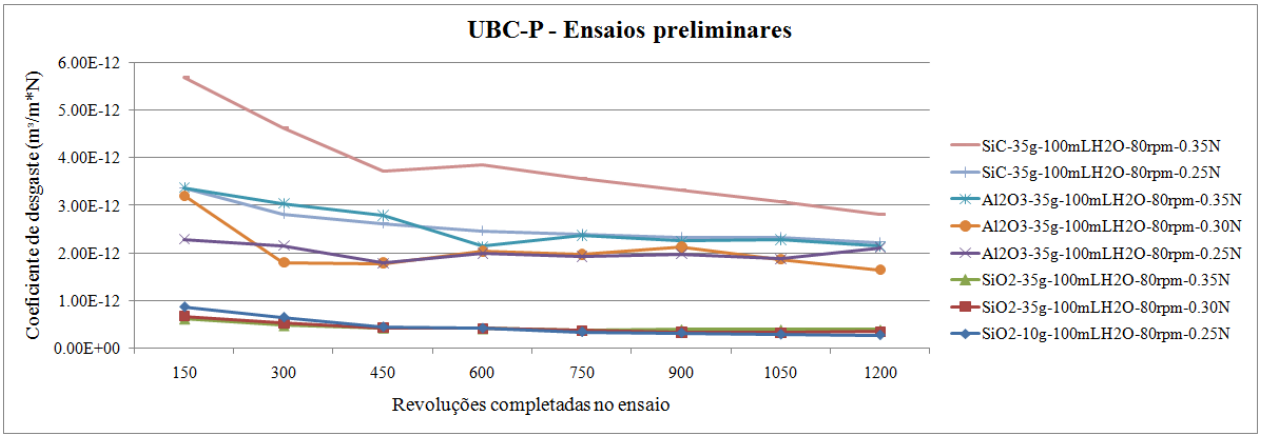



Figura 5.14: Resultados dos ensaios de desgaste preliminares no sistema UBC-P.

Estes resultados preliminares no sistema UBC-P indicaram, para a faixa de condições investigadas, as seguintes conclusões:

- ✓ Independentemente da concentração da solução abrasiva e da carga normal, o desgaste provocado utilizando Sílica é muito leve mesmo no material candidato com menor resistência ao desgaste. O uso deste abrasivo ficou descartado.
- ✓ Tanto a Alumina quanto o Carbeto de Silício seriam candidatos utilizáveis para avaliar a resistência ao desgaste microabrasivo. Com eles foi possível produzir calotas mensuráveis e atingir o regime permanente de desgaste em tempos de ensaio razoavelmente curtos.

Durante o período inicial (*run-in*), as calotas não têm a forma esférica característica e o coeficiente de desgaste ($k$) varia muito. Considera-se que o regime permanente de desgaste é alcançado quando o valor do coeficiente de desgaste médio se mantém razoavelmente constante. O conceito de regime permanente de desgaste microabrasivo será adotado neste trabalho como sendo o período em que o coeficiente de variação

(CV) do coeficiente de desgaste é menor ou igual a 8% ao longo das últimas três medições:

$$CV = \frac{(\bar{k})}{\Delta(k)} \cdot 100\% \leq 8\% \Rightarrow \text{Regime Permanente} \quad (5.9)$$

Sendo:

CV: coeficiente de variação do coeficiente de desgaste (%);

$\bar{k}$: coeficiente de desgaste médio para as três últimas medições ($m^3$/m.N);

Δk: desvio padrão de do coeficiente de desgaste para as três últimas medições ($m^3$/m.N).

Com base nos resultados preliminares para o substrato UBC-P, foi investigado o comportamento ao desgaste microabrasivo do sistema UBC-NP-DÚPLEX.

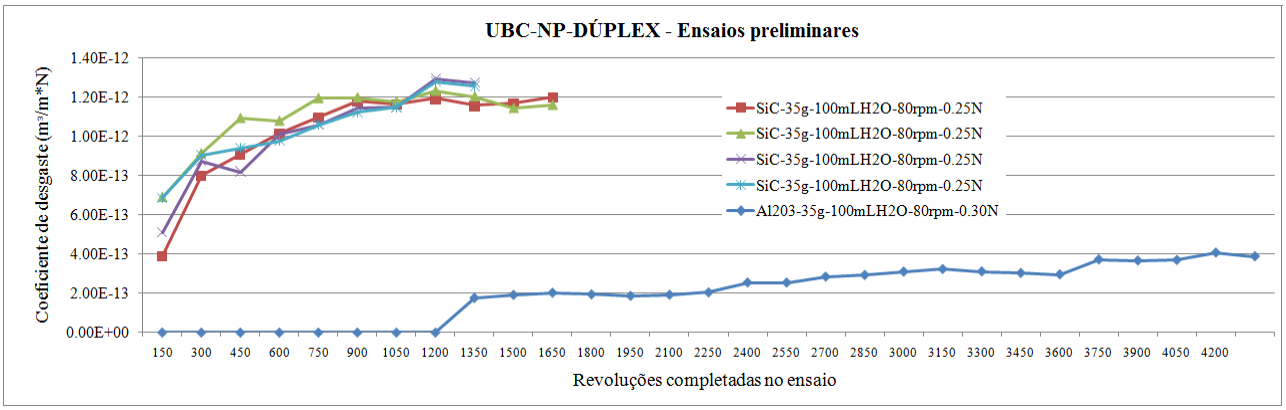



Figura 5.15: Resultados dos ensaios preliminares no sistema UBC-NP-DÚPLEX.

Para determinar o coeficiente de desgaste do sistema dúplex utilizado na Figura 5.15, foi calculado o volume total desgastado $V_T$ (utilizando as equações 5.2 a 5.4) e com ele foi aplicada a equação de Archard (5.1) para obter o valor de *k*.

Os ensaios preliminares no sistema UBC-NP-DÚPLEX indicaram, para a faixa de condições investigadas, as seguintes conclusões:

- ✓ O abrasivo Alumina provocou desgaste não mensurável por um período muito longo. Mesmo quando o volume desgastado era mensurável, a forma das calotas não era muito bem definida. O uso deste abrasivo ficou descartado.
- ✓ O uso do abrasivo Carbeto de Silício em solução 35g/100ml de água destilada, sob carga normal 0.25N, provocou desgaste mensurável em tempos razoáveis de ensaio. Estas condições, que já tinham resultado satisfatórias para ensaiar o sistema substrato, são também satisfatórias para ensaiar o sistema dúplex.

### 5.2.3 Condições de ensaio selecionadas

Com base na revisão da literatura e nos resultados dos ensaios preliminares, os parâmetros foram adotados para os ensaios válidos conforme descrito na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros do ensaio de microabrasão adotados para os ensaios válidos

| Parâmetro | Unidade / Especificação | Parâmetro | Unidade / Especificação |
|---|---|---|---|
| Força Normal | 0.25N | Abrasivo | SiC < 10μm (F600-C6) |
| Esfera | AISI 52100, ϕ25mm, 850HV, Ra = 2.5 ± 0.3μm | Duração do ensaio | 150, 300, 450, 600, 750, 900, 1050, 1200 e 1350rev |
| Rotação da esfera | 80rpm (8.38rad/s) | Concentração da suspensão abrasiva | 350g/l |
| Velocidade | 0.1m/s | Fluido carreador | Água destilada |

## 5.3. Resultados e discussão

### 5.3.1. Resultados dos ensaios válidos

#### [A] Substrato de aço conforme recebido, UBC-NP

A Tabela 5.3 mostra os valores medidos para os diâmetros das calotas e para o coeficiente de atrito nos ensaios de desgaste microabrasivo para o substrato conforme recebido UBC-NP.

A Tabela 5.4 mostra os resultados para os parâmetros de desgaste, calculados conforme Eq. 5.1 e 5.2. As Figuras 5.16 e 5.17 mostram a curva de evolução do coeficiente de desgaste, e a variação do volume desgastado com o produto distância deslizada x força normal, respectivamente. Ambas estão baseadas nos dados da série No.1 dos ensaios realizados em triplicata.

Tabela 5.3: Valores medidos nos ensaios de desgaste microabrasivo, UBC-NP

| Rotações (rev) | Distância Deslizada (m) | b- Diâmetro da calota (μm) – Série 1 | Coeficiente de Atrito μ – Série 1 | b- Diâmetro da calota (μm) – Série 2 | Coeficiente de Atrito μ – Série 2 | b- Diâmetro da calota (μm) – Série 3 | Coeficiente de Atrito μ – Série 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 11.78 | 1277.23 | 0.42 | 1234.31 | 0.45 | 1265.00 | 0.54 |
| 300 | 23.56 | 1460.97 | 0.98 | 1437.58 | 0.52 | 1453.06 | 0.47 |
| 450 | 35.34 | 1587.05 | 0.62 | 1541.01 | 0.32 | 1583.53 | 0.52 |
| 600 | 47.12 | 1662.28 | 0.63 | 1642.61 | 0.37 | 1680.60 | 0.56 |
| 750 | 58.90 | 1753.68 | 0.50 | 1719.68 | 0.45 | 1759.97 | 0.53 |
| 900 | 70.69 | 1801.47 | 0.97 | 1801.54 | 0.42 | 1807.15 | 0.48 |
| 1050 | 82.47 | 1879.21 | 0.52 | 1850.62 | 0.79 | 1890.43 | 0.58 |
| 1200 | 94.25 | 1930.66 | 0.81 | 1945.12 | 0.53 | 1952.02 | 0.43 |
| 1350 | 106.03 | 1980.07 | 0.80 | 1988.99 | 0.78 | 2023.54 | 0.67 |

Tabela 5.4: Resultados calculados com base nos diâmetros das calotas, UBC-NP

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ ($mm^3$) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ ($mm^3$) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ ($mm^3$) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ ($mm^3$) | DESVIO $\Delta V_t$ ($mm^3$) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coeficiente de desgaste k ($m^3$/m*N) – Série 1 | Coeficiente de desgaste k ($m^3$/m*N) – Série 2 | Coeficiente de desgaste k ($m^3$/m*N) – Série 3 | MÉDIA $\bar{k}$ ($m^3$/m*N) | DESVIO Δk ($m^3$/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 1.05E-02 | 9.11E-03 | 1.01E-02 | 9.87E-03 | 6.86E-04 | 6.9 | 3.55E-12 | 3.09E-12 | 3.41E-12 | 3.35E-12 | 2.33E-13 | 6.9 |
| 300 | 1.79E-02 | 1.68E-02 | 1.75E-02 | 1.74E-02 | 5.68E-04 | 3.3 | 3.04E-12 | 2.85E-12 | 2.97E-12 | 2.95E-12 | 9.65E-14 | 3.3 |
| 450 | 2.49E-02 | 2.21E-02 | 2.47E-02 | 2.39E-02 | 1.54E-03 | 6.4 | 2.82E-12 | 2.51E-12 | 2.79E-12 | 2.71E-12 | 1.74E-13 | 6.4 |
| 600 | 3.00E-02 | 2.86E-02 | 3.13E-02 | 3.00E-02 | 1.37E-03 | 4.6 | 2.55E-12 | 2.43E-12 | 2.66E-12 | 2.54E-12 | 1.16E-13 | 4.6 |
| 750 | 3.71E-02 | 3.43E-02 | 3.77E-02 | 3.64E-02 | 1.79E-03 | 4.9 | 2.52E-12 | 2.33E-12 | 2.56E-12 | 2.47E-12 | 1.22E-13 | 4.9 |
| 900 | 4.14E-02 | 4.14E-02 | 4.19E-02 | 4.15E-02 | 3.01E-04 | 0.7 | 2.34E-12 | 2.34E-12 | 2.37E-12 | 2.35E-12 | 1.70E-14 | 0.7 |
| 1050 | 4.90E-02 | 4.61E-02 | 5.02E-02 | 4.84E-02 | 2.11E-03 | 4.4 | 2.38E-12 | 2.23E-12 | 2.43E-12 | 2.35E-12 | 1.02E-13 | 4.4 |
| 1200 | 5.46E-02 | 5.62E-02 | 5.70E-02 | 5.59E-02 | 1.25E-03 | 2.2 | 2.32E-12 | 2.39E-12 | 2.42E-12 | 2.37E-12 | 5.31E-14 | 2.2 |
| 1350 | 6.04E-02 | 6.15E-02 | 6.58E-02 | **6.26E-02** | 2.90E-03 | 4.6 | 2.28E-12 | 2.32E-12 | 2.48E-12 | **2.36E-12** | 1.09E-13 | 4.6 |

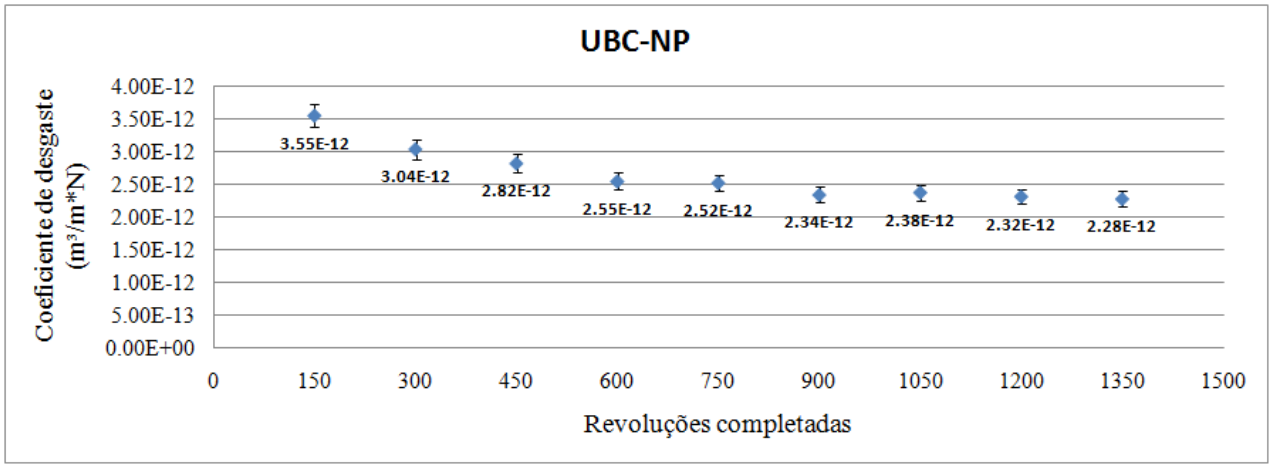



Figura 5.16: Evolução do coeficiente de desgaste, UBC-NP, série No. 1.

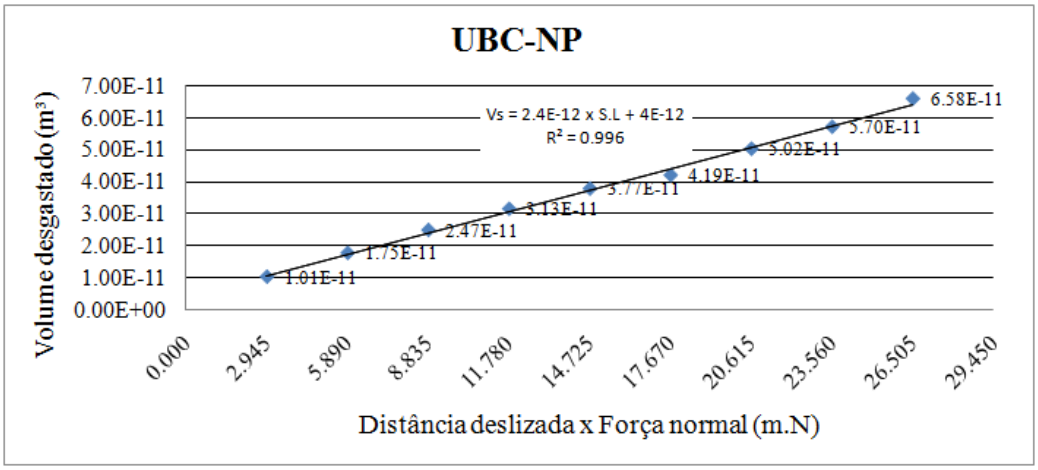



Figura 5.17: Variação do volume desgastado, UBC-NP, série No. 1.

Os resultados indicam que as condições de ensaio permitiram atingir o regime permanente de desgaste, com variação linear do volume desgastado ao longo da distância deslizada. O valor médio calculado para o coeficiente de desgaste resultou $k = 2.36 \times 10^{-12} m^3/m.N$, com um coeficiente de variação CV < 5% nos últimos quatro pontos experimentais. Após 1350rev, o volume desgastado médio calculado com base no diâmetro da calota resultou $V_s = 6.26 \times 10^{-2} mm^3$.

A Figura 5.18 mostra a calota produzida após 1350rev, conforme registrada por microscopia óptica e com a medição do diâmetro através de software de análise de imagens. Nas Figuras 5.19 a 5.22 são apresentados os resultados obtidos por perfilometria de contato, para esta mesma calota de desgaste. Os resultados de volume desgastado após 1350rev, medidos por perfilometria de contato, são referidos na Tabela 5.5.

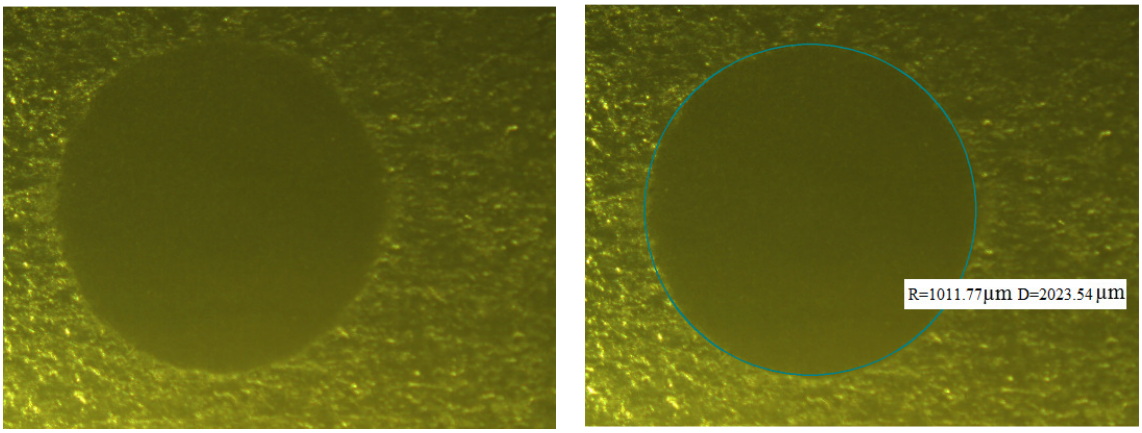



Figura 5.18: Calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP, série No. 1.

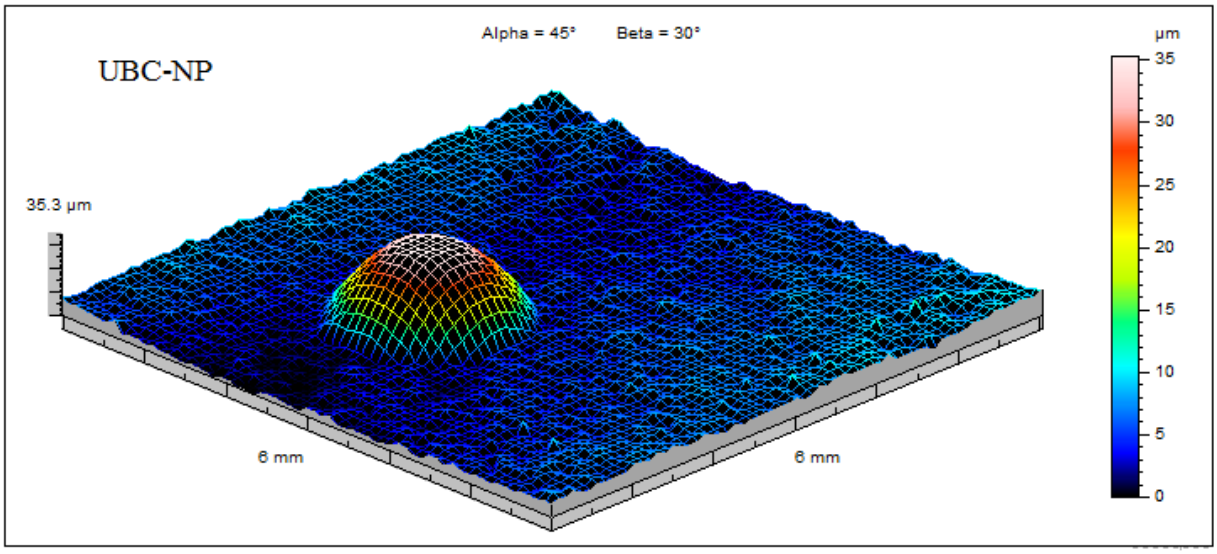



Figura 5.19: Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP, série No. 1.

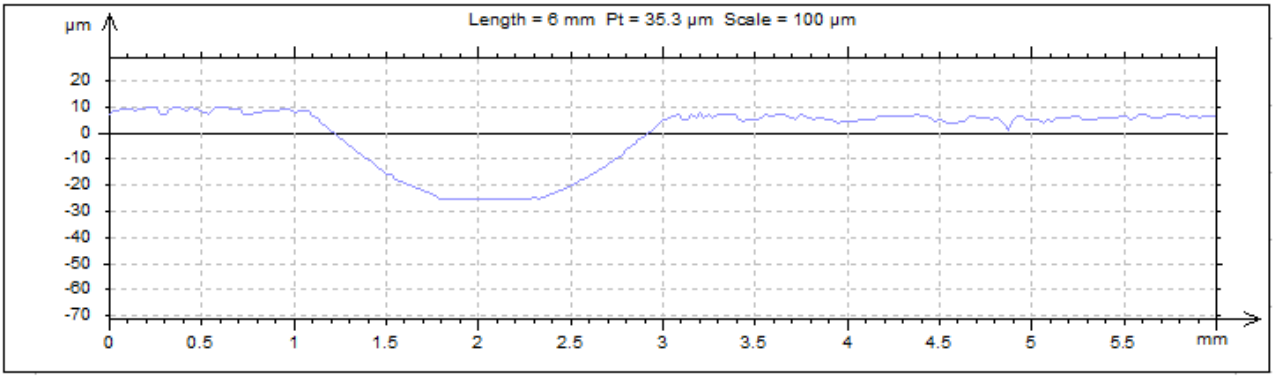



Figura 5.20: Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP, série No. 1.

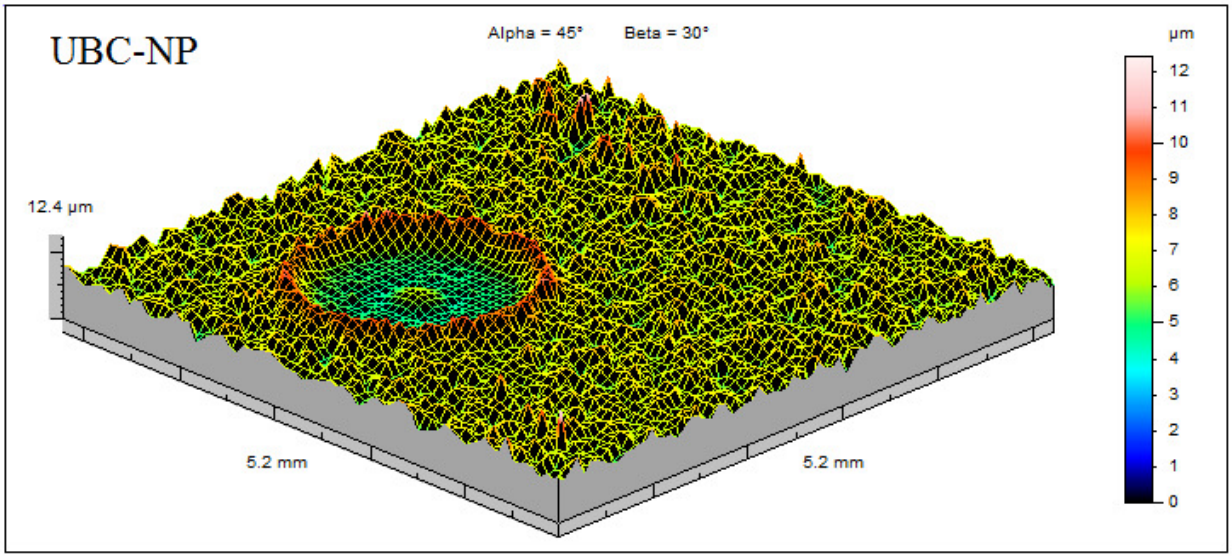



Figura 5.21: Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP, série No. 1.

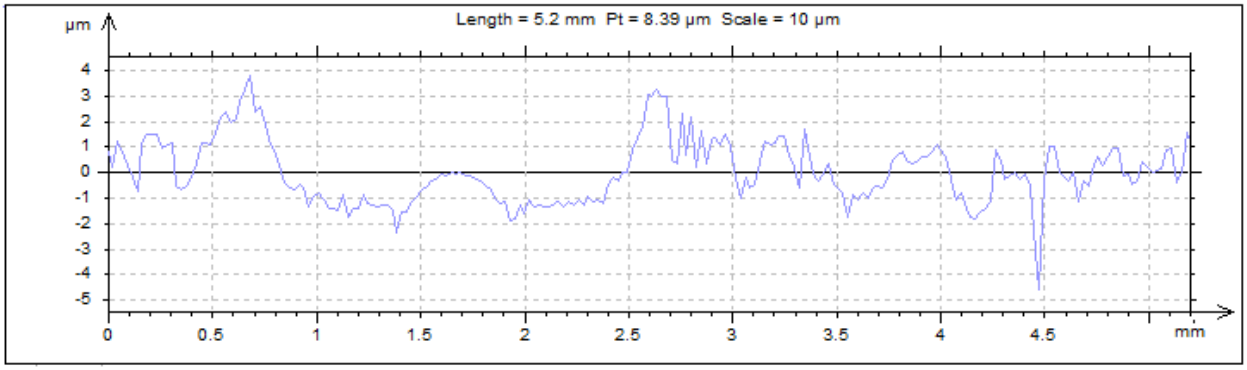



Figura 5.22: Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP, série No. 1.

Tabela 5.5: Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-NP

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 1 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 2 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1350 | 4.96E-02 | 4.91E-02 | 4.87E-02 | **4.91E-02** | 4.51E-04 | 0.92 | 1.87E-12 | 1.85E-12 | 1.84E-12 | **1.85E-12** | 1.70E-14 | 0.92 |

O valor médio do coeficiente de desgaste com base na perfilometria de contato resultou $k = 1.85x10^{-12}m^3/m.N$, para um volume desgastado $V_s = 4.91x10^{-2}m^3$.

**[B] Substrato de aço polido, UBC-P**

A Tabela 5.6 mostra os valores medidos para os diâmetros das calotas e para o coeficiente de atrito nos ensaios de desgaste para o substrato polido UBC-P. A Tabela 5.7 mostra os resultados do cálculo dos parâmetros de desgaste.

Tabela 5.6: Valores medidos nos ensaios de desgaste microabrasivo, UBC-P

| Rotações (rev) | Distância Deslizada (m) | b- Diâmetro da calota (µm) Série 1 | Coeficiente de Atrito µ – Série 1 | b- Diâmetro da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 2 | b- Diâmetro da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 11.78 | 1264.53 | 0.36 | 1262.63 | 0.34 | 1261.75 | 0.32 |
| 300 | 23.56 | 1427.24 | 0.5 | 1417.91 | 0.69 | 1434.13 | 0.41 |
| 450 | 35.34 | 1563.79 | 0.55 | 1564.20 | 0.42 | 1558.79 | 0.30 |
| 600 | 47.12 | 1652.75 | 0.4 | 1649.30 | 0.55 | 1648.56 | 0.42 |
| 750 | 58.90 | 1734.14 | 0.53 | 1748.54 | 0.64 | 1732.11 | 0.60 |
| 900 | 70.69 | 1800.26 | 0.37 | 1804.72 | 0.32 | 1801.61 | 0.34 |
| 1050 | 82.47 | 1853.46 | 0.66 | 1856.84 | 0.36 | 1869.28 | 0.28 |
| 1200 | 94.25 | 1925.72 | 0.61 | 1936.81 | 0.43 | 1911.32 | 0.33 |
| 1350 | 106.03 | 1965.47 | 0.59 | 1976.89 | 0.46 | 1967.63 | 0.55 |

Tabela 5.7: Resultados calculados com base nos diâmetros das calotas, UBC-P

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 1 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 2 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 1.00E-02 | 9.98E-03 | 9.95E-03 | 9.99E-03 | 4.48E-05 | 0.4 | 3.41E-12 | 3.39E-12 | 3.38E-12 | 3.39E-12 | 1.52E-14 | 0.4 |
| 300 | 1.63E-02 | 1.59E-02 | 1.66E-02 | 1.63E-02 | 3.71E-04 | 2.3 | 2.77E-12 | 2.69E-12 | 2.82E-12 | 2.76E-12 | 6.29E-14 | 2.3 |
| 450 | 2.35E-02 | 2.35E-02 | 2.32E-02 | 2.34E-02 | 1.80E-04 | 0.8 | 2.66E-12 | 2.66E-12 | 2.62E-12 | 2.65E-12 | 2.04E-14 | 0.8 |
| 600 | 2.93E-02 | 2.91E-02 | 2.90E-02 | 2.91E-02 | 1.58E-04 | 0.5 | 2.49E-12 | 2.47E-12 | 2.46E-12 | 2.47E-12 | 1.34E-14 | 0.5 |
| 750 | 3.55E-02 | 3.67E-02 | 3.53E-02 | 3.59E-02 | 7.42E-04 | 2.1 | 2.41E-12 | 2.49E-12 | 2.40E-12 | 2.43E-12 | 5.04E-14 | 2.1 |
| 900 | 4.12E-02 | 4.17E-02 | 4.14E-02 | 4.14E-02 | 2.10E-04 | 0.5 | 2.33E-12 | 2.36E-12 | 2.34E-12 | 2.34E-12 | 1.19E-14 | 0.5 |
| 1050 | 4.63E-02 | 4.67E-02 | 4.79E-02 | 4.70E-02 | 8.45E-04 | 1.8 | 2.25E-12 | 2.26E-12 | 2.33E-12 | 2.28E-12 | 4.10E-14 | 1.8 |
| 1200 | 5.40E-02 | 5.53E-02 | 5.24E-02 | 5.39E-02 | 1.43E-03 | 2.7 | 2.29E-12 | 2.35E-12 | 2.22E-12 | 2.29E-12 | 6.07E-14 | 2.7 |
| 1350 | 5.86E-02 | 6.00E-02 | 5.89E-02 | **5.91E-02** | 7.30E-04 | 1.2 | 2.21E-12 | 2.26E-12 | 2.22E-12 | **2.23E-12** | 2.76E-14 | 1.2 |

As Figuras 5.23 e 5.24 mostram respectivamente a curva de evolução do coeficiente de desgaste e a variação do volume desgastado com o produto distância deslizada x força normal, ambas baseadas nos dados da série No. 1 para o substrato polido UBC-P.

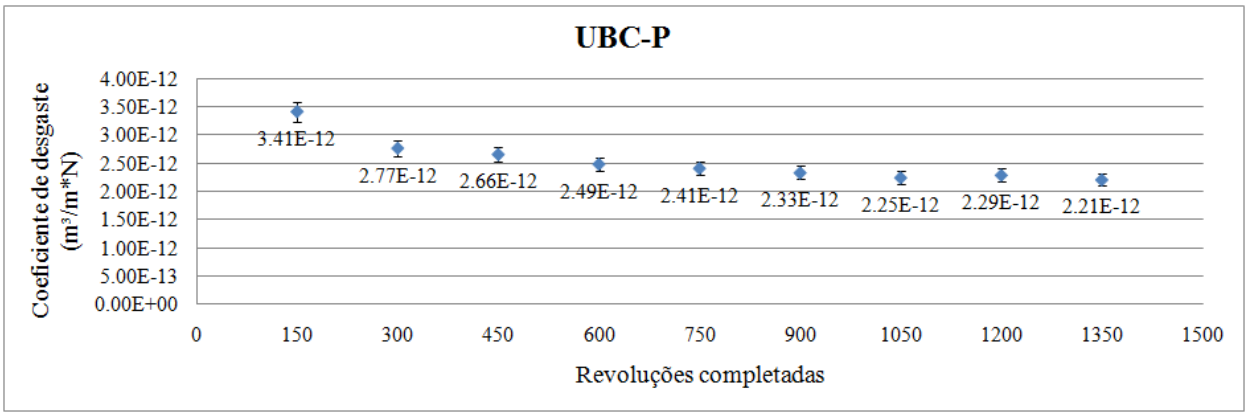



Figura 5.23: Evolução do coeficiente de desgaste, UBC-P, série No. 1.

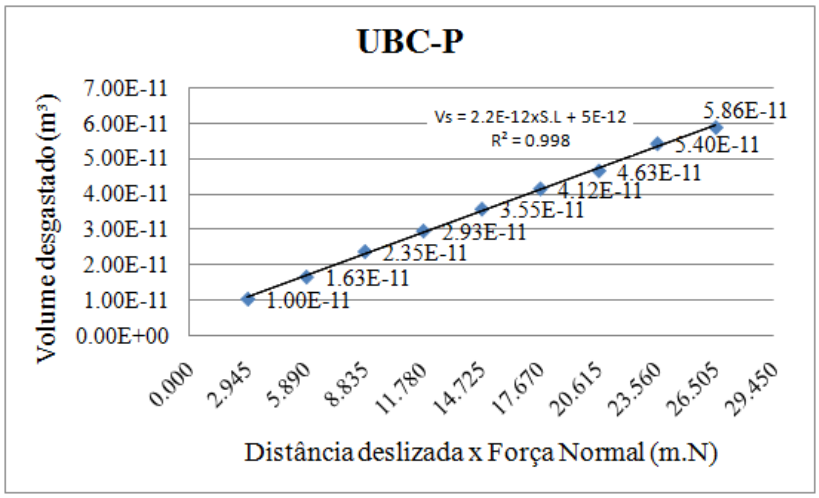



Figura 5.24: Variação do volume desgastado, UBC-P, série No. 1.

Os resultados indicam que as condições de ensaio permitiram atingir o regime permanente de desgaste. O valor médio calculado para o coeficiente de desgaste resultou k = $2.23 \times 10^{-12} m^3/m.N$, com um coeficiente de variação CV < 3% nos últimos quatro pontos experimentais. Após 1350rev, o volume desgastado médio calculado com base no diâmetro da calota resultou $V_s = 5.91 \times 10^{-2} mm^3$.

A Figura 5.25 mostra a calota produzida após 1350rev, conforme registrada por microscopia óptica e com a medição do diâmetro em software de análise de imagens. Nas Figuras 5.26 a 5.29 são apresentados os resultados obtidos por perfilometria de

contato, para esta mesma calota de desgaste. Os resultados de volume desgastado após 1350rev, medidos por perfilometria de contato, são referidos na Tabela 5.8.

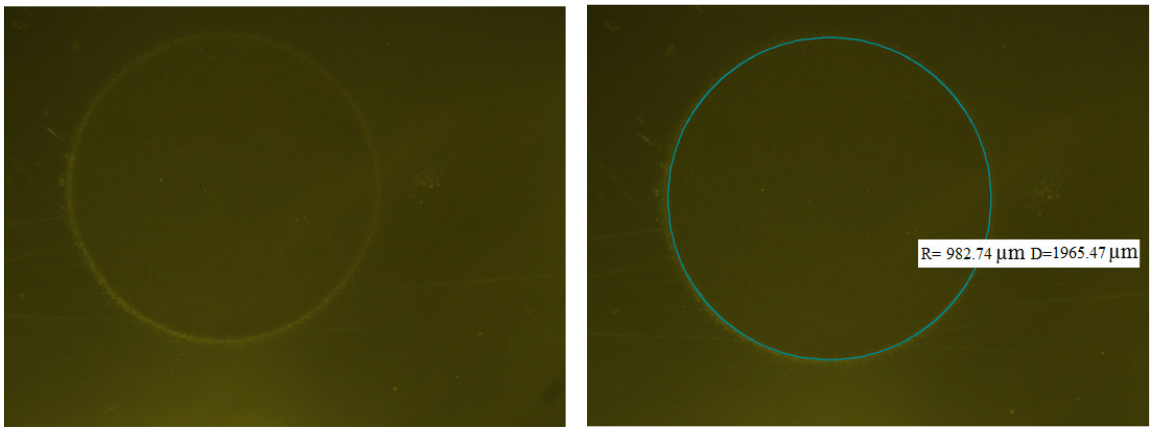



Figura 5.25: Calota de desgaste após 1350rev, UBC-P, série No. 1.

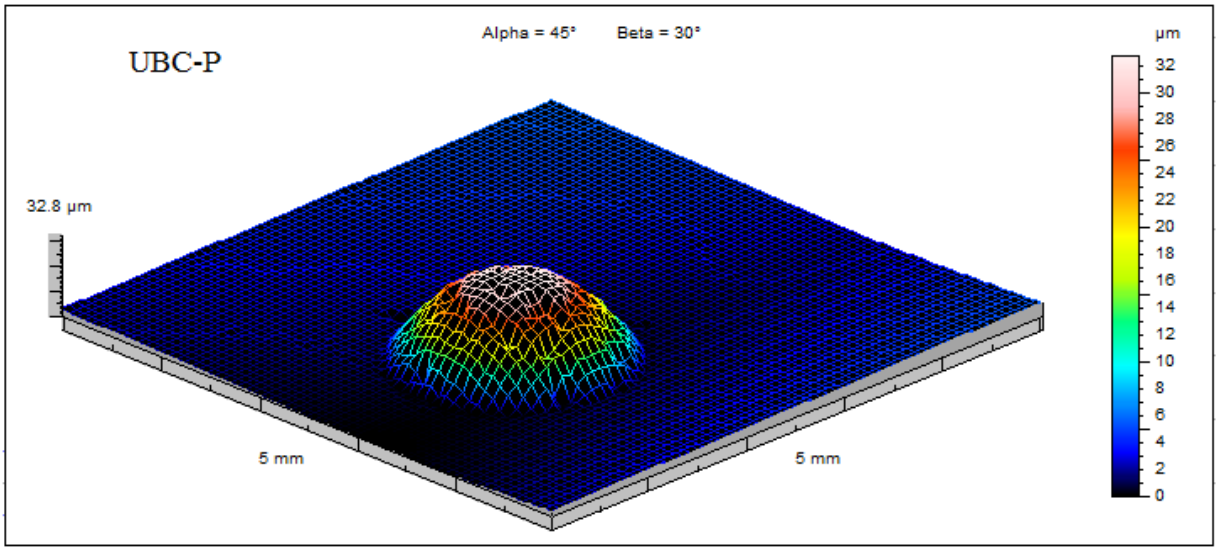



Figura 5.26: Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P, série No. 1.

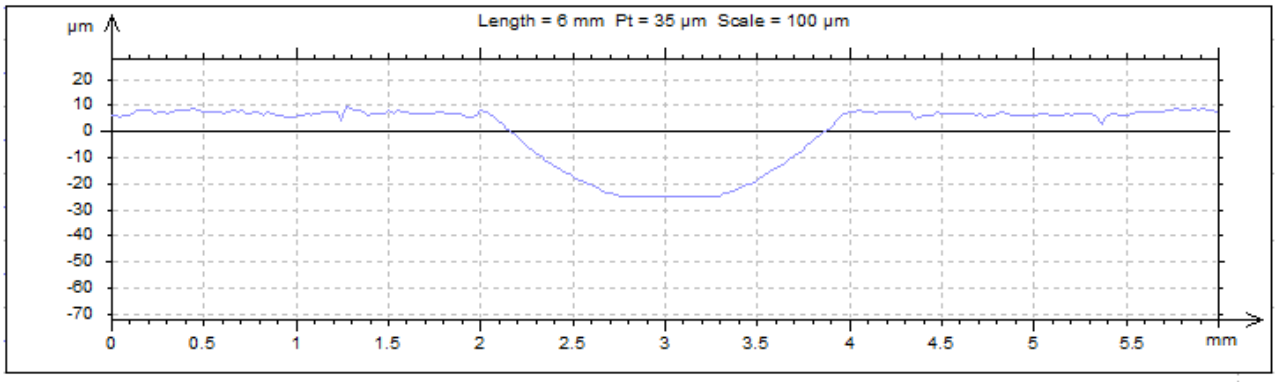



Figura 5.27: Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P, série No. 1.

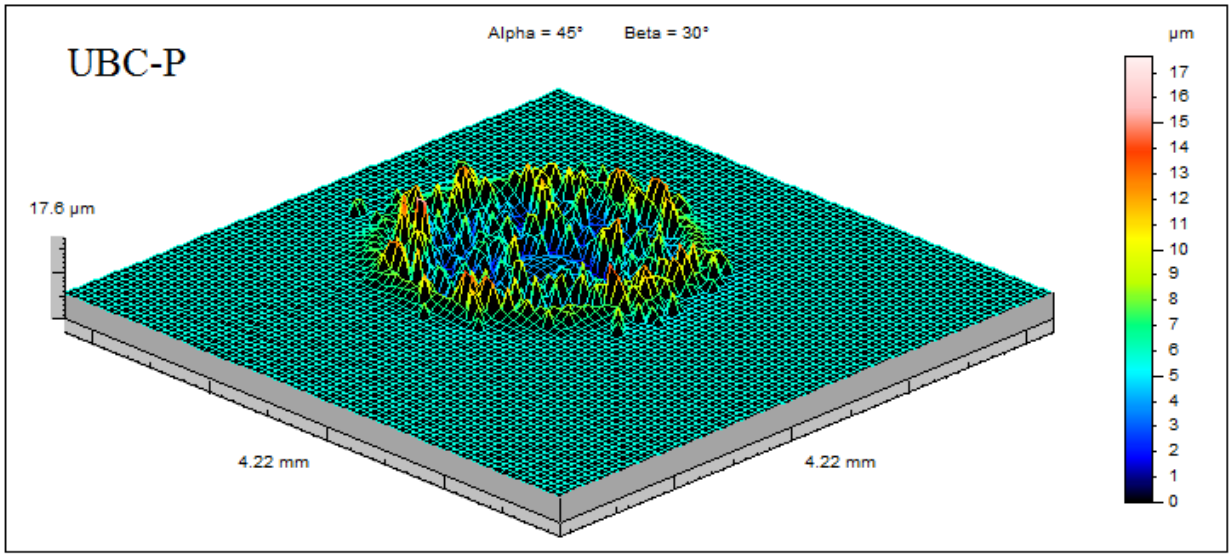



Figura 5.28: Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P, série No. 1.

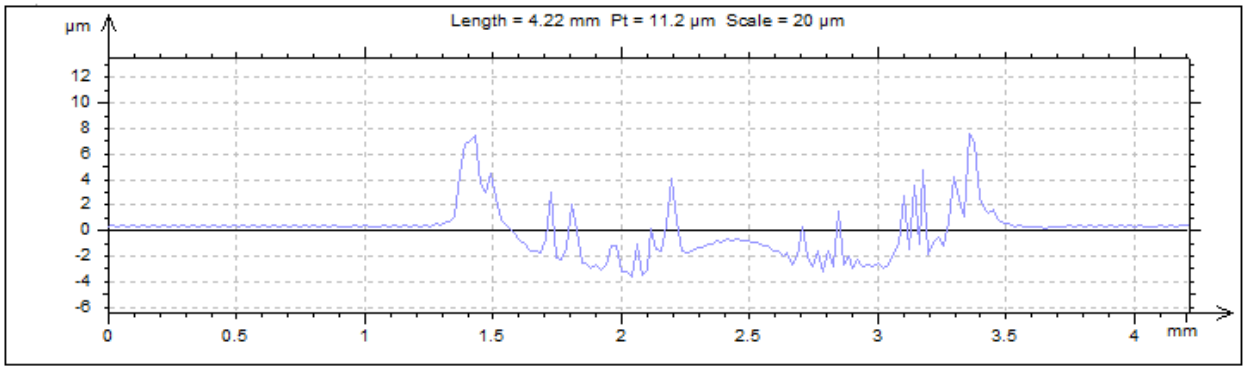



Figura 5.29: Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P, série No. 1.

Tabela 5.8: Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-P

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 1 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 2 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1350 | 4.47E-02 | 4.39E-02 | 4.48E-02 | **4.45E-02** | 4.93E-04 | 1.11 | 1.69E-12 | 1.66E-12 | 1.69E-12 | **1.68E-12** | 1.86E-14 | 1.11 |

O valor médio do coeficiente de desgaste com base na perfilometria de contato resultou $k = 1.68x10^{-12}m^3/m.N$, para um volume desgastado $V_s = 4.45x10^{-2}m^3$.

### [C] Sistema nitretado sobre substrato como recebido, UBC-NP-TPN

A Tabela 5.9 mostra os valores medidos para os diâmetros das calotas e para o coeficiente de atrito nos ensaios de desgaste para o sistema UBC-NP-TPN. A Tabela 5.10 mostra os resultados do cálculo dos parâmetros de desgaste.

Tabela 5.9: Valores medidos nos ensaios de desgaste microabrasivo, UBC-NP-TPN

| Rotações (rev) | Distância Deslizada (m) | b- Diâmetro da calota (µm) Série 1 | Coeficiente de Atrito µ – Série 1 | b- Diâmetro da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 2 | b- Diâmetro da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 11.78 | 1133.04 | 0.5 | 1144.27 | 0.44 | 1114.72 | 0.40 |
| 300 | 23.56 | 1328.41 | 0.44 | 1340.03 | 0.35 | 1315.97 | 0.27 |
| 450 | 35.34 | 1458.40 | 0.46 | 1446.50 | 0.24 | 1438.33 | 0.45 |
| 600 | 47.12 | 1526.27 | 0.41 | 1558.45 | 0.26 | 1566.09 | 0.28 |
| 750 | 58.90 | 1650.52 | 0.52 | 1621.18 | 0.36 | 1640.65 | 0.31 |
| 900 | 70.69 | 1721.57 | 0.31 | 1713.25 | 0.31 | 1700.34 | 0.43 |
| 1050 | 82.47 | 1785.52 | 0.42 | 1755.64 | 0.29 | 1752.33 | 0.32 |
| 1200 | 94.25 | 1847.10 | 0.44 | 1795.25 | 0.32 | 1823.71 | 0.26 |
| 1350 | 106.03 | 1894.42 | 0.42 | 1850.75 | 0.41 | 1841.02 | 0.32 |

Tabela 5.10: Resultados calculados com base nos diâmetros das calotas, UBC-NP-TPN

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 1 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 2 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 6.47E-03 | 6.73E-03 | 6.06E-03 | 6.42E-03 | 3.37E-04 | 5.2 | 2.20E-12 | 2.29E-12 | 2.06E-12 | 2.18E-12 | 1.14E-13 | 5.2 |
| 300 | 1.22E-02 | 1.27E-02 | 1.18E-02 | 1.22E-02 | 4.43E-04 | 3.6 | 2.08E-12 | 2.15E-12 | 2.00E-12 | 2.08E-12 | 7.52E-14 | 3.6 |
| 450 | 1.78E-02 | 1.72E-02 | 1.68E-02 | 1.73E-02 | 4.82E-04 | 2.8 | 2.01E-12 | 1.95E-12 | 1.90E-12 | 1.95E-12 | 5.46E-14 | 2.8 |
| 600 | 2.13E-02 | 2.32E-02 | 2.36E-02 | 2.27E-02 | 1.22E-03 | 5.4 | 1.81E-12 | 1.97E-12 | 2.01E-12 | 1.93E-12 | 1.04E-13 | 5.4 |
| 750 | 2.91E-02 | 2.71E-02 | 2.85E-02 | 2.82E-02 | 1.03E-03 | 3.6 | 1.98E-12 | 1.84E-12 | 1.93E-12 | 1.92E-12 | 6.96E-14 | 3.6 |
| 900 | 3.45E-02 | 3.38E-02 | 3.28E-02 | 3.37E-02 | 8.41E-04 | 2.5 | 1.95E-12 | 1.91E-12 | 1.86E-12 | 1.91E-12 | 4.76E-14 | 2.5 |
| 1050 | 3.99E-02 | 3.73E-02 | 3.70E-02 | 3.81E-02 | 1.59E-03 | 4.2 | 1.94E-12 | 1.81E-12 | 1.80E-12 | 1.85E-12 | 7.72E-14 | 4.2 |
| 1200 | 4.57E-02 | 4.08E-02 | 4.34E-02 | 4.33E-02 | 2.46E-03 | 5.7 | 1.94E-12 | 1.73E-12 | 1.84E-12 | 1.84E-12 | 1.05E-13 | 5.7 |
| 1350 | 5.06E-02 | 4.61E-02 | 4.51E-02 | **4.73E-02** | 2.92E-03 | 6.2 | 1.91E-12 | 1.74E-12 | 1.70E-12 | **1.78E-12** | 1.10E-13 | 6.2 |

As Figuras 5.30 e 5.31 mostram respectivamente a curva de evolução do coeficiente de desgaste e a variação do volume desgastado com o produto distância deslizada x força normal, ambas baseadas nos dados da série No. 1 para o sistema UBC-NP-TPN.

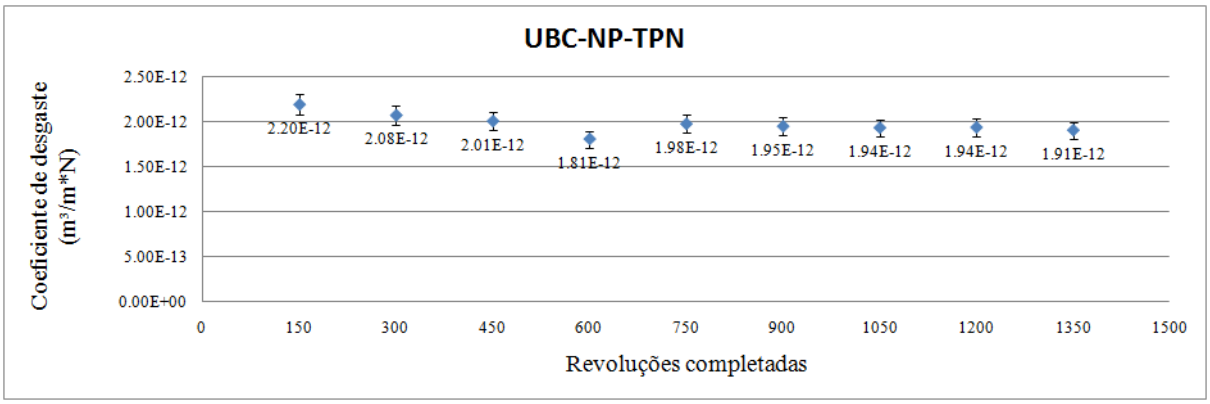



Figura 5.30: Evolução do coeficiente de desgaste, UBC-NP-TPN, série No. 1.

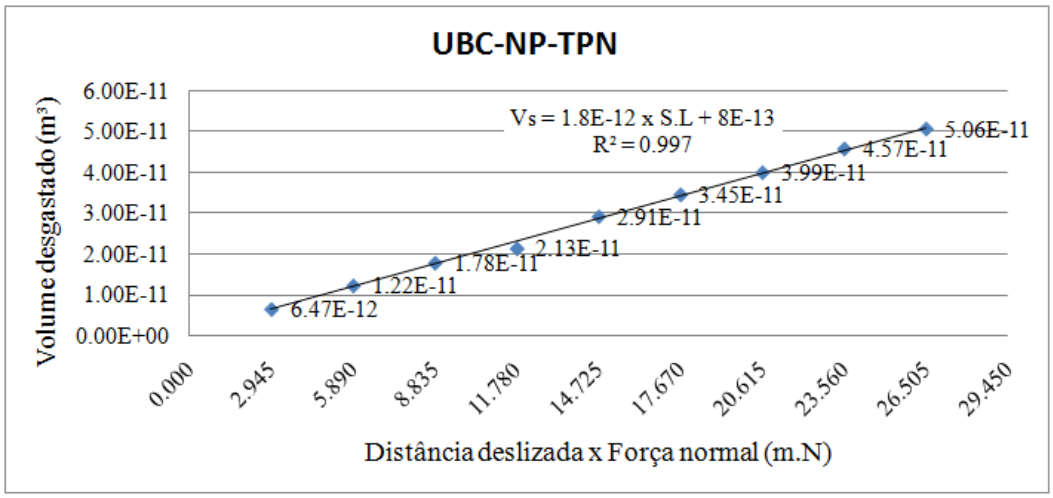



Figura 5.31: Variação do volume desgastado, UBC-NP-TPN, série No. 1.

Os resultados indicam que as condições de ensaio permitiram atingir o regime permanente de desgaste. O valor médio calculado para o coeficiente de desgaste resultou k = $1.78 \times 10^{-12} m^3/m.N$, com um coeficiente de variação máximo CV = 6.2% nos últimos quatro pontos experimentais. Após 1350rev, o volume desgastado médio calculado com base no diâmetro da calota resultou $V_s = 4.73 \times 10^{-2} mm^3$.

A Figura 5.32 mostra a calota produzida após 1350rev, conforme registrada por microscopia óptica e com a medição do diâmetro em software de análise de imagens. Nas Figuras 5.33 a 5.36 são apresentados os resultados obtidos por perfilometria de

contato, para esta mesma calota de desgaste. Os resultados de volume desgastado após 1350rev, medidos por perfilometria de contato, são referidos na Tabela 5.11.

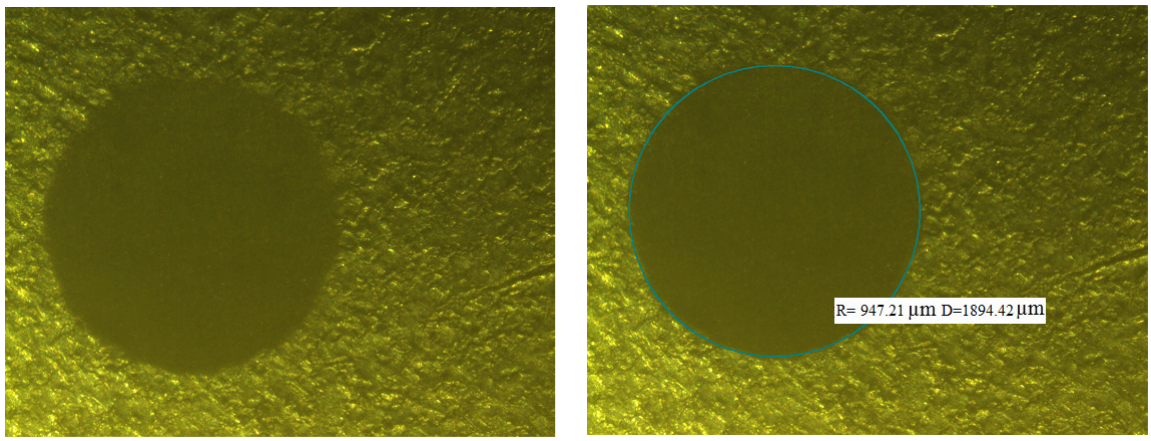



Figura 5.32: Calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1.

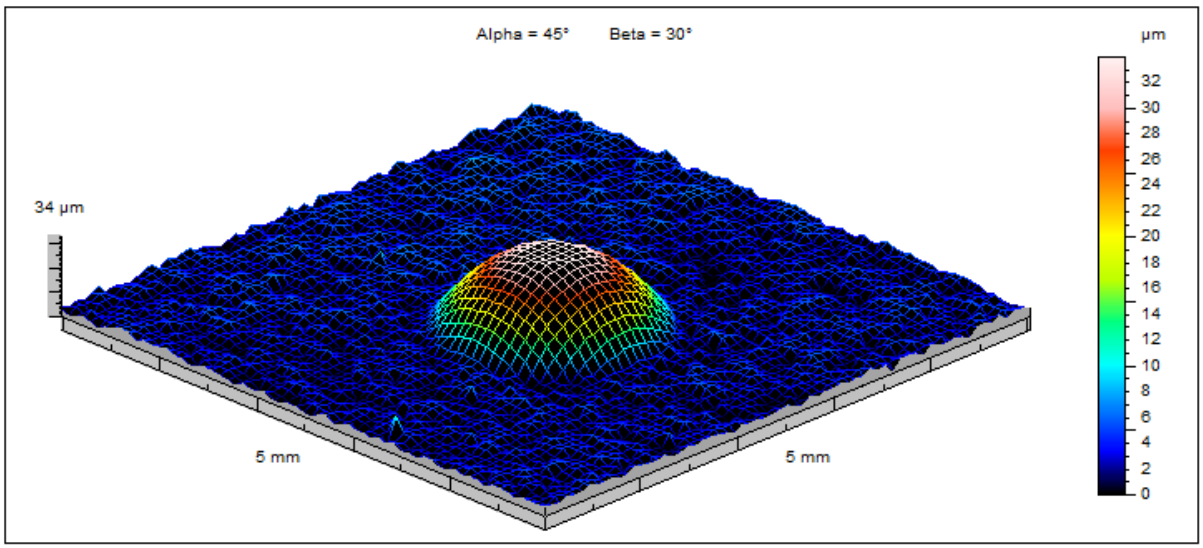



Figura 5.33: Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1.

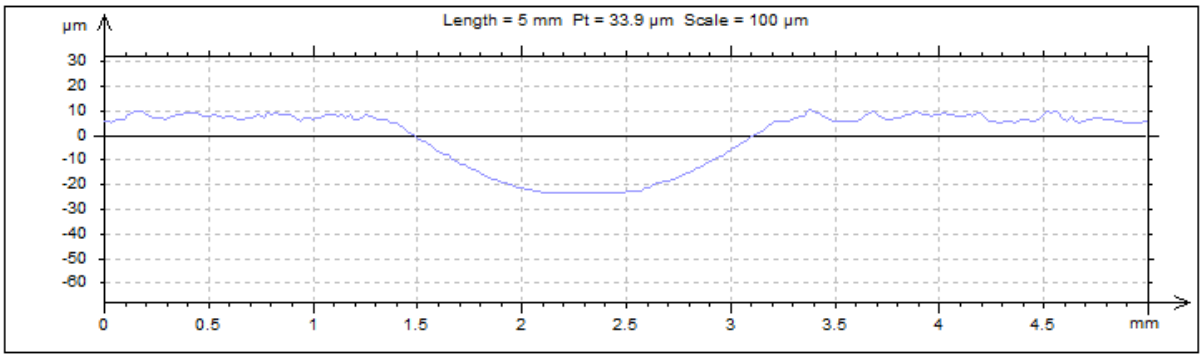



Figura 5.34: Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1.

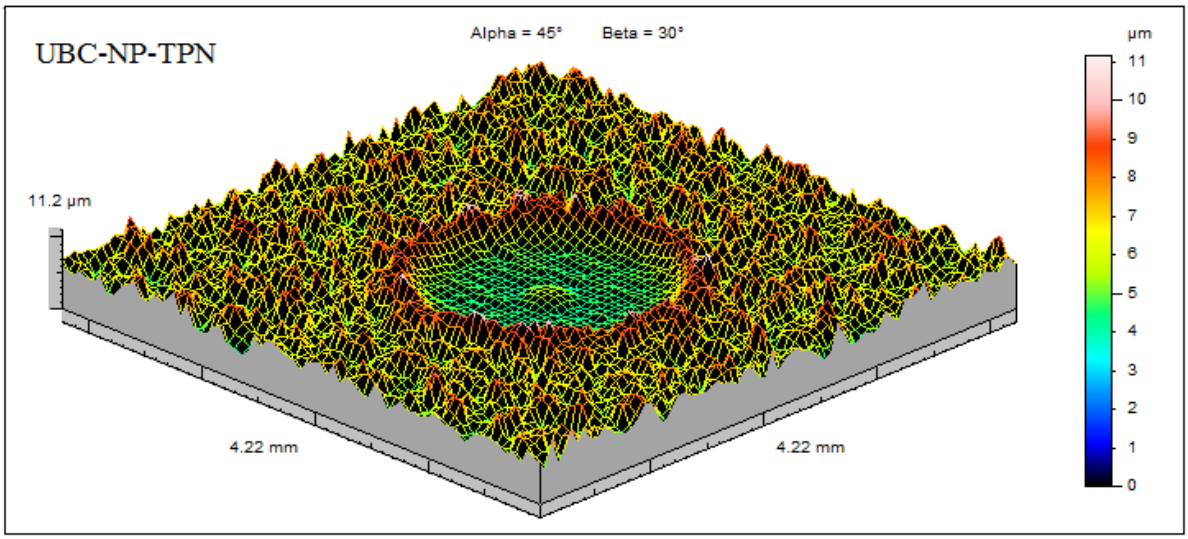



Figura 5.35: Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1.

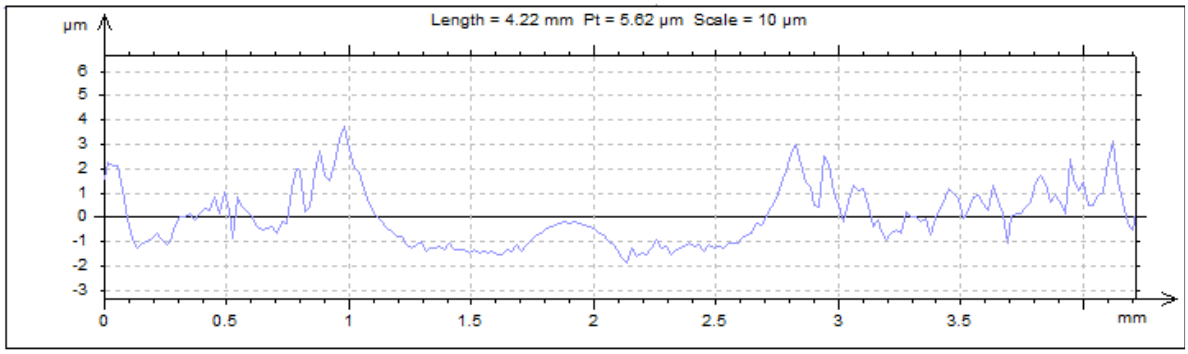



Figura 5.36: Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-TPN, série No. 1.

Tabela 5.11: Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-NP-TPN

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\bar{V}t$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 1 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 2 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO $\Delta$k (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1350 | 4.43E-02 | 4.66E-02 | 4.47E-02 | **4.52E-02** | 1.23E-03 | 2.72 | 1.67E-12 | 1.76E-12 | 1.69E-12 | **1.71E-12** | 4.64E-14 | 2.72 |

O valor médio calculado do coeficiente de desgaste com base na perfilometria de contato resultou k = $1.71 \times 10^{-12}$m³/m.N, para um volume desgastado $V_s = 4.52 \times 10^{-2}$m³.

**[D] Sistema nitretado sobre substrato polido, UBC-P-TPN**

A Tabela 5.12 mostra os valores medidos para os diâmetros das calotas e para o coeficiente de atrito nos ensaios de desgaste para o sistema UBC-P-TPN. A Tabela 5.13 mostra os resultados do cálculo dos parâmetros de desgaste.

Tabela 5.12: Valores medidos nos ensaios de desgaste microabrasivo, UBC-P-TPN

| Rotações (rev) | Distância Deslizada (m) | b- Diâmetro da calota (µm) Série 1 | Coeficiente de Atrito µ – Série 1 | b- Diâmetro da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 2 | b- Diâmetro da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 11.78 | 1120.20 | 0.63 | 1118.92 | 0.31 | 1097.42 | 0.26 |
| 300 | 23.56 | 1325.97 | 0.34 | 1303.67 | 0.40 | 1302.11 | 0.30 |
| 450 | 35.34 | 1430.21 | 0.56 | 1445.96 | 0.53 | 1448.13 | 0.36 |
| 600 | 47.12 | 1532.90 | 0.46 | 1553.72 | 0.31 | 1543.38 | 0.65 |
| 750 | 58.90 | 1632.27 | 0.30 | 1603.47 | 0.34 | 1633.55 | 0.25 |
| 900 | 70.69 | 1688.04 | 0.41 | 1666.48 | 0.46 | 1689.19 | 0.37 |
| 1050 | 82.47 | 1759.29 | 0.37 | 1714.81 | 0.43 | 1743.34 | 0.28 |
| 1200 | 94.25 | 1797.21 | 0.38 | 1777.61 | 0.28 | 1791.94 | 0.27 |
| 1350 | 106.03 | 1856.57 | 0.36 | 1850.55 | 0.27 | 1842.37 | 0.22 |

Tabela 5.13: Resultados calculados com base nos diâmetros das calotas, UBC-P-TPN

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 1 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 2 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 6.18E-03 | 6.16E-03 | 5.70E-03 | 6.01E-03 | 2.74E-04 | 4.6 | 2.10E-12 | 2.09E-12 | 1.93E-12 | 2.04E-12 | 9.30E-14 | 4.6 |
| 300 | 1.21E-02 | 1.13E-02 | 1.13E-02 | 1.16E-02 | 4.76E-04 | 4.1 | 2.06E-12 | 1.93E-12 | 1.92E-12 | 1.97E-12 | 8.08E-14 | 4.1 |
| 450 | 1.64E-02 | 1.72E-02 | 1.73E-02 | 1.70E-02 | 4.57E-04 | 2.7 | 1.86E-12 | 1.94E-12 | 1.95E-12 | 1.92E-12 | 5.18E-14 | 2.7 |
| 600 | 2.17E-02 | 2.29E-02 | 2.23E-02 | 2.23E-02 | 6.01E-04 | 2.7 | 1.84E-12 | 1.94E-12 | 1.89E-12 | 1.89E-12 | 5.10E-14 | 2.7 |
| 750 | 2.79E-02 | 2.60E-02 | 2.80E-02 | 2.73E-02 | 1.13E-03 | 4.2 | 1.89E-12 | 1.76E-12 | 1.90E-12 | 1.85E-12 | 7.69E-14 | 4.2 |
| 900 | 3.19E-02 | 3.03E-02 | 3.20E-02 | 3.14E-02 | 9.49E-04 | 3.0 | 1.80E-12 | 1.71E-12 | 1.81E-12 | 1.78E-12 | 5.37E-14 | 3.0 |
| 1050 | 3.76E-02 | 3.40E-02 | 3.63E-02 | 3.59E-02 | 1.85E-03 | 5.2 | 1.82E-12 | 1.65E-12 | 1.76E-12 | 1.74E-12 | 8.99E-14 | 5.2 |
| 1200 | 4.10E-02 | 3.92E-02 | 4.05E-02 | 4.02E-02 | 9.09E-04 | 2.3 | 1.74E-12 | 1.66E-12 | 1.72E-12 | 1.71E-12 | 3.86E-14 | 2.3 |
| 1350 | 4.67E-02 | 4.61E-02 | 4.52E-02 | **4.60E-02** | 7.08E-04 | 1.5 | 1.76E-12 | 1.74E-12 | 1.71E-12 | **1.73E-12** | 2.67E-14 | 1.5 |

As Figuras 5.37 e 5.38 mostram respectivamente a curva de evolução do coeficiente de desgaste e a variação do volume desgastado com o produto distância deslizada x força normal, ambas baseadas nos dados da série No. 1 para o sistema UBC-P-TPN.

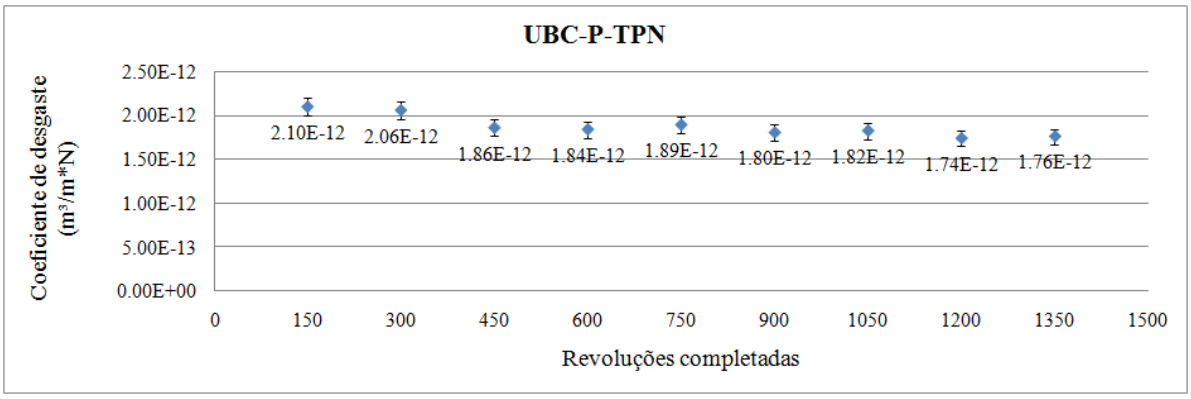



Figura 5.37: Evolução do coeficiente de desgaste, UBC-P-TPN, série No. 1.

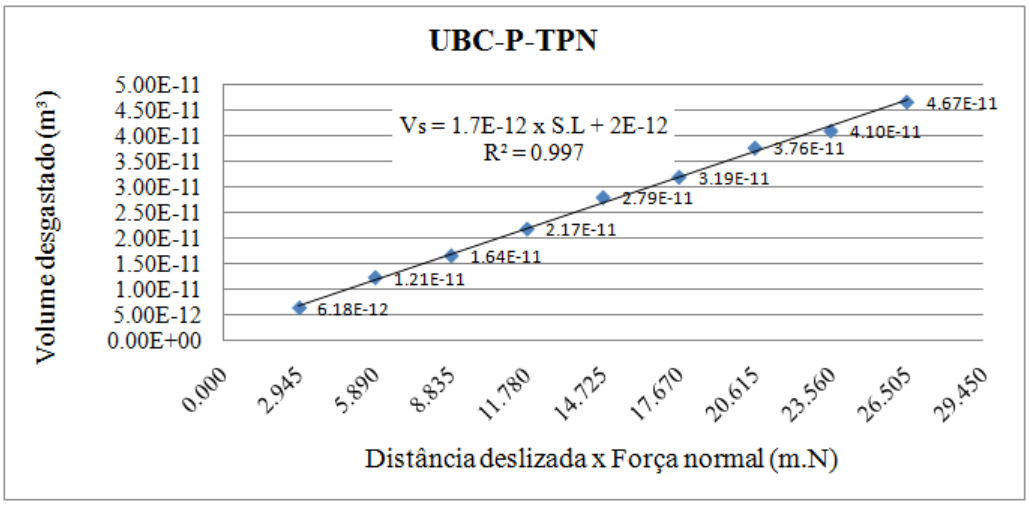



Figura 5.38: Variação do volume desgastado, UBC-P-TPN, série No. 1.

Os resultados indicam que as condições de ensaio permitiram atingir o regime permanente de desgaste. O valor médio calculado para o coeficiente de desgaste resultou k = $1.73 \times 10^{-12} m^3/m.N$, com um coeficiente de variação CV menor que 5.2% nos últimos quatro pontos experimentais. Após 1350rev, o volume desgastado médio calculado com base no diâmetro da calota resultou $V_s = 4.60 \times 10^{-2} mm^3$.

A Figura 5.39 mostra a calota produzida após 1350rev, conforme registrada por metalografia óptica e com a medição do diâmetro em software de análise de imagens. Nas Figuras 5.40 a 5.43 são apresentados os resultados obtidos por perfilometria de

contato, para esta mesma calota de desgaste. Os resultados de volume desgastado após 1350rev, medidos por perfilometria de contato, são referidos na Tabela 5.14.

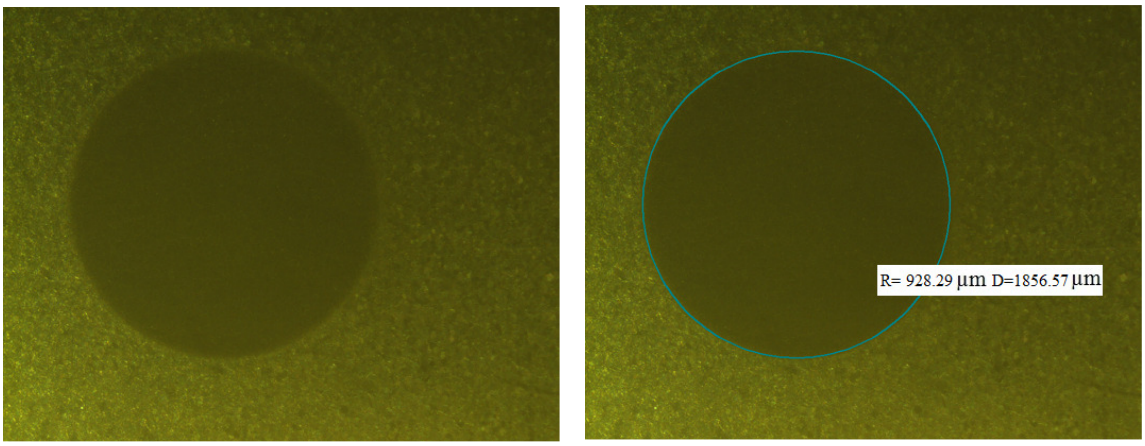



Figura 5.39: Calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1.

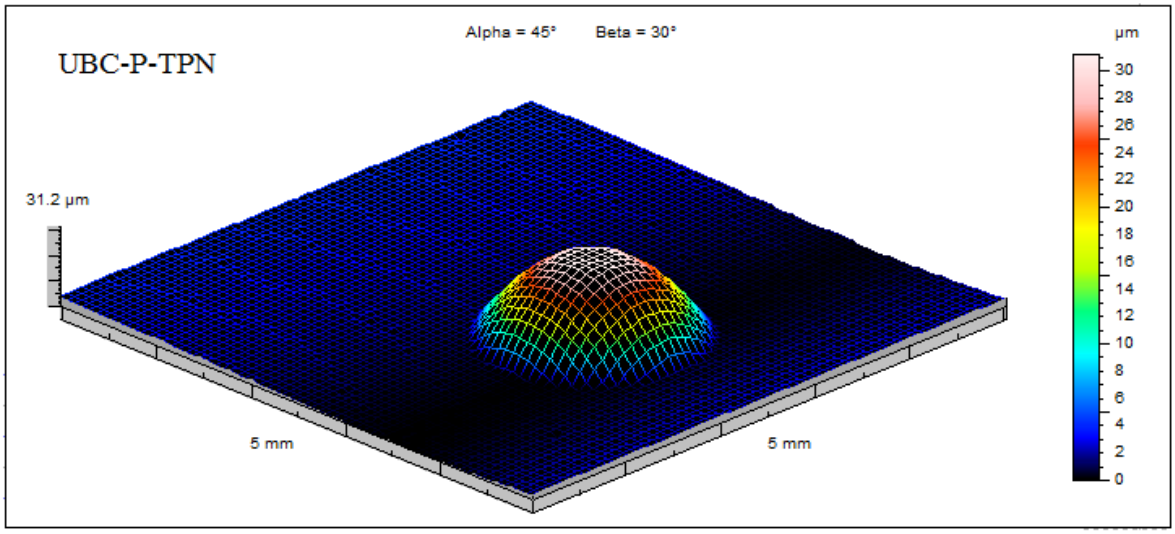



Figura 5.40: Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1.

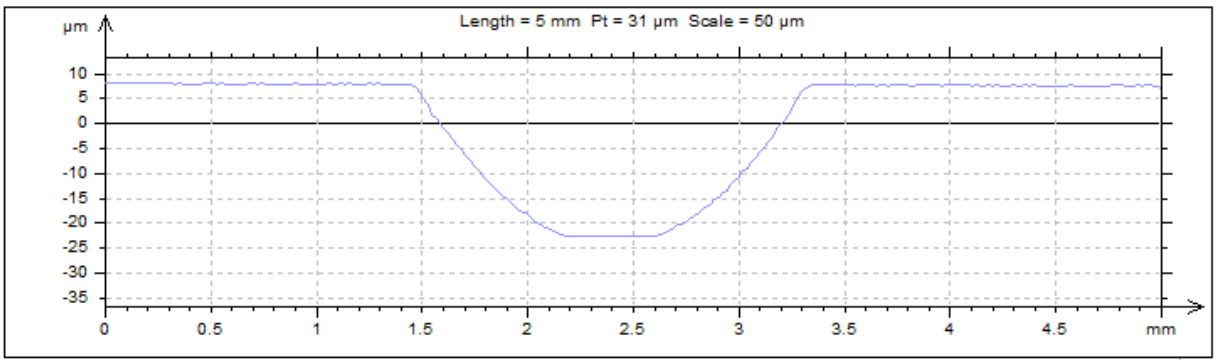



Figura 5.41: Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1.

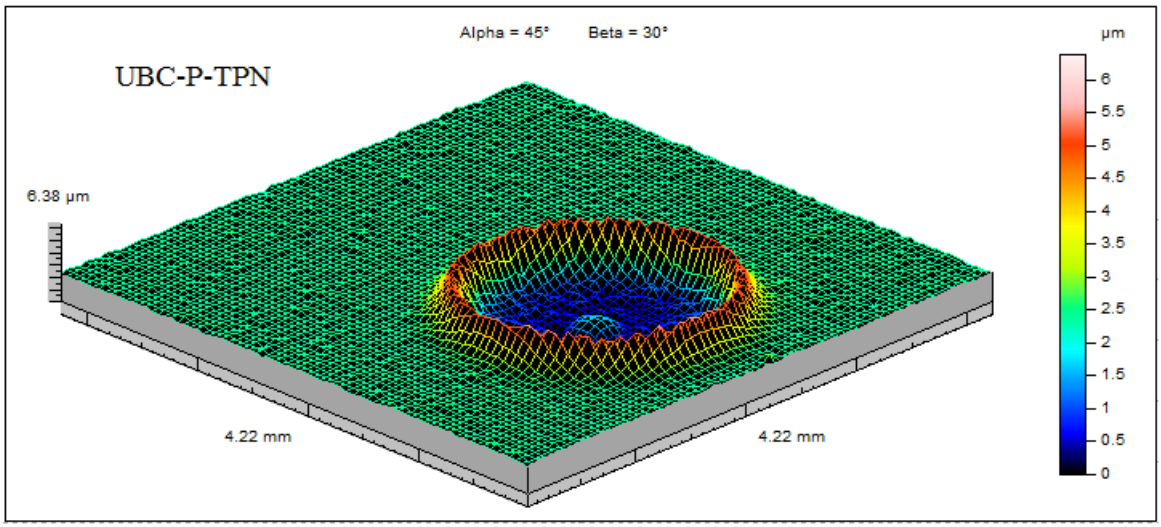



Figura 5.42: Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1.

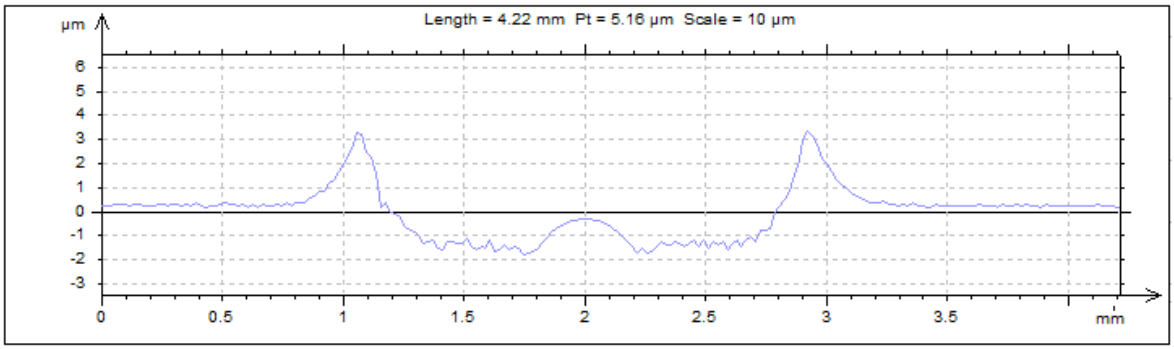



Figura 5.43: Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-TPN, série No. 1.

Tabela 5.14: Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-P-TPN

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 1 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 2 | Coeficiente de desgaste k (m³/m*N) – Série 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1350 | 4.21E-02 | 4.26E-02 | 4.11E-02 | **4.19E-02** | 7.64E-04 | 1.82 | 1.59E-12 | 1.61E-12 | 1.55E-12 | **1.58E-12** | 2.88E-14 | 1.82 |

O valor médio do coeficiente de desgaste com base na perfilometria de contato resultou $k = 1.58x10^{-12}m^3/m.N$, para um volume desgastado $V_s = 4.19x10^{-2}m^3$.

## [E] Sistema dúplex sobre substrato conforme recebido, UBC-NP-DÚPLEX

A Tabela 5.15 mostra os valores medidos para os diâmetros e para o coeficiente de atrito nas calotas UBC-NP-DÚPLEX. As Tabelas 5.16 e 5.17 mostram os parâmetros de desgaste calculados, e os valores calculados da espessura do recobrimento (Eq. 5.4).

Tabela 5.15: Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-NP-DÚPLEX

| Rotações (rev) | Distância Deslizada (m) | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 1 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 1 | Coeficiente de Atrito µ – Série 1 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 2 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 2 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 3 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 3 | Coeficiente de Atrito µ – Série 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 11.78 | 847.57 | 962.08 | 0.33 | 717.10 | 797.61 | 0.33 | 786.05 | 866.63 | 0.35 |
| 300 | 23.56 | 1079.37 | 1137.23 | 0.37 | 1046.45 | 1129.73 | 0.28 | 1070.18 | 1186.99 | 0.32 |
| 450 | 35.34 | 1206.32 | 1277.98 | 0.43 | 1141.56 | 1193.95 | 0.30 | 1164.82 | 1224.98 | 0.38 |
| 600 | 47.12 | 1308.47 | 1360.31 | 0.46 | 1319.96 | 1381.61 | 0.30 | 1319.96 | 1384.52 | 0.36 |
| 750 | 58.90 | 1411.42 | 1467.12 | 0.46 | 1394.11 | 1449.41 | 0.25 | 1411.15 | 1474.69 | 0.32 |
| 900 | 70.69 | 1498.96 | 1567.10 | 0.26 | 1478.82 | 1530.53 | 0.41 | 1506.20 | 1566.36 | 0.38 |
| 1050 | 82.47 | 1566.77 | 1615.84 | 0.42 | 1533.03 | 1585.36 | 0.22 | 1566.16 | 1628.96 | 0.28 |
| 1200 | 94.25 | 1663.97 | 1718.32 | 0.46 | 1613.54 | 1654.58 | 0.32 | 1668.30 | 1737.05 | 0.34 |
| 1350 | 106.03 | 1706.02 | 1765.10 | 0.58 | 1650.59 | 1694.26 | 0.34 | 1711.97 | 1772.67 | 0.38 |

Tabela 5.16: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-NP-DÚPLEX

| Rotações (rev) | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) – 1 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –2 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vs}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_s$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_s$) (%) | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 1 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 2 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 3 | MÉDIA $\overline{Vc}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_c$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_c$) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 2.03E-03 | 1.04E-03 | 1.50E-03 | 1.52E-03 | 4.95E-04 | 32.5 | 1.34E-03 | 5.51E-04 | 7.16E-04 | 8.69E-04 | 4.16E-04 | 47.9 |
| 300 | 5.33E-03 | 4.71E-03 | 5.15E-03 | 5.06E-03 | 3.19E-04 | 6.3 | 1.24E-03 | 1.69E-03 | 2.65E-03 | 1.86E-03 | 7.20E-04 | 38.7 |
| 450 | 8.32E-03 | 6.67E-03 | 7.23E-03 | 7.41E-03 | 8.39E-04 | 11.3 | 2.16E-03 | 1.31E-03 | 1.62E-03 | 1.70E-03 | 4.30E-04 | 25.4 |
| 600 | 1.15E-02 | 1.19E-02 | 1.19E-02 | 1.18E-02 | 2.31E-04 | 2.0 | 1.94E-03 | 2.39E-03 | 2.51E-03 | 2.28E-03 | 3.00E-04 | 13.2 |
| 750 | 1.56E-02 | 1.48E-02 | 1.56E-02 | 1.53E-02 | 4.62E-04 | 3.0 | 2.61E-03 | 2.50E-03 | 3.01E-03 | 2.71E-03 | 2.68E-04 | 9.9 |
| 900 | 1.98E-02 | 1.88E-02 | 2.02E-02 | 1.96E-02 | 7.21E-04 | 3.7 | 3.87E-03 | 2.77E-03 | 3.43E-03 | 3.36E-03 | 5.54E-04 | 16.5 |
| 1050 | 2.37E-02 | 2.17E-02 | 2.36E-02 | 2.30E-02 | 1.13E-03 | 4.9 | 3.11E-03 | 3.12E-03 | 4.03E-03 | 3.42E-03 | 5.28E-04 | 15.4 |
| 1200 | 3.01E-02 | 2.66E-02 | 3.04E-02 | 2.90E-02 | 2.11E-03 | 7.3 | 4.14E-03 | 2.82E-03 | 5.35E-03 | 4.10E-03 | 1.27E-03 | 30.8 |
| 1350 | 3.33E-02 | 2.91E-02 | 3.37E-02 | **3.20E-02** | 2.55E-03 | 8.0 | 4.87E-03 | 3.22E-03 | 5.06E-03 | **4.38E-03** | 1.01E-03 | 23.1 |

Tabela 5.17: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-NP-DÚPLEX

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Espessura (média) do recobrimento t̄ (µm) | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 1 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 2 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 3 | MÉDIA (m³/m*N) | DESVIO (m³/m*N) | Coef. Var. CV (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 3.37E-03 | 1.59E-03 | 2.22E-03 | 2.39E-03 | 9.03E-04 | | | | | | | |
| 300 | 6.57E-03 | 6.40E-03 | 7.80E-03 | 6.92E-03 | 7.64E-04 | | | | | | | |
| 450 | 1.05E-02 | 7.98E-03 | 8.84E-03 | 9.11E-03 | 1.28E-03 | | | | | | | |
| 600 | 1.34E-02 | 1.43E-02 | 1.44E-02 | 1.40E-02 | 5.51E-04 | | | | | | | |
| 750 | 1.82E-02 | 1.73E-02 | 1.86E-02 | 1.80E-02 | 6.66E-04 | **1.59** | ks = 2.47E-12 ; kc = 3.33E-13 | ks = 2.56E-12 ; kc = 2.60E-13 | ks = 2.34E-12 ; kc = 4.05E-13 | $\overline{k_s}$ = **2.46E-12** ; $\overline{k_c}$ = **3.33E-13** | Δks = 1.11E-13 ; Δkc = 7.25E-14 | CV ks = 4.5% ; CV kc = 21.8% |
| 900 | 2.37E-02 | 2.16E-02 | 2.36E-02 | 2.30E-02 | 1.18E-03 | | | | | | | |
| 1050 | 2.68E-02 | 2.48E-02 | 2.77E-02 | 2.64E-02 | 1.48E-03 | | | | | | | |
| 1200 | 3.42E-02 | 2.94E-02 | 3.58E-02 | 3.31E-02 | 3.33E-03 | | | | | | | |
| 1350 | 3.81E-02 | 3.24E-02 | 3.88E-02 | **3.64E-02** | 3.51E-03 | | | | | | | |

Os valores referidos na Tabela 5.17 para os coeficientes de desgaste do substrato ($k_s$) e do recobrimento ($k_c$) foram obtidos mediante análise de regressão conforme equações 5.5 e 5.6. A análise de regressão resultante para a série No. 1 do sistema UBC-NP-DÚPLEX é mostrada na Figura 5.44.

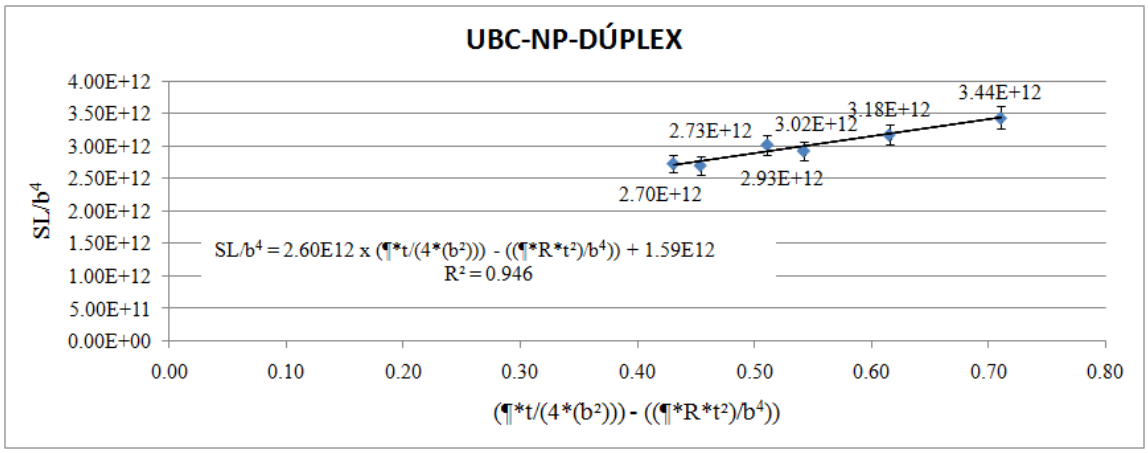



Figura 5.44: Análise de regressão, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1.

Os resultados de intercepto e inclinação da reta de regressão para cada série de ensaios, e também os resultados de espessura do recobrimento em cada caso, são reportados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Resultados para cada série, UBC-NP-DÚPLEX

| Série de ensaios | Intercepto (c) | Inclinação (m) | Coeficiente de desgaste do substrato $k_s$ ($m^3$/m.N) | Coeficiente de desgaste do recobrimento $k_c$ ($m^3$/m.N) | Espessura do recobrimento t (µm) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.59E+12 | 2.60E+12 | 2.47E-12 | 3.33E-13 | 1.758 |
| 2 | 1.54E+12 | 3.45E+12 | 2.56E-12 | 2.60E-13 | 1.541 |
| 3 | 1.68E+12 | 2.04E+12 | 2.34E-12 | 4.05E-13 | 1.479 |
| Média | | | **2.46E-12** | **3.33E-13** | **1.59** |
| Desvio | | | 1.11E-13 | 7.25E-14 | 0.15 |
| Coeficiente de Variação (%) | | | 4.5 | 21.8 | 9.2 |

Os valores médios calculados para os coeficientes de desgaste resultaram: no substrato $k_s = 2.46x10^{-12}m^3/m.N$, e no recobrimento $k_c = 3.33x10^{-13}m^3/m.N$. Após 1350rev, o volume desgastado total médio calculado com base nos diâmetros da calota resultou $V_t = 3.64x10^{-2}mm^3$. O coeficiente de desgaste do conjugado, se calculado com base no volume desgastado total como $k = V_t/S.L$, resulta $k = 1.37x10^{-12}m^3/N.m$.

A Figura 5.45 mostra a calota produzida após 1350rev, conforme registrada por microscopia óptica e com a medição do diâmetro em software de análise de imagens. Nas Figuras 5.46 a 5.50 são apresentados os resultados obtidos por perfilometria de contato, para esta mesma calota de desgaste. Os resultados de volume desgastado após 1350rev, medidos por perfilometria de contato, são referidos na Tabela 5.19.

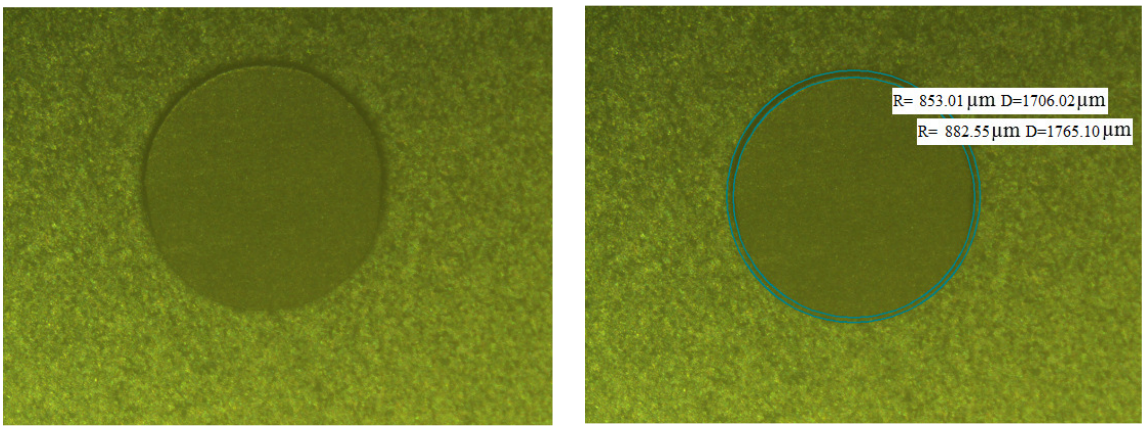



Figura 5.45: Calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1.

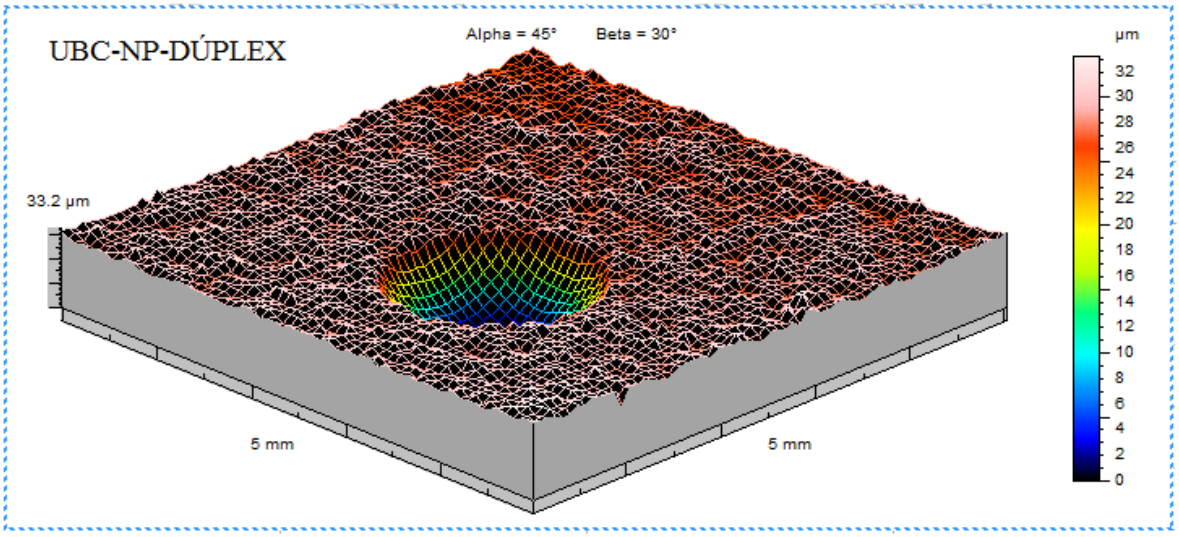



Figura 5.46: Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1.

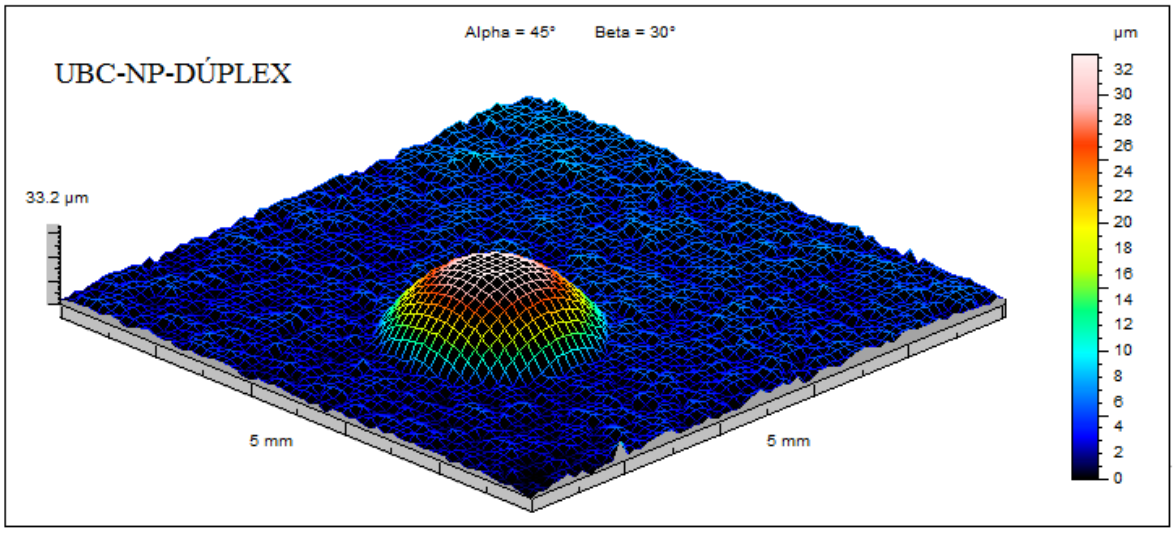



Figura 5.47: Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1.

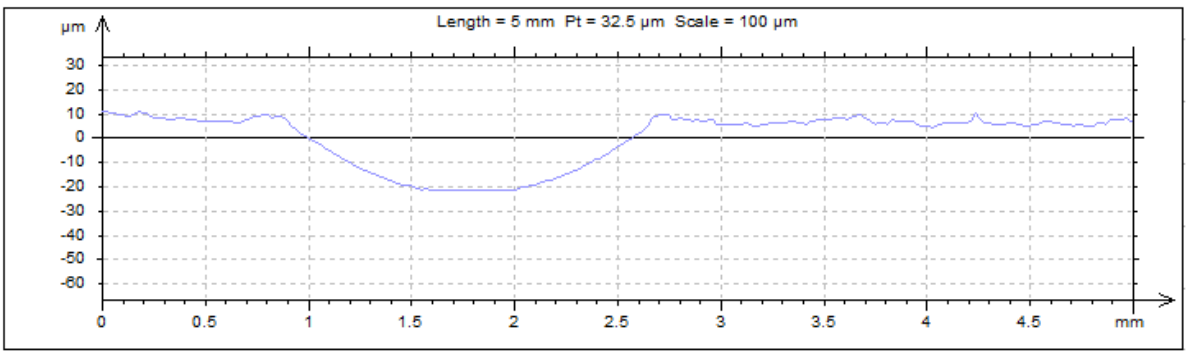



Figura 5.48: Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1.

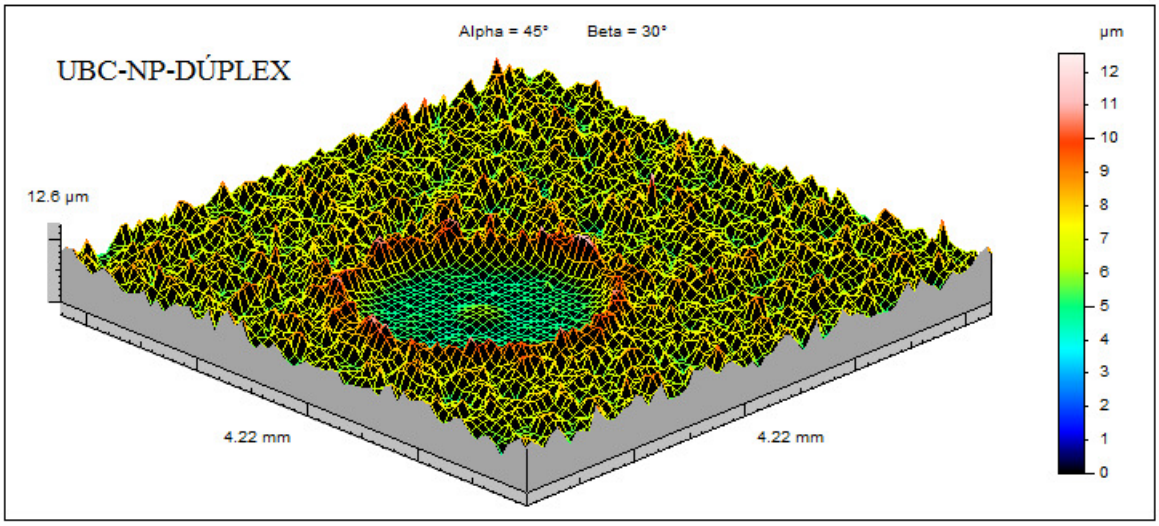



Figura 5.49: Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX série No. 1.

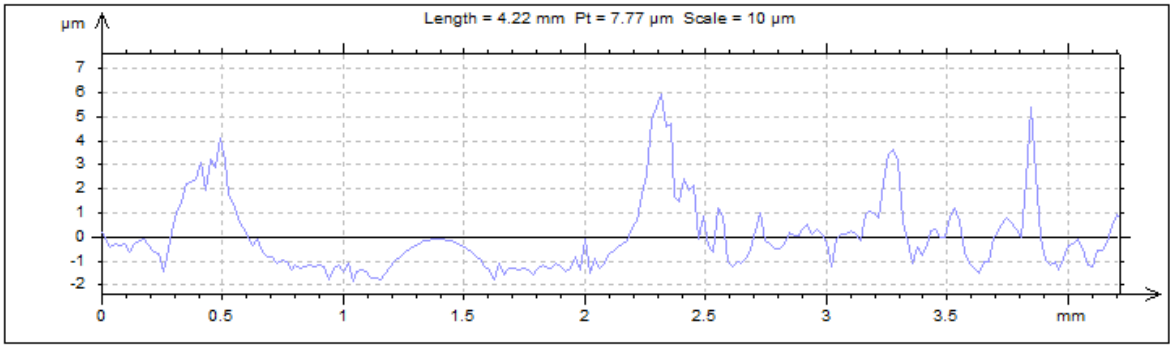



Figura 5.50: Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX, série No. 1.

Tabela 5.19: Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-NP-DÚPLEX

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 1 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 2 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1350 | 3.48E-02 | 3.97E-02 | 3.95E-02 | **3.80E-02** | 2.77E-03 | 7.3 | 1.31E-12 | 1.50E-12 | 1.49E-12 | **1.43E-12** | 1.05E-13 | 7.3 |

O valor médio para o coeficiente de desgaste do conjugado com base na perfilometria de contato resultou k = $1.43 \times 10^{-12}$m³/m.N, para um volume $V_t = 3.80 \times 10^{-2}$mm³.

## [F] Sistema dúplex sobre substrato polido, UBC-P-DÚPLEX

A Tabela 5.20 mostra os valores medidos para os diâmetros e para o coeficiente de atrito nas calotas UBC-P-DÚPLEX. As Tabelas 5.21 e 5.22 mostram os parâmetros de desgaste calculados, e os valores calculados da espessura do recobrimento (Eq. 5.4).

Tabela 5.20: Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-P-DÚPLEX

| Rotações (rev) | Distância Deslizada (m) | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 1 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 1 | Coeficiente de Atrito µ – Série 1 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 2 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 2 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 3 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 3 | Coeficiente de Atrito µ – Série 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 11.78 | 407.43 | 659.64 | 0.31 | 389.51 | 652.61 | 0.22 | 439.94 | 679.58 | 0.41 |
| 300 | 23.56 | 603.19 | 825.94 | 0.41 | 667.75 | 879.07 | 0.20 | 680.53 | 916.12 | 0.37 |
| 450 | 35.34 | 855.88 | 1021.98 | 0.31 | 868.73 | 1033.67 | 0.23 | 879.88 | 1031.71 | 0.42 |
| 600 | 47.12 | 1017.65 | 1163.80 | 0.26 | 1023.26 | 1158.26 | 0.18 | 1043.34 | 1140.68 | 0.36 |
| 750 | 58.90 | 1127.84 | 1258.10 | 0.22 | 1140.34 | 1267.23 | 0.37 | 1143.32 | 1274.26 | 0.40 |
| 900 | 70.69 | 1238.91 | 1365.25 | 0.38 | 1241.41 | 1364.84 | 0.26 | 1277.91 | 1395.94 | 0.22 |
| 1050 | 82.47 | 1346.32 | 1454.62 | 0.31 | 1353.28 | 1465.70 | 0.24 | 1345.51 | 1452.66 | 0.28 |
| 1200 | 94.25 | 1414.94 | 1520.73 | 0.23 | 1442.31 | 1548.18 | 0.25 | 1452.79 | 1558.59 | 0.31 |
| 1350 | 106.03 | 1482.94 | 1582.04 | 0.25 | 1499.64 | 1596.91 | 0.21 | 1472.40 | 1571.63 | 0.30 |

Tabela 5.21: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-P-DÚPLEX

| Rotações (rev) | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) – 1 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –2 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vs}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_s$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_s$) (%) | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 1 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 2 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 3 | MÉDIA $\overline{Vc}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_c$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_c$) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 1.08E-04 | 9.04E-05 | 1.47E-04 | 1.15E-04 | 2.90E-05 | 25.2 | 6.36E-04 | 6.22E-04 | 6.91E-04 | 6.50E-04 | 3.65E-05 | 5.6 |
| 300 | 5.20E-04 | 7.81E-04 | 8.42E-04 | 7.14E-04 | 1.71E-04 | 23.9 | 1.31E-03 | 1.57E-03 | 1.93E-03 | 1.60E-03 | 3.11E-04 | 19.4 |
| 450 | 2.11E-03 | 2.24E-03 | 2.35E-03 | 2.23E-03 | 1.20E-04 | 5.4 | 2.18E-03 | 2.25E-03 | 2.10E-03 | 2.18E-03 | 7.51E-05 | 3.4 |
| 600 | 4.21E-03 | 4.31E-03 | 4.65E-03 | 4.39E-03 | 2.31E-04 | 5.3 | 3.00E-03 | 2.77E-03 | 2.00E-03 | 2.59E-03 | 5.24E-04 | 20.2 |
| 750 | 6.35E-03 | 6.64E-03 | 6.71E-03 | 6.57E-03 | 1.91E-04 | 2.9 | 3.49E-03 | 3.49E-03 | 3.65E-03 | 3.54E-03 | 9.24E-05 | 2.6 |
| 900 | 9.25E-03 | 9.33E-03 | 1.05E-02 | 9.69E-03 | 7.00E-04 | 7.2 | 4.40E-03 | 4.31E-03 | 4.45E-03 | 4.39E-03 | 7.09E-05 | 1.6 |
| 1050 | 1.29E-02 | 1.32E-02 | 1.29E-02 | 1.30E-02 | 1.73E-04 | 1.3 | 4.69E-03 | 4.96E-03 | 4.62E-03 | 4.76E-03 | 1.80E-04 | 3.8 |
| 1200 | 1.57E-02 | 1.70E-02 | 1.75E-02 | 1.67E-02 | 9.29E-04 | 5.6 | 5.27E-03 | 5.58E-03 | 5.69E-03 | 5.51E-03 | 2.18E-04 | 4.0 |
| 1350 | 1.90E-02 | 1.99E-02 | **1.85E-02** | 1.91E-02 | 7.09E-04 | 3.7 | 5.62E-03 | 5.69E-03 | 5.51E-03 | **5.61E-03** | 9.07E-05 | 1.6 |

Tabela 5.22: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-P-DÚPLEX

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Espessura (média) do recobrimento $\bar{t}$ (µm) | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 1 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 2 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 3 | MÉDIA (m³/m*N) | DESVIO (m³/m*N) | Coef. Var. CV (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 7.44E-04 | 7.13E-04 | 8.38E-04 | 7.65E-04 | 6.51E-05 | | | | | | | |
| 300 | 1.83E-03 | 2.35E-03 | 2.77E-03 | 2.32E-03 | 4.71E-04 | | | | | | | |
| 450 | 4.29E-03 | 4.49E-03 | 4.45E-03 | 4.41E-03 | 1.06E-04 | | | | | | | |
| 600 | 7.21E-03 | 7.07E-03 | 6.65E-03 | 6.98E-03 | 2.91E-04 | | | | | | | |
| 750 | 9.84E-03 | 1.01E-02 | 1.04E-02 | 1.01E-02 | 2.80E-04 | **3.1** | ks = 4.21E-12 ; kc = 2.68E-13 | ks = 5.37E-12 ; kc = 2.63E-13 | ks = 4.49E-12 ; kc = 2.52E-13 | $\overline{k_s}$ = **4.69E-12** ; $\overline{k_c}$ = **2.61E-13** | Δks = 6.05E-13 ; Δkc = 8.19E-15 | CV ks = 12.9% ; CV kc = 3.1% |
| 900 | 1.36E-02 | 1.36E-02 | 1.49E-02 | 1.40E-02 | 7.51E-04 | | | | | | | |
| 1050 | 1.76E-02 | 1.81E-02 | 1.75E-02 | 1.77E-02 | 3.21E-04 | | | | | | | |
| 1200 | 2.10E-02 | 2.26E-02 | 2.32E-02 | 2.23E-02 | 1.14E-03 | | | | | | | |
| 1350 | 2.46E-02 | 2.55E-02 | 2.40E-02 | **2.47E-02** | 7.55E-04 | | | | | | | |

Os valores referidos na Tabela 5.22 para os coeficientes de desgaste do substrato ($k_s$) e do recobrimento ($k_c$) foram obtidos mediante análise de regressão conforme equações 5.5 e 5.6. A análise de regressão resultante para a série No. 1 do sistema UBC-P-DÚPLEX é mostrada na Figura 5.51.

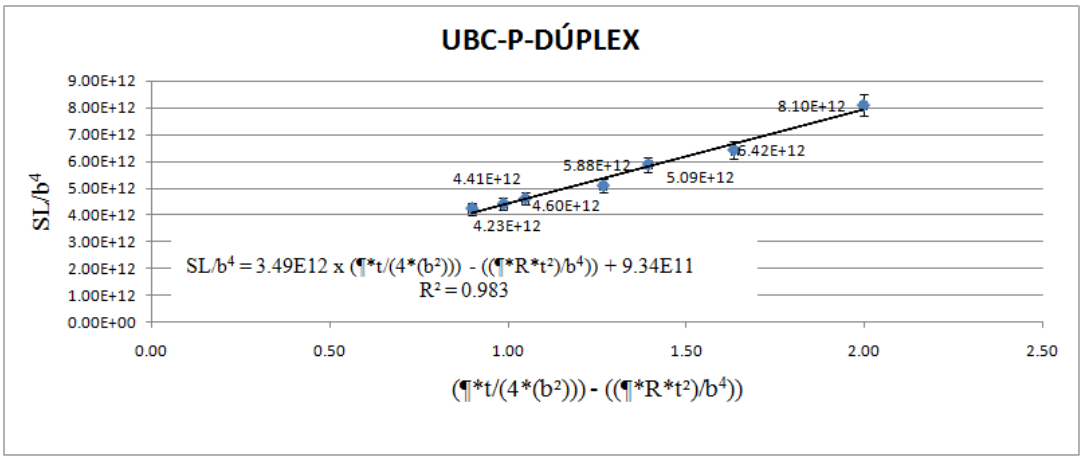



Figura 5.51: Análise de regressão, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1.

Os resultados de intercepto e inclinação da reta de regressão para cada série de ensaios, e também os resultados de espessura do recobrimento em cada caso, são reportados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23: Resultados para cada série, UBC-P-DÚPLEX

| Série de ensaios | Intercepto (c) | Inclinação (m) | Coeficiente de desgaste do substrato $k_s$ ($m^3$/m.N) | Coeficiente de desgaste do recobrimento $k_c$ ($m^3$/m.N) | Espessura do recobrimento t (µm) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9.34E+11 | 3.49E+12 | 4.21E-12 | 2.68E-13 | 3.132 |
| 2 | 8.74E+11 | 3.75E+12 | 4.49E-12 | 2.52E-13 | 2.946 |
| 3 | 7.31E+11 | 3.62E+12 | 5.37E-12 | 2.63E-13 | 3.099 |
| Média | | | **4.69E-12** | **2.61E-13** | **3.1** |
| Desvio | | | 6.05E-13 | 8.19E-15 | 0.10 |
| Coeficiente de Variação (%) | | | 12.9 | 3.1 | 3.2 |

Os valores médios calculados para os coeficientes de desgaste resultaram: no substrato $k_s = 4.69x10^{-12}m^3/m.N$, e no recobrimento $k_c = 2.61x10^{-13}m^3/m.N$. Após 1350rev, o volume desgastado total médio calculado com base nos diâmetros da calota resultou $V_t = 2.47x10^{-2}mm^3$. O coeficiente de desgaste do conjugado, se calculado com base no volume desgastado total como $k = V_t/S.L$, resulta $k = 9.32x10^{-13}m^3/N.m$.

A Figura 5.52 mostra a calota produzida após 1350rev, conforme registrada por microscopia óptica e com a medição do diâmetro em software de análise de imagens. Nas Figuras 5.53 5.57 são apresentados os resultados obtidos por perfilometria de contato, para esta mesma calota de desgaste. Os resultados de volume desgastado após 1350rev, medidos por perfilometria de contato, são referidos na Tabela 5.24.

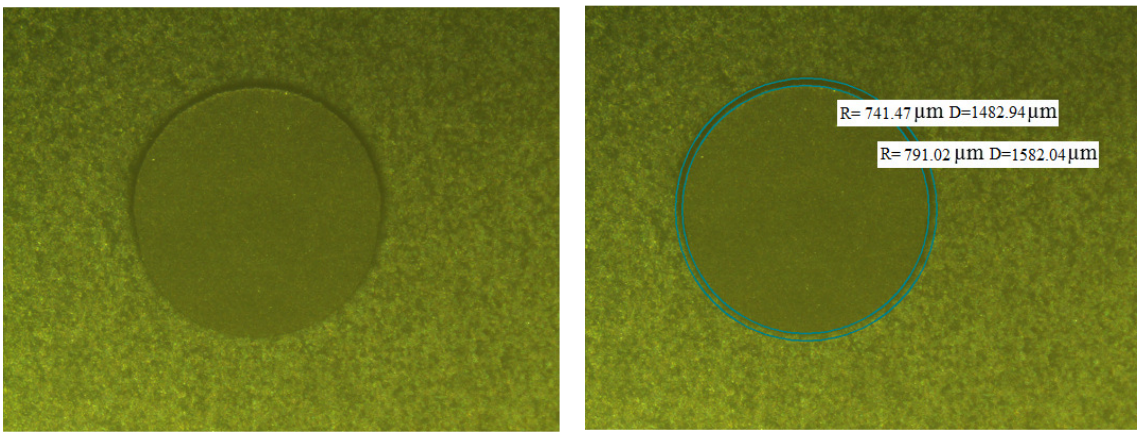



Figura 5.52: Calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1.

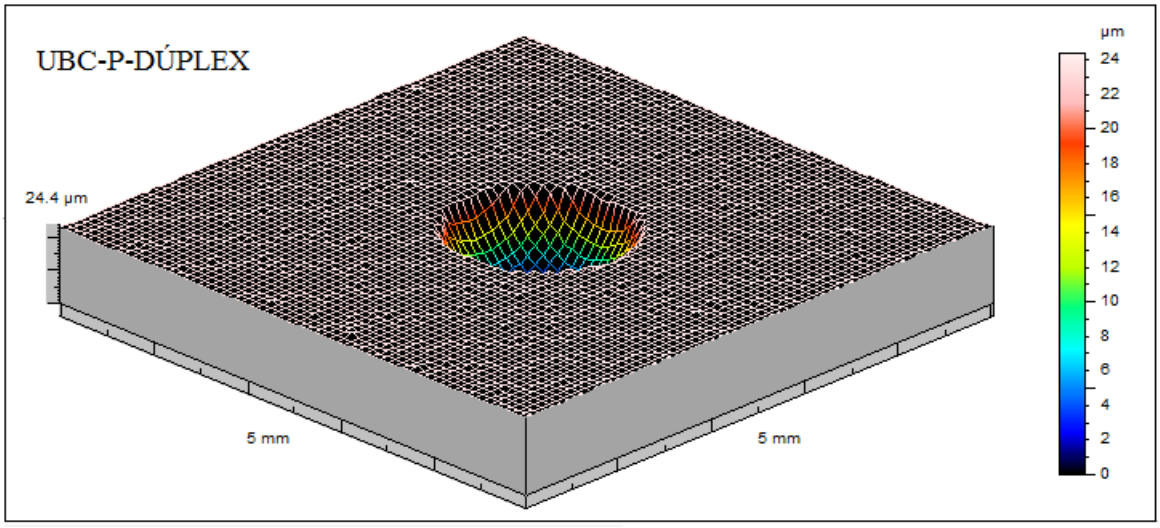



Figura 5.53: Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1.

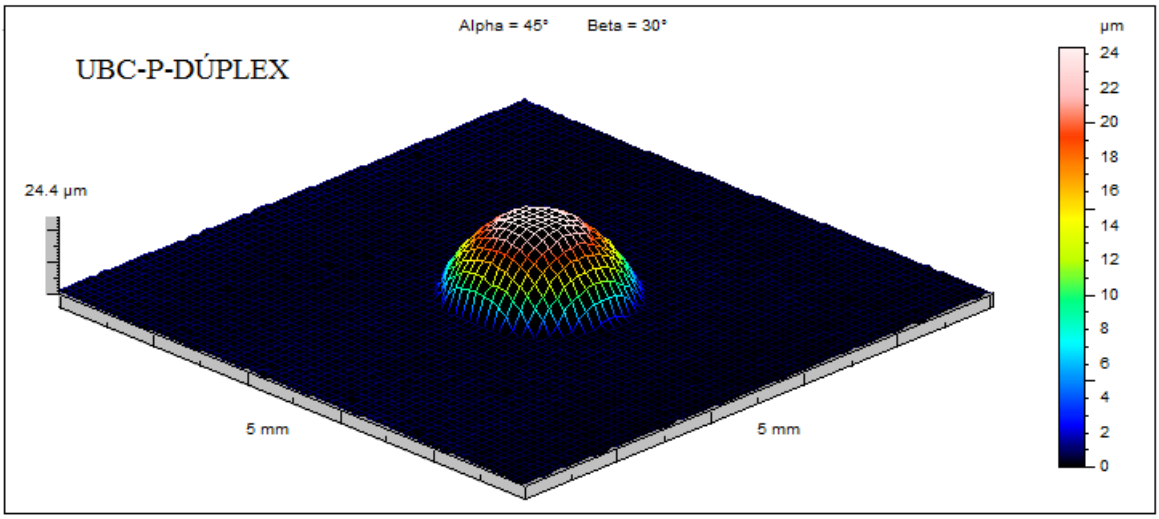



Figura 5.54: Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1.

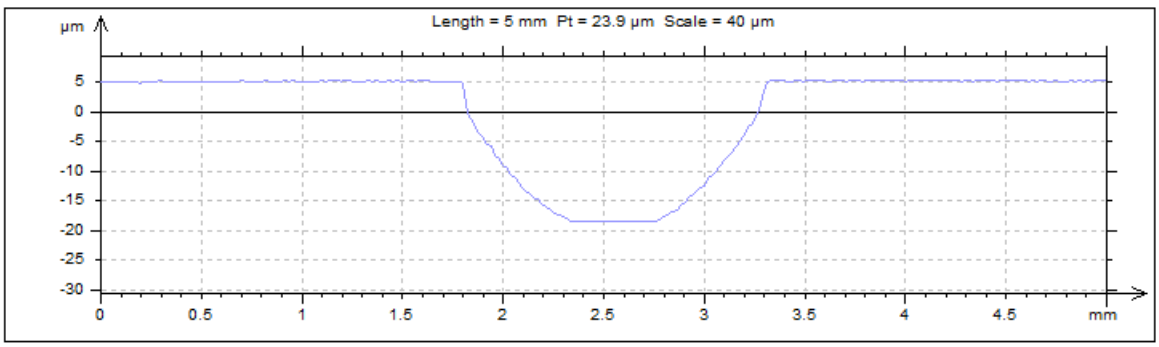



Figura 5.55: Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1.

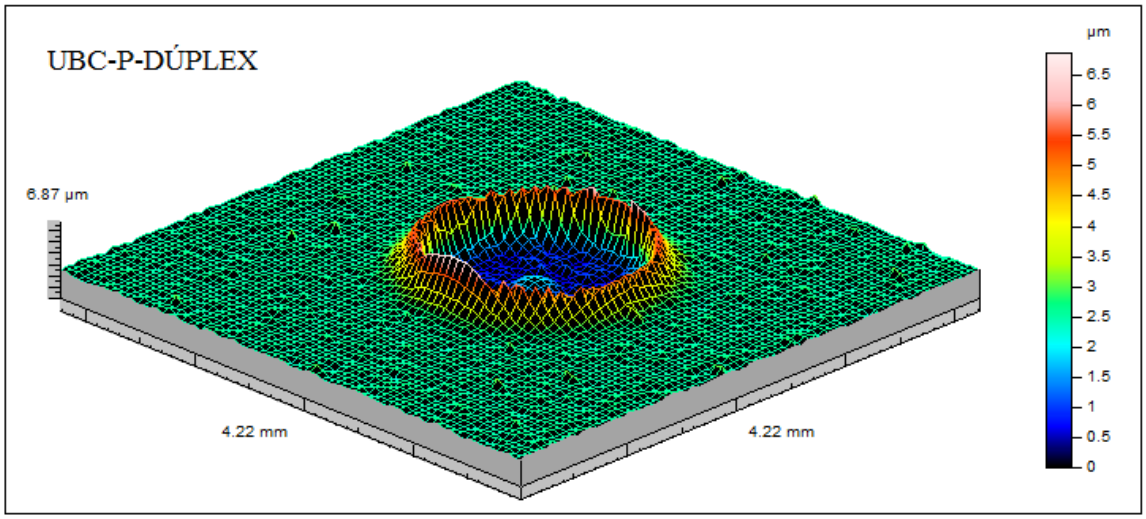



Figura 5.56: Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX série No. 1.

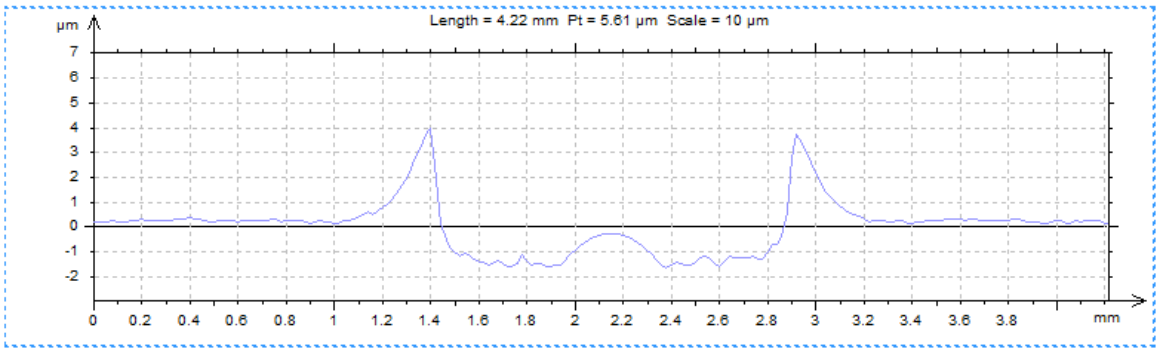



Figura 5.57: Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX, série No. 1.

Tabela 5.24: Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-P-DÚPLEX

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 1 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 2 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1350 | 2.54E-02 | 2.63E-02 | 2.60E-02 | **2.59E-02** | 4.58E-04 | 1.8 | 9.58E-13 | 9.92E-13 | 9.81E-13 | **9.77E-13** | 1.73E-14 | 1.8 |

O valor médio para o coeficiente de desgaste do conjugado com base na perfilometria de contato resultou k = $9.77 \times 10^{-13} m^3/m.N$, para um volume $V_t = 2.59 \times 10^{-2} mm^3$.

## [G] Sistema UBC-EG, aço eletrogalvanizado

A Tabela 5.25 mostra os valores medidos para os diâmetros e para o coeficiente de atrito nas calotas UBC-EG. As Tabelas 5.26 e 5.27 mostram os parâmetros de desgaste calculados, e os valores calculados da espessura do recobrimento (Eq. 5.4).

Tabela 5.25: Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-EG

| Rotações (rev) | Distância Deslizada (m) | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 1 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 1 | Coeficiente de Atrito µ – Série 1 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 2 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 2 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 3 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 3 | Coeficiente de Atrito µ – Série 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 11.78 | 1000.21 | 1414.94 | 0.77 | 1006.83 | 1312.12 | 0.40 | 959.58 | 1283.59 | 0.24 |
| 300 | 23.56 | 1173.47 | 1510.45 | 0.45 | 1158.53 | 1448.19 | 0.28 | 1216.87 | 1505.79 | 0.40 |
| 450 | 35.34 | 1357.41 | 1615.98 | 0.31 | 1329.42 | 1573.66 | 0.25 | 1320.03 | 1589.21 | 0.34 |
| 600 | 47.12 | 1455.50 | 1698.31 | 0.42 | 1408.58 | 1654.31 | 0.31 | 1383.64 | 1641.13 | 0.33 |
| 750 | 58.90 | 1505.25 | 1745.57 | 0.44 | 1511.54 | 1728.73 | 0.22 | 1493.76 | 1734.68 | 0.31 |
| 900 | 70.69 | 1610.84 | 1836.08 | 0.28 | 1533.51 | 1760.91 | 0.26 | 1565.28 | 1797.89 | 0.28 |
| 1050 | 82.47 | 1660.59 | 1868.53 | 0.56 | 1615.50 | 1838.72 | 0.52 | 1593.47 | 1827.50 | 0.26 |
| 1200 | 94.25 | 1702.30 | 1902.06 | 0.35 | 1668.77 | 1874.55 | 0.43 | 1690.81 | 1892.26 | 0.40 |
| 1350 | 106.03 | 1738.20 | 1927.34 | 0.52 | 1743.61 | 1943.77 | 0.33 | 1720.22 | 1919.23 | 0.36 |

Tabela 5.26: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-EG

| Rotações (rev) | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) – 1 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –2 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vs}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_s$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_s$) (%) | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 1 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 2 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 3 | MÉDIA $\overline{Vc}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_c$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_c$) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 3.93E-03 | 4.04E-03 | 3.33E-03 | 3.77E-03 | 3.82E-04 | 10.1 | 1.18E-02 | 7.61E-03 | 7.34E-03 | 8.92E-03 | 2.50E-03 | 28.0 |
| 300 | 7.45E-03 | 7.07E-03 | 8.61E-03 | 7.71E-03 | 8.02E-04 | 10.4 | 1.30E-02 | 1.02E-02 | 1.16E-02 | 1.16E-02 | 1.40E-03 | 12.1 |
| 450 | 1.33E-02 | 1.23E-02 | 1.19E-02 | 1.25E-02 | 7.21E-04 | 5.8 | 1.35E-02 | 1.18E-02 | 1.32E-02 | 1.28E-02 | 9.07E-04 | 7.1 |
| 600 | 1.76E-02 | 1.55E-02 | 1.44E-02 | 1.58E-02 | 1.63E-03 | 10.3 | 1.51E-02 | 1.40E-02 | 1.41E-02 | 1.44E-02 | 6.08E-04 | 4.2 |
| 750 | 2.02E-02 | 2.05E-02 | 1.96E-02 | 2.01E-02 | 4.58E-04 | 2.3 | 1.63E-02 | 1.46E-02 | 1.60E-02 | 1.56E-02 | 9.07E-04 | 5.8 |
| 900 | 2.64E-02 | 2.17E-02 | 2.36E-02 | 2.39E-02 | 2.36E-03 | 9.9 | 1.82E-02 | 1.61E-02 | 1.75E-02 | 1.73E-02 | 1.07E-03 | 6.2 |
| 1050 | 2.99E-02 | 2.67E-02 | 2.53E-02 | 2.73E-02 | 2.36E-03 | 8.6 | 1.81E-02 | 1.82E-02 | 1.85E-02 | 1.83E-02 | 2.08E-04 | 1.1 |
| 1200 | 3.30E-02 | 3.05E-02 | 3.21E-02 | 3.19E-02 | 1.27E-03 | 4.0 | 1.85E-02 | 1.81E-02 | 1.83E-02 | 1.83E-02 | 2.00E-04 | 1.1 |
| 1350 | 3.58E-02 | 3.63E-02 | 3.44E-02 | **3.55E-02** | 9.85E-04 | 2.8 | 1.84E-02 | 1.98E-02 | 1.89E-02 | **1.90E-02** | 7.09E-04 | 3.7 |

Tabela 5.27: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-EG

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Espessura (média) do recobrimento t̄ (µm) | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 1 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 2 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 3 | MÉDIA (m³/m*N) | DESVIO (m³/m*N) | Coef. Var. CV (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 1.58E-02 | 1.17E-02 | 1.07E-02 | 1.27E-02 | 2.70E-03 | | | | | | | |
| 300 | 2.05E-02 | 1.73E-02 | 2.02E-02 | 1.93E-02 | 1.77E-03 | | | | | | | |
| 450 | 2.68E-02 | 2.41E-02 | 2.51E-02 | 2.53E-02 | 1.37E-03 | | | | | | | |
| 600 | 3.27E-02 | 2.94E-02 | 2.85E-02 | 3.02E-02 | 2.21E-03 | | | | | | | |
| 750 | 3.65E-02 | 3.51E-02 | 3.56E-02 | 3.57E-02 | 7.09E-04 | **7.52** | ks = 1.29E-12 ; kc = 6.0E-13 | ks = 1.30E-12 ; kc = 6.45E-13 | ks = 1.35E-12 ; kc = 6.89E-13 | $\overline{k_s}$ = **1.31E-12 ; $\overline{k_c}$ = 6.45E-13** | Δks = 3.21E-14 ; Δkc = 4.45E-14 | CV ks = 2.4.9% ; CV kc = 6.9% |
| 900 | 4.47E-02 | 3.78E-02 | 4.11E-02 | 4.12E-02 | 3.45E-03 | | | | | | | |
| 1050 | 4.79E-02 | 4.49E-02 | 4.39E-02 | 4.56E-02 | 2.08E-03 | | | | | | | |
| 1200 | 5.15E-02 | 4.85E-02 | 5.04E-02 | 5.01E-02 | 1.52E-03 | | | | | | | |
| 1350 | 5.42E-02 | 5.61E-02 | 5.33E-02 | **5.45E-02** | 1.43E-03 | | | | | | | |

Os valores referidos na Tabela 5.27 para os coeficientes de desgaste do substrato ($k_s$) e do recobrimento ($k_c$) foram obtidos mediante análise de regressão conforme equações 5.7 e 5.8. A análise de regressão resultante para a série No. 1 do sistema UBC-EG é mostrada na Figura 5.58.

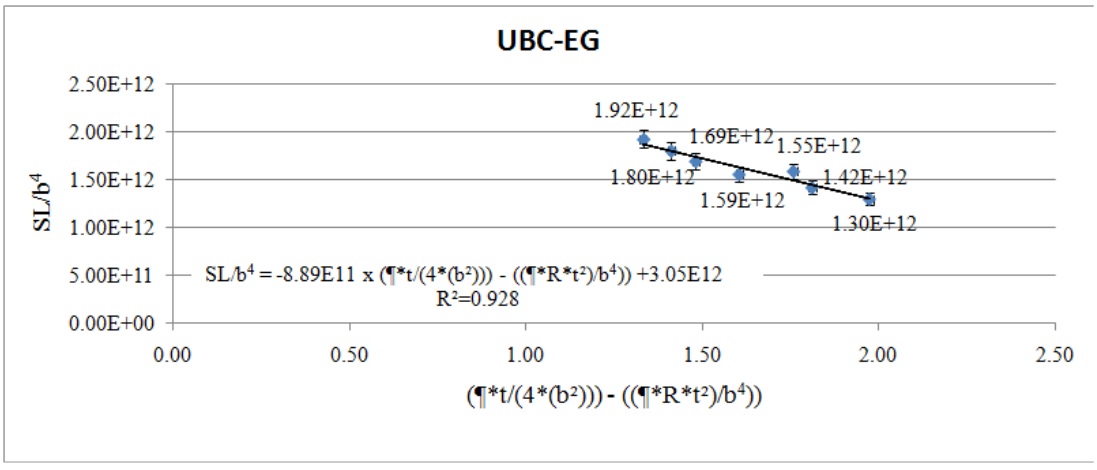



Figura 5.58: Análise de regressão, UBC-EG, série No. 1.

Os resultados de intercepto e inclinação da reta de regressão para cada série de ensaios, e também os resultados de espessura do recobrimento em cada caso, são reportados na Tabela 5.28.

Tabela 5.28: Resultados para cada série, UBC-EG

| Série de ensaios | Intercepto (c) | Inclinação (m) | Coeficiente de desgaste do substrato $k_s$ (m³/m.N) | Coeficiente de desgaste do recobrimento $k_c$ (m³/m.N) | Espessura do recobrimento t (µm) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.05E+12 | -8.89E+11 | 1.29E-12 | 6.00E-13 | 7.469 |
| 2 | 3.02E+12 | -7.83E+11 | 1.30E-12 | 6.45E-13 | 7.423 |
| 3 | 2.92E+12 | -7.08E+11 | 1.35E-12 | 6.89E-13 | 7.660 |
| Média | | | **1.31E-12** | **6.45E-13** | **7.52** |
| Desvio | | | 3.21E-13 | 4.45E-14 | 0.126 |
| Coeficiente de Variação (%) | | | 2.4 | 6.9 | 1.7 |

Os valores médios calculados para os coeficientes de desgaste resultaram: no substrato $k_s = 1.31x10^{-12}m^3/m.N$, e no recobrimento $k_c = 6.45x10^{-13}m^3/m.N$. Após 1350rev, o volume desgastado total médio calculado com base nos diâmetros da calota resultou $V_t = 5.45x10^{-2}mm^3$. O coeficiente de desgaste do conjugado, se calculado com base no volume desgastado total como $k = V_t/S.L$, resulta $k = 2.06x10^{-12}m^3/N.m$.

A Figura 5.59 mostra a calota produzida após 1350rev, conforme registrada por microscopia óptica e com a medição do diâmetro em software de análise de imagens. Nas Figuras 5.60 a 5.64 são apresentados os resultados obtidos por perfilometria de contato, para esta mesma calota de desgaste. Os resultados de volume desgastado após 1350rev, medidos por perfilometria de contato, são referidos na Tabela 5.29.

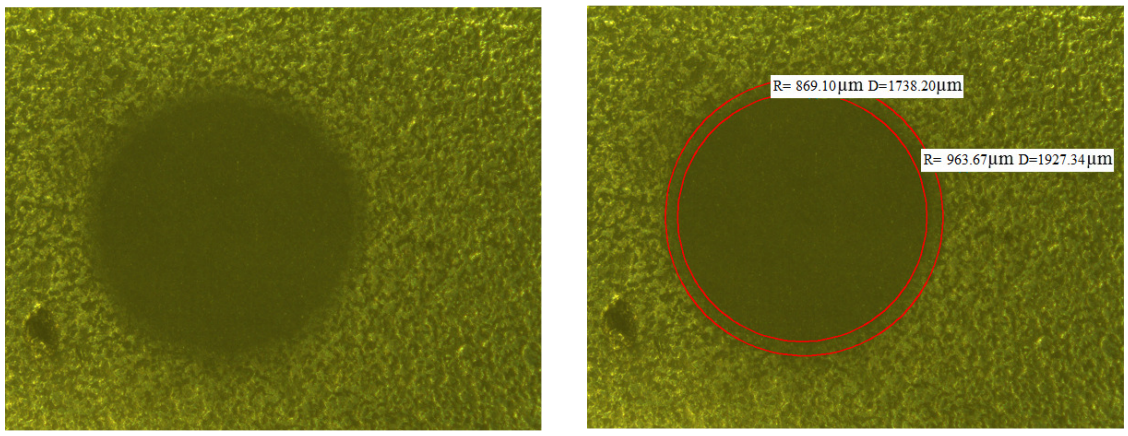



Figura 5.59: Calota de desgaste após 1350rev, UBC-EG, série No. 1.

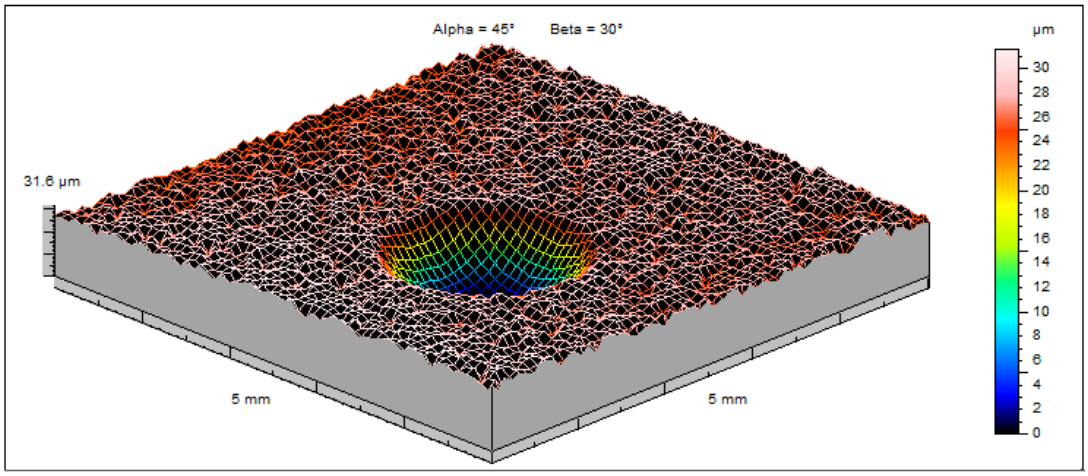



Figura 5.60: Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-EG, série No. 1.

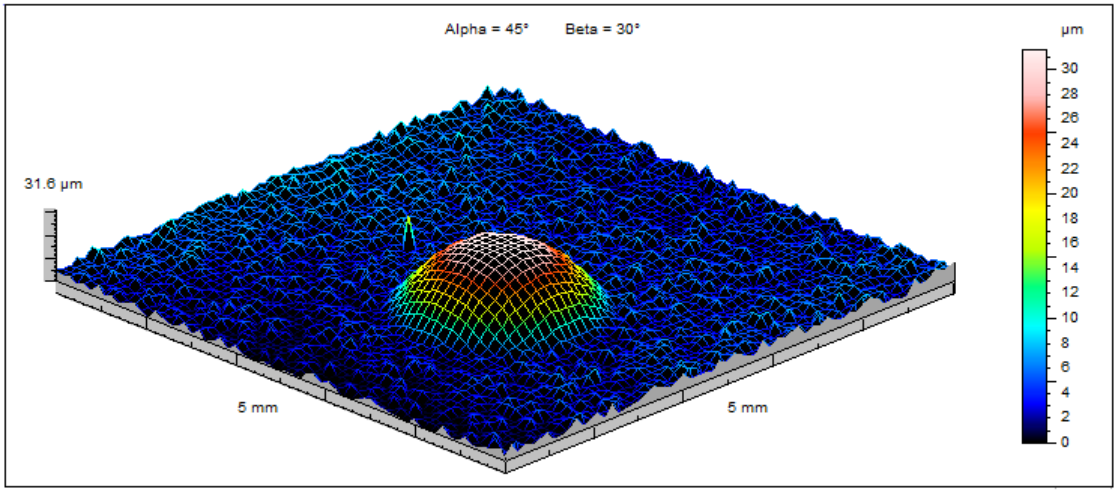



Figura 5.61: Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-EG, série No. 1.

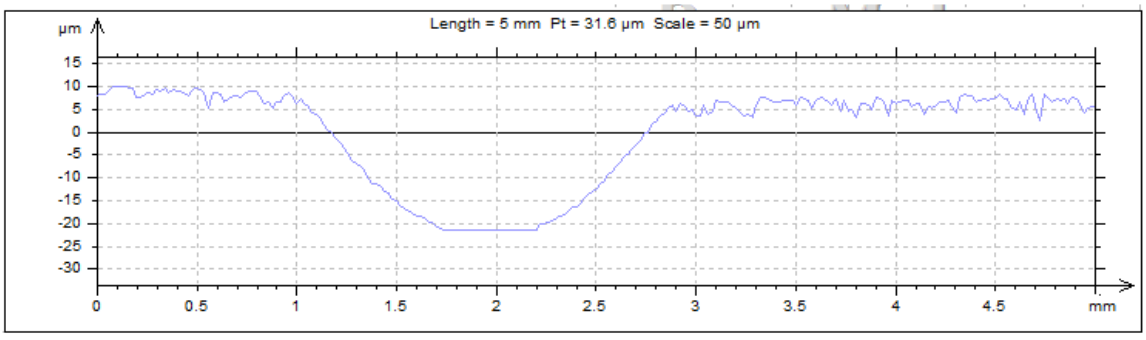



Figura 5.62: Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-EG, série No. 1.

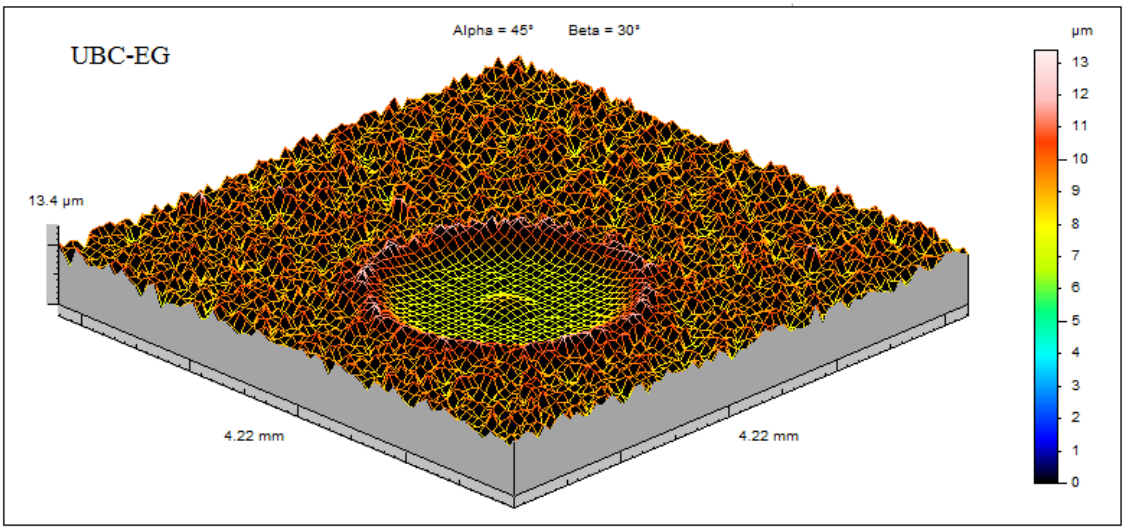



Figura 5.63: Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-EG, série No. 1.

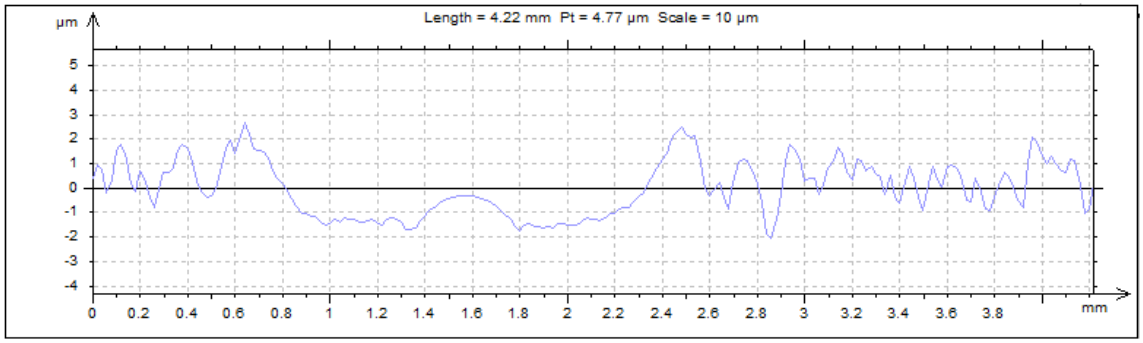



Figura 5.64: Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-EG, série No. 1.

Tabela 5.29: Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-EG

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 1 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 2 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1350 | 4.26E-02 | 3.91E-02 | 3.89E-02 | **4.02E-02** | 2.08E-04 | 5.2 | 1.61E-12 | 1.48E-12 | 1.47E-12 | **1.52E-12** | 7.85E-14 | 5.2 |

O valor médio para o coeficiente de desgaste do conjugado com base na perfilometria de contato resultou k = $1.52 \times 10^{-12}$m³/m.N, para um volume $V_t = 4.02 \times 10^{-2}$mm³.

**[H] Sistema UBC-GI, aço galvanizado por imersão, sem tratamento térmico**

A Tabela 5.30 mostra os valores medidos para os diâmetros e para o coeficiente de atrito nas calotas UBC-GI. As Tabelas 5.31 e 5.32 mostram os parâmetros de desgaste calculados, e os valores calculados da espessura do recobrimento (Eq. 5.4).

Tabela 5.30: Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-GI

| Rotações (rev) | Distância Deslizada (m) | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 1 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 1 | Coeficiente de Atrito µ – Série 1 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 2 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 2 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 3 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 3 | Coeficiente de Atrito µ – Série 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 11.78 | 818.10 | 1381.88 | 0.22 | 909.69 | 1435.28 | 0.27 | 901.24 | 1421.22 | 0.25 |
| 300 | 23.56 | 1044.62 | 1525.80 | 0.20 | 1062.06 | 1553.11 | 0.30 | 1046.25 | 1524.31 | 0.52 |
| 450 | 35.34 | 1197.94 | 1646.74 | 0.35 | 1205.78 | 1628.69 | 0.42 | 1225.32 | 1653.29 | 0.47 |
| 600 | 47.12 | 1316.78 | 1722.31 | 0.31 | 1346.66 | 1736.44 | 0.31 | 1347.13 | 1733.60 | 0.23 |
| 750 | 58.90 | 1405.47 | 1798.02 | 0.23 | 1407.16 | 1784.91 | 0.28 | 1405.74 | 1784.71 | 0.32 |
| 900 | 70.69 | 1474.55 | 1835.07 | 0.28 | 1478.48 | 1837.91 | 0.36 | 1471.31 | 1843.32 | 0.31 |
| 1050 | 82.47 | 1558.52 | 1919.98 | 0.22 | 1545.13 | 1900.44 | 0.47 | 1538.24 | 1910.78 | 0.28 |
| 1200 | 94.25 | 1600.84 | 1952.15 | 0.20 | 1612.60 | 1963.58 | 0.46 | 1616.65 | 1955.06 | 0.39 |
| 1350 | 106.03 | 1635.78 | 1986.76 | 0.27 | 1671.68 | 2000.01 | 0.48 | 1672.83 | 2006.64 | 0.42 |

Tabela 5.31: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-GI

| Rotações (rev) | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) – 1 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –2 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vs}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_s$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_s$) (%) | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 1 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 2 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 3 | MÉDIA $\overline{Vc}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_c$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_c$) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 1.76E-03 | 2.69E-03 | 2.59E-03 | 2.35E-03 | 5.11E-04 | 21.8 | 1.26E-02 | 1.40E-02 | 1.35E-02 | 1.34E-02 | 7.09E-04 | 5.3 |
| 300 | 4.68E-03 | 5.00E-03 | 4.71E-03 | 4.80E-03 | 1.77E-04 | 3.7 | 1.66E-02 | 1.79E-02 | 1.65E-02 | 1.70E-02 | 7.81E-04 | 4.6 |
| 450 | 8.09E-03 | 8.30E-03 | 8.85E-03 | 8.41E-03 | 3.92E-04 | 4.7 | 2.08E-02 | 1.94E-02 | 2.05E-02 | 2.02E-02 | 7.37E-04 | 3.6 |
| 600 | 1.18E-02 | 1.29E-02 | 1.29E-02 | 1.25E-02 | 6.35E-04 | 5.1 | 2.28E-02 | 2.28E-02 | 2.26E-02 | 2.27E-02 | 1.15E-04 | 0.5 |
| 750 | 1.53E-02 | 1.54E-02 | 1.53E-02 | 1.53E-02 | 5.77E-05 | 0.4 | 2.58E-02 | 2.45E-02 | 2.46E-02 | 2.50E-02 | 7.23E-04 | 2.9 |
| 900 | 1.86E-02 | 1.88E-02 | 1.84E-02 | 1.86E-02 | 2.00E-04 | 1.1 | 2.60E-02 | 2.61E-02 | 2.70E-02 | 2.64E-02 | 5.51E-04 | 2.1 |
| 1050 | 2.32E-02 | 2.24E-02 | 2.20E-02 | 2.25E-02 | 6.11E-04 | 2.7 | 3.03E-02 | 2.89E-02 | 3.05E-02 | 2.99E-02 | 8.72E-04 | 2.9 |
| 1200 | 2.58E-02 | 2.66E-02 | 2.68E-02 | 2.64E-02 | 5.29E-04 | 2.0 | 3.13E-02 | 3.19E-02 | 3.06E-02 | 3.13E-02 | 6.51E-04 | 2.1 |
| 1350 | 2.81E-02 | 3.07E-02 | 3.08E-02 | **2.99E-02** | 1.53E-03 | 5.1 | 3.32E-02 | 3.23E-02 | 3.30E-02 | **3.28E-02** | 4.73E-04 | 1.4 |

Tabela 5.32: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-GI

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Espessura (média) do recobrimento t̄ (µm) | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 1 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 2 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 3 | MÉDIA (m³/m*N) | DESVIO (m³/m*N) | Coef. Var. CV (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 1.43E-02 | 1.67E-02 | 1.60E-02 | 1.57E-02 | 1.23E-03 | | | | | | | |
| 300 | 2.13E-02 | 2.29E-02 | 2.12E-02 | 2.18E-02 | 9.54E-04 | | | | | | | |
| 450 | 2.89E-02 | 2.77E-02 | 2.94E-02 | 2.87E-02 | 8.74E-04 | | | | | | | |
| 600 | 3.46E-02 | 3.58E-02 | 3.55E-02 | 3.53E-02 | 6.24E-04 | | | | | | | |
| 750 | 4.11E-02 | 3.99E-02 | 3.99E-02 | 4.03E-02 | 6.93E-04 | **12.31** | ks = 1.29E-12 ; kc = 7.00E-13 | ks = 1.36E-12 ; kc = 7.48E-13 | ks = 1.30E-12 ; kc = 6.97E-13 | $\overline{k_s}$ = **1.32E-12** ; $\overline{k_c}$ = **7.15E-13** | Δks = 3.79E-14 ; Δkc = 2.86E-14 | CV ks = 2.9% ; CV kc = 4.0% |
| 900 | 4.46E-02 | 4.49E-02 | 4.54E-02 | 4.50E-02 | 4.04E-04 | | | | | | | |
| 1050 | 5.35E-02 | 5.13E-02 | 5.24E-02 | 5.24E-02 | 1.10E-03 | | | | | | | |
| 1200 | 5.71E-02 | 5.85E-02 | 5.75E-02 | 5.77E-02 | 7.21E-04 | | | | | | | |
| 1350 | 6.13E-02 | 6.29E-02 | 6.38E-02 | **6.27E-02** | 1.27E-03 | | | | | | | |

Os valores referidos na Tabela 5.32 para os coeficientes de desgaste do substrato ($k_s$) e do recobrimento ($k_c$) foram obtidos mediante análise de regressão conforme equações 5.7 e 5.8. A análise de regressão resultante para a série No. 1 do sistema UBC-GI é mostrada na Figura 5.65.

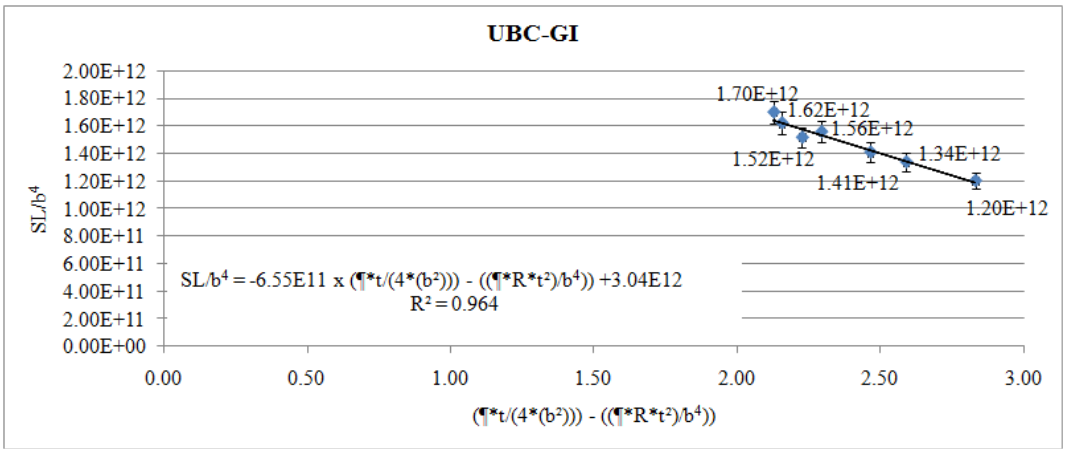



Figura 5.65: Análise de regressão, UBC-GI, série No. 1.

Os resultados de intercepto e inclinação da reta de regressão para cada série de ensaios, e também os resultados de espessura do recobrimento em cada caso, são reportados na Tabela 5.33.

Tabela 5.33: Resultados para cada série, UBC-GI

| Série de ensaios | Intercepto (c) | Inclinação (m) | Coeficiente de desgaste do substrato $k_s$ ($m^3$/m.N) | Coeficiente de desgaste do recobrimento $k_c$ ($m^3$/m.N) | Espessura do recobrimento t (µm) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.04E+12 | -6.55E+11 | 1.29E-12 | 7.00E-13 | 12.46 |
| 2 | 2.89E+12 | -6.02E+11 | 1.36E-12 | 7.48E-13 | 12.17 |
| 3 | 3.02E+12 | -6.65E+11 | 1.30E-12 | 6.97E-13 | 12.29 |
| Média | | | **1.32E-12** | **7.15E-13** | **12.31** |
| Desvio | | | 3.79E-14 | 2.86E-14 | 0.148 |
| Coeficiente de Variação (%) | | | 2.9 | 4.0 | 1.2 |

Os valores médios calculados para os coeficientes de desgaste resultaram: no substrato $k_s = 1.32x10^{-12}m^3/m.N$, e no recobrimento $k_c = 7.15x10^{-13}m^3/m.N$. Após 1350rev, o volume desgastado total médio calculado com base nos diâmetros da calota resultou $V_t = 6.27x10^{-2}mm^3$. O coeficiente de desgaste do conjugado, se calculado com base no volume desgastado total como $k = V_t/S.L$, resulta $k = 2.36x10^{-12}m^3/N.m$.

A Figura 5.66 mostra a calota produzida após 1350rev, conforme registrada por metalografia óptica e com a medição do diâmetro em software de análise de imagens. Nas Figuras 5.67 a 5.71 são apresentados os resultados obtidos por perfilometria de contato, para esta mesma calota de desgaste. Os resultados de volume desgastado após 1350rev, medidos por perfilometria de contato, são referidos na Tabela 5.34.

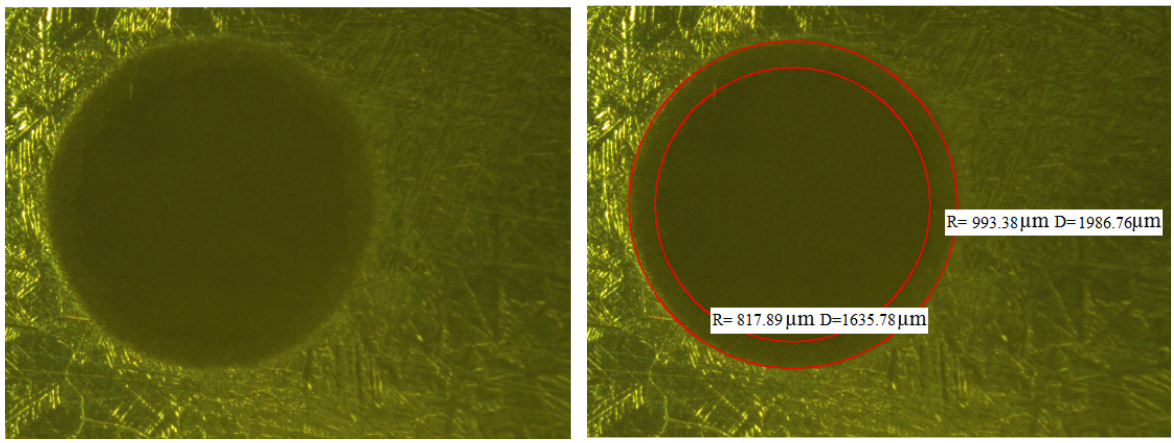



Figura 5.66: Calota de desgaste após 1350rev, UBC-GI, série No. 1.

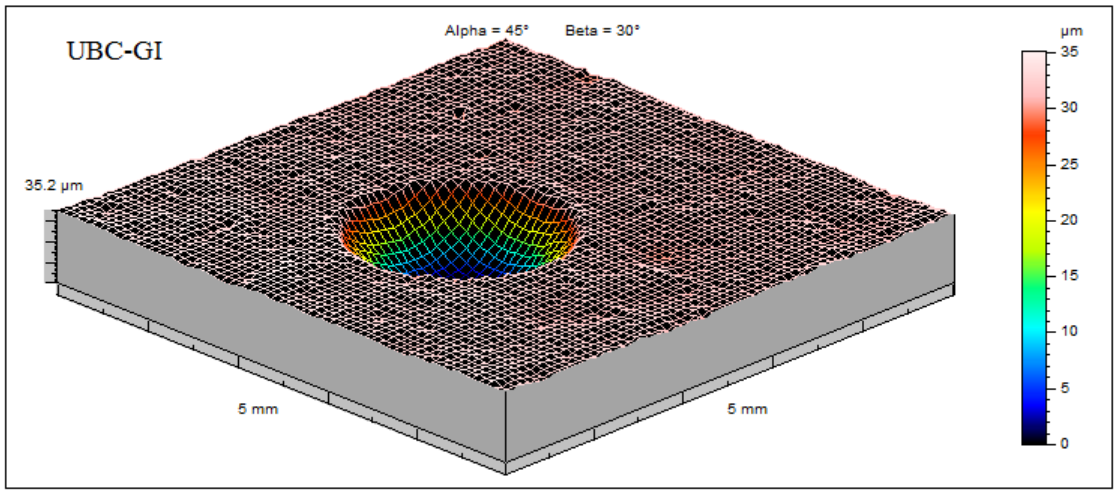



Figura 5.67: Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GI, série No. 1.

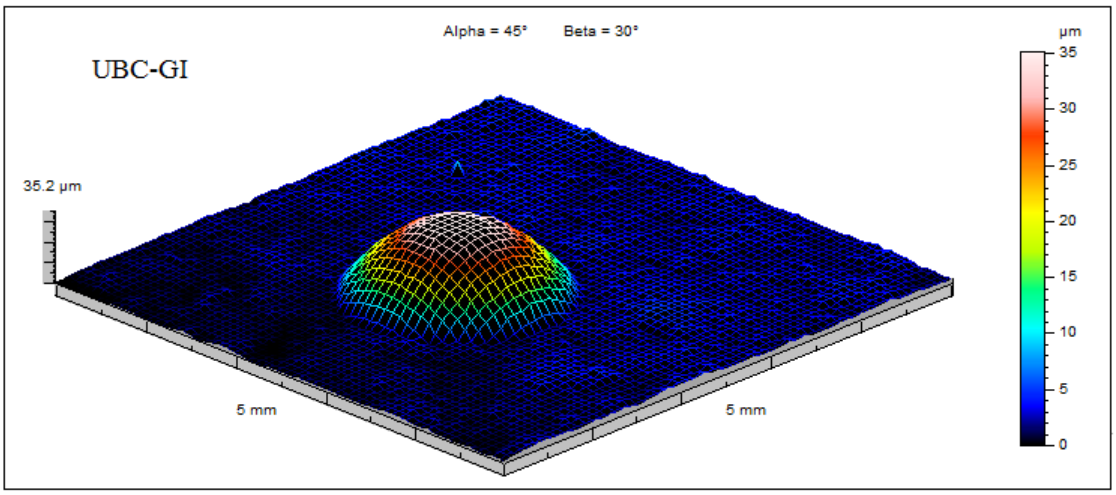



Figura 5.68: Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GI, série No. 1.

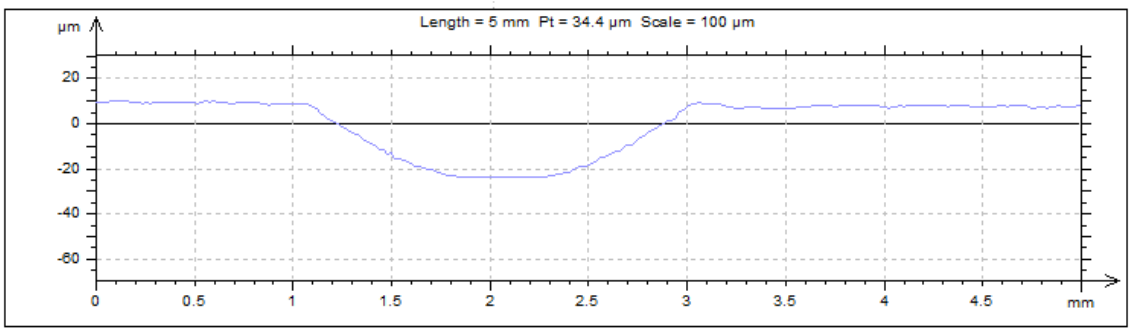



Figura 5.69: Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-GI, série No. 1.

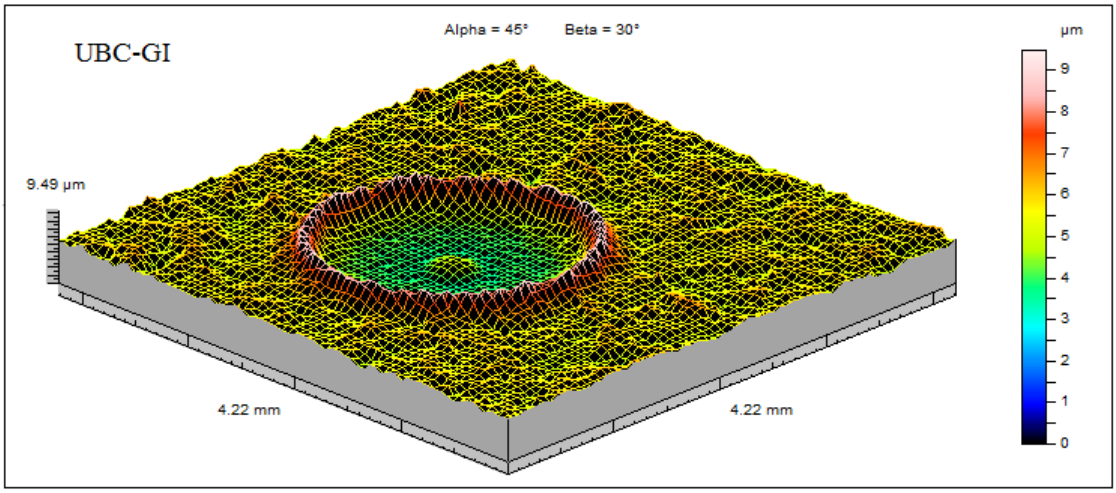



Figura 5.70: Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GI, série No. 1.

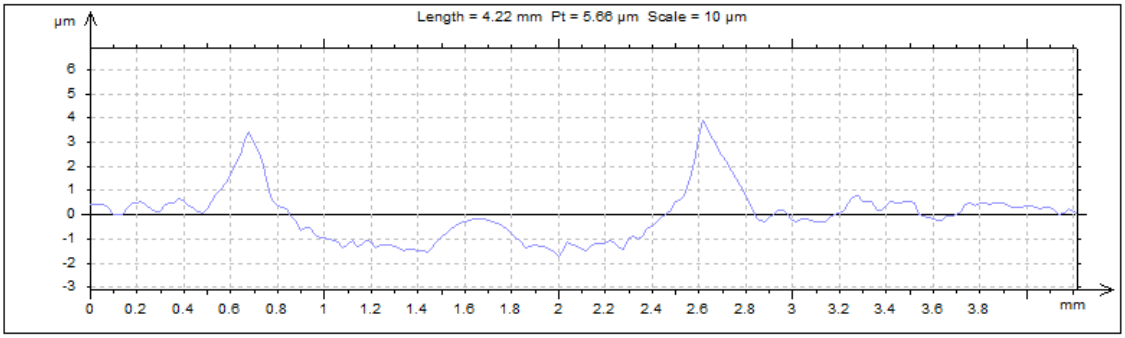



Figura 5.71: Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-GI, série No. 1.

Tabela 5.34: Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-GI

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 1 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 2 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1350 | 5.02E-02 | 4.92E-02 | 4.98E-02 | **4.97E-02** | 5.03E-04 | 1.0 | 1.89E-12 | 1.86E-12 | 1.88E-12 | **1.87E-12** | 1.9E-14 | 1.0 |

O valor médio para o coeficiente de desgaste do conjugado com base na perfilometria de contato resultou k = $1.87 \times 10^{-12}$m³/m.N, para um volume $V_t = 4.97 \times 10^{-2}$mm³.

**[I] Sistema UBC-GA, aço galvanizado por imersão, com tratamento térmico**

A Tabela 5.35 mostra os valores medidos para os diâmetros e para o coeficiente de atrito nas calotas UBC-GA. As Tabelas 5.36 e 5.37 mostram os parâmetros de desgaste calculados, e os valores calculados da espessura do recobrimento (Eq. 5.4).

Tabela 5.35: Valores medidos nos ensaios do sistema UBC-GA

| Rotações (rev) | Distância Deslizada (m) | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 1 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 1 | Coeficiente de Atrito µ – Série 1 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 2 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 2 | Coeficiente de Atrito µ – Série 2 | a- Diâmetro interno da calota (µm) Série 3 | b- Diâmetro externo da calota (µm) Série 3 | Coeficiente de Atrito µ – Série 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 11.78 | 867.58 | 1448.40 | 0.45 | 896.17 | 1417.44 | 0.20 | 871.09 | 1402.90 | 0.31 |
| 300 | 23.56 | 1157.65 | 1606.65 | 0.35 | 1050.50 | 1552.50 | 0.32 | 1080.92 | 1586.10 | 0.22 |
| 450 | 35.34 | 1298.53 | 1705.14 | 0.30 | 1233.90 | 1628.48 | 0.26 | 1228.97 | 1686.62 | 0.29 |
| 600 | 47.12 | 1396.89 | 1786.60 | 0.38 | 1306.51 | 1760.30 | 0.31 | 1318.81 | 1742.05 | 0.29 |
| 750 | 58.90 | 1459.62 | 1843.72 | 0.28 | 1389.11 | 1777.88 | 0.30 | 1442.25 | 1844.33 | 0.21 |
| 900 | 70.69 | 1541.69 | 1903.21 | 0.47 | 1463.00 | 1878.06 | 0.29 | 1491.93 | 1884.55 | 0.23 |
| 1050 | 82.47 | 1586.57 | 1953.91 | 0.45 | 1517.48 | 1909.50 | 0.24 | 1590.15 | 1942.01 | 0.32 |
| 1200 | 94.25 | 1668.71 | 2003.93 | 0.31 | 1581.98 | 1944.31 | 0.22 | 1668.37 | 1988.59 | 0.26 |
| 1350 | 106.03 | 1710.89 | 2049.43 | 0.26 | 1674.86 | 2018.74 | 0.25 | 1709.60 | 2046.93 | 0.25 |

Tabela 5.36: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-GA

| Rotações (rev) | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) – 1 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –2 | Volume desgastado no substrato $V_s$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vs}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_s$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_s$) (%) | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 1 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 2 | Volume desgastado no recobrimento $V_c$ (mm³) 3 | MÉDIA $\overline{Vc}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_c$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_c$) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 2.22E-03 | 2.53E-03 | 2.26E-03 | 2.34E-03 | 1.69E-04 | 7.2 | 1.51E-02 | 1.33E-02 | 1.30E-02 | 1.38E-02 | 1.14E-03 | 8.2 |
| 300 | 7.05E-03 | 4.78E-03 | 5.36E-03 | 5.73E-03 | 1.18E-03 | 20.6 | 1.92E-02 | 1.81E-02 | 1.95E-02 | 1.89E-02 | 7.37E-04 | 3.9 |
| 450 | 1.12E-02 | 9.10E-03 | 8.96E-03 | 9.75E-03 | 1.25E-03 | 12.9 | 2.21E-02 | 1.86E-02 | 2.29E-02 | 2.12E-02 | 2.29E-03 | 10.8 |
| 600 | 1.50E-02 | 1.14E-02 | 1.19E-02 | 1.28E-02 | 1.95E-03 | 15.3 | 2.51E-02 | 2.63E-02 | 2.43E-02 | 2.52E-02 | 1.01E-03 | 4.0 |
| 750 | 1.78E-02 | 1.46E-02 | 1.70E-02 | 1.65E-02 | 1.67E-03 | 10.1 | 2.76E-02 | 2.47E-02 | 2.85E-02 | 2.69E-02 | 1.99E-03 | 7.4 |
| 900 | 2.22E-02 | 1.80E-02 | 1.95E-02 | 1.99E-02 | 2.13E-03 | 10.7 | 2.94E-02 | 3.10E-02 | 3.02E-02 | 3.02E-02 | 8.00E-04 | 2.6 |
| 1050 | 2.49E-02 | 2.08E-02 | 2.51E-02 | 2.36E-02 | 2.43E-03 | 10.3 | 3.25E-02 | 3.15E-02 | 3.08E-02 | 3.16E-02 | 8.54E-04 | 2.7 |
| 1200 | 3.04E-02 | 2.46E-02 | 3.04E-02 | 2.85E-02 | 3.35E-03 | 11.8 | 3.30E-02 | 3.16E-02 | 3.11E-02 | 3.19E-02 | 9.85E-04 | 3.1 |
| 1350 | 3.36E-02 | 3.09E-02 | 3.35E-02 | **3.27E-02** | 1.53E-03 | 4.7 | 3.58E-02 | 3.44E-02 | 3.55E-02 | **3.52E-02** | 7.37E-04 | 2.1 |

Tabela 5.37: Resultados calculados com os diâmetros das calotas, UBC-GA

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) –3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Espessura (média) do recobrimento t̄ (µm) | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 1 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 2 | Coeficientes de desgaste (m³/m*N) – 3 | MÉDIA (m³/m*N) | DESVIO (m³/m*N) | Coef. Var. CV (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 1.73E-02 | 1.59E-02 | 1.52E-02 | 1.61E-02 | 1.07E-03 | | | | | | | |
| 300 | 2.62E-02 | 2.28E-02 | 2.49E-02 | 2.46E-02 | 1.72E-03 | | | | | | | |
| 450 | 3.32E-02 | 2.77E-02 | 3.18E-02 | 3.09E-02 | 2.86E-03 | | | | | | | |
| 600 | 4.01E-02 | 3.78E-02 | 3.62E-02 | 3.80E-02 | 1.96E-03 | | | | | | | |
| 750 | 4.55E-02 | 3.93E-02 | 4.55E-02 | 4.34E-02 | 3.58E-03 | **12.86** | ks = 1.29E-12 ; kc = 6.53E-13 | ks = 1.29E-12 ; kc = 6.99E-13 | ks = 1.60E-12 ; kc = 9.17E-13 | $\overline{k_s}$ = **1.39E-12** ; $\overline{k_c}$ = **7.56E-13** | Δks = 1.79E-13 ; Δkc = 1.41E-13 | CV ks = 12.8% ; CV kc = 18.6% |
| 900 | 5.16E-02 | 4.89E-02 | 4.96E-02 | 5.00E-02 | 1.40E-03 | | | | | | | |
| 1050 | 5.73E-02 | 5.23E-02 | 5.59E-02 | 5.52E-02 | 2.58E-03 | | | | | | | |
| 1200 | 6.34E-02 | 5.62E-02 | 6.15E-02 | 6.04E-02 | 3.73E-03 | | | | | | | |
| 1350 | 6.94E-02 | 6.53E-02 | 6.91E-02 | **6.79E-02** | 2.29E-03 | | | | | | | |

Os valores referidos na Tabela 5.37 para os coeficientes de desgaste do substrato ($k_s$) e do recobrimento ($k_c$) foram obtidos mediante análise de regressão conforme equações 5.7 e 5.8. A análise de regressão resultante para a série No. 1 do sistema UBC-GA é mostrada na Figura 5.72.

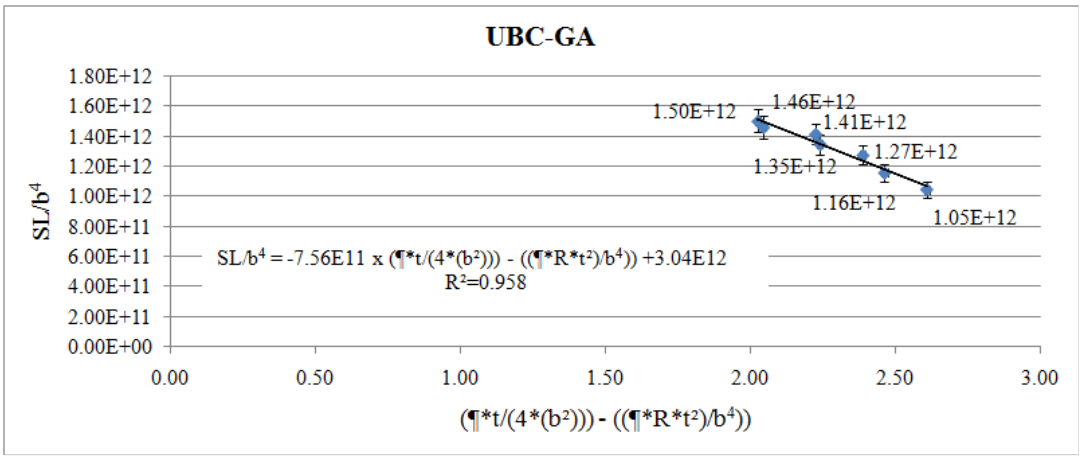



Figura 5.72: Análise de regressão, UBC-GA, série No. 1.

Os resultados de intercepto e inclinação da reta de regressão para cada série de ensaios, e também os resultados de espessura do recobrimento em cada caso, são reportados na Tabela 5.38.

Tabela 5.38: Resultados para cada série, UBC-GA

| Série de ensaios | Intercepto (c) | Inclinação (m) | Coeficiente de desgaste do substrato $k_s$ (m³/m.N) | Coeficiente de desgaste do recobrimento $k_c$ (m³/m.N) | Espessura do recobrimento t (µm) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.04E+12 | -7.56E+11 | 1.29E-12 | 6.53E-13 | 12.63 |
| 2 | 3.04E+12 | -6.56E+11 | 1.29E-12 | 6.99E-13 | 13.20 |
| 3 | 2.45E+12 | -4.65E+11 | 1.60E-12 | 9.17E-13 | 12.74 |
| Média | | | **1.39E-12** | **7.56E-13** | **12.86** |
| Desvio | | | 1.79E-13 | 1.41E-13 | 0.302 |
| Coeficiente de Variação (%) | | | 12.8 | 18.6 | 2.4 |

Os valores médios calculados para os coeficientes de desgaste resultaram: no substrato $k_s = 1.39x10^{-12}m^3/m.N$, e no recobrimento $k_c = 7.56x10^{-13}m^3/m.N$. Após 1350rev, o volume desgastado total médio calculado com base nos diâmetros da calota resultou $V_t = 6.79x10^{-2}mm^3$. O coeficiente de desgaste do conjugado, se calculado com base no volume desgastado total como $k = V_t/S.L$, resulta $k = 2.56x10^{-12}m^3/N.m$.

A Figura 5.73 mostra a calota produzida após 1350rev, conforme registrada por microscopia óptica e com a medição do diâmetro em software de análise de imagens. Nas Figuras 5.74 a 5.78 são apresentados os resultados obtidos por perfilometria de contato, para esta mesma calota de desgaste. Os resultados de volume desgastado após 1350rev, medidos por perfilometria de contato, são referidos na Tabela 5.39.

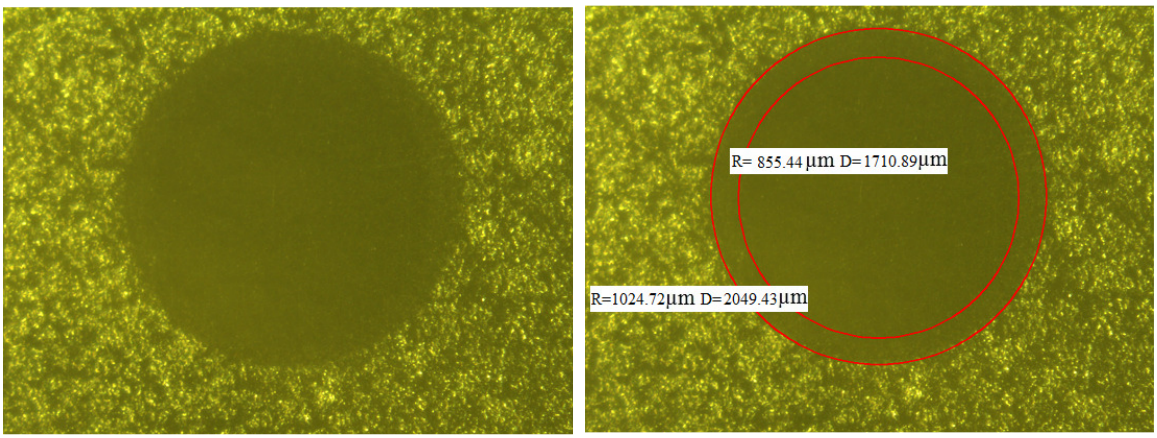



Figura 5.73: Calota de desgaste após 1350rev, UBC-GA, série No. 1.

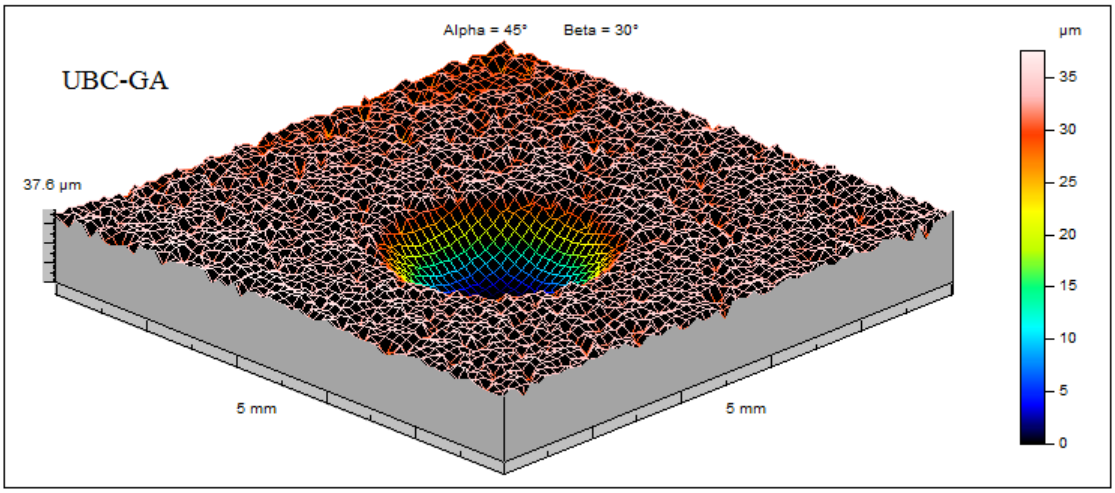



Figura 5.74: Topografia da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GA, série No. 1.

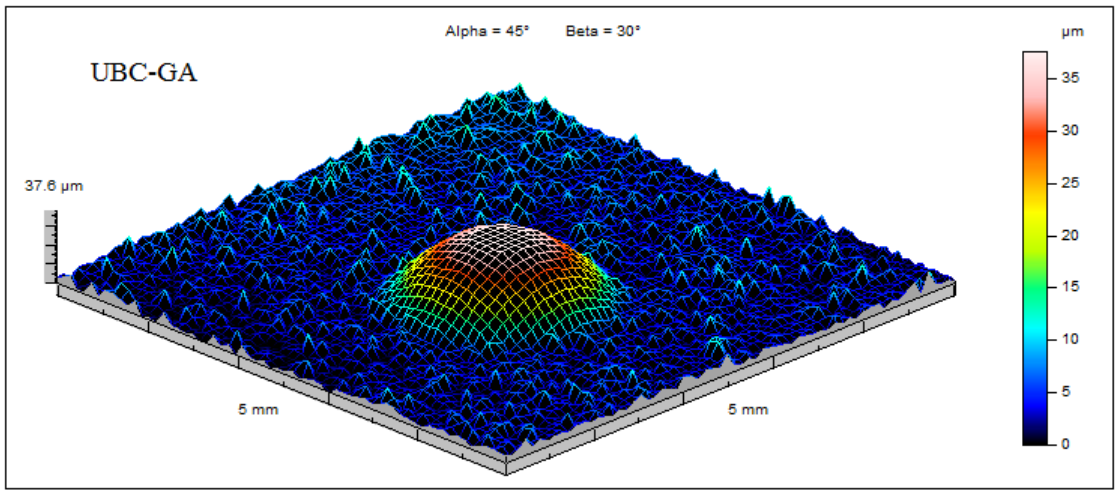



Figura 5.75: Topografia invertida da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GI, série No. 1.

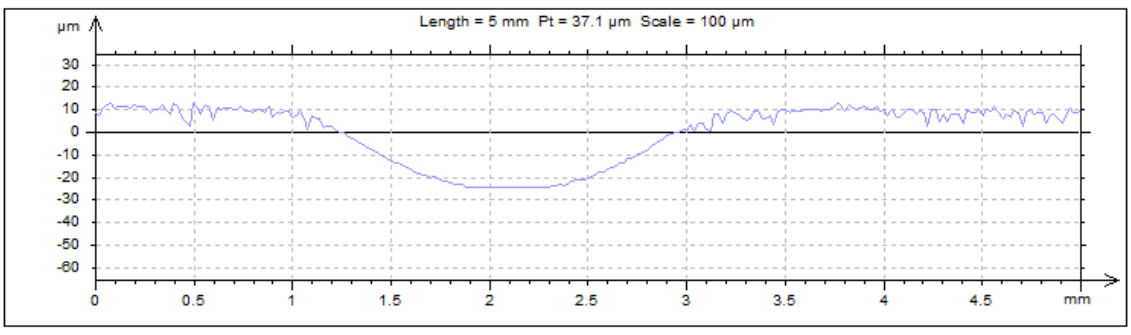



Figura 5.76: Seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-GA, série No. 1.

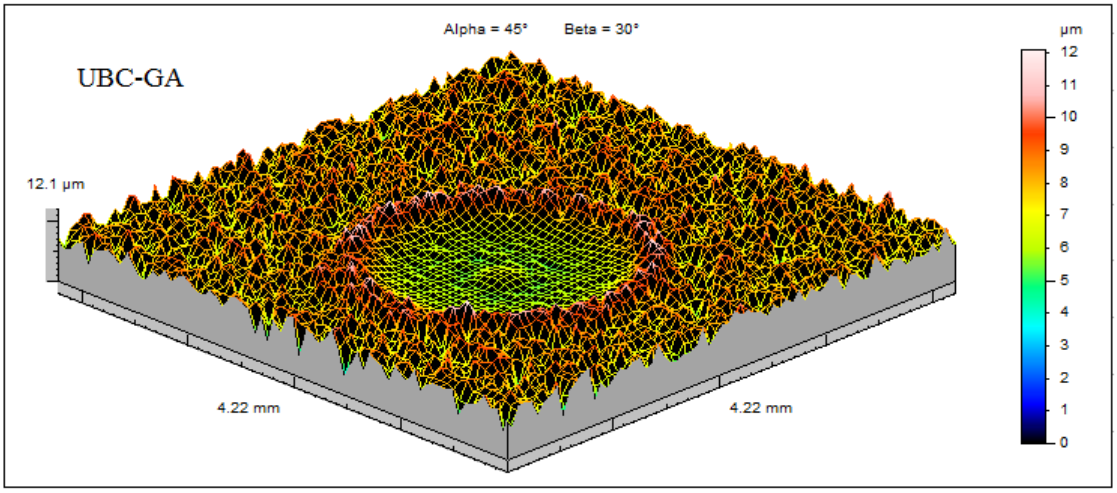



Figura 5.77: Rugosidade da superfície desgastada após 1350rev, UBC-GA, série No. 1.

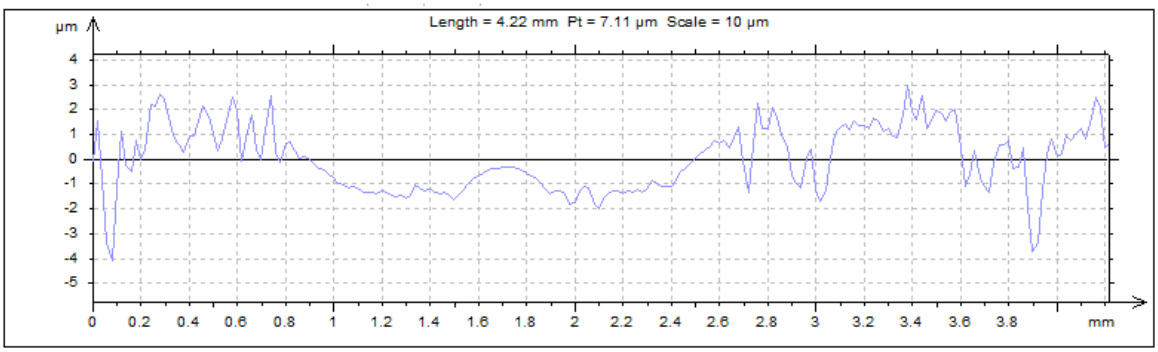



Figura 5.78: Rugosidade na seção transversal central da calota de desgaste após 1350rev, UBC-GA, série No. 1.

Tabela 5.39: Resultados obtidos por perfilometria da calota após 1350rev, UBC-GA

| Rotações (rev) | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 1 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 2 | Volume desgastado total $V_t$ (mm³) – Série 3 | MÉDIA $\overline{Vt}$ (mm³) | DESVIO $\Delta V_t$ (mm³) | Coef. Var. CV($V_t$) (%) | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 1 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 2 | Coef. de desgaste do conjugado k (m³/m*N) - 3 | MÉDIA $\bar{k}$ (m³/m*N) | DESVIO Δk (m³/m*N) | Coef. Var. CV(k) (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1350 | 5.89E-02 | 5.50E-02 | 5.61E-02 | **5.67E-02** | 2.01E-03 | 3.6 | 2.22E-12 | 2.07E-12 | 2.12E-12 | **2.14E-12** | 7.59E-14 | 3.6 |

O valor médio para o coeficiente de desgaste do conjugado com base na perfilometria de contato resultou k = $2.14 \times 10^{-12}$m³/m.N, para um volume $V_t = 5.67 \times 10^{-2}$mm³.

### 5.3.2. Mecanismo de desgaste microabrasivo, e análise da superfície desgastada

As Figuras 5.79 a 5.83 mostram fotomicrografias MEV (x1000) indicando que o rolamento a três corpos – *three body rolling* – foi o mecanismo de desgaste microabrasivo atuante para todos os sistemas em estudo. Este mecanismo resulta do rolamento das partículas abrasivas na região de contato (sem aderir ao contracorpo esférico) produzindo uma superfície altamente deformada por múltiplas penetrações, sem direção preferencial evidente. A ação deste mecanismo apenas, sem manifestação de desgaste a dois corpos nem formação de cristas – *ridges* – é uma condição satisfatória para realizar os ensaios e analisar comparativamente os resultados.

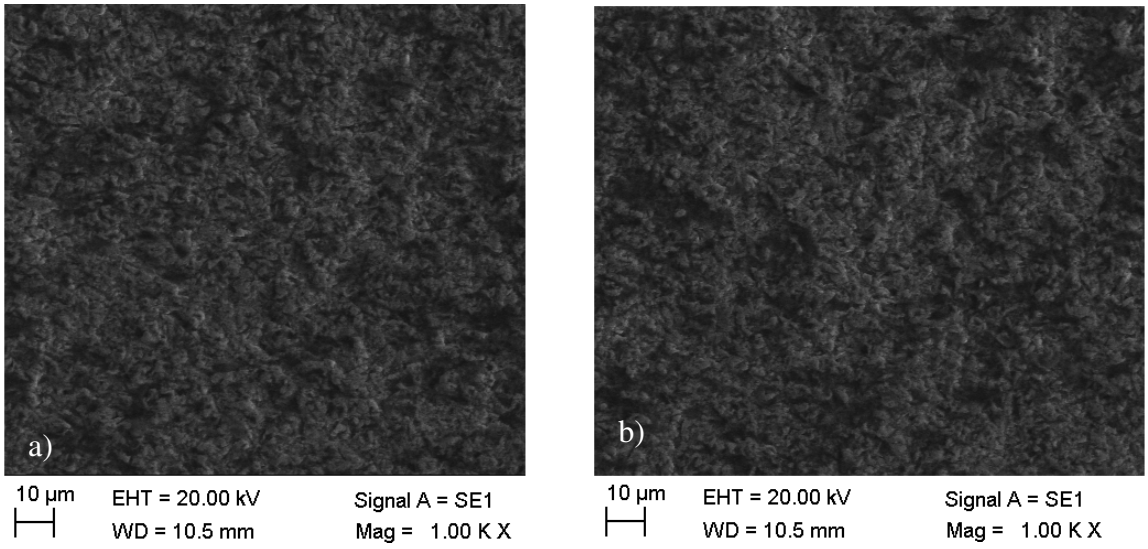



Figura 5.79: Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-NP; b) UBC-P.

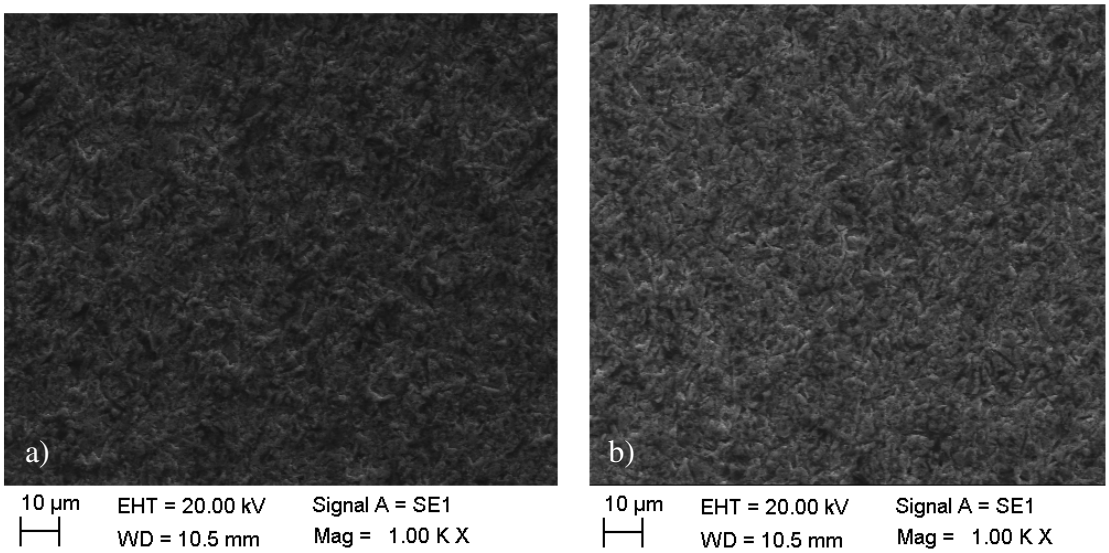



Figura 5.80: Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-NP-TPN; b) UBC-P-TPN.

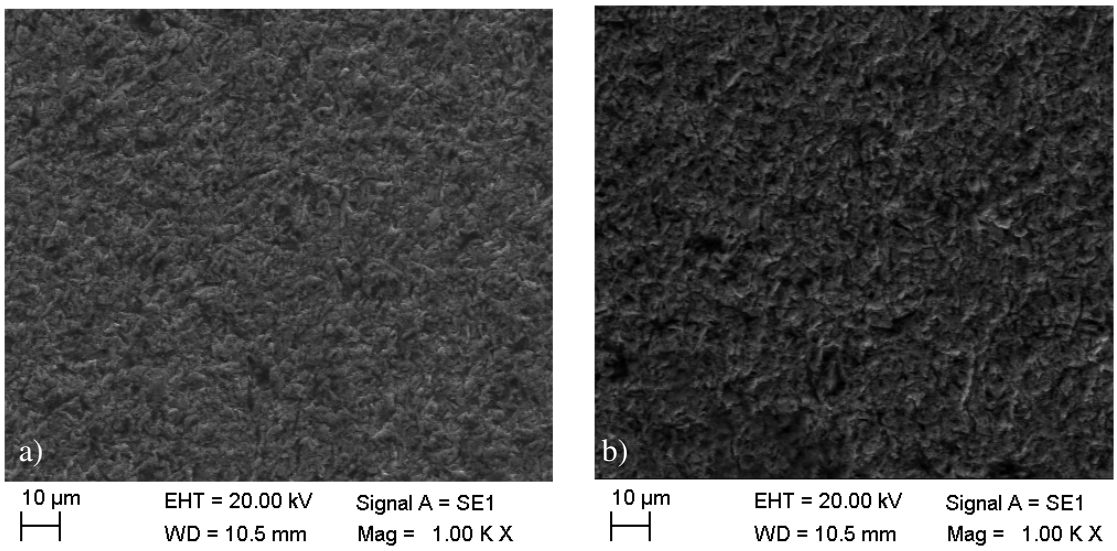



Figura 5.81: Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-NP-DÚPLEX; b) UBC-P-DÚPLEX.

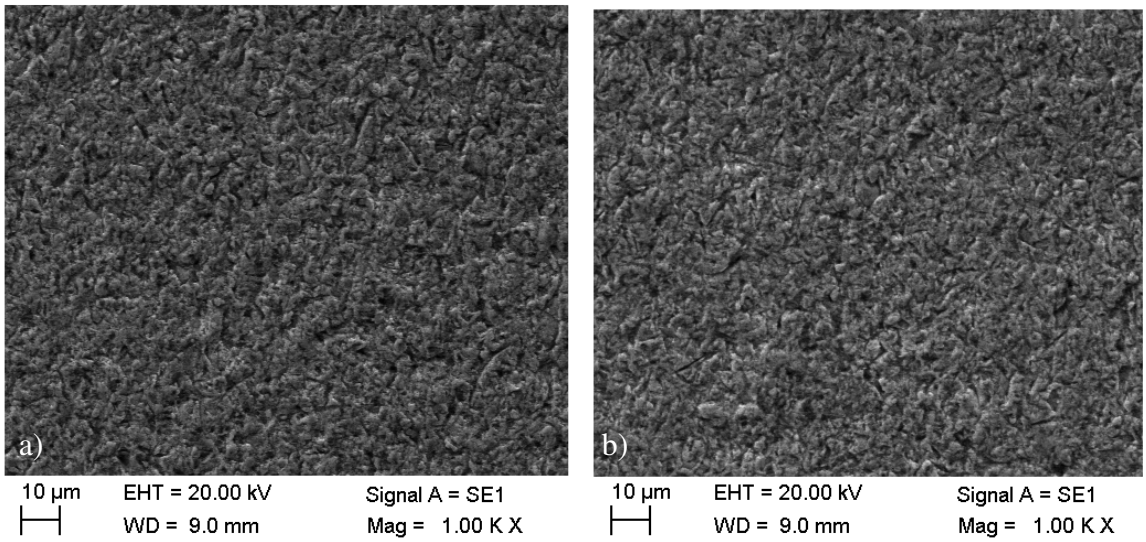



Figura 5.82: Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-GI; b) UBC-GA.

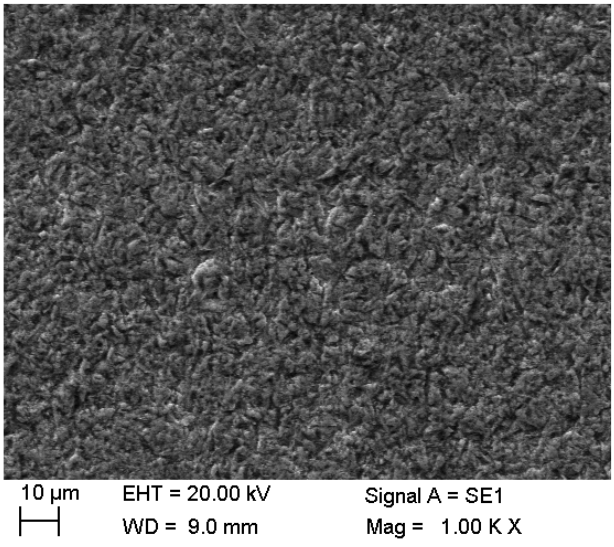



Figura 5.83: Fotomicrografia MEV da cratera após 1350rev: UBC-EG.

As Figuras 5.84 a 5.56 mostram fotomicrografias MEV em baixos aumentos, para uma panorâmica mais geral das calotas de desgaste após 1350rev.

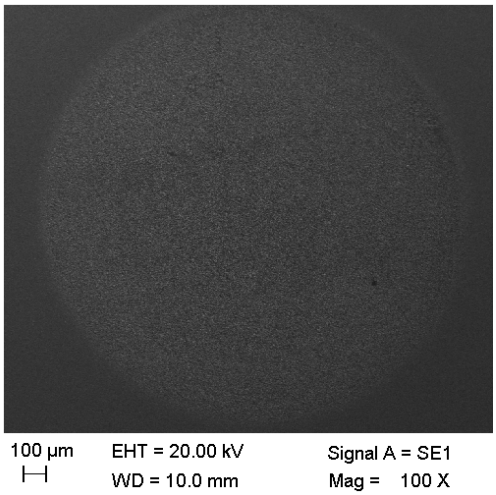



Figura 5.84: Fotomicrografia MEV da cratera após 1350rev, sistema UBC-P-TPN.

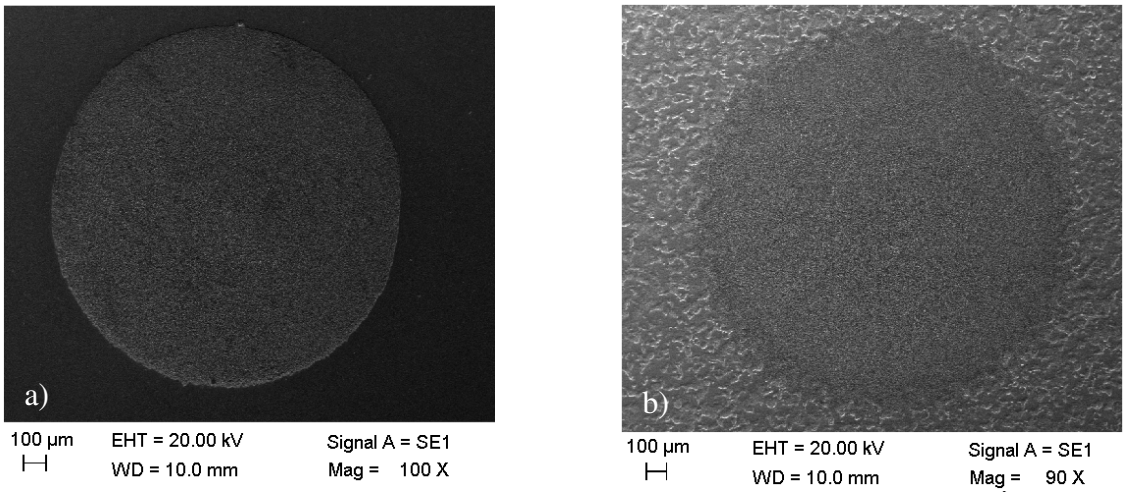



Figura 5.85: Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-P-DUPLEX; b) UBC-EG.

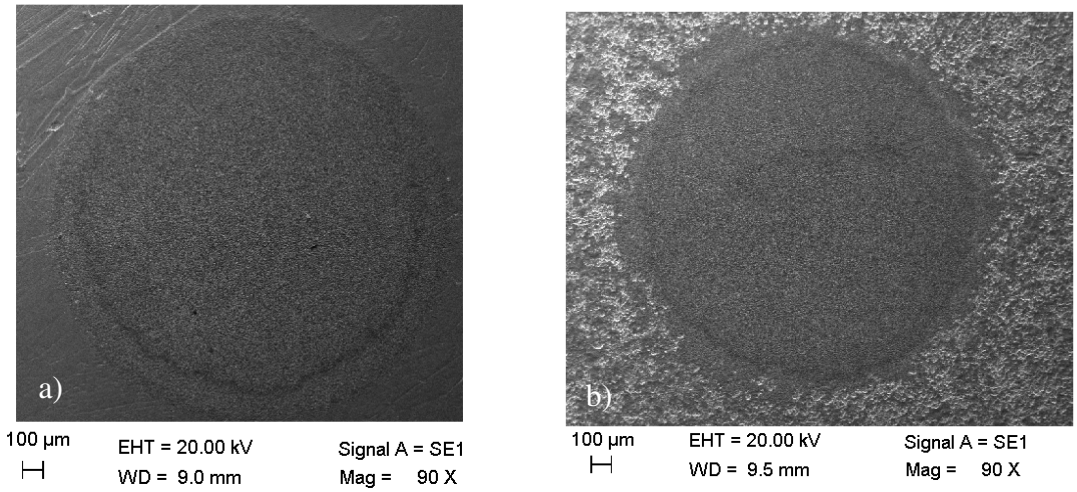



Figura 5.86: Fotomicrografias MEV das crateras após 1350rev: a) UBC-GI; b) UBC-GA.

A Figura 5.87 mostra micrografias MEV da calota de desgaste após 1350rev no sistema UBC-P-DÚPLEX com detalhes da zona de entrada (A) e saída (B) da lama abrasiva; enquanto a Figura 5.88 indica a localização de referência de áreas analisadas por EDS.

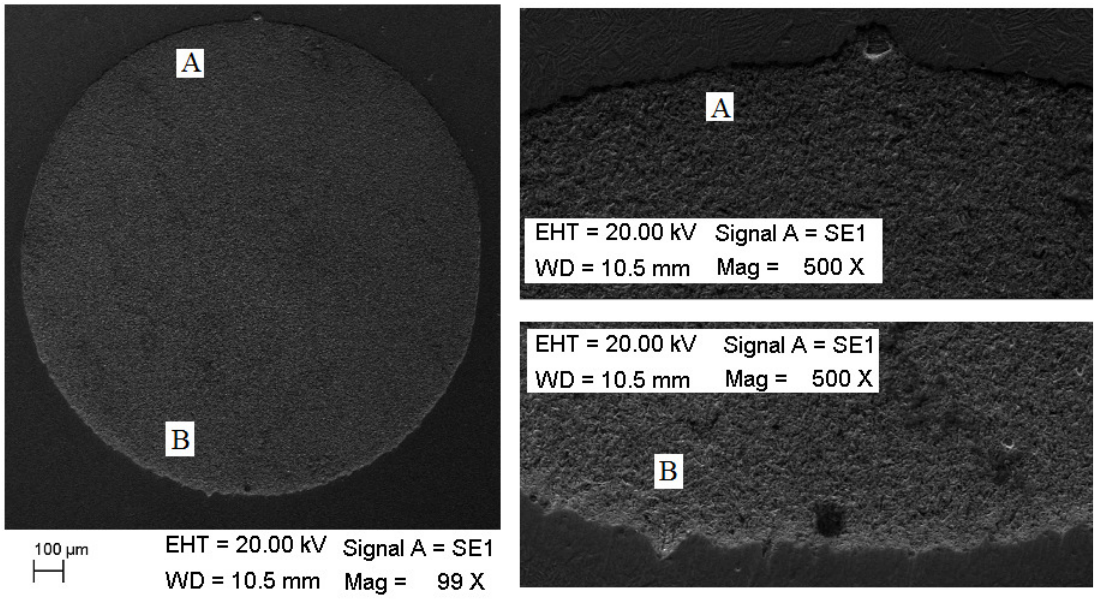



Figura 5.87: Fotomicrografias MEV para UBC-P-DÚPLEX com detalhes da região de entrada (A) e saída (B) da lama abrasiva.

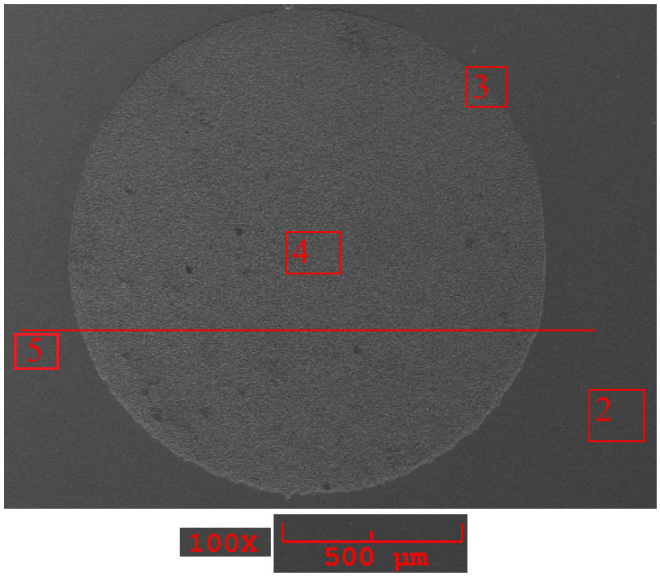



Figura 5.88: Fotomicrografia MEV do UBC-P-DÚPLEX para referência de localização das áreas: 2 e 5 na superfície recoberta; 3 na borda; 4 no substrato modificado.

Os resultados de MEV/EDS do sistema UBC-P-DÚPLEX - para as zonas referidas na Figura 5.88 - são mostrados na Figura 5.89 (a, b) na forma de mapas composicionais e

varreduras lineares (*linescans*) através da superfície da calota de desgaste. Estas confirmam a presença do recobrimento Cr-Al-N na superfície da amostra, enquanto a calota alcança profundidades de até 24µm (Figura 5.55) que atingem o substrato modificado na camada de difusão. A identificação do N - um elemento leve, de baixo número atômico - por EDS é basicamente qualitativa; ainda assim a varredura linear indica um teor maior deste elemento no recobrimento e menor no substrato modificado.

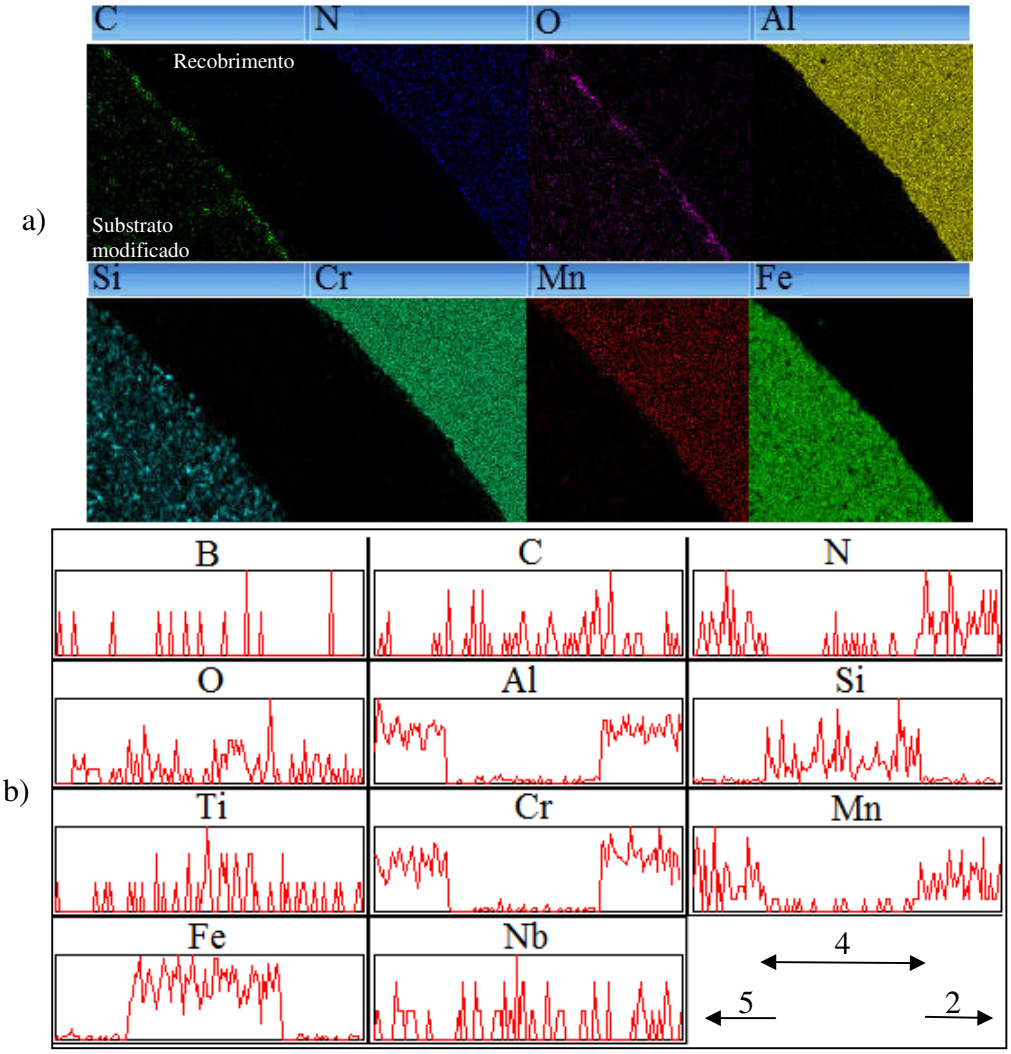



Figura 5.89: Resultados EDS, calota UBC-P-DÚPLEX: a) mapas composicionais, área 3; b) varredura linear ao longo da cratera (áreas 5 – 4 – 2, Figura 5.88).

A Figura 5.90 contém os difratogramas obtidos por EDS para as zonas 2 (recobrimento) e 4 (subtrato modificado) do sistema UBC-P-DÚPLEX. Resultados similares aos mostrados nas Figuras 5.87 a 5.90 foram obtidos também ao analisar o sistema

homólogo sobre substrato não polido (UBC-NP-DÚPLEX), conforme exemplificado na Figura 5.91.

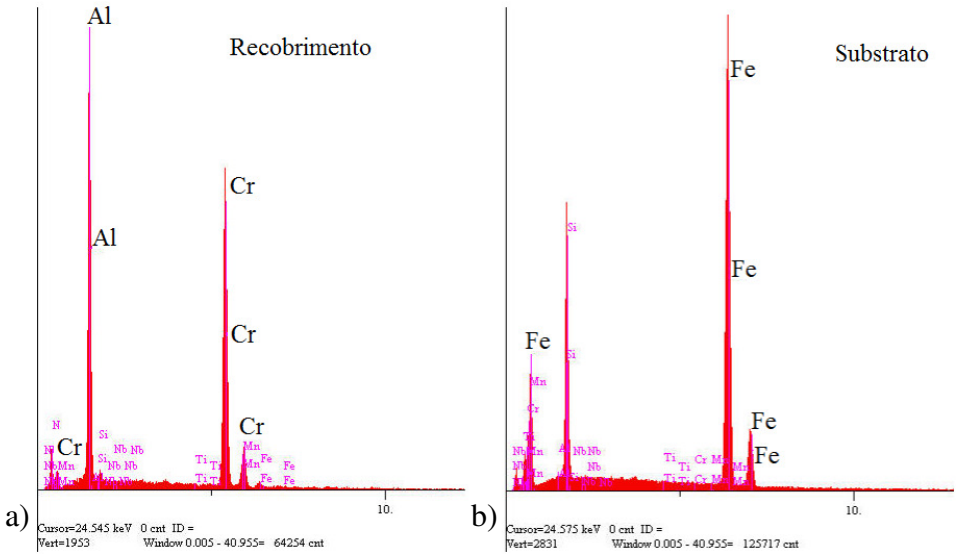



Figura 5.90: Resultados EDS, calota UBC-P-DÚPLEX: a) área 2 (recobrimento); b) área 4 (substrato modificado).

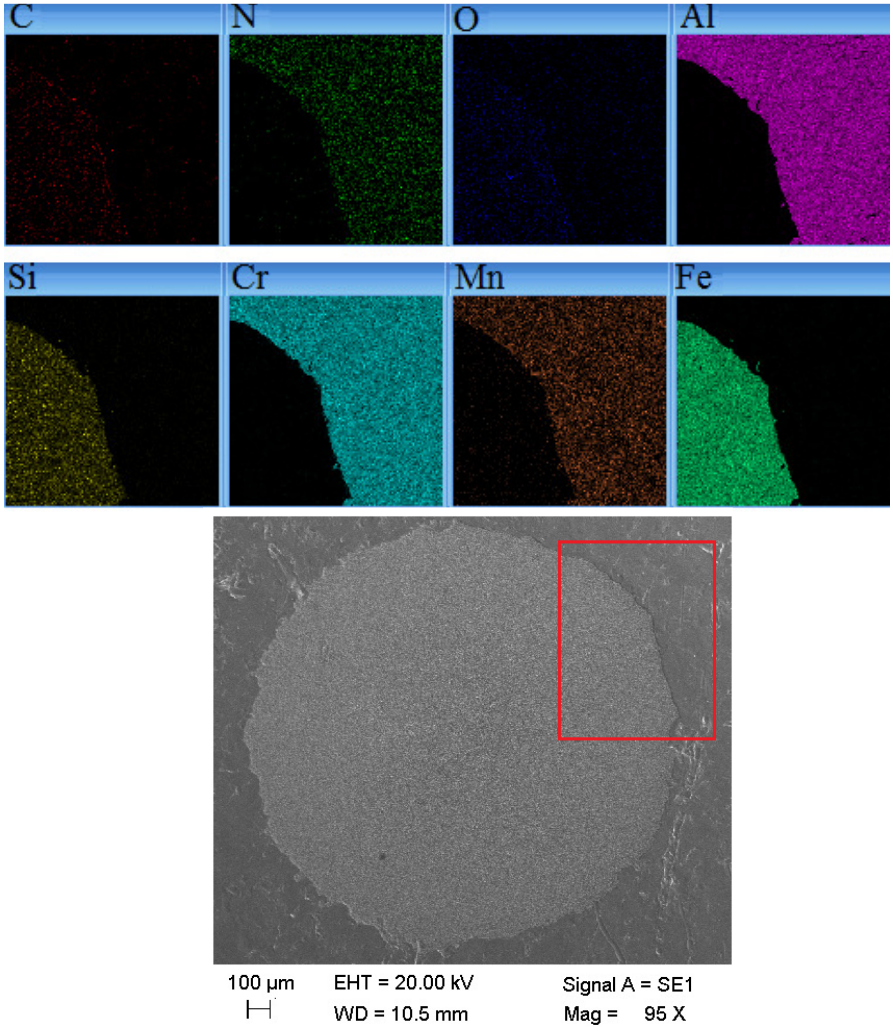



Figura 5.91: Resultados EDS, calota UBC-NP-DÚPLEX: mapas composicionais.

A Figura 5.92 indica a localização de referência de áreas analisadas por EDS no sistema UBC-GI, cujos mapas composicionais e difratogramas são mostrados nas Figuras 5.93 e 5.94. Observa-se a presença do recobrimento de zinco sobre a superfície não desgastada, enquanto a calota de desgaste atingiu profundidades de até 34µm (Figura 5.69) já no substrato ferrítico. O mapa composicional indica ainda a presença do Alumínio utilizado na estabilização do banho de zinco; e a ocorrência do maior teor de Al nas camadas mais internas do recobrimento, próximo do substrato de aço.

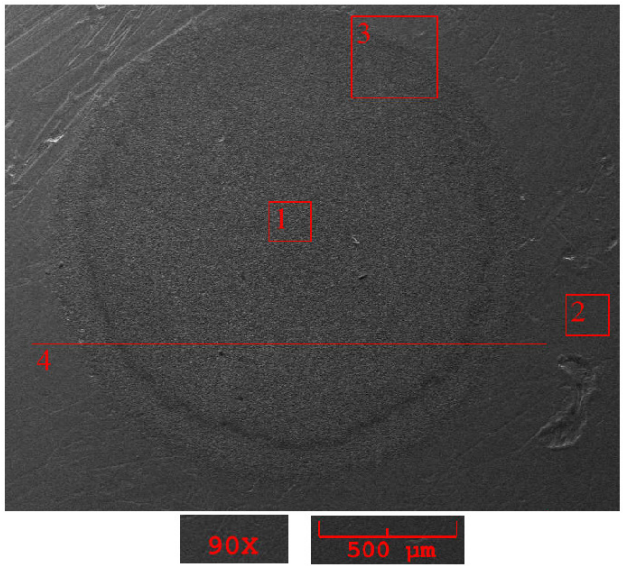



Figura 5.92: Fotomicrografia MEV do UBC-GI para referência de localização das áreas: 1- substrato; 2 e 4- superfície recoberta; 3- borda da cratera.

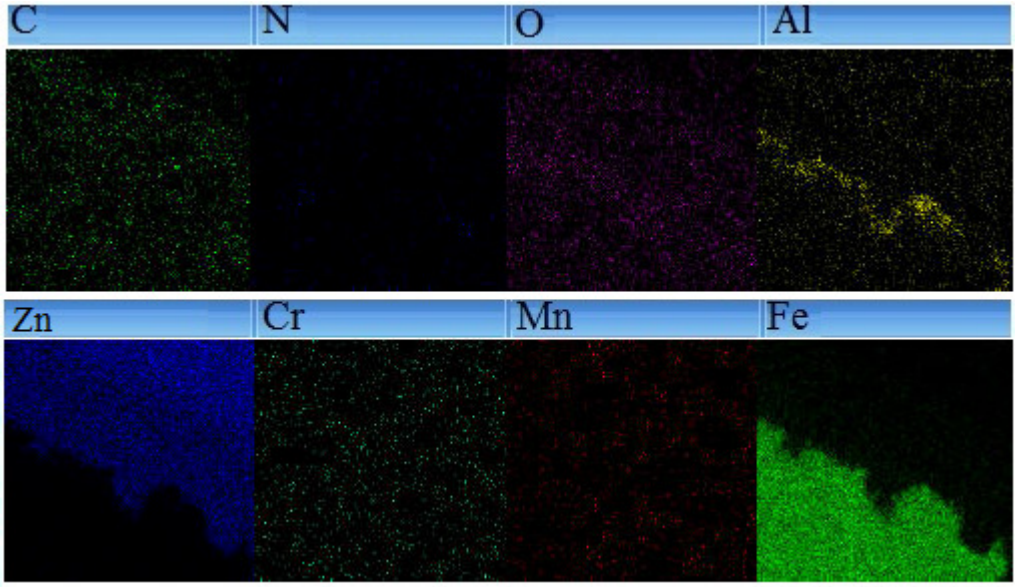



Figura 5.93: Resultados EDS, calota UBC-GI: mapas composicionais, área 3.

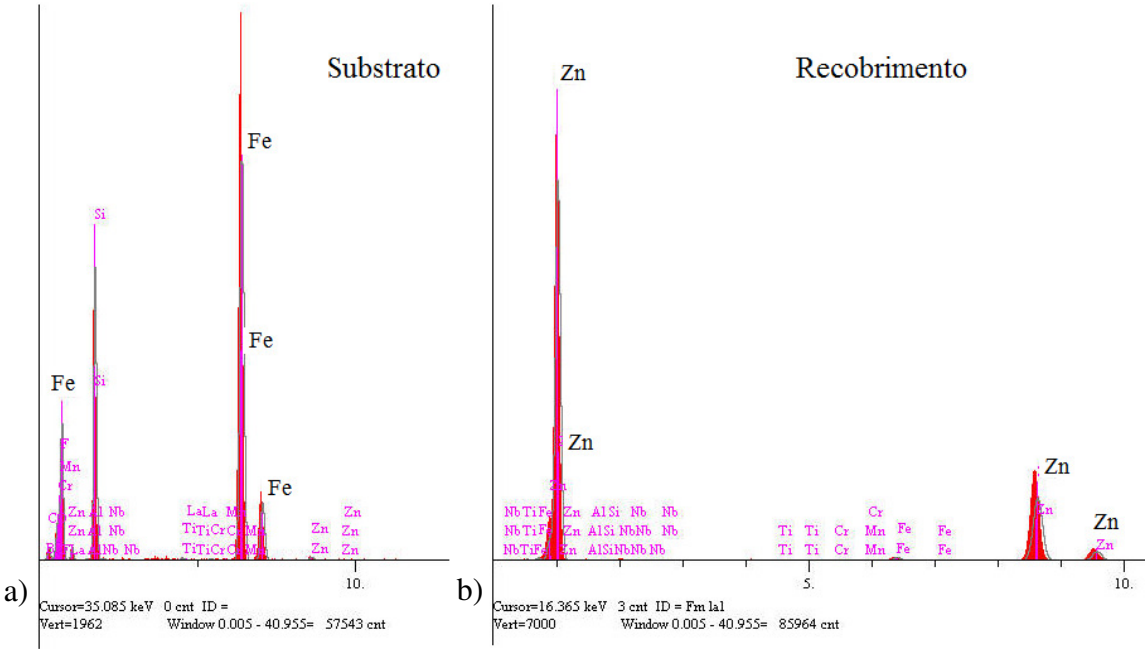



Figura 5.94: Resultados EDS, calota UBC-GI: a) área 1 (substrato); b) área 2 (recobrimento).

A Figura 5.95 indica a localização de referência de áreas analisadas por EDS no sistema UBC-GA; os respectivos mapas composicionais e difratogramas são mostrados nas Figuras 5.96 e 5.97. De forma semelhante ao sistema UBC-GI, observa-se a presença do recobrimento de zinco (neste caso, ligas Zn-Fe) sobre a superfície não desgastada, enquanto a calota de desgaste atingiu profundidades no substrato ferrítico (até 36µm, Figura 5.76).

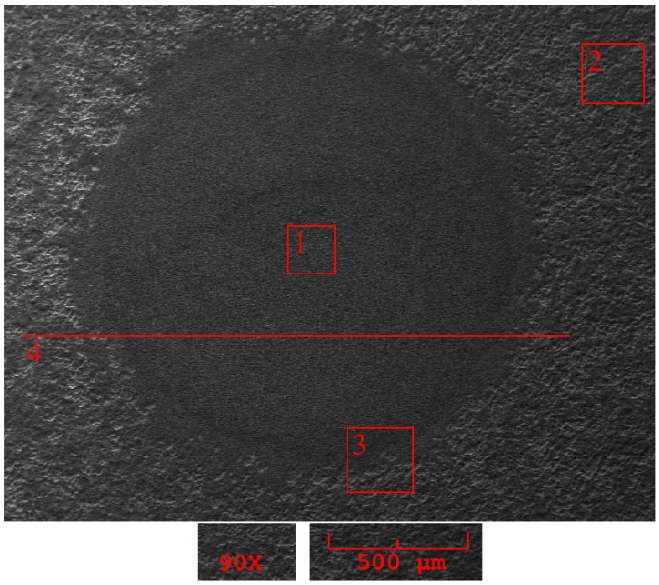



Figura 5.95: Fotomicrografia MEV do UBC-GA para referência de localização das áreas: 1 no substrato; 2 e 4 na superfície recoberta; 3 na borda da cratera.

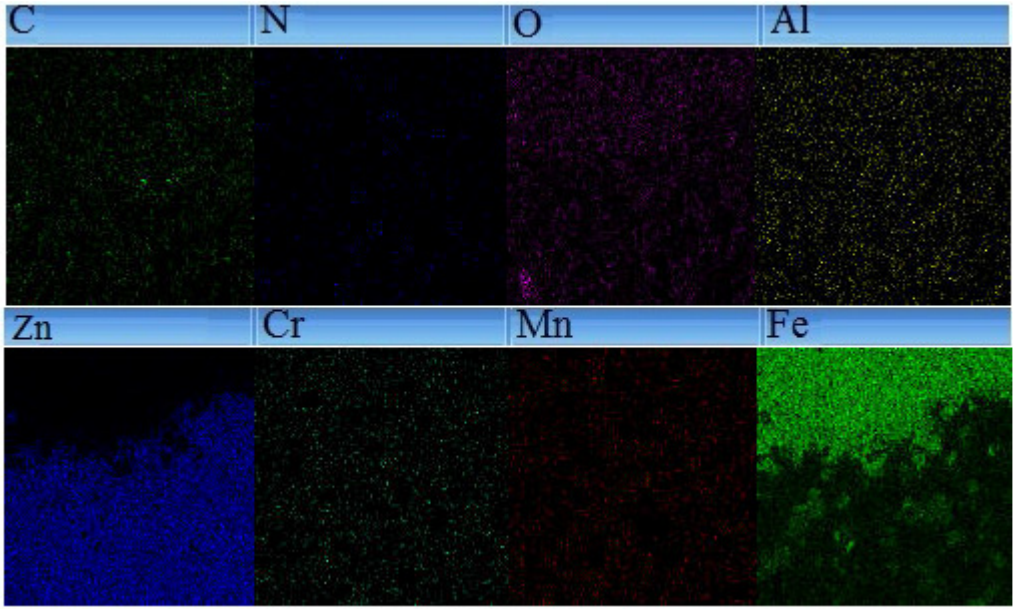



Figura 5.96: Resultados EDS, calota UBC-GA: mapas composicionais, área 3.

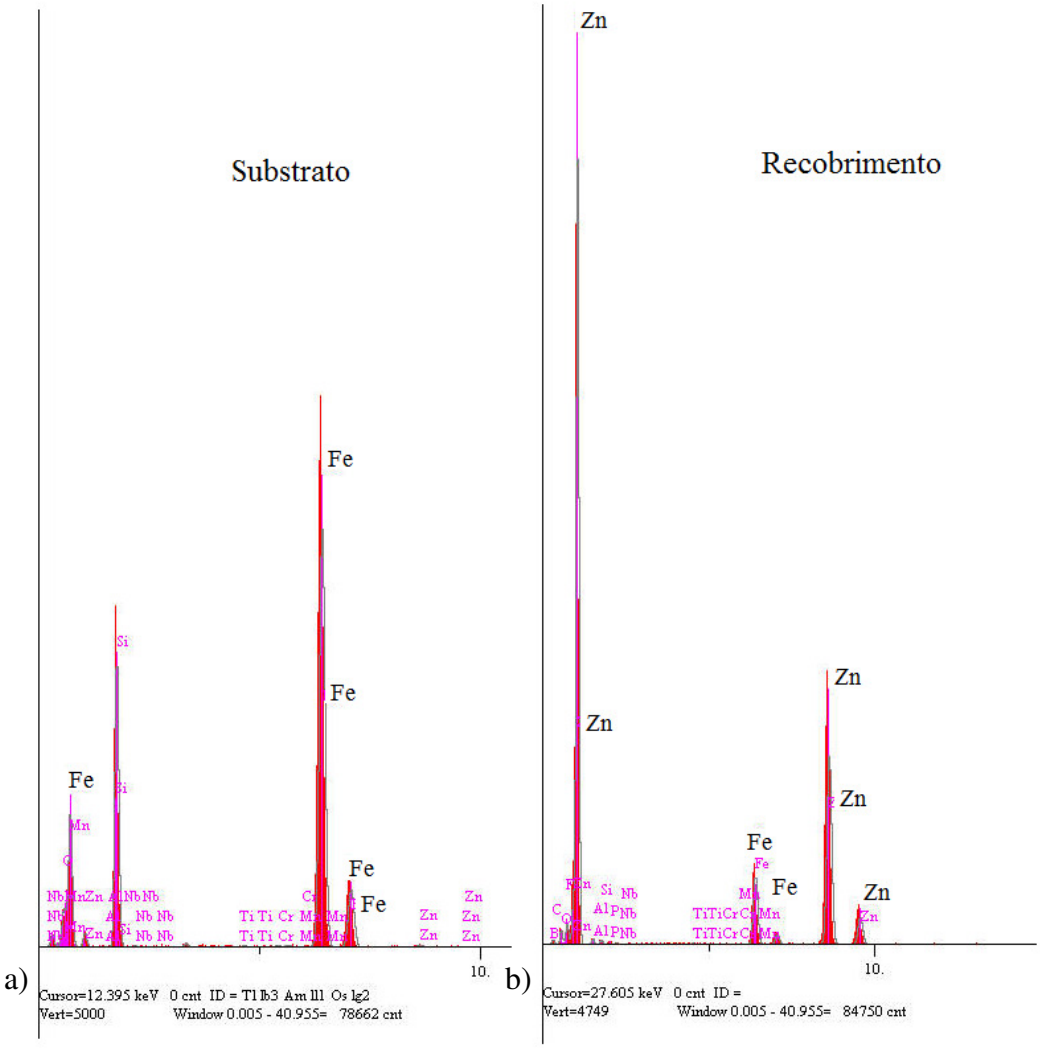



Figura 5.97: Resultados EDS, calota UBC-GA: a) área 1 (substrato); b) área 2 (recobrimento).

A Figura 5.98 indica a localização de referência de áreas analisadas por EDS no sistema UBC-EG. Os respectivos mapas composicionais e difratogramas são mostrados nas Figuras 5.99 e 5.100. De forma semelhante aos sistemas UBC-GI e UBC-GA observa-se a presença do recobrimento de zinco sobre a superfície não desgastada, enquanto a calota de desgaste atingiu profundidades de até 30µm (Figura 5.62) no substrato ferrítico.

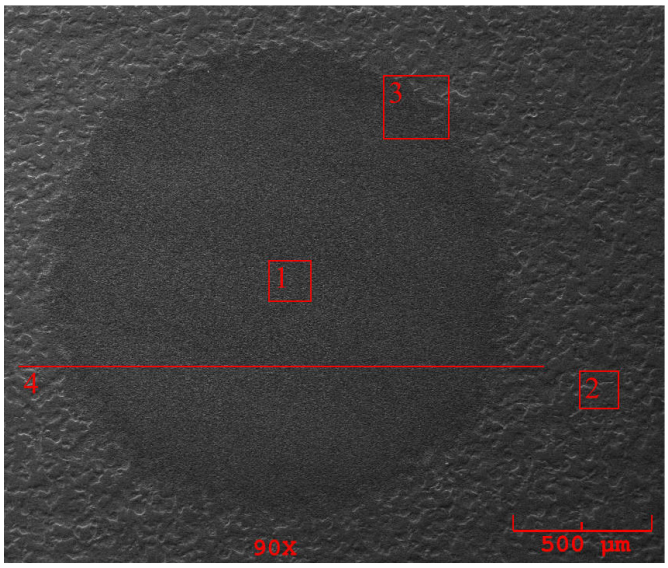



Figura 5.98: Fotomicrografia MEV do UBC-EG para referência de localização das áreas: 1 no substrato; 2 e 4 na superfície recoberta; 3 na borda da cratera.

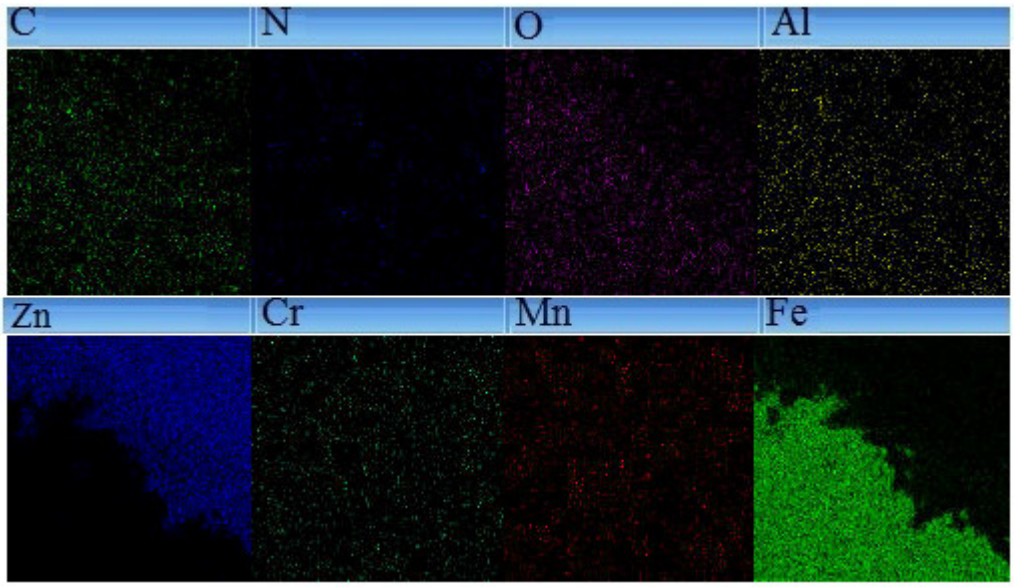



Figura 5.99: Resultados EDS, calota UBC-EG: mapas composicionais, área 3.

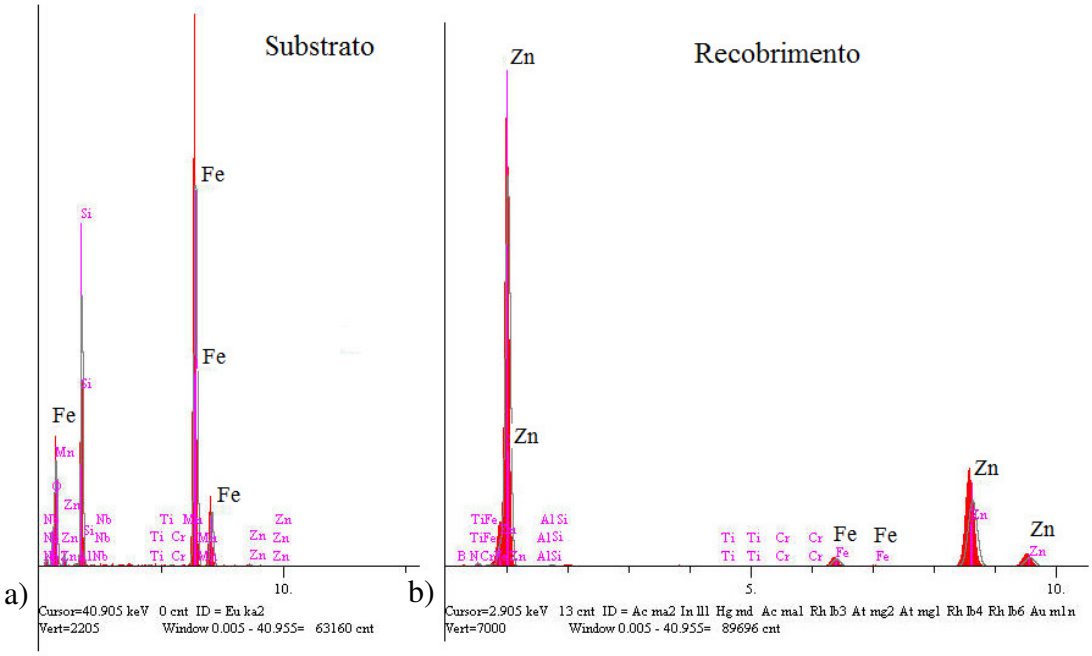



Figura 5.100: Resultados EDS, calota UBC-GE: a) área 1 (substrato); b) área 2 (recobrimento).

Em resumo, os resultados da análise MEV/EDS da superfície desgastada nos sistemas em estudo condizem com (e/ou dão suporte a) resultados anteriores de: análise de composição química e condições de fabricação dos sistemas (apresentados nas seções 4.2.1 a 4.2.4 e 4.3.1); análise por difração de raios-X (apresentados na seção 4.3.2); e medição da profundidade das calotas por perfilometria (referida na seção 5.3.1).

### 5.3.3. Discussão comparativa dos resultados de desgaste

As espessuras dos recobrimentos, calculadas com base na medição dos diâmetros das calotas e utilizando a equação 5.4, são comparadas na Tabela 5.40.

Tabela 5.40: Resultados comparativos para espessura do filme nos sistemas recobertos

| Parâmetro | UBC-NP-DÚPLEX | UBC-P-DÚPLEX | UBC-GI | UBC-GA | UBC-EG |
|---|---|---|---|---|---|
| Espessura média t (µm) | 1.59 | 3.06 | 7.52 | 12.31 | 12.86 |
| Desvio Δt (µm) | 0.15 | 0.10 | 0.13 | 0.15 | 0.30 |

Os resultados para os parâmetros de desgaste calculados com base nos diâmetros das calotas são comparados com os resultados de medições por perfilometria de contato, na Tabela 5.41.

Tabela 5.41: Comparação dos resultados de desgaste após 1350rev: calculados com base nos diâmetros das calotas versus medidos diretamente por perfilometria de contato.

| Parâmetro | | Calculado com base nos diâmetros da calota | | | | | | Medido (perfilometria) | | | Diferença no Volume Desgastado Total Vt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Vs (substrato) ($mm^3$) | Vc (recobr.) ($mm^3$) | Vt (total) ($mm^3$) | Vc/Vt | Taxa de desgaste ($mm^3/m$) | Coeficiente de desgaste ($m^3/m*N$) | Vt (total) ($mm^3$) | Taxa de desgaste ($mm^3/m$) | Coeficiente de desgaste ($m^3/m*N$) | |
| UBC-NP | Média | - | | 6.26E-02 | - | 5.9E-04 | 2.36E-12 | 4.91E-02 | 4.63E-04 | 1.85E-12 | 21.51% |
| | Desvio | | | 2.90E-03 | - | 2.7E-05 | 1.09E-13 | 5.57E-04 | 5.25E-06 | 2.10E-14 | |
| UBC-NP-TPN | Média | - | | 4.73E-02 | - | 4.5E-04 | 1.78E-12 | 4.52E-02 | 4.26E-04 | 1.71E-12 | 4.35% |
| | Desvio | | | 2.92E-03 | - | 2.8E-05 | 1.10E-13 | 1.23E-03 | 1.16E-05 | 4.64E-14 | |
| UBC-NP-DÚPLEX | Média | 3.20E-02 | 4.38E-03 | 3.64E-02 | 0.12 | 3.4E-04 | ks = 2.46E-12<br>kc = 3.33E-13 | 3.80E-02 | 3.58E-04 | 1.43E-12 | -4.31% |
| | Desvio | 2.52E-03 | 1.01E-03 | 3.53E-03 | - | 3.3E-05 | Δks = 1.11E-13<br>Δkc = 7.25E-14 | 2.77E-03 | 2.62E-05 | 1.05E-13 | |
| UBC-P | Média | - | | 5.91E-02 | - | 5.6E-04 | 2.23E-12 | 4.45E-02 | 4.19E-04 | 1.68E-12 | 24.82% |
| | Desvio | | | 7.30E-04 | - | 6.9E-06 | 2.76E-14 | 4.93E-04 | 4.65E-06 | 1.86E-14 | |
| UBC-P-TPN | Média | - | | 4.60E-02 | - | 4.3E-04 | 1.73E-12 | 4.19E-02 | 3.95E-04 | 1.58E-12 | 8.81% |
| | Desvio | | | 7.08E-04 | - | 6.7E-06 | 2.67E-14 | 7.64E-04 | 7.20E-06 | 2.88E-14 | |
| UBC-P-DÚPLEX | Média | 1.85E-02 | 5.51E-03 | 2.47E-02 | 0.22 | 2.3E-04 | ks = 4.69E-12<br>kc = 2.61E-13 | 2.59E-02 | 2.44E-04 | 9.77E-13 | -4.82% |
| | Desvio | 7.09E-04 | 8.85E-05 | 7.95E-04 | - | 7.5E-06 | Δks = 6.05E-13<br>Δkc = 8.19E-15 | 4.58E-04 | 4.32E-06 | 1.73E-14 | |
| UBC-GI | Média | 2.99E-02 | 3.28E-02 | 6.27E-02 | 0.52 | 5.9E-04 | ks = 1.32E-12<br>kc = 7.15E-13 | 4.97E-02 | 4.69E-04 | 1.87E-12 | 20.64% |
| | Desvio | 1.50E-03 | 4.85E-04 | 1.27E-03 | - | 1.2E-05 | Δks = 3.79E-14<br>Δkc = 2.86E-14 | 5.03E-04 | 4.75E-06 | 1.90E-14 | |
| UBC-GA | Média | 3.27E-02 | 3.52E-02 | 6.79E-02 | 0.52 | 6.4E-04 | ks = 1.39E-12<br>kc = 7.56E-13 | 5.67E-02 | 5.34E-04 | 2.14E-12 | 16.58% |
| | Desvio | 1.56E-03 | 7.03E-04 | 2.26E-03 | - | 2.1E-05 | Δks = 1.79E-13<br>Δkc = 1.41E-13 | 2.01E-03 | 1.90E-05 | 7.59E-14 | |
| UBC-EG | Média | 3.55E-02 | 1.90E-02 | 5.45E-02 | 0.35 | 5.1E-04 | ks = 1.31E-12<br>kc = 6.45E-13 | 4.02E-02 | 3.79E-04 | 1.52E-12 | 26.24% |
| | Desvio | 9.98E-04 | 7.20E-04 | 1.42E-03 | - | 1.3E-05 | Δks = 3.21E-14<br>Δkc = 4.45E-14 | 2.08E-03 | 1.96E-05 | 7.85E-14 | |

A Tabela 5.42 resume as dimensões médias das crateras de desgaste após 1350rev, para os diversos sistemas em estudo.

Tabela 5.42: Profundidade máxima ($M_{xd}$) e volume total ($V_t$) das crateras de desgaste após 1350rev, medidos por perfilometria de contato.

| | UBC-NP | UBC-NP-TPN | UBC-NP-DÚPLEX | UBC-P | UBC-P-TPN | UBC-P-DÚPLEX | UBC-GI | UBC-GA | UBC-EG |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V_t$ ($mm^3$) | 0.0491 | 0.0452 | 0.0380 | 0.0444 | 0.0419 | 0.0259 | 0.0497 | 0.0567 | 0.0402 |
| $M_{xd}$ (µm) | 33.4 | 32.6 | 32.3 | 33.0 | 30.9 | 23.7 | 33.6 | 36.2 | 29.8 |

A comparação dos resultados de espessura do filme (Tabela 5.40) com os de profundidade máxima da calota (Tabela 5.41) confirmam a observação metalográfica de que em todos os ensaios houve perfuração do filme. No caso dos sistemas nitretados a plasma e dúplex, o volume desgastado atinge a camada de difusão, conforme indicado pela curva de microdureza em função da profundidade da Figura 4.47. No caso dos sistemas galvanizados o volume desgastado atinge o substrato UBC.

### 5.3.3.1. Comparação dos resultados obtidos por perfilometria e por cálculo com base nos diâmetros das calotas

Os resultados da Tabela 5.41 indicam que geralmente o volume desgastado medido por perfilometria é menor que o volume desgastado calculado com base nas medições dos diâmetros das calotas. Isto deve ser conseqüência da recuperação elástica do material após a retirada da carga no fim do ensaio, fator considerado mais diretamente na perfilometria de contato do que no cálculo do volume da "calota esférica". Conforme mostrado na figura de referência 5.5 (a), GEE e HUTCHINGS já reportaram esta diferença dos resultados obtidos pelas duas técnicas quando estudavam materiais duros.

A perfilometria é uma técnica de medição direta, e não baseada em cálculo indireto. O volume desgastado medido por perfilometria inclui o efeito da recuperação elástica do material ocorrida após a retirada da carga no fim do ensaio. Adicionalmente, a perfilometria identifica o volume delimitado pela superfície desgastada cuja topografia é afetada pela rugosidade e, portanto, pelos mecanismos de desgaste atuantes. Os efeitos

antes mencionados não podem ser bem resolvidos pelo modelo geométrico para cálculo do volume desgastado. Por último, o método de cálculo do volume desgastado com base nos diâmetros está sujeito a erros diversos provenientes da definição imperfeita das calotas, da interferência do operador, do ajuste do equipamento e da calibração do software de análise de imagens. Embora a perfilometria tenha as suas próprias fontes de erro inerentes a qualquer técnica – especificamente aquela associada à definição do plano médio da superfície, em relação ao qual é medido o volume da calota – ela pode em princípio fornecer como resultado uma medida direta mais precisa.

Conforme mostrado na Figura 5.101, os resultados indicam que a diferença entre o volume desgastado medido por perfilometria e o volume desgastado calculado com base nas medições dos diâmetros das calotas diminui no sentido sistema substrato UBC para o sistema aço nitretado a plasma e para o sistema dúplex a plasma. Ou seja, esta diferença diminui com a diminuição do volume desgastado. Quanto menor o volume desgastado (como no sistema dúplex) menor é a deformação plástica do material e, portanto, menor a recuperação elástica dentro da calota. A menor recuperação elástica pode levar a uma menor diferença entre os volumes desgastados medidos pelas duas técnicas. No caso dos sistemas galvanizados GI, GA e GE (com recobrimento macio sobre substrato de baixa dureza) as diferenças entre os volumes desgastados são tão grandes quanto para o substrato de aço UBC.

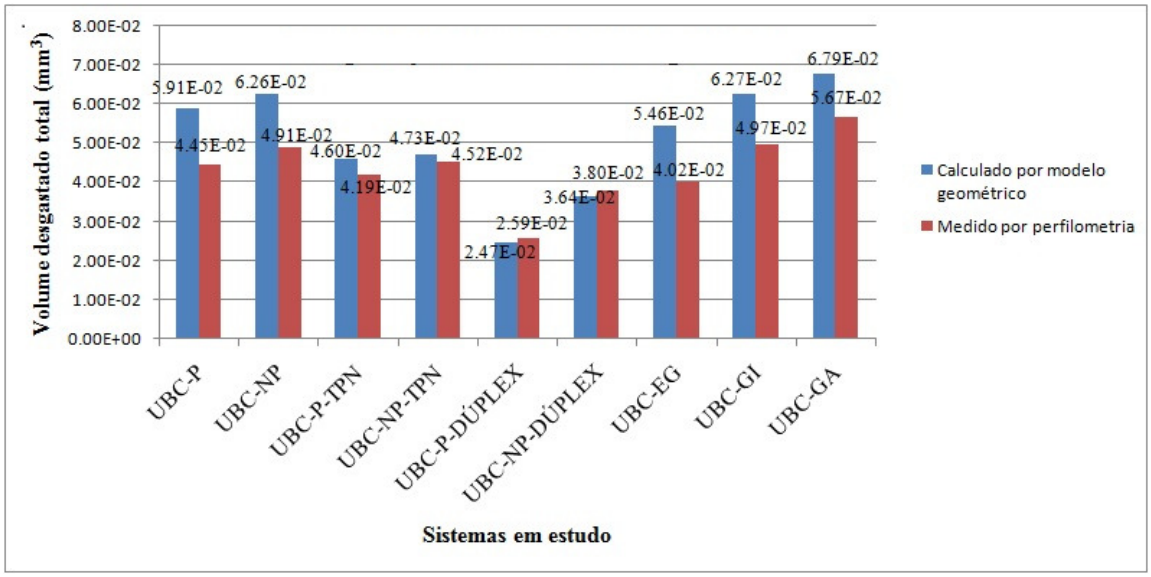



Figura 5.101: Volumes desgastados obtidos por perfilometria e por cálculo com base nos diâmetros das calotas.

Com base nestes resultados pode-se afirmar que a técnica de perfilometria deve ser preferida para medição do volume desgastado, especialmente em materiais macios. Quando utilizado o cálculo indireto do volume desgastado com base nos diâmetros das calotas deve ser lembrada a influência da recuperação elástica do material, que afeta a precisão da medição. Este efeito tende a ser tanto maior quanto menor a resistência ao desgaste do material nas condições ensaiadas, ou seja, quanto maior o volume desgastado. Entretanto, a perfilometria de contato não consegue resolver quanto do volume desgastado ocorreu no recobrimento e quanto no substrato: apenas o volume total ($V_t$) pode ser medido. Ela permite calcular apenas a taxa de desgaste do conjugado, ou o "coeficiente de desgaste do conjugado" referido ao volume total desgastado. A perfilometria de contato não permite nos sistemas recobertos a avaliação independente dos coeficientes de desgaste do recobrimento ($k_c$) e do substrato ($k_s$).

### 5.3.3.2. Discussão dos resultados dos parâmetros de desgaste

A Figura 5.102 compara os resultados obtidos para diversos sistemas em estudo, em termos de taxa de desgaste.

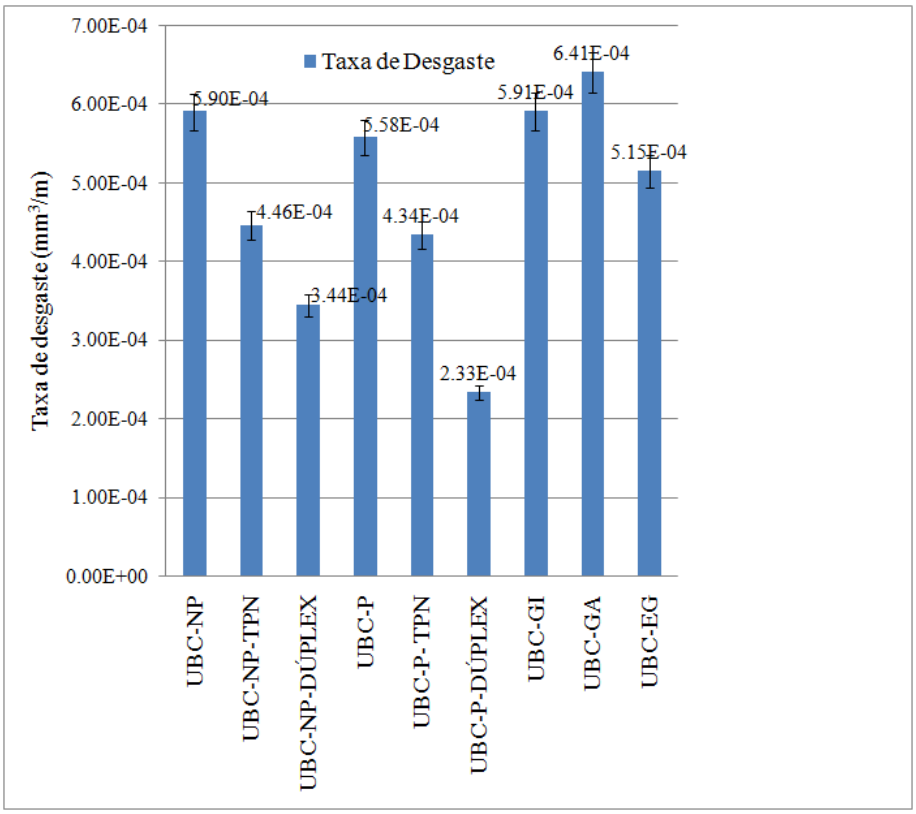



Figura 5.102: Taxas de desgaste registradas para os diversos sistemas em estudo.

A Figura 5.103 mostra comparativamente os coeficientes de desgaste dos sistemas em estudo. No caso dos sistemas recobertos, os coeficientes indicados correspondem aos valores de $k_s$ e $k_c$ obtidos por regressão.

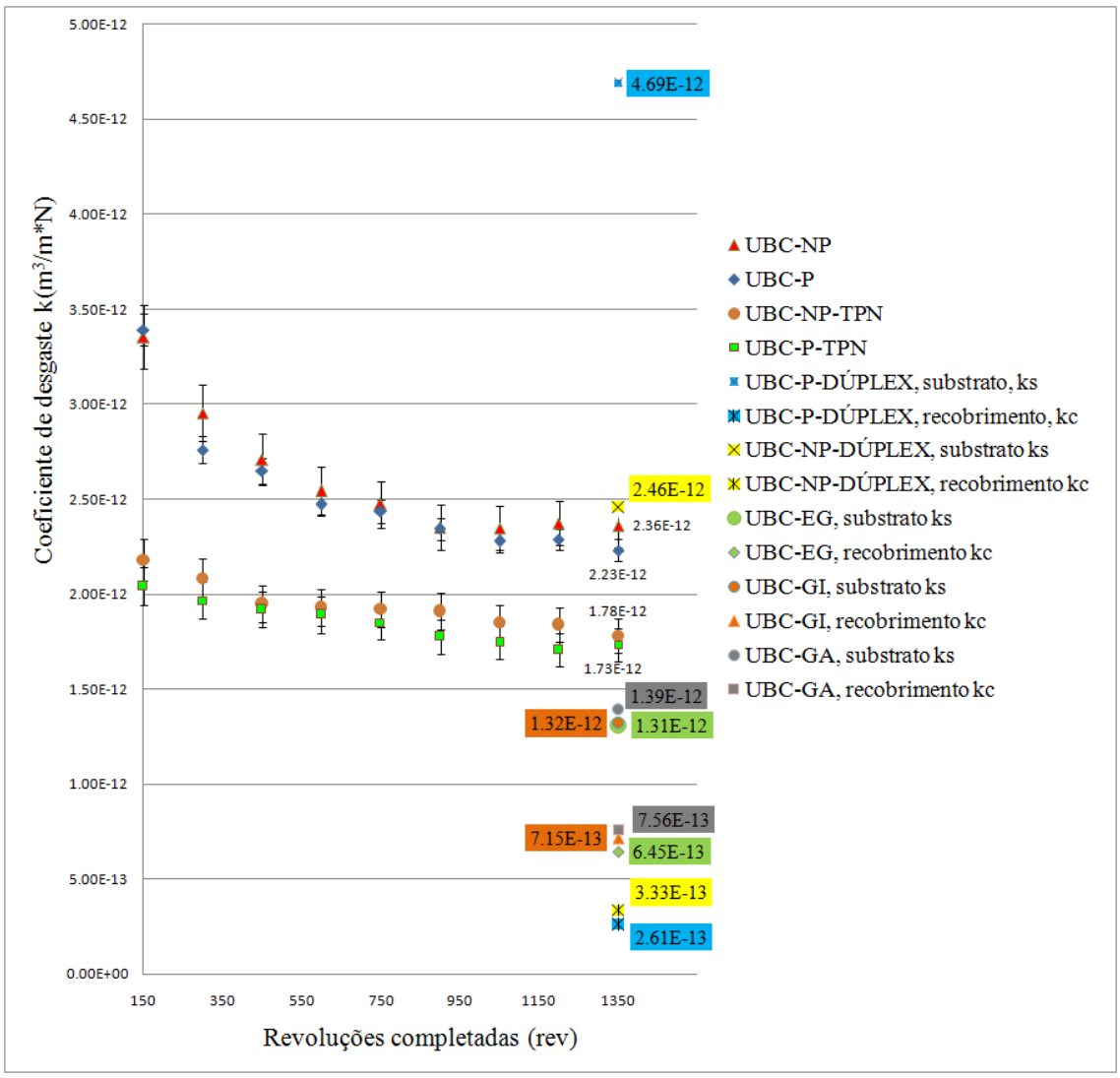



Figura 5.103: Coeficientes de desgaste obtidos para os diversos sistemas em estudo.

Apesar da diferença significativa de rugosidade inicial entre os substratos de aço conforme recebido (UBC-NP) e polido (UBC-P) - ver Tabela 4.13 – os resultados dos parâmetros de desgaste para estes dois sistemas são praticamente equivalentes, conforme pode ser concluído da Tabela 5.41 e Figuras 5.102 e 5.103.

O coeficiente de desgaste dos sistemas nitretados a plasma foi entre 25 e 36% menor que o do substrato. Embora muito próximos, o coeficiente é um pouco menor para o sistema nitretado sobre substrato polido (UBC-P-TPN) do que sobre não polido (UBC-

NP-TPN). O coeficiente de desgaste do recobrimento Cr-Al-N (kc) é aproximadamente 6.6 vezes menor que o do aço nitretado, se comparados os valores de $k_c$ para UBC-P-DÚPLEX e k para UBC-P-TPN. A taxa de desgaste foi claramente reduzida do aço não modificado para os sistemas nitretados a plasma (1.3 vezes); e foi reduzida ainda mais nos sistemas dúplex (até 2.4 vezes) conforme ilustrado na Fig. 5.102. Isto pode ser entendido como conseqüência do endurecimento superficial, já referido nas Figuras 4.46, 4.47 e 4.51.

A taxa de desgaste do sistema UBC-P-DÚPLEX resultou 32% menor que a do sistema UBC-NP-DÚPLEX, o qual deve ser creditado à maior espessura do recobrimento duro Cr-Al-N no primeiro caso (3.1 e 1.6μm, respectivamente). Conforme explicado no Capítulo 4, a maior espessura do recobrimento no sistema dúplex sobre substrato polido foi creditada à maior reatividade da superfície convenientemente preparada (lixada e polida) antes do processamento a plasma.

Embora o coeficiente de desgaste do substrato ($k_s$) obtido para o sistema UBC-NP-DÚPLEX resultou apenas ligeiramente maior que o coeficiente de desgaste (k) do substrato não modificado - quer seja UBC-NP ou UBC-P - é interessante notar que o coeficiente de desgaste do substrato obtido para o sistema UBC-NP-DÚPLEX foi duas vezes maior. Este resultado deve ser conseqüência da ação abrasiva sobre o substrato macio de debries duros gerados ao longo do teste (AVELAR-BATISTA, 2006; TREZONA, 1999). Com a falha do recobrimento (trincamento, delaminação ou fratura interfacial) debries duros podem ser carregados pela lama abrasiva para a zona de entrada da região com elevadas tensões de contato (ver Figura 5.87, zona A). O fato de que este efeito seja menor no sistema UBC-NP-DÚPLEX do que no sistema UBC-P-DÚPLEX pode estar relacionado à espessura do recobrimento, que é 50% menor no primeiro caso. Outro indício deste fenômeno vem do fato de que nos sistemas galvanizados, onde o recobrimento de Zn é mais macio que o substrato de aço, os coeficientes de desgastes dos substratos (ks) resultaram menores que o valor de k para os sistemas não modificados e não revestidos (UBC-NP ou UBC-P). E ainda, o valor de ks é ligeiramente maior no sistema UBC-GA (recobrimento com ligas Zn-Fe, mais

duras) do que nos sistemas UBC-GE ou UBC-GI (recobrimento com Zn puro, mais macio).

A menor severidade da deformação e desgaste da superfície nas zonas de entrada/saída dos abrasivos nos sistemas galvanizados – e também no sistema UBC-NP-DÚPLEX – em relação ao sistema UBC-P-DÚPLEX, pode ser confirmada comparando a Figura 5.87 com as micrografias MEV das Figuras 5.104 a 5.107.

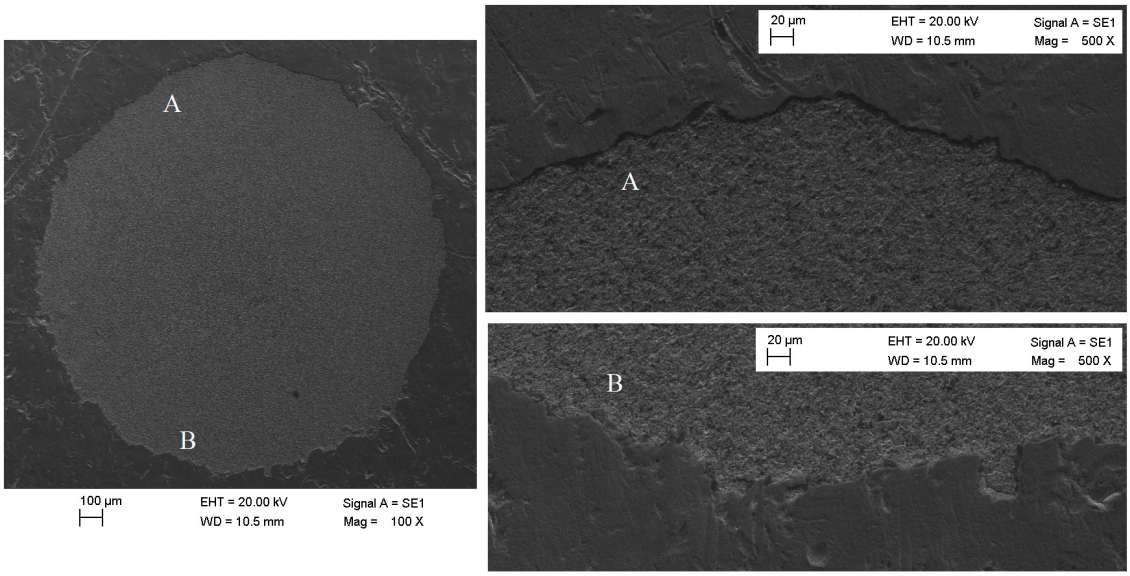



Figura 5.104: Fotomicrografias MEV para UBC-NP-DÚPLEX com detalhes da região de entrada (A) e saída (B) da lama abrasiva.

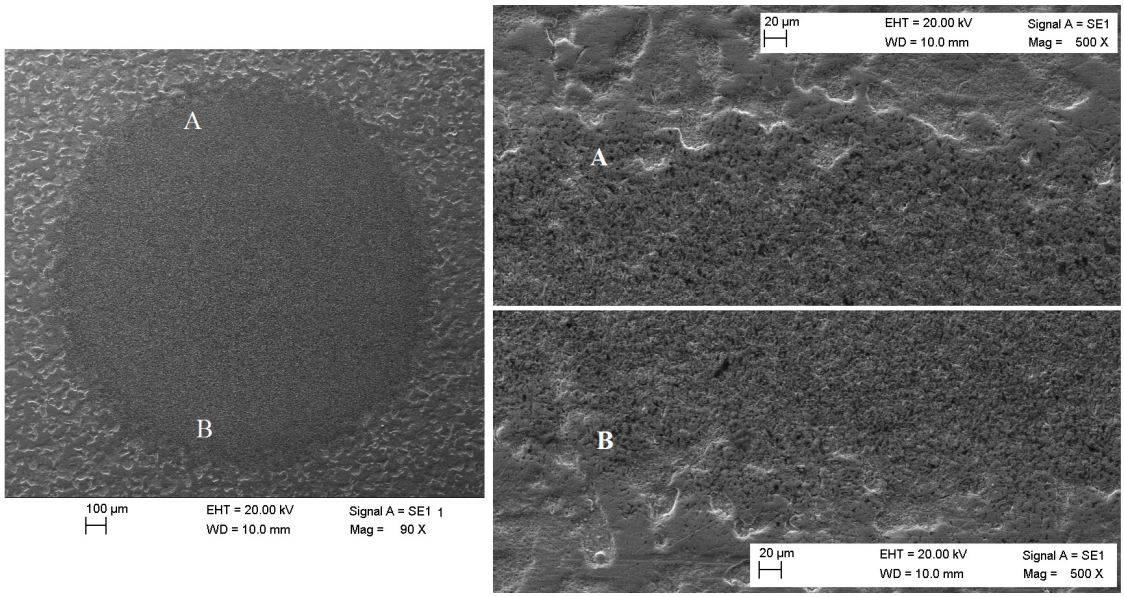



Figura 5.105: Fotomicrografias MEV para UBC-EG com detalhes da região de entrada (A) e saída (B) da lama abrasiva.

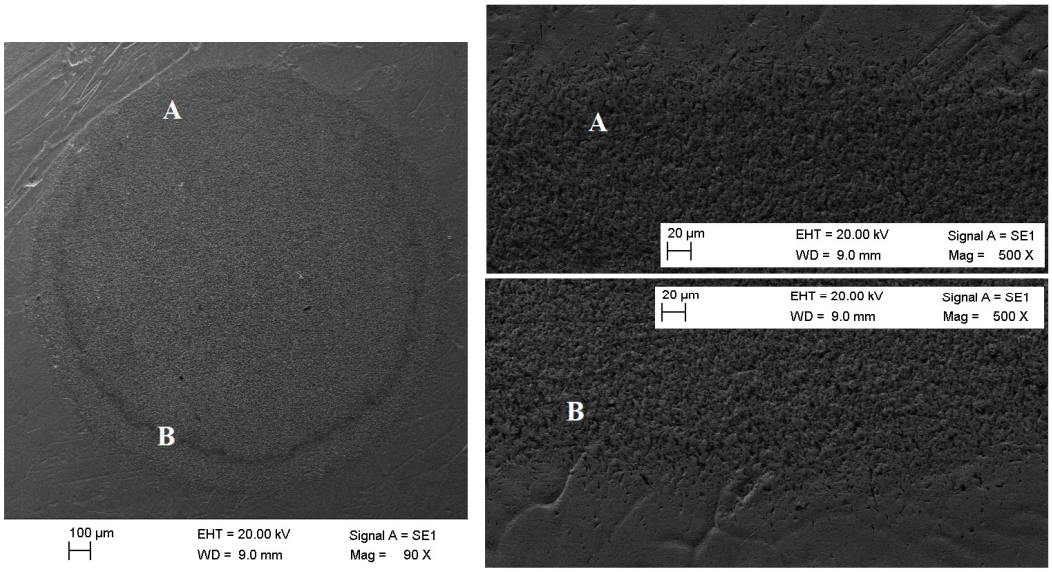



Figura 5.106: Fotomicrografias MEV para UBC-GI com detalhes da região de entrada (A) e saída (B) da lama abrasiva.

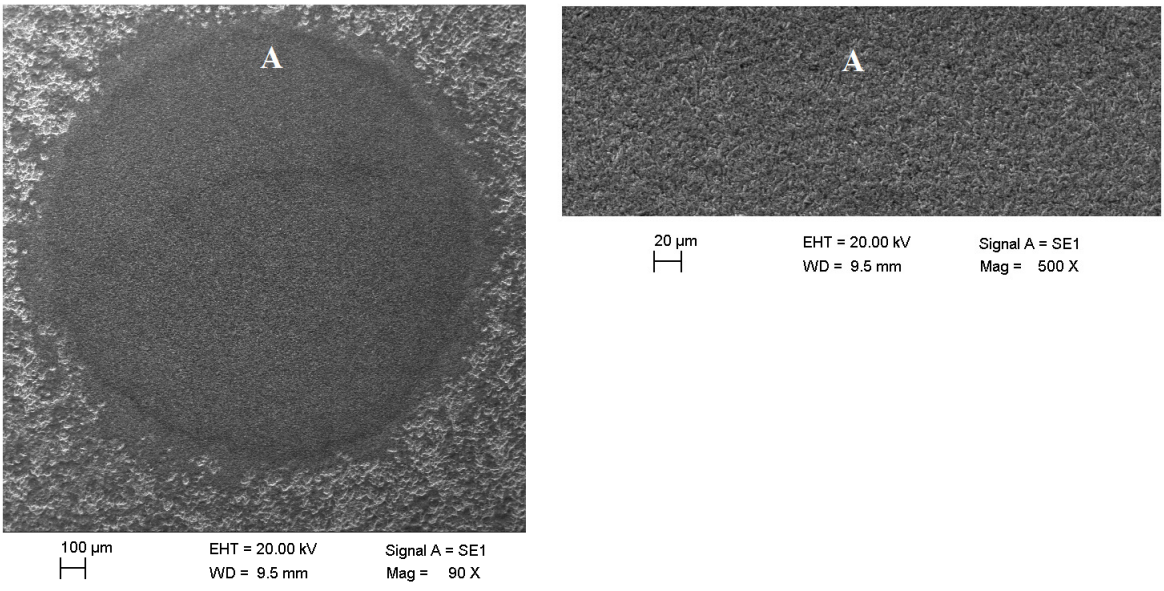



Figura 5.107: Fotomicrografias MEV para UBC-GA com detalhes da região de entrada (A) da lama abrasiva.

Os resultados indicam que a taxa de desgaste dos sistemas diminui na seqüência UBC-GA ⇒ UBC-GI ⇒ UBC-NP ⇒ UBC-P ⇒ UBC-GE ⇒ UBC-NP-TPN ⇒ UBC-P-TPN ⇒ UBC-NP-DÚPLEX ⇒ UBC-P-DÚPLEX (ver Figura 5.102). A comparação das taxas de desgaste confirma a eficácia do tratamento dúplex no aumento da resistência ao desgaste microabrasivo do aço UBC, na faixa de condições experimentais ensaiadas.

Entretanto, a galvanização não trouxe ganhos em termos de redução da taxa de desgaste em relação ao aço não modificado e não revestido: ela diminui pouco no sistema UBC-EG, é quase a mesma no sistema UBC-GI, e até aumenta para o sistema UBC-GA.

A taxa de desgaste é um parâmetro preferível ao coeficiente de desgaste para a análise comparativa do desempenho à microabrasão dos diversos sistemas. Isto porque os coeficientes de desgaste são avaliados por procedimentos metodologicamente diferentes:

a) Em sistemas *bulk* (não recobertos): calculando a média do coeficiente no regime permanente de desgaste (exemplo: Figura 5.24).
b) Em sistemas recobertos: calculando um único valor de coeficiente de desgaste para o substrato (ks) e outro para o recobrimento (kc) mediante análise de regressão (exemplo: Figura 5.51).

A Figura 5.108 mostra a evolução dos volumes desgastados com o produto distância deslizada vezes força normal, para os diversos sistemas baseados em substrato lixado e polido.

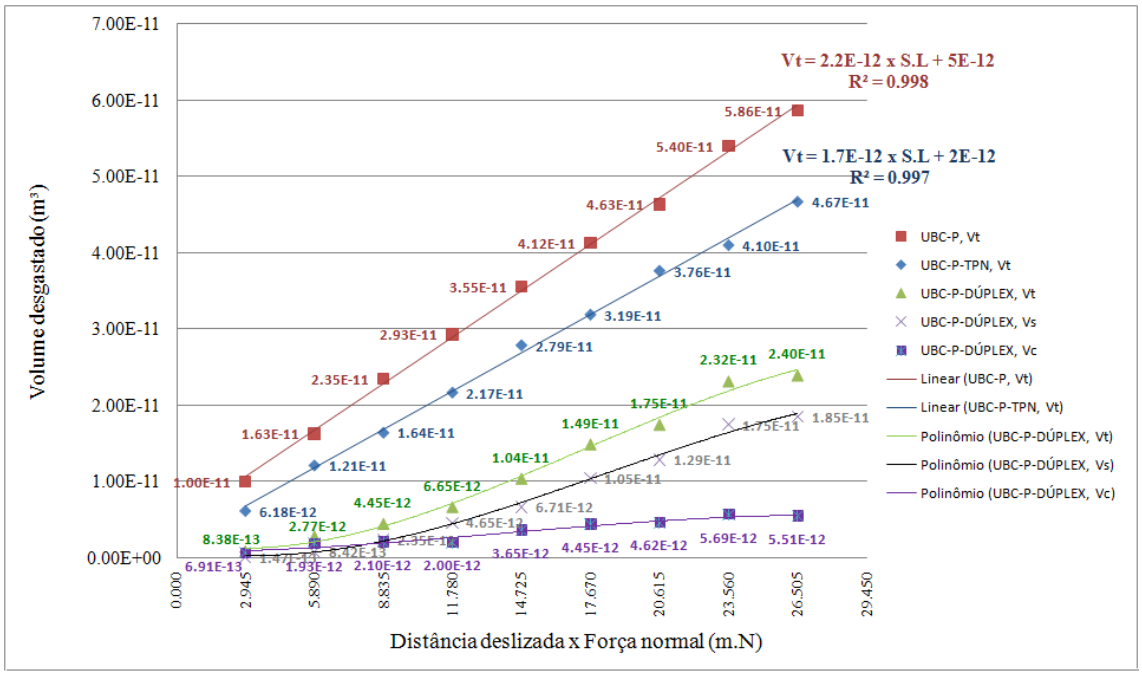



Figura 5.108: Variação do volume desgastado com o produto distância deslizada x força normal, para os diversos sistemas sobre substrato polido.

Analisando os resultados mostrados na Figura 5.108, percebe-se que para as condições de ensaio utilizadas foi possível atingir o regime permanente de desgaste apenas nos sistemas não recobertos. Conforme esperado, nestes sistemas o volume desgastado $V_t$ varia linearmente com a distância deslizada *S*. Como a carga normal *L* de ensaio é constante, $V_t$ varia também linearmente com o produto *S.L*, e portanto é factível determinar um coeficiente de desgaste $k = V_t/S.L$ conforme a equação de Archard (Eq. 5.1).

Conforme mostrado na Figura 5.108, em geral nos sistemas recobertos a variação de $V_t$ não é linear com *S* (ou S.L); como também não é linear a variação dos volumes desgastados no substrato (*Vs*) e no recobrimento (*Vc*). Nesse sentido, os coeficientes de desgaste não expressam uma taxa de variação linear do volume desgastado com a distância deslizada, visto que a linearidade é dada entre os parâmetros $S.L/b^4$ e $(\pi.t/(4(b^2))) - ((\pi.R.t^2)/b^4))$ conforme Eqs. 5.5 e 5.7. Nos sistemas dúplex, as propriedades são diferentes para recobrimento e substrato; inclusive o substrato nitretado é na verdade um sistema complexo com gradiente contínuo de propriedades com a profundidade até alcançar o aço não modificado. Assim, não faz sentido nos sistemas dúplex discutir um conceito de "regime permanente" similar ao dos sistemas *bulk*. Deve-se sim procurar intervalos experimentais ao longo dos quais a análise de regressão para o cálculo de *kc* e *ks* mantém coeficientes de ajuste linear $R^2$ próximos de 1.

As diferenças metodológicas acima descritas sinalizam que a comparação com base nos coeficientes de desgaste é adequada quando são estudados apenas sistemas não recobertos (bulk), ou apenas sistemas recobertos. Quando se trata de estudar conjuntamente sistemas *bulks* e dúplex, a taxa de desgaste é um parâmetro útil para contornar estas diferenças metodológicas.

Outro fato interessante ilustrado na Figura 5.108 diz respeito a que embora as inclinações das funções $V_t = f(S,L)$ mostradas sejam relativamente próximas, os volumes desgastados para um dado valor de distância deslizada (ou de S.L) são bastante diferentes. Por isso - conforme já discutido - a taxa de desgaste para uma distância dada

($mm^3/m$) consegue diferenciar os vários comportamentos dos sistemas em estudo mais claramente do que o coeficiente de desgaste. Por exemplo, para 26.505m.N (106m) o volume desgastado (e, portanto, a taxa de desgaste) é duas vezes menor no sistema UBC-P-DÚPLEX do que no sistema UBC-P-TPN, e quase duas vezes e meia menor do que no sistema UBC-P.

## 5.4. Conclusões

Com relação aos resultados de desgaste por microabrasão, pode-se concluir que:

- A técnica de perfilometria deve ser preferida para a medição (direta) do volume desgastado, especialmente em materiais macios. Em geral a cratera de desgaste não tem uma superfície esférica ideal: sua morfologia é afetada pela recuperação elástica da superfície desgastada, pela rugosidade superficial, pelo mecanismo de desgaste atuante, pela ação abrasiva dos debries, etc.
- Quando utilizado o cálculo (indireto) do volume desgastado com base nos diâmetros das calotas, a recuperação elástica do material afeta a precisão da medição. Este efeito tende a ser tanto maior quanto menor for a resistência ao desgaste do material nas condições ensaiadas.
- A perfilometria de contato não consegue resolver quanto do volume desgastado ocorre no recobrimento e quanto no substrato: apenas o volume total ($V_t$) pode ser medido. Com esta técnica, não é possível nos sistemas recobertos a avaliação independente dos coeficientes de desgaste do recobrimento ($k_c$) e do substrato ($k_s$).
- Existem diferenças metodológicas na determinação dos coeficientes de desgaste de sistemas *bulk* e sistemas recobertos. A taxa de desgaste para uma dada distância deslizada pode ser um parâmetro de referência na análise, contornando o problema metodológico e diferenciando mais claramente o comportamento ao desgaste dos diversos sistemas.
- Apesar da diferença significativa de rugosidade inicial entre os substratos de aço conforme recebido (UBC-NP) e polido (UBC-P) os parâmetros de desgaste para estes dois sistemas resultaram praticamente equivalentes.

- O coeficiente de desgaste dos sistemas nitretados a plasma foi entre 25 e 36% menor que o do substrato.
- A taxa de desgaste foi claramente reduzida dos sistemas substratos para os sistemas nitretados a plasma (1.3 vezes); e foi reduzida ainda mais nos sistemas dúplex (até 2.4 vezes).
- A galvanização não trouxe ganhos em termos de redução da taxa de desgaste em relação ao substrato não modificado e não revestido: ela diminui pouco no sistema UBC-EG, é quase a mesma no sistema UBC-GI, e até aumenta para o sistema UBC-GA.
- Para as condições experimentais selecionadas, todos os sistemas em estudo foram ensaiados essencialmente sob ação do mecanismo de desgaste por rolamento a três corpos.
- O coeficiente de atrito mostrou variações relativamente largas ao longo do tempo para todos os sistemas, como é normal no ensaio com esfera fixa e lama abrasiva. Não foi possível identificar diferenças significativas no comportamento do atrito entre os vários sistemas em estudo.
- O aumento da resistência ao desgaste do substrato UBC por tratamento de nitretação a plasma, e ainda adicionalmente pelo tratamento duplex a plasma, pode ser atribuído ao endurecimento da superfície conforme descrito no Capítulo 4.
- É possível produzir conjugados dúplex UBC via processos PAPVD. Os tratamentos a plasma provocaram modificações químicas, estruturais e mecânicas da superfície - já referidas no Capítulo 4 - que resultaram no aumento da resistência ao desgaste.
- Com base nos resultados de taxa de desgaste o tratamento dúplex (sistema UBC-P-DÚPLEX) resultou o mais eficiente para aumentar a resistência ao desgaste do substrato de aço Ultra Baixo Carbono.

# 6. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

## 6.1. Revisão Bibliográfica: fundamentos de corrosão

A grande maioria dos metais encontrados na natureza tem tendência à formação de compostos mais estáveis, como óxidos e sais. Estes compostos formados são chamados de produtos de corrosão. Assim, o termo corrosão está relacionado com a oxidação de um metal para a formação de um composto termodinamicamente mais estável nas condições a que está submetido. Numa das possíveis acepções, pode se definir a corrosão como o processo de deterioração de um material – geralmente metálico – através de mecanismos de oxidação-redução pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente combinada ou não com esforços mecânicos (ASM, 2003; GENTIL, 2001).

A oxidação de um metal é caracterizada pela perda de elétrons, representada pela reação de oxidação:

$$M^0 \rightarrow M^{n+} + n\ e^-$$

Sempre que houver oxidação, há uma redução associada para receber os elétrons cedidos pela oxidação. Esta reação pode ser representada genericamente por:

$$Z^{m+} + m\ e^- \rightarrow Z^z$$

onde $Z^z$ pode ser uma molécula neutra, um ânion ou ainda um cátion.

**<u>Corrosão eletroquímica:</u>**

A corrosão eletroquímica pode ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, e acontecem simultaneamente reações anódicas e catódicas (QUEIROZ, 2003; MERÇON, 2004). É muito freqüente na natureza e se caracteriza por ocorrer

necessariamente na presença de solução aquosa - corrosão em soluções salinas e água do mar; corrosão atmosférica; corrosão em solos, etc. - na maioria das vezes a temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão. Um exemplo é a formação da ferrugem:

- ✓ Reação anódica (oxidação): $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ (1)
- ✓ Reação catódica (redução): $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$

Neste processo, os íons $Fe^{2+}$ migram em direção à região catódica, enquanto os íons $OH^{-}$ direcionam-se para a anódica. Em uma região intermediária, ocorre a formação do hidróxido ferroso:

- ✓ $Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$

Em meio com baixa concentração de oxigênio, o hidróxido ferroso sofre a seguinte transformação:

- ✓ $3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2$

Caso a concentração de oxigênio molecular $O_2$ seja mais elevada, o processo será:

- ✓ $2Fe(OH)_2 + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$
- ✓ $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3.H_2O + 2H_2O$

O produto final da corrosão - a ferrugem - consiste nos compostos $Fe_3O_4$ (coloração preta) e $Fe_2O_3.H_2O$ (coloração alaranjada ou castanho-avermelhada).

Quando um metal é submerso em uma solução eletrolítica estabelece-se um potencial de eletrodo chamado Potencial de Circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*). O potencial atingido depende da solução eletrolítica, das características do metal e da superfície exposta (MORETTO, 2004).

Para se medir o potencial do eletrodo (interface metal/solução) utiliza-se um voltímetro de alta impedância (alta resistência), para que não passe corrente. Entretanto, a medida de potencial tem que ser feita entre dois pontos, ou dois eletrodos. Portanto, não é possível medir o potencial de um eletrodo e sim a diferença entre os potenciais dos dois

eletrodos. Para resolver este problema, convencionou-se como zero o potencial de um eletrodo de hidrogênio numa solução 1.0 mol/L de HCl a uma pressão de 1atm. Isto significa que ao medir a diferença entre o potencial do eletrodo de hidrogênio numa solução normal (EHN) e o de um metal, obtemos o potencial de eletrodo (PONTE, 2003). Um arranjo para a medida do potencial de eletrodo de um metal utilizando um EHN está apresentado na Figura 6.1.

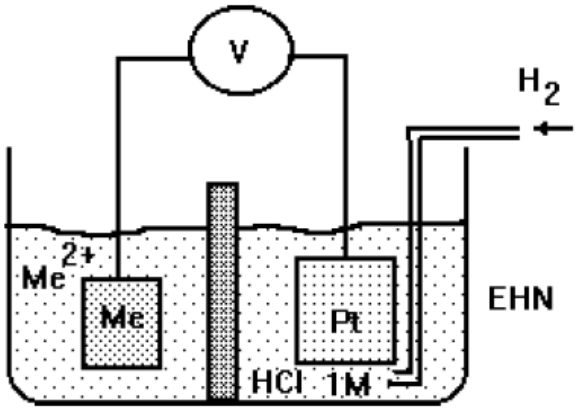
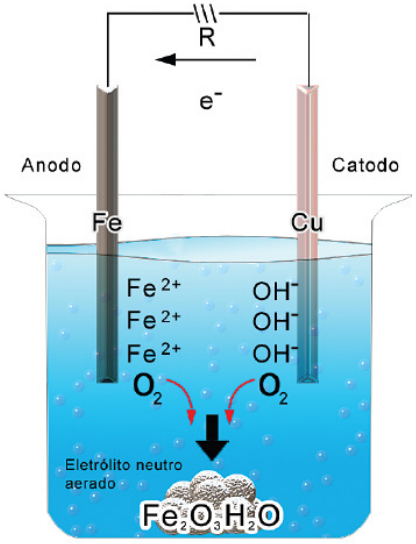



Figura 6.1: Esquema do arranjo para medição do potencial de eletrodo de um metal (PONTE, 2003).

Quando dois materiais distintos formando eletrodos com potenciais diferentes são colocados no mesmo circuito elétrico na presença de um eletrólito, forma-se uma pilha eletroquímica (Figura 6.2). O eletrólito é uma solução condutora - ou condutor iônico - que envolve simultaneamente as áreas anódica e catódica. No caso mostrado, o anodo de Ferro sofre a oxidação o catodo de Cobre sofre a redução.




| Reação do eletrodo | Potencial padrão, $E^0$ / V |
|---|---|
| $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$ | -2,372 |
| $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$ | -1,662 |
| $Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$ | -1,630 |
| $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ | -0,762 |
| $Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$ | -0,744 |
| $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ | -0,447 |
| $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$ | -0,257 |
| $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$ | -0,126 |
| $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ | 0 |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ | 0,342 |
| $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ | 0,800 |
| $Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$ | 0,951 |
| $Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$ | 1,498 |

Figura 6.2: Pilha de corrosão eletroquímica com dois eletrodos diferentes. São mostrados também alguns valores de potencial padrão de eletrodo (MERÇON, 2004).

A intensidade do processo de corrosão pode ser avaliada pela carga ou quantidade de íons que se descarregam no catodo, ou pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo (densidade de corrente elétrica). A diferença de potencial da pilha (DDP) será mais acentuada quanto mais distantes estiverem os metais na tabela de potenciais de eletrodo, conforme mostrado na Figura 6.2.

Além das pilhas de eletrodos metálicos diferentes, podem ocorrer também pilhas de ação local (quando impurezas da liga ou mesmo contornos de grão formam regiões de potenciais diferentes) e pilhas de concentração iônica (quando regiões diferentes da superfície metálica estão submetidas a concentrações diferentes do eletrólito).

### 6.1.1. Medida da resistência à corrosão por ensaios potenciodinâmicos

Nos ensaios potenciodinâmicos é levantada a curva de polarização. O metal ou eletrodo de trabalho é imerso em solução eletrolítica, na presença de outro eletrodo de referência. Então é imposta ao sistema uma diferença de potencial controlada e variável, de fonte externa, e mede-se a intensidade de corrente resultante do processo de corrosão.

Alguns metais e ligas normalmente ativos podem perder a sua reatividade química e tornarem-se extremamente inertes, sob condições ambientais específicas. Por exemplo, quando ocorre a formação de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, que serve como uma barreira de proteção contra a corrosão adicional. Esse fenômeno é chamado passividade.

A curva de polarização para um metal que se passiva terá o formato geral mostrado na Figura 6.3. Para valores relativamente baixos de potencial - dentro da "região ativa"- o comportamento é quase linear, como acontece para a maioria dos metais. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui repentinamente até um valor muito baixo, que permanece independente do potencial; esta é a chamada "região passiva". Finalmente em valores ainda maiores de potencial, a densidade de corrente aumenta novamente em função do potencial na "região transpassiva", onde ocorre corrosão intensa.

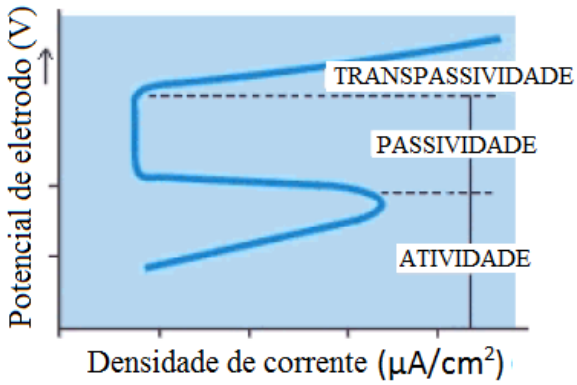



Figura 6.3: Curva esquemática de polarização para um metal que exibe passividade (MORETTO, 2004).

## Ensaio de polarização anódica

O ensaio de polarização anódica tem como objetivo determinar as características ativo/passivas de um dado sistema metal/solução (ASTM G5-94, 2004). O arranjo experimental básico é composto de:

- ✓ Potenciostato. Fonte externa que polariza o corpo de prova, coleta a corrente resultante, e controla a variação da polarização.
- ✓ Registrador. Coleta os valores de potencial aplicados e a corrente resultante da polarização. Atualmente se utilizam computadores interfaceados com o potenciostato.
- ✓ Célula eletroquímica (Figura 6.4). É o recipiente de ensaio do corpo de prova; composto por três eletrodos: o eletrodo de trabalho (amostra em estudo), o eletrodo de referência (calomelano saturado - SCE, ou Ag/AgCl, etc.) e o contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar de condução (grafite, platina, etc.)

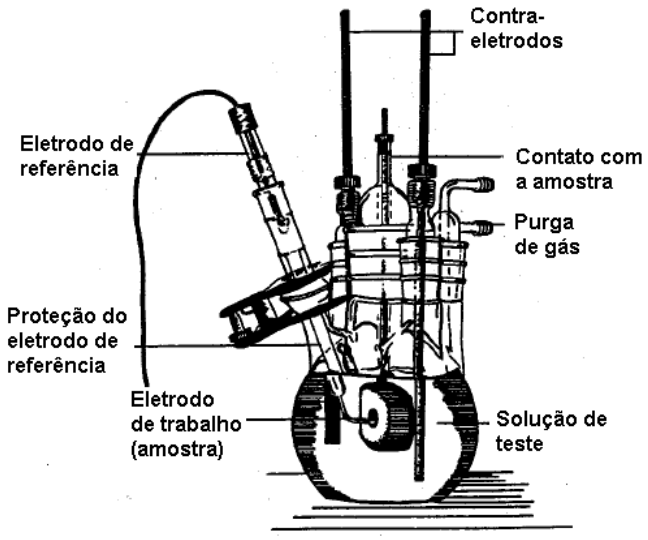



Figura 6.4: Montagem típica de célula eletroquímica (ASTM G5-94, 2004).

O ensaio de polarização anódica é realizado impondo um potencial externo à amostra metálica montada na célula eletrolítica. A amostra é polarizada por uma varredura que começa na região catódica até potenciais da região anódica. A velocidade de varredura geralmente varia de 0,1 mV/s a 15 mV/s, dependendo das características do material ou do que se deseja observar.

A curva potenciodinâmica ou curva de Tafel (Figura 6.5) é obtida plotando E (mV) (potencial) versus log(I). I ($\mu A/cm^2$) é a densidade de corrente, obtida dividindo a intensidade de corrente i ($\mu A$) pela área exposta da amostra ($cm^2$). O Potencial de Corrosão $E_{corr}$ representa a condição onde o potencial da amostra encontra-se em equilíbrio com o eletrólito. A Densidade de Corrente de Corrosão $I_{corr}$ ($\mu A/cm^2$) é obtida extrapolando as porções lineares da curva até o potencial $E_{corr}$ (PRINCETON, 2011). As inclinações das linhas anódica e catódica correspondem à constante de Tafel (mV/dec) anódica ($\beta_A$) e catódica ($\beta_C$), respectivamente.

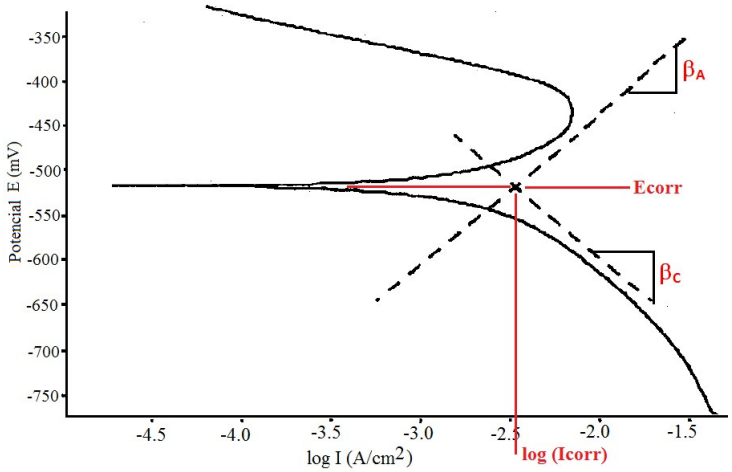



Figura 6.5: Curva potenciodinâmica – esquemática – e parâmetros de corrosão relacionados (PRINCETON, 2011).

A Taxa de Corrosão CR (*corrosion rate*), que indica a taxa de degradação ou perda de espessura do material devida à oxidação homogênea, pode ser estimada com base na densidade de corrente de corrosão:

$$CR\ (MYP) = \frac{0.13 \cdot i_{corr} \cdot (E.W)}{A \cdot d} = \frac{0.13 \cdot I_{corr} \cdot (E.W)}{d} \quad (6.1)$$

Sendo:

CR: Taxa de corrosão (MPY, mili-polegadas por ano);
E.W: massa equivalente - *equivalent weight* - (g/eq);
$i_{corr}$: Intensidade de corrente de corrosão (μA)
$I_{corr}$: Densidade de corrente de corrosão (μA/cm$^2$)
A: área exposta da amostra (cm$^2$);
d: massa específica da amostra (g/cm$^3$).

A massa equivalente E.W (gramas equivalentes) é a massa de substância que irá fornecer (ou reagir com) um mol de elétrons em uma reação de oxidação – redução, e representa a dissolução por unidade de massa. A massa equivalente para um metal puro pode ser calculada como:

$$E.W\ (g/eq) = \frac{A_{mol}}{n} \tag{6.2}$$

Sendo:
$A_{mol}$: massa atômica do metal (g/mol);
n: valência do metal (eq/mol)

A determinação da massa equivalente E.W é mais complexa no caso de ligas, pois deve levar em conta todos os elementos que se oxidam e contribuem para a corrosão. A massa equivalente da liga pode ser calculada como:

$$E.W\ (g/eq) = \frac{1}{\sum \frac{n_i \cdot f_i}{A_{mol_i}}} \tag{6.3}$$

Sendo $f_i$ a fração em peso do elemento i na liga.

A Norma ASTM G-102 contém valores selecionados de massas equivalentes de uso freqüente.

No caso dos aços UBC o Fe é predominante e a fração em massa de outros elementos na liga é bem inferior a 0.01. A massa equivalente E.W é praticamente aquela do ferro,

cujas valências podem ser $Fe^{2+}$ (EW = 27.9g/eq) e $Fe^{3+}$ (EW = 18.6g/eq). O uso destes valores, junto com a densidade do aço d = 7.86g/cm$^3$, permite estimar uma faixa para a Taxa de Corrosão através da Eq. (6.1).

O cálculo da Taxa de Corrosão CR é uma estimativa baseada nas condições do ensaio potenciodinâmico realizado e, portanto, de difícil extensão a uma dada aplicação prática. Entretanto, uma conclusão qualitativa importante resulta da Eq. (6.1): quanto mais baixo o valor de $I_{corr}$ menor a taxa de corrosão e, portanto, maior a resistência à corrosão do material. Um valor maior para $E_{corr}$ também significa maior resistência à corrosão. Ao analisar comparativamente as curvas potenciodinâmicas de vários materiais, observa-se que o material com melhor resistência à corrosão terá a curva potenciodinâmica deslocada para menores valores de densidade de corrente e para valores mais positivos de $E_{corr}$.

A resistência à corrosão de diferentes materiais pode ser comparada com base no ranking de Eficiência Relativa de Proteção Contra a Corrosão $\eta_c$ (%), definida como:

$$\eta_c = \left[1 - I_{corr}/I_{corr_ref}\right] \cdot 100\% \qquad (6.4)$$

Onde o valor de $I_{corr}$ medido para cada amostra é comparado com aquele obtido para certo material de referência ($I_{corr_ref}$), para comparação. Quanto maior o valor de $\eta_c$, maior a resistência à corrosão do material dado em relação ao material de referência. Um valor negativo de $\eta_c$ indica resistência à corrosão menor que a do material de referência.

## Ensaio de Resistência de polarização ($R_p$) ou Polarização Linear

A Resistência de Polarização Rp ($\Omega$*cm$^2$) define a resistência da amostra à oxidação durante a aplicação de um potencial externo. Neste ensaio, a varredura é realizada próxima do potencial de corrosão (na faixa de ± 25mV ao redor de $E_{corr}$) com velocidade típica de 0.1 mV/s. A resposta é plotada em termos de potencial E (V)

versus Densidade de corrente I (A/cm$^2$), e Rp é a inclinação da reta ajustada tangente para I = 0, conforme mostrado na Figura 6.6.

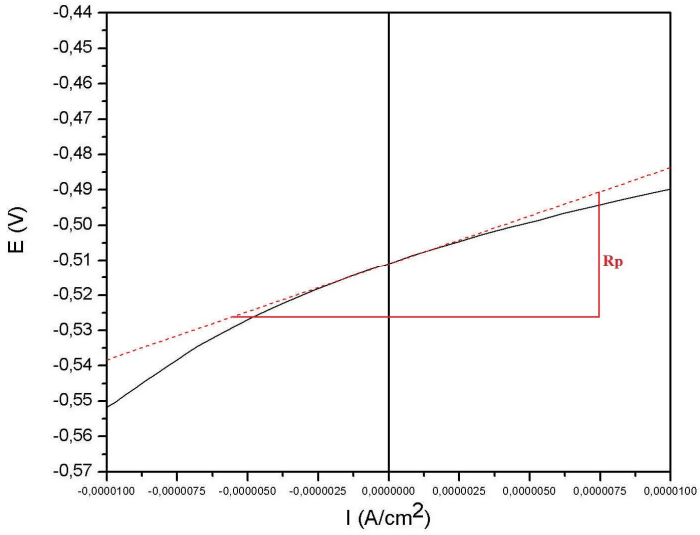



Figura 6.6: Curva resultante do ensaio de resistência de polarização linear, e linearização para cálculo de Rp (Fonte: própria).

A resistência de polarização está relacionada com a corrente de corrosão pela Lei de Ohm:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2.3 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_A + \beta_C)} \tag{6.5}$$

As constantes de Tafel ($\beta_A$, $\beta_C$) são determinadas pelo ensaio de polarização, conforme descrito anteriormente. A Eq. (6.5) permite então determinar o valor de $i_{corr}$ com base no resultado do ensaio para $R_p$. Depois, a Taxa de Corrosão pode ser estimada pela Eq. (6.1). Entretanto, uma conclusão qualitativa importante resulta da Eq. (6.5): quanto mais alto o valor de resistência de polarização Rp menor a corrente de corrosão e, portanto, maior a resistência à corrosão do material.

### 6.1.2. Corrosão em aços UBC não revestidos e galvanizados

Os aços UBC vêm sendo produzidos predominantemente na forma de chapas galvanizadas por imersão (GI), ou galvanizadas por imersão com tratamento térmico para formação de ligas Zn-Fe (*galvannealed*, GA), eletrogalvanizadas sem (EG) ou com (EGP) fosfatização posterior. O uso dos revestimentos galvânicos visa aumentar a

resistência à corrosão dos componentes fabricados a partir destes materiais (ABOTANI, 2003).

A resistência à corrosão de aços UBC não revestidos está documentada na literatura (KANNAN, 2008; HADZIMA, 2007; MARDER, 2000; etc.). A Figura 6.7 mostra a curva de polarização de um aço Ti-UBC, resultante de uma investigação abrangente para várias concentrações de solução NaCl. Antes dos ensaios, as amostras foram imersas no eletrólito por 10min; depois foi realizada a varredura com taxa 1mV/s. Quanto mais concentrada a solução de NaCl, mais baixo resultou o potencial de corrosão $E_{corr}$; enquanto o efeito sobre a corrente de corrosão $i_{corr}$ não foi significativo.

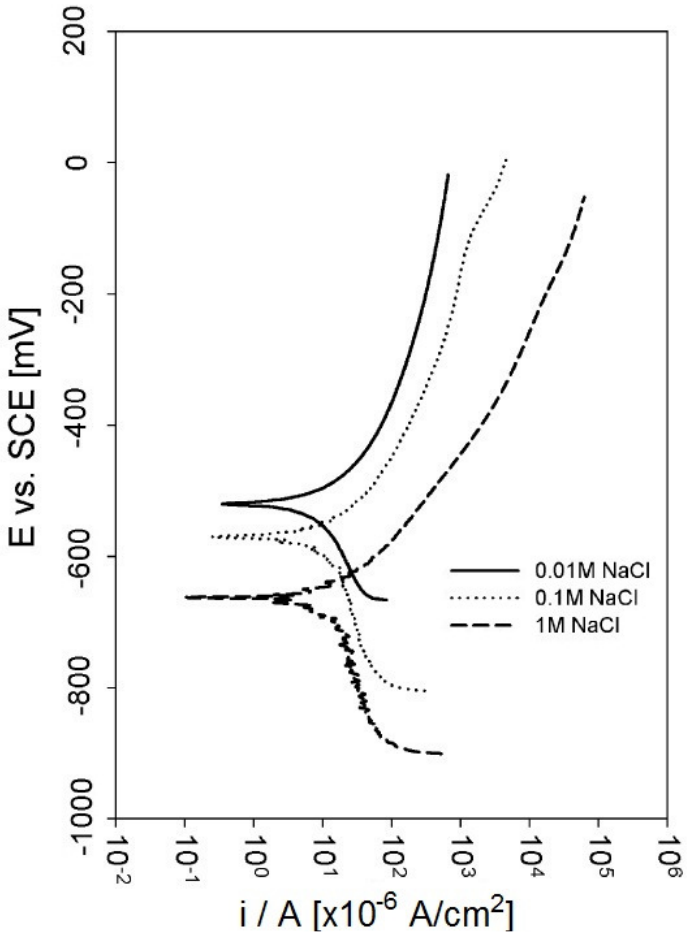



Figura 6.7: Curvas de polarização potenciodinâmica para aço Ti-UBC recozido, para várias concentrações de solução NaCl (HADZIMA, 2007).

A Figura 6.8 (a) compara as curvas de polarização anódica potenciodinâmica de um aço UBC com a do aço Fe-C(0.05%)-Mn(29.5%)-Al(3.1%)-Si(1.4%). Nesse estudo foi utilizada solução 3.5% NaCl, imersão da amostra por 60min antes do início da varredura, e velocidade de varredura 0.5mV/s. Os resultados indicaram corrosão generalizada severa e pites no aço UBC (Figura 6.8b), e corrosão generalizada no aço Fe-C-Mn-Al-Si.

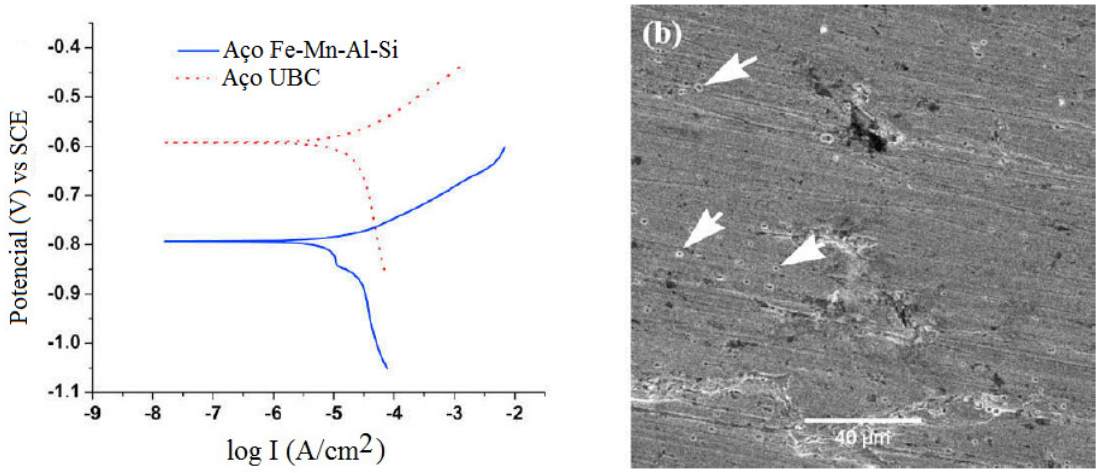



Figura 6.8: a) Curvas potenciodinâmicas de aço UBC e Fe-C-Mn-Al-Si, em solução NaCl 3.5%; b) Corrosão generalizada e por pites no aço UBC (KANNAN, 2008).

A informação disponível sobre a resistência à corrosão de aços UBC galvanizados é ainda mais detalhada (HONG, 2009; ZHANG, 2009; MARQUES, 2008; MIRANDA, 2007; SOUZA, 2007; LONG, 2004; QUEIROZ, 2003; MARDER, 2000, etc.).

A Figura 6.9 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas de aço UBC *galvannnealed* comercial (GA; liga de Zn-Fe, espessura 17±1.5µm) e de um aço UBC eletrogalvanizado (EG; recobrimento de Zn, espessura 7.3±0.2µm), ensaiados em solução de 3.5% NaCl aerada com taxa de varredura 2mV/s utilizando eletrodo SCE. SOUZA (2007) e colaboradores encontraram comportamentos à corrosão similares para os aços GA e EG nos ensaios eletroquímicos, apesar das diferenças de espessura, composição e microestrutura dos recobrimentos.

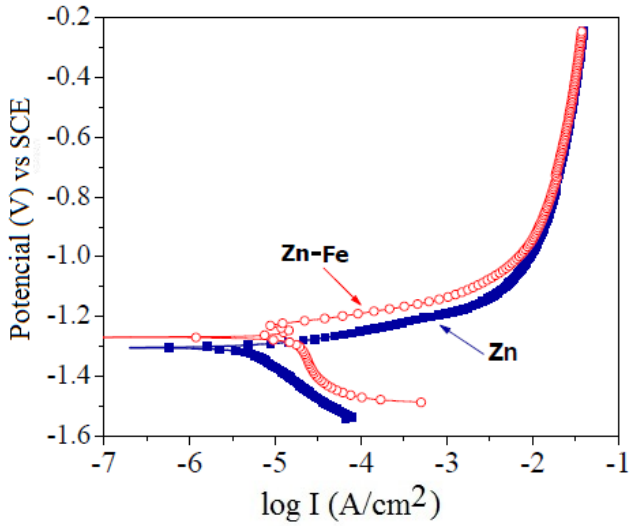
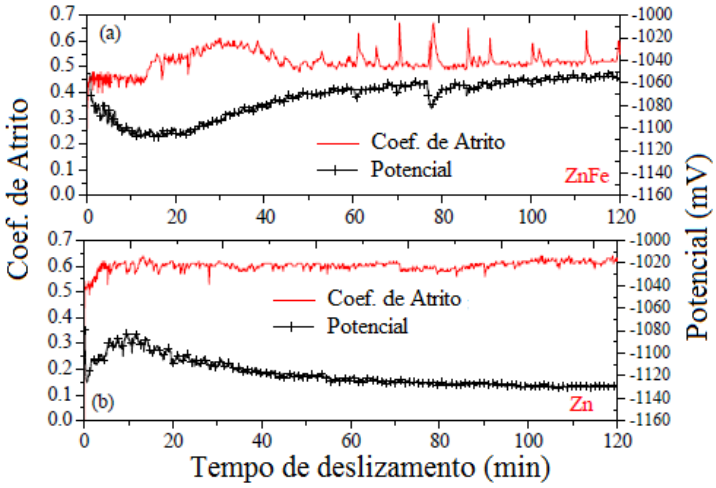



Figura 6.9: Curvas de polarização potenciodinâmicas de aço UBC *galvannealed* comercial (GA; Zn-Fe) e eletrogalvanizado (EG; Zn) (SOUZA, 2007).

Nesse mesmo trabalho, SOUZA e colaboradores (2007) estudaram comparativamente o comportamento em termos de desgaste e corrosão simultâneos dos aços GA e EG. Nesse estudo foram realizados ensaios de desgaste por deslizamento em tribômetro pino sobre placa (Plint TE67) usando pino de $Al_2O_3$, carga normal 3.0N, e tempo de teste 2.0h com amplitude 3.0mm. A placa permaneceu imersa em solução aquosa 3% NaCl e tinha área exposta 0.7cm$^2$. Foi monitorado continuamente o coeficiente de atrito, e investigada a rugosidade das amostras. Também, o Potencial de Circuito Aberto (OCP, *Open-Circuit Potential*) foi monitorado antes, durante e depois dos ensaios de desgaste. As perdas de massa foram registradas por pesagem antes e depois do ensaio, e as trilhas de desgaste foram examinadas com MEV/EDS. A Figura 6.10 mostra alguns resultados desse trabalho.




Rugosidade e perda de massa

| | Amostra | |
|---|---|---|
| | Zn | ZnFe |
| Rugosidade (mx10$^{-6}$) | 0.34 | 0.52 |
| Perda de massa (g) | 1.11 | 3.50 |

Figura 6.10: Coeficiente de atrito e Potencial OCP durante ensaios de desgaste em solução de 3.0% NaCl para aços UBC galvanizados (SOUZA, 2007).

As oscilações do coeficiente de atrito e do potencial de corrosão durante o ensaio foram mais pronunciadas para o aço revestido com Zn-Fe do que para o aço galvanizado. Isto indicaria, segundo os autores, que os eventos correspondentes à formação e remoção de debris de desgaste são mais significativos para o material revestido com Zn-Fe do que para o aço galvanizado. O estudo indicou que o comportamento ao desgaste em ambiente corrosivo dos aços galvanizados (revestimento Zn puro) é superior àqueles revestidos com camada de Zn-Fe.

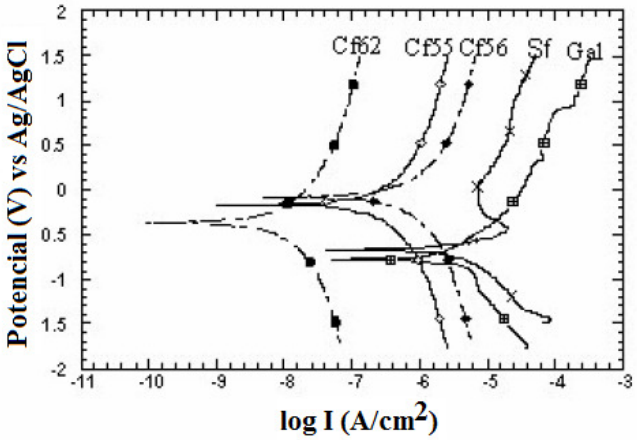
MARQUES (2008) também estudou a resistência à corrosão de aços UBC (não revestidos, e revestidos com Zn ou ligas de Zn-Fe), através de ensaios acelerados de corrosão. Em contraste com os resultados dos ensaios eletroquímicos apontados por SOUZA (2007), os resultados de MARQUES (2008) identificaram que o aço galvanizado à quente com tratamento da camada de Zn (para formar ligas de Zn-Fe) tem resistência à corrosão superior à dos aços revestidos com Zn puro (eletrogalvanizados ou galvanizados sem tratamento térmico).

### 6.1.3. Corrosão em aços SAE 1008 e 1010 nitretados a plasma

BALLES (2004) estudou mediante ensaios eletroquímicos e de névoa salina o efeito da nitretação a plasma na resistência à corrosão de aço SAE 1008. Para a nitretação foi utilizada uma mistura de 80 vol.% $N_2$ e 20 vol.% $H_2$ à pressão de 2-5 mbar, aplicando diferentes temperaturas (350, 400, 450, 500, 550, 550 e 600°C) e tempos de entre 30 e 120min. Os resultados indicaram que os sistemas nitretados a baixa temperatura (entre 350 e 400°C) apresentaram uma resistência a corrosão superior aos nitretados em alta temperatura (entre 550 e 600°C). Segundo o autor, a baixa difusividade do N em baixas temperaturas dificulta sua difusão para o interior do aço, o que resulta em uma maior concentração de nitrogênio na superfície. Isto favoreceu a formação de uma camada de compostos rica em nitretos do tipo ε-$Fe_{2-3}N$ na superfície da amostra. Com o aumento da temperatura de nitretação para 600°C o potencial $E_{corr}$ caiu para um valor mais próximo ao do aço sem tratamento. Este fato foi creditado à formação de uma camada superficial mais rica em nitretos tipo γ'-$Fe_4N$, combinada com a ocorrência de defeitos

na superfície, porosidades e falhas da camada de compostos. O autor investigou a pós-oxidação como tratamento complementar que aumentou a resistência à corrosão.

FERREIRA (2003) e co-autores estudaram várias situações com aço de baixo carbono SAE 1010: aço não modificado; aço galvanizado; e aço nitretado a plasma sob diferentes condições. O foco dessa pesquisa foi identificar a influência da nitretação a plasma na resistência à corrosão do aço SAE 1010. As superfícies foram nitretadas utilizando plasma luminescente pulsado em atmosfera de nitrogênio e hidrogênio, variando-se os parâmetros: relação dos fluxos $N_2/H_2$ (1/1 e 3/1); temperatura (400, 500, 600°C); tempo de nitretação (10, 15, 30, 60min). As superfícies nitretadas foram submetidas a ensaios de polarização anódica, testes de névoa salina e de perda de massa. A Figura 6.11 mostra as curvas de polarização obtidas em solução aquosa NaCl 0.5 mol/L, aerada, a 25˚C.




| Código | Tipo de Tratamento |
|---|---|
| Sf | Sem tratamento |
| Gal | Galvanizada |
| Cf42 | 400 °C, 10 min., $N_2/H_2$ =1/1 |
| Cf52 | 500 °C, 10 min., $N_2/H_2$ =1/1 |
| Cf55 | 500 °C, 30 min., $N_2/H_2$ =3/1 |
| Cf56 | 500 °C, 60 min., $N_2/H_2$ =3/1 |
| Cf62 | 600 °C, 30 min., $N_2/H_2$ =3/1 |

Figura 6.11: Curvas de polarização de aço SAE 1010 em solução aquosa NaCl 0.5 mol/L, aerada a 25˚C (FERREIRA, 2003).

O potencial de corrosão ($E_{corr}$) da superfície galvanizada resultou mais negativo do que o da superfície não tratada. Os valores de $E_{corr}$ das superfícies nitretadas foram sistematicamente mais positivos do que aqueles das superfícies galvanizadas e sem tratamento. As densidades de corrente de corrosão ($I_{corr}$) das superfícies nitretadas diminuem com o aumento da temperatura, tempo de nitretação e aumento da concentração de nitrogênio no fluxo de gás.

A tendência identificada nos ensaios potenciodinâmicos também foi confirmada nos testes de perda de massa e nos testes *salt spray*. Após 24 horas de exposição à solução aquosa de NaCl, todas as superfícies apresentaram sinais de formação de pites. As superfícies nitretadas em atmosfera com maior concentração de $N_2$ e sob temperaturas mais elevadas mostraram-se mais resistentes à corrosão.

Os resultados indicaram que a nitretação é um processo mais eficiente do que a galvanização no que diz respeito à proteção do aço SAE 1010 contra corrosão (FERREIRA, 2003). Esta eficiência aumenta quando a nitretação é realizada em atmosfera com maior concentração de $N_2$ e sob temperaturas e tempos mais elevados. Em ambos os casos, a melhoria na eficiência de proteção foi atribuída a um aumento na espessura da camada de compostos, como barreira física resistente à corrosão. O aumento na espessura da camada de compostos provavelmente está associado à maior densidade de corrente catódica e, por sua vez, ao maior fluxo de espécies reativas de nitrogênio (íons e átomos), que chega à superfície das placas.

Entretanto quando comparadas as superfícies de aço SAE 1010 nitretadas à mesma temperatura de 500˚C, mas por tempos diferentes - Cf55 por 30min; Cf56 por 60min - houve uma redução na eficiência de proteção contra a corrosão com o aumento do tempo de nitretação.

Os resultados experimentais (FERREIRA, 2003) indicaram como melhores condições de nitretação do aço SAE 1010: relação de fluxo $N_2/H_2$ = 3/1, temperatura 600°C e tempo de 30min. A eficiência relativa de proteção contra a corrosão resultou sete vezes maior do que aquela de superfícies galvanizadas, com base nos resultados dos ensaios potenciodinâmicos em NaCl 0.5 mol/L.

### 6.1.4. Corrosão em aço SAE 1020 modificado a plasma.

ABDALLA e colaboradores (2004, 2006, 2007) estudaram a modificação a plasma do aço SAE 1020 - nitretação, nitrocarbonetação, e nitrocarbonetação com pós-oxidação – e sua influência no comportamento eletroquímico em solução aquosa 0.5 mol/L de NaCl. As curvas de polarização mostraram os melhores resultados para a amostra

nitretada e para a amostra nitrocarbonetada e pós oxidada, ambas a 873K por 30min (Figura 6.12). A aplicação do tratamento de pós-oxidação contribuiu para minimizar a corrosão devido à formação da camada de óxido ($Fe_3O_4$) sobre a camada nitrocarbonetada, vedando os poros existentes nesta. Na Figura 6.13 foi utilizada a seguinte legenda:

- ✓ **(A)** Amostras nitretadas a 773K: a) sem tratamento; b) 10min, $H_2$-50%$N_2$; c) 30min, $H_2$-50%$N_2$; d) 30min, $H_2$-75%$N_2$; e) 60min, $H_2$-75%$N_2$.
- ✓ **(B)** Amostras nitrocarbonetadas a 873K por 30 min: a) sem tratamento; b) galvanizada; c) nitrocarbonetada com $H_2$-85%$N_2$-1,5%$CH_4$; d) nitrocarbonetada com $H_2$-85%$N_2$-1,5%$CH_4$ e pós-oxidada a plasma.

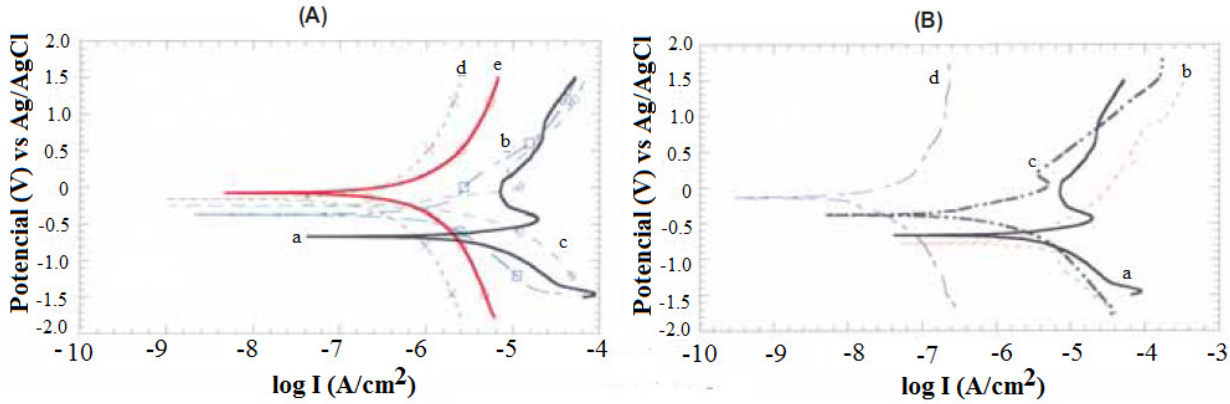



Figura 6.12: Curvas de polarização de aço SAE 1020 em solução aquosa 0,5 mol/L de NaCl (ABDALLA, 2006).

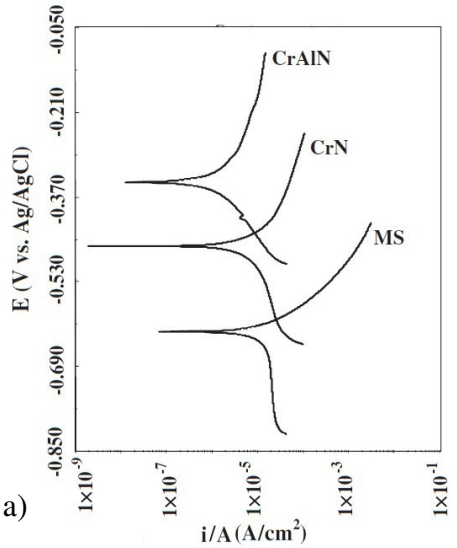
ABDALLA (2006) se refere também a testes de perda de massa (ASTM C694-90a) em solução de ácido sulfúrico com pH entre 2.5 e 3.0. O maior percentual de perda foi observado na amostra galvanizada. Os testes realizados com as amostras nitretadas, nitrocarbonetadas e nitrocarbonetadas e pós-oxidadas a 873K, apresentaram as menores perdas. Já em 2007, ABDALLA refere outros testes de corrosão por névoa salina (ASTM B117), utilizando solução de NaCl 0,5 mol/L à temperatura de 308K. A cada 24 horas uma amostra foi retirada da câmara e observada ao microscópio óptico. As superfícies das amostras galvanizadas (utilizadas para efeito de comparação) apresentaram pites de corrosão após 24 horas. As amostras nitretadas a 773K e 873K apresentaram resistência à corrosão superior. As amostras nitrocarbonetadas e as nitrocarbonetadas e pós-oxidadas expostas à névoa por um período de 200 horas não apresentaram a formação de pites.

### 6.1.5. Corrosão em aço com recobrimento Cr-Al-N e outros

Existem na literatura diversos estudos recentes sobre o comportamento frente à corrosão de materias recobertos com Cr-Al-N ou outros (CHIM, 2010; DING, 2008; DUO, 2007; LIN, 2007; BARSHILIA, 2006; SMITH, 2004; DONG, 1997; etc.). Além do Cr-Al-N, diversos recobrimentos com nitretos ternários têm sido pesquisados: Ti-Al-N, Ti-Cr-N, Cr-Nb-N, Cr-V-N, etc. Entretanto, o Cr-Al-N ganhou especial atenção e crédito. A adição de Al permitiu aumentar expressivamente a qualidade do recobrimento binário Cr-N, reduzindo a porosidade e os "*pinholes*" passantes através do filme. A estrutura cristalina do recobrimento pode ser controlada com a variação do teor de Al: com até 60% Al a estrutura é apenas cfc B1-NaCl; acima de 77% teor a estrutura é apenas hcp B4-Wurzite; entre 60 e 77% as duas fases coexistem. Para a composição $Cr_{0.5}Al_{0.5}N$ (cfc) - obtida para os sistemas dúplex, conforme seção 4.3.2 - resulta um recobrimento de elevada dureza e excelente resistência à oxidação, à corrosão, ao calor e ao desgaste.

Na Figura 6.13 (a) são mostradas as curvas potenciodinâmicas de um aço carbono não recoberto, e também com recobrimentos de Cr-N e Cr-Al-N. Os testes foram realizados em solução NaCl 3.5% aerada com eletrodo de referência Ag/AgCl. Os resultados para Cr-Al-N indicaram $E_{corr}$ = -0.34V e $I_{corr}$ = 1.03μA/cm$^2$, com aumento da resistência à corrosão em relação ao aço não recoberto. A Figura 6.13 (b) mostra que a corrosão por pites em sistemas dúplex se inicia em geral nos defeitos do recobrimento.

a)




b)

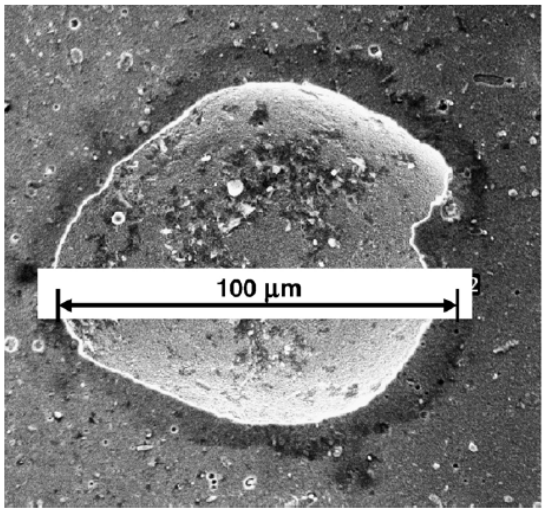



Figura 6.13: a) Curvas de polarização de aço carbono (MS) não recoberto, e com recobrimentos de CrN e Cr-Al-N (BARSHILIA, 2006); b) Micrografia SEM mostrando corrosão por pites, iniciada em um poro do recobrimento Ti-Al-N (DING, 2008)

Segundo BARSHILIA (2006) a oxidação do revestimento Cr-N é controlada pela difusão "para fora" de íons Cr através do filme de $Cr_2O_3$ formado em cada contorno de grão Cr-N; enquanto a oxidação do filme Ti-Al-N é controlada pelo teor de Al do recobrimento. A elevada resistência à oxidação e corrosão do Cr-Al-N deve-se a que tanto o Cr quanto o Al podem formar óxidos protetores ($Al_2O_3$, $Cr_2O_3$) que impedem ou dificultam a difusão do oxigênio (LIN, 2007; DING, 2003). As temperaturas de oxidação do recobrimento são de 500°C para Ti-N, 750°C para Ti-Al-N e 650°C para Cr-N. Já para o Cr-Al-N a temperatura de oxidação do supera os 900°C (BARSHILIA, 2006; LIN, 2007).

Na Figura 6.14 são mostradas as curvas de variação do potencial de pites de recobrimentos Cr-Al-N e Ti-Al-N em função da razão Al/Cr ou Al/Ti. Pode ser observado que a resistência à corrosão é maior para o recobrimento Cr-Al-N, com potenciais de pites mais elevados independentemente da concentração de Al. Também é de destacar que o potencial de pites alcança seu valor máximo para a relação Al/Cr próxima de 1.0; precisamente a composição do recobrimento ($Cr_{0.5}Al_{0.5}N$) obtida para os sistemas dúplex em este trabalho, conforme resultados de DRX apresentados no Capítulo 4.

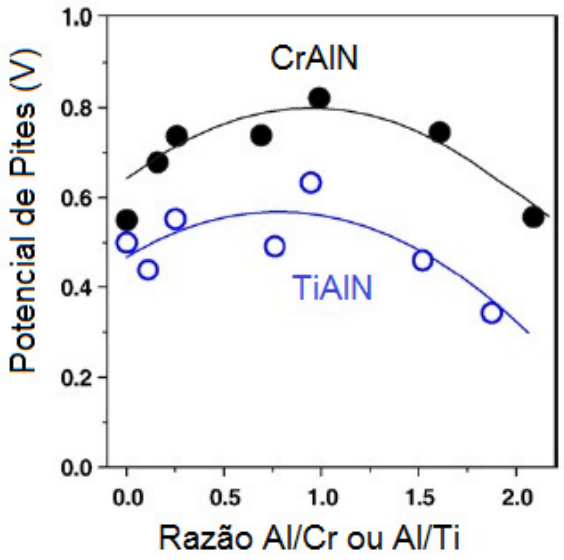



Figura 6.14: Variação do potencial de pites de recobrimentos Cr-Al-N e Ti-Al-N em função da razão Al/Cr ou Al/Ti (DING, 2008)

## 6.2. Metodologia

Os sistemas UBC-GI (galvanizado por imersão) e UBC-EG (galvanizado eletroliticamente) são praticamente equivalentes do ponto de vista de composição química, estrutura e propriedades do recobrimento. Dentre eles, foi feita a opção de estudar apenas a resistência à corrosão do aço galvanizado UBC-EG. Foram também estudados o aço galvanizado com tratamento térmico UBC-GA e os outros sistemas substratos, nitretados e dúplex descritos na Tabela 4.3.

### 6.2.1. Metodologia dos ensaios eletroquímicos

O comportamento à corrosão dos diversos sistemas foi estudado à temperatura ambiente. Foram realizados ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP), ensaios de Polarização Anódica Potenciodinâmica (PAP) e ensaios de Resistência de Polarização (PR). Todos os ensaios foram realizados em solução de NaCl 3.5% em água destilada. Foi utilizada uma célula eletroquímica modelo Flat-Cell K0235 (Fig. 6.15) com eletrodo de referência Ag/AgCl, contra-eletrodo de platina e eletrodo de trabalho (amostra) com área exposta de 1cm$^2$. A célula eletroquímica foi instrumentada com potenciostato Autolab PGSTAT20 controlado com software GPES v. 4.9. Os ensaios de OCP tiveram duração de 24h.

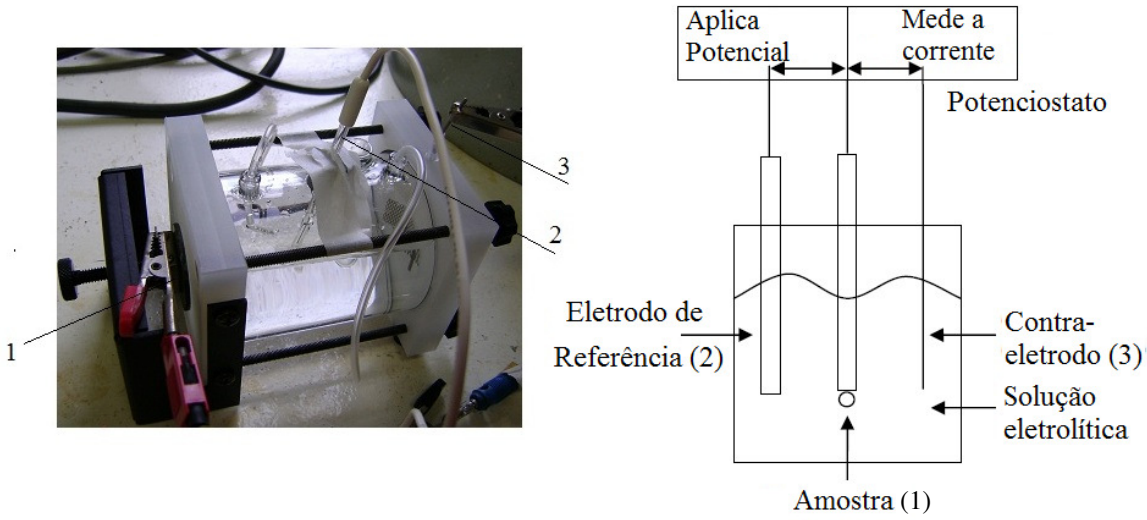



Figura 6.15: Arranjo da célula eletroquímica e instrumentação relacionada.

Para os ensaios potenciodinâmicos, as amostras foram imersas inicialmente na solução de NaCl 3.5% em condições de OCP por 5min. Então foi iniciada a varredura de potencial a partir de um potencial mínimo de -2.2 V até um potencial máximo de +1.4V, a uma taxa de 10mV/s. A faixa de potenciais varridos foi selecionada além do potencial de formação de pites para o recobrimento Cr-Al-N, o qual varia entre 0.6V e 0.8V dependendo da razão Al/Cr, conforme mostrado na Figura 6.14. Os parâmetros de corrosão foram medidos e comparados: potencial de circuito aberto EOCP (V); densidade de corrente de corrosão Icorr ($\mu A/cm^2$); corrente de corrosão icorr ($\mu A$); potencial de corrosão Ecorr (V); eficiência relativa de proteção contra a corrosão $\eta c$ (%).

Para os ensaios de resistência de polarização, as amostras foram mantidas em condições de OCP por 55min, sendo registrado o potencial correspondente $E_{OCP}$ (V). Então foi aplicado o potencial externo entre -50mV e +50mV em torno do valor do potencial de corrosão a uma taxa de varredura de 0.167mV/s (0.6V/h). Foi realizada a linearização da curva E (V) – I ($A/cm^2$) para calcular a resistência de polarização Rp ($\Omega*cm^2$).

Após os ensaios, foi realizada a análise em MEV/EDS das superfícies corroídas das amostras, com o objetivo de estudar os mecanismos de corrosão.

## 6.3. Resultados e discussão

Os resultados comparativos dos ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Polarização Anódica Potenciodinâmica (PAP) e Resistência de Polarização (PR) são mostrados nas Figuras 6.16 a 6.19.

A sequência numérica utilizada nas figuras deste capítulo corresponde com a classificação qualitativa da resposta do material frente à corrosão: quanto menor o número designado, maior a resistência do material frente à corrosão nos ensaios eletroquímicos.

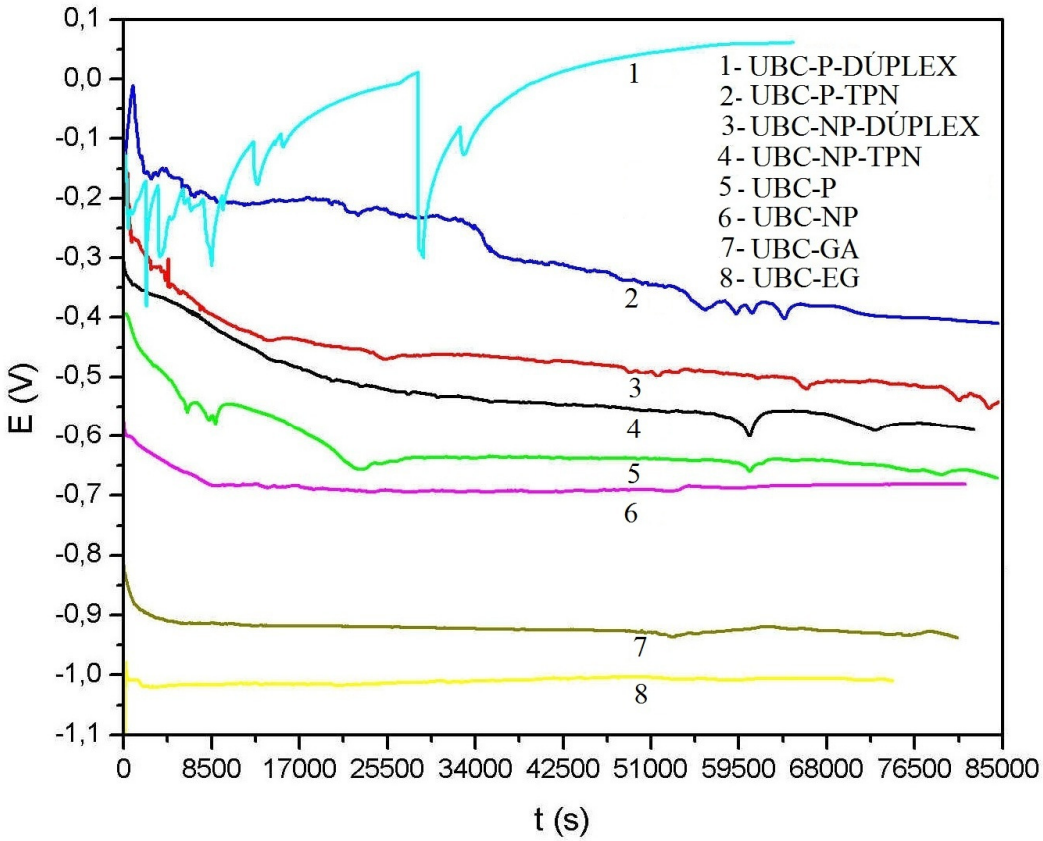



Figura 6.16: Resultados comparativos dos ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP).

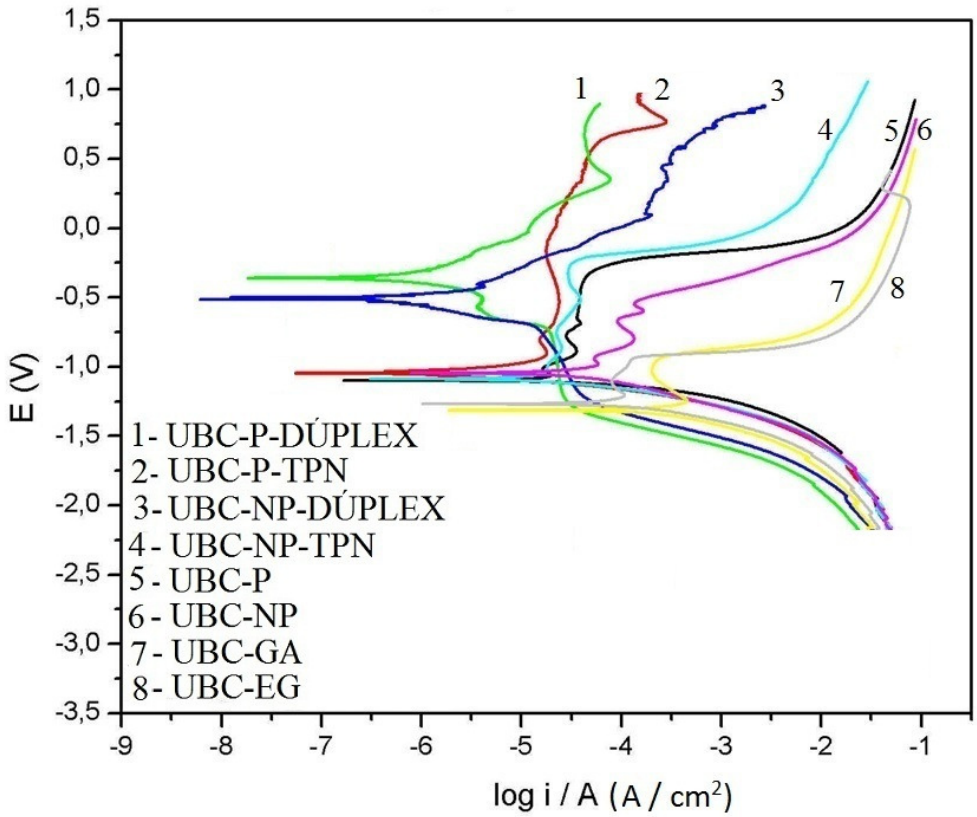



Figura 6.17: Resultados comparativos dos ensaios de Polarização Anódica Potenciodinâmica (PAP).

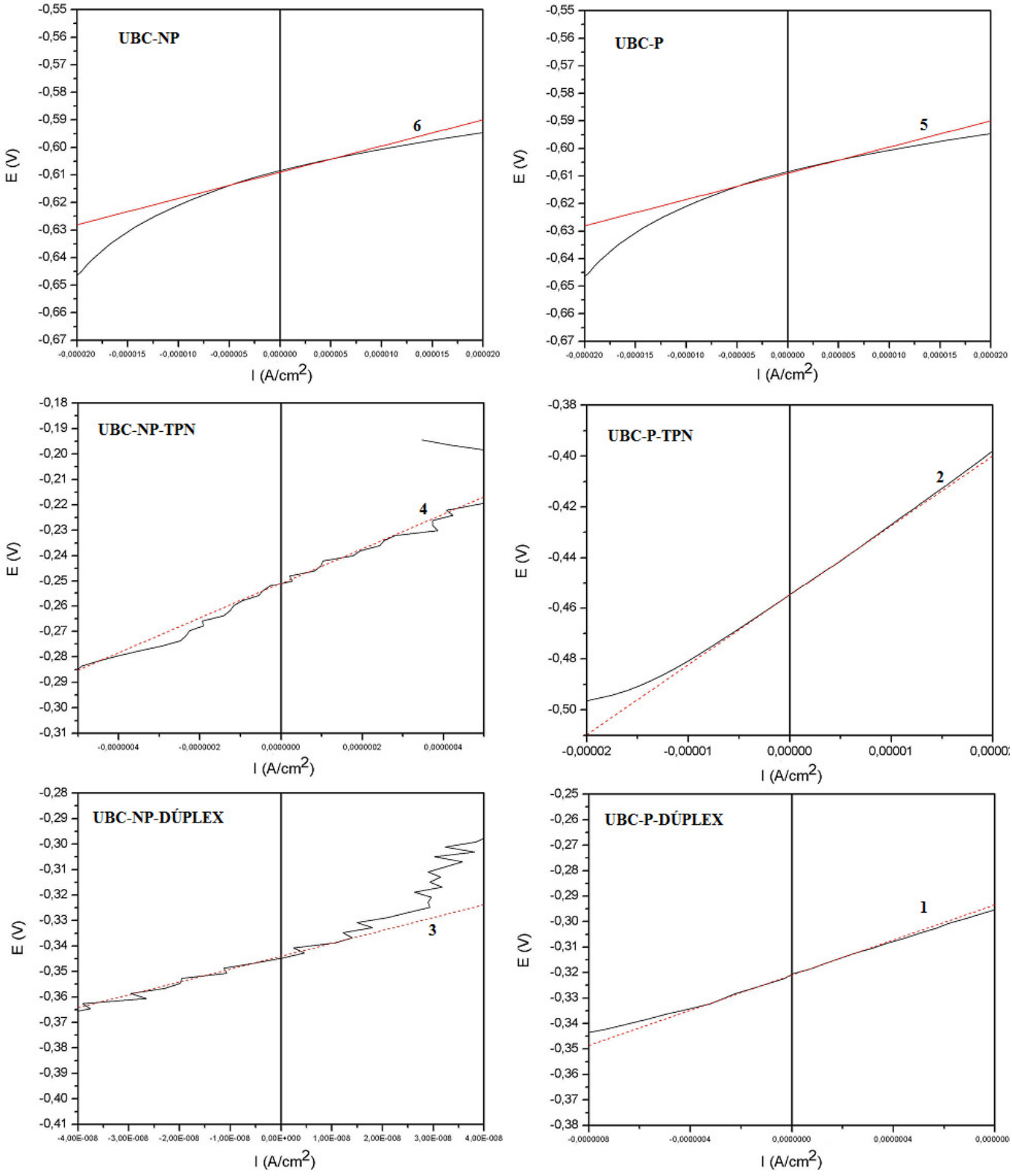



Figura 6.18: Resultados comparativos dos ensaios de Resistência de Polarização (PR) dos substratos e dos sistemas modificados a plasma.

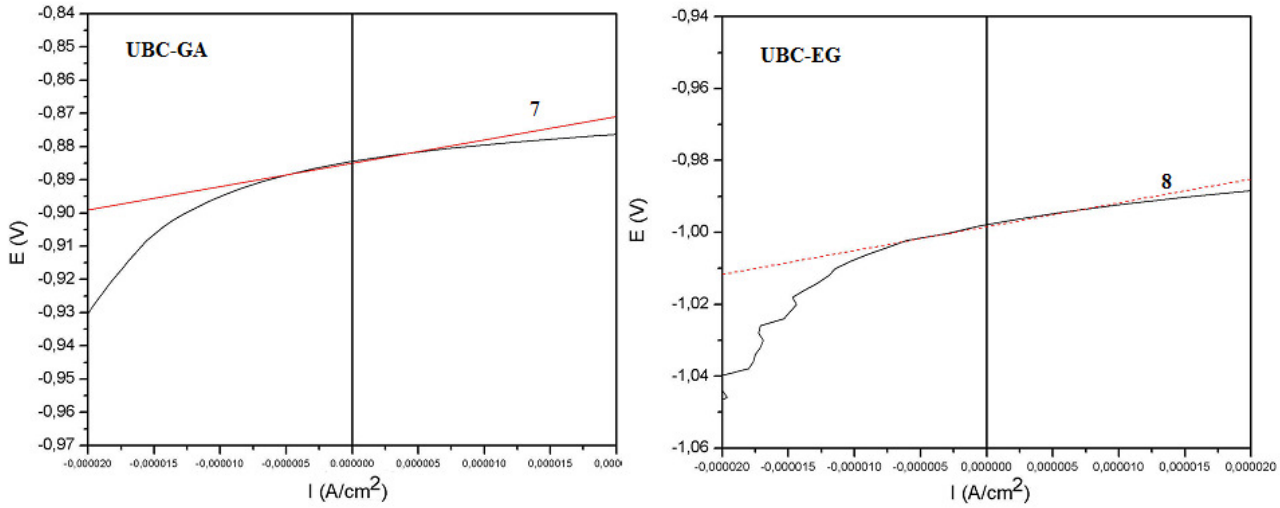


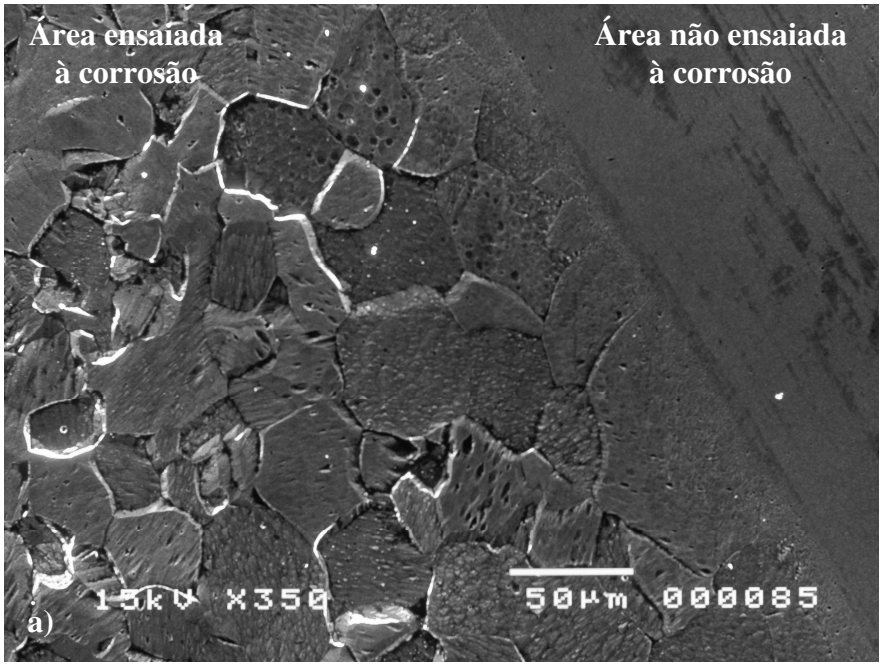

Figura 6.19: Resultados comparativos dos ensaios de Resistência de Polarização (PR) dos sistemas galvanizados.

Os valores numéricos dos parâmetros de corrosão obtidos são resumidos na Tabela 6.1; lembrando que quanto maior o valor da resistência à polarização Rp, maior a resistência do material frente à corrosão.

Tabela 6.1: Parâmetros resultantes dos ensaios de corrosão em solução NaCl 3.5% aerada

| Parâmetro de corrosão | Unidade | UBC-NP | UBC-P | UBC-NP-TPN | UBC-P-TPN | UBC-NP-DÚPLEX | UBC-P-DÚPLEX | UBC-GA | UBC-EG |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_{OCP}$ após 24h | V | -0.69 | -0.66 | -0.59 | -0.42 | -0.55 | +0.53 | -0.94 | -1.02 |
| $I_{corr}$ | µA/cm$^2$ | 8.76 | 3.28 | 3.21 | 0.10 | 0.23 | 0.01 | 11.69 | 8.96 |
| $E_{corr}$ | V | -1.08 | -1.13 | -1.10 | -1.05 | -0.51 | -0.34 | -1.31 | -1.26 |
| $\beta_A$ | V/dec | 0,0311 ± 0,0008 | 0,043 ± 0,001 | 0,058 ± 0,002 | 0,050 ± 0,006 | 0,051 ± 0,001 | 0,041 ± 0,009 | 0,030 ± 0,001 | 0,017 ± 0,0002 |
| $\beta_C$ | V/dec | 0,105 ± 0,005 | 0,079 ± 0,004 | 0,052 ± 0,001 | 0,044 ± 0,003 | 0,040 ± 0,001 | 0,039 ± 0,004 | 0,145 ± 0,007 | 0,12 ± 0,02 |
| $Rp$ | Ω.cm$^2$ | 951 | 2730 | 2744 | 68465 | 34502 | 505454 | 704 | 664 |
| $\eta_c$ | % | Referência | 62.6 | 63.4 | 98.9 | 97.4 | 99.9 | -33.4 | -2.3 |

Também foram realizadas análises MEV/EDS para estudar as superfícies corroídas das amostras após os ensaios. As Figuras 6.20 a 6.22 mostram algumas micrografias MEV resultantes dos estudos pós-corrosão.



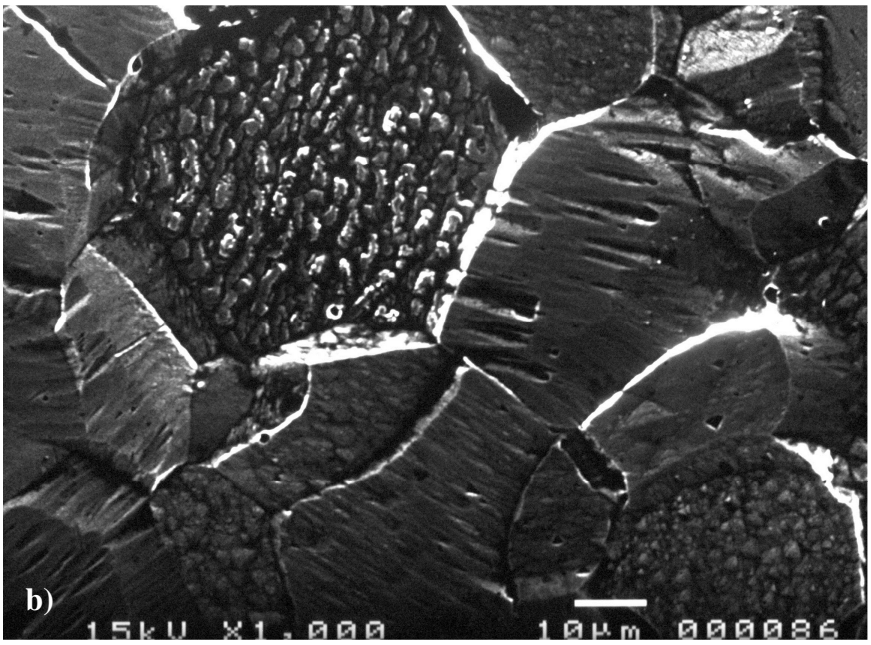
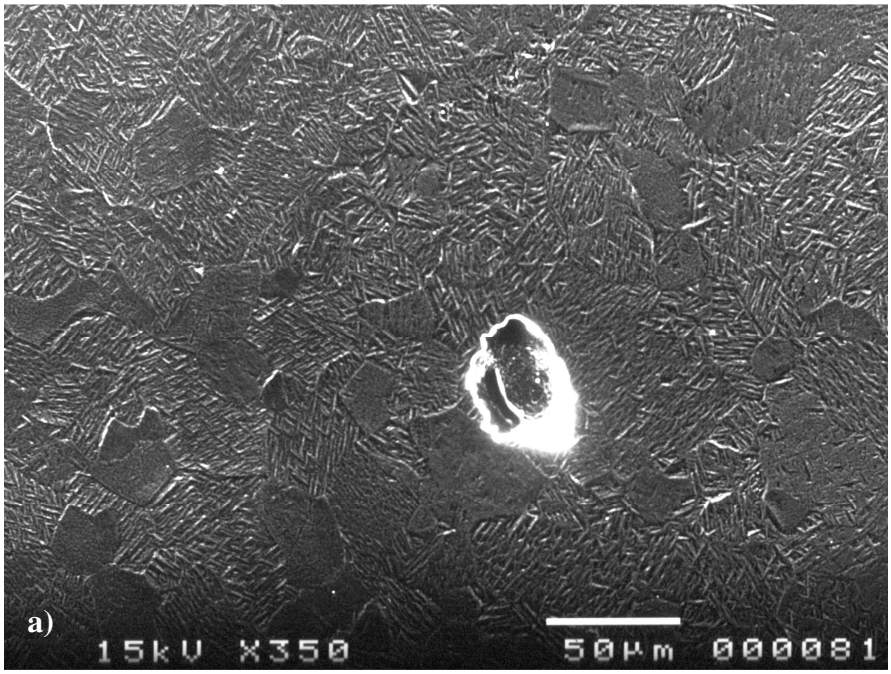




Figura 6.20: Fotomicrografias MEV do dano por corrosão no aço UBC-P, após ensaios potenciodinâmicos de polarização anódica: a) x 350; b) x 1000.



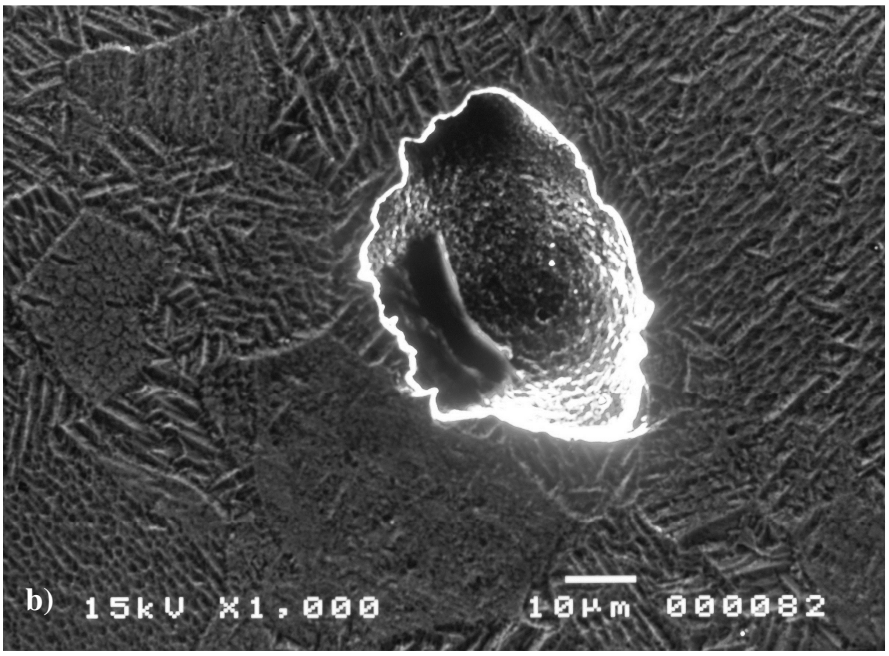




Figura 6.21: Fotomicrografias MEV do dano por corrosão no sistema UBC-P-TPN, após ensaios potenciodinâmicos de polarização anódica: a) x 350; b) x 1000.

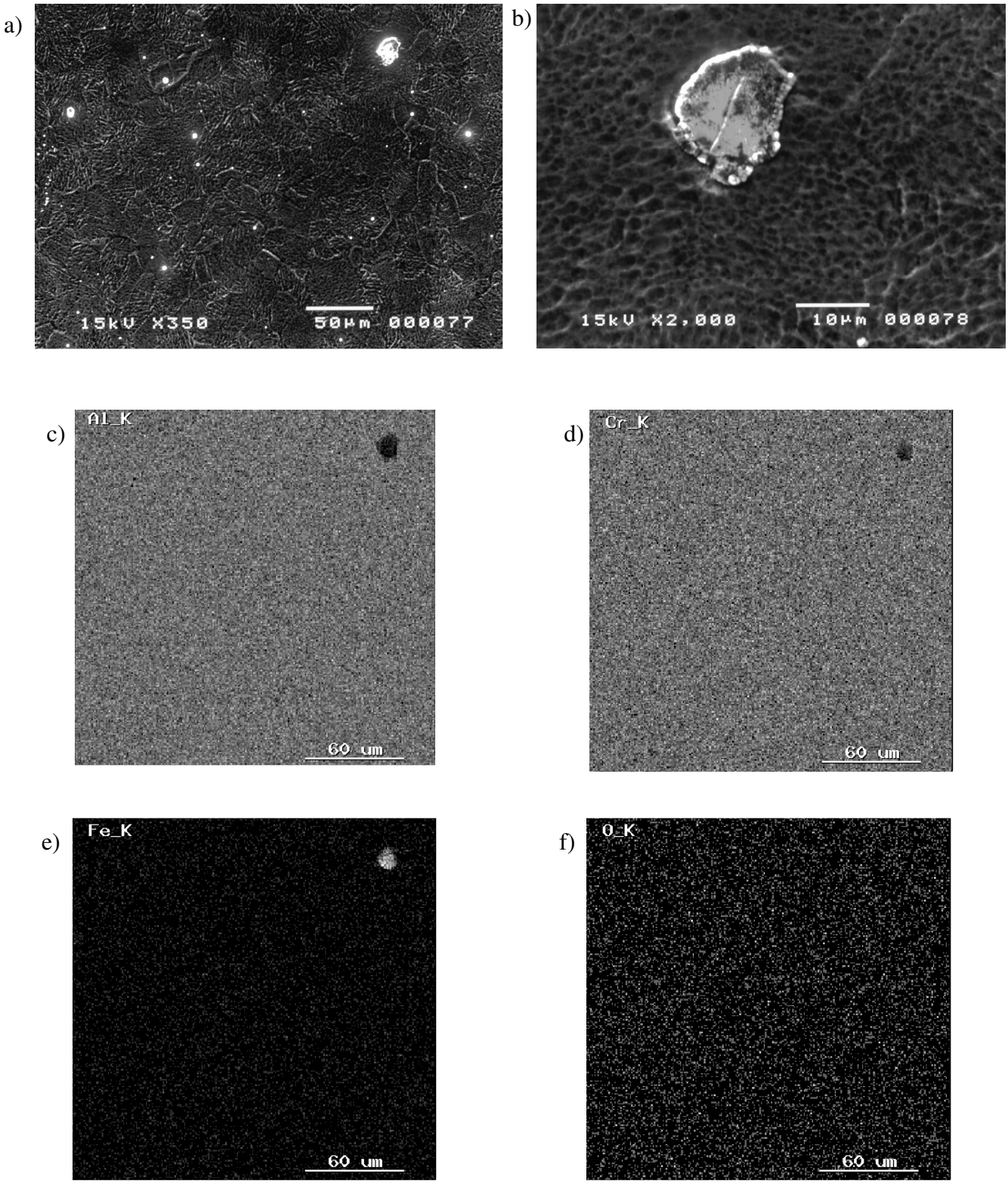



Figura 6.22: Fotomicrografias MEV do dano por corrosão no sistema UBC-P-DÚPLEX, após ensaios potenciodinâmicos de polarização anódica: a) x 350; b) x 2000; c) até f) resultados de EDS para Al, Cr, Fe e O, respectivamente.

Quando uma amostra de aço UBC é imersa na solução eletrolítica de teste (3.5% NaCl em água destilada, com pH quase neutro) o metal se oxida através da reação $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$. A redução do oxigênio dissolvido é a reação catódica mais importante: $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$. A cinética da reação depende do pH da solução e da quantidade de oxigênio dissolvido, além é claro da natureza da amostra e do estado da superfície desta (HADZIMA, 2007). Para soluções muito diluídas, a condutividade aumenta com a concentração de NaCl; e por conseqüência a taxa de corrosão também aumenta. Em condições de circuito aberto, ao longo do tempo estabelece-se o potencial de equilíbrio $E_{OCP}$. Para este potencial as taxas de oxidação e redução são iguais, e o sistema está eletricamente neutro ou "em equilíbrio".

Os resultados dos ensaios de OCP (Figura 6.16) mostraram que:

- ✓ os menores valores de estabilização do potencial de $E_{OCP}$ ocorreram nos sistemas galvanizados UBC-GA e UBC-EG;
- ✓ o aço não modificado estabiliza em um potencial $E_{OCP}$ maior que o dos aços galvanizados UBC-GA e UBC-EG;
- ✓ o sistema nitretado estabiliza em um potencial maior que o do aço não modificado;
- ✓ o sistema dúplex estabiliza em um potencial ainda maior que o do sistema nitretado correspondente.

O aumento do potencial $E_{OCP}$ do aço após a nitretação, e o aumento adicional conseguido no sistema dúplex, são indícios qualitativos de que os processos de modificação superficial a plasma aumentaram a resistência à corrosão do aço UBC.

No caso dos sistemas galvanizados UBC-GA e UBC-EG o potencial $E_{OCP}$ é menor que o registrado para o aço não modificado (UBC-NP ou UBC-P) indicando que no projeto do conjugado foi feita a opção por uma proteção galvânica do substrato, ao fornececer o recobrimento de zinco como anodo de sacrifício.

Em geral, os valores de potencial de circuito aberto oscilaram pouco ao longo do tempo para a maioria dos sistemas, exceto para o UBC-P-DÚPLEX. Neste caso, houve

variações de $E_{OCP}$ que levaram o sistema a se estabilizar em um potencial bem mais alto, o único registrado na região anódica dentre os sistemas em estudo. Este fato poderia estar associado à formação de filmes de óxidos ($Al_2O_3$, $Cr_2O_3$ e óxidos compostos de Cr e Al) atuando como barreira difusional e aumentando a resistência à corrosão, unido a uma estrutura compacta e relativamente isenta de defeitos do recobrimento depositado. As variações mais intensas de $E_{OCP}$ podem corresponder a períodos em que o filme de óxido protetor foi parcialmente quebrado ou removido sob a ação corrosiva do meio. Nestas condições de recobrimento catódico sobre substrato anódico, é muito importante que o recobrimento esteja isento de defeitos do tipo porosidade aberta, pois pode formar-se uma pilha eletroquímica que potencializaria a corrosão localizada preferencial do aço nitretado.

As curvas potenciodinâmicas (Figura 6.17) mostraram deslocamentos para maiores potenciais de corrosão e menores densidades de correntes de corrosão na passagem do aço não modificado (UBC-NP e UBC-P) para os sistemas nitretados e especialmente para os sistemas dúplex. Em geral, os resultados dos parâmetros de corrosão (Tabela 6.1) mostraram um aumento importante da resistência à corrosão para os sistemas nitretados, e ainda mais significativo para os sistemas dúplex. O aumento de resistência à corrosão foi maior nas amostras processadas a plasma sobre aço polido do que nas fabricadas sobre aço não polido.

Apesar da diferança significativa de rugosidade inicial entre o aço polido UBC-P e o não polido UBC-NP (Tabela 4.13), os potenciais $E_{OCP}$ após 24h se estabilizaram em valores próximos. Apenas no início do ensaio observou-se algum efeito da rugosidade, no sentido de registrar potenciais maiores para o sistema com maior rugosidade. Após alguns minutos e com o avanço do ataque corrosivo esta diferença dimuinui, sendo não significativa ao final do ensaio. Entretanto, nos ensaios potenciodinâmicos a corrente de corrosão do sistema UBC-P foi inferior à do sistema UBC-NP, conforme resultados da Tabela 6.1. Análises MEV pós-corrosão em ambos sistemas indicaram corrosão geral severa e pites, como ilustrado na Figura 6.20 para o sistema UBC-P.

O aumento observado na resistência à corrosão dos sistemas nitretados em relação ao aço não modificado é consequência da formação da camada de compostos - $Fe_4N$ (γ´-cfc) e especialmente $Fe_{2-3}N$ (ε-hcp), conforme discutido no parágrafo 4.3.2 – que atua como barreira física na proteção do aço cuja resistência à corrosão é mais baixa. O valor da eficiência relativa de proteção contra a corrosão resultou $\eta_c$ = 63.4% para o UBC-NP-TPN e $\eta_c$ = 98.9% para o UBC-P-TPN. Análises MEV pós-corrosão em ambos sistemas nitretados a plasma indicaram que a corrosão geral foi moderada, sendo o principal dano devido à ocorrência de alguns pites (conforme mostrado na Figura 6.21, para UBC-P-TPN).

O efeito da rugosidade pareceria muito significativo – em princípio – ao comparar a resistência à corrosão dos sistemas UBC-P-TPN e UBC-NP-TPN, sendo o primeiro significativamente menos rugoso (com valores de *Sa*, *Sq, St* mais de dez vezes menores, conforme Tabela 4.13). Para o sistema UBC-P-TPN o potencial $E_{OCP}$ resultou maior (-0.42 contra -0.59V, Figura 6.16) e a densidade de corrente de corrosão foi significativamente menor (0.10 contra 3.21 $\mu A/cm^2$, Tabela 6.1), embora os potencias de corrosão $E_{corr}$ resultaram próximos. Entretanto além da rugosidade um outro fator concomitante deve ter contribuido para esta diferença de resistência à corrosão: conforme observado no parágrafo 4.3.2, a maior reatividade do substrato polido permitiu maiores taxas de deposição de Nitrogênio no sistema UBC-P-TPN, que resultaram em maior parâmetro de rede da ferrita e maior quantidade relativa de fases de nitretos γ´ e ε próximo à superfície. Assim sendo, a diferença entre os sistemas UBC-P-TPN e UBC-NP-TPN não é apenas de rugosidade, mas também de composição química e de estrutura da superfície.

O potencial de circuito aberto $E_{OCP}$ do sistema nitretado sobre substrato polido UBC-P-TPN resultou até maior que o do sistema dúplex sobre substrato não polido UBC-NP-DÚPLEX (-0.42V contra -0.55V), embora ainda inferior ao do sistema dúplex sobre substrato polido UBC-P-DÚPLEX (+0.53V). Também, a densidade de corrente de corrosão no sistema UBC-P-TPN foi um pouco menor que a do UBC-NP-DÚPLEX (0.1 $\mu A/cm^2$ contra 0.23 $\mu A/cm^2$). Estas diferenças devem estar relacionadas com a maior eficiência da nitretação no sistema UBC-P-TPN (que tem camada de compostos ε e γ´),

enquanto o sistema UBC-NP-DÚPLEX tem um recobrimento Cr-Al-N relativamente fino (1.6µm) sobre um aço modificado com camada de compostos monofásica γ´, e ainda resultante de uma nitretação menos intensa.

A melhor resposta frente à corrosão para o sistema UBC-P-TPN do que para o UBC-NP-DÚPLEX é evidenciada pelo seu maior valor de resistência à polarização Rp ($68465\Omega.cm^2$ contra $34502\Omega.cm^2$) conforme Tabela 6.1. Comparando na Fig. 6.17 o comportamento das curvas potenciodinâmicas 2 e 3, percebe-se que no caso do UBC-P-TPN a densidade de corrosão é menor do que para o UBC-NP-DÚPLEX, especialmente nos maiores valores de potencial externo aplicado. Entretanto, o potencial de corrosão $E_{corr}$ é maior no segundo caso (-0.51V para UBC-NP-DÚPLEX; e -1.05V para UBC-P-TPN) enquanto as diferenças de $\eta_c$ e $E_{OCP}$ entre estes dois sistemas foram menos significativas.

Ao comparar o sistema UBC-P-DÚPLEX - que mostrou a maior resistência à corrosão dentre todos os sistemas em estudo – com o UBC-NP-DÚPLEX, temos que o primeiro apresenta um recobrimento Cr-Al-N de maior espessura (3.1µm) em um aço que foi anteriormente nitretado sobre uma superfície polida de maior reatividade. Também, a preparação adequada do substrato polido antes da nitretaçao e recobrimento a plasma diminui a probabilidade de ocorrência de defeitos no recobrimento, os quais poderiam potencializar o ataque corrosivo do conjugado.

O tratamento dúplex a plasma resultou o processo mais efetivo para aumentar a resistência à corrosão do aço UBC, com eficiência relativa de proteção contra a corrosão de até $\eta_c$ = 99.9%. Análises MEV pós-corrosão em ambos sistemas dúplex a plasma indicaram corrosão geral leve com ocorrência de pites. Os efeitos da corrosão foram mais leves no sistema UBC-P-DÚPLEX, cuja fotomicrografia é mostrada na Figura 6.22.

A literatura (DING, 2008; LIN, 2007; BARSHILIA, 2006; etc.) reporta diversos fatos que explicam a elevada resistência à corrosão do recobrimento Cr-Al-N, inclusive superior à de outros candidatos como Cr-N, Ti-N, Ti-Al-N, etc. Os nitretos de metais de

transição - como o Cr e o Ti - são geralmente inertes ao ataque químico. Entretanto, o recobrimento pode sofrer ataque corrosivo por causa de defeitos inerentes do recobrimento (poros, trincas, grãos colunares, etc.), inclusões ou heterogeneidades.

Segundo DING (2008) o recobrimento Cr-Al-N, comparado com o recobrimento Cr-N, tem usualmente menos poros e defeitos e forma uma barreira mais compacta e uniforme; enquanto os recobrimentos PVD de Ti-N usualmente mostram uma estrutura colunar que pode apresentar caminhos conectados em contornos de grão e porosidade aberta ou passante através do recobrimento. A ocorrência de tais defeitos fornece canais de difusão através dos quais o eletrólito penetra e ataca o substrato menos nobre.

BARSHILIA (2006) e LIN (2007) referem que com a introdução do Al no Ti-Al-N ou Cr-Al-N a estrutura do recobrimento torna-se mais fina. Isto resulta em contornos intergranulares descontínuos ou não conectados, diminuindo a oportunidade de ocorrência de porosidade aberta e defeitos passantes. A difusão de reagentes através da estrutura refinada do recobrimento deve seguir uma rota de zig-zag, de forma que a difusão e o ataque corrosivo são adicionalmente retardados ou dificultados. Enquanto o recobrimento Ti-N usualmente mostra uma forte orientação cristalina preferencial (111), o recobrimento Cr-Al-N mostra diversas orientações e uma estrutura fina, densa e não colunar (conforme foi obtido neste trabalho e mostrado nas Figuras 4.36 a 4.38). Como consequência, a resistência à corrosão do conjugado aumenta.

Quando as amostras dúplex modificadas a plasma são colocadas em contato com a solução de NaCl 3.5%, o recobrimento Cr-Al-N pode formar espontaneamente um fino filme passivo de óxidos ($Cr_2O_3$ e $Al_2O_3$ e outros complexos de Al, Cr) sobre a superfície, o qual pode vedar os poros eventualmente existentes no recobrimento (DING, 2008; ABDALLA 2007; BARSHILIA, 2006; etc.). O filme de óxido pode suprimir a difusão do oxigênio e retardar a difusão "para fora" dos íons de Cr, minimizando assim a corrosão localizada e protegendo o aço da degradação por corrosão. O Cr forma camadas de óxido densas e com excelente resistência à corrosão e oxidação, enquanto o Ti usualmente forma camadas de óxido com estrutura porosa que são menos eficientes para a proteção da superfície (LIN, 2007).

A rugosidade da superfície deve ser diminuída o tanto quanto possível. O aumento da rugosidade pode levar a um aumento do número de defeitos no recobrimento – sejam poros abertos ou inclusões – o qual conseqüentemente reduz a resistência à corrosão do conjugado (DING, 2008; BARSHILIA, 2006). Conforme resultados da Tabela 4.13, os processos de modificação a plasma via nitretação triodo DC-TPN e recobrimento EB-PAPVD permitem produzir conjugados com baixa rugosidade superficial.

Em geral, os resultados obtidos indicam que é possível fabricar sistemas dúplex em aço Ti-UBC via processo de nitretação DC-TPN e recobrimento EB-PAPVD, com ganho de resistência à corrosão.

Já os sistemas galvanizados UBC-GA e UBC-EG mostraram as menores resistências à corrosão dentre todos os sistemas em estudo. Elevados valores de corrente de corrosão resultaram em valores negativos de eficiência relativa de proteção contra a corrosão ($\eta_c$) para estes dois sistemas (Tabela 6.1). Após os ensaios potenciodinâmicos, a análise MEV da superfície das amostras galvanizadas indicou corrosão geral severa.

Estes resultados dos sistemas galvanizados eram esperados, considerando a composição química e a estrutura da superfície:

- ✓ O aço galvanizado com tratamento térmico UBC-GA possui recobrimento de ligas Zn-Fe com fases $\eta$ - $\zeta$ - $\delta$ - $\Gamma 1$ - $\Gamma$ - $\alpha$Fe variando no sentido da superfície ao substrato.
- ✓ O aço eletrogalvanizado UBC-EG tem recobrimento de Zn puro sobre o substrato de aço.

Assim, a baixa resistência à corrosão dos sistemas galvanizados – até menor que a do aço UBC não modificado – pode ser explicada pelas propriedades de sacrifício do recobrimento de Zn (MARQUES, 2008, SOUZA, 2007; LONG, 2004; MARDER, 2000; etc.). Na série galvânica, o potencial padrão de eletrodo do Zn ($E^0$ = -0.762 V) é menos nobre do que o do $\alpha$-Fe ($E^0$ = -0.477 V), como também acontece para a maioria dos meios e temperaturas do ambiente. O recobrimento de base Zn atua como anodo de

sacrifício (proteção galvânica) protegendo o aço em poros, riscos, e bordas cortadas da chapa. Outra forma de proteção com recobrimento de Zn resulta da ação deste como barreira física inicial separando o aço do meio corrosivo. Adicionalmente, após a dissolução do Zn metálico, o hidróxido $Zn(OH)_2$ pode se precipitar nas áreas catódicas do aço exposto, formando uma barreira secundária (HONG, 2009). Finalmente, caso o recobrimento de Zn receba pintura posterior, a proteção sinérgica do aço pode resultar ainda mais efetiva (MARQUES, 2008).

## 6.4. Conclusões

Quanto aos resultados dos ensaios de corrosão, pode-se concluir que:

- Para as condições ensaiadas, os parâmetros eletroquímicos mostraram um aumento importante da resistência à corrosão do aço UBC após modificação por nitretação a plasma, e um aumento ainda mais significativo para o sistema dúplex.
- A resistência à corrosão foi maior nas amostras processadas a plasma sobre susbtrato polido do que nas fabricadas sobre substrato não polido.
- O valor da eficiência relativa de proteção contra a corrosão resultou $\eta_c = 98.9\%$ para o UBC-P-TPN e $\eta_c = 63.4\%$ para o UBC-NP-TPN. Os resultados superiores do sistema nitretado sobre substrato polido se devem às diferenças de composição química e de estrutura da superfície - conseqüência das diferentes reatividades dos substratos que foram nitretados - e tal vez em menor medida à diferença de rugosidade entre os dois sistemas.
- A maior resistência à corrosão do sistema UBC-P-DÚPLEX comparado ao UBC-NP-DÚPLEX pode ser explicada pela maior espessura do recobrimento no primeiro caso, somada ao fato de que este foi anteriormente nitretado sobre uma superfície polida de maior reatividade. Também, a preparação adequada do substrato polido antes do recobrimento a plasma diminui a probabilidade de ocorrência de defeitos no recobrimento, os quais poderiam potencializar o ataque corrosivo do conjugado.

- Visto que a rugosidade superficial dos sistemas UBC-P-DÚPLEX e UBC-NP-DÚPLEX é praticamente a mesma, não pode ser identificado qualquer efeito da rugosidade na resistência à corrosão dos conjugados dúplex.
- O tratamento dúplex a plasma resultou um processo efetivo para aumentar a resistência à corrosão do aço UBC, com eficiência relativa de proteção contra a corrosão de até $\eta_c = 99.9\%$.
- A principal forma de corrosão observada nos sistemas dúplex a plasma foi a localizada, do tipo pites. Eventuais defeitos no recobrimento (poros, trincas, heterogeneidades, etc.) podem deixar o substrato exposto a um efeito galvânico do par recobrimento/substrato, provocando dano localizado. Assim, é importante controlar a qualidade no processo de fabricação do conjugado.
- Nos sistemas galvanizados a corrosão foi generalizada, sendo que o recobrimento de Zn ou ligas Zn-Fe se comporta como um anodo de sacrifício para a proteção do aço.
- Foi possível fabricar sistemas dúplex em aço Ti-UBC via processo de nitretação DC-TPN e recobrimento EB-PAPVD, com ganho de resistência à corrosão.

# 7. CONCLUSÕES GERAIS

**A- Com relação aos processos de fabricação:**

1. Foi possível produzir substratos de aço UBC modificados superficialmente, através do processo "nitretação a plasma a baixa temperatura em configuração de triodo".

2. Foi possível produzir conjugados dúplex com a deposição de recobrimentos PAPVD tipo Cr-Al-N sobre aço UBC modificado superficialmente por nitretação a plasma.

**B- Com relação à modificação superficial, estrutura e propriedades:**

3. A nitretação a plasma permitiu o endurecimento em profundidades efetivas de até 85µm. A microdureza Vickers de topo aumentou até 2.5 vezes em relação ao substrato não modificado. O endurecimento registrado é conseqüência da formação de nitretos de ferro - $Fe_{2-3}N$ (ε-hcp) e $Fe_4N$ (γ´-cfc) - na camada de compostos próxima à superfície e na camada de difusão logo abaixo desta.

4. A deposição do recobrimento resultou na formação de um filme Cr-Al-N que cristalizou no modelo B1-NaCl (cfc). A microdureza Vickers de topo dos sistemas dúplex foi até 3.4 vezes maior que a do substrato não modificado, como resultado da contribuição do recobrimento duro Cr-Al-N.

5. Durante a deposição do recobrimento, os nitretos $Fe_{2-3}N$ (ε-hcp) decompõem para $Fe_4N$ (γ´-cfc), o qual é favorável em termos de ductilidade e tenacidade do conjugado. Como conseqüência, a curva de microdureza transversal do sistema dúplex torna-se "mais suave" que a do sistema nitretado; e a profundidade de endurecimento efetiva aumenta para até 105µm.

6. Os resultados de dureza por penetração instrumentada confirmaram as tendências de endurecimento superficial por nitretação e deposição do

recobrimento. Entretanto, os resultados dependem da carga aplicada e devem ser analisados em conjunto com os dados de espessuras do recobrimento, da camada de compostos e da camada de difusão.

7. Embora a rugosidade inicial do substrato não alterasse a rugosidade final do conjugado dúplex, a reatividade da superfície durante o processo de nitretação foi maior no caso do substrato polido.

8. A nitretação aumentou a rugosidade do substrato não polido, e diminuiu a rugosidade do substrato polido. Assim sendo, o sistema UBC-NP-TPN resultou significativamente mais rugoso que o sistema UBC-P-TPN.

9. Apesar das diferenças de rugosidade dos sistemas nitretados sobre substrato polido e não polido, as alturas total (*St*), média aritmética (*Sa*) e média pico-vale (*Sz*) dos perfis são praticamente as mesmas para os dois sistemas dúplex.

10. Os ensaios qualitativos de adesão Rockwell C resultaram satisfatórios para todos os sistemas em estudo. Não houve registros de trincamento ou delaminação dos conjugados na região deformada plasticamente, próxima à indentação produzida.

**C- Com relação ao comportamento ao desgaste microabrasivo:**

11. A técnica de perfilometria de contato deve ser preferida para a medição (direta) do volume desgastado, especialmente em materiais macios. Quando utilizado o cálculo (indireto) do volume desgastado com base nos diâmetros das calotas, a recuperação elástica do material afeta a precisão da medição. Este efeito tende a ser tanto maior quanto menor for a resistência ao desgaste do material nas condições ensaiadas.

12. Existem diferenças metodológicas na determinação dos coeficientes de desgaste de sistemas *bulk* e sistemas recobertos. A taxa de desgaste para uma dada distância deslizada pode ser um parâmetro de referência na análise, contornando o problema metodológico e diferenciando mais claramente o comportamento ao desgaste dos diversos sistemas.

13. Apesar da diferença significativa de rugosidade inicial entre os substratos de aço conforme recebido (UBC-NP) e polido (UBC-P) os parâmetros de desgaste para estes dois sistemas resultaram praticamente equivalentes.

14. O coeficiente de desgaste dos sistemas nitretados a plasma resultou entre 25 e 36% menor que o do substrato.

15. A taxa de desgaste foi claramente reduzida dos sistemas substratos para os sistemas nitretados a plasma (1.3 vezes); e foi reduzida ainda mais nos sistemas dúplex (até 2.4 vezes).

16. A galvanização não trouxe ganhos em termos de redução da taxa de desgaste em relação ao substrato não modificado e não revestido: ela diminui pouco no sistema UBC-EG, é quase a mesma no sistema UBC-GI, e até aumenta para o sistema UBC-GA.

17. Para as condições experimentais selecionadas, todos os sistemas em estudo foram ensaiados sob ação apenas do mecanismo de desgaste por rolamento a três corpos.

18. O aumento da resistência ao desgaste do substrato UBC por tratamento de nitretação a plasma, e ainda adicionalmente pelo tratamento duplex a plasma, pode ser atribuído ao endurecimento da superfície. Os tratamentos a plasma provocaram modificações químicas, estruturais e mecânicas da superfície que resultaram no aumento da resistência ao desgaste.

19. Com base nos resultados de taxa de desgaste o tratamento dúplex (sistema UBC-P-DÚPLEX) resultou o mais eficiente para aumentar a resistência ao desgaste do substrato de aço Ultra Baixo Carbono.

**D- Com relação ao comportamento à corrosão:**

20. Para as condições ensaiadas, os parâmetros eletroquímicos mostraram um aumento importante da resistência à corrosão do aço UBC após modificação por nitretação a plasma, e um aumento adicional para o sistema dúplex.

21. O aumento de resistência à corrosão foi maior nas amostras processadas a plasma sobre substrato polido do que nas fabricadas sobre substrato não polido.

22. O valor da eficiência relativa de proteção contra a corrosão resultou $\eta c = 98.9\%$ para o UBC-P-TPN e $\eta c = 63.4\%$ para o UBC-NP-TPN. Os resultados superiores do sistema nitretado sobre substrato polido se devem às diferenças de composição química e de estrutura da superfície - conseqüência das diferentes reatividades dos substratos que foram nitretados - e tal vez em menor medida à diferença de rugosidade entre os dois sistemas.

23. A maior resistência à corrosão do sistema UBC-P-DÚPLEX comparado ao UBC-NP-DÚPLEX pode ser explicada pela maior espessura do recobrimento no primeiro caso, somada ao fato de que este foi anteriormente nitretado sobre uma superfície polida de maior reatividade.

24. Visto que a rugosidade superficial dos sistemas UBC-P-DÚPLEX e UBC-NP-DÚPLEX é praticamente a mesma, não foi identificado qualquer efeito da rugosidade na resistência à corrosão dos conjugados dúplex.

25. O tratamento dúplex a plasma resultou o processo mais efetivo para aumentar a resistência à corrosão do aço UBC, com eficiência relativa de proteção contra a corrosão de até $\eta c = 99.9\%$.

26. A principal forma de corrosão observada nos sistemas dúplex a plasma foi a localizada, do tipo pites. Eventuais defeitos no recobrimento (poros, trincas, heterogeneidades, etc.) podem deixar o substrato exposto a um efeito galvânico do par recobrimento/substrato, provocando dano localizado. Assim, é importante controlar a qualidade no processo de fabricação do conjugado.

27. Nos sistemas galvanizados a corrosão foi generalizada, sendo que o recobrimento de Zn ou ligas Zn-Fe se comporta como um anodo de sacrifício para a proteção do aço.

**E- Conclusões finais:**

28. O polimento do substrato antes do processamento a plasma é tecnicamente vantajoso, em termos de conseguir maior reatividade da superfície para a nitretação e melhor comportamento do conjugado ao desgaste e à corrosão. Entretanto, o polimento pode ser uma operação dispensável se considerados o seu elevado custo e o fato de que os sistemas dúplex produzidos sem polimento do substrato também tiveram comportamento satisfatório. Mais pesquisas a este respeito seriam necessárias para sustentar uma opção categórica.

29. É possível fabricar sistemas dúplex em aço Ti-UBC via processo de nitretação DC-TPN e recobrimento EB-PAPVD, com ganho de resistência ao desgaste e à corrosão.

# 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, algumas ações podem ser identificadas como sugestões para trabalhos futuros:

1. Avaliar quantitativamente a adesão do recobrimento ao substrato nos sistemas UBC dúplex que foram produzidos a plasma, utilizando a técnica de *scratch-test*.

2. Avaliar o comportamento dos diferentes sistemas em solicitação de desgaste por deslizamento.

3. Avaliar a resposta dos sistemas produzidos através de ensaios acelerados de corrosão.

4. Avaliar mais profundamente as causas das diferenças entre os volumes de desgaste medidos por microscopia óptica e por perfilometria.

5. Investigar outras alternativas para a modificação superficial do aço UBC, tais como deformação mecânica superficial antes da nitretação ou tratamento de carbonetação, dentre outras. Também, investigar os resultados para diferentes temperaturas e tempos de tratamento.

6. Identificar possíveis aplicações do aço UBC modificado a plasma em casos em que o componente precise de elevada estampabilidade durante a fabricação e maior resistência ao desgaste e à corrosão quando da utilização em serviço.

7. Investigar outros sistemas nitretados e dúplex sem preparação especial do substrato, isto é, dispensando a etapa prévia de lixamento e polimento. A obtenção de mais dados a este respeito poderia ajudar a sustentar tecnicamente esta opção, que é economicamente vantajosa.

# 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A. J.; BAGGIO-SCHEID, V. H. *Tratamentos termoquímicos a plasma em aços carbono*. Corros. Prot. Mater., Vol. 25 N.º 3, pp. 92- 96, 2006.

ABDALLA, A. J.; et. al. *Melhoria nas propriedades de um aço de baixo carbono tratado termoquimicamente a plasma.* 8º CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERIA MECANICA. 10p., 2007.

ABDALLA, A. J.; et. al. *Resistência à corrosão em aços de baixo carbono tratados termoquimicamente a plasma.* Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, V. 23, n. 1, pp. 5-10, 2004.

ABOTANI, K.; HIROHATA, K.; KIYASU T. *Hot-dip galvanized sheet steel with excellent press formability and surface quality for the automotive panels*. Kawasaki Steel Technical Report No. 48 (2003), 17 p.

AHRENS,M.; BLECK,W.; STAUDTE, J. *Surface Conditioning by Reactive Gases during Continuous Annealing of Sheet Steel*. Journal of Materials Processing Technology 117 pp. 270-275, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS, *ASM Handbook, V. 4: Heat Treating*. 10ª Edição, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS, *ASM Handbook, V. 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*. ISBN: 0-871170-705-5, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, New York. *ASTM E384 - 09 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.* New York, 2009. 37p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, New York. *ASTM E92 - 82(2003)e2 Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials*. New York, 2003. 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, New York. *ASTM G102 - 89(2004)-e1 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*. New York, 2004. 7p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, New York. *ASTM G5-94 (Reapproved 2004). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. New York, 2004. 12p.

ANDRZEJEWSKA, E.; GONZALEZ-ARRABAL, R.; BORSA, D.; BOERMA, D. O. *Study of the phases of iron-nitride with a stoichiometry near to FeN*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 249 (2006) 838–842.

AVELAR-BATISTA, J. C. *Promising duplex coatings for tribological applications at elevated temperatures*. Doctoral Thesis. Post-Graduation Course in Metallurgical and Mining Engineering, UFMG. Supervisors: Prof. G. C. D. Godoy, Prof. Allan Matthews, 2001.

AVELAR-BATISTA, J.C.; SPAIN, E.; HOUSDEN, J.; MATTHEWS, A.; FUENTES,G.G. *Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy and AISI M2 steel susbtrates using D.C. glow discharges under a triode configuration*. Surface & Coatings Technology 200 pp. 1954 – 1961, 2005.

AVELAR-BATISTA, J.C.; GODOY, C; MATTHEWS, A.; LEYLAND, A. *Process developments towards producing well-adherent duplex PAPVD coatings*. Surface Engineering, V. 19, No. 1, pp. 37 - 44, 2003.

AVELAR-BATISTA, J.C.; SPAIN, E.; FUENTES,G.G.; SOLA, A.; RODRIGUEZ,R.; HOUSDEN, J. *Triode plasma nitriding and PVD coating: A successful pre-treatment*

*combination to improve the wear resistance DLC coatings on Ti6Al4V*. Surface and Coatings Technology 201 pp. 4335 – 4340, 2006.

AVILLEZ, R. R., COSTA, A. L. M, ROCHA, A. C. *Efeito de adições de Ti, Nb e S sobre a decomposição da austenita e a precipitação em aços IF (Interstitial Free).* Revista ABM São Paulo, Vol. 1 No. 1, pp. 39 – 43, 2004.

ASKELAND, R. A.; PHULÉ, P. P. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. 1ª Edição. Rio de Janeiro : Editora Thomson Learning, 2008. 594 p.

BALLES, A. C. *Nitretação a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono*. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais, PIPE, UFPR. Orientador: Prof. Dr. Wido H. Schreiner, 2004.

BALZERS. *Apresentação de Nitretação e Duplex*. 126 p., 2010. http://www.oerlikonbalzerscoating.com/bbr/por. Acesso em 18 de Novembro de 2010.

BARSHILIA, H. C.; SELVAKUMAR, N.; DEEPTHI, B.; RAJAM, K. S. *A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings*. Surface & Coatings Technology 201, pp. 2193–2201, 2006.

BELL, T. Surface Engineering – Online Lectures – Nitriding. http://emrtk.uni-miskolc.hu/surface_fr/nitriding_introduction.htm. Acesso em 25 de Março, 2011.

BELL, T.; DONG H.; SUN, Y. *Realising the potential of duplex surface engineering*. Tribology International Vol. 31, Nos 1–3, pp. 127–137, 1998.

BEN NASR, J. et. al. *Effect of physical parameters on the reactive steel in the hot-deep galvanizing*. http://www.aisst.org.tn/PDF/document/jalel.pdf. Acesso em 20 de Abril, 2011.

BRAINARD, W.; WHEELERA, D. R. *Adherence of sputtered titanium carbides*. Thin Solid Films Vol 63, Issue 2, pp. 363-368, 1979.

BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. *Surface engineering of metals – Principles, Equipment, Technologies*. CRC Press LLC, 1999.

CHIM, Y.C. et. al. *Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc*. SIMTech Technical Reports, Vol. 11, No. 2, pp. 70 – 75, 2010.

CHOLLACOOP, N; LI, L.; GOULDSTONE, A. *Errors in resolved modulus during nano-indentation of hard films on soft substrates: A computational study.* Materials Science and Engineering A 423 pp. 36-40, 2006.

CONG, P; Li, T.; Mori, S. *Friction–wear behavior and tribochemical reactions of different ceramics in HFC-134a gas*. Wear 252, Issues 7 – 8, pp. 662 – 667. 2002.

CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN, E. *Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low alloy steel*. Surface and Coatings Technology 200, pp. 2391 – 2397, 2005.

COSTA, A. L. M.; REIS, A. C.; KESTENS, L; ANDRADE, M. S. *Chapas do tipo "IF" com estrutura ultra-refinada obtidas por laminação severa*. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, V. 2, pp. 64-69, 2005.

CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. *Low-temperature plasma-assisted nitriding*. Surface and Coatings Technology 131, pp. 267 – 277, 2000.

DA SILVA, M. R. S; ET AL. *Evolução da laminação de aços IF no laminador de tiras a quente da COSIPA*. 43° Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos, Curitiba (PR), Outubro 2006.

DA SILVA JR., W. M. *Efeito da pressão de compactação e tamanho de pó de ferro na abrasão de ferro sinterizado oxidado a vapor.* Dissertação de Mestrado PPGEM-UFU, 02/2003. Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Melo.

DING, X.; TAN, A. L. K.; ZENG, X. T.; WANG, Z.; YUE, T.; SUN, C. Q. *Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc.* Thin Solids Films 516 pp. 5716 – 5720, 2008.

DOERNER, M. F.; NIX, W.D. *A method for interpreting the data from depth sensing indentation instruments.* Journal of Materials Research 1 (4), pp. 601 – 609, 1986.

DONG, H.; SUN, Y.; BELL T. *Enhanced corrosion resistance of duplex coatings.* Surface and Coatings Technology 90 pp. 91-101, 1997.

FARIA, A. V. *Avaliação do Desempenho Frente À Corrosão Atmosférica dos Aços Usi-Sac-41 e Usi-Sac-300 Em Atmosferas Industrial e Marinha*. Dissertação de Mestrado PPGEMM-UFMG, 03/2007. Orientadora: Prof. Dra. G. C. Durães de Godoy.

FERREIRA, B. C.; DE OLIVEIRA M. A. S. *Tratamento termoquímico a plasma de aço-carbono*. Bol. Téc. Petrobras, Rio de Janeiro 46 (1/2) pp. 167 - 176, jan./jun., 2003.

FISCHER-CRIPPS, A. C. *Nanoindentation.* 1ª Edição. New York: Editora Springer, 2002. 197p.

FISCHER-CRIPPS, A. C.; KARVANKOVA, P.; VEPREK, S. *On the measurement of super-hard coatings*. Surface & Coatings Technology 200 pp. 5645 - 5654, 2006.

FRANCO JR.,; A. R., PINEDO; C. E., TSCHIPTSCHIN, A.P. *Influência do tratamento de nitretação sob plasma no desempenho de superfícies dúplex revestidas com TiN – Parte 1: Influência na resistência ao desgaste*. 3º Encontro da Cadeia de Ferramentas Moldes e Matrizes ABM - SP. 10 a 12 de agosto de 2005.

GEE, M. G.; GANT, A; HUTCHINGS, I. *Ball cratering or micro-abrasion wear testing of coatings*. Measurement Good Practice Guide No. 57, November 2002. ISSN: 1368-6550, http://publications.npl.co.uk. Acesso em 25 de Outubro, 2010.

GEE, M. G.; GANT, A; HUTCHINGS, I, et. al. *Progress towards standardization of ball cratering*. Wear 255 pp. 1 – 13, 2003.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª Edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2001. 345pp.

GODOY, C.; MANCOSU, R.D.; LIMA, M. M.; BRANDÃO, D.; HOUSDEN, J.; AVELAR-BATISTA, J. C. *Influence of plasma nitriding and PAPVD $Cr_{1-x}N_x$ coating on the cavitation erosion resistance of an AISI 1045 steel* . Surface and Coatings Technology, V. 200, pp. 5370 – 5378, 2006.

DUO, S. W. et. al. *Corrosion behaviors of Cr-Al-N coatings deposited by reactive magnetron sputtering*. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 17, pp. s841 – s846, 2007.

HADZIMA, H. ET. AL. *Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel*. Materials Science and Engineering A 462, pp. 243–247, 2007.

HASEGAWA, H.; KAWATE, M.; TETSUYA, S. *Effects of Al contents on microstructures of $Cr_{1-x}Al_xN$ and $Z_{1-x}Al_xN$ films synthesized by Cathodic Arc Method*. Surface and Coatings Technology, V. 200, pp. 2409 – 2413, 2005.

HE, J.L.; CHEN, K.C., DAVIDSON, A. *Improvements in the understanding and application of duplex coating systems using arc plasma technology*. Surface and Coatings Technology, V. 200, pp. 2409 – 2413, 2005.

HEINKE, W.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; BERG, G.; FRIEDRICH, C.; BROSZEIT, E. *Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests*. Thin Solid Films, V. 270, pp. 431-438, 1995.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. *Coatings tribology: properties, techniques, and applications in surface engineering*. Tribology Series, 28. Elsevier, 1998.

HONG, M. H. *Correlation between the microstructure of galvannealed coatings and of the defoliation during press forming*. ISIJ International, Vol. 45, No. 6, pp. 896 – 902, 2005.

HONG, S.; LEE, D.N. *Recrystallization textures in cold-rolled Ti bearing IF steel sheets*. ISIJ International, Vol. 42, No. 11, pp. 1278 – 1287, 2002.

HONG, Z. et. al. *Corrosion behavior and mechanism of the automotive hot-dip galvanized steel with alkaline mud adhesion*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 16, No. 4, pp. 414-421, 2009.

HUTCHINGS, I. M. *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*. 4a Edição. London: Editora Butterworth Heinemann, 2003. 273p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 4287:1997: Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters*. 23 p. April, 1997. Amended by ISO 4287/Amd1:2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO/FDIS 14577 – Part 1: Metallic Materials – Instrumented indentation test for hardness and material parameters. Part 1 – Test Method.* International Standard ISO/FDIS 14577-1:2002(E).

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO/FDIS 14577 – Part 2: Metallic Materials – Instrumented indentation test for hardness and material parameters. Part 2 – Verification and calibration of testing machines.* International Standard ISO/FDIS 14577-2:2002(E).

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO/FDIS 14577 – Part 3: Metallic Materials – Instrumented indentation test for hardness and material parameters. Part 3 – Calibration of reference blocks.* International Standard ISO/FDIS 14577-3:2002(E).

JEONG, W. C. *Strength and formability of Ultra-Low Carbon Ti-IF steels. Metallurgical and Materials Transactions*. Vol 31A, pp. 1305- 1310. 2000.

JANG, Y. The tribology and formability of Zinc coated steel sheets subjected to different strain rates. Dissertation for Master of Science in Materials Science and Engineering, DMSE – Castle Western Reserve University. Supervisor: Prof. Gary M. Michal, 2010.

KANNAN, M. B.; RAMAN, R. K. S.; KHODDAM, S. *Comparative studies on the corrosion properties of a Fe–Mn–Al–Si steel and an interstitial-free steel*. Corrosion Science 50, pp. 2879–2884, 2008.

KAWATE, M.; KIMURA, A.; SUZUKI, T. *Microhardness and lattice parameter of $Cr_{1-x}Al_xN$ films*. Journal of Vacuum Science & Technology, A 20, 569; 10.1116/1.1448510, 3p. 2002.

KIM, D. K. Nanoindentation: Lectures 1 to 4. Department of Materials Science and Engineering - KAIST - Korea. Disponível em: http://pbg.kaist.ac.kr/src_lectures/NT512/kimdokyung. Acesso em 25 de Novembro, 2010.

KIM, S. Y.; KWAK, J.H.; CHUNG, J. H.; CHO, K. M. *Effects of Ti on the Formability of Ti-IF steels*. Metals and Materials International, Vol 8 No. 2, pp 155 – 161, 2002.

KOHONEN, A.S.; SIRVIO, E.H. *A new low pressure plasma nitriding method*. Thin Solid Films 96, pp.103-108, 1982.

KRELL, A.; SCHADLICH, S. *Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics*. Materials Science and Engineering, Vol A307, pp. 172-181, 2001.

LIMA, M. M. *Análise da Adesão de Recobrimentos Duros Por Spray Térmico em um Aço ABNT 52100.* Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica E De Minas, UFMG. Orientadora: Prof. Dra. G. C. D. Godoy, 1996.

LIN, J.; MISHRA, B.; MOORE, J. J.; SPROUL, W. D.; REES, J. A. *Effects of the substrate to chamber wall distance on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS).* Surface & Coatings Technology 201 pp. 6960–6969, 2007.

LONG, J. M.; HAYNES, D. A. HODGSON, P. D. *Characterization of galvanneal coatings on strip steel*. Materials Forum, Vol. 27 pp. 62 - 67, 2004.

MACHADO, R. R. *Padronização da Micro e Nanodureza por Penetração Instrumentada*. Tese de Doutorado, PPGEM – UFMG, 2005.

MAHBOUBI, F.; SAMANDI, M.; DUNNE, D.; BLOYCE, A.; BELL, T. *Plasma nitriding of microalloyed steel.* Surface and Coatings Technology 71 pp. 135-141, 1995.

MANCOSU, R. D. *Recobrimento Tribológico Cr-N e Nitretação a Plasma para Melhoria da Resistência à Erosão Cavitacional de um Aço Carbono ABNT 1045: Uma Abordagem Topográfica.* Tese de Doutorado, PPGEMM-UFMG. Orientadora: Prof. Dra. G. C. D. Godoy, 2005.

MARDER, A. R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science.* 45, pp. 191-271, 2000.

MARQUES, B. C. *Nitretação a Gás de Juntas Soldadas de Aços IF Estabilizados com Titânio*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, 2002.

MARQUES, B. C.; DE ALMEIDA, L. H.; TOURRUCCO, M. *Nitretação a Gás de Juntas de Aços IF Soldadas pelo Processo MAG para Aplicações na Indústria Automobilística*. Revista Soldagem & Inspeção, Ano 9, n. 4, pp. 159-165, Dezembro 2004.

MARQUES, R. J. A. *Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços IF Revestidos com Zinco e Ligas de Zinco-Ferro Destinados à Indústria Automobilística.* Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas PPGEM - UFMG, 2008.

MARRA, K. *Aços Dual Phase da Usiminas: Características e Potencial de Aplicação em Veículos Automotores*. 2º Workshop sobre Inovações para o Desenvolvimento de Aços de Elevado Valor Agregado – Foco Indústria Automotiva, ABM, 2008.

MATTHEWS, A.; LEYLAND, A. *Hybrid Techniques in surface engineering*. Surface & Coatings Technology 71 pp. 88-92, 1995.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I.; MAINIER, F.B. *Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico*. Química Nova, No. 19, 4pp, 2004.

MIRANDA, J. W. *Avaliação da estampabilidade do aço livre de intersticiais galvanizado a quente por imersão (GA, GI), eletro galvanizado (EG), eletro galvanizado e pré-fosfatizado (EGP).* Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica PGEM – PUC MinaS. Orientador: Prof. Dr. José Rubens G. Carneiro, 2007.

MITTAL, K. L. *Adhesion aspects of thin films*, Vol. 1 (2001), Vol. 2 (2005), Vol. 3 (2007). VSP, The Netherlands.

MORAIS, J. K. *Correlação entre textura superficial e corrosão de conjugados processados por PAPVD: Monocamada e Duplex de Cr-N*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas PPGEM - UFMG. Orientadora: Prof. Dra. G. C. D. Godoy, 2004.

MORETTO, L. R. *Avaliação eletroquímica da resistência à corrosão de amostras de latão C360 recobertas com filmes de Inconel 600, Cr/Ni e $TiN_x$ via eletrodo-magnetron-sputtering*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM - UDESC. Orientador: Prof. Dr. Luis Cesar Fontana, 2004.

MORONA, M. T. Ensaios eletroquímicos e influência da nitretação a plasma na resistência à corrosão de aço inoxidável ISO 5832-1. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais PPGEM - UTFPR. Orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano, 2007.

MUMMERY, L. *Surface Texture Analysis – The Handbook*. Hommelwerke GmbH, 1992.

OLIVEIRA, C. A. S.; TATIBANA, I. M. *Aço IF (Interstitial Free) para estampagem profunda*. Florianópolis, CIMM, 2000: http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_20_84.htm. Acesso em 25 de Novembro, 2010.

PHOENIX TRIBOLOGY LIMITED. *SLIM 2000 - Operating Instructions*. http://www.phoenix-tribology.com 63p., 2001. Acesso em 25 de Outubro, 2010.

PHOENIX TRIBOLOGY LIMITED. *Operating Instructions – TE 66 Micro-Scale Abrasion Tester*. http://www.phoenix-tribology.com 15p., 2001. Acesso em 25 de Outubro, 2010.

POLIDO, L. *Estudo do Endurecimento por precipitação em um Aço Ultra-Baixo Teor de Carbono ligado ao Titânio e Nióbio*. Dissertação de Mestrado CPGEM/UFMG. Orientadora: Prof. Dra. G. C. D. Godoy, 1998.

PONTE, H. A. *Fundamentos de corrosão - Eletroquímica Aplicada e Corrosão*. UFPR, 18pp, 2003.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. *Application Note 1 – Basic of corrosion measurements*. 13 p. http://www.princetonappliedresearch.com/products/appnotes.cfm. Acesso em 11 de Abril, 2011.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. *Application Note 4 – Electrochemestry and corrosion overview techniques*. 15 pp. http://www.princetonappliedresearch.com/products/appnotes.cfm. Acesso em 11 de Abril, 2011.

QUEIROZ, F. M. *Caracterização eletroquímica, química e morfológica do aço galvannealed comercial.* Dissertação de Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais. IPEN – SP. Orientador: Dra. Isolda Costa, 2003.

REITER, A. E.; DERFLINGER, V. H.; HANSELMANN, B.; BACHMANN, T.; SARTORY, B. *Investigation of the properties of $Al_{1-x}Cr_xN$ coatings prepared by cathodic arc evaportation*. Surface and Coatings Technology, V. 200, pp. 2114 – 2122, 2005.

REIMANN, E. *Martens Hardness – More than just hardness testing*. International Measurement Confederation. Disponível online em: http://www.imeko.org/publications/tc5-2002/IMEKO-TC5-2002-029.pdf. Acesso em 11de Abril, 2010.

RICKY, K.Y.; et. al. *Enhancement of corrosion resistance of AISI 420 stainless steels by nitrogen and silicon plasma immersion ion implantation*. Surface & Coatings Technology 201 pp. 4879–4883, 2007.

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

SANTOS, S. G. *Avaliação do efeito de modificações superficiais a plasma no desempenho frente ao desgaste de um aço de baixa liga: estudo da correlação entre profundidade de endurecimento e melhoria de desempenho*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG. Orientadora: Prof. Dra. G. C. D. Godoy, 2009.

SAKLAKOGLU, I.E., et. al. *Characterization of austenitic stainless steel after plasma immersion nitrogen and carbon implantation*. Materials and Design 28, pp. 1657–1663, 2007.

SEQUINEL, T. *Determinação das propriedades mecânicas e caracterização de filme fino produzido por impregnação forçada*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, UEPG. Orientadora: Prof. Dra. . G. C. D. Godoy, 2008.

SHEN,Y.Z.; OH, K.H.; LEE, D.N. *Nitriding Of Steel In Potassium Nitrate Salt Bath.* Scripta Materialia 53 pp. 1345–1349, 2005.

SHEN, Y.Z; OH, K.H.; LEE, D.N. *Nitrogen Strengthening Of Interstitial-Free Steel By Nitriding In Potassium Nitrate Salt Bath*. Materials Science and Engineering A 434 pp. 314–318, 2006.

SHUMAN, D.; COSTA, A.; Andrade, M. *Calculating the elastic modulus from nanoindentation and microindentation reload curves.* Materials Characterization 58 pp. 380-389, 2007.

SILVA, A. L. V.; AVILLEZ, R. R. *Uma avaliação preliminar da região rica em Fe do sistema Fe-Ti-P e suas implicações sobre o processamento de aços IF*. Revista Estudos Tecnológicos em Engenharia, V. 1, No. 1, Janeiro – Junho 2005.

SILVA, F. J.; SANTOS, S. C.; SILVA JR. W. M; FRANCO, S. D.; SILVA, M. B. *Caracterização tribológica de revestimentos aplicados a ferramentas de corte. II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*. João Pessoa – PB. 9p. 2002.

SMITH, R.J. et. al. Using CrAlN multilayer coatings to improve oxidation resistance of steel interconnects for solid oxide fuell cell stacks. Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 13, No. 3, pp. 295 – 302, 2004.

SOUZA, S. A. *Ensaios mecânicos dos materiais metálicos*. São Paulo: Editora Edgard Blucher - USP, 1974. 197 p.

SOUZA, M. E. P.; ARIZA, E.; BALLESTER, M.; ROCHA, L. A.; FREIRE, C. M. A. *Comparative behaviour in terms of wear and corrosion resistance of galvanized and zinc-iron coated steels.* Revista Matéria, v. 12, n. 4, pp. 618 – 623, 2007, http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10709. Acesso em 11 de Agosto, 2010.

SPAIN, E.; AVELAR-BATISTA, J. C.; LETCH, M.; LERGA, B. *Characterisation and applications of Cr-Al-N coatings*. Surface & Coatings Technology 200, pp. 1507 – 1513, 2005.

SPAIN, A.; AVELAR-BATISTA, J. C.; LETCH, M.; HOUSDEN J.; LERGA, B. *Characterisation and applications of Cr–Al–N coatings. Surface & Coatings Technology 200*, pp. 1507 – 1513, 2005.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W.; STACHOWIAK, G. B. *Experimental methods in tribology*. Tribology Series, 44. Elsevier, 2004.

STACK, M. M; MATTHEW, M. *Micro-abrasion transitions of metallic materials*. Wear 255 pp. 14 – 22, 2003.

SUHADI, A.; LI, C. X.; BELL, T. *Austenitic plasma nitrocarburising of carbon steel in N2–H2 atmosphere with organic vapour additions*. Surface & Coatings Technology 200 pp. 4397 – 4405, 2006.

SUN, Y.; HARUMAN, E. *Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel*. Vacuum 81 pp. 114–119, 2006.

SUN, Y. *Enhancement in corrosion resistance of austenitic stainless steels by surface alloying with nitrogen and carbon*. Materials Letters 59 pp. 3410 – 3413, 2005.

SUN, Y. *Hybrid plasma surface alloying of austenitic stainless steels with nitrogen and carbon*. Materials Science and Engineering A 404 pp. 124–129, 2005.

SUN,Y.; BELL, T. *Plasma surface engineering of low alloy steels.* Materials Science and Engineering, V. A140 pp. 419-434, 1991.

SUZUKI, L. Y. *Propriedades superficiais do aço AISI H13 após tratamento duplex (nitretação e TiAlN) para moldes de injeção de alumínio*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PUC-PR, 2007. Orientador: Prof. Dr. R. D. Torres.

TOTTEN, G. E.; LIANG, H. *Surface modification and mechanisms – friction, stress, and reaction engineering*. Marcel Dekker, Inc. New York, 2005.

TREZONA, R. I.; HUTCHINGS, I. M. *Three-body Abrasive Wear Testing of Soft Materials.* Wear Vol. 233 – 235 (1999) 209 – 221.

ULSAB-AVC - UltraLight Steel Auto Body-Advanced Vehicle Technology Programme, http://www.ulsabavc.org/newsrelease.do?id=95&mid=55. Acesso em 11 de Abril, 2010.

USIMINAS, Site Institucional. *Aços Usigal-GI E Usigal-GA de alta resistência para o setor automotivo: Séries IF-AR, STAR E DP*. Acessado em Março, 2010.

VADASOVÁ, Z. et. al. *Nanoindentation measurements of the intermetallic phases in galvanneal coatings*. Chem. Listy 105 pp. s136 – s138, 2011.

WIENSTRÖER, S. et.al. International Centre for Diffraction Data - Advances in X-ray Analysis. *Zinc/Iron phase transformation studies on galvannealed steel coatings by X-Ray diffraction*. Vol. 46, pp. 291 – 296, 2003.

Zhang, H. et. al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. *Corrosion behavior and mechanism of the automotive hot-dip galvanized steel with alkaline mud adhesion*. Vol. 16, No. 8 (2009), pp. 414 – 421.

# ANEXO – A

PADRÕES ICDD DE REFERÊNCIA

CrN

Chromium Nitride

Carlsbergite, syn

Rad.: CuKa λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: 9.0

Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:

Ref: Turkdogan, Ignatowicz, J. Iron Steel Inst., London, 188, 242 (1958)

Sys.: Cubic S.G.: $Fm\bar{3}m$ (225)

a: 4.140 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.178 Dm: 5.900 SS/FOM: $F_9$ = 12(0.092 , 8)

Color: Light gray, pink-violet in reflected light
Electron diffraction: a=4.139. Reference: Pinsker, Ambrosimova, Kristallografiya, 281, Sov. Phys. Crystallogr., 3 285 (1958). Cl Na type. Halite Group, nitride Subgroup. PSC: cF8. See ICSD 37412 (PDF 76-2494). Powder Pattern reference: Buchwald, Scott, Nature (London), Phys. Sci., 233, 113 (1971). Mwt: 66.00. Volume[CD]: 70.96.

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 2.394 | 80 | 1 | 1 | 1 |
| 2.068 | 100 | 2 | 0 | 0 |
| 1.463 | 80 | 2 | 2 | 0 |
| 1.249 | 60 | 3 | 1 | 1 |
| 1.197 | 30 | 2 | 2 | 2 |
| 1.034 | 30 | 4 | 0 | 0 |
| .9496 | 50 | 3 | 3 | 1 |
| .926 | 60 | 4 | 2 | 0 |
| .846 | 60 | 4 | 2 | 2 |
| .7979 | 30 | | | |

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

46-1200 Wavelength= 1.5418 *

AlN

Aluminum Nitride

| 2θ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 38.563 | 30 | 1 | 1 | 1 |
| 44.809 | 100 | 2 | 0 | 0 |
| 65.244 | 55 | 2 | 2 | 0 |
| 78.417 | 10 | 3 | 1 | 1 |
| 82.620 | 11 | 2 | 2 | 2 |
| 99.332 | 6 | 4 | 0 | 0 |
| 112.344 | 4 | 3 | 3 | 1 |
| 116.924 | 17 | 4 | 2 | 0 |

Rad.: CuKa λ: 1.5418 Filter: d-sp: Diff.

Cut off: 3.2 Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Vollstadt, H et al., Proc. Jpn. Acad., Ser. B, 66, 7 (1990)

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)

a: 4.0450(1) b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 4.113 Dm: SS/FOM: $F_8$ = 155(.0064 , 8)

Al N powder with the wurtzite structure was provided by Tokuyama Soda Co. Ltd. Al N (wurtzite) powder was raised in pressure to 11.5-16.5 GPa and temperature to 1000-1600 C for 30-60 minutes, then quenched to ambient pressure and temperature; above 16.5 GPa and 1400 C, the cubic Al N phase forms. Cl Na type. PSC: cF8. Mwt: 40.99. Volume[CD]: 66.18.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

46-1200 Wavelength= 1.5418 *

AlN

Aluminum Nitride

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 2.3346 | 30 | 1 | 1 | 1 |
| 2.0226 | 100 | 2 | 0 | 0 |
| 1.4300 | 55 | 2 | 2 | 0 |
| 1.2195 | 10 | 3 | 1 | 1 |
| 1.1678 | 11 | 2 | 2 | 2 |
| 1.0113 | 6 | 4 | 0 | 0 |
| .9280 | 4 | 3 | 3 | 1 |
| .9045 | 17 | 4 | 2 | 0 |

Rad.: CuKa λ: 1.5418 Filter: d-sp: Diff.

Cut off: 3.2 Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Vollstadt, H et al., Proc. Jpn. Acad., Ser. B, 66, 7 (1990)

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)

a: 4.0450(1) b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 4.113 Dm: SS/FOM: $F_8$ = 155(.0064 , 8)

Al N powder with the wurtzite structure was provided by Tokuyama Soda Co. Ltd. Al N (wurtzite) powder was raised in pressure to 11.5-16.5 GPa and temperature to 1000-1600 C for 30-60 minutes, then quenched to ambient pressure and temperature; above 16.5 GPa and 1400 C, the cubic Al N phase forms. Cl Na type. PSC: cF8. Mwt: 40.99. Volume[CD]: 66.18.

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe4N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 7.09

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995)

Sys.: Cubic S.G.: $Pm\bar{3}m$ (221)

a: 3.79(6) b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 1 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.241 Dm: ICSD # : 080929

| $2\theta$ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 23.454 | 20 | 1 | 0 | 0 |
| 33.409 | 14 | 1 | 1 | 0 |
| 41.223 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 47.969 | 554 | 2 | 0 | 0 |
| 54.062 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| 59.715 | 3 | 2 | 1 | 1 |
| 70.180 | 251 | 2 | 2 | 0 |
| 75.141 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| 79.990 | 1 | 3 | 1 | 0 |
| 84.767 | 203 | 3 | 1 | 1 |
| 89.508 | 67 | 2 | 2 | 2 |

Peak height intensity. PSC: cP5. No R value given.
Structural reference: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995).
Mwt: 237.39. Volume[CD]: 54.44.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe4N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 7.09

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995)

Sys.: Cubic S.G.: Pm$\bar{3}$m (221)

a: 3.79(6) b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 1 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.241 Dm: ICSD # : 080929

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 3.79 | 20 | 1 | 0 | 0 |
| 2.6799 | 14 | 1 | 1 | 0 |
| 2.1881 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 1.8950 | 554 | 2 | 0 | 0 |
| 1.6949 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| 1.5472 | 3 | 2 | 1 | 1 |
| 1.3399 | 251 | 2 | 2 | 0 |
| 1.2633 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| 1.1985 | 1 | 3 | 1 | 0 |
| 1.1427 | 203 | 3 | 1 | 1 |
| 1.0940 | 67 | 2 | 2 | 2 |

Peak height intensity. PSC: cP5. No R value given.
Structural reference: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995).
Mwt: 237.39. Volume[CD]: 54.44.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

AlN

Aluminum Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 1.41

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Wright, A.F., Nelson, J.S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 7866 (1995)

Sys.: Hexagonal S.G.: $P6_3mc$ (186)

a: 3.084 b: c: 4.948 A: C: 1.6044

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.340 Dm: ICSD # : 041542

| 2θ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 33.526 | 999* | 1 | 0 | 0 |
| 36.282 | 605 | 0 | 0 | 2 |
| 38.264 | 903 | 1 | 0 | 1 |
| 50.227 | 287 | 1 | 0 | 2 |
| 59.940 | 466 | 1 | 1 | 0 |
| 66.585 | 379 | 1 | 0 | 3 |
| 70.455 | 59 | 2 | 0 | 0 |
| 72.120 | 279 | 1 | 1 | 2 |
| 73.377 | 101 | 2 | 0 | 1 |
| 77.030 | 13 | 0 | 0 | 4 |
| 81.915 | 42 | 2 | 0 | 2 |
| 86.670 | 13 | 1 | 0 | 4 |

Peak height intensity. PSC: hP4. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Wright, A.F., Nelson, J.S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 7866 (1995). Mwt: 40.99. Volume[CD]: 40.76.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

AlN

Aluminum Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 1.41

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Wright, A.F., Nelson, J.S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 7866 (1995)

Sys.: Hexagonal S.G.: $P6_3mc$ (186)

a: 3.084 b: c: 4.948 A: C: 1.6044

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.340 Dm: ICSD # : 041542

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 2.6708 | 999* | 1 | 0 | 0 |
| 2.4740 | 605 | 0 | 0 | 2 |
| 2.3502 | 903 | 1 | 0 | 1 |
| 1.8149 | 287 | 1 | 0 | 2 |
| 1.5420 | 466 | 1 | 1 | 0 |
| 1.4033 | 379 | 1 | 0 | 3 |
| 1.3354 | 59 | 2 | 0 | 0 |
| 1.3086 | 279 | 1 | 1 | 2 |
| 1.2892 | 101 | 2 | 0 | 1 |
| 1.2370 | 13 | 0 | 0 | 4 |
| 1.1751 | 42 | 2 | 0 | 2 |
| 1.1224 | 13 | 1 | 0 | 4 |

Peak height intensity. PSC: hP4. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Wright, A.F., Nelson, J.S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 7866 (1995). Mwt: 40.99. Volume[CD]: 40.76.

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

AlN

Aluminum Nitride

| 2θ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 35.790 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 41.564 | 105 | 2 | 0 | 0 |
| 60.236 | 379 | 2 | 2 | 0 |
| 72.086 | 221 | 3 | 1 | 1 |
| 75.839 | 23 | 2 | 2 | 2 |

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.39

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Wright, A.F., Nelson, J.S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 7866 (1995)

Sys.: Cubic S.G.: F$\bar{4}$3m (216)

a: 4.342 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.326 Dm: ICSD # : 041545

Peak height intensity. PSC: cF8. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Wright, A.F., Nelson, J.S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 7866 (1995). Mwt: 40.99. Volume[CD]: 81.86.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

AlN

Aluminum Nitride

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 2.5068 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 2.1710 | 105 | 2 | 0 | 0 |
| 1.5351 | 379 | 2 | 2 | 0 |
| 1.3091 | 221 | 3 | 1 | 1 |
| 1.2534 | 23 | 2 | 2 | 2 |

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.39

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Wright, A.F., Nelson, J.S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 7866 (1995)

Sys.: Cubic S.G.: F$\bar{4}$3m (216)

a: 4.342 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.326 Dm: ICSD # : 041545

Peak height intensity. PSC: cF8. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Wright, A.F., Nelson, J.S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 7866 (1995). Mwt: 40.99. Volume[CD]: 81.86.

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Cr

Chromium

| $2\theta$ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 43.507 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 50.674 | 419 | 2 | 0 | 0 |
| 74.487 | 172 | 2 | 2 | 0 |

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 7.68

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Haglund, J et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11685 (1993)

Sys.: Cubic S.G.: $Fm\bar{3}m$ (225)

a: 3.6 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.402 Dm: ICSD # : 041505

Peak height intensity. PSC: cF4. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Haglund, J et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11685 (1993). Mwt: 52.00. Volume[CD]: 46.66.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Cr

Chromium

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 2.0784 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 1.80 | 419 | 2 | 0 | 0 |
| 1.2727 | 172 | 2 | 2 | 0 |

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 7.68

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Haglund, J et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11685 (1993)

Sys.: Cubic S.G.: Fm$\bar{3}$m (225)

a: 3.6 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.402 Dm: ICSD # : 041505

Peak height intensity. PSC: cF4. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Haglund, J et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11685 (1993). Mwt: 52.00. Volume[CD]: 46.66.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe

Iron

Iron, syn

Rad.: CuKa1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 3 (1955)

Sys.: Cubic S.G.: Im$\bar{3}$m (229)

a: 2.8664 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.875 Dm: SS/FOM: F 6 = 225(.0044 , 6)

Color: Gray, light gray metallic
Pattern taken at 25 C. CAS #: 7439-89-6. The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., [Moore, G., J. Met., 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H2 atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. γ-Fe (fcc)=(1390 C) δ-Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR2Re= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commisssion on Ore Microscopy QDF. W type. Iron SuperGroup, 1C-disordered Group. Also called: ferrite,.
PSC: cI2. See ICSD 64795 (PDF 85-1410). Mwt: 55.85.
Volume[CD]: 23.55.

| $2\theta$ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 44.671 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| 65.018 | 20 | 2 | 0 | 0 |
| 82.329 | 30 | 2 | 1 | 1 |
| 98.940 | 10 | 2 | 2 | 0 |
| 116.378 | 12 | 3 | 1 | 0 |
| 137.125 | 6 | 2 | 2 | 2 |

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe

Iron

Iron, syn

Rad.: CuKa1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 3 (1955)

Sys.: Cubic S.G.: Im$\bar{3}$m (229)

a: 2.8664 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.875 Dm: SS/FOM: $F_6$ = 225(.0044 , 6)

Color: Gray, light gray metallic
Pattern taken at 25 C. CAS #: 7439-89-6. The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., [Moore, G., J. Met., 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H2 atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. γ-Fe (fcc)=(1390 C) δ-Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR2Re= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commisssion on Ore Microscopy QDF. W type. Iron SuperGroup, IC disordered Group. Also called: ferrite,.
PSC: cI2. See ICSD 64795 (PDF 85-1410). Mwt: 55.85.
Volume[CD]: 23.55.

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 2.0268 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| 1.4332 | 20 | 2 | 0 | 0 |
| 1.1702 | 30 | 2 | 1 | 1 |
| 1.0134 | 10 | 2 | 2 | 0 |
| .9064 | 12 | 3 | 1 | 0 |
| .8275 | 6 | 2 | 2 | 2 |

ICDD ∞ 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

06-0696 Wavelength= 1.5405 *

Fe

Iron

Iron, syn

Rad.: CuKa1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 3 (1955)

Sys.: Cubic S.G.: $Im\bar{3}m$ (229)

a: 2.8664 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.875 Dm: SS/FOM: $F_6$ = 225(.0044 , 6)

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 2.0268 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| 1.4332 | 20 | 2 | 0 | 0 |
| 1.1702 | 30 | 2 | 1 | 1 |
| 1.0134 | 10 | 2 | 2 | 0 |
| .9064 | 12 | 3 | 1 | 0 |
| .8275 | 6 | 2 | 2 | 2 |

Color: Gray, light gray metallic
Pattern taken at 25 C. CAS #: 7439-89-6. The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., [Moore, G., J. Met., 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H2 atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. γ-Fe (fcc)=(1390 C) δ-Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR2Re= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9.
Ref.: IMA Commisssion on Ore Microscopy QDF. W type. Iron SuperGroup, 1C-disordered Group. Also called: ferrite,.
PSC: cI2. See ICSD 64795 (PDF 85-1410). Mwt: 55.85.
Volume[CD]: 23.55.

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe2N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.59

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Jack, K.H., Acta Crystallogr., 5, 404 (1952)

Sys.: Hexagonal S.G.: P312 (149)

a: 4.787 b: c: 4.42 A: C: 0.9233

α: β: γ: Z: 3 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.139 Dm: ICSD # : 024651

| 2θ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 20.073 | 5 | 0 | 0 | 1 |
| 29.517 | 32 | 1 | 0 | 1 |
| 37.547 | 155 | 1 | 1 | 0 |
| 40.798 | 209 | 0 | 0 | 2 |
| 42.937 | 999* | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 1 |
| 48.467 | 4 | 2 | 0 | 1 |
| 56.642 | 169 | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 2 |
| 62.877 | 3 | 2 | 1 | 1 |
| 63.044 | 1 | 0 | 0 | 3 |
| 67.403 | 3 | 1 | 0 | 3 |
| 67.756 | 133 | 3 | 0 | 0 |
| 71.470 | 1 | 3 | 0 | 1 |
| 75.750 | 105 | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 3 |
| 79.799 | 1 | 2 | 0 | 3 |
| 80.131 | 10 | 2 | 2 | 0 |
| 82.208 | 84 | 3 | 0 | 2 |
| 83.646 | 71 | $\bar{2}$ | $\bar{2}$ | 1 |
| 87.615 | 1 | $\bar{3}$ | $\bar{1}$ | 1 |
| 88.390 | 15 | 0 | 0 | 4 |

Peak height intensity. N V2 type. PSC: hP9. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Jack, K.H., Acta Crystallogr., 5, 404 (1952). Mwt: 125.70. Volume[CD]: 87.72.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe2N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.59

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Jack, K.H., Acta Crystallogr., 5, 404 (1952)

Sys.: Hexagonal S.G.: P312 (149)

a: 4.787 b: c: 4.42 A: C: 0.9233

α: β: γ: Z: 3 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.139 Dm: ICSD # : 024651

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 4.42 | 5 | 0 | 0 | 1 |
| 3.0237 | 32 | 1 | 0 | 1 |
| 2.3935 | 155 | 1 | 1 | 0 |
| 2.2100 | 209 | 0 | 0 | 2 |
| 2.1047 | 999* | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 1 |
| 1.8767 | 4 | 2 | 0 | 1 |
| 1.6237 | 169 | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 2 |
| 1.4768 | 3 | 2 | 1 | 1 |
| 1.4733 | 1 | 0 | 0 | 3 |
| 1.3882 | 3 | 1 | 0 | 3 |
| 1.3818 | 133 | 3 | 0 | 0 |
| 1.3189 | 1 | 3 | 0 | 1 |
| 1.2546 | 105 | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 3 |
| 1.2008 | 1 | 2 | 0 | 3 |
| 1.1967 | 10 | 2 | 2 | 0 |
| 1.1716 | 84 | 3 | 0 | 2 |
| 1.1551 | 71 | $\bar{2}$ | $\bar{2}$ | 1 |
| 1.1127 | 1 | $\bar{3}$ | $\bar{1}$ | 1 |
| 1.1050 | 15 | 0 | 0 | 4 |

Peak height intensity. N V2 type. PSC: hP9. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Jack, K.H., Acta Crystallogr., 5, 404 (1952). Mwt: 125.70. Volume[CD]: 87.72.

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe2N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.06

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Hendricks, S.B., Kosting, P.R., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 74, 511 (1930)

Sys.: Hexagonal S.G.: P$\bar{3}$1m (162)

a: 2.767 b: c: 4.417 A: C: 1.5963

α: β: γ: Z: 3 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 21.381 Dm: ICSD # : 033575

Peak height intensity. N V2 type. PSC: hP9. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Hendricks, S.B., Kosting, P.R., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 74, 511 (1930). Mwt: 125.70. Volume[CD]: 29.29.

| 2θ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 20.087 | 22 | 0 | 0 | 1 |
| 37.502 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 40.827 | 999* | 0 | 0 | 2 |
| 42.903 | 9 | 1 | 0 | 1 |
| 56.631 | 1 | 1 | 0 | 2 |
| 63.092 | 1 | 0 | 0 | 3 |
| 67.666 | 89 | 1 | 1 | 0 |
| 71.387 | 644 | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 1 |
| 75.766 | 1 | 1 | 0 | 3 |
| 82.144 | 169 | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 2 |
| 83.540 | 1 | 2 | 0 | 1 |
| 88.466 | 72 | 0 | 0 | 4 |

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe2N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.06

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Hendricks, S.B., Kosting, P.R., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 74, 511 (1930)

Sys.: Hexagonal S.G.: P$\bar{3}$1m (162)

a: 2.767 b: c: 4.417 A: C: 1.5963

α: β: γ: Z: 3 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 21.381 Dm: ICSD # : 033575

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 4.417 | 22 | 0 | 0 | 1 |
| 2.3962 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 2.2085 | 999* | 0 | 0 | 2 |
| 2.1062 | 9 | 1 | 0 | 1 |
| 1.6239 | 1 | 1 | 0 | 2 |
| 1.4723 | 1 | 0 | 0 | 3 |
| 1.3835 | 89 | 1 | 1 | 0 |
| 1.3202 | 644 | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 1 |
| 1.2544 | 1 | 1 | 0 | 3 |
| 1.1724 | 169 | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 2 |
| 1.1563 | 1 | 2 | 0 | 1 |
| 1.1042 | 72 | 0 | 0 | 4 |

Peak height intensity. N V2 type. PSC: hP9. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Hendricks, S.B., Kosting, P.R., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 74, 511 (1930). Mwt: 125.70. Volume[CD]: 29.29.

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

77-2005 Wavelength= 1.54060 C

Fe2N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 6.25

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Jack, K.H., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 195, 34 (1948)

Sys.: Orthorhombic S.G.: P222 (16)

a: 5.523 b: 4.83 c: 4.425 A: 1.1435 C: 0.9161

α: β: γ: Z: 8 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 14.146 Dm: ICSD # : 060194

Peak height intensity. C.D. Cell: a=4.830, b=5.523, c=4.425, a/b=0.8745, c/b=0.8012, S.G.=P222(16). PSC: oP24. Replace: coordinates from paper obviously wrong. At least one TF missing. Coordinates, space grp. or unit cell not det.. No R value given. Structural reference: Jack, K.H., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 195, 34 (1948). Mwt: 125.70. Volume[CD]: 118.04.

| 2θ | Int | h | k | l | 2θ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16.035 | 1 | 1 | 0 | 0 | 67.259 | | 3 | 2 | 1 |
| 18.354 | 81 | 0 | 1 | 0 | 67.819 | 79 | 4 | 0 | 0 |
| 20.050 | 999* | 0 | 0 | 1 | 68.607 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| 24.463 | 1 | 1 | 1 | 0 | 70.977 | 54 | 4 | 1 | 0 |
| 27.312 | 51 | 0 | 1 | 1 | 70.977 | | 2 | 3 | 1 |
| 31.830 | 12 | 1 | 1 | 1 | 71.523 | 26 | 4 | 0 | 1 |
| 32.394 | 61 | 2 | 0 | 0 | 72.558 | 10 | 0 | 3 | 2 |
| 37.201 | 22 | 0 | 2 | 0 | 72.558 | | 2 | 0 | 3 |
| 37.485 | 42 | 2 | 1 | 0 | 74.570 | 3 | 4 | 1 | 1 |
| 38.392 | 71 | 2 | 0 | 1 | 75.460 | 36 | 0 | 2 | 3 |
| 40.749 | 368 | 1 | 2 | 0 | 75.638 | 75 | 2 | 1 | 3 |
| 40.749 | | 0 | 0 | 2 | 77.751 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| 42.615 | 323 | 0 | 2 | 1 | 79.275 | 1 | 0 | 4 | 0 |
| 42.870 | 625 | 2 | 1 | 1 | 79.976 | 2 | 4 | 2 | 0 |
| 45.033 | 10 | 0 | 1 | 2 | 81.713 | 100 | 2 | 3 | 2 |
| 45.812 | 3 | 1 | 2 | 1 | 82.236 | 50 | 4 | 0 | 2 |
| 50.141 | 7 | 2 | 2 | 0 | 82.448 | 26 | 3 | 3 | 1 |
| 52.990 | 22 | 2 | 0 | 2 | 82.791 | 24 | 0 | 4 | 1 |
| 54.528 | 10 | 2 | 2 | 1 | 83.486 | 44 | 4 | 2 | 1 |
| 56.352 | 2 | 0 | 2 | 2 | 84.523 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| 56.558 | 4 | 2 | 1 | 2 | 85.168 | 2 | 4 | 1 | 2 |
| 57.168 | 8 | 0 | 3 | 0 | 86.932 | 1 | 3 | 1 | 3 |
| 61.212 | 12 | 0 | 3 | 1 | 88.264 | 27 | 0 | 0 | 4 |
| 62.965 | 22 | 0 | 0 | 3 | 88.264 | | 2 | 4 | 0 |
| 66.192 | 3 | 0 | 1 | 3 | | | | | |
| 66.517 | 5 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 67.259 | 161 | 2 | 3 | 0 | | | | | |

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

77-2005 Wavelength= 1.54060 C

Fe2N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 6.25

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Jack, K.H., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 195, 34 (1948)

Sys.: Orthorhombic S.G.: P222 (16)

a: 5.523 b: 4.83 c: 4.425 A: 1.1435 C: 0.9161

α: β: γ: Z: 8 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 14.146 Dm: ICSD # : 060194

Peak height intensity. C.D. Cell: a=4.830, b=5.523, c=4.425, a/b=0.8745, c/b=0.8012, S.G.=P222(16). PSC: oP24. Replace: coordinates from paper obviously wrong. At least one TF missing. Coordinates, space grp. or unit cell not det.. No R value given. Structural reference: Jack, K.H., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 195, 34 (1948). Mwt: 125.70. Volume[CD]: 118.04.

| d(A) | Int | h | k | l | d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.523 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1.3908 | | 3 | 2 | 1 |
| 4.830 | 81 | 0 | 1 | 0 | 1.3807 | 79 | 4 | 0 | 0 |
| 4.425 | 999* | 0 | 0 | 1 | 1.3668 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| 3.6358 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1.3268 | 54 | 4 | 1 | 0 |
| 3.2627 | 51 | 0 | 1 | 1 | 1.3268 | | 2 | 3 | 1 |
| 2.8091 | 12 | 1 | 1 | 1 | 1.3180 | 26 | 4 | 0 | 1 |
| 2.7615 | 61 | 2 | 0 | 0 | 1.3018 | 10 | 0 | 3 | 2 |
| 2.4150 | 22 | 0 | 2 | 0 | 1.3018 | | 2 | 0 | 3 |
| 2.3973 | 42 | 2 | 1 | 0 | 1.2715 | 3 | 4 | 1 | 1 |
| 2.3427 | 71 | 2 | 0 | 1 | 1.2587 | 36 | 0 | 2 | 3 |
| 2.2125 | 368 | 1 | 2 | 0 | 1.2562 | 75 | 2 | 1 | 3 |
| 2.2125 | | 0 | 0 | 2 | 1.2273 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| 2.1198 | 323 | 0 | 2 | 1 | 1.2075 | 1 | 0 | 4 | 0 |
| 2.1078 | 625 | 2 | 1 | 1 | 1.1986 | 2 | 4 | 2 | 0 |
| 2.0115 | 10 | 0 | 1 | 2 | 1.1775 | 100 | 2 | 3 | 2 |
| 1.9790 | 3 | 1 | 2 | 1 | 1.1713 | 50 | 4 | 0 | 2 |
| 1.8179 | 7 | 2 | 2 | 0 | 1.1688 | 26 | 3 | 3 | 1 |
| 1.7266 | 22 | 2 | 0 | 2 | 1.1649 | 24 | 0 | 4 | 1 |
| 1.6815 | 10 | 2 | 2 | 1 | 1.1569 | 44 | 4 | 2 | 1 |
| 1.6313 | 2 | 0 | 2 | 2 | 1.1454 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| 1.6259 | 4 | 2 | 1 | 2 | 1.1383 | 2 | 4 | 1 | 2 |
| 1.6100 | 8 | 0 | 3 | 0 | 1.1197 | 1 | 3 | 1 | 3 |
| 1.5129 | 12 | 0 | 3 | 1 | 1.1062 | 27 | 0 | 0 | 4 |
| 1.4750 | 22 | 0 | 0 | 3 | 1.1062 | | 2 | 4 | 0 |
| 1.4106 | 3 | 0 | 1 | 3 | | | | | |
| 1.4045 | 5 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 1.3908 | 161 | 2 | 3 | 0 | | | | | |

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe4N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 7.09

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995)

Sys.: Cubic S.G.: $Pm\bar{3}m$ (221)

a: 3.79(6) b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 1 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.241 Dm: ICSD # : 080929

| $2\theta$ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 23.454 | 20 | 1 | 0 | 0 |
| 33.409 | 14 | 1 | 1 | 0 |
| 41.223 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 47.969 | 554 | 2 | 0 | 0 |
| 54.062 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| 59.715 | 3 | 2 | 1 | 1 |
| 70.180 | 251 | 2 | 2 | 0 |
| 75.141 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| 79.990 | 1 | 3 | 1 | 0 |
| 84.767 | 203 | 3 | 1 | 1 |
| 89.508 | 67 | 2 | 2 | 2 |

Peak height intensity. PSC: cP5. No R value given.
Structural reference: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995).
Mwt: 237.39. Volume[CD]: 54.44.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe4N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 7.09

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995)

Sys.: Cubic S.G.: Pm$\bar{3}$m (221)

a: 3.79(6) b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 1 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.241 Dm: ICSD # : 080929

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 3.79 | 20 | 1 | 0 | 0 |
| 2.6799 | 14 | 1 | 1 | 0 |
| 2.1881 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 1.8950 | 554 | 2 | 0 | 0 |
| 1.6949 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| 1.5472 | 3 | 2 | 1 | 1 |
| 1.3399 | 251 | 2 | 2 | 0 |
| 1.2633 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| 1.1985 | 1 | 3 | 1 | 0 |
| 1.1427 | 203 | 3 | 1 | 1 |
| 1.0940 | 67 | 2 | 2 | 2 |

Peak height intensity. PSC: cP5. No R value given.
Structural reference: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995).
Mwt: 237.39. Volume[CD]: 54.44.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe3N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 6.84

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995)

Sys.: Hexagonal S.G.: $P6_322$ (182)

a: 4.697(1) b: c: 4.377(1) A: C: 0.9319

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.210 Dm: ICSD # : 080930

Peak height intensity. PSC: hP8. No R value given. At least one TF implausible. Structural reference: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995). Mwt: 181.55. Volume[CD]: 83.63.

| 2θ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 21.832 | 4 | 1 | 0 | 0 |
| 29.964 | 26 | 1 | 0 | 1 |
| 38.294 | 183 | 1 | 1 | 0 |
| 41.216 | 232 | 0 | 0 | 2 |
| 43.706 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 44.511 | 7 | 2 | 0 | 0 |
| 47.117 | 3 | 1 | 0 | 2 |
| 49.370 | 4 | 2 | 0 | 1 |
| 57.516 | 155 | 1 | 1 | 2 |
| 60.136 | 2 | 2 | 1 | 0 |
| 62.268 | 1 | 2 | 0 | 2 |
| 64.151 | 4 | 2 | 1 | 1 |
| 68.236 | 1 | 1 | 0 | 3 |
| 69.236 | 125 | 3 | 0 | 0 |
| 72.988 | 1 | 3 | 0 | 1 |
| 75.512 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 76.859 | 108 | 1 | 1 | 3 |
| 81.047 | 1 | 2 | 0 | 3 |
| 81.990 | 10 | 2 | 2 | 0 |
| 83.873 | 88 | 3 | 0 | 2 |
| 85.560 | 71 | 2 | 2 | 1 |
| 89.490 | 15 | 0 | 0 | 4 |

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Fe3N

Iron Nitride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 6.84

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995)

Sys.: Hexagonal S.G.: $P6_322$ (182)

a: 4.697(1) b: c: 4.377(1) A: C: 0.9319

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.210 Dm: ICSD # : 080930

Peak height intensity. PSC: hP8. No R value given. At least one TF implausible. Structural reference: Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., HTM, Haerterei-Tech. Mitt., 50, 205 (1995). Mwt: 181.55. Volume[CD]: 83.63.

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 4.0677 | 4 | 1 | 0 | 0 |
| 2.9796 | 26 | 1 | 0 | 1 |
| 2.3485 | 183 | 1 | 1 | 0 |
| 2.1885 | 232 | 0 | 0 | 2 |
| 2.0694 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 2.0338 | 7 | 2 | 0 | 0 |
| 1.9272 | 3 | 1 | 0 | 2 |
| 1.8444 | 4 | 2 | 0 | 1 |
| 1.6010 | 155 | 1 | 1 | 2 |
| 1.5374 | 2 | 2 | 1 | 0 |
| 1.4898 | 1 | 2 | 0 | 2 |
| 1.4505 | 4 | 2 | 1 | 1 |
| 1.3733 | 1 | 1 | 0 | 3 |
| 1.3559 | 125 | 3 | 0 | 0 |
| 1.2951 | 1 | 3 | 0 | 1 |
| 1.2580 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 1.2393 | 108 | 1 | 1 | 3 |
| 1.1855 | 1 | 2 | 0 | 3 |
| 1.1742 | 10 | 2 | 2 | 0 |
| 1.1526 | 88 | 3 | 0 | 2 |
| 1.1341 | 71 | 2 | 2 | 1 |
| 1.0942 | 15 | 0 | 0 | 4 |

ICDD ® 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

FeN

Iron Nitride

| 2θ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 36.091 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 41.918 | 258 | 2 | 0 | 0 |
| 60.777 | 297 | 2 | 2 | 0 |
| 72.765 | 200 | 3 | 1 | 1 |
| 76.567 | 35 | 2 | 2 | 2 |

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 7.07

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Suzuki, K et al., J. Alloys Compds., 201, 11 (1993)

Sys.: Cubic S.G.: F$\bar{4}$3m (216)

a: 4.307 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.807 Dm: ICSD # : 041258

Peak height intensity. R-factor: 0.069. PSC: cF8. At least one TF missing. Structural reference: Suzuki, K et al., J. Alloys Compds., 201, 11 (1993). Mwt: 69.85. Volume[CD]: 79.90.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

FeN

Iron Nitride

| d(A) | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 2.4866 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| 2.1535 | 258 | 2 | 0 | 0 |
| 1.5227 | 297 | 2 | 2 | 0 |
| 1.2986 | 200 | 3 | 1 | 1 |
| 1.2433 | 35 | 2 | 2 | 2 |

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 7.07

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Suzuki, K et al., J. Alloys Compds., 201, 11 (1993)

Sys.: Cubic S.G.: F$\bar{4}$3m (216)

a: 4.307 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.807 Dm: ICSD # : 041258

Peak height intensity. R-factor: 0.069. PSC: cF8. At least one TF missing. Structural reference: Suzuki, K et al., J. Alloys Compds., 201, 11 (1993). Mwt: 69.85. Volume[CD]: 79.90.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2