

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

Tese de Doutorado

“Avaliação da Estrutura e da Resistência Mecânica de Aços
IF Nitretados a Plasma com Pré-Encruamento”

Autora: Ana Paula de Andrade Manfridini

Orientadora: Prof^ª. Geralda Cristina Durães de Godoy

Fevereiro/2014.

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

Ana Paula de Andrade Manfridini

AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA E DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE
AÇOS IF NITRETADOS A PLASMA
COM PRÉ-ENCRUAMENTO

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

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof^a. Geralda Cristina Durães de Godoy

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2014

Dedico essa tese à minha mãe, Maria Carmen.

AGRADECIMENTOS

À professora Cristina Godoy, pela orientação, amizade e paciência.

Aos professores Vicente Buono, Dagoberto Brandão Santos e Leandro Arruda pelas valiosas discussões e sugestões.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica Cida, Patrícia e Andréia, Diego, Lucas e Nelson pela ajuda constante.

Aos alunos de Iniciação Científica Alessandra, Guilherme, Loudiana, Victor, Renan, Raul, Caio e Tiago por contribuírem para a realização dos ensaios.

Às amigas Michelle Duarte e Marcela Menezes pelas horas de estudo e companhia e constante incentivo.

À Mariana Viegas pela imensa ajuda na elaboração dos artigos e discussão da tese.

Ao Nicolas Peter do INM-Leibniz Institute for News Materials pelos ensaios de naodureza.

À minha mãe Maria Carmen e minha irmã Livia pelo incentivo e respeito às minhas escolhas e decisões.

À Capes pela concessão da bolsa de doutorado.

À todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Lista de figuras.....	viii
Lista de tabelas.....	xi
Lista de notações	xii
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Revisão bibliográfica	4
3.1. AÇOS LIVRES DE INTERTICIAIS (<i>INTERSTITIAL FREE-IF</i>)	4
3.2. ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE	7
3.3. O PROCESSO DE NITRETAÇÃO A PLASMA	9
3.4. <i>SHOT PEENING</i>	19
3.5. DESGASTE	28
4. Técnicas utilizadas	39
4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X DISPERSIVO EM ENERGIA (MEV E EDS)	39
4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	40
4.3. ENSAIOS DE PENETRAÇÃO INSTRUMENTADA	42
4.4. ENSAIO DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO	44
5. Metodologia	47
5.1. SISTEMAS ESTUDADOS	47
5.2. PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS	48
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS	49

6. Resultados e discussão	53
6.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	53
6.2. RUGOSIDADE.....	53
6.3. MICROESTRUTURA	54
6.4. IDENTIFICAÇÃO DE FASES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	62
6.5. ULTRAMICRODUREZA	71
6.6. ENSAIOS DESGASTE POR DESLIZAMENTO A SECO NA CONFIGURAÇÃO PINO SOBRE DISCO.....	80
7. Conclusões	92
8. Sugestões para trabalhos futuros	94
9. Referências bibliográficas	95

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades mecânicas de aços IF modificados superficialmente por processo de nitretação a plasma em configuração triodo durante 4 horas nas temperaturas de 450°C, 475°C e 500°C. Foram avaliadas também as características estruturais e o comportamento frente ao desgaste dos aços IF modificados superficialmente. A possível influência de um pré-tratamento de *shot peening* no processo de nitretação a plasma foi avaliada. Constatou-se que o processo de modificação superficial a plasma alterou a morfologia superficial dos aços IF, introduzindo precipitados nas formas de agulhas grandes e de agulhas curtas na matriz ferrítica. Os sistemas com pré-*shot peening* não apresentaram os precipitados com morfologia de agulhas grandes. As fases obtidas após a nitretação em todos os sistemas avaliados foram ϵ -Fe_{2.3}N, γ' -Fe₄N, α'' -Fe₁₆N₂ além de α -Fe referente ao aço IF. Os ensaios de ultra-microdureza transversal indicaram que o processo de nitretação a plasma aumentou em até duas vezes a dureza do aço IF com profundidade de endurecimento de até 590 μ m no sistema nitretado a 500°C. Os resultados de nanoindentação mostraram que o pré-*shot peening* conferiu um aumento de dureza superficial no aço IF até aproximadamente 20 μ m. As durezas obtidas para o aço nitretado com tratamento mecânico de *shot peening* foram muito semelhantes às obtidas para o aço nitretado sem a pré-deformação. O comportamento do coeficiente de atrito dos aços IF indicou que estes apresentaram desgaste tribo-oxidativo, com formação e ruptura das camadas de óxidos, comprovadas pela análise de EDS da trilha de desgaste. A nitretação a plasma modificou o comportamento tribológico nos aços IF, introduzindo um estado estacionário com altos valores de coeficiente de atrito em menores distâncias de deslizamento que foi associada à maior concentração de nitrogênio existente em menores profundidades. O pré-*shot peening* excluiu essa região, apresentando apenas desgaste oxidativo.

ABSTRACT

In this study the mechanical properties of IF steel surface modified by plasma nitriding process in triode configuration for 4 hours at temperatures of 450°C, 475°C and 500°C were investigated. Physical, morphological characteristics and wear behavior of modified IF steels were also evaluated. The possible influence of a pre-shot peening treatment in the plasma nitriding process was evaluated. It was found that the process of plasma surface modification altered surface morphology of IF steels, introducing precipitates as big and short needles in the ferritic matrix. Systems with pre-shot peening showed no precipitates with needle morphology. Phases obtained after nitriding in all systems evaluated were ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N, α'' -Fe₁₆N₂ in addition to α -Fe matrix of the IF steel. Instrumented microhardness tests exhibit a twofold increase on hardness values at the near surface, compared with the substrate, and a deep hardened region in IF steel. The nanoindentation results showed that the pre-shot peening gave an increase of surface hardness in the IF steel to about 20 μ m. The hardness obtained for the nitrided steel with mechanical shot peening treatment were very similar to those obtained for the nitrided steel without pre-deformation. The behavior of the friction coefficient of IF steels indicated that they had a tribo-oxidative wear mechanism, with the formation and break-down of the oxide layers, confirmed by EDS analysis of the wear track. The plasma nitriding modified the tribological behavior in IF steels by introducing a steady state with high coefficient of friction at short sliding distances, which was associated with a higher concentration of nitrogen in this region. The shot peening excluded this region, showing only an oxidative wear.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1. RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONFORMABILIDADE DE AÇOS CONVENCIONAIS E DE AÇOS AVANÇADOS DE ELEVADA RESISTÊNCIA MECÂNICA.	6
FIGURA 3.2. FORMAÇÃO DE NITRETOS NA SUPERFÍCIE DE UMA AMOSTRA NA NITRETAÇÃO A PLASMA SEGUNDO O MODELO DE KÖLBEL.	11
FIGURA 3.3. DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA FE-N	12
FIGURA 3.4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CAMADA DE NITRETAÇÃO.....	13
FIGURA 3.5. RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE AÇOS IF NITRETAÇÃO A GÁS... ..	14
FIGURA 3.6. (A) CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO E (B) PERFIS DE MICRODUREZA PARA O AÇO IF ANTES E APÓS A NITRETAÇÃO CONVENCIONAL A 592°C	16
FIGURA 3.7. (A) PARÂMETROS UTILIZADOS NOS TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS A PLASMA DO AÇO AISI 1020 E (B) MICRODUREZA VICKERS DAS CAMADAS NITRETADAS E NITROCARBONETADAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PROCESSO ...	17
FIGURA 3.8. IMAGEM MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL MOSTRANDO A PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS NO AÇO IF NITRETADA E RESFRIADO LENTAMENTE (LEE <i>ET AL.</i> , 2010). ..	18
FIGURA 3.9. (A) CONDIÇÕES DE PROCESSO, (B) TAXA DE DESGASTE, (B) DUREZA DE TOPO, (C) MICRODUREZA VICKERS DA SEÇÃO TRANSVERSAL (LEYVA <i>ET AL.</i> , 2011).....	19
FIGURA 3.10. TENSÕES RESIDUAIS COMPRESSIVAS NA SUPERFÍCIE DE UM MATERIAL PROCESSADO POR <i>SHOT PEENING</i>	20
FIGURA 3.11. DISTRIBUIÇÃO TÍPICA DO PERFIL DE TENSÕES RESIDUAIS COMPRESSIVAS INTRODUZIDAS PELO <i>SHOT PEENING</i>	20
FIGURA 3.12. CONJUNTO DE MEDIÇÃO PARA O MÉTODO ALMEN (ZIRTEC, 2013).	24
FIGURA 3.13. GERAÇÃO DE IMPACTOS COM O PROGRESSO DO PROCESSO DE JATEAMENT	25
FIGURA 3.14. CURVA DE SATURAÇÃO DE ALMEN.	25
FIGURA 3.15. CURVAS DE COEFICIENTE DE ATRITO EM FUNÇÃO DO TEMPO	30
FIGURA 3.16. TRANSFERÊNCIA DE METAL DEVIDO À ADESÃO	31
FIGURA 3.17. MECANISMO DE DESGASTE OXIDATIVO.....	32
FIGURA 3.18. MAPAS DE DESGASTE	34

FIGURA 3.19. DADOS COMPARATIVOS DOS (A) COEFICIENTES DE DESGASTES E (B) TAXAS DE DESGASTES DOS SISTEMAS NITRETADOS E DÚPLEX (LEYVA <i>ET AL.</i> , 2011).....	36
FIGURA 4.1. CURVA FORÇA-DESLOCAMENTO TÍPICA DE UM CICLO CARGA-DESCARGA EM UM ENSAIO DE PENETRAÇÃO INSTRUMENTADA. (OLIVER E PHARR, 1992).....	43
FIGURA 4.2. REPRESENTAÇÃO DE ENSAIO DE DESGASTE POR DESLIZAMENTO TIPO PINO SOBRE DISCO.....	44
FIGURA 5.1. CONDIÇÕES DE PRODUÇÃO DOS SISTEMAS TÉCNICAS UTILIZADAS.....	46
FIGURA 6.1. PARÂMETROS RA E RQ DOS SISTEMAS.	54
FIGURA 6.2. MICROESTRUTURA TRANSVERSAL DO AÇO IF OBTIDA POR MEV. AUMENTO DE 1000X.....	55
FIGURA 6.3. MICROESTRUTURA TRANSVERSAL DO AÇO IF-SP OBTIDA POR MEV. (A) AUMENTO DE 1000X, (B) AUMENTO DE 5000X.	55
FIGURA 6.4. IMAGENS TÍPICAS DE MEV DAS AMOSTRAS DE AÇO IF NITRETADAS A PLASMA EM TEMPERATURAS DE (A) 500°C, (B) 475°C E (C) 450°C. AUMENTO DE 2000X. ...	57
FIGURA 6.5. IMAGENS TÍPICAS DE MEV DAS AMOSTRAS DE AÇO IF NITRETADAS A PLASMA NAS TEMPERATURAS: (A) N500, (B) N475 E (C) N450. AUMENTO DE 1000X.	59
FIGURA 6.6. IMAGENS TÍPICAS DE MEV DOS SISTEMAS DE AÇO IF COM <i>SHOT PEENING</i> E NITRETADAS (A) N500-SP, (B) 475-SP E (C) 450-SP. AUMENTO DE 2000X.	61
FIGURA 6.7. DIFRATOGRAMA DO AÇO IF.	62
FIGURA 6.8. DIFRATOGRAMA DO AÇO IF E SISTEMA NITRETADO A PLASMA A 500°C (N500).....	63
FIGURA 6.9. DIFRATOGRAMA DO AÇO IF E SISTEMA NITRETADO A PLASMA A 475°C (N475).....	63
FIGURA 6.10. DIFRATOGRAMA DO AÇO IF E SISTEMA NITRETADO A PLASMA A 450°C (N450).....	64
FIGURA 6.11. DIFRATOGRAMA DO AÇO IF COM <i>SHOT PEENING</i> (IF-SP).....	65
FIGURA 6.12. DIFRATOGRAMAS DO AÇO IF E SISTEMA NITRETADO A PLASMA A 500°C (N500-SP).	67
FIGURA 6.13. DIFRATOGRAMAS DO AÇO IF E SISTEMA NITRETADO A PLASMA A 475°C (N475-SP).	67

FIGURA 6.14. DIFRATOGRAMAS DO AÇO IF E SISTEMA NITRETADO A PLASMA A 450°C (N450-SP).	68
FIGURA 6.15. ALTERAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE DA FASE Fe-A DOS SISTEMAS NITRETADOS A PLASMA COM E SEM ENCRUAMENTO PRÉVIO.	70
FIGURA 6.16. PERFIL DE DUREZA <i>VERSUS</i> PROFUNDIDADE DAS AMOSTRAS DE AÇO IF E AÇO IF NITRETADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS. FORÇA:1900MN	71
FIGURA 6.17. DESENHO ESQUEMÁTICO DOS PERFIS DE NITRETAÇÃO A PLASMA (SUNE BELL, 1997).	72
FIGURA 6.18. PERFIL DE DUREZA <i>VERSUS</i> PROFUNDIDADE DAS AMOSTRAS DE AÇO IF-SP E IF-SP NITRETADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS. FORÇA:1900 MN.....	74
FIGURA 6.19. PERFIS DE ULTRAMICRODUREZA DOS AÇOS IF E IF-SP (A) PROFUNDIDADE DE ATÉ 100MM E (B) PROFUNDIDADE DE ATÉ 130MM. FORÇA: 1900MN	76
FIGURA 6.20. PERFIS DE ULTRAMICRODUREZA: (A) N500 E N500-SP (C) N475 E N475-SP (D) N450 E N450-SP. FORÇA: 1900MN	77
FIGURA 6.21. PERFIS DE NANODUREZA DOS SISTEMAS IF E IF-SP.....	78
FIGURA 6.22. PERFIS DE NANODUREZA DOS SISTEMAS N500 E N500-SP.....	79
FIGURA 6.23. FRAÇÃO AMACIADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE RECOZIMENTO PARA AS TEMPERATURAS DE 525°C, 600°C, 710°C (HAZRA <i>ET AL.</i> , 2011)	80
FIGURA 6.24. CURVAS DE COEFICIENTE DE ATRITO DO AÇO IF DAS AMOSTRAS DE AÇO IF (A) SEM ENCRUAMENTO E (B) COM ENCRUAMENTO.....	81
FIGURA 6.25. CURVAS DE COEFICIENTE DE ATRITO MOSTRANDO O PERÍODO DE <i>RUNNING-IN</i> DAS AMOSTRAS DE (A) AÇO IF SEM <i>SHOT PEENING</i> E (B) AÇO IF COM <i>SHOT PEENING</i> . 84	
FIGURA 6.26. PERÍODO DE <i>RUNNING-IN</i> DOS SISTEMAS (A) N500, (B) N475, (C) 450, (D) N500-SP, (E) N475-SP E (F) N450-SP.....	86
FIGURA 6.27. CURVAS DE COEFICIENTE DE ATRITO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO DOS SISTEMAS: (A) N500, (B) N475, (C) 450, (D) N500-SP, (E) N475-SP E (F) N450-SP.....	89
FIGURA. 28. MAPEAMENTO DE RAIOS-X PARA O OXIGÊNIO NAS TRILHAS DE DESGASTE DOS SISTEMAS.	91

LISTA DE TABELAS

TABELA III.1. FAIXA DE COMPOSIÇÃO TÍPICA DOS AÇOS IF (%P)	4
TABELA V.1. SISTEMAS ESTUDADOS	47
TABELA VI.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%P) DO AÇO IF.....	53
TABELA VI.2. PARÂMETROS DE REDE CALCULADOS PARA A FASE FE-A DOS SISTEMAS.	69
TABELA VI.3. RESUMO DOS DADOS OBTIDOS NAS CURVAS DE COEFICIENTE DE ATRITO DOS SISTEMAS.	85

LISTA DE NOTAÇÕES

A	Área de contato
CCC	Cúbico de corpo centrado
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> - Deposição Química de Vapor
DC	<i>Direct Current</i> -Corrente Contínua
DRX	Difratometria de raios-X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPI	Ensaio de Penetração Instrumentada
F	Força
F _{at}	Força de atrito
GDOES	<i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy</i> -Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento
h	Profundidade de penetração
H	Dureza
hf	Profundidade final da impressão depois da descarga
h _{máx}	Deslocamento do penetrador na carga máxima de penetração
HRC	Dureza Rockwell-C
ICDD	<i>Interantional Centre for Diffraction Data</i>
IF	Aço livre de intersticiais, <i>interstitial free</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
P	Carga
PAPVD	<i>Plasma Assisted Physical Vapor Deposition</i> - Deposição Física de Vapor Assistida po Plasma
P _{máx}	Carga máxima de penetração
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> - Deposição Física de Vapor
Ra	Rugosidade Média
Rq	Rugosidade Média Quadrática
S	Rigidez de contato durante a descarga

SMAT	<i>Surface Mechanical Attrition Treatment</i> - Tratamento de Atrito Mecânico da Superfície
SP	<i>Shot Peening</i>
UBC	Aço ultra baixo carbono
W	Componente normal ao plano da força
XDR	<i>X Ray Diffraction</i> – Difração de raios-X
α	Fase Fe(CCC)- ferrita
α''	Nitreto de ferro Fe_{16}N_2
γ'	Nitreto de ferro Fe_4N
ε	Nitreto de ferro Fe_{2-3}N
μ	Coefficiente de atrito

1. INTRODUÇÃO

A denominação dos aços *interstitial free* (IF) provém do fato desses aços possuírem baixíssimas concentrações de átomos de carbono e nitrogênio livres para migrarem pelos interstícios da rede cristalina do Fe. Essa característica dos aços IF é obtida basicamente pela grande redução do teor de C e N e também pela adição de elementos formadores de carbonitretos estáveis tais como Ti e Nb. Tais condições lhes proporcionam níveis muito altos de estampabilidade, baixo limite de escoamento, além de não sofrerem envelhecimento, uma vez que o carbono está totalmente combinado na forma de precipitados.

Atualmente, o mercado mais proeminente de aplicação para aços IF é na indústria automobilística, onde é utilizado na fabricação de painéis automotivos. Um material mais dúctil é necessário para atender não só as exigências de estampagem, mas também por questão de segurança, em que uma eventual energia de colisão possa ser utilizada para deformação, reduzindo assim parte da energia que pode atingir o usuário do produto final. No entanto, a maior plasticidade adquirida nesses materiais é acompanhada de perda na resistência mecânica.

O desenvolvimento de aços que conciliam as características de elevadas conformabilidade e propriedades mecânicas com custos razoáveis e tempos de processamentos curtos tem sido o grande desafio das indústrias de aços para o setor automotivo. Dentro deste contexto, neste trabalho busca-se a modificação superficial do aço IF de modo a obter um aço com maior resistência mecânica, porém, sem comprometer as propriedades de ductilidade e estampabilidade do material. Tratamentos superficiais de nitretação a plasma em configuração triodo foram conduzidos em aços IF com o objetivo de aumentar sua resistência mecânica superficial, promovendo altas profundidades de endurecimento. A estrutura dos aços IF modificados superficialmente por processo a plasma e a possibilidade de aumento da eficiência do processo de nitretação a plasma através de um pré-tratamento de *shot-peening* foram examinadas.

Para tal, foram avaliados dois sistemas principais: aços IF nitretados a plasma e aços IF com pré-*shot peening* e nitretados a plasma. Em ambos os sistemas, a nitreção foi realizada nas temperaturas de 450°C, 475°C e 500°C durante 4 horas. Os sistemas foram nitretados em amostras não polidas, permitindo investigar a possibilidade de se dispensar a etapa de polimento do substrato antes dos tratamentos superficiais a plasma.

Trata-se de um estudo original, uma vez que não há nenhum registro bibliográfico da utilização combinada dos processos de modificação superficial a plasma com pré-tratamento de *shot-peening* em aços IF.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar a estrutura e a resistência mecânica de aços IF modificados superficialmente por processo nitretação a plasma, bem como avaliar a influência do encruamento prévio por *shot peening* no processo de nitretação.

Objetivos específicos:

- Realizar o pré-tratamento de *shot peening* em aços IF.
- Desenvolver sistemas nitretados a plasma nas temperaturas de 500°C, 475°C e 450°C durante quatro horas nas amostras de aço IF com e sem *shot peening*.
- Caracterizar a estrutura e as fases existentes nos sistemas produzidos.
- Avaliar a resistência mecânica a partir de ensaios de ultramicrodureza e nanodureza nos materiais modificados.
- Avaliar o desempenho dos sistemas em estudo em relação ao desgaste por deslizamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços Livres de Interciais (*Interstitial Free-IF*)

Os aços livres de intersticiais também chamados de *Interstitial Free* (IF) caracterizam-se por possuírem baixíssimas concentrações de átomos de carbono e nitrogênio livres para se localizarem e migrarem pelos interstícios da rede cristalina do ferro. (KRAUSS, 2005). Os baixos níveis de elementos intersticiais podem ser alcançados tanto através de técnicas especiais na aciaria, por exemplo, a desgaseificação a vácuo quanto pela adição de elementos estabilizadores do carbono e nitrogênio.

De acordo com o elemento estabilizador utilizado, os aços IF são classificados em:

- Estabilizados com titânio (IF-Ti);
- Estabilizados com nióbio (IF-Nb),
- Estabilizados com titânio e nióbio (IF-Ti+Nb)

Nos aços IF-Nb+Ti, o titânio combina com o nitrogênio, formando TiN, e o nióbio combina com o carbono, formando NbC. Nos aços IF-Nb, o nióbio combina com o carbono, formando NbC, e o nitrogênio combina com o alumínio, formando AlN. Já nos aços IF-Ti é feita adição de titânio suficiente para a formação de TiN e TiC como compostos principais. (MARQUES, 2004)

A produção dos aços IF iniciou-se a partir de meados da década de 1970, quando os avanços tecnológicos ocorrido nos processos de fabricação permitiram a produção de aços acalmados de ultrabaixo teores de carbono e nitrogênio com custos relativamente baixos (KRAUSS, 2005). A faixa de variação típica da composição química destes aços é mostrada na Tabela III.1

Tabela III.1. Faixa de composição típica dos aços IF (%p) (KRAUSS, 2005).

Elemento	C	Si	Mn	P	Al	N	Nb	Ti	S
% peso	0,002- 0,008	0,01- 0,03	0,10- 0,34	0,01- 0,02	0,03- 0,07	0,001- 0,005	0,005- 0,040	0,01- 0,11	0,004- 0,01

Devido aos baixíssimos níveis de elementos intersticiais, os aços IF apresentam características excelentes em relação à estampabilidade, tais como (AKSSUE *et al.*, 1995):

- Baixos limites de escoamento;
- Altos valores de ductilidade;
- Altos valores de coeficiente de anisotropia normal, R_m ;
- Altos valores de alongamento uniforme, associados a coeficientes de encruamento elevados.

Devido a estas propriedades, os aços IF são amplamente utilizados na fabricação de peças de automóveis de difícil conformação, que requerem estampagem profunda (LOUREIRO, 1999; MARQUES *et al.*, 2004; LEYVA, 2011, DIAS *et al.*, 2012).

Em 1994, foi constituído um consórcio, denominado ULSAB, entre os principais produtores de aço mundial para desenvolver um novo conceito de fabricação de automóveis. O principal objetivo do projeto é o desenvolvimento de um automóvel leve, seguro e eficiente quanto ao consumo de combustíveis. Atingir tais exigências só é possível através do desenvolvimento de aços que atendam à requisitos de estampabilidade e de alta resistência mecânica (CERCEAU, 2004; ULSAB-AVC PROGRAMME, 2013). Dentro desse contexto, a pesquisa e o desenvolvimento de aços IF de alta resistência sem a perda da conformabilidade permitiu o surgimento de uma subdivisão dentro desta classe: os aços IF de alta resistência.

A Figura 3.1 apresenta alguns dos aços utilizados na indústria automotiva, correlacionando resistência mecânica e conformabilidade. Também é apresentada a faixa de geração de novos aços avançados de alta resistência a serem desenvolvidos. No extremo esquerdo do gráfico estão os aços IF, com excelente ductilidade, entretanto com baixa resistência mecânica, mesmo para os aços IF de alta resistência.



Figura 3.1. Relação entre resistência mecânica e conformabilidade de aços convencionais e de aços avançados de elevada resistência mecânica (CORREA, 2012).

A elevação da resistência mecânica em aços IF é obtida tradicionalmente por meio de mecanismos de endurecimento como solução sólida, segunda fase, redução do tamanho de grão, endurecimento por precipitação e por trabalho a frio. Sendo que a grande maioria destes mecanismos compromete a estampabilidade de tais aços e a resistência mecânica obtida por esses processos é relativamente baixa (CERCEAU, 2004; LEYVA, 2011).

Sendo assim, a modificação superficial pelo método termoquímico de nitretação a plasma surge como alternativa para melhorar as propriedades superficiais de resistência mecânica dos aços IF. Além disso, esse processo de modificação superficial permite que o tratamento seja realizado após a conformação da peça, não comprometendo assim sua excelente conformabilidade.

3.2. Engenharia de Superfície

A Engenharia de Superfície foi definida por DAVIS (2001) *apud* SANTOS (2009) como uma atividade multidisciplinar que se propõe a desenvolver modificações nas propriedades das superfícies de componentes de engenharia, de forma a melhorar sua aplicabilidade e seu desempenho.

O desempenho dos componentes utilizados em aplicações industriais pode ser otimizado através de tratamentos superficiais. Há uma enorme variedade de técnicas de modificação superficial e cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens em relação às demais. A escolha de uma determinada técnica irá depender principalmente da aplicação, das propriedades que se deseja obter e do custo final. Muitas vezes, torna-se necessário a aplicação de técnicas conjuntas para a obtenção de melhores propriedades do material modificado.

Dentre as técnicas de modificação superficial existentes, a deposição física de vapor (*PVD - Physical Vapour Deposition*) envolve a atomização ou vaporização de um material a partir de uma fonte sólida ou gasosa e sua deposição em um substrato para formar um revestimento. 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 (ASM, 1991). Ao contrário dos processos *CVD- Chemical Vapour Deposition*, nos métodos *PVD* não são necessárias reações químicas para formar os revestimentos a partir de um determinado composto. Por isso, nos processos *PVD* são exigidas temperaturas bem mais baixas do que as utilizadas nos processos *CVD*.

A deposição física de vapor assistida por plasma (*PAPVD – Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*) é uma denominação genérica usada para os processos *PVD* que utilizam uma descarga luminescente para melhorar as propriedades do revestimento produzido. Os processos assistidos por plasma apresentam algumas vantagens em relação ao processo convencional, além de permitir a deposição de ligas, compostos e fases metaestáveis que dificilmente são conseguidas por outros processos (ALVES JR,

2001). Esta técnica também possibilita controlar a morfologia do filme e sua orientação cristalográfica preferencial, além da possibilidade de modificar características físicas de sua superfície (SUN e BELL, 1991). Uma das grandes vantagens dos processo a plasma é a possibilidade de se atingir concentrações mais elevadas do que os previstos nos diagramas de fases (LEYLAND *et al.*, 2000). Os sistemas *PAPVD* comerciais utilizam as mesmas fontes de vapor de outros processos *PVD*, entretanto, as amostras ficam imersas no plasma, possibilitando o controle do nível de ionização e otimizando assim a deposição do filme (RICKERBY, 1991).

A modificação superficial de diversos materiais por processo *PAPVD* tem sido desenvolvida e se mostrado eficiente para aplicações em elevadas temperaturas, alta resistência à corrosão e oxidação, alta dureza, resistência ao impacto e fadiga, ao desgaste (LEYLAND *et al.*, 2000; LEYVA *et al.* 2011; AVELAR-BATISTA *et al.*, 2003).

3.3. O Processo de Nitretação a Plasma

A nitretação é o processo termoquímico de enriquecimento da superfície do aço com nitrogênio, visando a formação de uma camada rica em nitretos com alta dureza, baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão. (ASM, 1991; SUN e BELL, 1991).

O processo de nitretação pode ser realizado pelo método convencional (banho de sais fundidos ou nitretação gasosa) e a plasma. Porém, o processo a plasma apresenta vantagens em relação aos outros como (SUN e BELL, 1991):

- A não formação de resíduos poluentes;
- Facilidade de controle dos parâmetros do processo (temperatura, corrente, pressão e voltagem) por equipamentos eletrônicos, tornando-se fácil a sua reprodução;
- Certo controle das camadas formadas;
- É necessário um tempo bem menor para a formação da camada nitretada, praticamente sem distorções estruturais. A camada possui espessura mais uniforme e pode-se ter o controle do crescimento da camada branca.

Como desvantagem do processo estão os elevados custos de instalação de um equipamento de nitretação a plasma, comparado ao processo convencional. No entanto, apesar dos custos iniciais, o consumo de gases e de energia é menor comparado aos processos convencionais, já que é operado a baixas pressões e é necessário aquecer apenas a peça a ser nitretada e não um forno (ALVES JR., 2001).

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre um catodo (peça a ser nitretada) e o anodo (paredes do forno), em um sistema fechado e na presença de um gás a baixa pressão, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons (CONRADS, 2000; ALVES JR., 2001). A coexistência destas partículas carregadas e das espécies neutras forma o plasma, que pode ser definido então como um gás parcialmente ionizado que contém

partículas neutras (átomos e moléculas) e partículas carregadas (elétrons e íons positivos).

Nesse processo, há a dissociação de moléculas gasosas, com os íons carregados positivamente sendo acelerados para a superfície do cátodo (amostra) e os elétrons sendo direcionados para o anodo (parede da câmara).

Os íons formados e acelerados em direção à superfície do cátodo ocasionam uma série de fenômenos que contribuem tanto no processo de nitretação quanto na própria manutenção do plasma (ALVES JR., 2001):

- O efeito de bombardeamento de íons de alta energia na superfície catódica pode ejetar átomos da amostra em um fenômeno conhecido como pulverização catódica (“*sputtering*”).
- Os íons, ao chocarem com a superfície da amostra, podem desencadear um efeito de colisão em cascata entre os átomos da rede cristalina da amostra, produzindo uma reorganização estrutural do material, gerando e deslocando defeitos de rede nas vizinhanças do ponto de impacto, o que contribui na difusão do nitrogênio.
- Uma grande parte da energia das partículas, ao serem refletidas ou implantadas na superfície do alvo é transferida na forma de calor. A outra parte é dissipada por radiação, convecção ou condução para as paredes e o meio de reação.

Segundo o modelo proposto por Kölbel, os átomos de ferro resultantes da pulverização catódica combinam-se com as espécies reativas de nitrogênio ainda no plasma, na região adjacente à superfície catódica, formando nitretos de ferro (FeN) que se condensam na superfície da amostra, conforme ilustrado na Figura 3.2. Sendo o FeN um composto metaestável, este dissocia-se em contato com a superfície, formando Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N . O nitrogênio atômico liberado difunde-se então para a estrutura cristalina do substrato de ferro formando a camada nitretada.

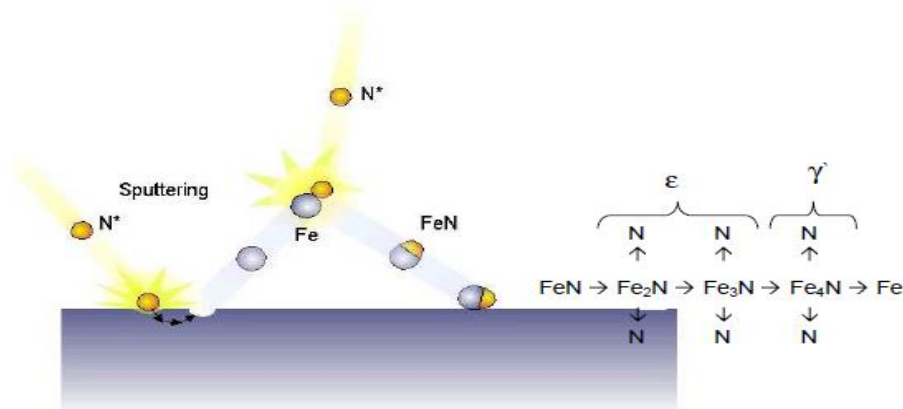


Figura 3.2. Formação de nitretos na superfície de uma amostra na nitretação a plasma segundo o modelo de Kölbl. (BALLES, 2004)

As transformações de fases que ocorrem na superfície das peças durante o processo de nitretação à medida que a concentração de nitrogênio difundida no material aumenta pode ser vista no diagrama de fases Fe-N da Figura 3.3.

A solubilidade máxima de nitrogênio no α -Fe na faixa de temperaturas usuais do processo de nitretação é de aproximadamente 0,1% em peso. Com o aumento da concentração de nitrogênio até aproximadamente 6%, a fase γ' -Fe₄N é formada. Com 8,35% de nitrogênio, o nitreto tem composição Fe₃N e quando a composição aumenta para 11,1%p a fase ϵ -Fe₃N estende-se até quase a composição de ϵ -Fe₂N, sendo representada por ϵ -Fe₂₋₃N. Além dessas fases, a formação de α'' -Fe₁₆N₂ ocorre entre as temperaturas de 100°C e 200°C e menores concentrações de nitrogênio, precedendo a formação do nitreto γ' -Fe₄N. (JACK, 1973 *apud* ALVES JR., 2001). Essa fase apresenta estrutura tetragonal e após o tratamento de envelhecimento, ocorre de maneira muito mais refinada. Vale ressaltar que os limites de solubilidade previstos no diagrama de fases da Figura 3.3 à pressão atmosférica poderão diferir dos limites de solubilidade das fases obtidas em processo de nitretação a plasma a baixas pressões.

No entanto, de acordo com DIMITROV *et al.* (1999) sendo a nitretação um processo controlado pela difusão do nitrogênio, todas as fases presentes no diagrama Fe-N podem coexistir, algumas delas em um estado metaestável.

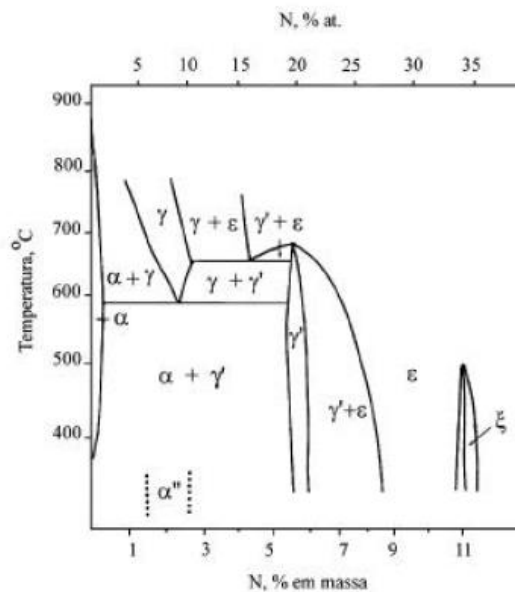


Figura 3.3. Diagrama de fases para o sistema Fe-N (ALVES JR., 2001).

No processo de nitretação duas camadas bem definidas são formadas. A região mais interna, formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra é chamada de zona de difusão, enquanto a região mais superficial é denominada camada de compostos e decorre da reação das espécies ionizadas com a superfície do material.

A camada de compostos é composta de nitretos de ferro γ' -Fe₄N (cfc), ϵ -Fe₂₋₃N (hexagonal) ou uma mistura de ambos em uma matriz de ferro. Quando estas fases estão misturadas, a resistência ao desgaste da camada diminui devido ao desenvolvimento de tensões internas nos contornos das mesmas. Se separadas, considerando que na interface plasma/superfície existe maior concentração de nitrogênio, a camada composta pela fase ϵ -Fe₂₋₃N está acima da camada formada por γ' -Fe₄N (SUN E BELL, 1991).

A zona de difusão é formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz, acompanhada de precipitados dispersos de nitreto de ferro do tipo γ' -Fe₄N e α'' -Fe₁₆N₂ na forma de agulhas ou placas, respectivamente (LEE *et al.*, 2010). Essa zona de difusão é a transição entre uma camada muito dura e o núcleo do material e pode atingir profundidades de até 1 mm (ALVES JR., 2001). A Figura 3.4 ilustra as camadas formadas durante a nitretação a plasma.

Quando a camada de compostos monofásica é constituída da fase ϵ -Fe₂₋₃N, o material pode apresentar maior resistência ao desgaste em razão de sua alta dureza. Entretanto, apresenta um comportamento frágil quando sujeita a cargas de impacto ou à altas tensões localizadas.

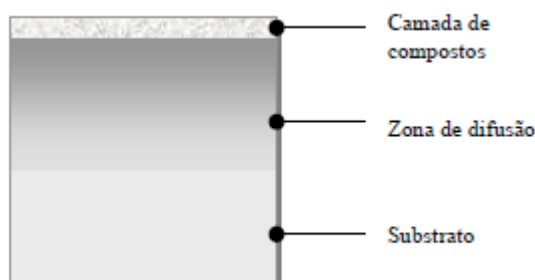


Figura 3.4. Representação esquemática da camada de nitretação

Apesar da região constituída da fase γ' presente na zona de difusão possuir certas propriedades inferiores à fase ϵ , ela é mais dúctil e tenaz, sendo, portanto o tipo de camada nitretada mais apropriada em aplicações onde se requer resistência ao impacto e à fadiga, além de possuir maior resistência à corrosão (KRAUSS, 2005; ALVES JR., 2000; SUN E BELL, 1991).

De acordo com o mecanismo de nitretação descrito por Kölbel, as características finais da camada nitretada estão relacionadas à taxa de pulverização da superfície. A taxa de pulverização, por sua vez, depende dos parâmetros de processo, como composição da mistura gasosa, do potencial de plasma e da temperatura. Modificando algumas destas variáveis, obtêm-se diferentes estruturas de camadas nitretadas, tanto em relação às espessuras das camadas de compostos e da zona de difusão, quanto em relação às fases presentes na camada de compostos. (SUN E BELL, 1991)

A modificação superficial por processo de nitretação a plasma vem sendo utilizada em aços inoxidáveis austeníticos com o objeto de aumentar a resistência mecânica e a resistência à corrosão desses materiais (TSUJIKAWA *et al.*, 2005; SHEN *et al.*, 2010, SATO *et al.*, 1998). Na nitretação de aços austeníticos as temperaturas utilizadas no processo são na faixa de 400°C, devido à precipitação de nitretos de ferro e cromo em

temperaturas próximas à 450°C. A presença desses nitretos aumentaria a dureza do aço, no entanto prejudicaria a resistência à corrosão, característica dos aços inoxidáveis. Diferentemente de outros aços, na nitretação em aços austeníticos forma a austenita expandida, que ocorre com a supersaturação da fase austenita. Ao ficar supersaturada, a austenita, ao invés de precipitar nitretos, tem seus parâmetros de rede aumentados, acomodando o nitrogênio em excesso.

A nitretação em aços baixo carbono e em aços IF utilizando os métodos convencionais de nitretação a gás ou em banho de sais foi relatada por MARQUES *et al.* (2004), SHEN *et al.* (2005, 2006), LEE *et al.* (2010), ALVES *et al.*, (2007).

MARQUES *et al.* (2004) avaliaram o comportamento mecânico de juntas soldadas pelo processo MAG a partir de chapas de aço IF nitretadas a gás em diferentes condições de tempos e temperaturas. A Figura 3.5 ilustra alguns resultados obtidos nesse estudo.

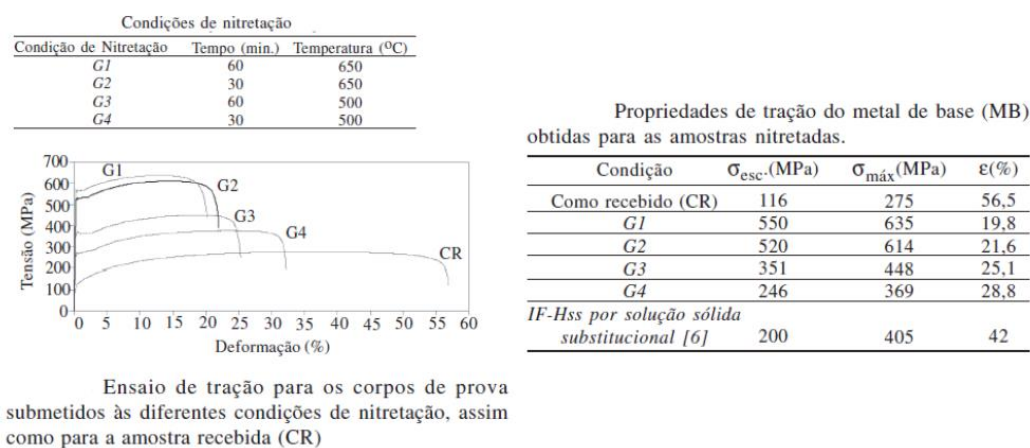


Figura 3.5. Resultados de resistência à tração de aços IF nitretação a gás (MARQUES *et al.*, 2004).

Nesse trabalho, os autores obtiveram uma significativa melhora na resistência mecânica dos aços IF. Um aumento de aproximadamente cinco vezes na tensão de escoamento foi observado no tratamento de nitretação a 650°C durante 60 min. Foi mostrado que os tratamentos de nitretação realizados em temperaturas mais baixas (500°C) não afetaram, aparentemente, o comportamento da junta soldada. Entretanto, os tratamentos a 650°C

durante 60 min promoveram uma fragilização da região da junta soldada. Quanto à microestrutura dos aços nitretados, observou-se a presença de dois tipos de precipitados dependendo da temperatura de processamento: precipitados com morfologia de agulhas mais grosseiras em sistemas nitretados a 650°C e precipitados mais finos nos sistemas tratados a 500°C. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que o aço IF nitretado mostrou-se potencialmente interessante para aplicação na indústria automobilística, desde que adequadamente selecionados os parâmetros de processo.

A nitretação convencional em banho de nitrato de potássio por intervalos de tempo variando de 1 a 300 minutos a 650°C foi realizada por SHEN *et al.* (2005) em aços com teor de carbono menor que 0,003%. Os sistemas nitretados foram comparados com chapas recozidas em banho de cloreto de sódio (atmosfera inerte).

Os resultados (Figura 3.6) indicaram que o limite de resistência do aço nitretado durante 3 horas aumentou duas vezes em relação à amostra recozida em banho de cloreto. SHEN *et al.* (2006) avaliaram a dureza e o limite de resistência de aços IF nitretados pelo método convencional nas temperaturas de 592°C e 650°C e diferentes tempos. Após 27 horas de nitretação a 592°C, os autores obtiveram um aumento de 263% no limite de resistência e maior dureza em relação ao aço IF recozido. Foi observada uma relação linear entre o tempo de tratamento e o limite de resistência dos aços nitretados.

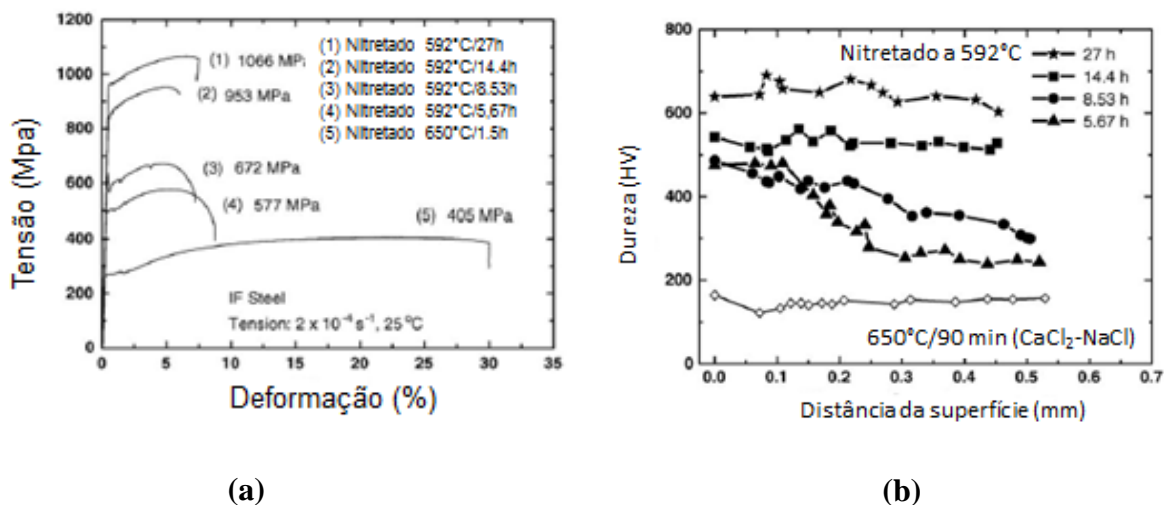


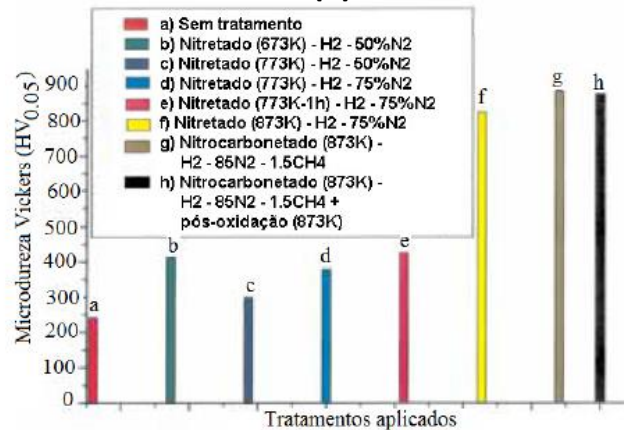
Figura 3.6. (a) Curvas tensão-deformação e (b) Perfis de microdureza para o aço IF antes e após a nitretação convencional a 592°C (SHEN *et al.*, 2006).

Tratamentos termoquímicos a plasma em aços baixo carbono foram utilizados por ABDALLA *et al.*, (2004). Os autores utilizaram tratamentos de nitretação, nitrocarbonetação e nitrocarbonetação com pós-oxidação em aços baixo carbono AISI 1010 e AISI 1020. Para avaliar a influência dos parâmetros de processamento sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão foram utilizados diferentes temperaturas, tempos de tratamento e composições na mistura gasosa.

Foi observado que o aumento da temperatura da nitretação a plasma proporcionou a formação de uma camada de proteção mais espessa e com maior valor de microdureza. A temperatura mais eficiente para a formação da camada de proteção foi 600°C . Os autores observaram também que o aumento na concentração do gás nitrogênio no processo de nitretação está relacionado com o aumento na espessura da camada, com o aumento nos valores da microdureza e com a melhoria na proteção contra a corrosão. Os resultados de microdureza, bem como as condições utilizadas estão expostos na Figura 3.7.

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% O

(a)



(b)

Figura 3.7. (a) Parâmetros utilizados nos tratamentos termoquímicos a plasma do aço AISI 1020 e (b) Microdureza Vickers das camadas nitretadas e nitrocarbonetadas em diferentes condições de processo (ABDALLA *et al.*, 2006).

A precipitação de nitretos e sua influência na microtensão de aços IF nitretados em banho de sais foram investigadas por LEE *et al.* (2010). A nitretação foi conduzida em banho de KNO₃ a 650°C durante 3 horas. Após a nitretação, as amostras foram resfriadas em diferentes taxas para se avaliar o efeito da velocidade de resfriamento sobre a precipitação de nitretos. As imagens de MEV (Figura 3.8) revelaram a presença da camada de composto, além de precipitados na forma de grandes agulhas (zona de difusão I) e de pequenas agulhas (zona de difusão II) quando a velocidade de resfriamento diminuiu. A partir de observação em MET, os autores verificaram que esses precipitados representavam as fases γ' -Fe₄N e α'' -Fe₁₆N₂ respectivamente e concluíram que a redução gradual da concentração de nitrogênio a partir da superfície do material causou a precipitação de diferentes nitretos na sequência de ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N e α'' -Fe₁₆N₂.

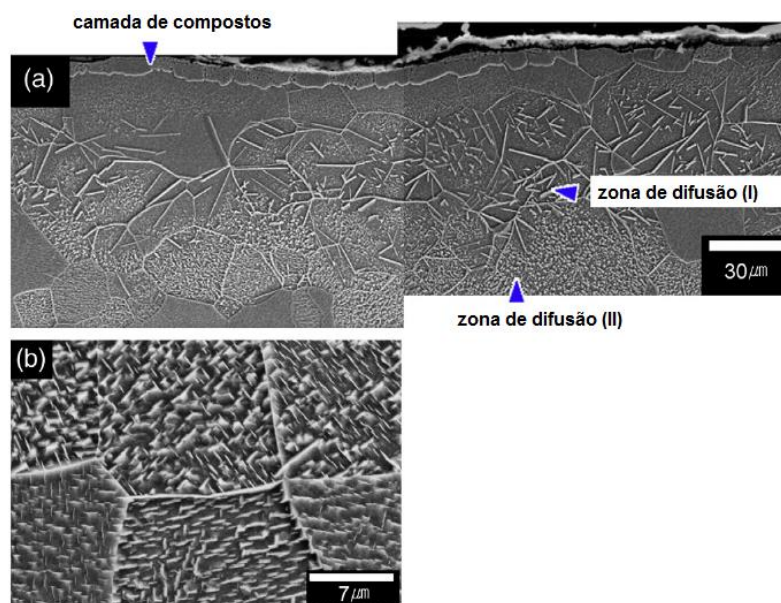
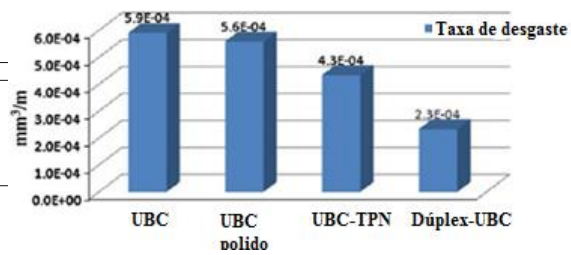


Figura 3.8. Imagem MEV da seção transversal mostrando a precipitação de nitretos no aço IF nitretada e resfriado lentamente (LEE *et al.*, 2010).

O processo termoquímico de nitretação a plasma foi utilizado por LEYVA *et al.* (2011) na modificação de aços ultra-baixo carbono (UBC). Neste trabalho, o autor modificou o aço UBC por processo *PAPVD* de nitretação a plasma com deposição sequencial de recobrimento Cr-Al-N com o objetivo de avaliar a viabilidade deste tratamento na melhoria da resistência ao desgaste e à corrosão dessas ligas. A temperatura utilizada no processo de nitretação foi de 500°C durante 2 horas. Os sistemas foram avaliados quanto à caracterização, resistência à corrosão e resistência ao desgaste microabrasivo. Os resultados mostraram que a nitretação a plasma permitiu o endurecimento em profundidades efetivas de até 85 μm com um aumento na microdureza Vickers de topo de até 2,5 vezes em relação ao aço UBC não modificado. O coeficiente de desgaste dos sistemas nitretados a plasma foi entre 25% e 36% menor que o do substrato. A taxa de desgaste dos aços modificados a plasma reduziu 1,3 vezes em relação ao aço sem tratamento e a deposição de um recobrimento de Cr-Al-N sobre aço UBC nitretado a plasma reduziu a taxa de desgaste em até 2,4 vezes quando comparada ao substrato de aço UBC sem tratamento. Alguns dos resultados obtidos estão expostos na Figura 3.9.

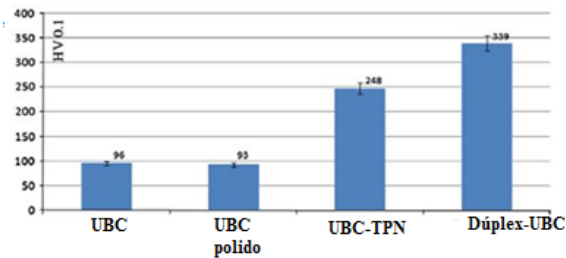
Tabela 1. Identificação dos sistemas

Sistema n°	Condições	Nomenclatura
1	Aço UBC	UBC
2	Aço UBC nitretado a plasma 2h/500°C	UBC-TPN
3	Aço UBC nitretado a plasma 2h/500°C com revestimento de CrAIN	DÚPLEX-UBC

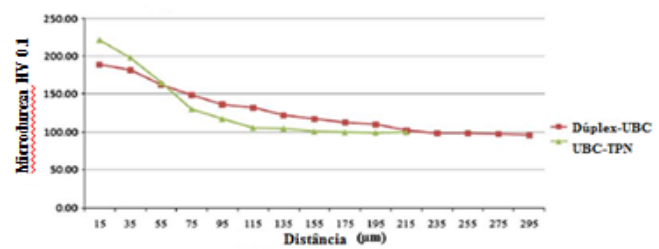


(a)

(b)



(c)



(d)

Figura 3.9. (a) condições de processo, (b) taxa de desgaste, (b) dureza de topo, (c) microdureza Vickers da seção transversal (LEYVA *et al.*, 2011)

3.4. Shot Peening

O processo de *shot peening*, também conhecido como jateamento por partículas é um tratamento mecânico superficial e a frio de peças metálicas que consiste basicamente no lançamento de esferas em alta velocidade sobre a superfície da peça a ser tratada. (BAGHERI *et al.*, 2009). São utilizadas partículas esféricas, chamadas granalhas, confeccionadas de aço, cerâmica ou de vidro (ZIRTEC, 2013).

No processo de *shot peening*, o bombardeamento da peça com esferas endurecidas provocam um pequeno sulco e a introdução de tensões residuais compressivas na superfície do material promovidas pelo encruamento de suas camadas superficiais, conforme mostrado na Figura 3.10. Este encruamento provocado pelo impacto de um jato de partículas de alta energia também ocasiona o aumento da tensão de escoamento, além de mudanças na rugosidade da peça jateada (SILVA, 2008).

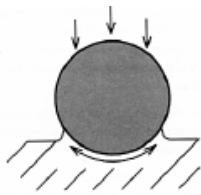


Figura 1 - Ponto de impacto.



Figura 2 - Zona comprimida por ação da granalha.

Figura 3.10. Tensões residuais compressivas na superfície de um material processado por *shot peening*. (SILVA, 2008).

Geralmente, os átomos na superfície de uma peça metálica possuem uma tensão residual de tração deixada pelo processo de laminação, solda, tratamento térmico e outros processos de produção que geram tensão. As trincas se formam preferencialmente em áreas com tensão de tração, pois essa tensão afasta os átomos, rompendo a ligação metálica. O campo de tensões residuais compressivas introduzidas no material pelo processo de *shot peening* contribui de forma positiva no desempenho e na vida em serviço do componente, reduzindo a tensão de fadiga na superfície e, portanto inibindo ou retardando a iniciação de trincas (SILVA, 2008; WHITERS *et al.*, 2001).

A distribuição de tensões residuais introduzidas pelo *shot peening* são mostradas na Figura 3.11.

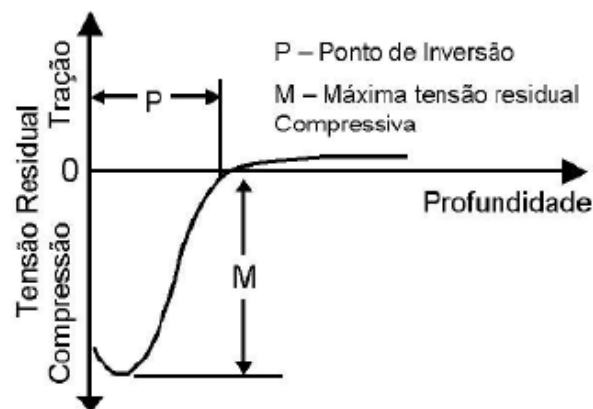


Figura 3.11. Distribuição típica do perfil de tensões residuais compressivas introduzidas pelo *shot peening*. (SILVA, 2008)

Segundo O' HARA *et al.* (1994), o choque das partículas com a superfície do material tratado pode gerar uma camada de tensões compressivas de até 80% do limite de

escoamento ou 60% da tensão de resistência máxima do material. Dentre os benefícios obtidos pelo processo de *shot peening*, estão (TORRES, 2002; BAGHERI *et al.*, 2009):

- O aumento da resistência a falhas por fadiga;
- O aumento da resistência à corrosão por atrito, por fadiga, sob tensão e corrosão intergranular,
- O aumento da resistência a trincas causadas pelo hidrogênio,
- O aumento da dureza e da rugosidade,
- O fechamento dos poros superficiais.

A profundidade de tensões obtida no *shot peening* varia entre 0,03 mm e 2 mm do material. A eficácia do processo, assim como a profundidade da camada resultante são fortemente dependentes dos parâmetros de processo como velocidade do jato, tamanho e dureza da esfera e do material a ser jateado.

As esferas utilizadas no *shot peening* podem ser fabricadas em ferro fundido, aço carbono, aço inoxidável, vidro ou cerâmica. Seus tamanhos são normatizados, variando de 0,18 mm a 3,35 mm e sua aplicação depende de uma série de fatores como dureza, acabamento superficial especificado e intensidade das tensões residuais desejadas.

As esferas de ferro fundido são quebradiças e possuem uma dureza elevada. Já as esferas de aço possuem dureza até 50 HRC e são as mais utilizadas devido às elevadas densidades, dureza superficial, durabilidade, uniformidade e baixo custo. As esferas de vidro e cerâmica são normalmente utilizadas para materiais que não podem ser contaminados pelo jateamento de partículas esféricas de aço e/ou ferro fundido, possuem dureza de aproximadamente 46 HRC e 63 HRC, respectivamente e podem ser usadas em processos úmidos e secos (OSK, 2005 *apud* ROCHA, 2010).

Estudos mostram que as variações na dureza da esfera utilizada não afetam a intensidade do *shot peening*, desde que estas possuam dureza mais elevada do que o elemento que recebe o tratamento. Por outro lado, se a dureza do material a ser tratado

for maior do que a da esfera pode haver uma diminuição na intensidade do tratamento, comprometendo a eficiência do *shot peening*. (CAO *et al.*, 1995; FATHALLAH *et al.*, 2004).

BENEDETTI *et al.* (2002) correlacionou o diâmetro e a dureza da esfera em função do aumento do limite de fadiga do material jateado. Observou-se que apesar do aumento do diâmetro da esfera gerar um aumento na profundidade das tensões residuais, houve uma redução no limite de fadiga do material.

A velocidade das esferas também influencia a intensidade do *shot peening*. Quanto maior a velocidade, maior a intensidade obtida. No entanto, uma velocidade muito alta resulta na necessidade de um bom controle no desgaste e/ou na quebra das esferas usadas no processo, além de diminuir os benefícios do tratamento, pois começa a ocorrer uma agressão excessiva na superfície jateada (TORRES, 2002).

A intensidade do jateamento também sofre influência do ângulo do jato. Quanto menor for o ângulo de impacto, menor será a intensidade de jateamento. Se o formato da peça não permitir um ângulo adequado de impacto, este deverá ser compensado, para a obtenção da intensidade desejada, através da variação de outros fatores como o tamanho da esfera ou sua velocidade. Além disso, a distância entre o bico ejetor e a superfície da peça também exerce influência na intensidade do *shot peening*. Quanto maior for a distância, menor serão a intensidade e a cobertura obtidas (TORRES, 2002).

Método Almen

O conceito de intensidade de jateamento é intuitivo. Quanto maior a massa e a velocidade de uma partícula no momento do impacto, mais intensa será sua ação. No entanto, avaliar a intensidade do jateamento a partir de uma fórmula simples é praticamente impossível, isso porque as esferas são fornecidas dentro de uma faixa de granulometria e o seu tamanho pode diminuir com o desgaste. A velocidade média também não é fácil de determinar, quer seja usando ar comprimido ou unidades turbinadas (ZIRTEC, 2013; TECGAL, 2013; TORRES, 2002; SILVA, 2008).

Especificar uma determinada intensidade a ser reproduzida, indicando as diversas variáveis envolvidas como material, granulometria, pressão do ar, ângulo de ataque, distância, tempo operacional entre outras, não garante a precisão e a confiabilidade requeridas para o processo de *shot peening*. Portanto, para especificar a intensidade do jateamento, foi desenvolvido o método Almen, que parte do princípio de que deformações iguais em chapas padronizadas correspondem às aplicações com iguais intensidades.

Neste método, são utilizados três tipos de plaquetas confeccionadas em aço 1070 de diferentes espessuras e com dimensões, dureza, planicidade e acabamento iguais. As espessuras das tiras Almen são denominadas N, A e C e seguem a regra $3N=A=0,3C$. A plaqueta do tipo N é usada para pequenas intensidades obtidas, em geral, com esferas de vidro, as do tipo C são as mais empregadas e as do tipo A são para grandes intensidades, em geral, para esferas de aço (ZIRTEC, 2013).

A tira padronizada Almen é colocada em um dispositivo paralelamente ao componente a ser tratado. Durante o processo, as esferas induzem simultaneamente tensões residuais na tira, a qual se deforma no formato de um pequeno arco. Após o processo, é medida a altura do arco da tira e através de uma tabela de conversão obtém-se o valor de intensidade Almen (CAO *et al.*, 1995) A Figura 3.12 mostra o esquema de medição Almen.

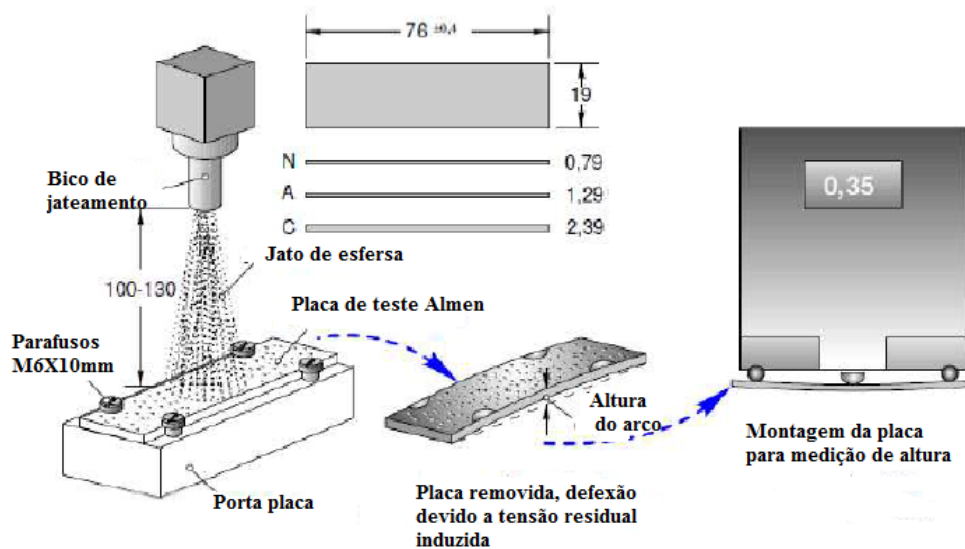


Figura 3.12. Conjunto de medição para o método Almen (ZIRTEC, 2013).

A especificação Almen inclui a curvatura do arco em polegada e a nomenclatura do tipo de tira, por exemplo: "intensidade 10A" corresponde um arco de curvatura de 0,01'(0,25 mm) para uma tira tipo A.

Cobertura e saturação

Além de indicar os limites para o número de Almen, a especificação do *shot peening* inclui exigências quanto à cobertura da superfície, que aumenta em função do efeito acumulativo dos impactos aleatórios do jateamento, que criam uma série de indentações na superfície da peça (Figura 3.13).

Cada impacto gera um encruamento localizado e a superposição de impactos significa mais de uma deformação plástica, que em excesso, poderá gerar trincas no material. A superfície estará completamente jateada (100% de cobertura), controlando-se a contribuição relativa do aumento dos impactos repetidos com cobertura total para um regime de jateamento específico.

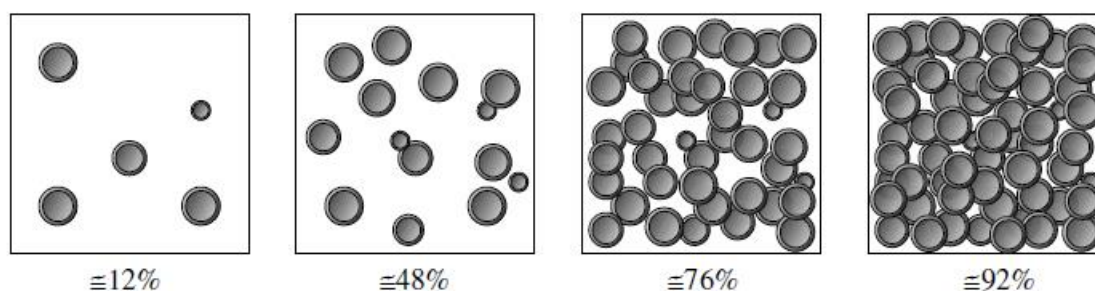


Figura 3.13. Geração de impactos com o progresso do processo de jateamento. (SILVA, 2008)

Determinada a intensidade do *shot peening*, é necessário definir a cobertura de jateamento mais uniforme possível através das curvas de saturação. Para se obter a curva de saturação, a série de placas Almen é exposta a jatos de esferas de mesma intensidade, mas diferentes tempos de jateamento. A curva é definida pela deflexão de Almen (Figura 3.14).

A saturação é definida como o ponto no qual dobrando o tempo de jateamento não produz mais que 10 % de aumento na intensidade Almen. O tempo t é o tempo mínimo que se enquadra na especificação do processo, cuja deflexão Almen é conhecida como "Intensidade Almen" (ZIRTEC, 2013; SILVA, 2008; TECGAL, 2013).

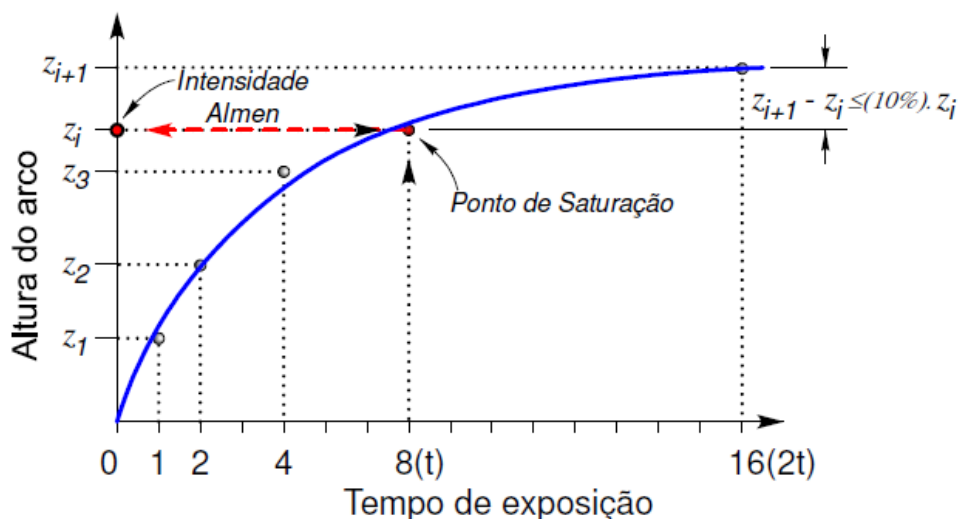


Figura 3.14. Curva de saturação de Almen. (ZIRTEC, 2013)

O processo de *shot peening* vem sendo utilizado nas mais diversas áreas com o objetivo de aliviar as tensões produzidas pelo processo de fabricação, aumentar a resistência à

fadiga de determinados componentes em engenharia, aumentar a resistência à corrosão sob tensão de ligas utilizadas em reatores nucleares, melhorar as propriedades mecânicas de biomateriais e entre outros (BAGHERI *et al.*, 2009, TORRES *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2011; BENEDETTI *et al.*, 2002; FATALLAH *et al.*, 2004).

Pesquisadores (BAGHERIFARD *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2001) têm comprovado que os processos de deformação plástica, como por exemplo, o *shot peening* provocam deformações plásticas que podem resultar em um refino de grão (tipicamente menores que 100nm), aumentando assim o número de contornos do material e provocando a nanocristalização da superfície. As pesquisas mostram que diferentes processos de *shot peening* são capazes de introduzir camadas nanoestruturadas com diferentes características tais como: profundidade, dimensão dos grãos e microestrutura.

Segundo os pesquisadores, o fato do *shot peening* ser facilmente executado em escala comercial o torna um interessante processo para a obtenção de camadas nanocristalizadas com elevada produtividade (FERKEL *et al.*, 2003). No entanto, os pesquisadores alertam que uma relação clara entre os processos, parâmetros e propriedades mecânicas das camadas obtidas deve ser estudado (BAGHERI *et al.*, 2009). Verificou-se também que as superfícies metálicas com estruturas de tamanhos nanométricos possuem grande número de contornos de grão, e podem exibir grandes variações em suas propriedades quando comparadas às superfícies com grãos micrométricos. A maioria dos metais e ligas com superfícies nanoestruturadas apresentam, além de alta dureza, excelentes propriedades tribológicas, resistência à corrosão e estabilidade térmica (LIU *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2001)

Em trabalho sobre nitretação de Fe em baixas temperaturas, TONG *et al.* (2003), utilizaram a deformação mecânica antes do processo de nitretação a gás. Segundo os autores, uma grande quantidade de contornos de grãos com vários tipos de defeitos introduzidos pelo processo de deformação plástica consiste em um excesso de energia

armazenada que podem facilitar as reações químicas envolvidas em técnicas de modificações superficiais como a nitretação.

Sendo assim, visando aumentar a cinética da reação de nitretação, pré-encruamento por *shot peening* vem sendo utilizado em diferentes tipos de aços (TSUJIKAWA *et al.*, 2005; GU *et al.*, 2002; HASHEMI *et al.*, 2011; SHEN *et al.*, 2010, WRÓBLEWSKI *et al.*, 2006; HASSANI-GANGARAJ *et al.*, 2014; JI *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2000). Os aços com a camada superficial nanocristalina induzida pelo processo de deformação possuem alta atividade química devido ao grande número de contornos de grãos e defeitos, que assim como as deslocções e as maclas são locais preferenciais de nucleação dos nitretos e promovem a rápida difusão dos átomos de nitrogênio nos aços, permitindo uma redução significativa no tempo de nitretação e induzindo ao aumento da espessura da camada nitretada (TONG *et al.*, 2003; FERKEL *et al.*, 2003).

Relatos sobre a utilização de *shot peening* e nitretação a plasma não foram encontrados na literatura. No entanto, o tratamento de *shot peening* foi utilizado antes da nitretação convencional em aços baixo carbono e Fe puro (GU *et al.*, 2002; WRÓBLEWSKI *et al.*, 2006). A melhora no transporte de nitrogênio na nitretação a gás de aços baixo carbono foi verificada por GU *et al.* (2002) com a utilização de encruamento prévio por *shot peening*. Após o tratamento, uma camada de aproximadamente 5 μm de grãos ultrafinos (10 nm) foram observados por MET. A espessura da camada de compostos aumentou significativamente nos sistemas com pré-*shot peening*.

WRÓBLEWSKI *et al.* (2006) avaliaram as propriedades da superfície de aço Amrco modificada por processo combinado de *shot peening* e nitretação. Os autores concluíram que a deformação plástica causada pelo *shot peening* estimulou a difusão durante a nitretação. Com isso, a espessura da camada de compostos foi maior nas amostras com o pré-tratamento e houve um aumento de dureza de 30% em relação aos sistemas apenas nitretados. Observou-se que a zona de difusão dos sistemas combinados era constituída por um grande número de nitretos de ferro do tipo γ' -Fe₄N.

3.5. Desgaste

A demanda por componentes com maior resistência mecânica, ao desgaste e à corrosão têm promovido um interesse crescente pela engenharia de superfícies, que desenvolve processos alternativos de melhoria nas propriedades mecânicas, tribológicas e triboquímicas (PINEDO *et al*; 2004).

O termo tribologia foi definido por HUTCHINGS (1992) como o campo da ciência e tecnologia responsável pelo estudo de superfícies em movimento relativo. A interação entre essas superfícies implica na ocorrência de uma série de efeitos, dentre os quais a dissipação de energia por atrito e a dissipação da matéria sob a forma de fragmentos, ou, desgaste.

O atrito é definido como a resistência ao movimento que ocorre entre duas superfícies em contato. O movimento relativo entre as superfícies pode ser classificado como movimento relativo de deslizamento, rolamento ou a combinação de ambos. (HUTCHINGS, 1992; STACHOWIAK, 1995)

Ao se tentar mover duas superfícies em contato, uma força tangencial passa a atuar à interface de contato e com direção oposta ao deslizamento. Essa força é denominada força de atrito e é proporcional ao carregamento resultante na direção normal ao plano de contato. Admite-se também que esta força é independente da área aparente e da velocidade de deslizamento. A força de atrito pode ser expressa pela seguinte equação:

$$F_{at} = \mu \cdot W \quad (3.1)$$

Onde μ é um coeficiente de proporcionalidade conhecido como coeficiente de atrito e depende das condições interfaciais em contato e W é a componente normal ao plano da força aplicada entre duas superfícies.

Em aplicações industriais o atrito é de fundamental importância. Dependendo da condição de aplicação, é desejável um baixo coeficiente de atrito como em caixa de

marcha, sistemas por meio de engrenagens. Já em outras situações como, por exemplo, freios e embreagens o uso de um valor mais alto do coeficiente de atrito é necessário (ASM, 1991).

De acordo com BLAU *et al.*, (2005), o coeficiente de atrito é uma eficiente maneira de caracterizar a resistência ao movimento entre as superfícies. No entanto, o coeficiente de atrito pode ser influenciado por diversos fatores como interação entre as superfícies, propriedades dos materiais em contato, natureza das superfícies, condições de medição, velocidade de deslizamento, carga aplicada, ação de lubrificantes. Sendo assim, o coeficiente de atrito não é uma característica inerente do material e sim das condições de medição (ASM, 1991; BLAU, 2009).

Quando duas superfícies são colocadas em contacto sob a aplicação de uma carga, alterações na condição de uma ou ambas as superfícies podem ocorrer. Estas alterações podem gerar mudanças no comportamento do coeficiente de atrito. Após as perturbações iniciais do teste, a força de atrito pode atingir uma condição referida como o estado de equilíbrio, em que as várias influências no atrito alcançam um equilíbrio, pelo menos temporariamente. O período de mudanças que ocorrem entre o início e o estado de equilíbrio é denominado *running-in* (BLAU, 2009). A definição de cada um desses períodos é apresentada a seguir:

- Estado Estacionário: é o período de um dado tribosistema em que os parâmetros coeficiente médio de atrito, a taxa de desgaste, entre outros mantêm um nível relativamente constante. Outros parâmetros podem ser utilizados para definir o estado estacionário como a temperatura, concentração de partículas de detritos e a rugosidade.
- *Running in*: período que ocorre no começo da interação entre as duas superfícies, onde há uma variação significativa da área de contato como consequência da acomodação entre as superfícies. Essa variação na área de contato provoca uma instabilidade no coeficiente de atrito, até se tornar aproximadamente constante (VIÁFARA, 2010; BLAU *et al.*, 2005).

Uma curva de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento está ilustrada na Figura 3.15.

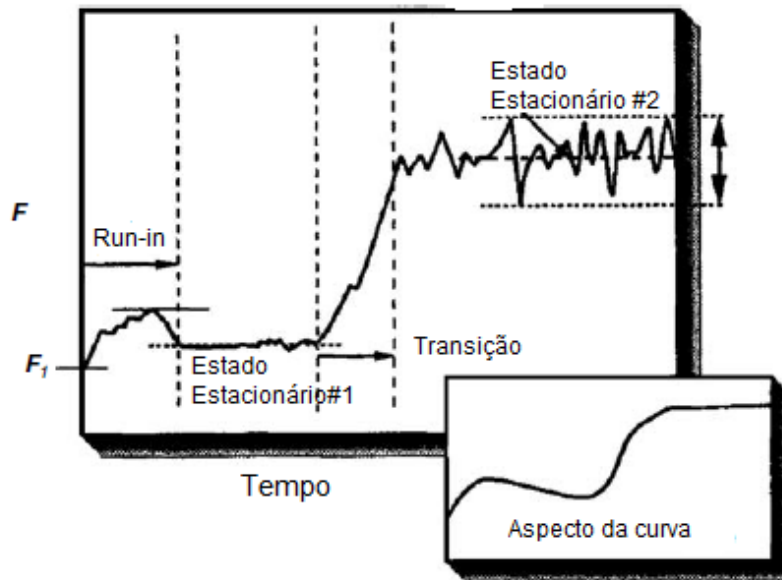


Figura 3.15. Curvas de coeficiente de atrito em função do tempo (BLAU, 2009).

O desgaste pode ser definido como a perda progressiva de material de uma superfície sólida como resultado de uma ação mecânica. O desgaste por deslizamento ocorre quando duas superfícies sólidas deslizam uma sobre a outra (HUTCHINGS, 1992 ASM, 1991). A maneira como o material é removido da superfície caracteriza os principais mecanismos de desgaste e a combinação de mecanismos de desgaste resultará em regimes de desgaste. Comumente, os mecanismos de desgaste são classificados em quatro grandes grupos: adesivo, abrasivo, oxidativo e por fadiga superficial.

3.5.1. Desgaste por adesão

É o mecanismo de desgaste no qual os fenômenos de deformação plástica e adesão entre as asperezas em contato agem predominantemente na formação de fragmentos de desgaste. A adesão entre as asperezas de duas superfícies podem ocorrer em regiões de contato real, formando junções (Figura 3.16). Com a força cisalhante atuando no deslizamento entre as superfícies essas junções podem se romper, criando fragmentos. A deformação plástica requerida para romper as junções pode encruar os fragmentos,

aumentando a dureza dos mesmos. Estes fragmentos podem ser transferidos para outra superfície ou ficarem livres, atuando como partículas abrasivas.

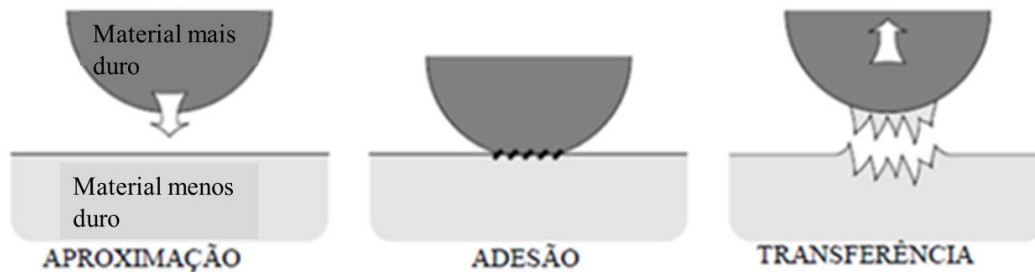


Figura 3.16. Transferência de metal devido à adesão (BATCHELOR *et al.*, 1995)

3.5.2. Desgaste por Abrasão

No desgaste abrasivo, o material é removido ou deslocado da superfície por partículas mais duras presentes na superfície do contra corpo deslizante. O material mais macio é então forçado no sentido oposto do deslizamento, escorregando ao longo da superfície. Quando as partículas duras estão livres para se movimentar entre as superfícies sólidas, o processo é chamado de desgaste abrasivo de três corpos. Já quando essas partículas estão fixas na superfície do contra corpo, o desgaste é denominado abrasivo de dois corpos.

3.5.3. Desgaste oxidativo

No mecanismo de desgaste oxidativo, as condições de carga, velocidade e temperatura do sistema tribológico podem facilitar a formação de camadas de óxidos na interface de contato. Essas camadas podem quebrar, formando fragmentos que, geralmente mais duros, agem como agentes abrasivos.

Temperaturas instantâneas no ponto de contato de centenas de graus podem ser geradas no deslizamento, dependendo da velocidade de deslizamento. Em metais, velocidades apenas moderadas são suficientes para provocar o aquecimento e significativa oxidação na superfície, resultando numa transição no comportamento ao desgaste. O crescimento de um filme de óxido suprime os mecanismos dominantes de plasticidade, como é o caso da adesão (HUTCHINGS, 1992). Um desgaste brando ocorre no contato por deslizamento de superfícies cobertas com camadas de óxidos (ZUM GAHR, 1998).

Em velocidades de deslizamento menores do que 1 m/s as temperaturas devido ao atrito não são altas o suficiente para promover a rápida oxidação das asperezas. Os filmes espessos de óxidos na superfície desgastada são formados em consequência da agregação de partículas de desgaste e não diretamente por oxidação. “Os óxidos fraturados e as partículas metálicas oxidadas são compactados e formam ‘ilhas’ na superfície de desgaste, que aumentam com a distância de deslizamento e reduzem o coeficiente de atrito. A superfície dessas estruturas é suave e consiste de finas partículas de óxido plasticamente deformadas e abaixo da camada superficial, uma mistura de óxidos grandes e partículas oxidadas estão presentes (BATCHELOR *et al.*, 1995). Essa sequência de eventos está ilustrada na Figura 3.17.

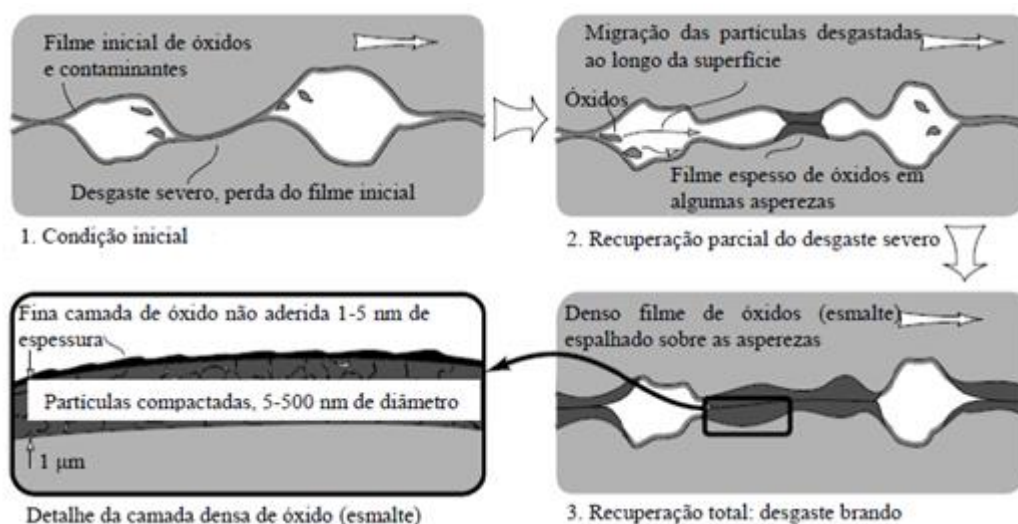


Figura 3.17. Mecanismo de desgaste oxidativo (BATCHELOR *et al.*, 1995).

3.5.4. Desgaste por Fadiga Superficial e Delaminação

Em metais dúcteis pode ocorrer a delaminação. A deformação plástica causada pelas tensões cíclicas aplicadas em uma superfície dúctil por outra superfície mais dura originam fragmentos na forma de lâminas. O acúmulo de deformação provoca a nucleação e trincas paralelas à superfície, rompendo estes fragmentos. Já em materiais frágeis, devido à ausência de formação plástica, o contato entre as asperezas provoca

tensões elevadas, que induzem a nucleação e crescimento de trincas em regiões frágeis do material e posteriormente levam ao rompimento dos fragmentos de desgaste.

A microestrutura dos materiais que apresentam esse mecanismo de desgaste é intensamente deformada, o material próximo à superfície se desloca na direção de deslizamento devido à força de atrito e os grãos são orientados paralelamente à direção de deslizamento.

3.5.5. Ensaio de Desgaste por deslizamento

De acordo com HUTCHINGS (1992), as condições tribológicas como carga normal aplicada, velocidade de deslizamento, lubrificação ou não e tempo de deslizamento, assim como as propriedades dos materiais, influenciam os mecanismos presentes no desgaste. No desgaste por deslizamento, os principais fatores que comandam o desgaste são tensões de contato, temperatura e oxidação.

A carga normal aplicada e a velocidade de deslizamento influenciarão na temperatura da interface. Um aumento da carga aplicada eleva os níveis de tensão na superfície de contato, podendo causar maior deformação das asperezas.

A velocidade de deslizamento determina o comportamento da superfície de contato. Se a velocidade for baixa, o calor pode ser retirado por condução, reduzindo a temperatura na região de contato. Se a velocidade for alta, a condução de calor não será suficiente para retirar o calor, levando a um aumento da temperatura, favorecendo a oxidação e diminuindo a resistência mecânica das asperezas e regiões próximas.

Diferentes regimes de desgaste são obtidos com a variação das condições tribológicas. Dessa forma, LIM e ASHBY (1987) elaboraram um mapa de desgaste que relaciona os regimes existentes com diversos valores de carga e velocidade de deslizamento. Para cada regime de desgaste, diferentes mecanismos atuam. Estes mapas consistem de modelos analíticos simples calibrados por dados experimentais e com eles é possível prever de maneira aproximada o mecanismo de desgaste e as taxas de desgaste com

base nas informações de carga e velocidade, além das propriedades térmicas dos materiais em deslizamento, a uma temperatura ambiente prescrita. Os mapas de desgaste indicam que mudanças pequenas na velocidade de deslizamento ou pressão de contato levam a transições entre desgaste moderado e severo, podendo mais de uma transição ser gerada pela mudança de apenas uma variável (HUTCHINGS, 1992). Um mapa de desgaste está representado na Figura 3.18.

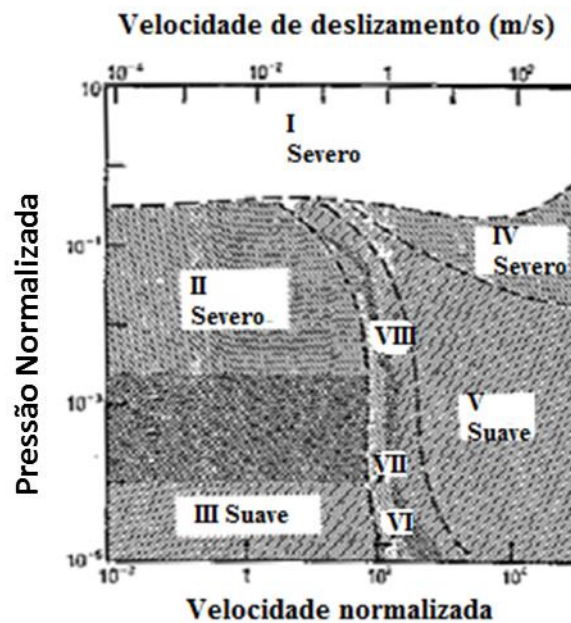


Figura 3.18. Mapas de desgaste (HUTCHINGS, 1992).

Os regimes de desgaste para o par tribológico aço/aço apresentam as seguintes características (HUTCHINGS, 1992):

- Regime I: pressão de contato elevada, presença de engripamento. Crescimento catastrófico de junções nas asperidades.
- Regime II: camadas de óxidos penetradas pelas asperidades e formação de fragmentos metálicos. Aumento da tensão superficial (aumento do coeficiente de atrito). Taxa de desgaste alta.
- Regime III: camada de óxidos resiste à penetração das asperidades (menor pressão de contato) e presença de fragmentos destas camadas.

- Regime IV: aumento da temperatura de contato, que pode causar a fusão e diminuir o atrito. No entanto, isso não significa decréscimo na taxa de desgaste, pois a energia continua sendo dissipada pelo meio líquido, ocasionando desgaste na forma de fragmentos metálicos fundidos.
- Regime V: A carga normal baixa permite a manutenção da camada de óxidos formada pelo calor gerado no atrito. Taxa de desgaste menos acentuada.
- Regime VI: o aumento da temperatura ocorre mais nas asperidades em contato. Observa-se o crescimento e a remoção de fragmentos da camada de óxidos.
- Regime VII: aumento da carga aplicada, mesmo com o acréscimo da taxa de oxidação em certas regiões, causa o surgimento do contato metálico entre as asperidades, caracterizando regime severo com fragmentos metálicos.
- Regime VIII: Possibilidade de alteração microestrutural devido às altas temperaturas, influenciando a estabilidade da camada de óxidos.

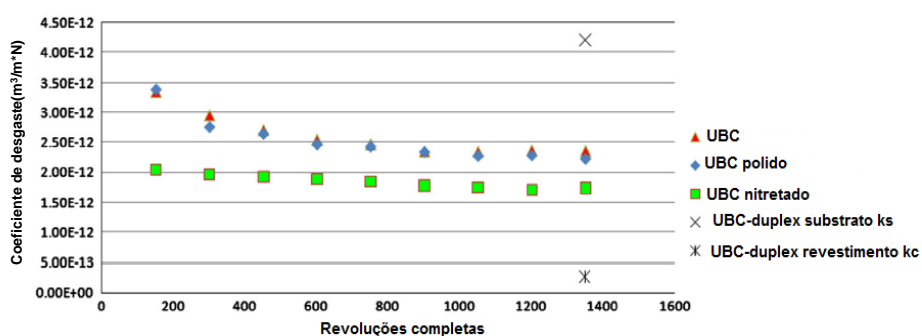
Com os mapas de desgaste de Lim e Ashby é possível prever o mecanismo de desgaste atuante baseado nas condições de carga e velocidade. Independente dos mecanismos e modos de desgaste atuantes em um sistema tribológico, o processo de desgaste pode ser caracterizado através de uma curva da perda de massa ou do volume em função do tempo ou da distância deslizada.

O desempenho frente ao desgaste de aços modificados superficialmente a plasma, utilizando diferentes configurações de experimento foi avaliado por diversos autores (SANTOS *et al.*, 2011; BORGES, 2011; MANCOSU, 2005; LEYVA *et al.*, 2011). Nesses estudos, observou-se um desempenho superior dos materiais modificados em relação aos respectivos substratos não tratados, apresentando menores coeficientes de desgaste, além de menores volumes desgastados. Esse melhor comportamento frente ao desgaste foi atribuído, principalmente à formação de uma camada superficial com maior dureza e à presença da fase austenita expandida, no caso de aços inoxidáveis.

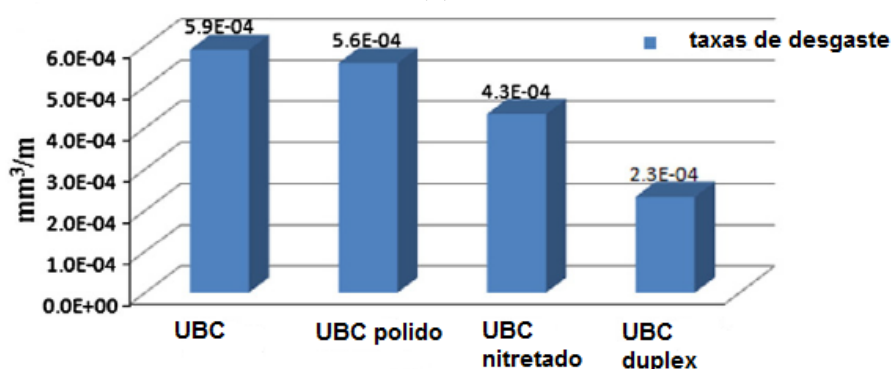
LEYVA *et al.* (2011) avaliaram a resistência ao desgaste por microabrasão de aços ultra baixo carbono (UBC) nitretados a plasma por 2 horas e de aços nitretados a plasma com

recobrimento de CrAlN, ambos os sistemas foram estudados com e sem polimento prévio das amostras de aço UBC. Os ensaios foram realizados utilizando força normal de 0,25 N, esfera de aço AISI 52100 com rotação de 80 rpm e abrasivo de SiC < 10 μm .

Os resultados apresentados na Figura 3.19 indicaram que o mecanismo de desgaste atuante em todos os sistemas foi o de rolamento entre três corpos e que os sistemas nitretados a plasma, quando comparados ao substrato de aço UBC, apresentaram redução de 25% a 36% no coeficiente de desgaste e taxa de desgaste 1,3 vezes menor. Nos sistemas nitretados e recobertos (dúplex), o coeficiente de desgaste obtido foi 6,6 vezes menor e a taxa de desgaste reduziu 2,4 vezes em relação ao aço nitretado. De acordo com os autores, o aumento na resistência ao desgaste do aço UBC se deve ao endurecimento da superfície após os tratamentos de modificação superficial.



(a)



(b)

Figura 3.19. Dados comparativos dos (a) coeficientes de desgastes e (b) taxas de desgastes dos sistemas nitretados e dúplex (LEYVA *et al.*, 2011).

AUTRY *et al.*, (2012) estudaram o efeito da implantação do nitrogênio em aço IF na transferência de metal durante o desgaste por deslizamento realizado em condições ambientes. Foi realizado ensaio de deslizamento pino sobre disco, utilizando como contracorpo uma esfera de Al 1100, carga de 10 lbs. Os resultados indicaram que a implantação de nitrogênio em aços IF diminui a transferência de material durante o deslizamento e esse comportamento é mais expressivo com o aumento da quantidade de nitrogênio implantada.

Segundo ZHU *et al.* (2004) materiais nanoestruturados produzidos por deformação plástica tendem a apresentar maior resistência ao desgaste, uma vez que possuem dureza maior quando comparada ao material não estruturado. Além disso, pesquisas comprovam que o coeficiente de atrito de tais materiais diminui (LU *et al.* 2004).

O comportamento tribológico de amostras de Fe puro deformadas plasticamente pelo processo *SMAT* e nitretadas a gás a 300°C durante 9 horas foi avaliado por TONG *et al.* (2003) a partir de *scratching* testes. Os resultados mostraram que o coeficiente de atrito das amostras tratadas (0,38+/-0,06) foi consideravelmente menor do que o das amostras sem tratamento (0,52+/-0,03). Verificou-se ainda que com processo *SMAT* e posterior nitretação a gás a profundidade de penetração diminuiu em relação ao Fe puro para a mesma carga aplicada.

4. Técnicas Utilizadas

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X Dispersivo em Energia (MEV e EDS).

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de se combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. (MALISKA, 2002)

No MEV, um canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra (BRANDÃO, 2007)

Ao atingir a superfície da amostra, o elétron do feixe irá interagir com os átomos da amostra perdendo energia, que será então liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação existente.

O elétron pode se tornar um elétron retroespalhado, com energia máxima igual a energia do elétron primário. Esses elétrons são produzidos em regiões mais profundas na amostra e possuem energia suficiente para originar elétrons secundários quando estão voltando para a superfície. (MALISKA, 2002)

Também pode ocorrer a ionização dos átomos da amostra, com a produção de elétrons em todo o volume de interação. Esses elétrons são chamados de elétrons secundários e são provenientes de uma região de pouca profundidade. De todos os sinais que podem ser utilizados para análise de amostras no MEV, o sinal de elétrons secundários é o mais utilizado por sua excelente resolução e potencial para aumentos elevados.

Com a ionização do átomo da amostra pela interação do elétron primário, ocorre a formação de um vazio em uma de suas camadas. Uma das maneiras do átomo perder o excesso de energia é através da sua transferência para um elétron de outra camada, resultando na formação de um elétron com energia característica do material, chamado de elétrons Auger.

Outra maneira do átomo preencher a vacância em uma de suas camadas é através da captura de um elétron de uma camada de maior energia. Este elétron salta para uma camada de menor energia e a diferença na energia é emitida na forma de um quantum de raio-X. Como os níveis de energia de um átomo são fixos, e como as transições permitidas de uma camada para outra são estabelecidas pelas leis da mecânica quântica, a energia dos raios-X é característica de cada átomo, o que permite a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra através da técnica de Espectroscopia de Raios-X Dispersivo em Energia (EDS) (MALISKA, 2002).

O espectrômetro EDS possui um detector de estado sólido é capaz de distinguir raios com energia muito próximas. Essas raios são organizadas segundo a ordem crescente de energia e a frequência de incidência, isto é, gerado um espectro de emissão de raios-X provenientes da amostra (BRANDÃO, 2007).

O micro-analisador EDS é um instrumento que analisa todos os elementos ao mesmo tempo, com o auxílio significativo da computação. As principais consequências são: as análises são rápidas e muito informativas, presta-se a análises qualitativas e semiquantitativas, que podem ter significado estatístico bom, é especialmente adequado para estudos exploratórios em amostras pouco conhecidas ou mesmo desconhecidas.

Outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo a correlação entre a metalografia ótica ou eletrônica com informações microcomposicional detalhada (MALISKA, 2002).

4.2. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma importante técnica para o estudo de materiais cristalinos que permite obter informações sobre as suas estruturas. É possível, com esse método, identificar as fases cristalinas, as posições atômicas e a composição química das amostras investigadas, além das tensões na sua rede cristalina (BRANDÃO, 2007).

Um material cristalino é aquele no qual os átomos estão situados em um arranjo periódico ao longo de grandes distâncias atômicas. Cada estrutura cristalina que se repete periodicamente para formar um sólido cristalino é denominada célula unitária.

O tamanho e a forma de uma célula unitária podem ser descritos tridimensionalmente, por vetores denotados por a , b e c , que correspondem às coordenadas dos eixos x , y e z . Os vetores que definem a célula são denominados eixos cristalográficos da célula, podendo ser descritos em termos de seus comprimentos (a , b , c) e dos ângulos formados entre si (α , β e γ). Estes comprimentos e ângulos são os parâmetros de rede de uma célula unitária.

Com base nesse princípio, são encontrados cristais que possuem sete combinações possíveis de a , b e c , e α , β e γ , cada um dos quais representa um sistema cristalino distinto. Os sete sistemas cristalinos são: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico e triclinico. O sistema cúbico é o que apresenta maior grau de simetria e nele $a=b=c$ e $\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$ (CALLISTER, 2002).

Além do parâmetro de rede, a descrição geométrica dos planos e direções cristalográficas existentes em uma estrutura cristalina é feita através de uma notação denominada Índices de Miller. Os planos são denotados pelos índices h,k,l que representam respectivamente, o inverso dos interceptos de cada plano com os eixos x , y e z . A distância entre dois planos paralelos adjacentes e que possuem os mesmos índices de Miller, é denominada d_{hkl} (ASKELAND, 1994).

Quando um feixe de raios-x incide sobre uma amostra, a interferência construtiva da radiação difratada nos planos cristalinos presentes na amostra traduz-se no aparecimento de um pico de difração. Para um conjunto de planos cristalinos com

índices de Miller (hkl), a condição para que ocorra a interferência construtiva é traduzida pela lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

onde, d é a distância interplanar, λ o comprimento de onda da radiação utilizada e θ é a metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original em graus. A variação do ângulo de incidência do feixe sobre a amostra permite a detecção dos picos de difração referentes aos planos cristalinos presentes na amostra.

A partir dos valores do espaçamento interplanar e dos índices de cada plano de uma certa fase cúbica que difrata, obtém-se o valor do parâmetro de rede a (CULLITY, 1978):

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

onde d é o espaçamento interplanar em relação aos planos que difratam e h, k, l são os índices dos planos que difratam.

A precisão do parâmetro de rede calculado depende da precisão em $\sin\theta$. Devido ao fato do valor de $\sin\theta$ alterar muito pouco com θ em torno de 90° , o $\sin\theta$ pode ser obtido com maior precisão para θ próximo de 90° (CULLITY, 1978). Sendo assim, uma maior precisão no parâmetro de rede pode ser obtida apenas selecionando o valor do parâmetro de rede calculado para o pico de ângulo mais alto do difratograma.

4.3. Ensaios de Penetração Instrumentada

A dureza é uma medida da resistência de um material a uma deformação localizada com uma impressão ou risco pela aplicação de uma força. Os métodos convencionais de medição de dureza envolvem, nos cálculos dessa propriedade a determinação do tamanho da impressão residual na amostra como função da carga aplicada. Nestes

casos, a medida da diagonal da impressão permite calcular a área de contato do penetrador com a amostra, e a partir de então determinar a propriedade dureza (DIETER, 1981). Para os testes de penetração a cargas muito baixas, as impressões residuais são muito pequenas tornando-se difícil as medidas das diagonais. Neste caso, a medida da dureza é obtida em função da força aplicada e da profundidade de penetração conseguidas em sistemas instrumentados de penetração (FISHER-CRIPPS, 2002).

O método de Ensaio de Penetração Instrumentada (EPI) permite determinar propriedades de materiais em escala nanométrica e vem sendo bastante empregada na caracterização de filmes finos e materiais nanoestruturados. Por este método, são utilizadas cargas da ordem de milinewtons que resultam em profundidades de penetração em níveis nanométricos. As pequenas impressões obtidas nos ensaios possibilitam determinar propriedades mecânicas, tais como dureza e módulo de elasticidade de pequenos volumes. No caso de filmes finos a técnica permite estudar suas propriedades com menor influência do substrato, ou até sem a sua influência (PHARR, 1998; LEPIENSKI, 2004).

Nos sistemas de penetração instrumentada, à medida que um penetrador de geometria específica é pressionado contra uma superfície de aplicação é realizada uma medida contínua e simultânea da força (F) e da profundidade de penetração (h), gerando as curvasforça-deslocamento. A partir dessas curvas, do conhecimento sobre a geometria do penetrador e da profundidade de contato é possível obter a dureza e outras propriedades mecânicas do material tais como módulo de elasticidade, trabalho mecânico realizado durante a deformação além de outras informações sobre encruamento e presença de trincas (FISHER-CRIPPS, 2002).

No ensaio de penetração instrumentada (EPI), à medida que o penetrador é pressionado contra a superfície do material, ocorrem processos de deformação plástica e elástica, produzindo uma impressão de dureza com a forma do penetrador até uma profundidade de contato, característica do material. Quando o penetrador é retirado, somente a porção elástica do deslocamento é recuperada, o que permite separar efetivamente as

propriedades plásticas do material das elásticas. Uma curva típica força-deslocamento de um ciclo carga-descarga está ilustrada na Figura 4.1.

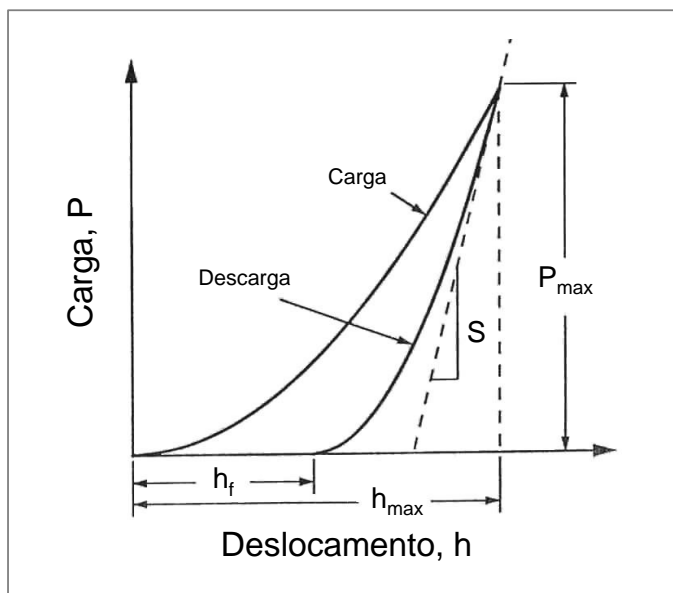


Figura 4.1. Curva Força-Deslocamento típica de um ciclo carga-descarga em um ensaio de penetração instrumentada. (OLIVER E PHARR, 1992).

Os parâmetros importantes mostrados nesta curva são: a carga máxima ($P_{\text{máx}}$), a profundidade máxima ($h_{\text{máx}}$), a profundidade final ou residual (h_f) depois da descarga e a inclinação da curva de descarga ($S = dP/dh$). O parâmetro S tem as dimensões força por unidade de distância e é conhecido como rigidez de contato elástico.

A dureza e o módulo de elasticidade são derivados destas quantidades (OLIVER E PHARR, 1992). De acordo com o método de Oliver e Pharr, é possível determinar a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) pelas seguintes expressões:

$$H = P/A \quad (4.3)$$

Onde P é a carga e A a área de contato.

4.4. Ensaio de Desgaste Pino sobre Disco

De acordo com HUTCHINGS (1992), existem pelo menos oito métodos de ensaios de desgaste por deslizamento, sendo a configuração pino sobre disco utilizada no presente trabalho. O ensaio consiste em deslizar, a velocidade constante, um dos materiais com um percurso em forma de círculo com raio fixo sobre o outro material, que permanece fixo.

O material em estudo é chamado corpo de prova ou disco e possui dimensões determinadas pelo tamanho do porta-amostra do equipamento, conhecido como tribômetro. Segundo a norma ASMTM G99-95a, a espessura do corpo de prova deve estar entre 2 mm e 10 mm. O outro material, com formato de pino é chamado “contra corpo” e é preso no tribômetro por um cabeçote que pode se movimentar em diferentes raios de trilhas de desgaste do disco. O cabeçote é utilizado para manter o alinhamento entre os corpos e, pelo uso de um transdutor de tensão, medir os desvios de eixo principal causados pela força de atrito durante o ensaio. A força normal aplicada no ensaio é estática e exercida através de pesos de valores conhecidos. Os ensaios podem ser realizados a seco ou com lubrificantes. A figura 4.2 ilustra um ensaio típico com configuração pino sobre disco.

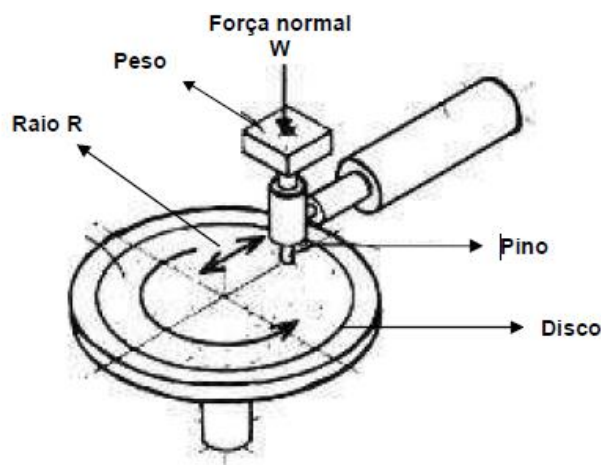


Figura 4.2. Representação de ensaio de desgaste por deslizamento tipo pino sobre disco.

Para a aquisição de dados é utilizado um *software* instalado em um computador acoplado ao tribômetro. Este mesmo *software* controla os parâmetros de teste como rotação e distância percorrida. Os relatórios obtidos são sob a forma de gráficos ou

planilhas, que retratam a variação da força e coeficiente de atrito com a distância percorrida, tempo de ensaio ou número de revoluções do corpo de prova.

5. Metodologia

5.1. Sistemas Estudados

Para avaliar a possível influência do pré-encruamento na nitretação a plasma de aços IF, chapas de aço de 2 cm x 2 cm e 2 mm de espessura foram cortadas e submetidas ao processo de *shot peening*. Posteriormente, essas amostras nitretadas a plasma nas temperaturas de 500°C, 475°C e 450°C.

A caracterização dos sistemas foi avaliada por técnicas de perfilometria bidimensional, MEV, Difração de Raios-X e desgaste por deslizamento a seco na configuração pino sobre disco. A resistência mecânica foi investigada por medidas de ultramicrodureza e nanodureza. A figura 5.1 ilustra as diferentes condições dos sistemas, bem como as técnicas utilizadas neste trabalho.

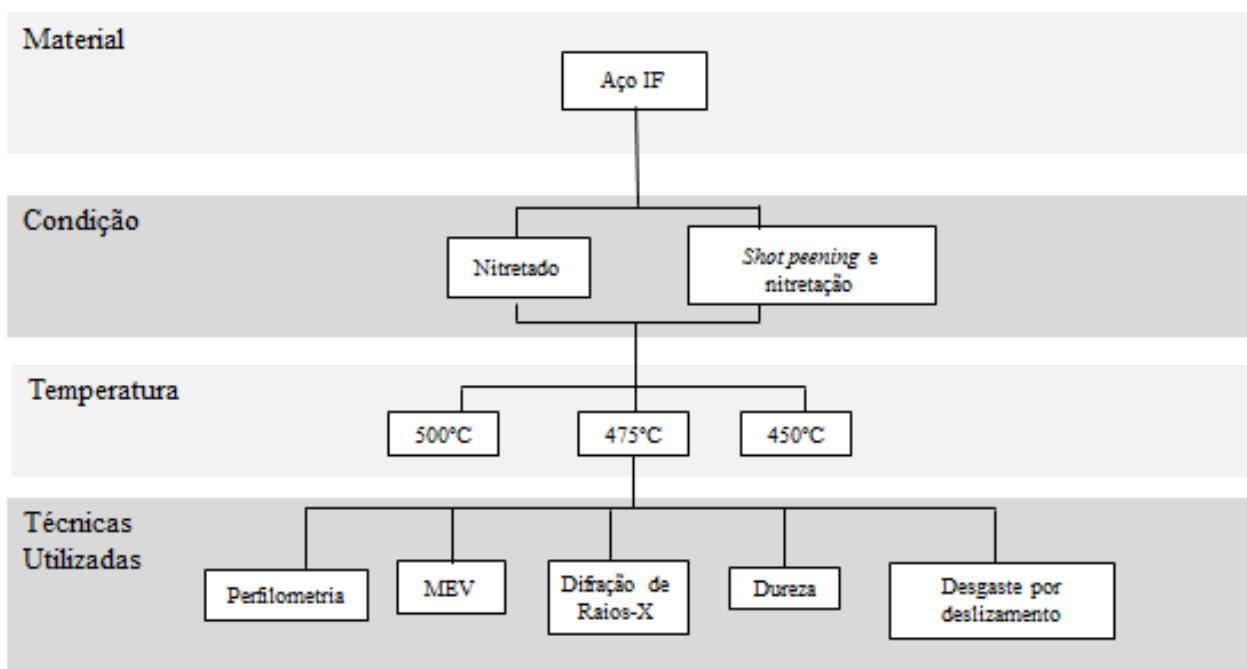


Figura 5.1. Condições de produção dos sistemas técnicas utilizadas.

A identificação dos sistemas utilizados e os tratamentos correspondentes estão expostos na Tabela V.1.

Tabela V.1. Sistemas estudados

Sistema	Descrição
IF	Aço IF como recebido.
IF-SP	Aço IF com <i>shot peening</i>
N450	Aço IF nitretado a 450°C
N450-SP	Aço IF com <i>shot peening</i> e nitretado a 450°C
N475	Aço IF nitretado a 475°C.
N475-SP	Aço IF com <i>shot peening</i> e nitretado a 475°C
N500	Aço IF nitretado a 500°C
N500-SP	Aço IF com <i>shot peening</i> e nitretado a 500°C

Os sistemas apresentados acima foram nitretados durante 4 horas a plasma e em configuração DC triodo, que permite a utilização de pressões e temperaturas menores do que as utilizadas na configuração diodo. Foram produzidas 16 amostras de cada sistema. Esses sistemas não foram submetidos a tratamento térmico após o processo a plasma.

5.2. Preparação dos sistemas

5.2.1. Shot Peening

O processo de *shot peening* de parte dos sistemas estudados foi realizado na empresa Zirtec Ltda. O ensaio foi baseado na norma AMS-S-13165 e os parâmetros utilizados foram os seguintes:

- ✓ Pressão do ar comprimido: 100 Psi;
- ✓ Distância do bico: 100 mm;
- ✓ Cobertura: 100%;

- ✓ Intensidade Almen: 0,006''-0,009'' A
- ✓ Material da granalha: aço inoxidável ABNT 316.
- ✓ Diâmetro da granalha: S-10 com diâmetro entre 0,09 mm e 0,2 mm.

Após o processo de *shot peening*, as amostras de aço IF passaram por um jateamento com esferas de vidro para eliminar qualquer contaminação que possa ter ocorrido.

5.2.2. Nitretação a Plasma

A nitretação a plasma em configuração *DC* triodo foi realizada na empresa TECVAC Ltd, Inglaterra, usando as seguintes condições de processo:

- ✓ Pressão: 4×10^{-3} mbar;
- ✓ Composição de gás: 60% Argônio + 40% Nitrogênio;
- ✓ Voltagem: 200 V;
- ✓ Temperatura: 500°C, 475°C e 450°C.
- ✓ Tempo: 4 horas

5.3. Caracterização dos sistemas

A caracterização morfológica e mecânica dos sistemas modificados superficialmente foi realizada por técnicas de perfilometria, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, ensaios de ultramicrodureza por penetração instrumentada (EPI) e nanoindentação. A avaliação da resistência ao desgaste foi realizada através de ensaios de desgaste por deslizamento a seco na configuração pino sobre disco.

5.3.1. Perfilometria

A perfilometria bidimensional foi realizada para avaliar a rugosidade superficial dos sistemas após os tratamentos de nitretação com e sem pré-*shot peening*. Foi utilizado o perfilômetro T8000 da HOMMELWERKE do Laboratório Nanotec-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG. Para o tratamento dos dados foram utilizados os programas *Turbo Wave V.755* e *Hommel Map Expert 6.2*. Os parâmetros utilizados foram:

- ✓ Apalpador: TKU 300, móvel, amplitude de 800 μm , ângulo de ponta 90° e raio da ponta 5 μm ;
- ✓ Espaçamento entre cada medição sobre a linha de varredura: 1 μm ;
- ✓ Velocidade de varredura: 0,50 mm/s.

Os parâmetros de rugosidade superficial avaliados foram Ra e Rq, que representam a rugosidade média e a rugosidade média quadrática, respectivamente.

5.3.2. Microscopia de Elétrons por Varredura (MEV)

Imagens por MEV da seção transversal dos sistemas modificados foram obtidas a fim de avaliar a morfologia e estimar a espessura da camada nitretada nos sistemas estudados.

Para geração das imagens das amostras transversais foram realizados cortes transversais de aproximadamente 2 milímetros, utilizando uma máquina Isomet® 1000 da Buehler, com discos adiantados Buehler HC15 Diamond Series® com dimensões $\text{Ø}127 \text{ mm} \times 0,4 \text{ mm}$ e líquido refrigerante Isocut® Plus pertencente ao Laboratório de Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A velocidade do disco utilizada foi de 200 rpm e peso de 100 gramas. As amostras cortadas foram então embutidas a frio em resina epóxi.

Posteriormente, as amostras foram lixadas e polidas. As granulometrias das lixas utilizadas foram 240, 320, 400, 600 e 1000 e o polimento manual foi realizado em panos de 9 μm , 3 μm e 1 μm . Com o objetivo de revelar a microestrutura do aço, as amostras foram submetidas ao ataque químico com reagente Nital 4% durante dez segundos.

O MEV também foi utilizado após os ensaios de desgaste pino sobre disco dentro e fora da trilha de desgaste para análise das modificações causadas após desgaste dos sistemas. Essas imagens permitiram medir a largura da trilha desgastada para cada sistema, além de permitir uma visão geral do comportamento de cada sistema frente ao desgaste. A composição química dentro e fora da trilha, assim como dos debris gerados durante o

desgaste foi determinada utilizando-se o Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios -X (*EDS – Energy Dispersive Spectrometer*).

Para tais análises, foi utilizado o microscópio da marca FEI, modelo Inspect S50, potencial de aceleração de 15 KV. Foi realizado um recobrimento condutor das amostras com uma película de ouro através do SPI Suplies. A composição química das amostras foi obtida a partir de um espectrômetro de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy-EDS*) EDAX, modelo Genesis acoplado ao MEV instalados no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

5.3.3. Difração de raios-X

A caracterização das fases cristalinas dos sistemas em estudo foi realizada por meio de um difratômetro de raios-X (DRX) Philips (Panalytical), sistema X'Pert-APD, controlador PW 1710, gerador 1830/40, goniômetro PW 3020/00 com os seguintes parâmetros:

- ✓ Tensão no tubo: 35 kV
- ✓ Corrente: 50 mA
- ✓ Radiação: Cu $k\alpha$, $\lambda_1= 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1,54439 \text{ \AA}$
- ✓ Espaçamento (*Step size*): 0,02°/s
- ✓ Faixa de varredura (2θ) de 20° a 90°
- ✓ Potência máxima: 1,75 KW
- ✓ Temperatura: ambiente
- ✓ Cristal monocromador de grafita

O difratômetro está instalado no Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG. Para a identificação das fases e comparação com os parâmetros de rede foi utilizado um banco de dados (*International Centre of Diffraction Data - ICDD*). O cálculo dos parâmetros de rede foi realizado a partir da equação da Lei de Bragg, descrita no capítulo 4, que expressa matematicamente o princípio da difração.

5.3.4. Ensaios de Penetração Instrumentada

Foram realizados ensaios de penetração instrumentada (EPI) em um Ultramicrodurômetro Shimadzu, modelo DUH-W201S, pertencente ao Laboratório Nanotec-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFGM. O penetrador de diamante Berkovich foi utilizado e as forças utilizadas foram de 100 mN e 1900mN. Foi usado o modo carregamento/descarregamento, com tempo de permanência de 5 segundos. A taxa de aplicação utilizada foi de 0,83 mN/s.

Ensaios de nanodureza foram realizados em um tribômetro Hysitron TI 950 também com um penetrador Berkovich. Os parâmetros de teste consistiram de controle de carga com tempo de carregamento e descarregamento de 15 s e tempo de permanência de 5 s. A carga utilizada foi 2 mN. A análise de variância a 5% de probabilidade foi adotada para comparação das médias dos resultados de dureza e nanodureza.

5.3.5. Desgaste pino sobre disco

Os ensaios de desgaste foram realizados nos seis sistemas estudados. O ensaio foi realizado em configuração pino sobre disco (sem lubrificação). O equipamento utilizado foi o tribômetro Microphotonics, modelo SMT-A/0100-MT/60/NI, instalado no Laboratório de Desgaste - Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFGM. O software Nanovea Tribometer V1.5 foi utilizado para monitorar os resultados de coeficiente de atrito e força de atrito. Todos os testes foram realizados em umidade em torno de 45% e 50% e temperaturas entre 19°C e 21°C. Os parâmetros utilizados nos ensaios foram:

- ✓ Raio da trilha: 3 mm;
- ✓ Distância percorrida: 2500 m;
- ✓ Velocidade de rotação: 380 rpm;
- ✓ Tempo de ensaio: 5 horas e 50 minutos para cada amostra
- ✓ Material da esfera: WC/Co;
- ✓ Diâmetro da esfera: 8 mm;
- ✓ Força normal: 10 N

As condições utilizadas no teste de desgaste por deslizamento foram selecionadas de forma a diferenciar claramente os parâmetros quantitativos e qualitativos do desgaste para cada um dos materiais estudados, permitindo a comparação entre os sistemas.

6. Resultados e Discussão

6.1. Composição Química do Aço IF

A composição química do aço IF utilizado como substrato em todos os sistemas em estudo é mostrado na Tabela VI.1. As análises foram realizadas pela empresa Companhia Siderúrgica de Tubarão-CST e obtidos a partir da técnica de espectroscopia de emissão ótica no equipamento Thermo Electron, modelo ARL 4460. Os elementos carbono e nitrogênio foram quantificados com analisadores LECO.

Tabela VI.1. Composição Química (%p) do aço IF.

Elementos (%p)								
C	N	Ti	Nb	P	S	Al	Si	Mn
0.005	0.006	0.049	0.002	0.012	0.0071	0.025	0.012	0.12

De acordo com os resultados apresentados na Tabela VI.1, observa-se que a composição química do aço IF está de acordo com a faixa de variação prevista para aços IF (KRAUSS, 1991), onde é perceptível a baixa concentração dos elementos intersticiais carbono e nitrogênio em relação aos aços carbono comuns.

6.2. Rugosidade

A Figura 6.1 ilustra os valores de rugosidade medidos para todos os sistemas em estudo. Nota-se que o processo de nitretação a plasma aumentou os valores dos parâmetros bidimensionais de rugosidade Ra e Rq. Esse incremento na rugosidade foi maior para o sistema N475 e menor para o sistema N500. Já o encruamento prévio à nitretação a plasma aumentou em mais de duas vezes esses parâmetros, apesar das condições selecionadas para o tratamento não terem sido severas.

Sabe-se que ambos os processos utilizados (*shot peening* e nitretação a plasma) podem aumentar a rugosidade superficial do material base (BAGHERI *et al.*, 2009; D'HAEN *et al.*, 1995).

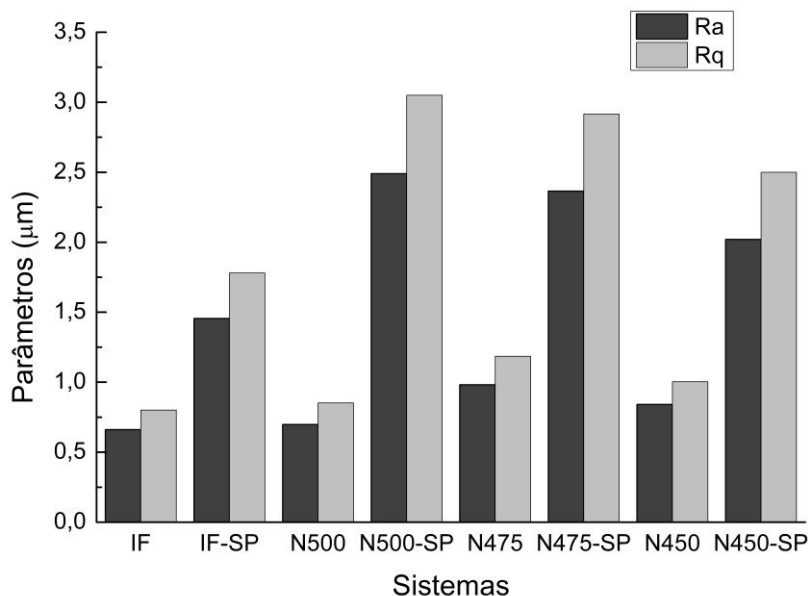


Figura 6.1. Parâmetros Ra e Rq dos sistemas.

Fatores como maior taxa de pulverização catódica, maior composição de hidrogênio no plasma, temperatura, tempo e formação de poros na camada de compostos estão relacionadas com esse aumento na rugosidade (SINGH *et al.*, 2006). No processo de *shot peening*, a alteração da superfície pode ser devido às condições utilizadas durante o tratamento (HASSANI-GANGARAJ *et al.*, 2014).

6.3. Microestrutura

Aço IF

Na Figura 6.2 está ilustrada a microestrutura da seção transversal do aço IF obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1000 vezes. Observa-se que o aço IF apresenta microestrutura ferrítica, com grãos grandes e razoavelmente equiaxiais e algumas inclusões, típicos do aço em questão.

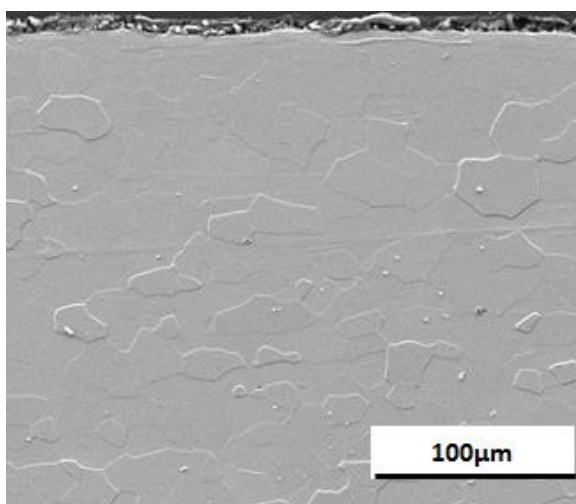


Figura 6.2. Microestrutura transversal do aço IF obtida por MEV. Aumento de 1000X.

A microestrutura do aço IF com encruado por processo de *shot peening* (IF-SP) pode ser visualizada na Figura 6.3.

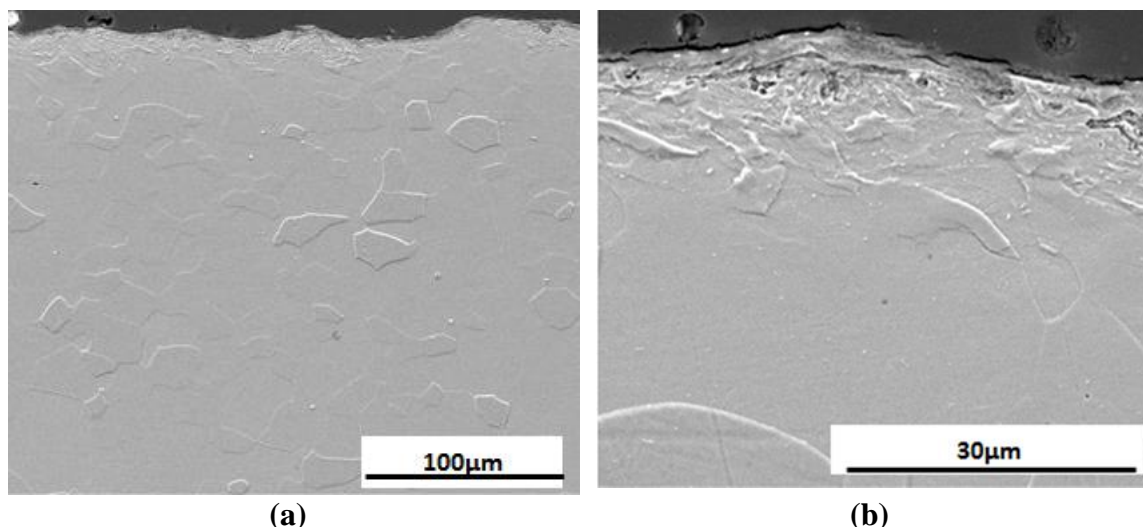


Figura 6.3. Microestrutura transversal do aço IF-SP obtida por MEV. (a) Aumento de 1000X, (b) aumento de 5000X.

As micrografias revelam irregularidades na superfície do aço IF-SP quando comparada ao aço IF como recebido. Essas irregularidades são resultantes do impacto com as esferas de aço no processo de *shot peening*. Também são observadas alterações na microestrutura do material próximo à superfície e um elevado nível de heterogeneidade no material. Segundo WRÓBLEWSKI E SKALSKI (2006) esta diversidade pode ser explicada não apenas pela dispersão aleatória dos impactos, mas também pelas suas

interações com a superfície do aço originando uma camada superficial com características de escoamento plástico. De acordo com a Figura 6.3b, a profundidade de deformação provocada pelo processo *shot peening* variou em torno de 20 μm . Nenhuma alteração foi observada ao longo da profundidade do material.

Sistemas Nitretados

A análise das micrografias dos sistemas nitretados apresentadas na Figura 6.4 demonstrou a existência, próxima à superfície, de uma camada mais compacta e uma segunda região logo abaixo desta em que se observa a presença de precipitados na matriz ferrítica. Essas regiões observadas por MEV foram formadas no processo de nitretação e representam, respectivamente, a camada de compostos e a zona de difusão, onde o nitrogênio é encontrado em solução sólida e na forma de nitretos.

Os precipitados encontrados na zona de difusão apresentaram duas morfologias distintas. Na região logo abaixo da camada de compostos, observou-se a presença de precipitados na forma de agulhas grandes, enquanto que em maiores profundidades, ocorreu a presença de finos precipitados na forma de agulhas curtas na matriz ferrítica.

Precipitados com as mesmas morfologias foram encontrados anteriormente por MARQUES *et al.* (2006), LEE *et al.* (2010) e OLIVEIRA *et al.* (2002), GONTIJO *et al.*, 2004; ALVES *et al.* (2007) em aços IF e aços baixo carbono nitretados. Essas diferentes morfologias obtidas estão relacionadas com diferentes fases de nitretos formadas durante o processo de nitretação em função da variação da concentração de nitrogênio ao longo da amostra. Os nitretos na forma de agulhas formados próximo à superfície foram anteriormente identificados como γ' -Fe₄N e os nitretos na forma de agulhas curtas, como α'' -Fe₁₆N₂ (LEE *et al.*, 2010, GONTIJO *et al.*, 2004).

Em relação aos sistemas nitretados a 475°C e 450°C, no sistema sistema nitretado a 500°C verificou-se maior quantidade de precipitados na forma de agulhas grandes e até maiores profundidades, indicando que a condição de tratamento a 500°C permitiu concentrações mais elevadas de nitrogênio em maiores distâncias da superfície.

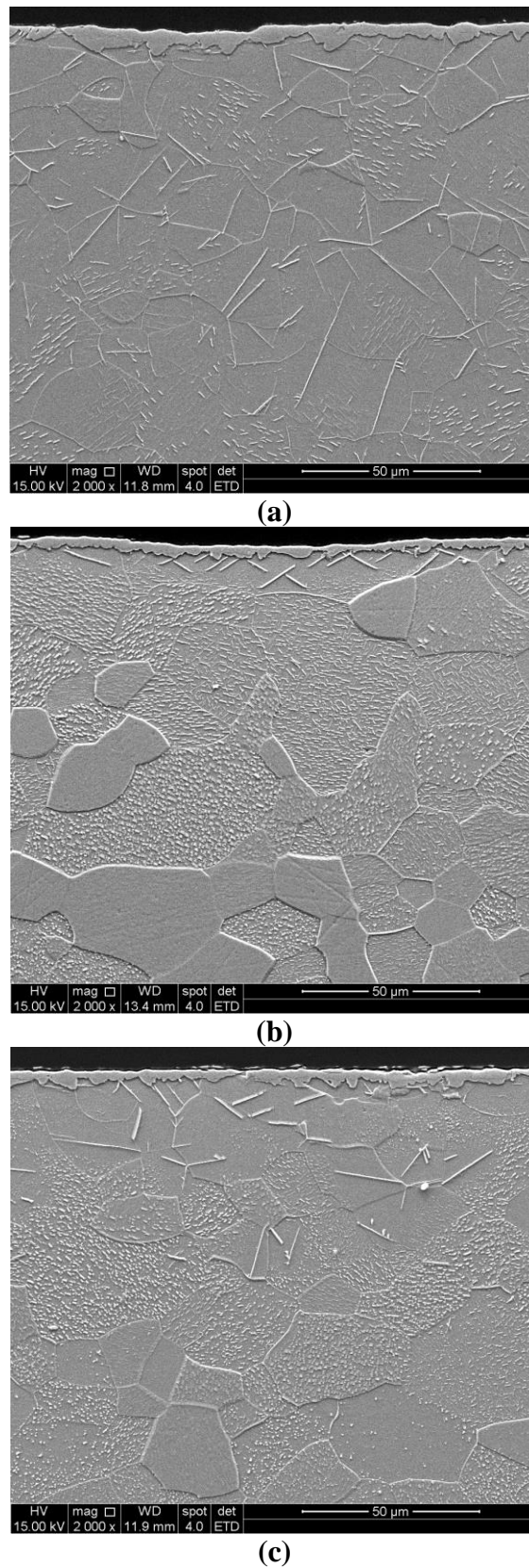


Figura 6.4. Imagens típicas de MEV das amostras de aço IF nitretadas a plasma em temperaturas de (a) 500°C, (b) 475°C e (c) 450°C.

Segundo ABDALLA *et al.* (2006), os tratamentos termoquímicos a plasma são muito sensíveis aos parâmetros de processamento aplicados. As espessuras da camada da camada de compostos e da zona de difusão podem variar com a temperatura, concentração de nitrogênio e com o tempo de permanência do tratamento. A espessura média da camada de compostos estimada a partir das imagens de MEV foi de 6,3 μm , 4,5 μm e 4,3 μm para as temperaturas de nitreção de 500°C, 475°C e 450°C, respectivamente.

Nas imagens de MEV com aumentos menores exibidas na Figura 6.5, nota-se que os precipitados da zona de difusão atingiram a profundidade de aproximadamente 250 μm em todos os sistemas nitretados a plasma. No entanto, esta não é a profundidade de fato alcançada, ensaios de dureza forneceram profundidades maiores, porém o MEV apresenta limitações dependendo do aumento utilizado. Observa-se também que houve uma intensa precipitação, comprovando a efetiva difusão do nitrogênio na estrutura do aço em função dos parâmetros selecionados no processo de nitreção a plasma.

Em função da baixa solubilidade do nitrogênio na fase Fe CCC, na camada de difusão, além de ser uma região com nitrogênio em solução sólida, nela ocorre uma precipitação de nitretos em finíssima escala. Enquanto o endurecimento por solução sólida é relativamente pouco significativo, o endurecimento por precipitação, que distorce e tensiona a matriz ferrítica, é o efeito predominante (ALVES JR, 2001)

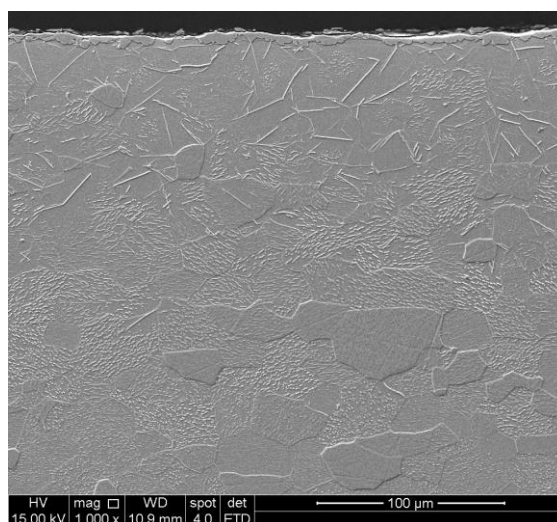
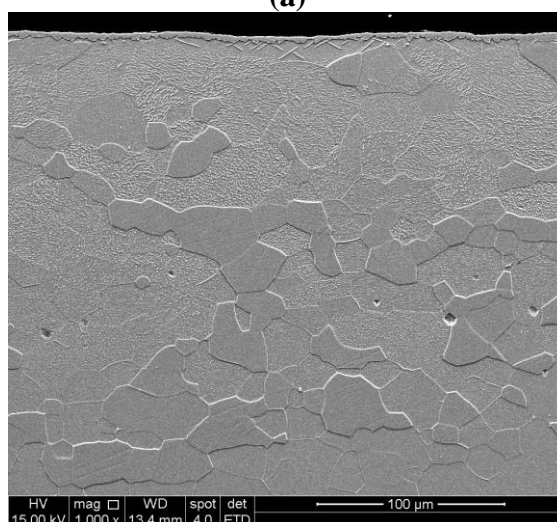
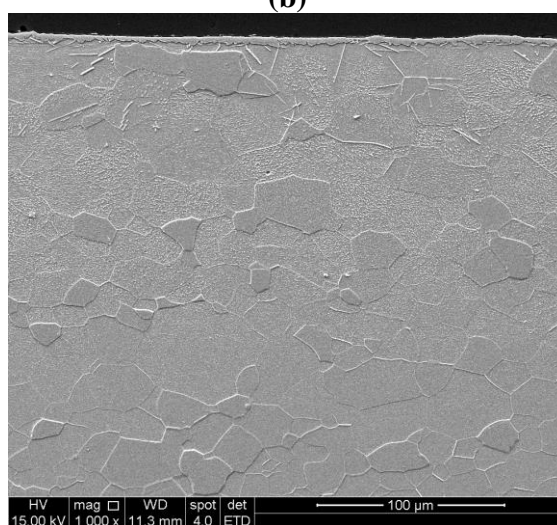
**(a)****(b)****(c)**

Figura 6.5. Imagens típicas de MEV das amostras de aço IF nitretadas a plasma nas temperaturas: (a) N500, (b) N475 e (c) N450.

Sistemas com *Shot Peening* e Nitretação

A Figura 6.6 mostra as imagens obtidas por MEV das amostras pré-encruadas pelo processo de *shot peening* e nitretadas em diferentes temperaturas. São observadas irregularidades próximas às superfícies em todas as temperaturas estudadas, provenientes da deformação causada pelo *shot peening*.

A partir das imagens, são identificadas as camadas de compostos próximas à superfície e logo abaixo os nitretos precipitados na forma de agulhas curtas formando a camada de difusão. Nas amostras nitretadas a plasma a 475°C e 450°C, os precipitados apresentaram tamanhos menores quando comparados à temperatura de nitretação de 500°C.

Com exceção da amostra N500-SP, nos sistemas nitretados com pré-*shot peening* não foi observada a presença de grandes agulhas de nitretos (γ' -Fe₄N), indicando que com o encruamento prévio à nitretação houve menor concentração de nitrogênio no interior da amostra, precipitando preferencialmente nitretos de ferro com baixa concentração de nitrogênio na zona de difusão. Mesmo para a condição nitretada a 500°C com pré-*shot peening*, a quantidade desse tipo de nitreto formado foi muito inferior comparado ao sistema apenas nitretado na mesma temperatura (N500).

Apesar de apresentarem ondulações oriundas do *shot peening*, as espessuras estimadas das camadas de compostos a partir das imagens de MEV foram semelhantes às obtidas nos sistemas apenas nitretados, com valores de 6 μm , 4,5 μm e 3,9 μm para as temperaturas de nitretação de 500°C, 475°C e 450°C, respectivamente.

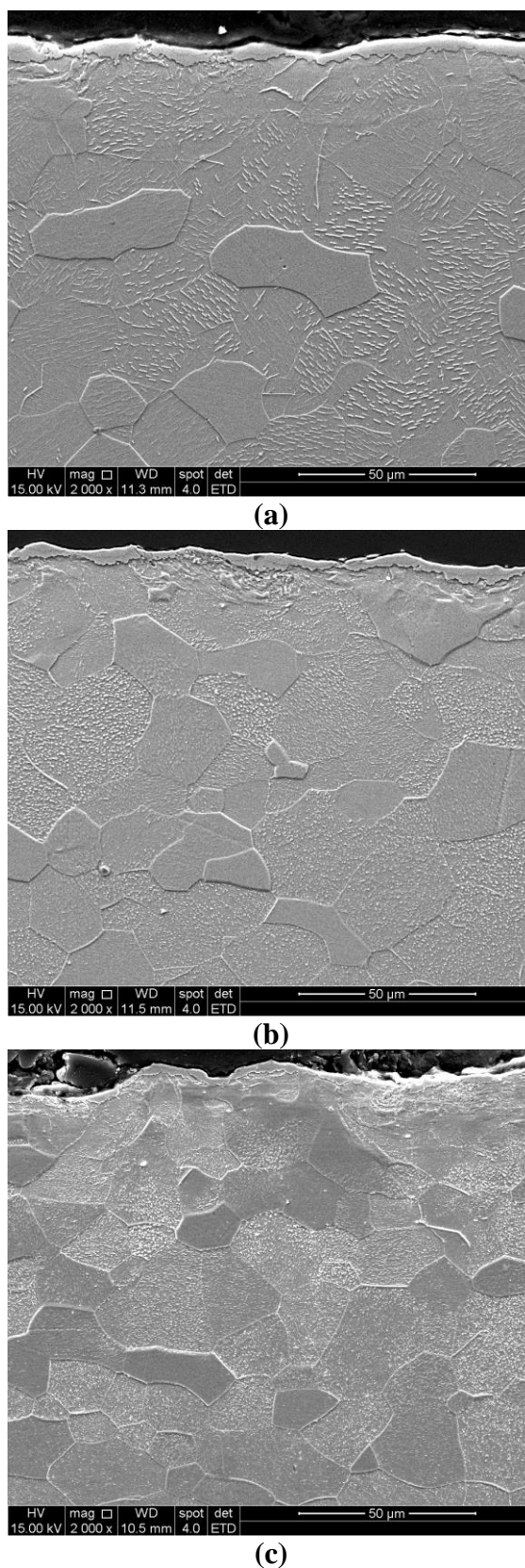


Figura 6.6. Imagens típicas de MEV dos sistemas de aço IF com *shot peening* e nitretadas (a) N500-SP, (b) 475-SP e (c) 450-SP.

6.4. Identificação de fases por Difração de Raios-X

Sistemas sem *Shot Peening*

A Figura 6.7 apresenta o difratograma de raios x para o aço IF.

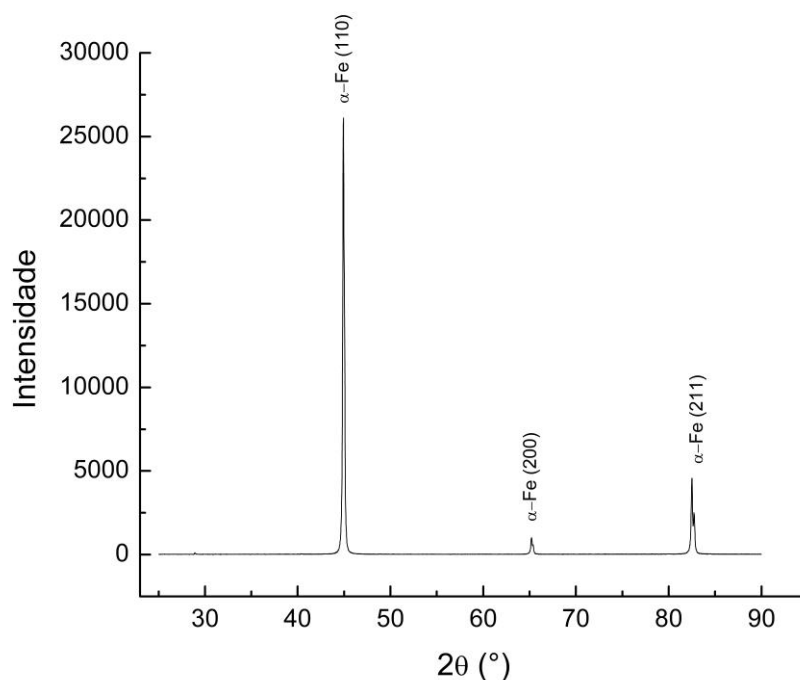


Figura 6.7. Difratograma do aço IF.

De acordo com o difratograma acima, a única fase encontrada no aço IF foi a ferrita (Fe- α ou Fe CCC) com o pico mais intenso para o plano (110). O parâmetro de rede calculado foi igual a 0,2861 nm.

Nos difratogramas dos sistemas nitretados, apresentados nas Figuras 6.8, 6.9 e 6.10 também foi observada a presença da fase α -Fe. Os parâmetros de rede calculados para esta fase foram ligeiramente superiores ao da fase α -Fe do aço IF. A Tabela VI.2 resume os valores dos parâmetros de rede calculados.

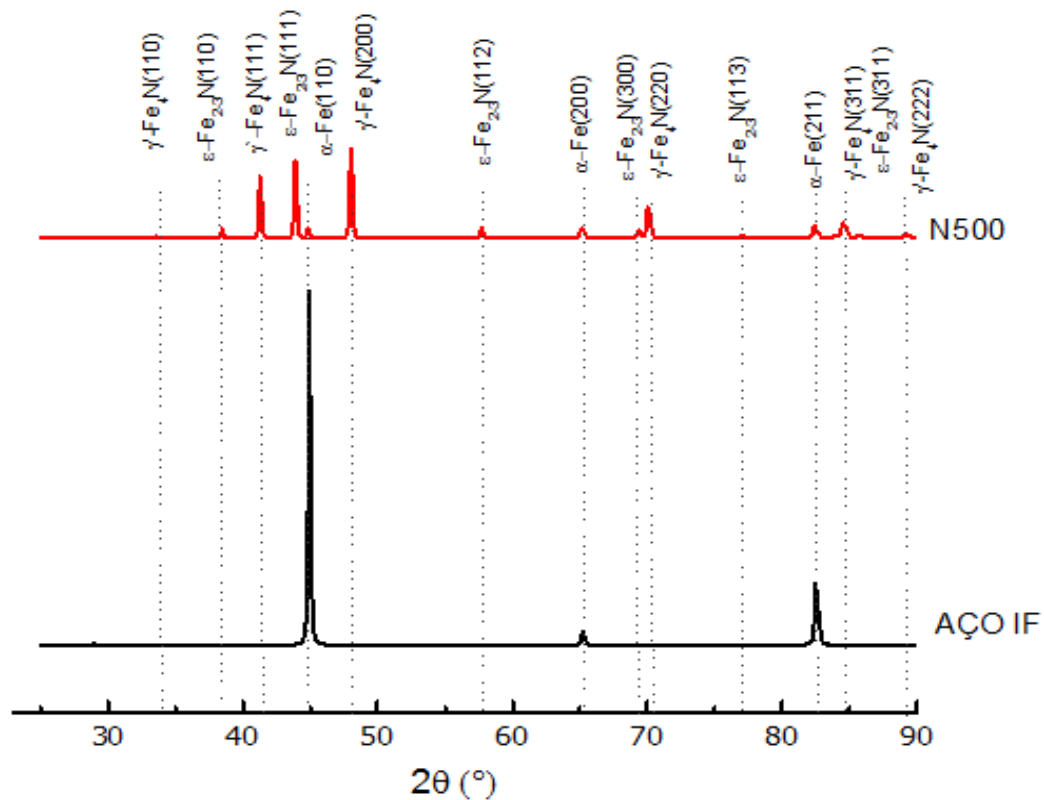


Figura 6.8. Difratoograma do aço IF e sistema nitretado a plasma a 500°C (N500).

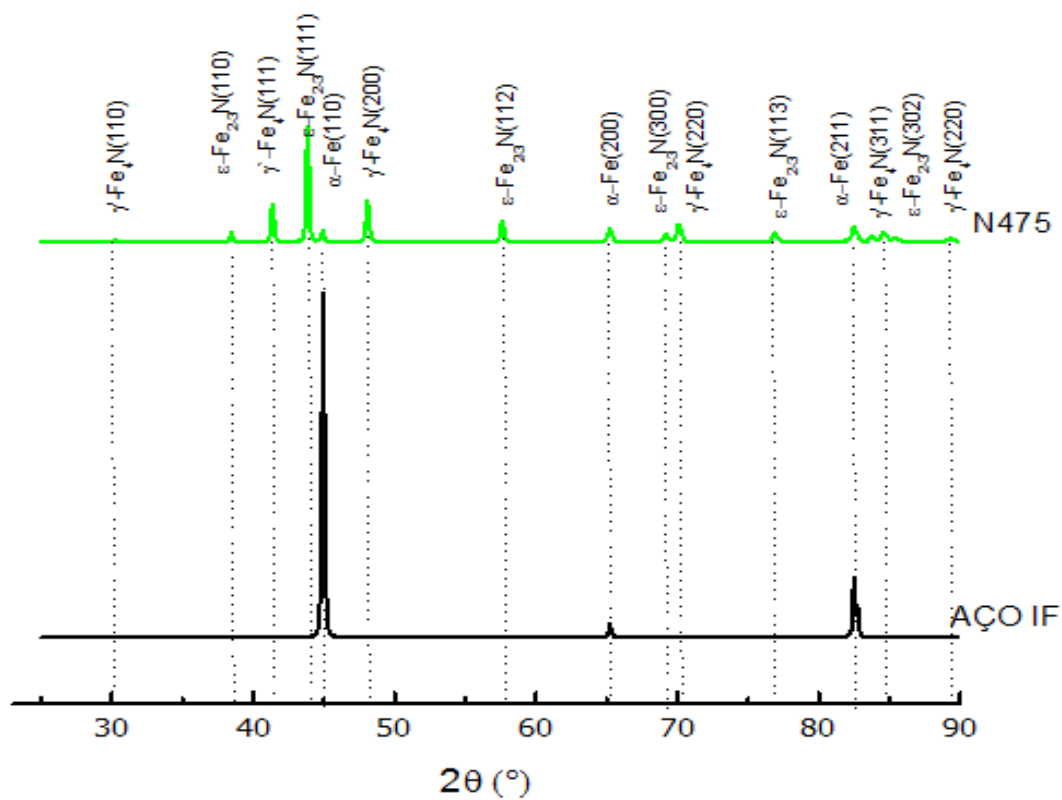


Figura 6.9. Difratoograma do aço IF e sistema nitretado a plasma a 475°C (N475).

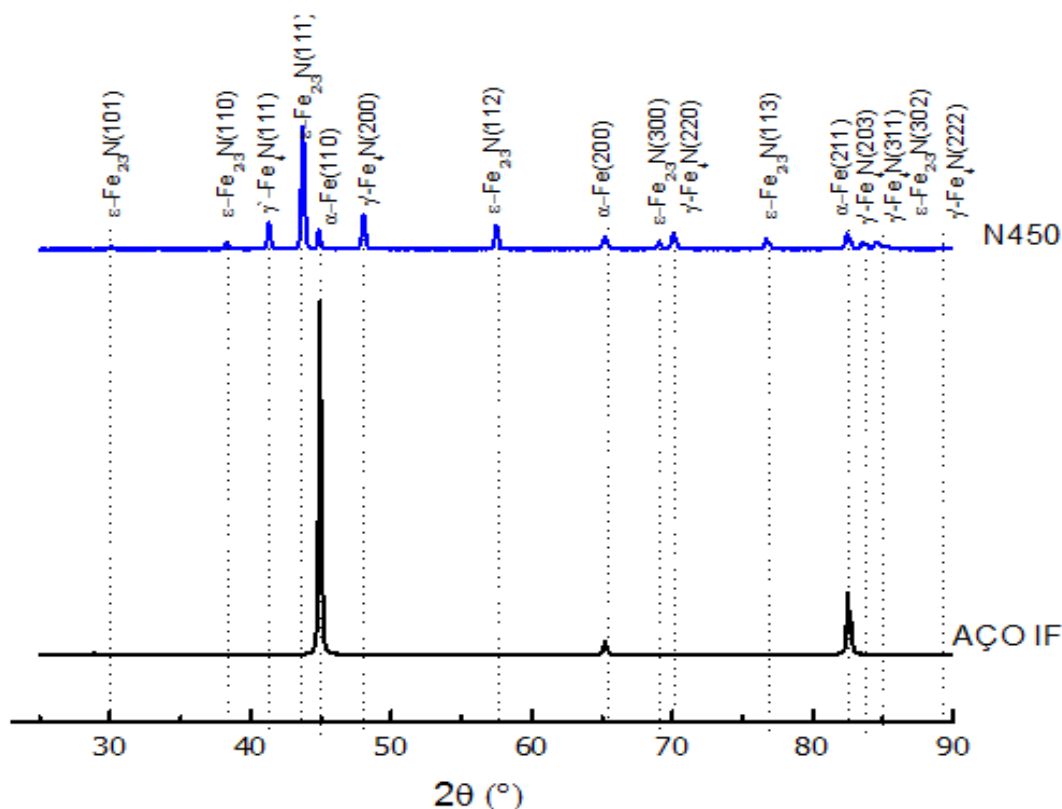


Figura 6.10. Difratoograma do aço IF e sistema nitretado a plasma a 450°C (N450).

Além da fase Fe- α , verificou-se também a presença de nitretos de ferro Fe_{2-3}N (ϵ -hcp, ICDD 73-212, 76-0090 e 83-0879) e Fe_4N (ICDD 86-0231). As orientações cristalográficas preferenciais para a fase ϵ - Fe_{2-3}N foram (111) e (002) e para a fase γ' - Fe_4N foram (200) e (111). Os parâmetros de rede calculados para a fase γ' - Fe_4N apresentaram valores em torno de 0,380nm, bem próximos ao informado na ficha ICDD 86-0231 (0,3796).

De acordo com o diagrama de fases Fe-N, a fase ϵ - Fe_{2-3}N é formada em maiores concentrações de nitrogênio (11% e 11,35%) e a fase γ' - Fe_4N é formada entre 5,7% e 6,1% de nitrogênio. Verificou-se que na amostra nitretada a 500°C a relação entre as intensidades dos picos das fases de nitretos e da fase α -Fe foi maior, sugerindo maior quantidade de nitretos com alta concentração de nitrogênio nessa condição quando comparada às temperaturas de 475°C e 450°C. Esse fato pode ser comprovado pela maior quantidade de nitretos na forma de agulhas grandes obtido nessa condição, como mostrado na Figura 6.4.

Segundo SUN e BELL (1991), normalmente uma camada de compostos bifásica é formada na nitretação de aços baixa liga, mesmo quando é utilizado plasma de nitrogênio livre de carbono. Na região mais externa da camada de compostos é esperada uma predominância da fase ϵ - Fe_{2-3}N , enquanto que na região mais interna a fase γ' - Fe_4N predomina. Além dessas fases, na região de difusão com menores concentrações de nitrogênio, a fase α'' - Fe_{16}N_2 é observada (LEE *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2002, GONTIJO *et al.*, 2010, ALVES *et al.*, 2007).

A presença da fase α'' - Fe_{16}N_2 não foi constatada nos difratogramas dos sistemas nitretados, uma vez que os picos referentes a esta fase sobrepõem os picos de α -Fe (LEE *et al.*, 2010; GONTIJO *et al.*, 2010). No entanto, as imagens de MEV da Figura 6.4 desses sistemas revelaram a presença de precipitados com a mesma morfologia desta fase (agulhas curtas) e em maiores profundidades da zona difusão, sugerindo que houve a formação desta fase.

Sistemas com *Shot Peening*

A Figura 6.11 ilustra os difratogramas dos aços IF e IF com pré- *shot peening*.

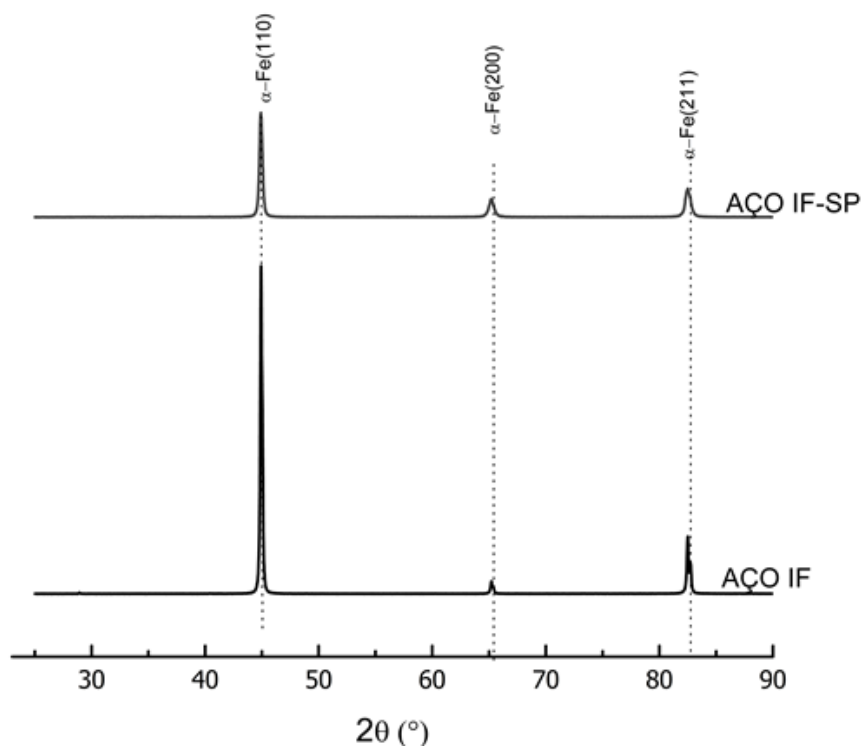


Figura 6.11. Difratograma do aço IF com *shot peening* (IF-SP).

De acordo com o difratograma, observa-se que, assim como no aço IF sem encruamento por *shot peening*, apenas as fases correspondentes ao Fe- α foram encontradas, com o pico mais intenso no plano (110). O parâmetro de rede calculado para a fase Fe- α foi igual a 0,2866 nm. Observa-se também que os picos difratados no aço IF-SP apresentaram menor intensidade e são ligeiramente mais largos quando comparado ao aço IF. Tal comportamento está relacionado com as tensões introduzidas pelo processo mecânico de *shot peening* (FERKEL *et al.*, 3003).

De acordo com CULLITY (1978), quando um metal é deformado plasticamente, ocorre o deslizamento dos grãos e estes mudam suas formas. Se as tensões no interior do material, provocadas pela deformação plástica não forem uniformes, surgem regiões nas quais o espaçamento do plano difere do espaçamento em regiões adjacentes. Estas regiões resultam em alargamento e menor intensidade dos picos difratados em relação à sua posição original, antes da deformação plástica.

Os difratogramas das amostras nitretadas a plasma com encruamento prévio estão mostrados nas Figuras 6.12, 6.13 e 6.14. Para esses sistemas (N500-SP, N475-SP e N450-SP) foram identificadas as fases Fe- α , ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N. Os parâmetros de rede calculados para a fase Fe- α estão apresentados na Tabela VI.2.

Foi observado que com a redução da temperatura de nitretação (N475-SP e N450-SP) houve um aumento da intensidade do pico relativo à fase Fe- α . Considerando a baixa profundidade de penetração dos raios-X em análises de difração, os resultados de DRX obtidos nesse trabalho se referem basicamente à camada de compostos. Sendo assim, a maior intensidade dos picos da fase Fe- α nas amostras N475-SP e N450-SP indicam que em menores temperaturas de nitretação houve menor formação de nitretos de ferro dos tipos γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N. Como não foram observados precipitados na forma de agulhas grandes nas condições N450-SP e N475-SP, acredita-se que as fases γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N verificadas nos difratogramas sejam referentes à camadas de compostos.

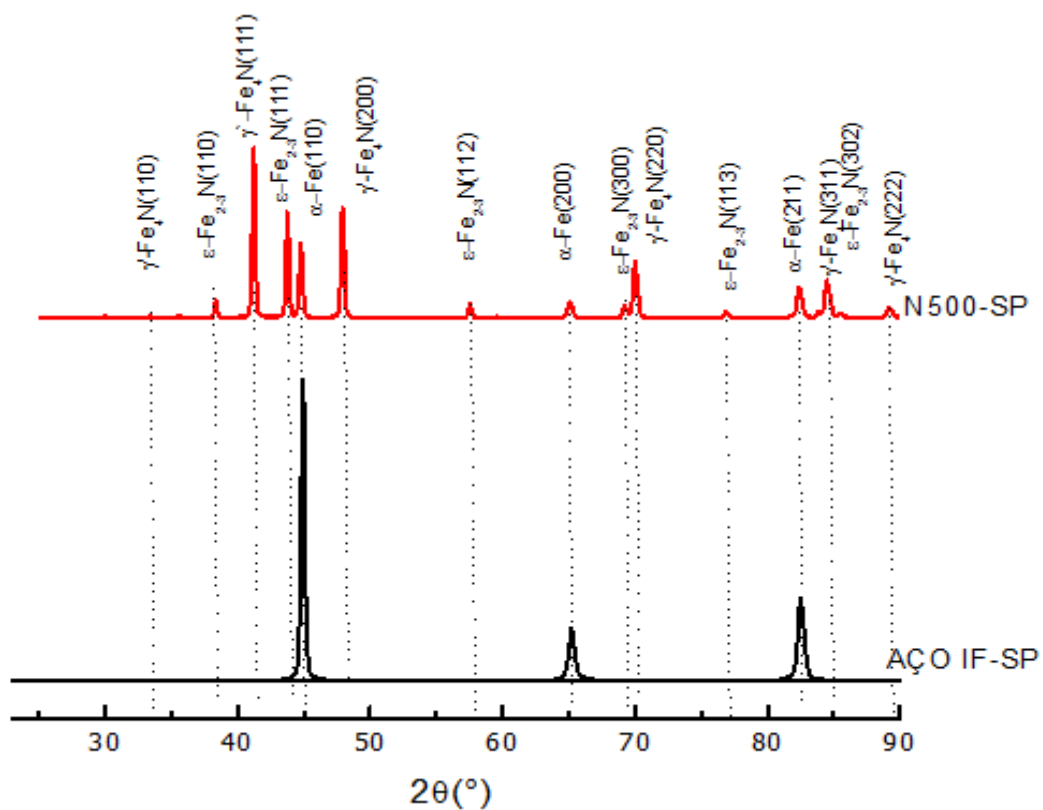


Figura 6.12. Difratogramas do aço IF e sistema nitretado a plasma a 500°C (N500-SP).

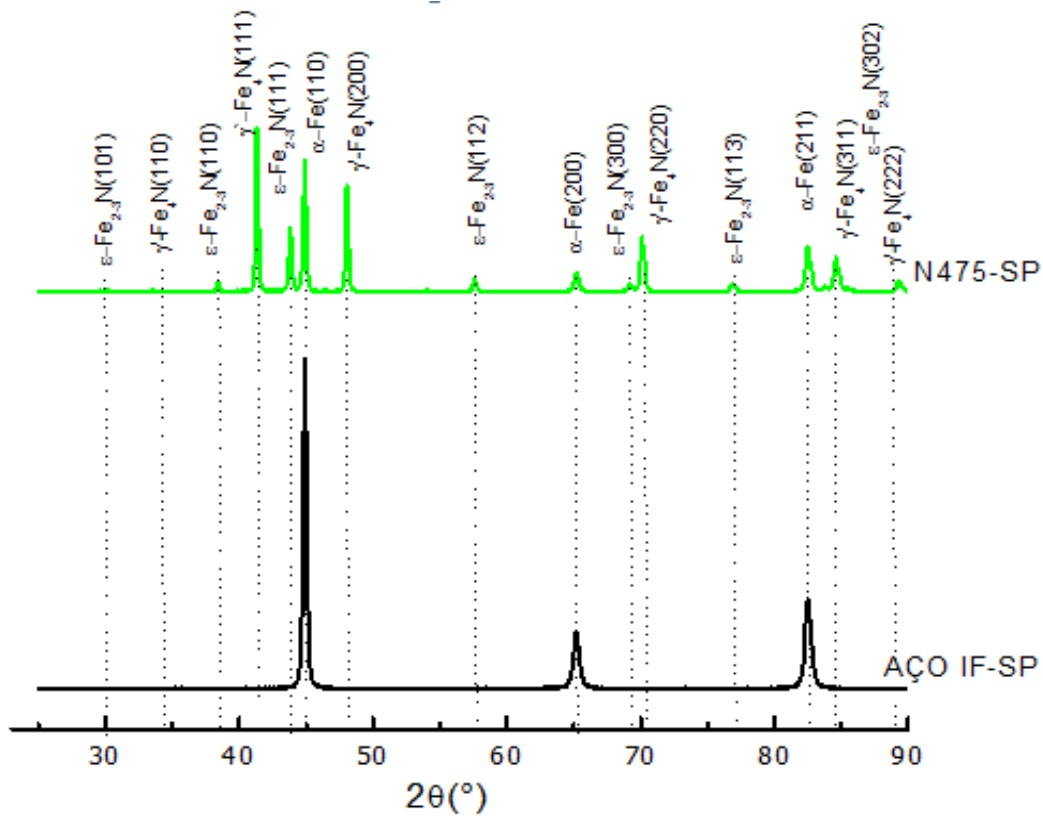


Figura 6.13. Difratogramas do aço IF e sistema nitretado a plasma a 475°C (N475-SP).

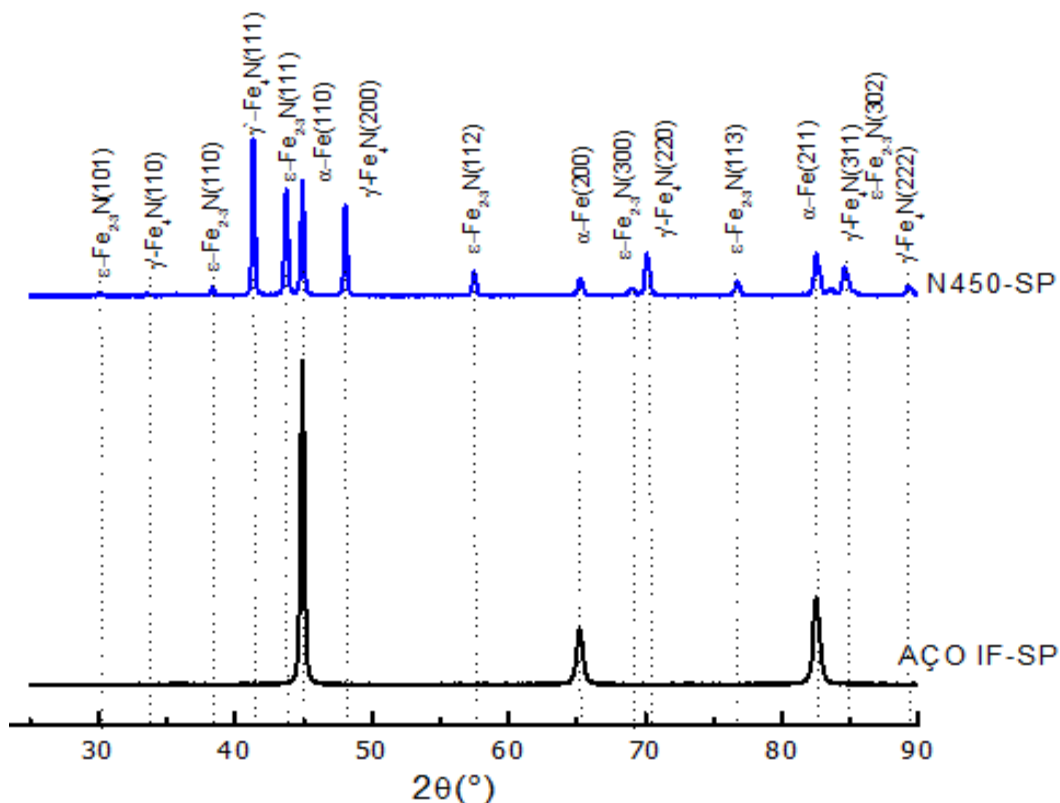


Figura 6.14. Difratomogramas do aço IF e sistema nitretado a plasma a 450°C (N450-SP).

O aumento na intensidade do pico referente à fase Fe- α foi verificado também ao comparar os sistemas nitretados com e sem *shot peening* em todas as temperaturas, sugerindo que nas amostras com encruamento prévio à nitretação também houve menor formação de nitretos de ferro ricos em nitrogênio γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N.

Os resultados de MEV e DRX indicaram que o processo de *shot peening* antes da nitretação ocasionou a formação de nitretos com menores concentrações de nitrogênio. Medidas dos perfis bidimensionais (Figura 6.1) das amostras revelaram que o pré-tratamento mecânico alterou a superfície dos aços IF, aumentando sua rugosidade. Sabe-se que uma superfície rugosa pode dificultar a nitretação de peças, comprometendo a eficiência do processo termoquímico (SINGH *et al.*, 2006). Sendo assim, acredita-se que a rugosidade pode ter prejudicado a difusão do nitrogênio no aço, diminuindo sua concentração no interior da amostra e precipitando apenas nitretos de ferro do tipo α'' -Fe₁₆N₂ na zona de difusão.

Tabela VI.2. Parâmetros de rede calculados para a fase Fe- α dos sistemas.

Sistemas	Parâmetro de rede (nm)
	α-Fe (211)
Aço IF	0,286179
N500	0,286411
N475	0,286181
N450	0,286345
IF-SP	0,28663
N500-SP	0,28665
N475-SP	0,28637
N450-SP	0,28615

A Figura 6.15 resume as mudanças nos valores do parâmetro de rede da fase Fe- α (211) em função de temperaturas distintas utilizadas na nitretação a plasma. Esse resultado não é comum de ser observado em nitretação convencional, onde se espera que os picos de difração referentes a essa fase não se desloquem (KIM *et al.*, 2003). Essas mudanças podem ter acontecido em função de um possível aumento da concentração de nitrogênio em solução sólida na fase Fe- α . Para os sistemas nitretados a plasma sem encruamento prévio, os parâmetros de Fe- α são mais baixos do que os referentes aos sistemas pré-encruados, com exceção da temperatura 450°C. A solubilidade do nitrogênio é muito baixa à temperatura ambiente (0,0001%) e na temperatura de 590°C é igual a 0,1%. Ou seja, com o aumento da temperatura há uma previsão de maior solubilidade do nitrogênio dissolvido no Fe- α .

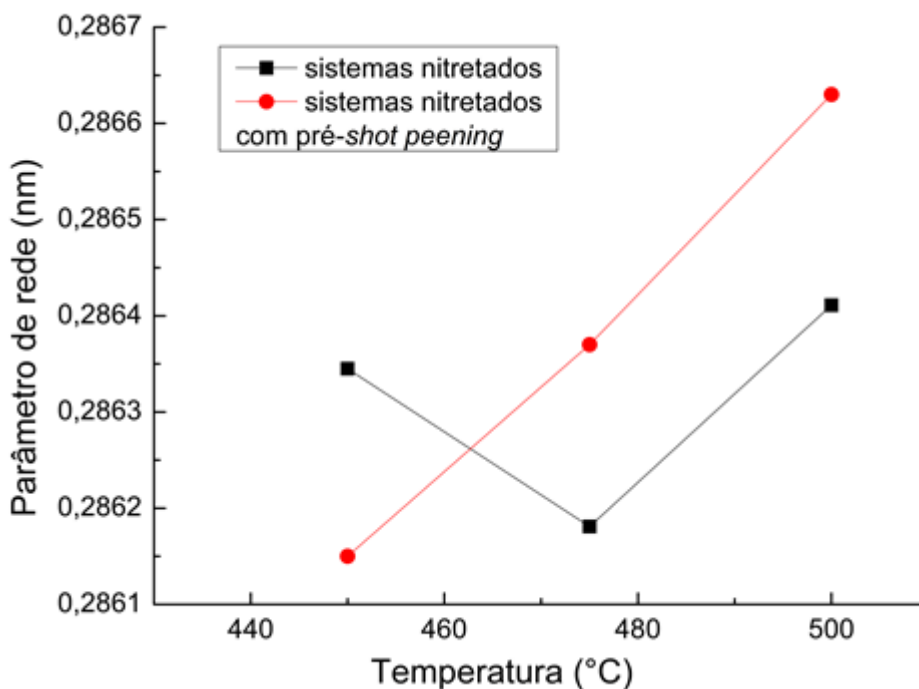


Figura 6.15. Alteração do parâmetro de rede da fase Fe- α dos sistemas nitretados a plasma com e sem encruamento prévio.

Uma das principais vantagens dos processos de nitretação a plasma é a possibilidade de se obter maior concentração de elementos intersticiais em relação aos processos de nitretação convencionais (LEYLAND *et al.*, 2000). Além disso, na configuração DC-triodo utilizada neste trabalho, maiores níveis de ionização em descarga são obtidos quando comparados à configuração DC-diodo. Nessa configuração, as pressões utilizadas são muito baixas, levando a uma maior dissociação e conseqüentemente a uma quantidade maior de nitrogênio atômico que chega até a amostra (AVELAR-BATISTA *et al.*, 2003). Esses fatos podem ter levado a um teor de nitrogênio maior na superfície do que outros registrados na literatura.

6.5. Ultramicrodureza

Sistemas Nitretados

As curvas médias de dureza em função da profundidade das amostras de aço IF e aço IF nitretadas em diferentes temperaturas estão apresentadas na Figura 6.16.

Observa-se que o processo de nitretação a plasma aumentou a dureza do aço IF não apenas na superfície, mas também ao longo da profundidade do material. As curvas dos sistemas nitretados apresentaram valores de dureza máximos próximo à superfície e estes diminuíram gradativamente à medida que a distância da superfície aumentou, até atingir o valor do substrato de aço IF.

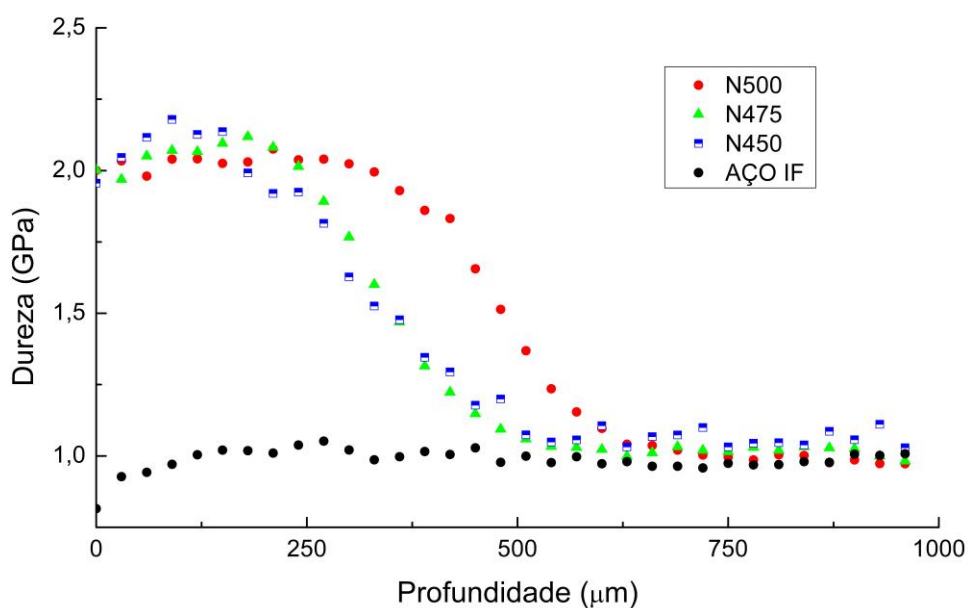


Figura 6.16. Perfil de dureza *versus* profundidade das amostras de aço IF e aço IF nitretadas em diferentes temperaturas. Força: 1900 mN

Os valores de dureza obtidos para os sistemas N500, N475 e N450 atingiram aproximadamente 2 GPa, enquanto a dureza do aço IF sem tratamento a plasma foi em média 0,98 GPa. Esses resultados ilustram que houve um endurecimento significativo do aço IF quando nitretado a plasma durante 4 horas nas temperaturas de 500°C, 475°C e 450°C, comprovando a eficiência do tratamento termoquímico a plasma em aços IF.

Os elevados valores de dureza em profundidades de até aproximadamente 150 μm encontrados para as três temperaturas de tratamento não apresentaram diferença significativa. A presença de um patamar em menores profundidades, com valores de dureza independentes da temperatura de nitretação foi obtido por PINEDO *et al.* (2004). Segundo os autores, o perfil de dureza é coincidente com a forma do perfil de concentração de nitrogênio através da camada nitretada e está relacionada com os mecanismos intrínsecos ao processo de nitretação.

SUN E BELL *et al.* (1997), em estudo de modelamento numérico de nitretação a plasma de aços de baixa liga indicaram a presença de três tipos possíveis de perfis de nitretação, dependendo dos mecanismos atuantes. O modelo difusional (curva 1 da Figura 6.17) é baseado na difusão do nitrogênio apenas na fase Fe- α . Se o teor de nitrogênio ultrapassa a solubilidade máxima e dependendo da presença de elementos de liga, o perfil da nitretação é descrito pelo modelo denominado perfil de N real (curva 2 da Figura 6.17). Este modelo prevê uma interface difusa entre a camada nitretada e o núcleo do aço, esse perfil é o que se adequa às condições de estudos realizados neste trabalho de nitretação em aço IF. Um terceiro perfil (curva 3 da Figura 6.17) é proposto para os aços com alto teor de elementos de liga e é denominado modelo de oxidação interna. Neste caso, há a previsão de uma interface abrupta entre a camada nitretada e o aço. A Figura 6.17 ilustra os diferentes perfis de nitretação propostos por SUN E BELL *et al.* (1997).

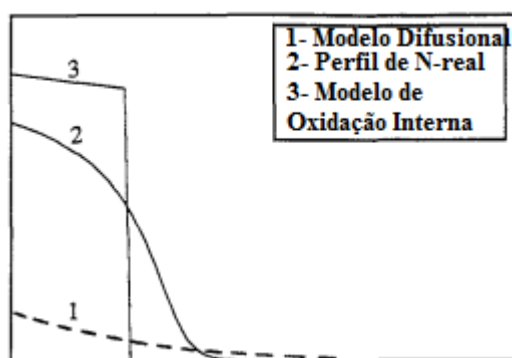


Figura 6.17. Desenho esquemático dos perfis de nitretação a plasma (SUN E BELL, 1997).

Ainda de acordo com a Figura 6.16, observa-se que apesar das durezas superficiais não apresentarem diferença significativa, observou-se que a condição N500 manteve elevada dureza até maiores profundidades quando comparada com as condições N475 e N450. O método para determinação da profundidade de endurecimento dos aços nitretados utilizado neste trabalho foi descrito por HASSANI-GANGARAJ *et al.* (2014) e considera a espessura da camada modificada como aquela correspondente à profundidade na qual a dureza excede em 10% a dureza do substrato.

Considerando este método, os resultados indicam que para um valor médio de dureza do aço IF de 0,98 GPa, a profundidade de endurecimento pode ser considerada como aquela em que o valor de dureza atinge aproximadamente 1,08 Gpa. Sendo assim, as profundidades de endurecimento médias obtidas nos sistemas nitretados a 500°C, 475°C e 450°C foram 590 µm, 510 µm, 500 µm, respectivamente.

Uma hipótese para a maior profundidade encontrada na temperatura de 500°C pode ser apoiada em modelos matemáticos de difusão desenvolvidos por SUN E BELL (1997) para simular o processo de nitretação a plasma em aços baixa liga. O modelo considera a difusão de nitrogênio na ferrita e nos precipitados de nitretos de ferro para estabelecer o equilíbrio local. De acordo com valores de constantes pré-exponenciais e energias de ativação fornecidos pelos autores, verificou-se que a difusão do nitrogênio na fase cfc γ' -Fe₄N ($4,71 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) é maior que a difusão do Fe- α ($4,71 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Sendo assim, a maior profundidade de endurecimento no sistema N500 pode ser consequência da grande quantidade de precipitados de nitreto de ferro do tipo γ' -Fe₄N.

Semelhante aumento da dureza superficial de aços IF nitretados a plasma a 500°C durante 2 horas foi obtido por LEYVA *et al.* (2011). Observou-se que a microdureza Vickers do sistema nitretado foi aproximadamente o dobro da dureza do aço IF, mas a profundidade de endurecimento obtida foi de 85 µm. SHEN *et al.* (2006) também obtiveram um aumento de 2,5 vezes na dureza de aços IF nitretados pelo método convencional. No entanto, a temperatura e o tempo utilizados neste trabalho foram 592°C durante 27 horas.

O aumento da dureza superficial dos aços IF nitretados a plasma foi proporcionado pela presença de nitrogênio em solução sólida e de nitretos. Os átomos de nitrogênio na rede cristalina do Fe- α e a formação de nitretos de ferro prejudicam o movimento das discordâncias e conseqüentemente dificultam a deformação plástica, aumentando a resistência mecânica.

Sistemas com *Shot Peening* e Nitretação

Na Figura 6.18 estão apresentadas as curvas médias de dureza versus profundidade do aço IF com *shot peening* e do aço IF com *shot peening* e nitretado em diferentes temperaturas.

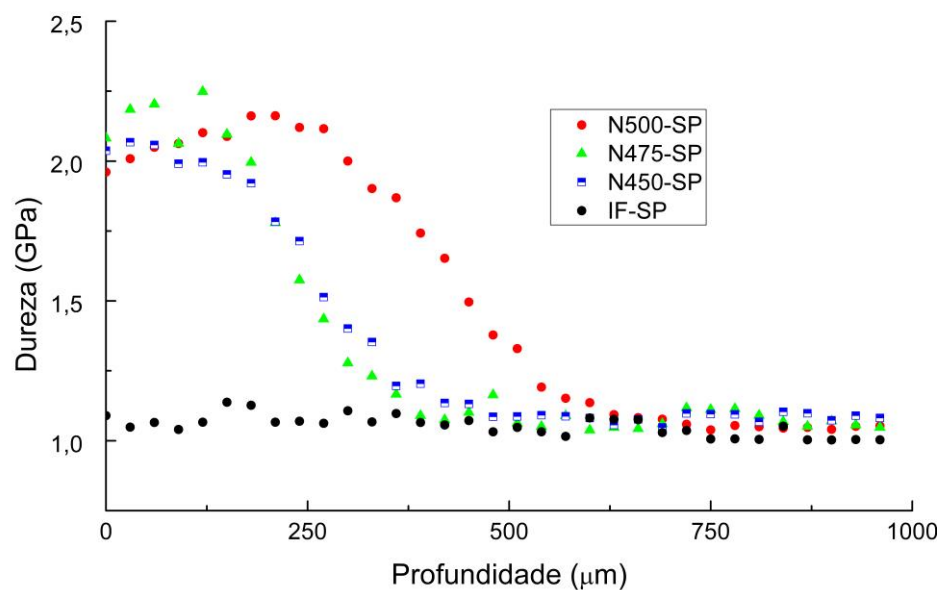


Figura 6.18. Perfil de dureza *versus* profundidade das amostras de aço IF-SP e IF-SP nitretadas em diferentes temperaturas. Força: 1900 mN

A Figura 6.18 mostra que os valores de dureza nas camadas superficiais nitretadas foram aproximadamente duas vezes maiores do que o aço IF com *shot peening* (IF-SP). O processo de nitretação a plasma aumentou a dureza nos aços com encruamento prévio, indicando que a nitretação após o encruamento é mais eficaz para o endurecimento superficial do que apenas o processo de *shot peening*.

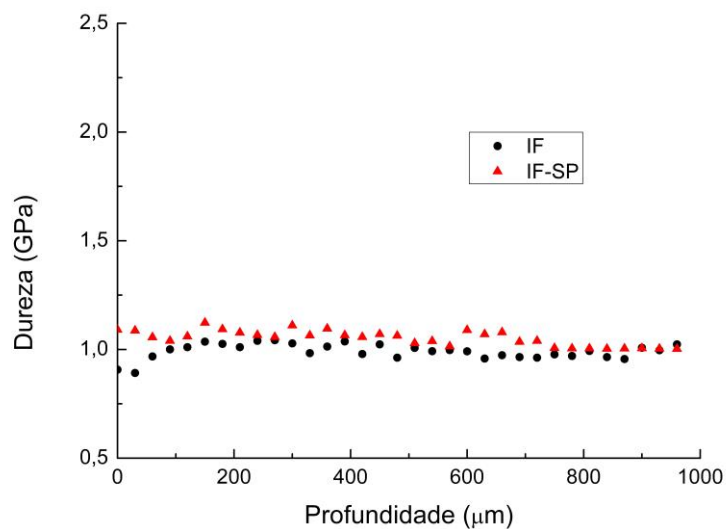
A análise dos resultados apresentados na Figura 6.18 indica que, assim como nos sistemas sem encruamento prévio, a maior profundidade de endurecimento foi obtida na amostra com maior temperatura de nitretação (N500-SP). Para um valor médio de dureza do aço IF-SP de 1,0 Gpa, a profundidade de endurecimento considerada é correspondente ao valor de 1,1 Gpa (10%). Para tal valor, os resultados de profundidade obtidos foram 600 μm , 410 μm e 420 μm para as temperaturas de 500°C, 475°C e 450°C, respectivamente.

De acordo com KRAUSS. (1991), para se alcançar uma profundidade de endurecimento de 500 μm em processos convencionais de nitretação são necessários tempos de 10 a 130 horas.

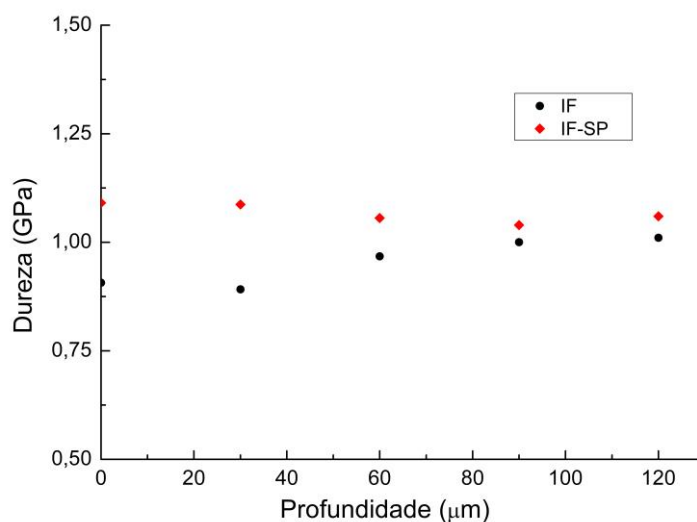
Sistemas sem *Shot Peening* X Sistemas com *Shot Peening*

A Figura 6.19 e 6.20 apresentam separadamente os perfis de ultra-microdureza na carga de 1900 mN dos sistemas IF e IF-SP e dos sistemas nitretados com e sem encruamento prévio, respectivamente.

A partir das curvas da Figura 6.19, verifica-se que o encruamento prévio aumentou em aproximadamente 15% a dureza do aço IF até de 30 μm . Com o aumento da profundidade, os valores de dureza entre os aços IF e IF-SP não apresentaram diferença significativa.



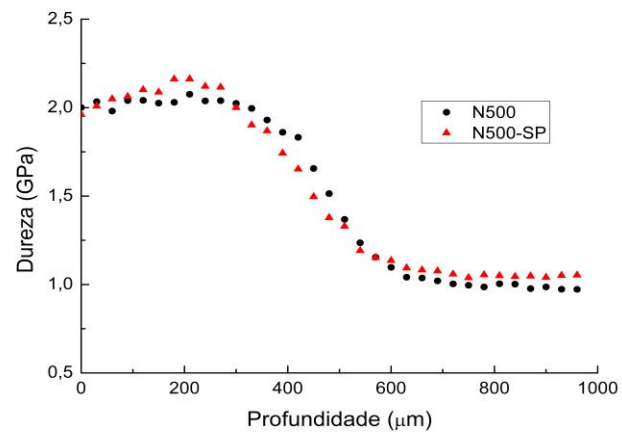
(a)



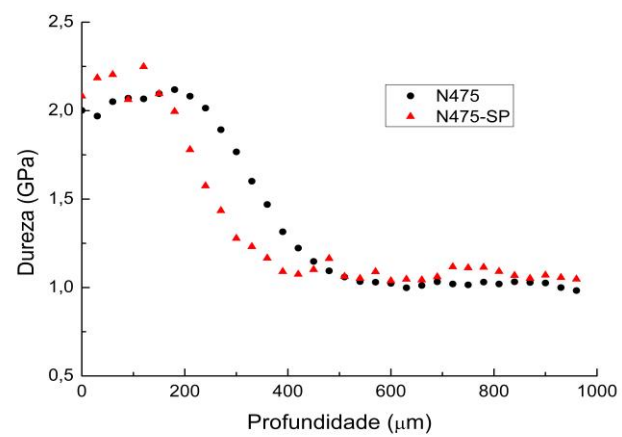
(b)

Figura 6.19. Perfis de ultramicrodureza dos aços IF e IF-SP (a) profundidade de até 1000 μm e (b) profundidade de até 130 μm . Força: 1900 mN

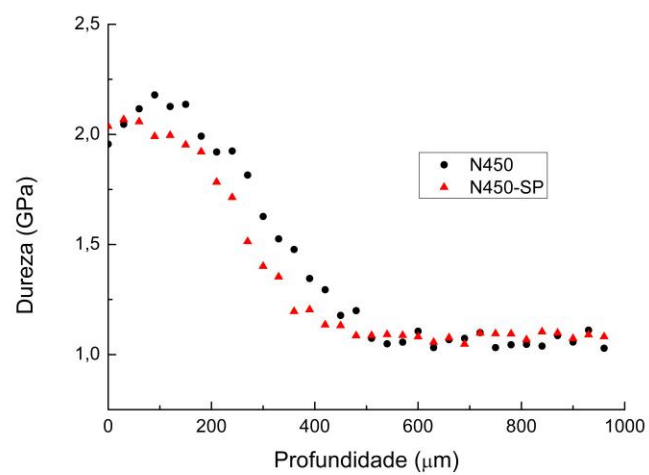
Na Figura 6.20 (a), (b) e (c) observa-se que o processo *shot peening* realizado antes da nitretação não alterou significativamente a dureza próximo à superfície do aço IF, como dito anteriormente. No entanto, as profundidades de endurecimento obtidas com o pré-encruamento foram ligeiramente inferiores comparada aos sistemas nitretados sem encruamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.20. Perfis de ultramicrodureza: (a) N500 e N500-SP (c) N475 e N475-SP (d) N450 e N450-SP. Força: 1900 mN

Os resultados obtidos nos perfis de ultramicrodureza apresentados nas Figuras 6.19 e 6.20 estão de acordo com a microestrutura e difração de raios-X: as imagens de MEV mostraram que o *shot peening* introduziu defeitos em uma camada muito superficial do material (aproximadamente de 20 μm) e aumentou a rugosidade das amostras. A menor profundidade de endurecimento dos sistemas com encruamento prévio pode ser consequência da menor difusão do nitrogênio no aço que foi causada pela elevada rugosidade superficial desses sistemas. As micrografias revelaram que nos sistemas com *shot peening*, houve a precipitação na zona de difusão somente de nitretos com menor concentração de nitrogênio, $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. A ausência de nitretos ricos em nitrogênio em maiores profundidades do material resultou em menores profundidades de endurecimento nos sistemas com pré-*shot peening*.

Ensaaios de nanodureza com controle de profundidade foram realizados nos sistemas, IF e IF-SP, N500 e N500-SP. Os perfis de nanodureza obtidos estão ilustrados na Figura 6.21 e 6.22, respectivamente.

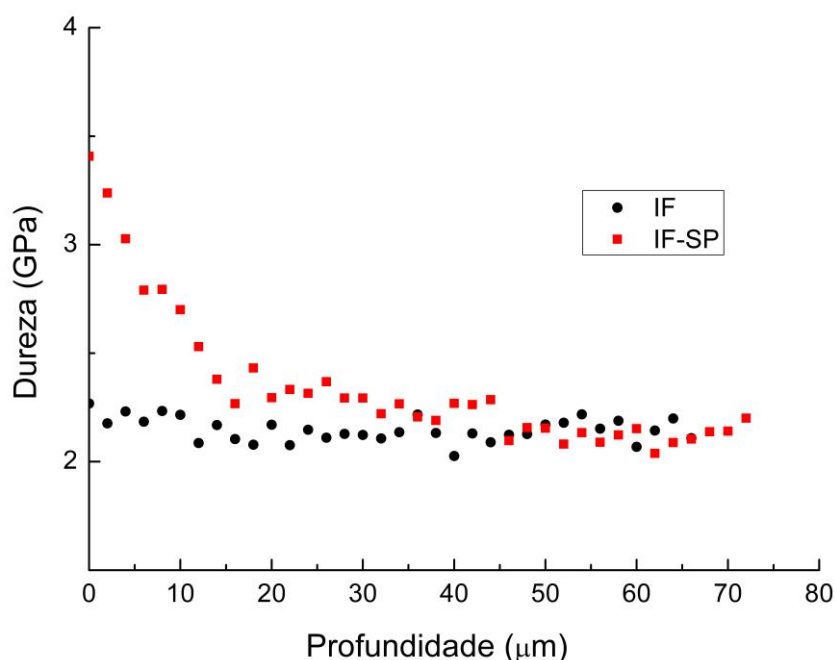


Figura 6.21. Perfis de nanodureza dos sistemas IF e IF-SP.

Na Figura 6.21 observa-se que a dureza do aço IF foi em média 2,1 GPa e a dureza do IF-SP atingiu valores de 3,5 GPa próximo à superfície. Com isso, tem-se que o encruamento provocado pelo processo de *shot peening* aumentou a dureza superficial do aço IF em aproximadamente 1,5 vezes e esse efeito foi observado até a profundidade de 20 μm . Esses resultados estão de acordo com a espessura da camada deformada mostrada nas imagens de MEV (Figura 6.3). Os valores de nanodureza superficial encontrados para o aço IF-SP e aço IF nitretados estão de acordo com os resultados de nanodureza obtidos por TONG *et al.* (2003).

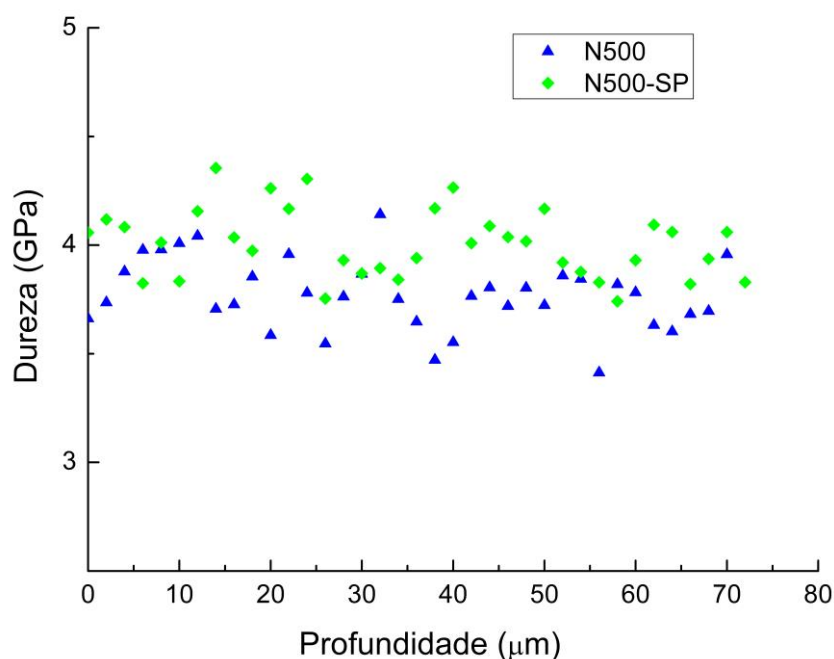


Figura 6.22. Perfis de nanodureza dos sistemas N500 e N500-SP.

A Figura 6.22 evidencia que apesar de próximas os valores de nanodurezas do sistema N500-SP foram ligeiramente superiores aos valores do sistema N500 até a profundidade de 70 μm . Além disso, a figura confirma ainda a existência de um patamar com valores constantes de dureza até a profundidade avaliada (70 μm). Esses valores de dureza em função do encruamento prévio à nitretação sugere que houve recristalização em função do tratamento a 500°C durante 4 horas, conforme resultado obtido por HAZRA *et al.* (2011) em trabalho sobre recristalização de aços IF, apresentados na Figura 6.23.

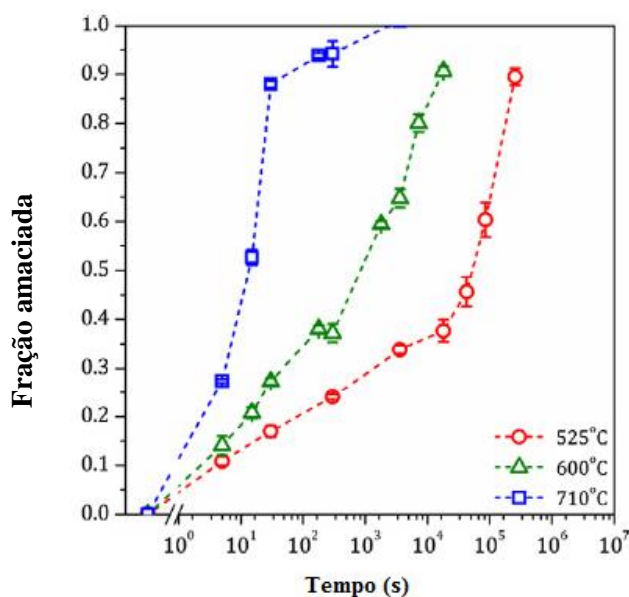


Figura 6.23. Fração amaciada em função do tempo de recozimento para as temperaturas de 525°C, 600°C, 710°C (HAZRA *et al.*, 2011)

Ainda na Figura 6.20 e 6.22, pode-se observar que para os mesmos sistemas, os valores de ultramicrodureza e nanodureza são diferentes, embora ambos sejam produzidas em equipamentos de dureza instrumentada. Segundo MEYER (1999) e QUIAN (2005), os valores de dureza podem variar com a carga e tendem a aumentar quando a carga utilizada diminui o que está relacionado com o fato da deformação plástica ocorrer apenas dentro de um grão ou em vários grãos.

6.6. Ensaios Desgaste por Deslizamento a Seco na Configuração Pino sobre Disco

Aço IF

A Figura 6.24 apresenta as curva típicas obtidas do teste de desgaste por deslizamento indicando o coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento de 2500m para o aço IF e aço IF com *shot peening* (IF-SP), utilizando uma força normal de 10N e contra-corpo de WC/Co.

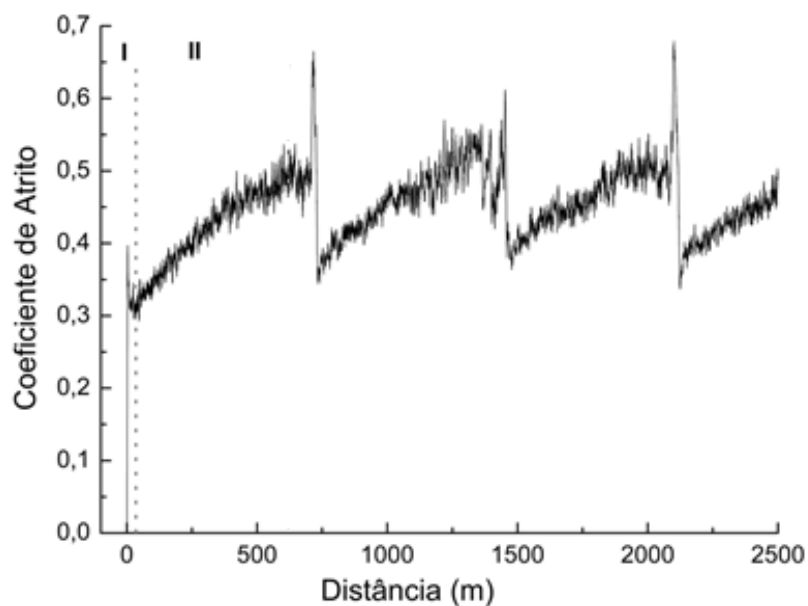
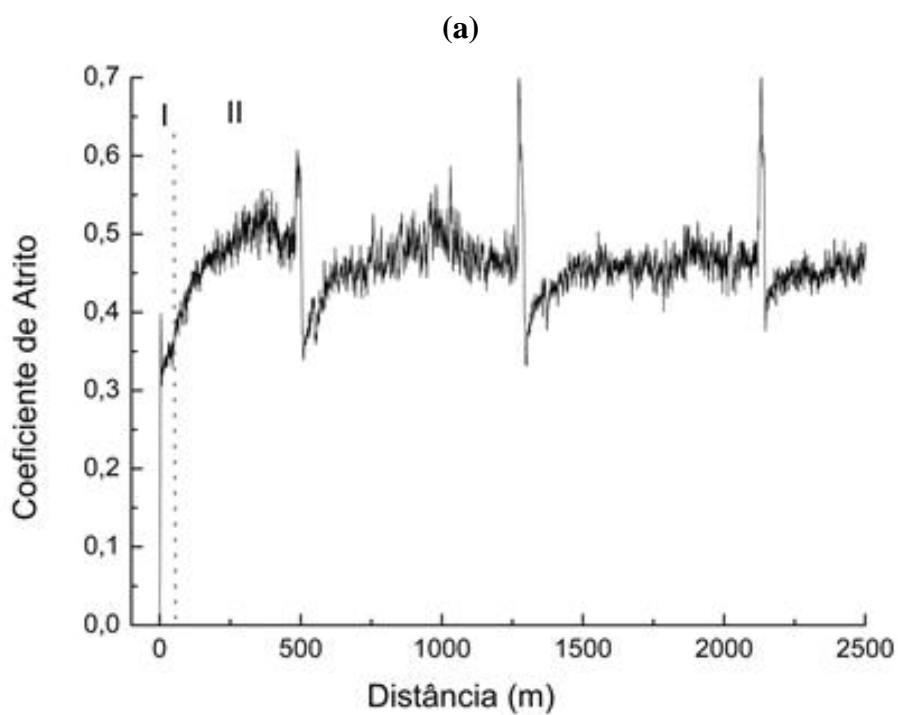
**(a)****(b)**

Figura 6.24. Curvas de coeficiente de atrito do aço IF das amostras de aço IF (a) sem encruamento e (b) com encruamento.

Na Figura 6.24 é observada a existência de períodos distintos nas curvas de coeficiente de atrito obtidas a partir dos testes de desgaste por deslizamento para o aço IF. O

primeiro período corresponde ao período *running-in*. A região II é considerada o estado permanente ou estacionário do sistema tribológico. O período de *running-in* ocorre no começo da interação entre as duas superfícies, onde há uma variação significativa da área de contato como consequência da acomodação entre as superfícies. Essa variação na área de contato provoca uma instabilidade no coeficiente de atrito, até este se tornar aproximadamente constante. (VIÁFARA, 2010).

O estudo do período do *running-in* é importante já que ele pode ser visto como uma etapa na qual ocorrem processos que posteriormente vão determinar os mecanismos de atrito ou desgaste que acontecerão no regime permanente (VIÁFARA, 2010). De acordo com Blau (2009), o valor máximo de coeficiente de atrito atingido é associado à alta taxa de desgaste atingida pelo desgaste das asperezas. Após essa etapa, a superfície fica mais lisa, diminuindo o atrito até o seu valor de regime permanente.

A Figura 6.25 mostra a expansão das curvas anteriormente mostradas, ilustrando o período de *running-in* do aço IF sem e com encruamento. Nos aços IF, este período ocorreu até a distância de deslizamento de 2,64 m e coeficiente de atrito máximo de 0,37. Características semelhantes são observadas na curva do aço IF encruado, onde o *running-in* se estendeu até a distância de 3,63m, com um coeficiente de atrito 0,38.

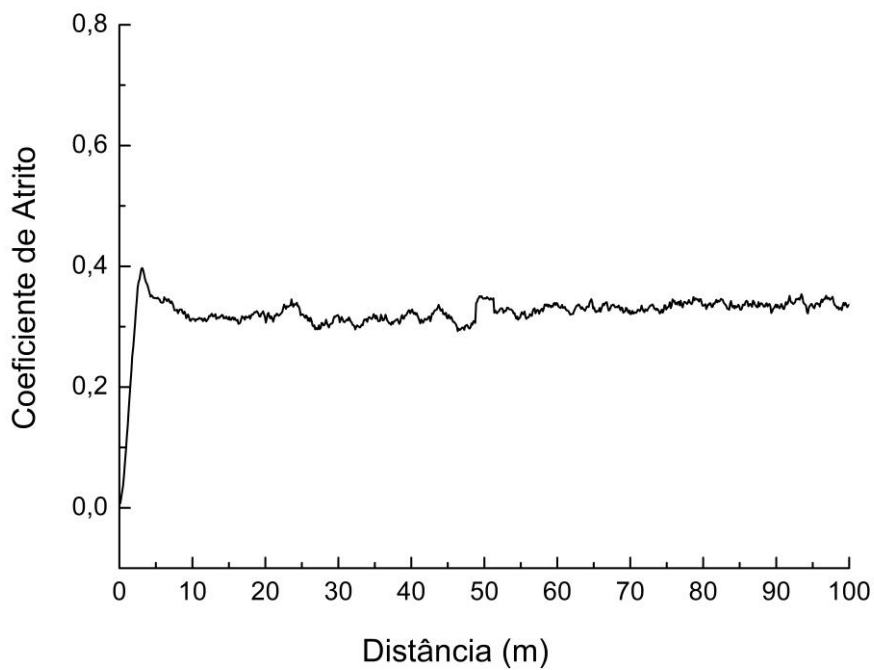
Após o período de *running-in*, inicia-se o período permanente ou estado estacionário. Nesta etapa, o coeficiente de atrito apresenta um comportamento estável, com valores aproximadamente constantes e a presença de algumas oscilações. De acordo com a Figura 6.24 (a), o coeficiente de atrito do aço IF manteve-se contante em valores próximos de 0,47, chegando a 0,63 nos picos. Este comportamento se repete para o aço IF pré-encruado Figura 6.24 (b), com valores muito similares de distância entre os picos e de valores de coeficiente de atrito.

A presença de oscilações, segundo VIÁFARA (2010) é provavelmente, decorrente da formação e quebra da camada de óxidos durante o deslizamento. Sabe-se que filmes de óxido geralmente apresentam baixa resistência ao cisalhamento e baixa ductilidade, limitando o crescimento de junções. Sendo assim, quando o óxido é removido o

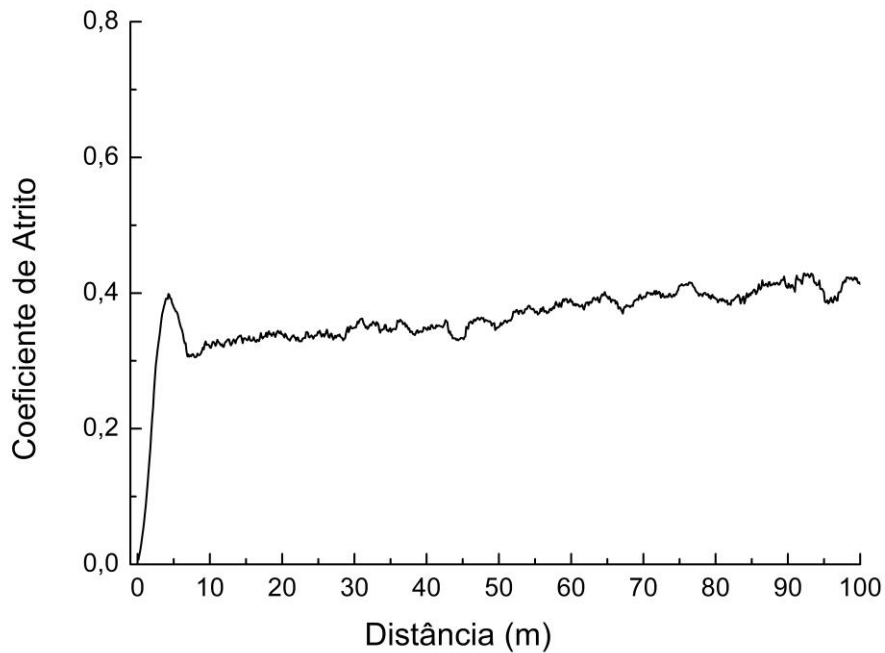
valor do coeficiente de atrito tende a aumentar. Em condições estáticas, a espessura dos óxidos pode levar um ano para crescer e durante o desgaste por deslizamento, podem crescer em questão de minutos por um mecanismo denominado “*oxidation-scrape-reoxidation*” (HUTCHINGS, 1992).

VIÁFARA (2010), concluiu ainda que a correlação entre a formação dos óxidos e a mudança na natureza da deformação do contato superficial sugere que o efeito responsável pela oxidação seja mecânico e não térmico. Os aços IF tendem a se oxidar facilmente por não possuírem em sua composição elementos de liga que os protejam contra a oxidação e corrosão. Assim, quando testados em desgaste, a energia mecânica envolvida acelera mais ainda esse processo de oxidação.

Variações nos valores do coeficiente de atrito durante ensaios de desgaste foram também estudadas por outros autores como BLAU (2005); WEQUIN E BOCQUET (1993) e VERGE *et al.* (2000), que relacionaram esse comportamento à natureza instável dos compostos presentes na interface de contato entre as superfícies e à conservação da camada de óxido na trilha de desgaste.



(a)



(b)

Figura 6.25. Curvas de coeficiente de atrito mostrando o período de *running-in* das amostras de (a) aço IF sem *shot peening* e (b) aço IF com *shot peening*.

Sistemas Nitretados

A Figura 6.26 apresenta a expansão das curvas obtidas no teste de desgaste por deslizamento para as diferentes temperaturas de nitretação a plasma, sem e com encruamento prévio. Observa-se, no período de *running-in*, um pico referente ao aumento do coeficiente de atrito nos sistemas com encruamento prévio à nitretação.

A Tabela VI.3 resume os dados de distâncias de deslizamento, tempo de *running-in* e valores de coeficientes de atrito obtidos para todos os sistemas em estudo a partir das curvas Figuras 6.25 e 6.26.

Tabela VI.3. Resumo dos dados obtidos nas curvas de coeficiente de atrito dos sistemas durante o período de *running-in*.

Sistemas	Distância de Deslizamento (m)	Tempo (s)	Coeficiente de Atrito
IF	2,64	0,42	0,37
SP-IF	3,63	0,47	0,38
N500	24,43	3,37	0,35
SP-500	7,78	1,12	0,64
N475	9,66	1,34	0,35
SP-475	6,89	0,98	0,60
N450	10,60	1,48	0,30
SP-450	3,14	0,45	0,57

Os dados da tabela VI.3 mostram que o coeficiente de atrito atingido no período de *running-in* dos sistemas nitretados sem pré-encruamento variou entre 0,30 a 0,37, enquanto para os sistemas com encruamento prévio à nitretação a plasma, esses valores foram maiores, entre 0,60 e 0,65. Observa-se também que o tempo de período de *running-in* nos aços IF com *pré-shot peening* foi menor em relação aos sistemas apenas nitretados. Em termos de superfície, o processo de *shot peening* alterou principalmente a rugosidade superficial (Figura 6.1). Provavelmente esta mudança no regime de *running-in* ocorreu em função da maior rugosidade apresentada por esses sistemas.

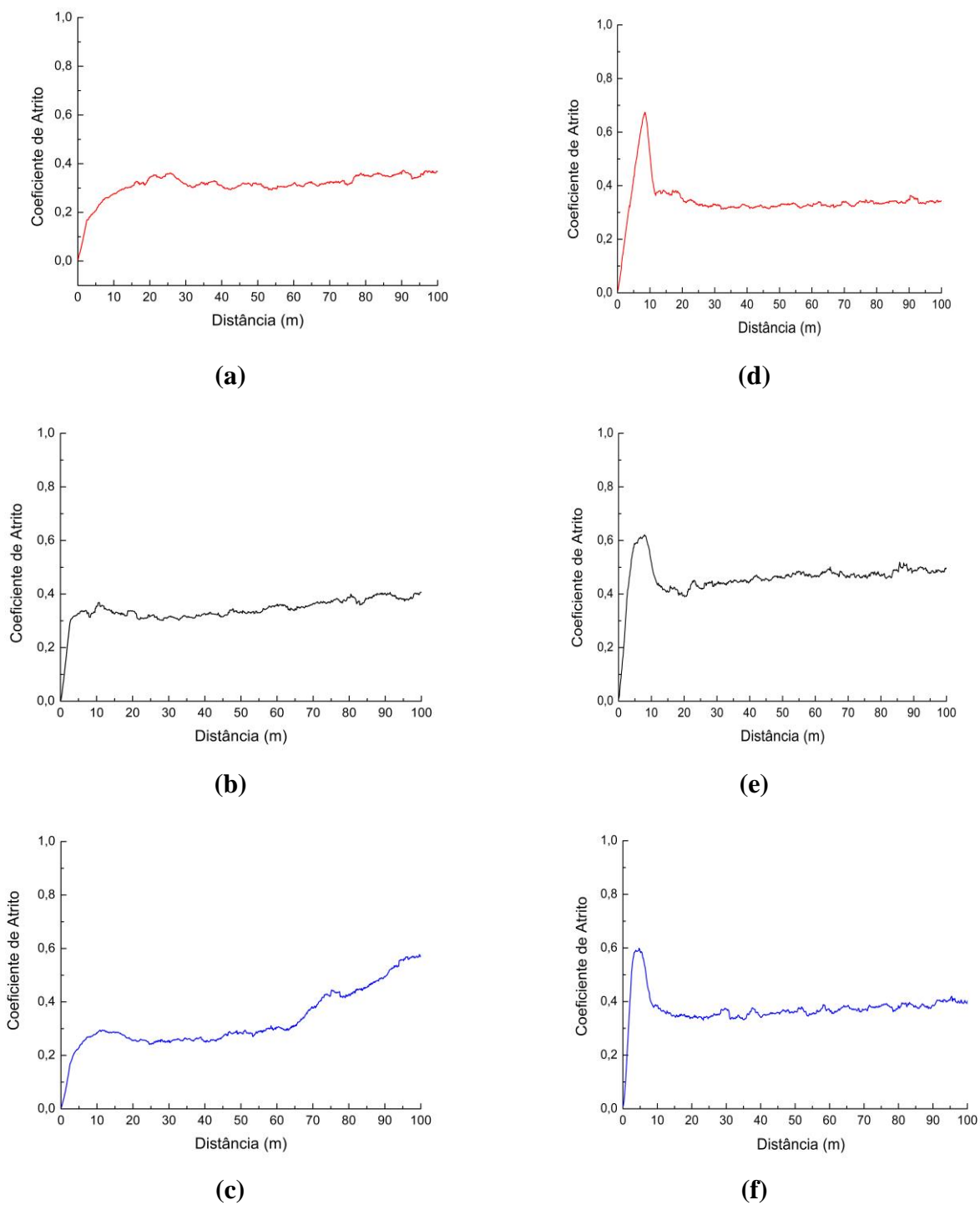


Figura 6.26. Período de *running-in* dos sistemas (a) N500, (b) N475, (c) 450, (d) N500-SP, (e) N475-SP e (f) N450-SP

A Figura 6.27 apresenta o comportamento do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para amostras de aço IF nitretadas a 500°C, 450°C e 475°C com e sem encruamento prévio para auxiliar na comparação entre os sistemas.

Analisando primeiramente apenas os sistemas nitretados (N500, N475, N450), verifica-se que a evolução do coeficiente de atrito nestes sistemas apresentaram comportamentos similares. Observam-se quatro regiões distintas nas curvas da Figura 6.27 (a), (b), (c), que podem ser classificadas como períodos de *running-in*, período de transição, primeiro estado permanente e segundo estado permanente.

Os períodos de *running-in* desses sistemas já foram discutidos anteriormente. No período de transição, os valores de coeficiente de atrito crescem gradativamente nos três sistemas. No primeiro estado permanente, ocorre a estabilização de altos valores de coeficiente de atrito em distâncias entre 800 m e 1200 m. O valor máximo observado de coeficiente de atrito nos três sistemas foi em torno de 0,7. No segundo estado estacionário, os valores médios do coeficiente de atrito diminuem gradativamente e atingem a estabilidade até o fim do ensaio. Essas mudanças no comportamento dos coeficientes de atrito ao longo do deslizamento estão relacionadas à modificações nos mecanismos de atrito que, por sua vez, irão determinar o mecanismo de desgaste e comportamento tribológico desses materiais.

Comparando a evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento das amostras de aço IF e aço IF nitretadas (Figuras 6.24 (a) e 6.27 (a), (b), (c)), percebe-se que processo de nitretação a plasma modificou o comportamento do atrito nos aços IF, introduzindo um primeiro estado permanente com maiores valores médio de coeficientes de atrito em menores distâncias de deslizamento.

Essa região com altos coeficientes de atrito é associada a um regime de desgaste atuante em profundidades do material com alta concentração de nitrogênio. Após este período, um segundo estado estacionário com coeficientes de atrito médio de 0,55 passa a existir. Além disso, nenhuma oscilação foi verificada nos sistemas nitretados, o que pode ser atribuído à menor oxidação do material com o tratamento de nitretação.

Observa-se ainda, que no segundo estado permanente os coeficientes de atrito das amostras nitretadas estabilizaram em valores próximos a 0,55, enquanto o coeficiente de atrito do aço IF foi 0,45, sugerindo que as profundidades alcançadas nos ensaios de desgaste não atingiram o substrato de aço IF.

As formas das curvas ilustradas na Figura 6.27 (d), (e) e (f) mostram a o comportamento do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para a os sistemas nitretados a plasma após encruamento por *shot peening*. Os períodos observados podem ser citados como: *running-in*, período de transição e estado permanente.

No período de transição observa-se um aumento do coeficiente de atrito em uma relação quase linear com a distância de deslizamento. Esse período de transição correspondente aproximadamente à metade do tempo do primeiro período permanente referente às regiões em profundidade de alta concentração de nitrogênio, observados nos sistemas nitretados a plasma sem prévio encruamento. O desgaste neste período de transição acontece também em regiões de alta concentração de nitrogênio, mas ao contrário dos sistemas somente nitretados, eles não apresentaram altos valores de coeficiente de atrito. Este fato sugere que o encruamento diminuiu a energia de ativação para a formação de óxidos estáveis e aderentes, sendo estes formados em um tempo menor. A formação de uma camada superior de óxidos, apoiados em um material de alta capacidade de suportar carga (com maior resistência mecânica), leva a uma redução no coeficiente de atrito. Em ambos os sistemas nitretados a plasma, encruados previamente ou não, o mecanismo de desgaste atuante é provavelmente oxidativo levando a um modo de desgaste brando.

Além disso, a elevada rugosidade causada pelo *shot peening* influenciou no processo de nitretação (Singh *et al.* 2006), promovendo a formação de nitretos com baixa concentração nitrogênio (α'' -Fe₁₆N₂) na zona de difusão, que provavelmente possui propriedades diferentes ao nitreto de ferro γ' -Fe₄N quanto ao atrito e desgaste.

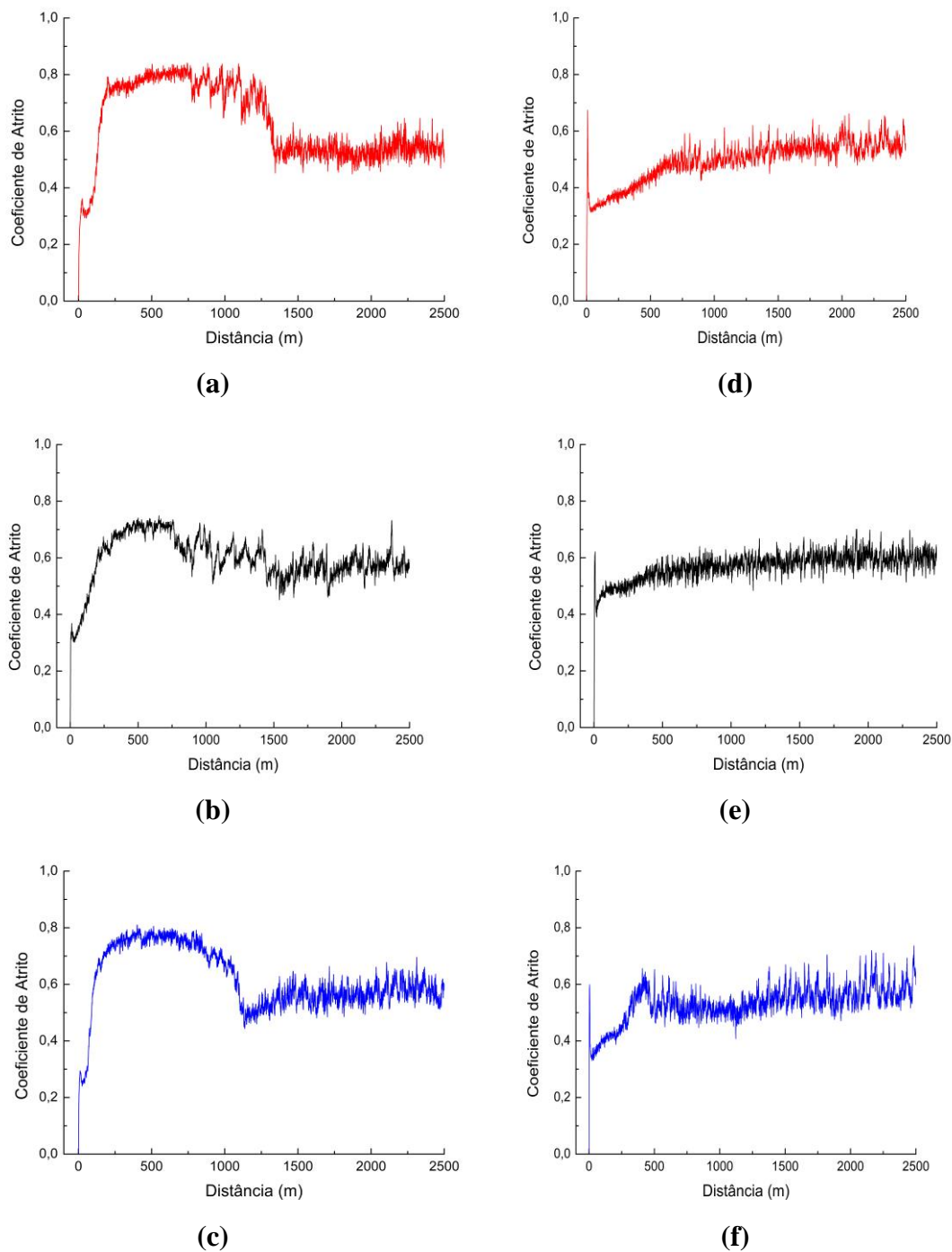


Figura 6.27. Curvas de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento dos sistemas: (a) N500, (b) N475, (c) N450, (d) N500-SP, (e) N475-SP e (f) N450-SP.

O mecanismo oxidativo dos sistemas estudados é confirmado pela presença de oxigênio nas trilhas de desgaste após o ensaio. A análise do mapeamento por raios-X dos aços IF, IF-SP, sistemas nitretados a plasma sem e com encruamento prévio estão indicados na Figura 6.28. Em geral, pode-se afirmar que o oxigênio esteve presente nas trilhas de todos os sistemas avaliados, com um teor ligeiramente superior nos sistemas pré-encruados.

Esses resultados confirmam que o mecanismo predominante durante o desgaste foi o oxidativo, envolvendo a formação de camadas de óxidos que crescem por ativação triboquímica na superfície, atingem uma espessura crítica e podem ser destacados como partículas de detritos. A nitretação a plasma e a realização de encruamento prévio à nitretação a plasma garantiram a formação de óxidos mais estáveis e aderentes, com o encruamento prévio produzindo menores valores de coeficiente de atrito.

Durante o teste de desgaste observou-se uma pequena transferência de material do contra-corpo de WC-Co para o aço IF, nitretado ou não. A grande diferença de dureza entre o contra-corpo e o aço em estudo fez com que, durante o teste de desgaste por deslizamento, mecanismos adesivos operassem conjunto com o mecanismo oxidativo. Como afirmou HUTCHINGS (1992), não existe um mecanismo único que se aplica a todos os casos, e condições sobre os quais vários mecanismos atuam são pouco compreendidos.

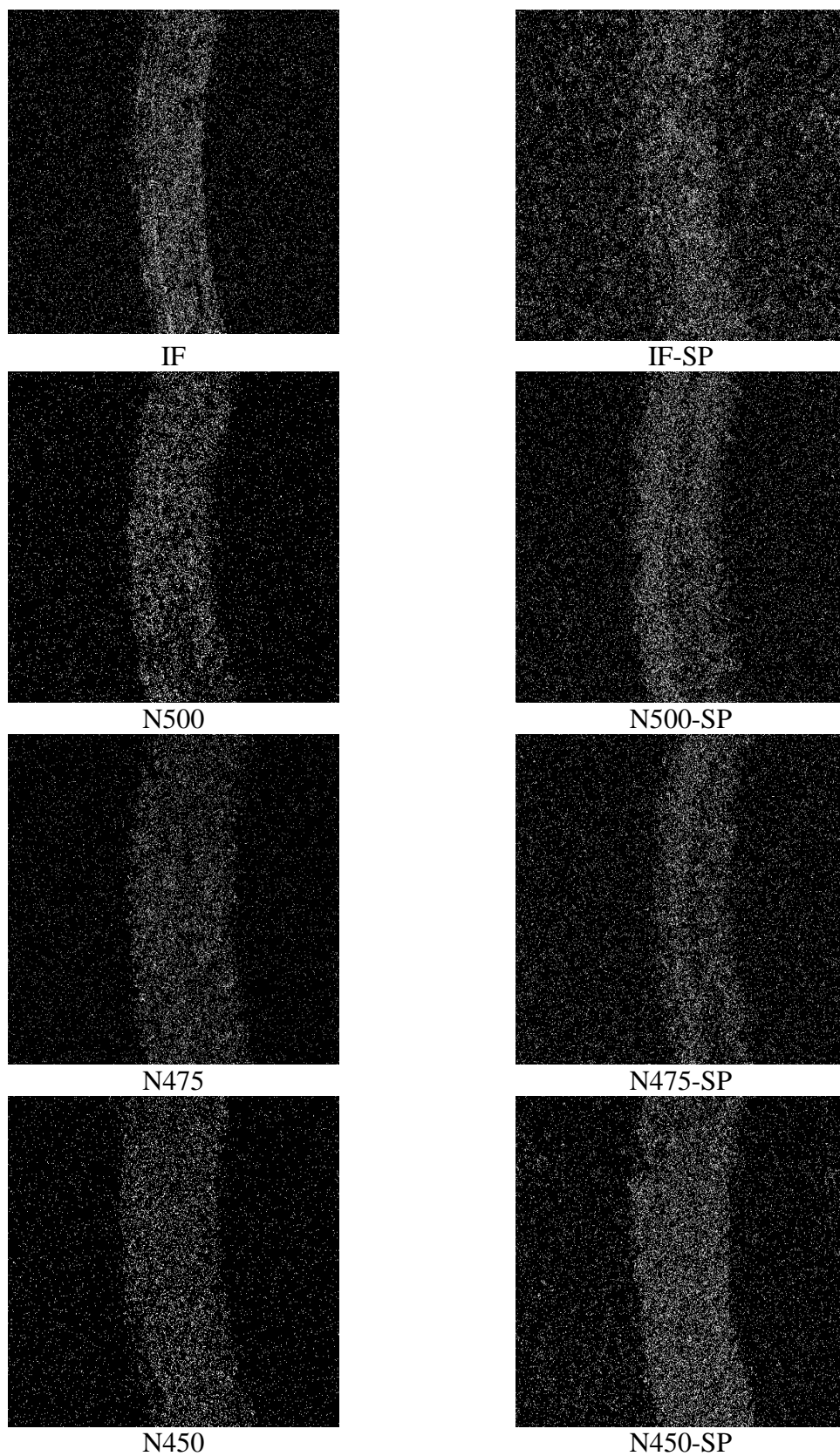


Figura. 28. Mapeamento de raios-X para o oxigênio nas trilhas de desgaste dos sistemas.

7. Conclusões

Com base nos resultados e discussões apresentados na seção anterior, pôde-se concluir que:

- O tratamento de nitretação a plasma proporcionou aumentos de aproximadamente 2 vezes na dureza superficial dos aços IF. Além disso, a nitretação a plasma permitiu o endurecimento em profundidades de até 590 μm na temperatura de 500°C durante 4 horas de tratamento.

- O processo de *shot peening* provocou muitas irregularidades na superfície do aço IF e uma região altamente deformada até aproximadamente 20 μm . Ensaios de nanodureza mostraram que nessa região houve um incremento na dureza superficial de 1,5 vezes em relação ao aço sem tratamento.

- O processo termoquímico a plasma de aços IF resultou na formação de uma camada de compostos com a presença das fases $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e uma camada de difusão com nitretos de diferentes morfologias ao longo da profundidade do material, identificados como $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Em menores temperaturas de tratamento, observou-se maior quantidade da fase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$.

- Com relação ao comportamento do coeficiente de atrito, pode-se concluir que os sistemas apresentaram períodos de *running in* e estado permanente. O comportamento oscilatório do coeficiente de atrito nos aços IF e IF-SP foram decorrentes da formação e quebra da camada de óxidos nesses sistemas, caracterizando um mecanismo de desgaste denominado oxidativo-fragmentação-reoxidação (“*oxidation-scrape-reoxidation*”).

- A nitretação a plasma alterou o comportamento tribológico dos aços IF em todas as temperaturas de tratamento. Após o tratamento termoquímico, foram obtidos maiores coeficientes de atrito em menores distâncias de deslizamento, em regiões referentes à alta concentração de nitrogênio na amostra. A oxidação formada a partir do processo de nitretação a plasma impediu ainda a formação e o destacamento de óxidos durante o

teste de desgaste, resultando em um mecanismo de desgaste oxidativo brando, que leva a baixas taxas de desgaste.

- Análises de mapeamento de raios-X das trilhas de desgaste indicaram a presença do elemento oxigênio em todos os sistemas em estudo, indicando atuação do mecanismo oxidativo.

- Os sistemas com o pré- *shot peening* e nitretados a plasma apresentaram elevados valores de rugosidade Ra e Rq. Essa maior rugosidade dificultou o processo de nitretação a plasma, diminuindo a concentração de nitrogênio ao longo da amostra. Com isso, apenas nitretos α'' -Fe₁₆N₂ na zona de difusão foram formados, não contribuindo para um aumento na profundidade de endurecimento dos aços IF nitretados.

- Os resultados confirmam a aplicabilidade das condições utilizadas na nitretação a plasma de aços IF, com a obtenção de um aumento significativo na dureza e grandes profundidades de endurecimento.

8. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Utilizar o método Rietveld para analisar quantitativamente as fases obtidas nos sistemas nitretados com e sem encruamento prévio.
- Avaliar o comportamento dos sistemas frente ao desgaste microabrasivo.
- Realizar análise de EBSD na região encruada pelo processo de *shot-peening*.
- Investigar tratamentos mecânicos alternativos que não aumentem a rugosidade superficial das amostras, no entanto introduzam deformação plástica suficiente para permitir a formação de uma camada com grãos ultrafinos que possam aumentar a difusão atômica.
- Identificar as possíveis aplicações para os aços IF modificados a plasma, em que o componente necessite de alta estampabilidade durante a fabricação e maior resistência mecânica e tribológica superficial na vida em serviço.

9. Referências Bibliográficas

AEROSPACE MATERIAL SPECIFICATION. AMS-S-13165-A, Shot Peening of Metals Parts.1997. 26p.

ABDALLA, A.J., BAGGIO-SCHEID, V.H., OLIVEIRA, M.A.S., FERREIRA, B.C. Resistência à Corrosão em Aços de Baixo Carbono Tratados Termoquimicamente a Plasma, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.23, p.5-10, 2004.

AKISSUE, O., HADA, T. Past development and future outlooks of automotive steel sheets, *Nippon Steel Technical Report*, n.64, p.1-6, 1995.

ALVES JR, C., Nitretação a Plasma, Fundamentos e Aplicações. RN Editora EDUFRN, 2001.

ALVES, J. C., LIMA, J. A., HAJEK, V., MARIMON DA CUNHA, J.B., SANTOS, C. A. Effect of cooling rate on properties of plasma nitrided AISI 1010 steel, *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p.7566–7573, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, New York. *ASTM G99-95a Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. 2000. 5p.

ASKELAND, D. R; PHULÉ, P. P. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. 1ª edição. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

ASM Handbook; Surface Engineering. 2.ed. Ohio: ASM International, 1991. Vol. 18, 4.

AUTRY, L., MARCUS, H. Effect of Nitrogen Implantation on Metal Transfer during Sliding Wear under Ambient Conditions, *Advances in Tribology*, v.2013, p.1-16, 2013.

AVELAR-BATISTA, J. C., GODOY, C., MATTHEWS, A., LEYLAND, A. Process developments towards producing well-adherent duplex PAPVD coatings, *Surface Engineering*, v.19, p.37-44, 2003.

BAGHERI, S., GUAGLIANO, M., Review of shot peening process to obtain nanocrystalline surfaces in metal alloys, *Surface Engineering*, v.2009, p.3-14, 2009.

BAGHERIFARD, S., GHELICHI, R., GUAGIANO, M. A Numerical Model of Severe Shot Peening to Predict the Generation of a Nanostructured Surface Layer of Material, *Surface & Coatings Technology*, v.204, 4081-4090.

BALLES, C.A. *Nitreção a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2004. 76p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).

BATCHELOR, A. W., STACHOWIAK, G. W. Tribology in materials processing, *Journal of Materials Processing Technology*, v.48, p.503-515, 1995.

BENEDETTI, M., FONTANARI, V., HOHN, B., P., TOBIE, T. Influence of shot peening on bending tooth fatigue limit of case hardened gears, *International Journal of Fatigue*, v.24, p.1127-1136, 2002.

BLAU, P. J. *Friction Science and Technology from Concepts to Applications*, 2ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. 436p.

BLAU, P. J. The significance and use of the friction coefficient, *Tribology International*, v.34, p.585-591, 2001.

BORGES, R. O. *Avaliação do efeito de modificações superficiais a plasma no desempenho de aço AISI 316 frente ao desgaste e corrosão*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2011. 234p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica).

BRANDÃO, P. R. G. *Apostila Métodos de Instrumentação e Análise*. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, 2007.

CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 4ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 589p.

CAO, W., FATHALLAH, R., OASTEX, L. Correlation of almen arc height with residual stresses in shot peening process, *Materials Science and Technology*, v.11, p. 967-973, 1995.

CERCEAU, C. R. *Estampabilidade de Chapas Finas e Laminadas a Quente*. Ouro Preto: Rede Temática em Engenharia de Materiais UFOP-CETEC-UEMG, 2004. 109p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).

CORREA, J. G. C. J. *Efeito do processamento termomecânico na resistência à fadiga de um aço IF*. Ouro Preto: Rede Temática em Engenharia de Materiais UFOP-CETEC-UEMG, 2012. 107p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).

CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1978, 555p.

DAVIS, J. R., Surface Engineering for corrosion and Wear Resistance, 2001 apud SANTOS, S.G. *Avaliação do efeito de modificações superficiais a plasma no desempenho frente ao desgaste de um aço baixa liga: Estudo da correlação entre profundidade de endurecimento e melhoria de desempenho*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 137p. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica).

DECOOPMAN, X., NOSEI, L., LESAGE, J., CHICOT, D., FEUGEAS, J., Role of plastic deformation on the efficiency of a nitriding treatment: modeling of the hardness-depth profile, *Int. Journal and Materials Properties*, v.8, p.155-170, 2013.

D'HAEN, J., QUAEYHAEGENS, C., KNUYT, G., D'OLIESLAEGER, M., STALS, L.M., Structure analysis of plasma-nitred pure iron, *Surface & Coatings Technology*, v.74-75, p.405-411, 1995.

DIAS, F. M. S., FONSECA, F. A. V., HANGEN, C. G., LINS, J. F. C., CAMPOS, M. F. Textura e Comportamento Mecânico de Aços IF Estabilizados ao Ti e Nb-Ti, *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v.9, p.294-301, 2012.

DIETER, G. E. *Metalurgia Mecânica*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

DIMITROV, V. I., D'HAEN, J., QUAEYHAEGENS, C., STALS, L.M., Modeling of nitride layer formation during plasma nitriding of iron, *Computational Materials*, v.15, p.22-34, 1999.

FATHALLAH R.; LAAMOURI, A., SIDHOM, H., BRAHAM, C. High Cycle Fatigue Behavior Prediction of Shot-Peened Parts, *International Journal of Fatigue*, v.26, p.1053-1067, 2004.

FERKEL, H., GLATZER, M., ESTRIN, Y., VALIEV, R. Z., BLAWERT, C., MORDIKE, B. L. RF plasma nitriding of a severely deformed iron-based alloys. *Materials Science Engineering A*. v. 348, p. 100-110, 2003.

FISCHER-CRIPPS, A. C., *Nanoindentation*, First edition. New York: Springer-Verlag, 2002.

GONTIJO, L.C., MACHADO, R., MIOLA, E.J., CASTELETTI, L.C., NASCENTE, P.A.P. Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS, *Surface and Coatings Technology*, v.183, p.10-17, 2004.

GU, J.F., BEI, D.H., PAN, J.S., LU, J., LU, K., Improved nitrogen transport in surface nanocrystallized low-carbon steel during gaseous nitridation, *Materials Letters*, v.5, p.340-343, 2002.

HASHEMI, B., REZAE YAZDI, M., AZAR, V. The wear and corrosion resistance of shot peened-nitrided 316L austenitic stainless steel, *Materials and Design*, v.32, p.3287-3292, 2011.

HASSANI-GANGARAJ, S. M., MORIDI, A., GUAGLIANO, M., GHIDINI, A., Nitriding duration reduction without sacrificing mechanical characteristics and fatigue behavior: the beneficial effect of surface nano-crystallization by prior severe shot peening, *Materials and Design*, v.55, p.492-498, 2014.

HAZRA, S. S., PERELOMA, E. V., GAZDER, A. A. Microstructure and mechanical properties after annealing of equal-channel angular pressed interstitial-free steel, *Acta Materialia*, v.59, p.4015-4029, 2011.

HUTCHINGS, I.M., *Tribology-friction and wear of engineering materials*. London: Edward Arnold, 1992. 272p.

JACK, K. H. Nitriding, 1973 apud ALVES JR, C., Nitretação a Plasma, Fundamentos e Aplicações. RN Editora EDUFRN, 2001.

JI, S. J., WANG, L., SUN, J. C., HEI, Z. K. The effects of severe surface deformation on plasma nitriding of austenitic stainless steel, *Surface & Coatings Technology*, v.195, p.81-84, 2005.

KIM, S.K., YOO, J.S., PRIEST, J.M., FEWELL, M.P. Characteristics of martensitic stainless steel nitride in a low-pressure RF plasma, *Surface and Coatings Technology*, v.163-164, p.380-385.

KRAUSS, G. *Tool Steels*. In: *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*. 2ed. Ohio: ASM International, 2005. p.401-430.

LEE, Y. H., OH, C. S., LEE, M. K., HAN, S. W. Nitride Precipitation in Salt-Bath Nitrided Interstitial Free Steel, *Materials Characterization*, v.61, p.975-981, 2010.

LEPIENSKI, C. M., FOERSTER C. E. Nanomechanical Properties by Nanoindentation, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, v.7, p.1-20, 2004.

LEYVA, C. A. L, GODOY, C., BOZZI, A. C., AVELAR-BATISTA WILSON., J.C. Ultra -low carbon (ULC) steel modified by triode plasma nitriding and PVD coating: Effects on micro-abrasive wear behavior. *Surface & Coatings Technology*, v. 206, p.1796–1808, 2011.

LEYVA, C. A. L., *Modificações Superficiais de Aço Ti-UBC por Processo a Plasma em Configuração Triodo: Influência no Comportamento ao Desgaste e à Corrosão*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2011. 233p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica).

LI, C. X, SUN., Y., BELL, T. Shot peening of plasma nitride steel for fretting fatigue strength enhancement, *Material Science Technology*, v.16, p.1067-1071, 2000.

LIM, S. C., ASHBY, M. F. Wear-Mechanism Maps. *Acta Metallurgica*, v.35, p.1-24, 1987.

LIU, G., WANG, S. C., LOU, X. F., LU, J., LU. K. Low Carbon Steel With Nanostructured Surface Layer Induced by High-Energy Shot Peening, *Scripta Materialia*, v.44, p.1791-1795, 2001.

LIU, J. S., UMEMOTO, M., TODAKA, Y., TSUCHIDA, K. Formation of a nanocrystalline surface layer on steels by air blast shot peening. *Journal Materials Science*. v.42, p.7716-7720, 2007.

LOUREIRO, F. G. *Caracterização de Aços IF Ligados ao Titânio*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1999. 85p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K. *Mechanical of Materials*, first ed, Prentice Hall, Uper Saddle River, NJ, USA, 199.

MALISKA, M. A. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Apostila do Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.

MANCOSU, R. D. Recobrimento Tribológico Cr-N e Nitretação a Plasma para Melhoria da Resistência à Erosão Cavitação de um Aço Carbono ABNT 1045: Uma Aboragem Topográfica. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2005. 305p. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica).

MARQUES, B. C., DE ALMEIDA, L. H., TOURRUCO, M. Nitretação a Gás de Juntas de Aços Soldadas pelo Processo MAG para Aplicações na Indústria Automobilística. *Revista Soldagem & Inspeção*, n.4, p.159-165, 2004.

O' HARA, P. The Prevention of Stress Corrosion Cracking by the Application of Controlled Shot Peening. *UK Corrosion and Eurocorrosion 94*, vol4, Boumemouth, UK, 1994.

OLIVER, W. C., PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal Materials Research*, v.7, p.1564-1583, 1992.

OSK- KIEFER GmbH- Shot Peening and Blasting Services, 2005 *apud* ROCHA, C. L. F. Desempenho em fadiga de arames submetidos ao processo de Shot Peening. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRS, 2010.87p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

PHARR, G. M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, *Surface and Coatings Technology*, v.179, p.119-123, 2004.

PINEDO, C. E., MONTEIRO, W. A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420, *Metalurgia e Materiais*, v.60, p.162-164, 2004.

QUIAN, L., LI, M., ZHOU, Z., YANG, H., SHI, X. Comparison of nano-indentation hardness to microhardness, *Surface & Coatings Technology*, v.195, p.264-271, 2005.

OLIVEIRA, S. D., PINEDO, C. E., TSCHIPTSCHIN, A.P., On the α'' to γ' nitride transformation after plasma nitriding and aging a low carbon steel, *Journal of Materials Science Letters*, v.21, p.689-691, 2002.

RICKERBY, D. S., MATTHEWS, A. Advanced surface coatings; A handbook of surface engineering, New York: Blackie & Son Ltda, 1991. 368p.

SANTOS, S.G. *Avaliação do efeito de modificações superficiais a plasma no desempenho frente ao desgaste de um aço baixa liga: Estudo da correlação entre profundidade de endurecimento e melhoria de desempenho*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 137p. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica).

SATO, K., TAKAHASHI, Y. I., YAMAZAKI, T., NITOH, Y. Surface Layers Produced by Ion Nitriding of Austenitic Fe-Mn-Al Alloys and The Effects on Hardness and Corrosion Resistance, *Journal of Material Science*, v.32, p.4445-4449, 1998.

SHEN, L., WANG, L., WANG, Y., WANG, C. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening, *Surface & Coatings Technology*, v.204, p.3222-3227, 2010.

SHEN, Y. Z., OH, K. H., LEE, D. N. Nitriding of Steel in Potassium Nitrate Salt Bath. *Scripta Materialia*, v.53, p.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*, v.434 p.314-318, 2006.

SILVA, E. C. *Análise Numérica do Processo de Conformação de Chapas Metálicas por Jateamento de Esferas*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2008. 217p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mecânica).

SINGH, G. P., ALPHONSA, J., BARHAI, P. K., RAYJADA, P.A., RAOLE, P. M., MUKHERJEE, S. Effect of surface roughness on the properties of the layer formed on AISI 304 stainless steel after plasma nitriding, *Surface & Coatings Technology*, v.200, p.5807-5811, 2006.

SUN, Y., BELL, T. A numerical model of plasma nitriding of low alloys steels, *Materials Science and Engineering A*, v.224, p.33-47, 1997.

SUN, Y., BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steels. *Materials Science and Engineering*, v.140, p.419-434, 1991.

TECGAL- Tecnologia Galvânica <http://www.tecgal.com/shot.htm> Acessado em Janeiro, 2013

TONG, W.P., TAO, N.R., WANG, Z.B., LU, J., LU, K. Nitriding iron at low temperature, *Science*, v.299, p.686-688, 2003.

TORRES, M. A. S., VOORWALD, H. J. C. An evaluation of shot peening, residual stress and stress relaxation on the fatigue life of AISI 4130 steel, *International Journal of Fatigue*, v.24, p.877-886, 2002.

TSUJIKAWA, M., YOSHIDA, D., YAMAUCHI, N., UEDA, N., SONE, T., TANAKA, S. Surface material design of 316 stainless steel by combination of low temperature carburizing and nitriding, *Surface & Coatings Technology*, v.200, p.507-511, 2005.

ULSAB-AVC- UltraLight Steel Auto Body-Advanced Vehicle Technology Programe, <http://www.worldautosteel.org/projects/ulsab-avc-2/ulsab-avc/>. Acessado em 20 fevereiro, 2013.

VIÁFARA, C.C. *Transição no Regime de Desgaste por Deslizamento dos Aços: Uma Abordagem Termodinâmica*. Departamento de Engenharia Mecânica da USP, 2010. 250p. (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica).

WANG, Z., LUAN, W., HUANG, J., JIANG., C., XDR Investigation of Microstructure Strengthening Mechanism of Shot- Peening on Laser Hardened 17-4PH, *Materials Science and Engineering A*, v.528, p.6417-6425, 2011.

WITTERS, P., BADESHIA, K. Residual Stress Part 2, *Materials Science and Technology*, v.17, p.366-375, 2001.

WRÓBLEWSKI, G., SKALSKI, K., Properties of surfasse layer generated by new combined processo f burnishing and nitriding, *Surface Engineering*, v.22, p.138-146, 2006.

ZHU, Y. T., LOWE, T. C., LANGDON, T. G. Performance and applications of nanostructured materials produced by severe plastic deformation., *Scripta Materialia*, v.51, p.825-830, 2004.

ZIRTEC- <http://www.zirtec.com.br/html/02-maquinas/05-shot-peening/01-oquee.php>
[Acessado em Fevereiro, 2013.](#)

ZUM GAHR, K.-H. Wear by hard particles. *Tribology International*, v.31, n.10, p.587-596, 1998.