

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

Tese de Doutorado

COMPORTAMENTO TRIBOCORROSIVO EM LIGA AUSTENÍTICA AISI 316L
MODIFICADA SUPERFICIALMENTE A PLASMA EM ATMOSFERA LIVRE
DE GÁS HIDROGÊNIO

Autor: Mário José Bueno de Souza Freitas

Orientador (a): Prof.^a Dr. Geralda Cristina Durães de Godoy

Julho/2019

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

Mário José Bueno de S. Freitas

COMPORTAMENTO TRIBOCORROSIVO EM LIGA AUSTENÍTICA AISI 316L
MODIFICADA SUPERFICIALMENTE A PLASMA EM ATMOSFERA LIVRE
DE GÁS HIDROGÊNIO

Tese final de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr^a. Geralda Cristina Durães de Godoy

Julho/2019

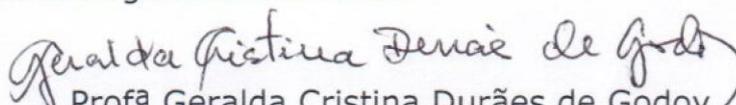
F866c	<p>Freitas, Mário José Bueno de Souza. Comportamento tribocorrosivo em liga austenítica AISI 316L modificada superficialmente a plasma em atmosfera livre de gás hidrogênio [recurso eletrônico] / Mário José Bueno de Souza Freitas. - 2019. 1 recurso online (113 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Geralda Cristina Durães de Godoy.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexo: f. 113. Bibliografia: f. 102-112.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Corrosão - Teses. 3. Processo de endurecimento superficial – Teses. 4. Nitruração – Teses. I. Godoy, Geralda Cristina Durães de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669 (043)</p>
-------	---

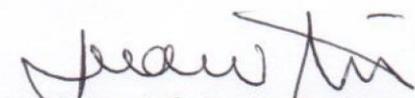


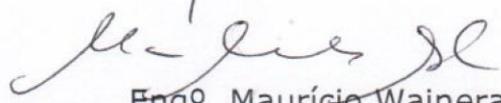
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas

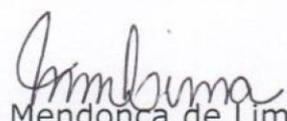


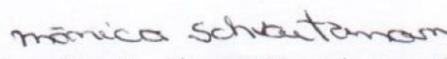
Tese intitulada "**Comportamento Tribocorrosivo em Liga Austenítica AISI 316L Modificada Superficialmente a Plasma em Atmosfera Livre de Gás Hidrogênio**", área de concentração: Ciência e Eng. Materiais, apresentada pelo candidato **Mário José Bueno de Souza Freitas**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

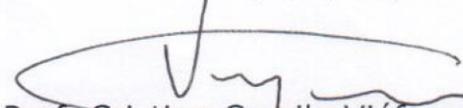

Profª Geralda Cristina Durães de Godoy
Orientadora - Drª (UFMG)

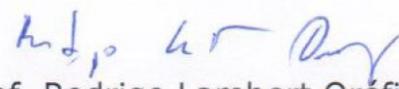

Prof. André Paulo Tschiptschin
Dr. (USP)


Engº. Maurício Waineraich Scal
M.Sc. (Consultor Técnico Sênior)


Marília Mendonça de Lima
Drª (V&M Brasil S.A.)


Profª Mônica Maria Abreu Mendonça Schvartzman
Drª (PUC/MG)


Prof. Cristian Camilo Viáfara Arango
Dr. (Universidade de Santander /Colômbia)


Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 31 de julho de 2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Allah, o clemente, o misericordioso, por tudo na vida! Allahu Akbar!

A mim mesmo pela persistência, motivação e perseverança.

Ao meu filho, Bento, por trazer sentido a vida.

À minha mãe pelo eterno apoio.

Aos meus grandes amigos/irmãos que sempre estiveram ao meu lado! *Love you guys!*

À minha orientadora, Prof.^a Cristina por ter me acolhido e confiado no meu potencial, além de ter dado total apoio nesta conquista e nas horas difíceis.

Ao amigo Dimas pela ajuda em diversas ocasiões e boas discussões no laboratório.

Aos amigos do PPGEM conquistados nesse período, em especial os amigos Dircilene e Anderson, assim como TODOS do laboratório da Prof. Marivalda

Ao Prof. Rodrigo, coordenador do PPGEM

Aos funcionários do departamento de Eng. Metalúrgica, em especial Patricia, Cida, Nelson, Prof. Andreia.

Aos amigos de outros departamento que sempre deram aquela mão, Rosi, Fabio, Debora.

Aos professores da pós-graduação do PPGEM.

Ao PPGEM/UFMG por oferecer toda sua infraestrutura.

À CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro primordial para o desenvolvimento deste trabalho.

***A Allah (Allahu Akbar);
À minha mãe Shely;
A meus avós, José Benedito (in memorian) e Lili;
Bento, meu querido filho;
A todos que acreditaram em mim;
E em especial, a todos que não acreditaram.***

“Só sei que eu quero
Beber a vida num gole só
Ainda que um gole
Me custe a vida”
(Snegs de Biufrais - Som nosso de cada dia)

“You and all your friends can watch me, today...”
(Kevin Parker - Tame Impala)

“Remember what the dormouse said
Feed your head, feed your head”
(Grace Slick - Jefferson Aiplane)

“So I, ain't a-wastin time no more
'Cause time goes by like hurricanes, and faster things”
(Greg Allman - The Allman Brothers Band)

RESUMO

A fim de viabilizar o uso de aços inoxidáveis austeníticos em aplicações onde alta resistência ao desgaste por deslizamento e boa resistência à corrosão são necessárias, este trabalho objetivou o estudo da modificação superficial do aço inoxidável austenítico AISI 316L usando um processo inovador de tratamento sequencial a plasma livre de gás hidrogênio e atmosfera contendo alta concentração de gás N_2 (70%) em adição ao gás de Ar (30%). A nitretação a plasma foi realizada na temperatura $460^\circ C$ por 5 horas e a cementação a plasma na temperatura de $475^\circ C$ por 4 horas. Não foi observado na literatura atual registro de uso deste processo com as características e parâmetros selecionados. Foram produzidos dois sistemas de amostras: 1-TPC+TPN = amostras cementadas a plasma seguido de nitretação a plasma; 2-(Cr-N)TPC+TPN = amostras cementadas a plasma seguido de nitretação a plasma com posterior deposição de recobrimento de Cr-N processado por PAPVD.

Verificou-se que o tratamento resultou na formação de uma dupla camada de austenita expandida, a primeira rica em nitrogênio seguida por uma camada rica em carbono. Para o sistema (Cr-N)TPC+TPN verificou-se a produção com sucesso de um recobrimento espesso ($7\mu m$), depositado sobre o aço austenítico AISI 316L (γ) modificado a plasma com a presença na superfície das camadas de austenita expandida por nitrogênio (γ_N) e carbono (γ_C). Como resultado da estrutura de dupla camada, somado ao recobrimento, foi encontrado um endurecimento superficial superior no sistema (Cr-N)TPC+TPN, seguido do sistema TPC+TPN, em comparação com o AISI 316L sem tratamento. Por meio de análises em conjunto de MEV e dureza instrumentada da seção transversal das amostras, verificou-se a formação de uma camada de austenita com alto teor de solubilidade de nitrogênio, muito mais espessa que sistemas já estudados e registrados na literatura. Em ambos sistemas, uma grande profundidade de endurecimento ((Cr-N)TPC+TPN $\sim 38\mu m$; TPC+TPN $\sim 33\mu m$) foi produzida. Como resultado deste endurecimento obteve-se uma excelente resposta ao desgaste por deslizamento, verificada pela diminuição significativa do volume de material removido e da profundidade da trilha de desgaste gerada.

Dentre os sistemas tratados, o menor volume desgastado foi observado no sistema (Cr-N)TPC+TPN (~ 1000X menor que AISI 316L), seguido do sistema TPC+TPN (~ 10X menor que AISI 316L).

Observou-se nas análises de DRX a formação de um recobrimento composto por uma mistura complexa de fases (CrN, Cr₂N e Cr), como já relatado em literatura. Por outro lado, a ausência de precipitados foi confirmada no difratograma TPC+TPN. Este importante resultado está diretamente ligado aos parâmetros de tratamento a plasma escolhidos. A observação de uma austenita com alto teor de nitrogênio (γ_N) livre de nitretos de ferro/cromo desempenhou um papel crucial no aprimoramento da corrosão/tribocorrosão no sistema de tratamento de plasma em comparação com o aço austenítico 316L. O tratamento de plasma sequencial proporcionou o aumento no E_{corr} , E_{pit} e excelente poder de repassivação para o AISI 316L, mesmo na presença de desgaste por deslizamento. O mesmo comportamento não foi observado no aço sem tratamento a plasma.

Finalmente, verificou-se que por meio dos tratamentos sequenciais a plasma foi possível obter-se uma drástica redução do volume de desgaste após testes de tribocorrosão, em comparação com o aço não tratado. Esta alta resistência ao desgaste por deslizamento impossibilitou a medição do volume de material removido do sistema (Cr-N)TPC+TPN, por este estar abaixo do limite da técnica (perfilometria 3D). Demonstrando, mais uma vez, excelente desempenho dos materiais após tratamento a plasma.

Palavras-chave: AISI 316L; tratamento sequencial a plasma; nitretação a plasma; cementação a plasma; corrosão e tribocorrosão.

ABSTRACT

In order to make feasible the use of austenitic stainless steels in applications where high sliding wear and corrosion resistance are required, this work aimed at the study of the surface modification of the AISI 316L austenitic stainless steel using an innovative process of sequential hydrogen-free plasma treatment and atmosphere containing high concentration of N₂ (70%) in addition to Ar (30%). Plasma nitriding was performed at 460°C for 5 hours and plasma cementation at 475°C for 4 hours. It was not observed in the current literature record the use of this process with the characteristics and parameters selected. Two sample systems were produced: 1-TPC+TPN = plasma-carburized samples followed by plasma nitriding; 2- (Cr-N)TPC+TPN = plasma-carburized samples followed by plasma nitriding with subsequent deposition of Cr-N coating processed by PAPVD.

It was found that the treatment resulted in the formation of a double layer of expanded austenite, the first one rich in nitrogen followed by a carbon-rich layer. In the (Cr-N)TPC+TPN system was the production of a thick coating (7µm) deposited on the plasma-modified AISI 316L (γ) austenitic steel with the presence on the surface of the layers of austenite expanded by nitrogen (γ_N) and carbon (γ_C). As a result of the double-layer structure, added to the coating, a superior surface hardening was found in the (Cr-N)TPC+TPN system, followed by the TPC+TPN system, compared to the untreated AISI 316L. Joint analyzes with SEM and instrumented hardness in the cross-section of the samples, the formation of a layer of austenite with a high content of nitrogen solubility, much thicker than systems already studied and registered in the literature, was verified. In both systems, a high hardness-depth was produced ((Cr-N)TPC+TPN ~ 38 µm; TPC+TPN ~ 33 µm). As a result of this hardening, an excellent response to sliding wear was obtained, verified by the significant decrease in the measured worn volume and in wear track depth. Between the treated systems, the lowest worn volume was observed in the (Cr-N)TPC+TPN system (~ 1000X lower than AISI 316L), followed by the TPC+TPN system (~ 10X lower than AISI 316L).

The XRD analyzes shown that the deposited coating was composed of a complex mixture of phases (CrN, Cr₂N, and Cr), as already reported in the literature. On the other hand, the absence of precipitates was confirmed in the TPC+TPN diffractogram. This outstanding result is directly linked to the chosen plasma treatment parameters. The observation of high nitrogen (γ_N) austenite free of iron/chromium nitrides played a crucial role in the improvement of the corrosion/tribocorrosion in this plasma treatment system compared to the 316L austenitic steel. The sequential plasma treatment used provided the increase in E_{corr} , E_{pit} , and excellent repassivation power for AISI 316L, even in the presence of sliding wear. The same behavior was not observed in steel without plasma treatment.

Finally, it was found that by sequential plasma treatments, it was possible to achieve a drastic reduction in the wear volume after tribocorrosion tests compared to untreated steel. This high resistance to sliding wear made it impossible to measure the volume of material removed from the (Cr-N)TPC+TPN system since it is below the limit of the technique (3D profilometry). It is demonstrating, once again, excellent material performance after plasma treatment.

Keywords: AISI 316L; sequential plasma treatment; plasma nitriding; plasma carburizing; corrosion and tribocorrosion resistance.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE SÍMBOLOS	xviii
Capítulo 1 - Revisão bibliográfica.....	19
1.1. Introdução.....	19
1.2. Nitretação e Cementação Sequencial à plasma.....	23
1.3. Sistemas Duplex.....	31
1.6. Efeito do Nitrogênio na Corrosão por Pites de Aços Inoxidáveis.....	32
1.5. Tribocorrosão	37
Capítulo 2 - Produção dos sistemas e caracterização	41
2.1. Materiais e produção das amostras.....	41
2.2. Caracterização dos sistemas produzidos	42
2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....	43
2.2.2. Difração de raios-X (DRX)	47
2.2.3. Dureza por Indentação Instrumentada.....	52
Capítulo 3 - Testes de desempenho	57
3.1. Cálculo do volume de desgaste.....	57
3.2. Desgaste por deslizamento não lubrificado: esfera-sobre-disco	66
3.2.1. Experimental	66
3.2.2. Resultados e discussão	67
3.3. Tribocorrosão	77
3.3.1. Experimental	77
3.3.2. Volume de material desgastado e sinergismo desgaste/corrosão ..	79
3.3.3. Resultados e discussão	82

3.3.4. Remoção de material X sinergismo na tribocorrosão.....	92
Capítulo 4 - Conclusões	98
Capítulo 5 - Sugestões para trabalhos futuros	100
Publicações.....	101
REFERÊNCIAS.....	102
ANEXO 1	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Micrografia óptica mostrando a morfologia das camadas de austenita expandida produzidas por processo híbrido em aço inoxidável AISI 321, a 420 °C ⁽²⁹⁾	25
Figura 1.2 - Perfis da concentração de nitrogênio e carbono das camadas de austenita expandida, produzidas por processo híbrido de cementação e nitretação à plasma, obtidos por GDOES ⁽²⁹⁾ . Adaptado.....	25
Figura 1.3 - Mecanismo de quebra do filme passivo por adsorção e o efeito do N δ^- segregado na adsorção de Cl ⁻ ⁽⁵⁷⁾	34
Figura 2.1 - Dimensões das amostras produzidas	41
Figura 2.2 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na seção transversal dos sistemas estudados, revelando a microestrutura resultante após processos de tratamento a plasma.....	44
Figura 2.3 - Micrografias contendo a faixa linear de varredura de composição e concentração de cada elemento analisado em relação à profundidade de varredura, para os sistemas tratados a plasma.	45
Figura 2.4 - Difratoograma do aço inoxidável 316L, geometria θ -2 θ	48
Figura 2.5 - Difratoograma do sistema TPC+TPN geometria θ -2 θ	48
Figura 2.6 - Difratoogramas do sistema TPC+TPN com baixo ângulo de incidência fixo em 2° e 5°.....	50
Figura 2.7 - Difratoograma do sistema (Cr-N)TPC+TPN geometria θ -2 θ	52
Figura 2.8 - Perfil de dureza-profundidade do sistema AISI 316L como recebido.	54
Figura 2.9 - Perfil de dureza-profundidade do sistema TPC+TPN	54
Figura 2.10 - Perfil de dureza-profundidade do sistema (Cr-N)TPC+TPN.	55
Figura 3.1 - Parâmetros de rugosidade na curva Abbott-Firestone vs. perfil da superfície	61
Figura 3.2 - Área inserida no parametro Svk na curva Abbott-Firestone.	63
Figura 3.3 - Curva de Abbott-Firestone de um aço IF após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado com valor de $Smr2$ de 84,6% de porcentagem de material.	64

Figura 3.4 - Perfilometria 3D das trilhas de desgaste dos sistemas estudados após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado.....	67
Figura 3.5 - Perfis 2D extraídos da seção transversal da trilha de desgaste dos sistemas estudados após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado.	68
Figura 3.6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na seção transversal com medidas das camadas γ_N e γ_C . sistema TPC+TPN-450/40 adaptado ⁽³⁾	70
Figura 3.7 - Perfilometria 3D das trilhas de desgaste dos sistemas TPC+TPN-460/70N e TPC+TPN-450/40N após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado.....	71
Figura 3.8 - Perfis 2D extraídos da seção transversal da trilha de desgaste dos sistemas TPC+TPN-460/70N e TPC+TPN-450/40N após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado.....	71
Figura 3.9 - Curvas de COF obtidas por meio de testes de desgaste por deslizamento não lubrificado para (a) AISI 316L, (b) TPC+TPN-450/40N e (c) TPC+TPN-460/70N.....	73
Figura 3.10 - Comparação entre profundidade de camadas de austenita modificada a plasma ricas em nitrogênio e carbono reveladas por MEV (a) e por (b) GDOES ⁽⁹⁸⁾ . Adaptado	75
Figura 3.11 - Esquema da montagem utilizada nos testes de tribocorrosão....	77
Figura 3.12 - Perfilometria 3D e 2D da trilha de desgaste do sistema (Cr-N)TPC+TPN após teste de desgaste em meio corrosivo.....	82
Figura 3.13 - Microscopia óptica da trilha de desgaste obtidas do sistema (Cr-N)TPC+TPN, após teste de desgaste em meio corrosivo.....	83
Figura 3.14 - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica do aço inoxidável (316L) e do sistema modificado sequencialmente a plasma (TPC+TPN), na ausência e presença de desgaste por deslizamento em solução de NaCl 3,5%.	84
Figura 3.15 - Microscopias ópticas das trilhas de desgaste obtidas do aço 316L e do sistema TPC+TPN, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica na presença de desgaste por deslizamento em solução de NaCl 3,5%.	86

Figura 3.16 - Curvas de variação do OCP e COF coletadas do aço 316L e do sistema TPC+TPN durante ensaio de tribocorrosão em solução de NaCl 3,5%.	87
Figura 3.17 - Microscopia óptica da trilha de desgaste obtidas do sistema TPC+TPN, após teste de tribocorrosão em solução de NaCl 3,5%.	90
Figura 3.18 - Perfilometria 3D das trilhas de desgaste dos sistemas estudados após teste de desgaste em meio corrosivo.	92
Figura 3.19 - Perfis 2D extraídos da seção transversal da trilha de desgaste de ambos materiais estudados, após teste de desgaste em meio corrosivo.	93
Figura 3.20 - Fração da contribuição de cada componente na taxa total de perda de material após testes de tribocorrosão no aço 316L e no sistema TPC+TPN.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Parâmetros utilizados durante processo de nitretação a plasma em aços austeníticos coletados da literatura.	30
Tabela 2.1 - Composição química (wt.%) do aço AISI 316L na condição de recebido.	41
Tabela 2.2 - Parâmetro de rede calculado para as fases γ_N e γ_C do sistema TPC+TPN e sua expansão ($\Delta a/a$) em função da fase γ (AISI 316L).	51
Tabela 3.1 - Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização anódica potenciodinâmica obtidas do aço 316L e do sistema TPC+TPN, na ausência e presença de deslizamento em solução de NaCl 3,5%.	85
Tabela 3.2 - Valores de profundidade e material removido das trilhas de desgaste dos materiais analisados.	93
Tabela 3.3 - Contribuição de cada componente na taxa total de perda de material ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$) após testes de tribocorrosão	94
Tabela 3.4 - Fatores adimensionais calculados para identificação do grau de sinergismo entre desgaste e corrosão dos sistemas estudados, após testes de tribocorrosão.	96

LISTA DE SÍMBOLOS

wt. % - porcentagem em peso

PAPVD - plasma-assisted physical vapor deposition

(γ_N layer)

(γ_C layer)

cfc - cúbico de face centrada

ICDD - International Centre for Diffraction Data

ccc - cubico de corpo centrado

GDOES - Glow-discharge optical emission spectroscopy / espectrometria de emissão óptica por centelhamento

MEV - microscopia eletrônica de varredura

DRX - difração de raios-X

Hit - instrumented hardness / dureza instrumentada

Capítulo 1 - Revisão bibliográfica

1.1. Introdução

Os aços inoxidáveis vêm sendo amplamente utilizados em atividades diversificadas durante muitos anos. Pode-se destacar sua utilização em áreas como medicina, indústria naval e petroquímica, automobilística, indústria farmacêutica e química, indústria civil, design e decoração, dentre outras ⁽¹⁾.

Em muitas atividades industriais, assim como na medicina, os aços inoxidáveis austeníticos são comumente, e preferencialmente, utilizados. Estes materiais possuem estrutura cristalina predominantemente cúbica de face centrada (CFC) em temperatura ambiente. Complementarmente é observado nestes aços uma excelente ductilidade, formabilidade e tenacidade e alta resistência à corrosão, tornando seu uso atrativo nas mais diversas atividades. Além disso, eles podem ser substancialmente endurecidos por trabalho a frio devido à sua alta taxa de encruamento, levando à formação de martensita induzida por deformação (efeito TRIP - Transformation Induced Plasticity). A sua resistência à corrosão se dá pela formação de um filme de óxido de cromo (Cr_2O_3), fino e aderente, em sua superfície. A esse fenômeno dá-se o nome de passivação. Entretanto devido à baixa dureza superficial e baixa resistência mecânica, seu uso tende a ser limitado a certas atividades, principalmente em aplicações em que não se observa desgaste severo das superfícies em contato⁽¹⁻⁵⁾.

Segundo Zum Gahr⁽⁶⁾, o desgaste pode ser definido como “*a perda progressiva de material da superfície de um corpo em detrimento do contato e movimento relativo com um outro corpo*”. Complementarmente, Hutchings⁽⁷⁾ enfatiza que enquanto uma superfície se mover sobre outra, haverá desgaste, podendo a perda de material ocorrer sobre um dos corpos deslizando ou sobre ambos. Em alguns casos, uma pequena perda de material pode ser suficiente para causar falha catastrófica em grandes e complexos equipamentos, podendo

desencadear, dessa forma, grandes desastres⁽⁷⁾. Adicionalmente, o desgaste a nível industrial representa uma grande perda econômica, seja pelo dano a equipamentos, paradas da produção para manutenção ou até mesmo pelo consumo extra de energia. Desta forma, o monitoramento do desgaste se mostra uma importante ferramenta na mitigação de eventuais danos, podendo acarretar no aumento da vida útil e eficiência de materiais e equipamentos, economia energética, e, por conseguinte, redução de gastos^(6,7).

É comumente sabido que há a formação considerável de deformação plástica na subsuperfície dos aços inoxidáveis austeníticos após desgaste por deslizamento. Este fator tende a limitar o uso destes materiais, como já mencionado. Portanto, para tornar ainda mais amplo o uso desse tipo de material, é necessário a modificação da sua superfície de forma a mitigar a perda de material pelo mecanismo de desgaste por adesão. De forma geral, é consenso que a fim de melhorar a resistência ao desgaste dos aços austeníticos, é importante aumentar-se a profundidade de endurecimento para evitar a deformação plástica da subsuperfície, e, por conseguinte, a propagação de rachaduras por fadiga^(8,9).

Outra questão que envolve o uso de aços austeníticos na indústria é que, em muitos casos, os mesmos estão inseridos em atividades em que desgaste e corrosão agem sinergicamente na degradação do material, iniciando um processo tribocorrosivo. A inserção de ações mecânicas, como o desgaste por deslizamento, pode afetar diretamente na resistência à corrosão desse material, devido à maior exposição do metal ao meio corrosivo⁽¹⁰⁻¹⁵⁾. Há relatos na literatura da observação deste fenômeno em diversas áreas e atividades comerciais. Dessa forma, desgaste e corrosão irão agir em conjunto nos equipamentos e aparato mecânico utilizados nessas atividades, levando à observação de uma perda de material superior àquela observada após ação do desgaste e corrosão agindo individualmente^(15,16). Como consequência disso, o sinergismo observado entre corrosão e desgaste pode acarretar no encurtamento do tempo de serviço do material utilizado. Portanto, entender-se o

sinergismo observado durante o processo tribocorrosivo, também se trata de uma importante ferramenta para a seleção de materiais apropriados à demanda requerida^(10,16,17).

Baseando-se na aplicabilidade deste material, diversas formas de tratamentos vêm sendo estudadas, de forma a superarem-se a baixa resistência mecânica deste material e ainda se manter sua boa resistência à corrosão.

O aprimoramento da tecnologia de plasma possibilitou o uso da engenharia de superfície na modificação de materiais, no intuito de melhorar as propriedades superficiais dos mesmos. Desta forma processos de difusão e/ou utilização de recobrimentos vem sendo amplamente estudados como potenciais formas de se aumentar a dureza superficial e a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos, sem a perda da resistência à corrosão. O desenvolvimento de recobrimentos processados por deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD – Plasma Assisted Physical Vapour Deposition), possibilitou a obtenção de materiais com uma superfície com melhor desempenho frente ao desgaste e à corrosão, de maneira vantajosa ao processo de deposição física de vapor (PVD – Physical Vapour Deposition) tradicional. Dentre as vantagens deste processo, pode-se destacar a redução do tempo e temperaturas de processo, assim como a redução da energia gasta no tratamento^(14,18).

A melhora nas propriedades tribológicas dos aços inoxidáveis austeníticos quando tratados por processos de difusão à plasma, como nas técnicas de nitretação e cementação, se dão devido à formação de estruturas/camadas metaestáveis supersaturadas de C (carbono) e N (nitrogênio). Estes elementos são introduzidos de forma difusional, em concentrações muito acima do limite de solubilidade, encontrando-se presentes nos interstícios da matriz austenítica e permanecendo em solução sólida^(2-4,19-21). Como exemplo, Pinedo & Tschiptschin⁽²⁾ investigaram a modificação superficial de um aço inoxidável austenítico AISI 316L, por meio das técnicas de nitretação, nitrocementação e cementação à baixas temperaturas. Foi observado, para tratamentos

executados às temperaturas de 400 °C e 480 °C, um aumento de aproximadamente sete vezes na dureza superficial das amostras nitretadas e nitrocementadas e de aproximadamente cinco vezes nas amostras cementadas, em relação ao substrato não tratado.

Processos combinando ambas as técnicas de nitretação e cementação a plasma vêm sendo estudados, como forma de obter camadas de tratamento mais espessas e de alta dureza superficial e resistente à corrosão. Trabalhos anteriores relatam a existência de dois processos típicos de tratamento que combinam ambas as técnicas, sendo o processo de tratamento simultâneo e o processo sequencial. Em ambos os processos, há a formação de uma estrutura caracterizada pela presença de duas camadas, sendo a mais interna a camada cementada (γ_C) e a camada mais próxima da superfície, a camada nitretada (γ_N). Quando comparada às camadas formadas pelos processos individuais de nitretação e cementação, esta estrutura possui maior dureza superficial, resistência ao desgaste e maior resistência à corrosão^(3,20).

A temperatura em que são efetuados estes tratamentos de difusão à plasma é de suma importância no resultado final da superfície do material. O uso de temperaturas superiores a 450°C faz com que, junto com a camada nitretada, forme-se também uma camada de nitretos, principalmente nitretos de cromo do tipo CrN e Cr₂N. Apesar de gerar um aumento significativo na espessura da camada nitretada, como também na dureza superficial, a formação de nitretos de cromo, oriundos do uso de altas temperaturas, faz com que haja uma redução na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico⁽²¹⁻²⁴⁾. É relatada em estudos anteriores uma melhora nas propriedades frente à corrosão em materiais nitretados, em que se observa uma superfície livre de nitretos após tratamento à plasma^(4,25,26). Li & Bell⁽²⁷⁾ compararam a resistência à corrosão de um aço inoxidável austenítico AISI 316 nitretado à plasma nas temperaturas de 420°C e 500°C por 20h, com o mesmo material sem tratamento, em solução de NaCl (cloreto de sódio). Os autores observaram, após testes de perda de massa por imersão e de polarização anódica potenciodinâmica, uma melhora na

resistência à corrosão nas amostras tratadas a 420°C, não sendo observada evidências de corrosão localizada, como pites. Entretanto o mesmo comportamento não foi observado nas amostras tratadas a 500°C. Os autores observaram que a esta temperatura, foi observado uma baixa resistência à corrosão, vinculando este comportamento à formação de nitretos de cromo, oriundos do processo de nitretação, na superfície do material ⁽²⁷⁾.

A fim de viabilizar o uso de aços inoxidáveis austeníticos em aplicações onde alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão são necessárias, este trabalho visa o estudo da modificação superficial do aço inoxidável austenítico AISI 316L usando um novo processo de tratamento sequencial a plasma livre de gás hidrogênio e alta concentração do gás N₂ (70%) em adição ao gás de Ar (30%). Este processo com estas características ainda não tem registro na literatura atual. Dessa forma, este trabalho visa, após os tratamentos a plasma, a produção de amostras de aço AISI 316L com alta profundidade de endurecimento, mantendo a resistência à corrosão característica deste material.

1.2. Nitretação e Cementação Sequencial à plasma

Os processos de nitretação e cementação à plasma em aços inoxidáveis austeníticos se baseiam na difusão de átomos de C e N, em quantidades muito acima dos limites de solubilidade destes elementos, na matriz austenítica. Como já previamente citado, esses processos vêm sendo cada vez mais desenvolvidos e aprimorados, como uma alternativa de endurecimento superficial visando o aumento da resistência ao desgaste, sem o comprometimento da resistência à corrosão em aços inoxidáveis austeníticos.

Em ambos processos, íons de C e N, fruto da ionização de um gás rico nestes elementos (e.g. N₂, NH₃, CH₄, C₂H₄), serão bombardeados na superfície de um material, posteriormente difundindo-se intersticialmente nos sítios octaédricos da rede cristalina FCC da austenita. No caso da nitretação a plasma, em um reator a vácuo, alta tensão (entre 500 e 1000V) é utilizada para formar um

plasma rico em íons de nitrogênio, sendo posteriormente acelerados e chocados contra a superfície a ser tratada. Esse bombardeamento de íons na superfície do material causa a limpeza da superfície, providencia nitrogênio ativo, assim como fornece o calor suficiente para garantir a difusão dos íons. Na cementação a plasma o processo segue basicamente a mesma lógica, com a diferença que o gás utilizado como fonte de íons é rico em carbono, sendo geralmente um hidrocarboneto^(5,28).

Tipicamente, é observado em estudos o processo à plasma designado como simultâneo ou híbrido e o processo à plasma sequencial. No processo híbrido, ocorre a admissão simultânea de C e N em substratos austeníticos, por meio da mistura de gases que contenham tais elementos na câmara de plasma. Já no processo sequencial, primeiramente introduz-se um dos elementos, troca-se o gás da câmara de plasma e em seguida realiza-se a introdução do outro elemento na matriz austenítica. Em ambos os métodos, o que se observa é a formação de uma estrutura composta por duas fases, sendo uma rica em nitrogênio (austenita expandida por nitrogênio - γ_N) e a outra rica em carbono (austenita expandida por carbono - γ_C). Ambas camadas não são atacadas quimicamente após preparação metalográfica, sendo observadas como uma faixa de cor branca, próxima à superfície do material tratado, como mostrado por meio de microscopia óptica na Figura 1.1⁽²⁹⁾.

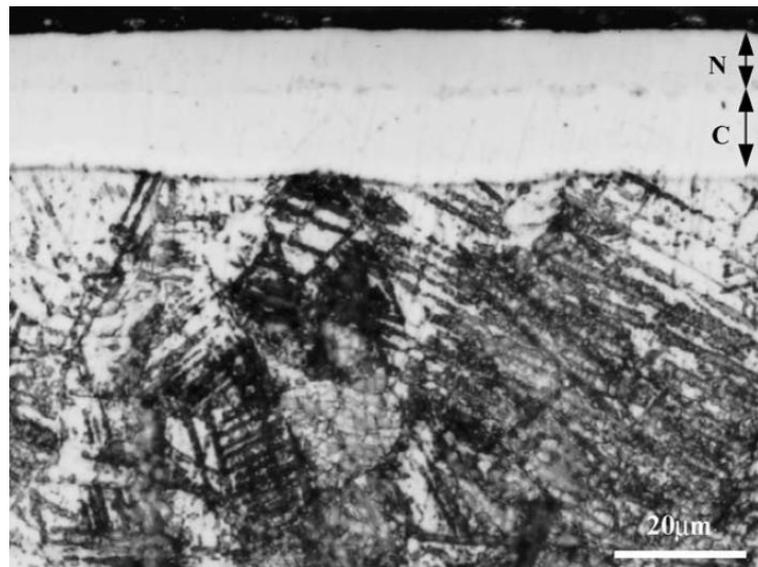


Figura 1.1 - Micrografia óptica mostrando a morfologia das camadas de austenita expandida produzidas por processo híbrido em aço inoxidável AISI 321, a 420 °C⁽²⁹⁾.

Os perfis de concentração de nitrogênio e de carbono, obtidos por GDOES (*Glow-discharge optical emission spectroscopy*) das camadas de austenita expandida produzidas pelo processo híbrido, estão apresentados na Figura 1.2

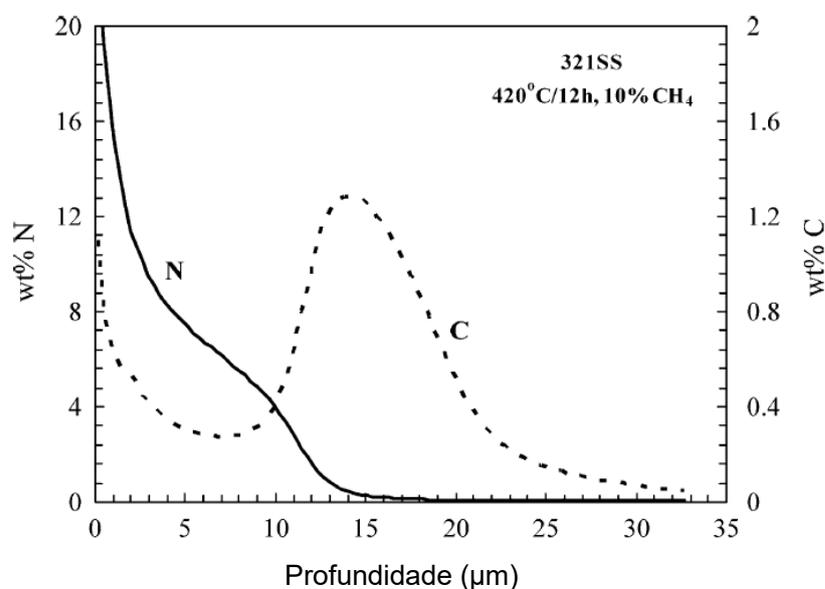


Figura 1.2 - Perfis da concentração de nitrogênio e carbono das camadas de austenita expandida, produzidas por processo híbrido de cementação e nitretação à plasma, obtidos por GDOES⁽²⁹⁾. Adaptado

O que se observa na Figura 1.2 é a presença de uma camada mais externa rica em nitrogênio, assim como uma camada mais interna rica em carbono. É bem conhecido que durante os processos sequenciais ou híbridos de difusão de plasma, o carbono é difundido para abaixo da camada rica em nitrogênio, formando uma interface entre ambas as camadas. Este efeito, conhecido como “*Cr-trapping*”, está relacionado com a reatividade química do carbono e do nitrogênio com o cromo. Na medida em que a energia de ligação Cr-C (-0,107eV) é consideravelmente menor do que a Cr-N (-0,193eV), é possível que o carbono se difunda mais rápido e mais profundamente na matriz do aço AISI 316L. Por outro lado, o nitrogênio é mais propenso a ser aprisionado pelo cromo, resultando em uma camada rica em nitrogênio próxima à superfície e reduzindo sua concentração na medida em que a profundidade de difusão se torna maior^(4,9,21,30–33).

Levando em conta sua natureza, a austenita expandida pode ser considerada como uma fase de estrutura cristalina CFC metaestável formada por uma solução sólida contendo diferentes concentrações de nitrogênio/carbono e, por conseguinte, pode apresentar diferentes parâmetros de rede em função da concentração resultante destes elementos no processo de deposição por PAPVD^(34–37). De acordo com a literatura, pode-se encontrar valores de concentração típica de nitrogênio variando entre 25 a 35 % atômica na camada nitretada, e de até 12 % atômica para carbono na camada cementada^(3,38). Por esta razão, a espessura da camada medida por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), não representa necessariamente a real profundidade total de difusão. Menezes et al.⁽⁹⁾ mostraram em seu trabalho sobre o tratamento sequencial a plasma um aço AISI 316L a 475 °C por 2 horas, uma modificação total de cerca de 13 µm com análise de imagem por MEV. Por outro lado, após uma espectroscopia de emissão óptica com emissão de brilho (GDOES), o autor pôde observar uma profundidade de difusão de 34 µm. Assim, na medida em que a dureza é intrinsecamente influenciada por teores mínimos de solutos intersticiais (e.g. nitrogênio ou carbono), a presença de espessas camadas de

austenita expandida é uma boa primeira indicação de uma maior difusão e, subsequentemente, um perfil de profundidade endurecida maior.

De fato, essa grande inserção de átomos nos interstícios da matriz austenítica propicia uma expansão no parâmetro de rede deste aço de cerca de 10 % para austenita expandida por nitrogênio e cerca de 3 % austenita expandida por carbono⁽³⁸⁾. Como resultado, a expansão do parâmetro de rede gera tensões de compressão e, por conseguinte, dá origem ao endurecimento da superfície do material. Diversos estudos citam o aumento da dureza superficial, assim como a manutenção e, até mesmo, o aumento na resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos, proveniente das camadas de tratamento de austenita expandida. Apesar de geralmente ser mais fina, a camada nitretada possui maior dureza que a camada cementada, podendo chegar a valores de 1500 HV. Apesar de possuir menor dureza em comparação com a camada nitretada, a camada cementada ainda possui alto valor de dureza superficial (até 1100 HV). Este comportamento está ligado intrinsecamente à maior saturação de nitrogênio em solução sólida, na camada nitretada^(29,33,38). Em contrapartida, um grande problema associado à camada nitretada é a brusca queda no perfil de dureza, comportamento também oriundo da baixa difusividade do nitrogênio na matriz austenítica. Já na camada cementada, é possível observar uma redução gradativa e mais uniforme no perfil de dureza, fruto da maior difusividade do carbono. Esse fato concede a essa camada maior uniformidade⁽²⁹⁾. Buscando então unir as melhores características de cada camada, o uso dos processos híbrido e sequencial de tratamento à plasma, vem sendo cada vez mais explorados.

Algumas vantagens vêm sendo observadas no uso do processo sequencial, em relação aos processos isolados de nitretação e cementação. Duarte *et al.*⁽³⁾, também observaram o efeito benéfico resultante da junção das características individuais dos processos de nitretação e cementação à plasma. Em seu trabalho, os autores compararam os efeitos de três processos à plasma (nitretação, cementação e processo sequencial) sobre um aço inoxidável

austenítico AISI 316L e, assim como no processo híbrido de tratamento, observaram a queda gradual no perfil de dureza para as espécies tratadas sequencialmente. Além desse fato, os autores concluem também que ocorreu um significativo aumento na resistência ao desgaste por deslizamento fruto do tratamento sequencial à plasma, comparados aos tratamentos individuais de nitretação e cementação⁽³⁾.

Outra vantagem propiciada pelo processo de nitretação a plasma, é a observação de excelente resistência ao desgaste por adesão no material pós tratamento. Sun e Bell⁽³⁹⁾ em seu estudo sobre as características do desgaste por deslizamento em aço austenítico 316L nitretado a plasma em baixa temperatura, deslizando sobre uma esfera de alumina, observaram a significativa redução da deformação plástica e, por conseguinte, do desgaste por adesão no aço austenítico pós tratamento a plasma.

Portanto, por meio dos processos de cementação e nitretação a plasma, já é possível obter-se uma melhora significativa na resistência mecânica do material, devido a obtenção de uma superfície endurecida, e com alta profundidade de endurecimento.

Entretanto, é importante destacar que fatores importantes podem influenciar no plasma gerado, como o tipo de gás utilizado no processo, afetando as características das camadas de tratamento. Considerando especificamente a nitretação, comumente é utilizada uma composição de gases composta por gás nitrogênio e gás hidrogênio (N_2+H_2). Argônio (Ar) também pode ser utilizado como fonte de íons para a limpeza da superfície a ser tratada. É importante salientar que os gases utilizados no processo quase sempre irão ter papel fundamental nas características da camada formada. Em alguns, raros, casos também é utilizada uma composição gasosa composta apenas por gás nitrogênio e argônio (N_2+Ar) durante processo de nitretação. Em trabalhos anteriores publicados^(3,9), utilizou-se uma atmosfera de gases composta por N_2+Ar (40%:60%), variando-se a temperatura (400, 450 e 475°C) e tempo de

tratamento (2h e 5h) durante processo de nitretação a plasma de um aço inoxidável AISI 316L. O resultado observado foi satisfatório, porém limitado, tendo em vista que por meio dos tratamentos realizados foi observada uma pequena melhora da resistência ao desgaste por deslizamento, associada a uma fina camada nitretada ($2\mu\text{m}$ para 400 e 450°C). Como tentativa de se obter uma camada de tratamento mais espessa, elevou-se então a temperatura do processo (475°C), em 2h de tratamento. Como resultado, de fato verificou-se o aumento na espessura da camada ($5\mu\text{m}$), porém em conjunto observou-se a formação de precipitados de cromo (CrN), o que acarretou na deterioração da resistência à corrosão do material^(3,9). Na Tabela 1.1 são apresentados dados de trabalhos relevantes retirados da literatura, mostrando as características da camada nitretada em função da composição de gases, temperatura e tempo de tratamento utilizados.

Desta forma, os parâmetros do tratamento (gases, temperatura e tempo de tratamento) devem ser otimizados afim de ser obter uma camada nitretada, dura, espessa e livre de precipitados, justamente o que é proposto no presente trabalho.

Tabela 1.1 - Parâmetros utilizados durante processo de nitretação a plasma em aços austeníticos coletados da literatura.

Material	Processo	Proporção de gases (%)	Temperatura processo (°C)	Tempo (h)	Características camada nitretada	Ref.
AISI 316L	Sequencial DCTPC + DCTPN	N ₂ -Ar=40:60	450	5	γ _N - 2μm	(3)
AISI 316L	Sequencial DCTPC + DCTPN	N ₂ -Ar=40:60	400;475	2	γ _N - 2μm;γ _N +CrN - 5μm	(9)
AISI 316	ASPEN	N ₂ -H ₂ =25:75	420;500	20	γ _N - 10μm;γ _N +CrN+γ' - 40μm	(27)
AISI 316L	DCPN	N ₂ -H ₂ =20:70	400	2;4;7	γ _N - 8μm;γ _N - 8μm;γ _N +Cr ₂ N+γ'+ε - 8μm	(40)
AISI 316L	DCPN	N ₂ -H ₂ =50:50	350;400;450	2	γ _N - 3μm;γ _N +CrN - 8μm;γ _N +CrN+γ' - 15μm	(41)
AISI 316	Sequencial DCPC + DCPN	N ₂ -H ₂ =80:20	450	4	γ _N - 10μm	(21)
AISI 316L	DCPN pulsado	N ₂ -H ₂ =75:25	400	20	γ _N - 12μm	(2)
AISI 316	ASPEN	N ₂ -H ₂ =25:75	420;500	20	γ _N - 10μm;γ _N +CrN+γ' - 75μm	(42)
AISI 304	Sequencial DCPC + DCPN	N ₂ -H ₂ =80:20	400	4	γ _N - 3μm	(31)
AISI 316L	Sequencial DCPC + DCPN	N ₂ -H ₂ =80:20	400;500	4	γ _N - 8μm;γ _N +ε - 20μm	(19)
AISI 316L	DCPN pulsado	N ₂ -H ₂ =20:80	400	20	γ _N +γ' - 15μm	(36)
AISI 316L	DCPN	N ₂ -H ₂ =20:80	425	20	γ _N +CrN - 26μm	(43)
AISI 316L	DCPN pulsado	N ₂ -H ₂ =25:75	410	8	γ _N +CrN - 6μm	(34)
AISI 316L	DCPN	N ₂ -H ₂ =80:20	400;430	5	γ _N - 6μm;γ _N +CrN+γ' - 12μm	(44)
AISI 316	DCPN	N ₂ -H ₂ =25:75	450;500	5	γ _N - 12μm;γ _N +CrN - 33μm	(45)

1.3. Sistemas Duplex

Sistemas duplex, ou mais acertadamente conjugados duplex, são sistemas caracterizados pela presença de uma camada modificada (geralmente nitretada ou cementada) abaixo de um revestimento duro⁽⁴⁶⁾. O tratamento de superfície é aplicado antes da deposição do revestimento para melhorar o desempenho da superfície, geralmente aumentando o suporte de carga ou a capacidade de carga fornecida ao revestimento para evitar que ele trinque ou se solte devido a deformação da superfície do substrato. O objetivo de se usar uma combinação duplex, ou seja, a combinação de tratamento de superfície e um revestimento é fornecer um efeito sinérgico de tal forma que o desempenho resultante seja melhor do que o desempenho observado nos tratamentos de forma individualizada⁽⁴⁷⁾.

A necessidade cada vez maior de superfícies resistentes ao desgaste, assim como à corrosão e à fadiga, vem fomentando o desenvolvimento e o uso de revestimentos duros depositados fisicamente. É relatado em trabalhos realizados a significativa redução no volume de desgaste em função do considerável aumento da dureza superficial, em sistemas recobertos por deposição física de vapor, quando comparado aos substratos sem tratamento^(14,46). Frutos *et al.*⁽¹⁴⁾, concluíram que amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304 que receberam tratamentos duplex (nitretadas à plasma com posterior deposição de CrN por deposição física de vapor – PVD), tiveram uma melhoria nas propriedades mecânicas e no comportamento frente à corrosão na presença de condições de atrito⁽¹⁴⁾.

Especificamente, revestimentos de Cr-N podem ser aplicados industrialmente em atividades como corte e conformação a frio de níquel (Ni), titânio (Ti) e algumas ligas metálicas; proteção contra desgaste e corrosão em moldes, ferramentas e componentes industriais; usinagem de madeira; etc. Apesar de sabido que revestimentos duros de Cr-N produzem superfícies com baixo atrito, assim como alta resistência ao desgaste e corrosão, as propriedades mecânicas

do substrato podem vir a limitar e prejudicar a desempenho do conjugado substrato-recobrimento. Se depositados em substratos com baixa resistência mecânica, tais como aços inoxidáveis austeníticos, estes recobrimentos podem sofrer falha prematura caso o substrato se deforme plasticamente, limitando então a sua capacidade de suportar carga^(8,47). Por conseguinte, torna-se necessário, primeiramente, o endurecimento da superfície a ser recoberta com técnicas como, por exemplo, a nitretação e cementação à plasma em baixa temperatura, ou seja, abaixo de 450°C, assim caracterizando a formação de um conjugado duplex. Desta forma, tratamentos combinando nitretação à plasma e deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD), vêm sendo utilizados com sucesso no aumento da capacidade de suportar carga do conjugado^(18,48).

De forma geral, recobrimentos duros vem se mostrando como uma boa opção no aumento a resistência ao desgaste abrasivo. Desde que seja mantido um baixo ângulo de impacto da partícula abrasiva, o implemento de um recobrimento duro espesso, como Cr-N, pode fornecer boa proteção contra o desgaste onde abrasão é o principal mecanismo de remoção de material⁽⁴⁷⁾. Em adição, tratamentos duplex em substratos de aço, vêm sendo mencionados como uma forma bem-sucedida de melhoria na resistência ao desgaste, fadiga e corrosão destes materiais. Llanes Leyva *et al.*⁽¹⁸⁾, caracterizaram e compararam o comportamento frente ao desgaste micro abrasivo de aços ultrabaixo teor de carbono (ULC), estabilizados com titânio (Ti) e modificados por nitretação à plasma e recobertos com nitreto de cromo alumínio ((Cr,Al)_xN_{1-x}) por PAPVD. Os autores observaram um significativo aumento na resistência ao desgaste nos sistemas modificados (nitretado e tratamento duplex), concluindo que o tratamento duplex foi claramente o método mais efetivo de se aumentar a resistência ao desgaste do aço com ultrabaixo teor de carbono analisado⁽¹⁸⁾.

1.6. Efeito do Nitrogênio na Corrosão por Pites de Aços Inoxidáveis

O aumento da concentração de nitrogênio na matriz de aços inoxidáveis, como ocorre no processo de nitretação à plasma, pode propiciar a melhora na

resistência à corrosão de tais materiais. É relatada em trabalhos a maior resistência à corrosão em aços inoxidáveis nitretados do que em aços não tratados, em determinadas condições, destacando a notável melhora da resistência provinda da camada de austenita expandida formada no tratamento (26,27,29,49–51). Destaca-se que esta melhoria na resistência à corrosão, após o tratamento de nitretação à plasma, está vinculada à ausência de precipitados de nitretos de cromo (CrN ou Cr₂N) após o tratamento. Desde que observada uma superfície livre de precipitados, ocorrerá a formação de um filme de óxido de cromo (Cr₂O₃) denso, aderente e contínuo na superfície do material, caracterizando a passivação do material e propiciando boa resistência à corrosão aos aços inoxidáveis (1,4,21,26,52). A formação de tais precipitados, acarreta no empobrecimento do elemento cromo na matriz do aço, particularmente ao redor dos precipitados de nitretos formados. Uma vez que os contornos de grão são locais preferidos para a precipitação de nitretos, pode ocorrer a prevalência do processo de corrosão intergranular. Por isso, torna-se mais uma vez válido frisar que o efeito benéfico no aumento da concentração de nitrogênio, nos aços inoxidáveis, somente é observado quando este elemento, assim como o cromo, mantém-se em solução sólida (27,53).

O fenômeno da passivação em aços inoxidáveis com alto nível de nitrogênio, é um complexo processo que ainda não se encontra completamente compreendido. É consenso que adições de nitrogênio em solução sólida beneficiam a resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis, observando-se o aumento do potencial de pites ou a diminuição da perda de massa em testes por imersão em cloreto férrico (FeCl₃), em soluções contendo íons cloreto (4,21,27,29,49,52–56). No que se diz respeito à influência do nitrogênio nos estágios da corrosão por pites, há de se discutir o efeito deste na quebra da passividade, no crescimento e repassivação do pite.

A quebra do filme passivo, geralmente está correlacionada com a presença de ânions agressivos, como íons cloreto (Cl⁻). Dentre os mecanismos de quebra propostos, o mecanismo de adsorção, seria o mais aceito na nucleação de pites.

Nesse mecanismo, a acelerada dissolução do filme passivo, no ponto em que está adsorvido o íon agressivo, causa o afinamento desta película, até que haja a quebra da mesma. Após a quebra do filme passivo, é observada então a aproximação de átomos de nitrogênio negativamente carregados ($N^{\delta-}$), segregados abaixo do filme passivo, com os ânions adsorvidos (Cl^-), como mostrado na Figura 1.3^(56,57). Esse mecanismo é de suma importância no entendimento do crescimento e repassivação dos pites.

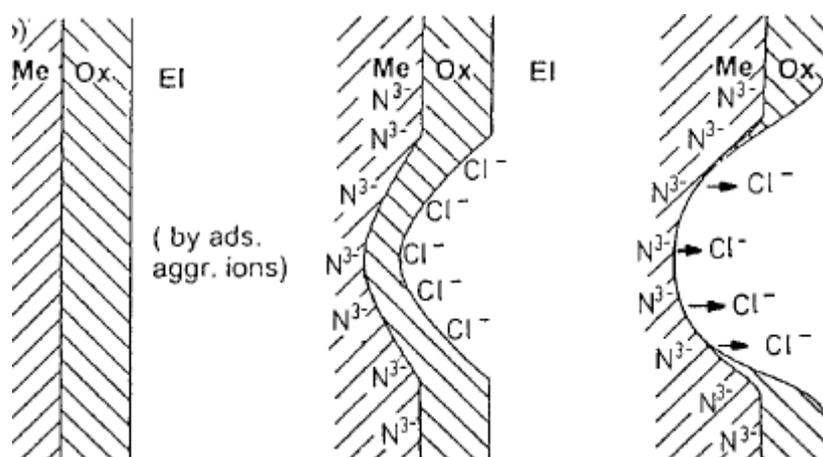


Figura 1.3 - Mecanismo de quebra do filme passivo por adsorção e o efeito do $N^{\delta-}$ segregado na adsorção de Cl^- ⁽⁵⁷⁾.

Aparentemente é menor o consenso do efeito do nitrogênio na iniciação do pite. Grabke⁽⁵⁷⁾, em sua revisão sobre o efeito do nitrogênio na corrosão de ferros e aços, cita que o efeito do nitrogênio é apenas parcial em suprimir a iniciação do pite. Por outro lado, Bayoumi & Ghanem⁽⁵⁵⁾, observaram, que a iniciação de pites foi claramente retardada nas amostras que continham nitrogênio, quando estudaram o efeito da adição de nitrogênio na corrosão de aços inoxidáveis austeníticos em soluções contendo NaCl e $FeCl_3$ ^(55,57). O que é, entretanto, consenso geral é o efeito importante do nitrogênio na cinética de crescimento e repassivação, de forma a acelerar a repassivação dos pites^(52,53,55,57).

Há, de fato, vários mecanismos que são sugeridos para explicar como o nitrogênio opera no crescimento e repassivação dos pites, entretanto grande parte destes estão diretamente ligados ao mecanismo de adsorção de íons

agressivos, citado anteriormente. Mudanças no pH geralmente são utilizadas para explicar a estabilidade de crescimento de um pite. Especialmente em soluções não tamponadas, a hidrólise de íons de metal leva a acidificação de acordo com a Equação (1.1)⁽⁵⁷⁾:



Neste caso, uma plausível teoria sugere que átomos de nitrogênio carregados negativamente ($N^{\delta-}$), segregados abaixo do filme passivo, irão consumir prótons se convertendo diretamente ao íon amônio (NH^{4+}), por meio da Equação (1.2)^(27,54,57):



Desta forma, a formação do íon amônio causaria o aumento do pH nos pites incipientes, promovendo a redução da taxa de crescimento e, por fim, a repassivação do pite^(27,52-54,57).

Outra hipótese, se baseia no efeito da acumulação de ânions agressivos (Cl^-) na estabilização do crescimento do pite. Também baseando-se no mecanismo de adsorção, esta teoria se baseia na interação entre átomos de nitrogênio negativamente carregados ($N^{\delta-}$), com os ânions adsorvidos (Cl^-). É sugerido que, imediatamente após a iniciação do pite, por meio da quebra do filme passivo, ocorre a dessorção dos íons cloreto da superfície do metal, resultado da interação repulsiva entre as espécies de $N^{\delta-}$ segregadas e os íons Cl^- . A remoção dos ânions agressivos da superfície do metal, pode ser a razão da interrupção no crescimento do pite, assim como a rápida repassivação do aço inoxidável^(54,55,57).

Grabke⁽⁵⁷⁾, por fim conclui que, de fato, nitrogênio diminui a susceptibilidade à corrosão por pites em ferros e aços. O autor cita que para aços inoxidáveis, o

potencial de pites (E_{pit}) atinge valores mais positivos e que a presença de nitrogênio favorece a repassivação ⁽⁵⁷⁾.

Fu *et al.*⁽⁵³⁾, em estudo sobre o efeito do nitrogênio na corrosão por pites de aços inoxidáveis sem adição de níquel e com alto teor de manganês, concluíram, dentre outros, que o aumento na concentração de nitrogênio resultou no aumento da estabilidade do filme passivo, assim como o aumento significativo na resistência à corrosão por pites dos aços analisados em solução de NaCl 3,5% ⁽⁵³⁾.

Tipicamente utilizado como recobrimento, o nitrogênio na forma de CrN também irá influenciar benéficamente no processo de passivação dos aços inoxidáveis. Nesse caso, o que se observa é a quebra da ligação Cr-N por água (H₂O) de acordo com a Equação(1.3) ^(58,59):



Esse mecanismo, disponibiliza o cátion cromo para hidratação e os ânions de nitrogênio têm a possibilidade de protonação para NH⁴⁺ e NH₃. Desta forma, o que se observa, é que o CrN age como precursor na formação do filme passivo de óxido protetor Cr₂O₃ (óxido de cromo). O que se observa também é que, assim como na teoria de passivação por átomos de N^{δ-} segregados abaixo do filme passivo, neste mecanismo há a formação NH₃ e, possivelmente, a posterior formação de NH⁴⁺. Como já citado anteriormente, tais compostos podem causar o aumento do valor de pH interfacial, permitindo então a manutenção e estabilidade do filme passivo ⁽⁵⁸⁻⁶¹⁾.

Frutos *et. al.*⁽¹⁴⁾ reportam o efeito benéfico da deposição de filme de CrN (nitreto de cromo) via deposição física a vapor (PVD), no comportamento frente a corrosão de um aço inoxidável austenítico AISI 304, após prévia nitretação à plasma. Os autores observaram, por meio de testes eletroquímicos de polarização anódica potenciodinâmica cíclica e de espectroscopia de

impedância eletroquímica em meio de solução balanceada de Hank's, resultados similares de densidade de corrosão entre o aço tratado e o aço como recebido. Entretanto, os autores relatam uma menor susceptibilidade à corrosão por pites no material nitretado e recoberto, não sendo observado ataque localizado, na faixa de potencial analisada. Os mesmos justificam este comportamento, graças a observação, nas curvas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica, de uma extensa região passiva fruto da oxidação do recobrimento de CrN, gerando um filme protetor de Cr_2O_3 (óxido de cromo)⁽¹⁴⁾.

Torna-se válido salientar a diferença/influência entre precipitados de CrN oriundos de processos de nitretação à plasma em altas temperaturas e entre Cr-N na forma de recobrimentos duros, no processo de passivação dos aços inoxidáveis. Uma vez em que se forma CrN, da forma em que ocorre em processos de nitretação à plasma em altas temperaturas, há um empobrecimento do elemento cromo na matriz do aço, particularmente ao redor do nitretos precipitados. Este comportamento dificulta a formação de uma longa e densa camada de óxidos protetores na superfície do material, ocasionando então a deterioração da resistência à corrosão do aço inoxidável. Em contrapartida, quando se tem o Cr-N na forma de recobrimento, pode-se observar a manutenção do elemento cromo em solução sólida na matriz do aço, assim como a formação da camada protetora, provinda da oxidação do próprio recobrimento, como já citado anteriormente⁽²⁷⁾.

1.5. Tribocorrosão

A tribocorrosão se trata de um fenômeno que abrange a perda de material por desgaste em um meio corrosivo agressivo, de forma que há uma interação entre a degradação eletroquímica e mecânica do material. Como consequência disso, o sinergismo existente entre desgaste e corrosão, irá alterar as condições de deslizamento, podendo resultar na aceleração da taxa de remoção de material^(10,62-65). O estudo do processo tribocorrosivo, principalmente seu sinergismo, vem ganhando cada vez mais espaço, devido a observação desse

fenômeno em vários campos e ramos industriais. Há relatos na literatura da observação deste fenômeno em áreas como a mineração, indústria alimentícia, biomédica, indústria naval e *offshore*, geração de energia, dentre outras^(10,15-17,66,67). Em todos os exemplos citados, é observada a degradação do material por alguma forma de desgaste, seja ela por abrasão, erosão ou deslizamento, em um meio corrosivo. Recentemente López-Ortega et al.⁽⁶⁸⁾ estudaram a influência da temperatura na tribocorrosão de aços baixa liga de alta resistência comumente utilizados em aplicações *offshore*. Os autores observaram que a maior causa de perda de material foi a tribocorrosão dentro da trilha de desgaste, de forma que a inserção do deslizamento resultou no decréscimo da resistência à corrosão de todos os materiais em todas condições analisadas.

Aços inoxidáveis já são comumente utilizados em várias atividades industriais devido à sua versatilidade, geralmente unindo propriedades mecânicas otimizadas, a excelente resistência à corrosão^(66,69). A presença de ações mecânicas, como o desgaste por deslizamento, faz com que seja observada a quebra do filme passivo característico desses materiais, podendo acarretar então no aumento da dissolução do metal devido à maior exposição ao meio corrosivo^(10,15,62,66,68,69). Os aços inoxidáveis austeníticos, em especial, são comumente utilizados em diversas aplicações na indústria devido a sua excelente resistência à corrosão em certos meios, tais como ácido sulfúrico, entretanto essa característica pode ser afetada na presença de ações mecânicas⁽¹⁰⁻¹⁵⁾. Tendo esse fator em vista, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos para analisar o comportamento dessa classe de aços em várias condições de desgaste em meio corrosivo, com o intuito de se simular o comportamento em serviço desses materiais. Zhang et al.⁽⁷⁰⁾ em estudo sobre a influência da evolução da microestrutura na tribocorrosão de um aço inoxidável AISI 304SS em água do mar artificial, observaram a existência de corrosão galvânica devido à mudança da microestrutura austenítica para martensítica no material durante o deslizamento. Shan et al.⁽⁷¹⁾ observaram que o aumento no potencial eletroquímico resultou no aumento da perda de material em um aço inoxidável AISI 316L, em processo de desgaste por deslizamento, devido ao aumento na contribuição da taxa de corrosão acelerada por desgaste

em água do mar artificial. Huttunen-Saarivirta et al.⁽¹⁶⁾ atribuem ao efeito sinérgico entre corrosão e desgaste por deslizamento, o aumento significativo na perda superficial de material de um aço inoxidável AISI 304 em eletrólito contendo 0,01 M de NaCl, à medida em que se aumenta o potencial eletroquímico. O uso dos aços inoxidáveis austeníticos está limitado a atividades que não exijam desse material uma grande resistência ao desgaste, sendo a nitretação a plasma uma forma de minimizar essa limitação de uso. Por meio desta técnica, é possível aumentar a dureza superficial e, por consequência, a resistência ao desgaste por deformação plástica destes aços sem comprometimento da excelente resistência à corrosão, em certos meios^(10,12-14,72,73).

Como já mencionado, relatos do aumento na resistência à corrosão em amostras de aço inoxidável austenítico nitretadas a plasma, são comuns na literatura. Bottoli et al.⁽¹²⁾ em trabalho recente sobre o efeito da temperatura de nitretação no potencial de pites (E_{pit}) de um aço inoxidável austenítico AISI 316L, citam que a adição de grandes quantidades de nitrogênio em solução sólida intersticial é uma forma eficiente de se elevar o número equivalente de resistência a pites (em inglês PREN) e, conseqüentemente, o aumento na resistência à corrosão por pites em comparação ao material sem tratamento de nitretação à plasma. O autor ainda cita que no aço 316L quando nitretado a plasma em baixas temperaturas foi observada uma camada passiva mais estável, atribuindo esse comportamento diretamente à concentração elevada de nitrogênio em solução sólida na camada de austenita expandida. Altas temperaturas de nitretação, tipicamente superiores a 450°C, podem levar à precipitação de nitretos de cromo (CrN ou Cr₂N) ocasionando no empobrecimento dos elementos Cr e N na matriz do aço e, por conseguinte, na redução à resistência à corrosão por pites. Lei e Zhu⁽⁷²⁾ em seu trabalho sobre a avaliação do efeito do nitrogênio na resistência à corrosão em um aço inoxidável austenítico nitretado a plasma concluem que foi observado um filme passivo protetor até três vezes mais espesso no material após nitretação a plasma à temperatura de 380 °C durante 4h, em relação ao material sem o tratamento. Por fim, os autores citam ainda que os óxidos originados da oxidação eletroquímica da camada nitretada γ_N formaram uma

completa barreira contra a penetração de íons agressivos que poderiam iniciar um ataque localizado na superfície do material. Por outro lado, Lu et al.⁽⁷⁴⁾ relatam que além da melhora na resistência à corrosão por pites em eletrólito contendo 3,5% de NaCl, foi observada um significativo aumento na dureza superficial e resistência ao desgaste por deslizamento de um aço inoxidável austenítico 304 nitretado a plasma, quando deslizado sobre uma esfera de aço martensítico GCr15. Yang et al.⁽⁷⁵⁾ observaram resultados semelhantes quando avaliaram as propriedades mecânicas e resistência à corrosão por pites, em solução contendo 3,5% de NaCl, de um aço 316L após nitretação à plasma em temperatura de 400°C durante 1h. Os autores concluem que a nitretação plasma, pode-se obter uma superfície cerca de quatro vezes mais dura e com uma taxa de remoção de material durante teste de desgaste por deslizamento cerca de duas ordens de grandeza menor do que o aço sem tratamento, além da melhora na resistência à corrosão.

Por outro lado, há poucos, e não muito conclusivos, relatos na literatura consultada sobre o comportamento de aços inoxidáveis austeníticos nitretados a plasma frente à tribocorrosão. Frutos et al.⁽¹⁴⁾ em seu trabalho sobre a análise da tribocorrosão em um aço inoxidável AISI 304 nitretado e recoberto à plasma, observaram que para as amostras apenas nitretadas a 400°C durante 2h, a maior contribuição na perda de material por tribocorrosão foi pelo desgaste mecânico, apresentando características de desgaste abrasivo de dois corpos, de forma que a corrosão não afetou de forma significativa o comportamento do material durante o deslizamento em solução salina balanceada de Hank.

O efeito do sinergismo entre corrosão e desgaste, apesar dos estudos já executados, ainda não está ainda tão esclarecido, principalmente em aços inoxidáveis austeníticos nitretados à plasma^(15,64,65,70).

Capítulo 2 - Produção dos sistemas e caracterização

Neste capítulo serão apresentados os materiais estudados, a produção do processo de modificação superficial a plasma e a caracterização dos sistemas produzidos por meio de microscopia, difração de raios-X (DRX) e dureza instrumentada (H_{it}).

2.1. Materiais e produção das amostras

Foram produzidas amostras de aço austenítico tratadas sequencialmente por processos de difusão a plasma. As amostras foram confeccionadas a partir da usinagem, em torno mecânico, de uma barra maciça de aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L. Foram produzidas pastilhas com 28mm de diâmetro e 10mm de espessura, como mostrado na Figura 2.1

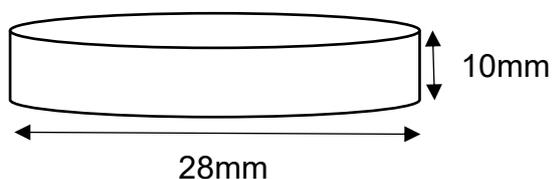


Figura 2.1 - Dimensões das amostras produzidas

A composição química do aço AISI 316L, obtida por meio da técnica de espectroscopia de emissão óptica, é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição química (wt.%) do aço AISI 316L na condição de recebido.

Elemento	C	Cr	Ni	Mo	N	P	S	Si	Mn	Fe
	0,02	16,19	10,00	1,89	0,08	0,03	0,02	0,47	1,48	Bal.

Primeiramente a superfície das amostras foram lixadas, polidas até espelhamento da superfície (paste de diamante 9 μ m, 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m) e, por fim, limpas com acetona em banho ultrassônico. Posteriormente, as pastilhas foram submetidas aos processos de tratamento a plasma, sendo cementadas e

nitretadas sequencialmente a plasma. Para tal, utilizou-se um reator de deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD) modelo IP70 pertencente à empresa Tecvac Ltda. O primeiro processo (cementação a plasma - TPC) foi realizado utilizando-se temperatura de 475°C por 4 horas, seguido de nitretação a plasma (TPN) a uma temperatura de 460°C por 5 horas. As composições gasosas utilizadas foram 95% Ar e 5% C₂H₄ para TPC e 30% Ar e 70% N₂ para TPN. Ambos tratamentos foram realizados sob uma configuração d.c. triodo alcançado por meio de uma fonte de filamento de tungstênio termiônica negativamente carregada. Antes de cada tratamento, os discos de AISI 316L foram limpos pelo bombardeamento da superfície em atmosfera contendo 2,0 Pa de Argônio (Ar) sob tensão contínua de -1000V por cinco minutos. Este processo foi realizado para remover-se o filme de óxido de cromo passivo estável da superfície do aço inoxidável austenítico.

Também se produziu amostras que receberam a deposição de revestimento duro de nitreto de cromo (sistema (Cr-N)TPC+TPN), pós cementação e nitretação sequencial a plasma. Para tal, foram depositadas três camadas de Cr-N, separadas por uma fina camada de cromo (Cr), utilizando-se mesmo reator PAPVD citado acima. Esse procedimento foi executado com o intuito de obter-se um recobrimento final espesso e aderente à superfície previamente tratada a plasma. Em caso de ocorrência de nitretos de cromo em função do processo de nitretação, o recobrimento teria a função de proteger o substrato frente à corrosão.

2.2. Caracterização dos sistemas produzidos

As amostras foram cortadas na seção transversal utilizando-se uma cortadora de precisão IsoMet 1000, marca Buehler, e então embutidas em resina após o corte. O sentido de corte foi a partir da superfície modificada. Este equipamento está instalado no Laboratório de Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – DEMET, da UFMG. Posteriormente, as amostras embutidas foram lixadas utilizando-se lixa de carbeto de silício (SiC) seguindo a

ordem de granulometria 220, 320, 400, 600 e 1200. Por fim, as amostras foram polidas utilizando-se pasta de diamante seguindo a ordem de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m e posteriormente atacadas quimicamente por meio de reativo contendo 40,0mL de H₂O (água destilada) + 20,0mL de HCl (ácido clorídrico) + 20,0mL de HNO₃ (ácido nítrico) + 10,0mL de HF (ácido fluorídrico) + 10,0mL de CH₃COOH (ácido acético). O ataque foi executado por imersão e agitação constante das amostras, de forma que o tempo de ataque foi de, aproximadamente, três minutos e meio para cada amostra. O ataque metalográfico foi executado com o intuito de revelar-se a microestrutura do substrato, assim como a camada nitretada e cementada.

Após o processo de preparação metalográfica, os sistemas foram então caracterizados utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX) e dureza instrumentada (Hit).

2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

2.2.1.1. Experimental

O microscópio eletrônico utilizado nas análises da seção transversal dos sistemas foi um microscópio modelo Inspect S50 marca FEI em conjunto a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) EDAX, modelo Genesis, acoplado ao MEV. Ambos os equipamentos estão instalados no laboratório de Microscopia Eletrônica, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – DEMET, da UFMG.

2.2.1.2. Resultados e discussão

Na Figura 2.2 são visualizadas as micrografias obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na seção transversal dos sistemas estudados.

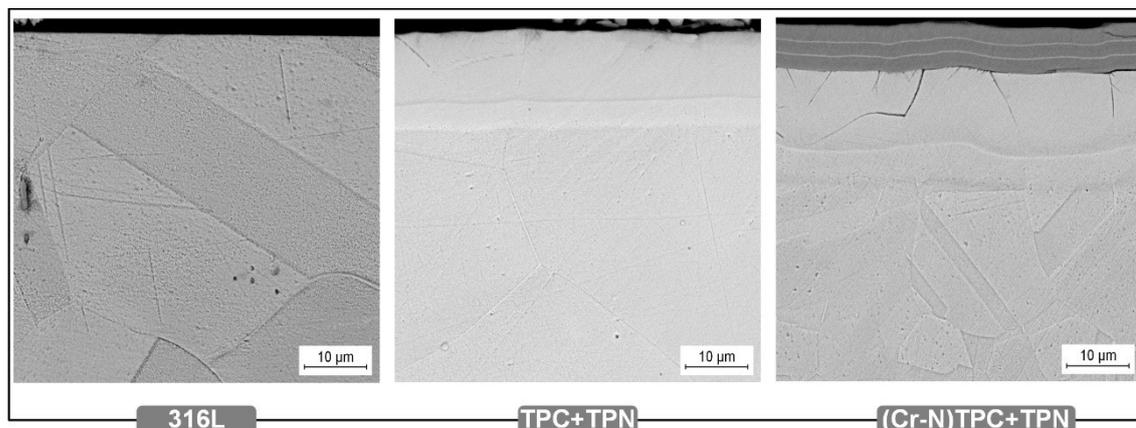


Figura 2.2 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na seção transversal dos sistemas estudados, revelando a microestrutura resultante após processos de tratamento a plasma.

É observado apenas a presença da microestrutura austenítica na micrografia do aço AISI 316L como recebido. Entretanto, na micrografia do sistema TPC+TPN, é possível observar a presença de uma camada dupla na superfície do material, resistente ao ataque químico, além da típica estrutura austenítica abaixo das camadas. Por fim, na micrografia obtida do sistema (Cr-N)TPC+TPN, observou-se também uma camada tripla de recobrimento, acima da superfície do material.

Buscando de forma semi-quantitativa a composição química destas camadas, efetuou-se, também na seção transversal das amostras, uma varredura em uma faixa linear (*linescan*) previamente delimitada utilizando-se das técnicas de MEV/EDS em conjunto. A varredura foi executada partindo-se da superfície das amostras e seguindo em sentido do núcleo (ver Figura 2.3).

Ao observar-se a faixa avaliada na amostra do sistema TPC+TPN (Figura 2.3) pode-se verificar o enriquecimento do elemento nitrogênio (N) próximo à superfície do material, e posterior decréscimo do teor deste elemento com o aumento da profundidade de varredura. Complementarmente, é observado um maior enriquecimento do elemento carbono (C) em região mais profunda das

amostras ($> 10\mu\text{m}$), posteriormente também decrescendo de acordo em que se aumenta a profundidade de varredura.

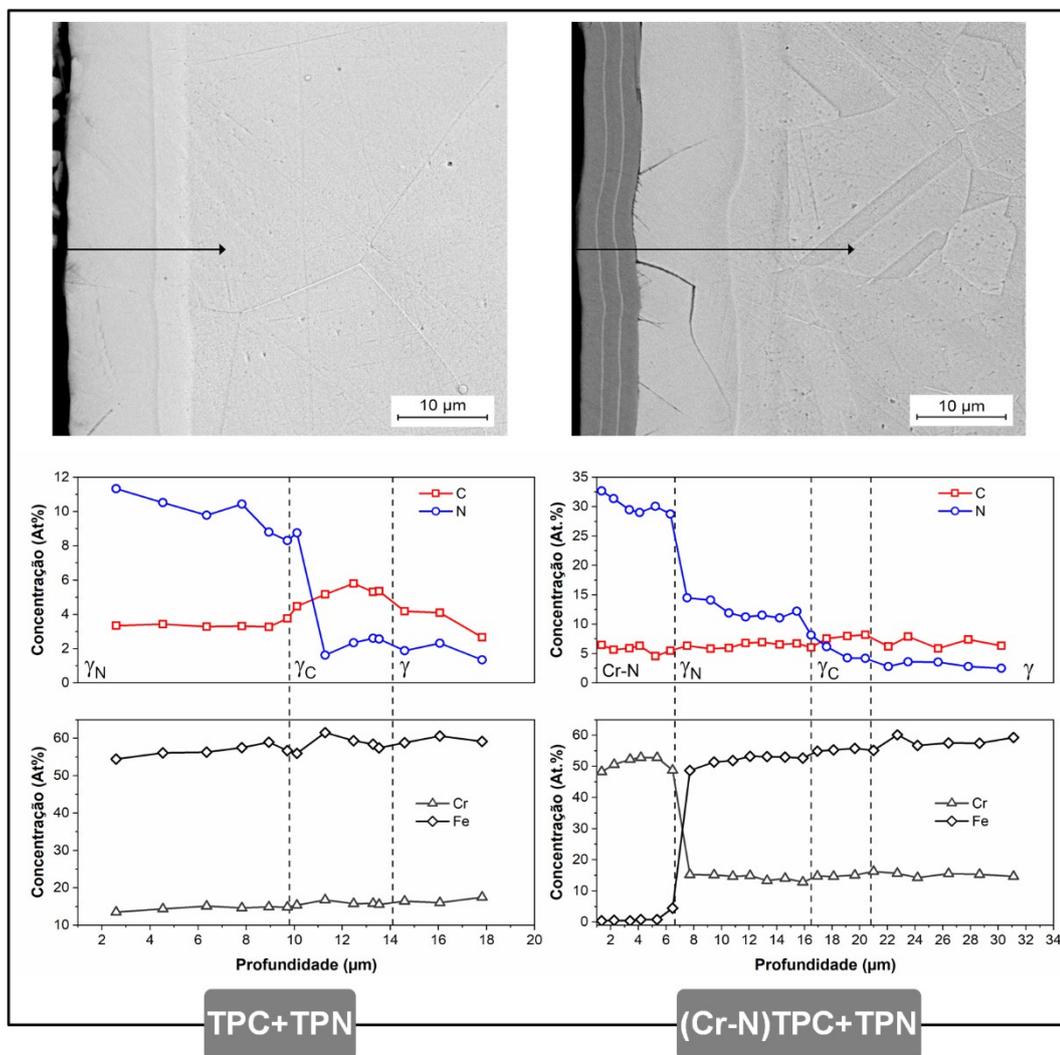


Figura 2.3 - Micrografias contendo a faixa linear de varredura de composição e concentração de cada elemento analisado em relação à profundidade de varredura, para os sistemas tratados a plasma.

Desta forma, é possível sugerir que a camada externa corresponde à austenita expandida por nitrogênio (camada nitretada - γ_N), enquanto que a camada interna corresponde à austenita expandida com carbono (camada cementada - γ_C). O termo expansão é associado a expansão do valor do parâmetro de rede da estrutura cristalina CFC.

O mesmo comportamento é observado para o sistema (Cr-N)TPC+TPN, com exceção de um grande enriquecimento do elemento cromo (Cr), em concentração superior àquela esperada para o aço AISI 316L acima da camada nitretada. A concentração deste elemento decresce à medida em que se aumenta a profundidade de varredura, atingindo valores compatíveis ao substrato (AISI 316L). Desta forma é confirmado que esta camada é composta pelo recobrimento de Cr-N depositado.

Após medidas nas camadas de difusão em diferentes posições da amostra, foram estimadas espessuras de aproximadamente $9,9 \pm 0,3\mu\text{m}$ e $4,1 \pm 0,1\mu\text{m}$ para as camadas γ_{N} e γ_{C} , respectivamente, no sistema TPC+TPN. Verificou-se ainda que a espessura de ambas as camadas é uniforme. Em trabalhos recentes anteriores a este não foi visualizado o mesmo resultado. Duarte et al.⁽³⁾ relatam a presença de uma camada nitretada com cerca de apenas $2\mu\text{m}$ de espessura obtida após processos de cementação e nitretação sequencial a plasma em um aço AISI 316L a 450°C . Menezes et al.⁽⁹⁾ relatam comportamento similar. Mesmo utilizando uma maior temperatura de tratamento (475°C), os autores relatam a observação de uma camada nitretada com cerca de $5\mu\text{m}$ de espessura. É importante ressaltar que a presença de uma camada nitretada espessa encontrada no trabalho aqui proposto, é resultado dos parâmetros de tratamento selecionados (temperatura, tempo e composição dos gases), já representando um avanço aos trabalhos anteriores^(3,9). Uma composição de gases rica em gás nitrogênio (70% N_2), garantiu uma camada de austenita expandida por nitrogênio muito mais profunda.

Após medidas nas camadas formadas no sistema (Cr-N)TPC+TPN, foi constatada a mesma tendência do que fora visualizado para o sistema TPC+TPN. Observou-se mais uma vez a formação de uma camada nitretada espessa ($10 \pm 0,3\mu\text{m}$), uma camada cementada com cerca de $4,4 \pm 0,1\mu\text{m}$ e, por fim, uma camada correspondente ao recobrimento depositado, com cerca de $7 \pm 0,1\mu\text{m}$ (ver Figura 2.3).

2.2.2. Difração de raios-X (DRX)

2.2.2.1. Experimental

As fases cristalinas foram caracterizadas por DRX utilizando-se um difratômetro Panalytical, modelo Empyrean, com geometria convencional Bragg-Brentano/theta-2theta, num intervalo de 30-100° (2theta) utilizando uma fonte de radiação Cu-K α 1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Além disso, foram obtidos difratogramas utilizando-se ângulos rasantes (2° e 5°) de incidência (GA-XRD), numa faixa entre 30-70° (2theta). A análise de DRX nessa geometria foi realizada para identificar as fases próximas às camadas superficiais na camada nitretada.

O parâmetro de rede foi calculado usando o plano (111) como referência, após ajuste no difratograma utilizando a função de forma pseudo-Voigt, de forma a ajustar as posições dos picos, assim como remover a contribuição de K α 2 nos difratogramas^(35,76). Posteriormente, a expansão do parâmetro de rede das camadas de austenita expandida por nitrogênio (γ_N) e austenita expandida por carbono (γ_C) foi calculada como $\Delta a / a_\gamma$ (%), com $\Delta a = a_{\gamma_N} - a_\gamma$ ou $a_{\gamma_C} - a_\gamma$ ^(43,77).

O equipamento utilizado encontra-se instalado no Laboratório de Cristalografia – LabCri, no departamento de Física da UFMG.

2.2.2.2. Resultados e discussão

Na Figura 2.4 está apresentado o difratograma obtido do aço inoxidável AISI 316L sem tratamento, na condição de recebido. Como esperado, é observado apenas reflexões referentes à fase austenita CFC-Fe (γ).

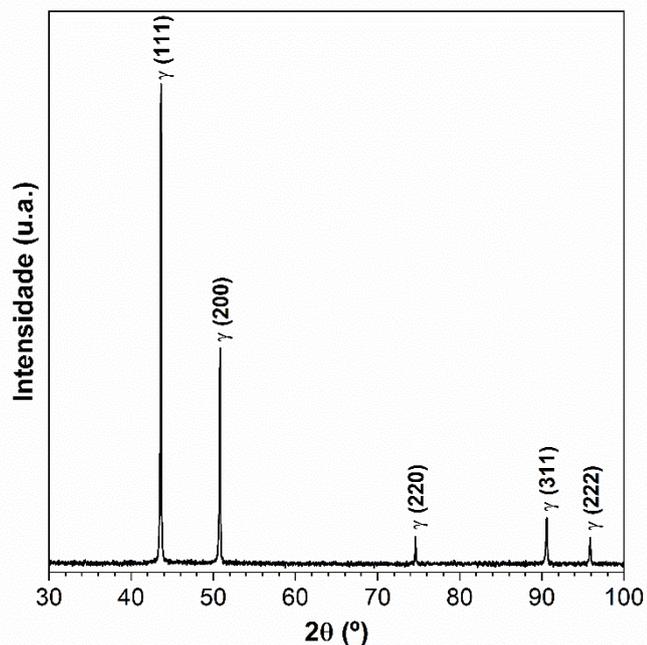


Figura 2.4 - Difratoograma do aço inoxidável 316L, geometria θ -2 θ .

O difratograma do aço inoxidável AISI 316L cementado e nitretado sequencialmente a plasma (TPC+TPN) é mostrado na Figura 2.5.

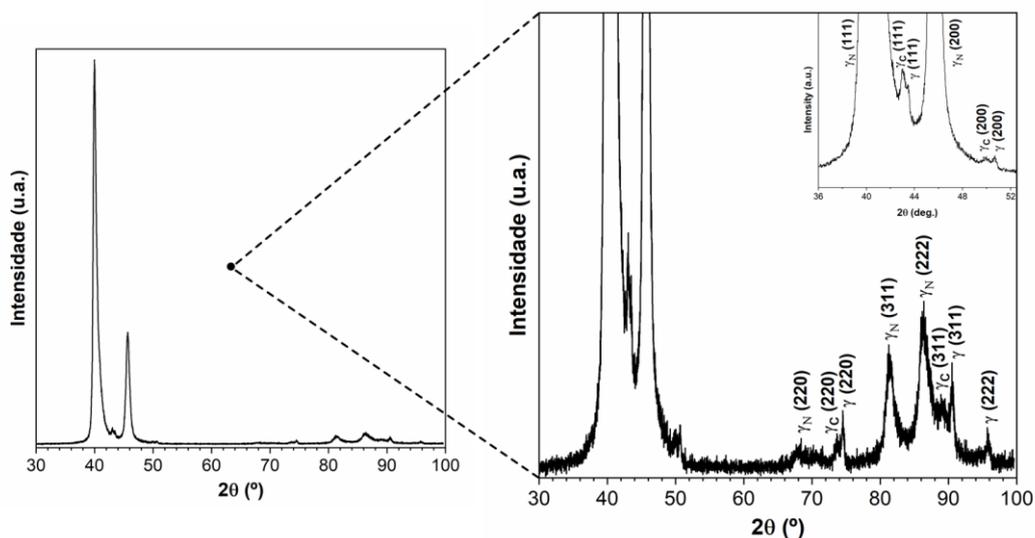


Figura 2.5 - Difratoograma do sistema TPC+TPN geometria θ -2 θ .

É possível verificar, na faixa angular analisada (2 θ de 30° a 100°), a presença de três fases distintas após tratamentos (Figura 2.5). Primeiramente, percebe-se a

presença de reflexões pertencente à fase austenita CFC-Fe (γ), todas produzidas pela penetração dos raios-X até o aço substrato AISI 316L. É possível observar ainda, a presença de duas outras fases de estruturas cristalinas CFC, com as reflexões à esquerda da reflexão correspondente à fase CFC-Fe (γ), obtida no DRX do aço sem modificação superficial a plasma. A observação desse fato sugere parâmetros de rede maiores que corresponderiam a uma fase CFC expandida por elementos de ligas em solução sólida, carbono e o nitrogênio por exemplo, formando então o que se denomina austenita expandida. Dessa forma, as fases identificadas como γ_N e γ_C , correspondem, respectivamente, às fases de austenita expandida enriquecidas com nitrogênio (N) e carbono (C) dissolvidos intersticialmente, de forma que a introdução do nitrogênio resulta em um maior aumento do parâmetro de rede, sendo este efeito visualizado por reflexões localizadas mais à esquerda no difratograma, quando comparado ao substrato (CFC-Fe (γ))^(3,34,40). É válido ressaltar que apenas picos oriundos da fase austenítica (γ , γ_N e γ_C) foram observados no difratograma do sistema TPC+TPN, não sendo verificada – ou em quantidade inferior ao limite de detecção da técnica – a presença de nenhuma fase correspondente a qualquer tipo de precipitados (CrN, ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N).

Para se verificar a presença de precipitados na superfície do sistema TPC+TPN, foram executadas análises de difração de raios-X em baixo ângulo de incidência (Figura 2.6). Como amplamente retratado em literatura, a presença de nitretos/carbetos, principalmente nitretos de cromo (CrN), na superfície do material, causariam a diminuição da resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316L pós tratamentos de nitretação e cementação à plasma^(3,9,44). Nas configurações utilizadas (2° e 5° de incidência) a profundidade de penetração do feixe de raios-X foi de cerca de 0,38 μ m e 0,94 μ m, respectivamente. Em ambos difratogramas em baixo ângulo do sistema TPC+TPN é observada a presença apenas da fase γ_N , devido à baixa penetração do feixe de raios-X não ultrapassando a espessa camada de nitretação observada por meio de MEV (< 10 μ m). Assim como anteriormente, não foi possível verificar a presença de precipitados, principalmente nitretos de cromo e/ou ferro, dentro do limite da

técnica. A observação desse resultado indica que o cromo (Cr) permanece em solução sólida, auxiliando na formação do filme protetor e, por conseguinte, na manutenção na resistência à corrosão^(34,78–80).

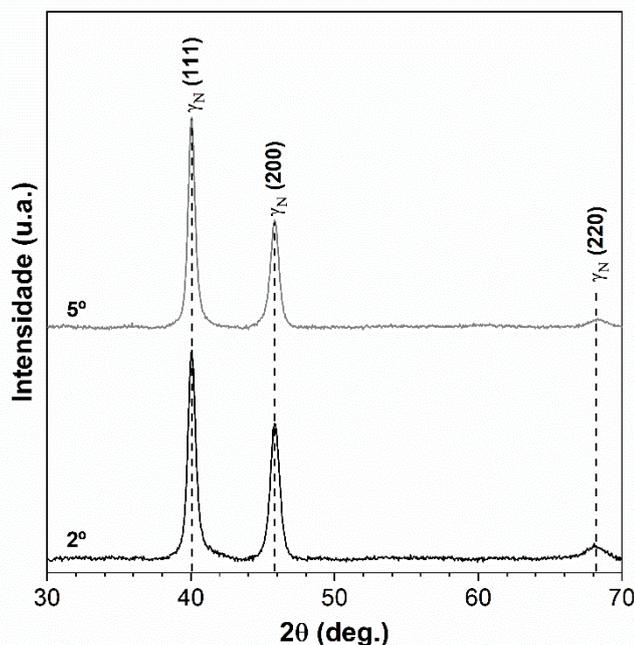


Figura 2.6 - Difratogramas do sistema TPC+TPN com baixo ângulo de incidência fixo em 2° e 5°.

É importante destacar que o resultado encontrado é diferente de dados registrados na literatura consultada, onde é amplamente retratado que temperaturas de nitretação acima de 450°C ocasionariam a formação de nitretos na superfície do material pós tratamento^(3,9,21–24,40,44,78–80). Borgioli et. al.⁽⁴⁴⁾, por exemplo, observaram a formação de camadas de CrN e de nitretos hexagonais do tipo ϵ -M₂₋₃N após nitretação a 430°C, por 5h, em três diferentes séries de aços inoxidáveis austeníticos (AISI 202, AISI 304L e AISI 316L). Os autores verificaram a diminuição da resistência à corrosão por pites das amostras em que se verificou a formação de precipitados

Para avaliar a expansão da rede cristalina da austenita-CFC após tratamento de cementação e nitretação sequencial a plasma, calculou-se o parâmetro de rede para a austenita expandida por nitrogênio (γ_N) e carbono (γ_C). Desta forma, para

cálculo do parâmetro de rede foi utilizado os picos referentes ao plano (111) de ambas fases (γ_N) e (γ_C). O plano (111) foi utilizado como referência devido à sua alta intensidade em estruturas CFC, além de se mostrar relativamente insensível a deformação originada durante processo de expansão da austenita, obtendo-se um resultado mais confiável^(3,81). Os valores calculados dos parâmetros de rede foi de 0,390nm para γ_N e 0,364nm para γ_C , representando uma expansão de cerca de 8% e 1.4%, respectivamente, em relação ao parâmetro de rede da fase γ (0.359nm – ICDD 00-033-0397), estando de acordo com a literatura^(3,9,35,37,43,76,77,79,82). Na Tabela 2.2 estão resumidos os valores dos parâmetros de rede calculados para as fases γ_N e γ_C , em comparação com a fase γ .

Tabela 2.2 - Parâmetro de rede calculado para as fases γ_N e γ_C do sistema TPC+TPN e sua expansão ($\Delta a/a$) em função da fase γ (AISI 316L).

Sistema	$d_{(111)}$ (nm)	$a_{(111)}$ (nm)	$\Delta a/a_{\gamma(111)}$ (%)
AISI 316L	0,207	0,359	-
TPC+TPN	γ_N	0,225	8,63
	γ_C	0,210	1,39

* $\Delta a/a_{\gamma}$ (%), with $\Delta a = a_{\gamma_N} - a_{\gamma}$ or $a_{\gamma_C} - a_{\gamma}$

No difratograma do sistema (Cr-N)TPC+TPN (Figura 2.7) é observada a presença de uma complexa composição de fases de nitretos de cromo. É possível verificar a presença de picos intensos e largos referentes a estas fases, sugerindo um recobrimento formado por uma mistura de CrN (CFC – ICDD 00-011-0065) e β -Cr₂N (hexagonal – ICDD 00-035-0803). Ainda é notada a presença da fase cromo (α -Cr) (CCC – ICDD 01-085-1335), fruto da introdução do elemento Cr com baixas taxas de vazão de N, entre as corridas de deposição simultânea de Cr e N com maiores taxas de vazão de nitrogênio.

No sistema binário Cr-N é possível encontrar em literatura, relatos sobre a formação de recobrimentos de nitreto de cromo com diferentes estequiometrias durante processo de deposição PVD. Variações na pressão parcial de N, assim

como a porção de Cr evaporada durante o processo de deposição, podem levar a formação de recobrimentos com diferentes fases^(14,48). Zhao et al.⁽⁸³⁾ estudaram o efeito da variação da taxa de introdução de nitrogênio na câmara de deposição, na composição do recobrimento formado. Os autores observaram que baixas taxas de vazão de nitrogênio, beneficiam a formação da fase α -Cr ou de Cr_2N . Valores intermediários podem beneficiar a formação de uma estrutura mista de $\text{Cr}_2\text{N}+\text{CrN}$, enquanto que altas taxas de vazão de nitrogênio, resultam em recobrimentos com a estrutura CrN. Este mesmo comportamento é relatado por outros autores^(84,85).

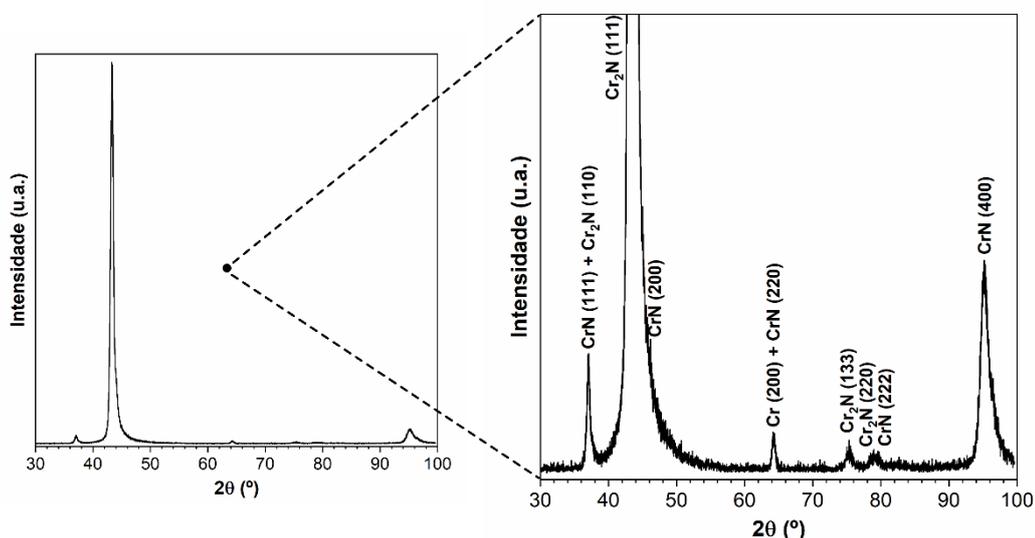


Figura 2.7 - Difratoograma do sistema (Cr-N)TPC+TPN geometria θ -2 θ .

Observa-se finalmente que no difratograma do sistema (Cr-N)TPC+TPN (Figura 2.7), as fases CFC-Fe (γ), (γN) e (γC) não são visualizadas, uma vez que a penetração dos raios-X é inferior a espessura do recobrimento de Cr-N ($<7\mu\text{m}$).

2.2.3. Dureza por Indentação Instrumentada

2.2.3.1. Experimental

Os perfis de dureza-profundidade das camadas modificadas a plasma, foram obtidos a partir de medições de indentação instrumentada nas seções

transversais polidas e atacadas. Foi utilizado um ultra-microdurômetro Shimadzu modelo DUH-W201S, equipado com penetrador Berkovich, instalado no Laboratório Nanotech Tribologia, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – DEMET, da UFMG. As medições foram realizadas com uma carga de 100mN e repetidas pelo menos três vezes, utilizando-se uma distância entre indentações de aproximadamente cinco vezes o tamanho da indentação, de forma a evitar-se interferências entre indentações adjacente.

2.2.3.2. Resultados e discussão

Na Figura 2.8 é observado o perfil de dureza em função da profundidade no aço AISI 316L, na condição como recebido. É possível observar que a dureza medida do aço AISI 316L manteve-se em uma faixa sem grandes variações, atingindo cerca de $3,6 \pm 0,1$ GPa, como já relatado na literatura^(3,9). Por outro lado, no sistema TPC+TPN (Figura 2.9) é claramente observado um gradiente de dureza devido às camadas endurecidas de austenita expandida. Neste sistema, foi alcançado um valor de endurecimento de aproximadamente 14,6 GPa próximo da superfície. Na medida em que a profundidade continua aumentando para a região interna, a dureza continua caindo até atingir um valor aparentemente constante. Tomando como referência a dureza medida no aço AISI 316L como recebido (linha tracejada), é sugerido uma profundidade de endurecimento alcançada de aproximadamente 33 μ m no sistema TPC+TPN. No entanto, como o substrato aço AISI 316L foi submetido a temperatura de 460°C por 5 horas, uma menor dureza é esperada por um provável aumento do tamanho de grão austenítico. Dessa forma, a profundidade final de endurecimento, pode, e provavelmente, será superior aos 33 μ m encontrados tendo como base a dureza original do substrato. Analisando-se a faixa continua de dureza na Figura 2.9 para esse sistema, é estimada uma profundidade de endurecimento de cerca de 55 μ m.

Portanto, por meio da análise dos perfis de dureza-profundidade obtidos por indentação instrumentada, é observado que nitrogênio e carbono se difundiram

a profundidades muito superiores às aquelas observadas por meio de MEV. A saber, $9,9 \pm 0,3\mu\text{m}$ e $4,1 \pm 0,1\mu\text{m}$ para as camadas γ_N e γ_C , respectivamente, para o sistema TPC+TPN.

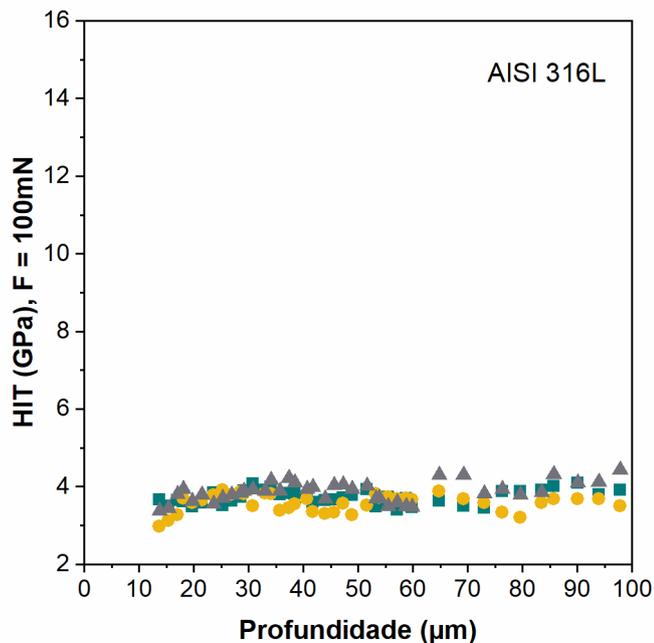


Figura 2.8 - Perfil de dureza-profundidade do sistema AISI 316L.

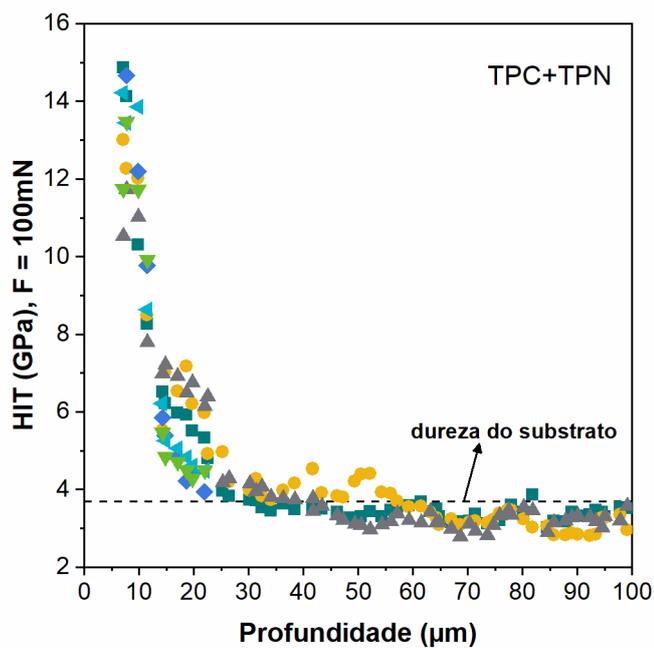


Figura 2.9 - Perfil de dureza-profundidade do sistema TPC+TPN

Não menos importante, é observado na Figura 2.10 o perfil de dureza em função da profundidade do aço sistema (Cr-N)TPC+TPN.

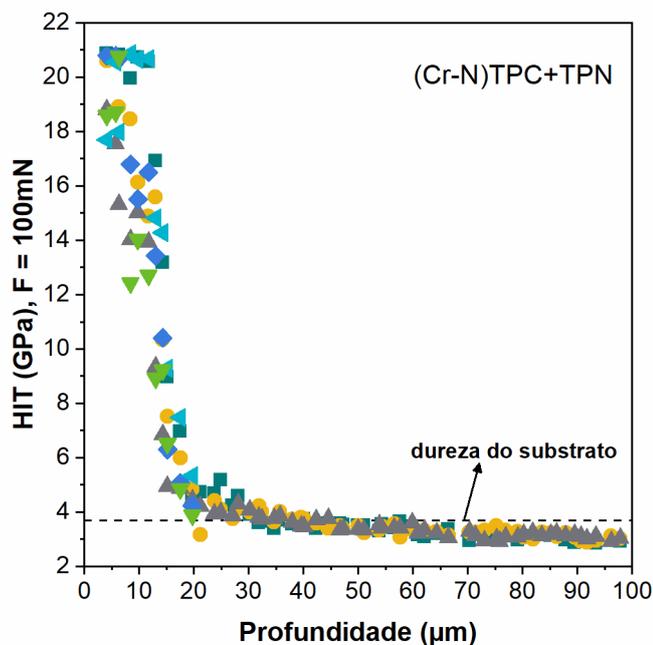


Figura 2.10 - Perfil de dureza-profundidade do sistema (Cr-N)TPC+TPN.

Assim como no sistema TPC+TPN é observado um gradiente de dureza devido às camadas endurecidas de austenita expandida, com a deposição do recobrimento Cr-N observa-se um endurecimento superficial associado ao recobrimento (Figura 2.10). Neste sistema, foi alcançado um valor de endurecimento de aproximadamente 21 GPa próximo da superfície, um valor bem próximo da literatura⁽⁸⁴⁻⁸⁶⁾. Na medida em que a profundidade continua aumentando para a região interna, a dureza continua caindo até atingir um valor aparentemente constante, como esperado. Tomando mais uma vez como referência a dureza medida no aço AISI 316L como recebido (linha tracejada), é sugerido uma profundidade de endurecimento alcançada de aproximadamente 38µm no sistema TPC+TPN. Mas relativa a uma dureza constante observado no gráfico para o substrato aço AISI 316L submetido a temperatura alta e por longo tempo, a profundidade pode ser estimada em torno de 65µm.

Importante ressaltar que a profundidade total do tratamento consiste na soma das camadas γ_N e γ_C reveladas e medidas por meio de MEV e a “zona de difusão” abaixo dessas camadas. Para amostras com recobrimento, a espessura deste também deverá ser considerada nessa soma. A “zona de difusão” é caracterizada por uma região subjacente contendo quantidades de carbono e nitrogênio incapazes de alterar a microestrutura e, portanto, não levando a austenita ser atacada quimicamente e revelada por microscopia, como as camadas superiores com maior concentração desses elementos. Por outro lado, como a dureza é intrinsecamente influenciada pelo conteúdo mínimo de solutos intersticiais, como afirmado anteriormente, essa propriedade deve ser considerada como um parâmetro sensível na determinação da profundidade de difusão total gerada pelos tratamentos de difusão de plasma. Um bom exemplo da influência de baixos teores de carbono na dureza é a diferença entre ferro e aço. Com adição de teores de $2,3 \times 10^{-7} \%C$, o ferro puro passa a ser uma liga denominada aço, com propriedades de resistência mecânica e de ductilidade bem diferentes do ferro puro⁽⁸⁷⁾.

Capítulo 3 - Testes de desempenho

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos após os testes de desempenho, i.e., desgaste por deslizamento (esfera-sobre-disco) e tribocorrosão, nos sistemas estudados. Uma metodologia foi desenvolvida para o cálculo de volume de desgaste das amostras após testes de desgaste por deslizamento e tribocorrosão, que será apresentada a seguir, antes dos resultados dos testes de desempenho das ligas aqui estudadas, desde que a mesma foi utilizada na análise de todos os resultados.

3.1. Cálculo do volume de desgaste

Uma das formas de se avaliar e quantificar o dano originado pelo desgaste em superfícies deslizantes é a análise do volume de material removido em ambas espécies deslizadas⁽⁸⁸⁻⁹⁰⁾. Por meio da Equação. 3.1, também conhecida como equação de *Archard*, é possível relacionar-se o volume de material desgastado por unidade de distância de deslizamento (Q), em função da carga aplicada (W) e da dureza (H) da superfície mais macia (deslizante ou contraface). A constante adimensional K , conhecida como coeficiente de desgaste, fornece uma forma de avaliar-se a severidade do processo de desgaste em diferentes sistemas tribológicos.

$$Q = \frac{KW}{H} \quad (3.1)$$

Entretanto, para aplicações em engenharia, é mais comum o uso da razão K/H , dada pelo coeficiente dimensional k . O coeficiente k , também referido como taxa de desgaste específica, representa o volume de material removido no desgaste (em mm^3) em função da distância deslizada e da força aplicada (em $\text{N}\cdot\text{m}$). Por meio da análise do valor do coeficiente k , torna-se possível a comparação entre as taxas de desgaste em diferentes classes de materiais⁽⁷⁾.

O volume de material removido, por sua vez, pode ser calculado de diversas formas, sendo as mais comuns, o uso de medidas lineares bidimensionais (2D) e medidas tridimensionais (3D). O cálculo do volume de material removido via análise bidimensional (2D), baseia-se na observação de medidas lineares, como comprimento, profundidade e largura da trilha de desgaste, podendo-se utilizar análise de imagens ou perfilometria 2D para tal. Posteriormente, essas medidas são convertidas em volume desgastado (em mm^3), por meio de relações geométricas⁽⁹⁰⁾. Já a análise tridimensional (3D) usa como abordagem a aquisição de múltiplos perfis da superfície desgastada, utilizando-se de um perfilômetro multi-traço (3D), por exemplo, para a construção em vários eixos (X, Y, Z) da topografia da superfície analisada. Após a construção da superfície, é possível, via software, dar prosseguimento ao cálculo de volume removido da superfície desgastada^(88,89).

Um dos métodos amplamente utilizados para o cálculo do volume de desgaste em materiais é baseado na norma ASTM G99. Esta norma tem como escopo, a normatização de procedimento para a determinação do desgaste de materiais, durante deslizamento, utilizando-se um equipamento (tribômetro) na configuração “pino-sobre-disco”. Entretanto também é previsto, na mesma norma, a possibilidade do uso de uma esfera em substituição ao pino (deslizante). Dentre os procedimentos normatizados, está o cálculo do volume de desgaste (material removido), tanto para a esfera (ou pino), quanto para o disco, após desgaste por deslizamento. O cálculo do volume de desgaste, nesse caso, é feito via relação geométrica de medidas lineares 2D da trilha de desgaste⁽⁹⁰⁾. Para o cálculo do volume de material removido do disco, por exemplo, são necessárias apenas três variáveis segundo a norma em questão:

- Raio da trilha de desgaste;
- Largura da trilha de desgaste;
- Raio da esfera.

Como resultado, é possível se obter a seguinte relação geométrica:

$$V_D = \frac{\pi \cdot (\text{raio trilha de desgaste, mm}) \cdot (\text{largura trilha de desgaste, mm})^3}{6 \cdot (\text{raio da esfera, mm})} \quad (3.2)$$

Onde: V_D = volume de material removido do disco, em mm³.

De forma que a equação exata para cálculo do volume de material removido é dada por:

$$V_D = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1}(d/2r) - (d/4)(4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad (3.3)$$

Onde: V_D = volume de material removido do disco, em mm³

R = raio da trilha de desgaste, em mm

r = raio da esfera em mm,

d = largura da trilha de desgaste, em mm

É importante ressaltar que o uso dessa relação geométrica, se dá para quando se tem uma esfera (ou pino com ponta em formato esférico) de raio R deslizando sobre um disco de inicialmente plano, sem desgaste significativo na esfera após deslizamento ⁽⁹⁰⁾. Entretanto, em muitos casos, essa não é a realidade, sendo este o primeiro fator que acarreta em problemas no cálculo do volume de desgaste do disco, devido ao alargamento da trilha de desgaste. A presença de desgaste na esfera já foi relatada anteriormente.^(16,89)

A presença de material plasticamente deformado ao longo da trilha de desgaste também desempenha um papel predominante na fidelidade do cálculo do volume desgastado do disco. Como sabido, geralmente é observada a presença de deformação plástica em aços inoxidáveis austeníticos quando submetidos ao desgaste por deslizamento⁽⁸⁾. Como resultado disso, o principal problema é a determinação precisa de onde a borda da trilha de desgaste termina e onde a área não desgastada começa descartando-se o efeito da deformação plástica.

Uma grande deformação plástica observada ao longo da borda da trilha de desgaste resultaria na imprecisão ou variação nas medidas da largura da trilha de desgaste. Desta forma, o volume desgastado calculado poderia não corresponder ao volume real de material removido do disco⁽⁹¹⁾.

Apesar de ter como vantagem a simplicidade e rapidez do método, fatores como os citados acima terão efeito direto nos parâmetros utilizados no cálculo do volume desgastado por medidas lineares bidimensionais (2D). Como resultado, a facilidade em calcular-se a taxa de desgaste específica é afetada, devido à sua relação intrínseca com o volume de material desgastado, como demonstrado anteriormente (Equação 3.1). Desta forma, o cálculo de volume desgastado pela metodologia prevista na norma ASTM G99-17 é válido, entretanto limitado, tendo em vista que essa se baseia apenas na largura da trilha de desgaste não levando em consideração também a profundidade da mesma.

Como já citado, outro método usualmente utilizado de se calcular o volume de desgaste é por meio da perfilometria 3D. Durante o cálculo do volume de desgaste por meio desta técnica, é levada em consideração, além da largura da trilha de desgaste, também a profundidade da mesma. Desta forma o resultado encontrado é independente do desgaste da esfera, do formato das amostras ou da geometria do teste de desgaste, resultando em resultados mais confiáveis do volume desgastado. Apesar disso, o uso desta técnica no cálculo do volume de desgaste também está sujeito à influência da deformação plástica na superfície do material, após desgaste por deslizamento, mesmo que em menor escala do que as análises 2D⁽⁹¹⁾. Tendo isso em vista, foi desenvolvido neste trabalho um método de filtragem da topografia do disco, de forma a se eliminar o efeito da deformação plástica ao longo da trilha de desgaste no cálculo do volume de desgaste. Este novo método é baseado na curva de Abbott-Firestone⁽⁹²⁾, não sendo previsto o uso das equações 3.2 ou 3.3.

A curva de Abbott-Firestone ou curva de proporção de material é uma curva em que se está representado a proporção ou porcentagem de material da superfície,

no comprimento total analisado, em função de um determinado plano de corte, “ c ”^(93,94). Uma simples representação desse conceito, pode ser observada na Figura 3.1

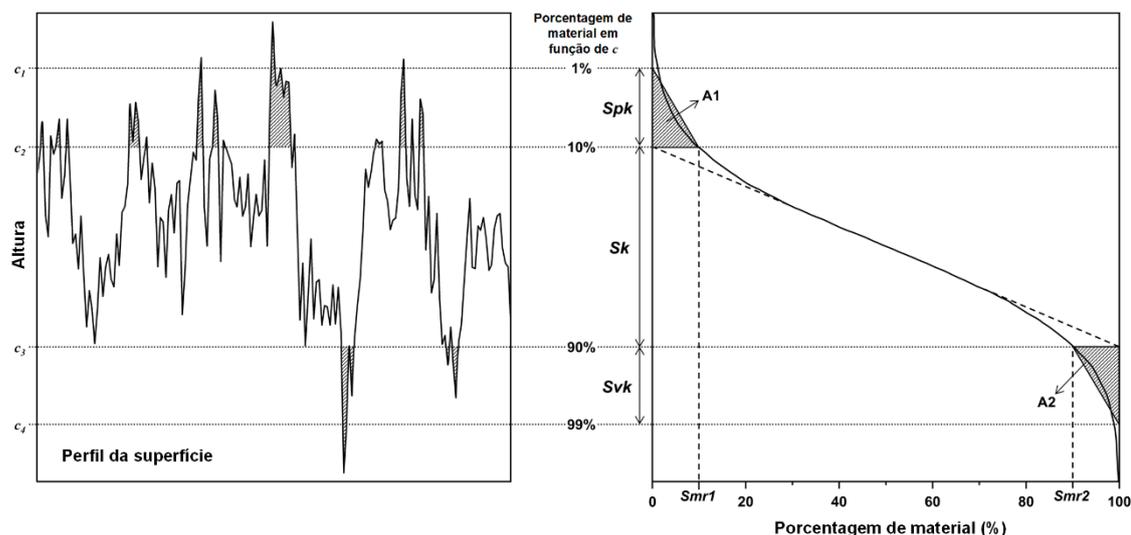


Figura 3.1 - Parâmetros de rugosidade na curva Abbott-Firestone vs. perfil da superfície

Partindo desse princípio, é possível utilizar-se de uma abordagem em que se torna possível a associação de determinadas áreas presentes na curva de porcentagem de material, à determinadas características da superfície, como uma maior presença de picos ou vales profundos. Desta forma, por meio da norma ISO 25178-2:2012⁽⁹⁵⁾, associou-se uma família de parâmetros (Sk , Spk and Svk), também chamados de parâmetros funcionais, para cada área associada à curva de Abbott-Firestone. Essa relação, estabelecida entre as características da superfície e os parâmetros funcionais, também pode ser observada na Figura 3.1

De acordo com a norma ISO 25178-2: 2012⁽⁹⁵⁾, Sk , está relacionado à rugosidade original da superfície, podendo ser definido como a rugosidade original do núcleo desta superfície. Em outras palavras, é a distância entre os níveis mais alto e mais baixo do núcleo da superfície. Também é definido como um limitante da superfície, excluindo picos e vales salientes. A altura do núcleo,

Sk , é a região central da curva de porcentagem de material e a metodologia para calcular seu valor é explicada na norma mencionada acima. O parâmetro Spk é a altura média dos picos salientes acima da região central de rugosidade da superfície. Os picos localizados nesta região serão tipicamente os primeiros a serem removidos no contato inicial das superfícies (rugosidade), provavelmente durante o período de “*running-in*”. O parâmetro Svk está relacionado com a região dos vales mais profundos, representando assim a altura média dos vales abaixo da rugosidade do núcleo da superfície. Os parâmetros Spk e Svk são calculados como a altura de um triângulo retângulo que é construído para ter a mesma área que a “área de picos” ou “área de vales”, respectivamente (Figura 3.1). O triângulo retângulo correspondente à “área de picos A1” tem $Smr2$ como sua base, e aquele correspondente a “área de vales A2” tem a diferença entre 100% e $Smr2$ como sua base. Franco e Sinatora⁽⁹³⁾ mostram que, embora os parâmetros Spk e Svk estejam intrinsecamente ligados às regiões de picos e vales, estes parâmetros não cobrem realmente os valores máximos e a altura média dos picos e vales na superfície, como mostrado na Figura 3.2 para o Svk . Com base nessa observação, os autores sugeriram que as revisões futuras da ISO 25178-2 descartem os parâmetros Spk e Svk e substituam-nos por Vmp (volume de material na região dos picos) e Vvv (volume de vazio na região dos vales), calculado com base nos parâmetros $Smr1$ e $Smr2$, respectivamente. Os parâmetros $Smr1$ e $Smr2$ (anteriormente chamados $Sr1$ e $Sr2$ ⁽⁹⁴⁾) representam a porcentagem de um material cuja linha de intersecção com a curva Abbott-Firestone separa os picos e vales mais proeminentes, respectivamente, de Sk . Em outras palavras, estes parâmetros representam a fração de picos e vales, respectivamente, que não estão contidos na rugosidade original do núcleo da superfície⁽⁹⁴⁻⁹⁶⁾.

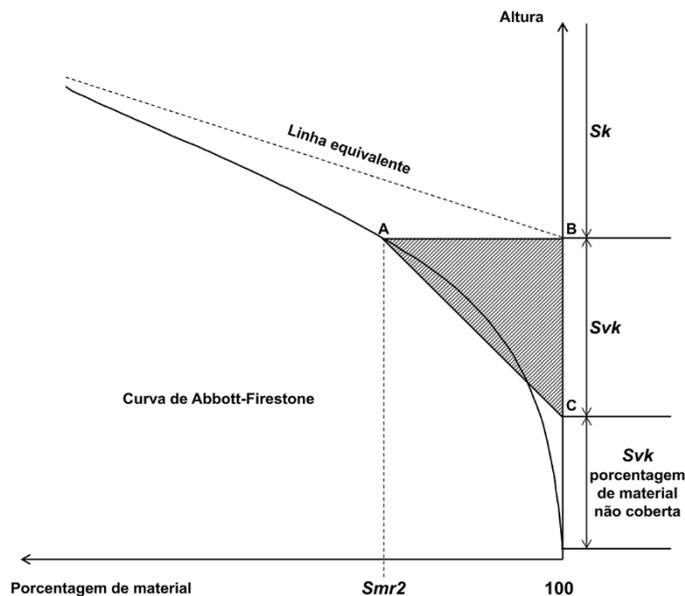


Figura 3.2 - Área inserida no parâmetro S_{vk} na curva Abbott-Firestone.

Franco e Sinatora⁽⁹³⁾ justificam esta correção da norma ISO 25178-2 com base no fato de que a norma define arbitrariamente um núcleo formado por material encontrado entre 10% e 80% da porcentagem de material na curva Abbott-Firestone⁽⁹⁵⁾, causando um problema no cálculo do V_{vv} . De acordo com a norma, o V_{vv} é calculado em uma proporção de material “ p ”, onde “ p ” é definido como 80% da razão material na curva Abbott-Firestone. Isso pode não ser, de fato, representativo para algumas superfícies, conforme destacado pelos autores⁽⁹³⁾. Resultados experimentais também confirmam que o valor “ p ”, agora associado ao valor S_{mr2} , pode ser diferente de 80% da real porcentagem de material. A Figura 3.3 mostra uma curva de Abbott-Firestone para um aço IF após um teste de desgaste por deslizamento não lubrificado. Pode ser observado que a área do vale está situada numa proporção material de 84%, i.e., o valor de S_{mr2} . Portanto, em casos particulares, como para a superfície representada na Figura 3.3, o volume desgastado deve ser calculado usando o valor S_{mr2} como o valor “ p ”, para que uma boa precisão seja alcançada.

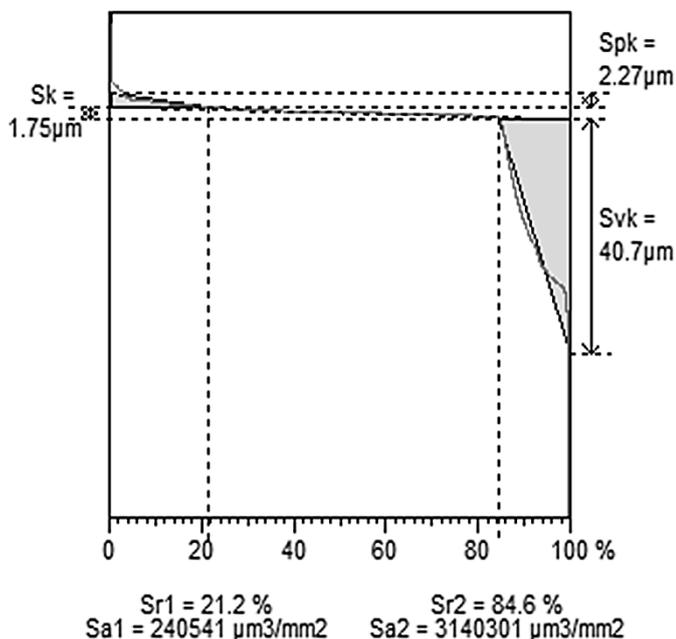


Figura 3.3 - Curva de Abbott-Firestone de um aço IF após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado com valor de Smr_2 de 84,6% de porcentagem de material.

Assim, Smr_1 e Smr_2 , determinados para uma curva característica de uma superfície em estudo, de acordo com a ISO 25178-2: 2012, têm grande potencial para serem utilizados como base de uma ferramenta de filtragem e separação para regiões contendo picos salientes e vales profundos (como a trilha de desgaste) do restante da superfície. Este conceito pode ser resumido como:

- Intervalo entre 0% - Smr_1 = região de pico mais salientes
- Intervalo entre Smr_2 - 100% = região de vales mais profundos

A partir deste princípio, pode-se demonstrar que o uso de uma relação com esses parâmetros é mais abrangente e apropriado para a separação de áreas contidas na curva Abbott-Firestone.

Em trabalho anterior a este⁽⁹¹⁾, já foi demonstrado estatisticamente a eficácia no uso da perfilometria 3D junto ao parâmetro Smr_2 no cálculo do volume de desgaste. Neste trabalho foi observado que por meio deste parâmetro foi

possível remover a significativa influência de irregularidades e da deformação plástica contidas na superfície do material desgastado, fornecendo resultados mais confiáveis de volume de desgaste⁽⁹¹⁾.

É válido ressaltar que os resultados observados por este método são independentes da geometria empregada no teste de desgaste, abrangendo também outras configurações de desgaste por deslizamento e/ou outras configurações de teste de desgaste, como esclerometria linear (*scratch test*), tribocorrosão e etc.

Objetivando concentrar apenas no cálculo do volume desgastado do disco, no presente estudo, o intervalo entre $Smr2 - 100\%$ foi utilizado como filtro no procedimento para separar a deformação plástica e outros defeitos da trilha de desgaste e fazer a determinação do volume desgastado independente do possível desgaste da esfera. Desta forma, o volume de desgaste foi calculado por perfilometria 3D usando o seguinte procedimento:

- (1) Aquisição da série de perfis 2D para construção da superfície;
- (2) Nivelamento e remoção da forma da superfície construída;
- (3) Determinação da curva Abbott-Firestone;
- (4) Filtração de superfície usando parâmetro $Smr2$;
- (5) Delimitação da área para a qual o volume foi calculado (trilha de desgaste);
- (6) Cálculo do volume da área delimitada.

A metodologia detalhada desenvolvida no escopo deste trabalho, usada para calcular o volume desgastado por perfilometria 3D, pode ser observada no diagrama de blocos contido no Anexo 1.

3.2. Desgaste por deslizamento não lubrificado: esfera-sobre-disco

3.2.1. Experimental

Os ensaios de desgaste por deslizamento não lubrificado foram realizados em um Tribômetro pino-sobre-disco, fabricante Microphotonics modelo MT/60/NI pertencente ao Laboratório de Desgaste Tribologia, situado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Material da esfera: Alumina (Al_2O_3);
- Raio da trilha: 3mm;
- Distância percorrida: 1000m;
- Velocidade de rotação: 382rpm;
- Diâmetro da esfera: 6mm;
- Velocidade tangencial: 0,12m/s
- Força normal: 15N

Complementarmente:

- Humidade relativa: entre 45 e 50%
- Temperatura: $20 \pm 1^\circ\text{C}$

Antes e após todos os ensaios as amostras e esferas foram limpas em água destilada e posteriormente com álcool absoluto em banho ultrassônico. Após os ensaios, analisou-se as trilhas de desgaste por meio de perfilometria 2D/3D utilizando-se perfilômetro marca Hommelwerke modelo T8000 instalado no Laboratório Nanotech Tribologia, pertencente ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A análise dos perfis obtidos, assim como o cálculo do volume de material removido (em mm^3), foi executada por meio do software Mountains® 6.2.

O volume de material desgastado foi calculado utilizando-se filtragem pelo parâmetro S_{mr2} , já explanado anteriormente.

Por fim, a taxa de desgaste específica (k - em $\text{mm}^3 \cdot \text{Nm}^{-1}$) foi calculada por meio da equação abaixo:

$$k = \frac{V}{FS} \quad (3.4)$$

Onde V é o volume de material removido (em mm^3), F a força aplicada (em N) e S a distância de deslizamento (em m).

3.2.2. Resultados e discussão

São apresentadas na Figura 3.4 as imagens das trilhas de desgaste, obtidas por perfilometria 3D, o volume de material desgastado medido (V_D) e a taxa de desgaste específica calculada dos sistemas estudados, após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado.

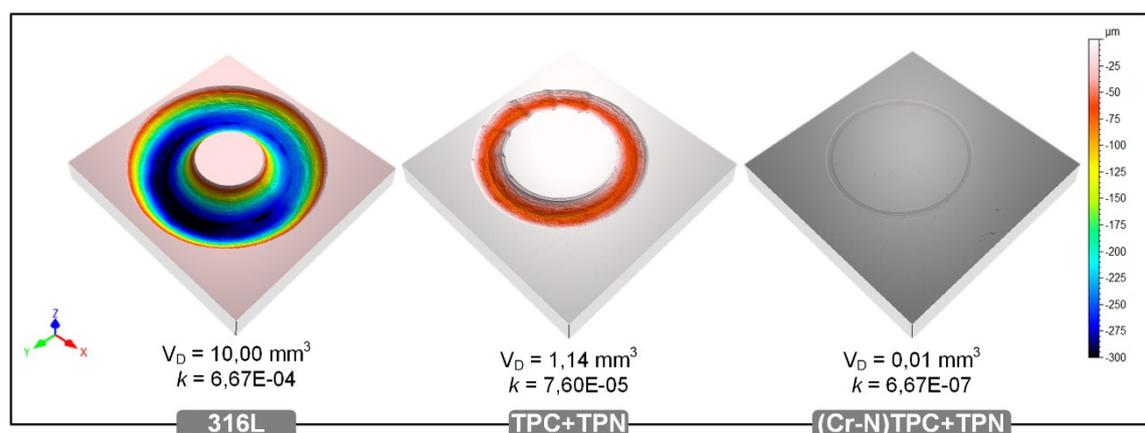


Figura 3.4 - Perfilometria 3D das trilhas de desgaste dos sistemas estudados após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado.

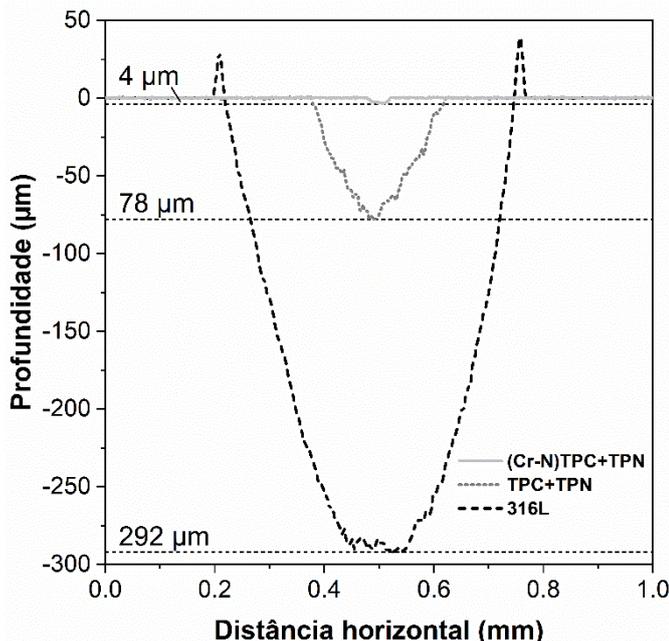


Figura 3.5 - Perfis 2D extraídos da seção transversal da trilha de desgaste dos sistemas estudados após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado.

Observa-se a grande diferença na resistência ao desgaste por deslizamento nas amostras testadas. Como já esperado, a trilha de desgaste mais profunda, o maior volume de desgaste e, por conseguinte, a maior taxa de desgaste específica entre todos sistemas estudados foi observado no aço austenítico 316L sem tratamento. Esse resultado é melhor visualizado por meio da análise dos perfis 2D extraídos da seção transversal das trilhas de desgaste (Figura 3.5). Em contrapartida, é possível observar como a combinação dos tratamentos a plasma executados têm papel fundamental no aumento à resistência ao desgaste por deslizamento do aço AISI 316L. Por meio da análise em conjunto das Figura 3.4 e Figura 3.5 é visualizado a drástica redução da profundidade da trilha de desgaste, assim como do volume desgastado nos sistemas TPC+TPN e (Cr-N)TPC+TPN. Este comportamento está diretamente ligado com a presença de uma superfície dura com alta profundidade de endurecimento, como visualizado no Capítulo 2, após tratamentos à plasma.

Goulart-Santos et al.⁽⁹⁷⁾ demonstraram que a perda de massa por erosão-cavitação de um aço AISI 4140 foi inversamente proporcional à profundidade de

endurecimento, após tratamento de nitretação a plasma. Menezes et al.⁽⁹⁾ revelam comportamento similar em um aço inoxidável austenítico AISI 316L cementado e nitretado à plasma sequencialmente. Os autores atribuíram à existência de uma grande profundidade de endurecimento, a drástica diminuição no volume de material removido, após testes de desgaste por deslizamento, nas amostras tratadas a plasma.

Há de se destacar ainda, a excelente resposta do sistema recoberto (Cr-N)TPC+TPN. Desta forma, a utilização deste material nesta condição (após tratamentos sequenciais a plasma) pode representar uma alternativa à substituição de materiais onde se visualiza grandes taxas de desgaste e que o deslizamento seja o mecanismo predominante na remoção de material.

Por fim, a visualização de deformação plástica nas bordas da trilha de desgaste do aço 316L (Figura 3.5), fomenta mais uma vez a filtragem da superfície pelo parâmetro S_{mr2} , de forma a minimizar ao máximo o erro no cálculo do volume de material desgastado.

É importante enfatizar que a alta dureza superficial em conjunto com uma grande profundidade de endurecimento obtidas, são frutos da otimização dos parâmetros de tratamento escolhidos. Como forma de se assegurar essa observação, os resultados aqui obtidos para o sistema TPC+TPN (para melhor entendimento aqui TPC+TPN-460/70N) foram comparados a um outro sistema de amostra produzido com outros parâmetros de tratamento a plasma. Neste novo sistema de amostras, denominado TPC+TPN-450/40N, foi utilizado durante processo de nitretação a plasma uma temperatura de 450°C e uma atmosfera de gases contendo 40% N₂:60% Ar, diferentemente do sistema TPC+TPN (460°C 70%N₂:30%Ar). A diferença acentuada entre esses sistemas diz respeito a alta quantidade de N₂ utilizada no trabalho aqui proposto, relativo aos estudos anteriores realizados em ligas austeníticas no presente grupo de pesquisa^(3,9,46). O tempo de duração do processo foi o mesmo para ambos sistemas (5h). Desta forma, amostras do sistema TPC+TPN-450/40N foram, neste trabalho,

submetidas a testes de desgaste por deslizamento utilizando-se exatamente as mesmas condições utilizadas para as amostras TPC+TPN-460/70N.

Anteriormente, Duarte et.al.⁽³⁾ caracterizam a seção transversal de amostras do sistema TPC+TPN-450/40N utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores relatam a observação de uma camada nitretada (γ_N) com espessura aproximada de $<3\mu\text{m}$, ou seja, uma espessura muito inferior àquela observada, no presente trabalho, para a camada nitretada do sistema TPC+TPN-460/70N ($<10\mu\text{m}$) (ver Figura 3.6). A consequência deste resultado será abordada posteriormente.

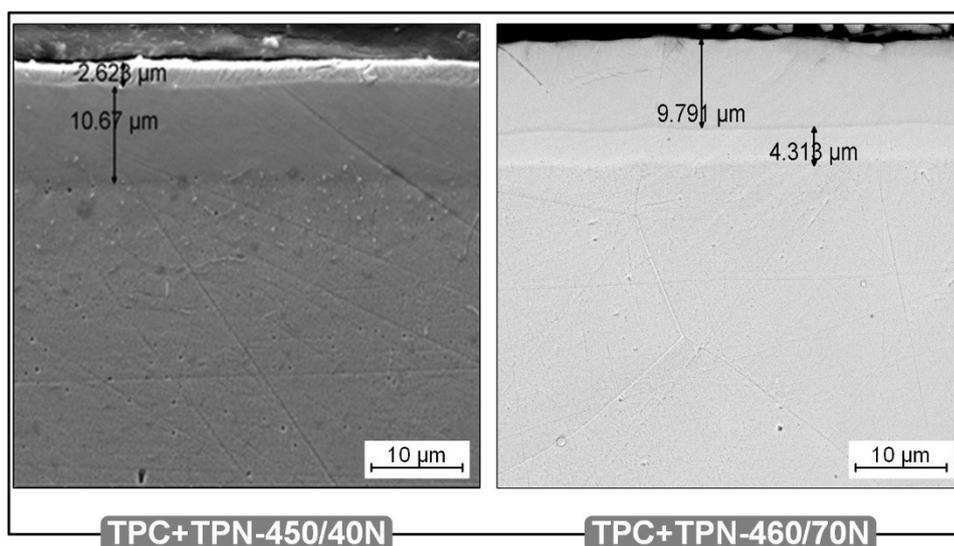


Figura 3.6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na seção transversal com medidas das camadas γ_N e γ_C . sistema TPC+TPN-450/40 adaptado⁽³⁾.

As imagens das trilhas de desgaste, obtidas por perfilometria 3D, o volume de material desgastado medido (V_D) e a taxa de desgaste específica calculada de ambos sistemas, após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado, são visualizadas na Figura 3.7 Complementarmente, são demonstradas na Figura 3.8 os perfis 2D extraídos das trilhas de desgaste de ambos materiais.

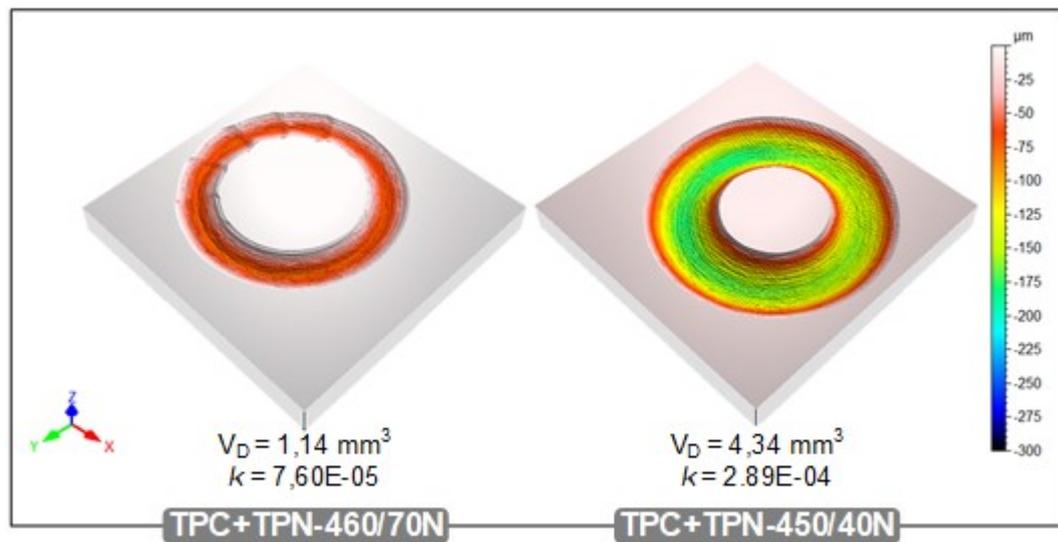


Figura 3.7 - Perfilometria 3D das trilhas de desgaste dos sistemas TPC+TPN-460/70N e TPC+TPN-450/40N após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado

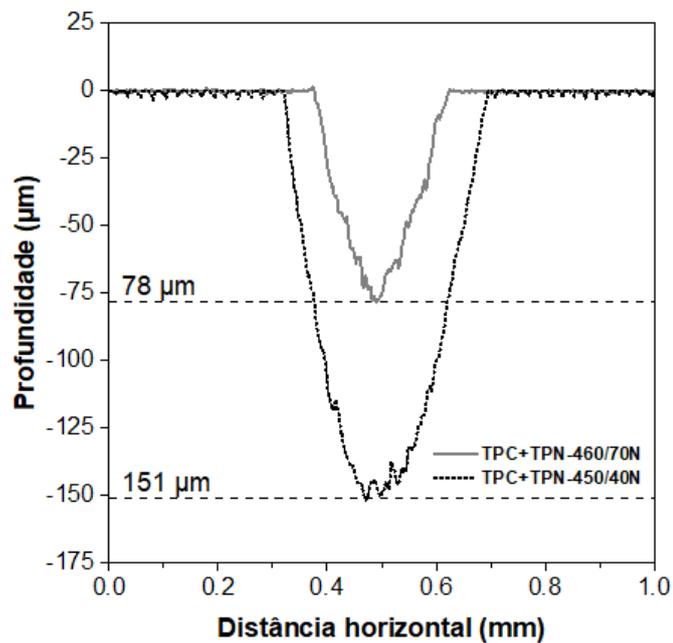


Figura 3.8 - Perfis 2D extraídos da seção transversal da trilha de desgaste dos sistemas TPC+TPN-460/70N e TPC+TPN-450/40N após teste de desgaste por deslizamento não lubrificado.

Assim como observado para desgaste por erosão por cavitação⁽⁹⁷⁾, conclui-se que existe uma dependência da resistência ao desgaste por deslizamento em relação à profundidade de endurecimento pós tratamento a plasma. Graças à maior profundidade de endurecimento, observou-se a diminuição considerável da profundidade da trilha de desgaste (Figura 3.8), do volume desgastado, assim como da taxa de desgaste específica no sistema (Figura 3.7) TPC+TPN-460/70N em relação ao TPC+TPN-450/40N.

Esse comportamento é ratificado ao analisar-se juntamente as curvas de coeficiente de atrito (COF) obtidas nos testes de desgaste por deslizamento e apresentadas na Figura 3.9.

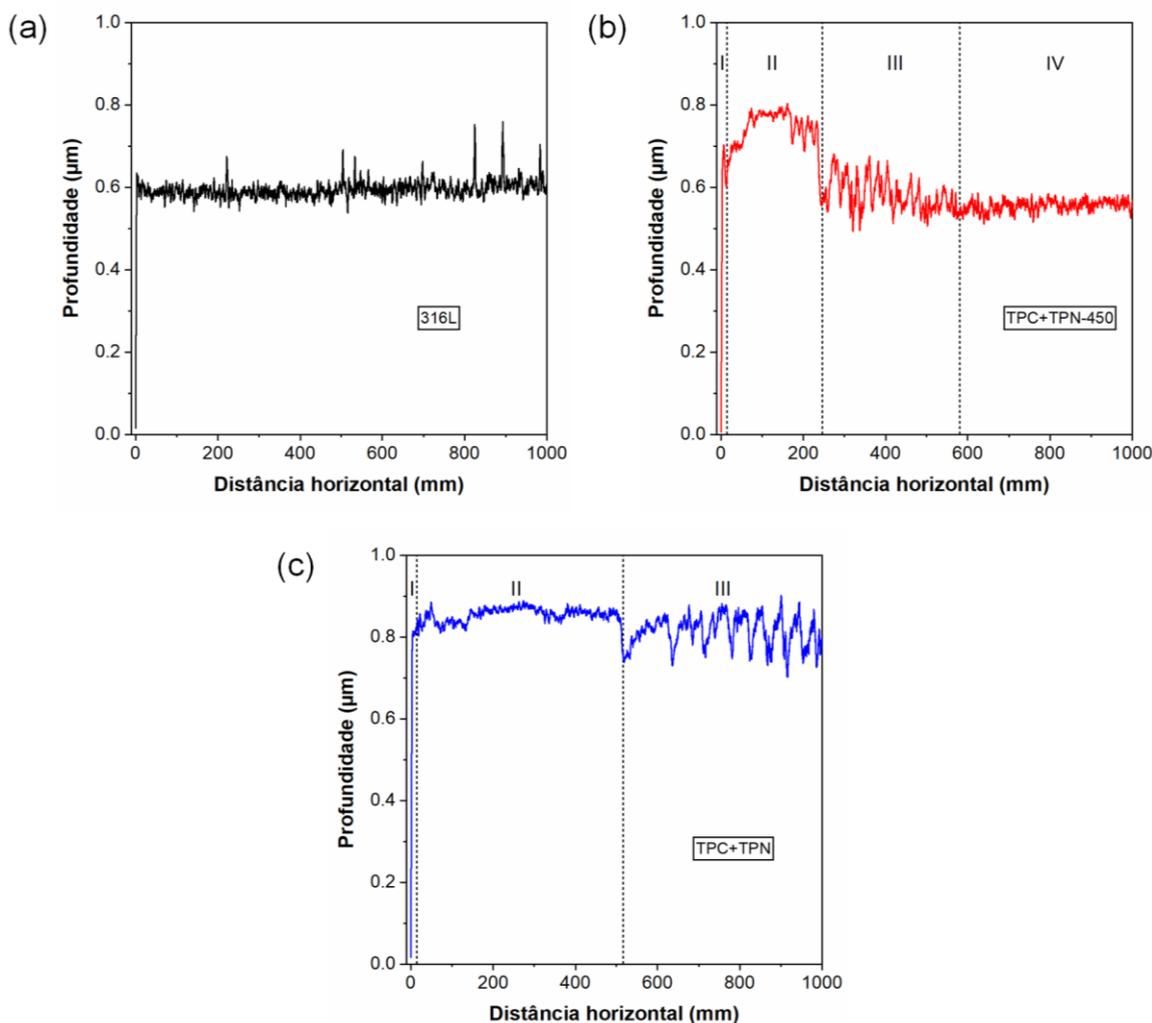


Figura 3.9 - Curvas de COF obtidas por meio de testes de desgaste por deslizamento não lubrificado para (a) AISI 316L, (b) TPC+TPN-450/40N e (c) TPC+TPN-460/70N.

Primeiramente na Fig. 3.8a é observado que os valores de COF se mantêm praticamente constante (0,6) durante o regime permanente. Já a curva de COF dos sistemas tratados a plasma podem ser divididas em períodos. Tendo em vista que estas amostras foram tratadas a plasma de forma sequencial (cementação seguido de nitretação), criando assim regiões de austenita rica em carbono e regiões ricas em nitrogênio e região pobre em carbono e nitrogênio (austenita original), cada período encontrado está ligado diretamente à concentração de nitrogênio e carbono a medida em que se aumenta profundidade da trilha de desgaste. Desta forma, na Fig. 3.8b é possível se visualizar quatro períodos distintos.

Assim como Duarte et al.⁽³⁾ observaram, o período I diz respeito ao período de *running-in*, onde as superfícies em contato ainda estão se acomodando e não é verificada a presença de um regime permanente de desgaste^(3,7). Passado este período, é visualizado o aumento súbito no valor do COF, seguido de um período de praticamente constância (entre 70 e 170m) até que se observa uma maior flutuação dos valores de COF (entre 170 e 240m). Este período (II) está ligado ao envolvimento da camada nitretada e sua transição para a camada cementada no contato entre as superfícies deslizantes. Já no período III são observadas uma queda inicial e uma maior flutuação no valor do COF (entre 240 e 580m), até que gradativamente atinge-se um valor praticamente constante do COF ($\cong 0,6$), entrando-se então no período IV (entre 580 e 1000m). Essa transição entre os períodos III e IV está ligada à transição do desgaste na camada cementada (III) para o desgaste no substrato sem tratamento (IV). Anteriormente, Duarte et al.⁽³⁾ ao analisarem a curva de COF do mesmo material (TPC+TPN-450/40N) relatam a observação dos mesmos períodos de desgaste, à exceção do período referente ao desgaste no substrato.

Os mesmos três períodos iniciais são observados na curva de COF do sistema TPC+TPN-460/70N (Fig. 3.8c). Entretanto, diferentemente do outro sistema tratado a plasma, os períodos II (entre 15 e 517m) e III (entre 517 e 1000m), referentes ao desgaste na camada nitretada e cementada, respectivamente, são muito mais longos, principalmente na camada nitretada. Este resultado está de acordo com a maior profundidade de difusão de nitrogênio no sistema (TPC+TPN-460/70N) que no sistema (TPC+TPN-450/40N). Complementarmente, não foi observado, até o fim do teste, a existência de um período de constância e valor de COF similar ao encontrado no período IV do sistema TPC+TPN-450/40N. Dessa forma, é sugerido que, apesar da maior profundidade da trilha de desgaste (Figura 3.8), o desgaste no sistema TPC+TPN-460/70N não atingiu o substrato, situando-se em uma zona de difusão ainda endurecida por carbono.

É importante salientar que as camadas reveladas por MEV (Figura 3.6) não possuem espessuras correspondentes a real profundidade de difusão de nitrogênio ou carbono. Pode-se observar que a camada com alto teor de nitrogênio revelada por MEV na superfície do sistema TPC+TPN-450/40N tem espessura de $2,6 \pm 0,2\mu\text{m}$. Por outro lado, no espectro de GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) (Figura 3.10), a profundidade do nitrogênio é observada até, aproximadamente, $12\mu\text{m}$, para teores detectáveis por esta técnica do elemento nitrogênio (acima de 0,2%). O mesmo pode-se concluir para o elemento carbono. Dessa forma, mesmo a uma profundidade de desgaste de $78\mu\text{m}$ (Figura 3.8) para o sistema TPC+TPN-460/70N provavelmente ainda é observada uma concentração de elementos químicos de carbono e nitrogênio acima do valor encontrado para o aço AISI 316 (substrato) sem modificação superficial.

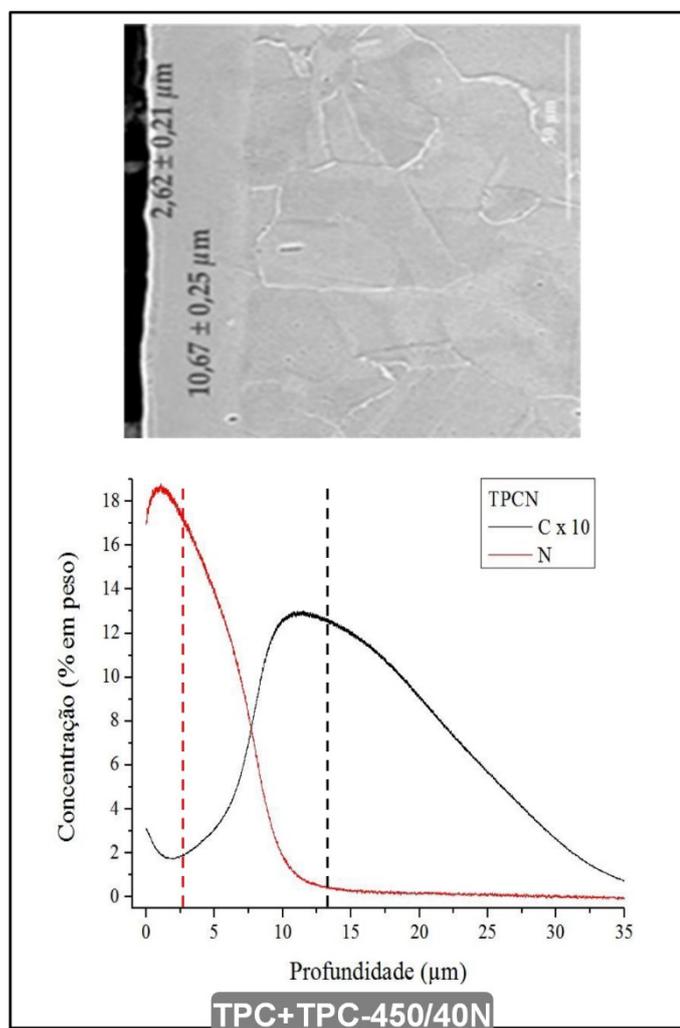


Figura 3.10 - Comparação entre profundidade de camadas de austenita modificada a plasma ricas em nitrogênio e carbono reveladas por MEV (a) e por (b) GDOES⁽⁹⁸⁾. Adaptado

Ao comparar-se os resultados obtidos de ambos sistemas tratados sequencialmente a plasma, verifica-se mais uma vez a importância de uma superfície endurecida e de uma grande profundidade de endurecimento no aumento da resistência ao desgaste por deslizamento. Por fim, é válido novamente ressaltar que tais resultados foram obtidos a partir de condições otimizadas (tempo, temperatura e composição dos gases) utilizadas durante processo de tratamento a plasma. Em outras palavras, a otimização dos parâmetros de tratamento (temperatura e composição dos gases) acarretou no aumento significativo da resistência ao desgaste por deslizamento do aço AISI

316L, diminuindo consideravelmente a perda de material por deformação plástica.

3.3. Tribocorrosão

3.3.1. Experimental

Para os testes de tribocorrosão as amostras, inicialmente na forma de discos, foram seccionadas para as dimensões finais de 20mm X 20mm X 3mm. Os testes foram conduzidos em um tribômetro com configuração esfera-sobre-disco e potenciostato integrado modelo UMT-Tribolab, marca Bruker Nano. O equipamento utilizado se encontra no instituto de Engenharia de Superfícies do CIT/SENAI/FIEMG.

Para tal, utilizou-se célula eletroquímica na configuração de três eletrodos, sendo a amostra a ser analisada o eletrodo de trabalho (ET), um fio de platina como contra eletrodo (CE) e eletrodo de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata) preenchido com solução de KCl (cloreto de potássio) 1M como eletrodo de referência (RE). De modo a isolar eletricamente a amostra do tribômetro, a célula eletroquímica utilizada, assim como o suporte da esfera, é feita de um polímero isolante e resistente à corrosão, deixando apenas uma área de 1,54cm² exposta ao eletrólito, como ilustrado na Figura 3.11.

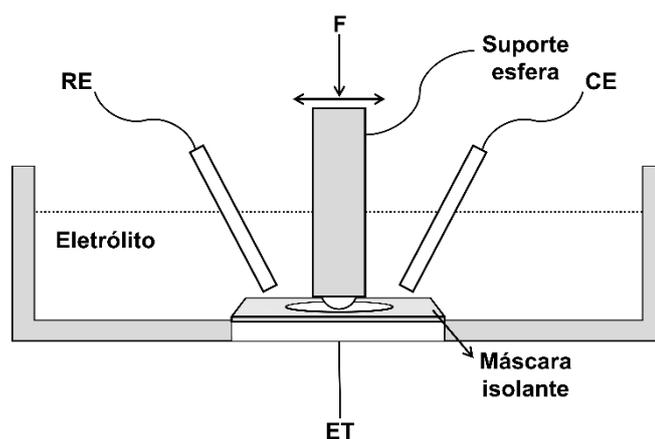


Figura 3.11 - Esquema da montagem utilizada nos testes de tribocorrosão.

Foram executados ensaios de polarização anódica potenciodinâmica tanto na presença, quanto na ausência de deslizamento, assim como o monitoramento

da variação dos valores do potencial de circuito aberto (OCP). Para tal, foi utilizada como eletrólito uma solução naturalmente aerada contendo 3,5% de NaCl (cloreto de sódio) preparada com água destilada e pH de 6.5. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram executados utilizando-se uma taxa de varredura de 1mV/s, partindo-se de -0.5V até atingir-se um valor de densidade de corrente correspondente a $0.001\text{A}/\text{cm}^2$, sendo obtidos logo após os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de pites (E_{pit}) por meio do método da extrapolação de Tafel. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) e em triplicata. Durante os ensaios em que houve a presença de desgaste por deslizamento, as amostras foram deslizadas reciprocamente contra uma esfera de Al_2O_3 (alumina) de 4,76mm (3/16") de diâmetro (contra corpo), utilizando-se uma força normal de $F_N = 10\text{N}$, a uma frequência de 1Hz originando uma trilha de desgaste com comprimento total de 4mm. Considerando-se as características mecânicas da esfera de alumina junto aos parâmetros selecionados, obteve-se uma pressão de contato Hertziana inicial máxima calculada de 1738MPa.

Antes de todos os ensaios emergiu-se as amostras na solução de ensaio durante o período de 900s para a estabilização do OCP. Os ensaios para o monitoramento da variação dos valores de OCP durante deslizamento tiveram a duração de 3600s. Após esse período, cessou-se o desgaste por deslizamento e manteve-se o monitoramento dos valores de OCP por mais 900s.

Após os ensaios as amostras foram limpas em água destilada e posteriormente com álcool absoluto em banho ultrassônico. Após procedimento de limpeza, as trilhas de desgaste foram analisadas por meio de microscópio óptico marca Zeiss modelo Axio Imager 2 instalado no instituto de Engenharia de Superfícies do CIT/SENAI/FIEMG e perfilometria 2D/3D utilizando-se perfilômetro marca Hommelwerke modelo T8000 instalado no Laboratório Nanotech Tribologia, pertencente ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A análise dos perfis obtidos, assim como o cálculo do volume de material removido (em mm^3), foi executada por meio do software Mountains[®] 6.2.

É válido frisar que o volume de material removido foi calculado segundo metodologia citada no início deste capítulo, utilizando-se filtragem pelo parâmetro S_{mr2} .

3.3.2. Volume de material desgastado e sinergismo desgaste/corrosão

A perda total de material durante os ensaios de tribocorrosão e suas componentes foi calculada de acordo com metodologia prevista na norma ASTM G119-09⁽⁹⁹⁾.

Como mencionado, a tribocorrosão abrange a perda de material por desgaste (originário de forças mecânicas atuantes) em um meio corrosivo (originário de ação eletroquímica). Dessa forma a taxa total de perda de material (T , em mm^3a^{-1}) pode ser descrita da seguinte forma:

$$T = W_0 + C_0 \quad (3.5)$$

Onde W_0 é a taxa de perda de material (em mm^3a^{-1}) por desgaste, enquanto C_0 representa a taxa de penetração por corrosão (em mm^3a^{-1}), ambos isoladamente, sem haver sinergia dos fenômenos.

Entretanto, é amplamente aceito a existência de um sinergismo entre corrosão e desgaste que pode alterar a taxa total de perda de material. Desta forma, a componente do sinergismo também deve ser considerada, resultando assim na seguinte equação:

$$T = W_0 + C_0 + S \quad (3.6)$$

Onde S é o efeito sinérgico entre a perda mecânica e eletroquímica de material consistindo, então, na soma entre a mudança na taxa de desgaste devido à

corrosão (ΔW_c , em $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$) e a mudança na taxa de corrosão devido ao desgaste (ΔC_w , em $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$). Dessa forma S pode ser representado por:

$$S = \Delta W_c + \Delta C_w \quad (3.7)$$

Por fim, substituindo a Equação (3.7) na Equação (3.6), têm-se que a taxa total de perda de material (T, em $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$) pode ser dada por:

$$T = W_0 + C_0 + \Delta W_c + \Delta C_w \quad (3.8)$$

Baseando-se na Equação (3.8), assim como os conceitos aplicados na Equação (3.7), é possível calcular então a taxa total de desgaste (W_c , $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$), assim como a taxa total de corrosão (C_w , $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$) durante a tribocorrosão, originando então, respectivamente, as Equações (3.9) e (3.10):

$$W_c = W_0 + \Delta W_c \quad (3.9)$$

$$C_w = C_0 + \Delta C_w \quad (3.10)$$

A partir dos conceitos abordados acima, é possível ainda determinar três fatores adimensionais que, por meio de sua análise, irão auxiliar na identificação do grau de sinergismo entre desgaste e corrosão, em outras palavras, como desgaste e corrosão influenciam entre si. Estes fatores são definidos como (1) “fator de sinergismo total”; (2) “fator de argumentação de corrosão”; (3) “fator de argumentação de desgaste”; sendo definidos pelas Equações (3.11), (3.12) e (3.13), respectivamente⁽⁹⁹⁾.

$$T / (T - S) \quad (3.11)$$

$$(C_0 + \Delta C_w) / C_0 \quad (3.12)$$

$$(W_0 + \Delta W_c) / W_0 \quad (3.13)$$

Para determinar-se as componentes de tribocorrosão, foram efetuados os seguintes procedimentos:

- (1) Taxa total de perda de material (T) – Teste de desgaste em meio corrosivo (3,5% NaCl), no OCP. Ao final calculou-se o volume de material removido por meio de perfilometria 3D, convertendo-se posteriormente o resultado em taxa de material removido.
- (2) Taxa de perda de material por desgaste (W_0) – Teste de desgaste em meio corrosivo (3,5% NaCl), com aplicação de potencial catódico de 1V* em relação ao valor de OCP. Ao final calculou-se o volume de material removido por meio de perfilometria 3D, convertendo-se posteriormente o resultado em taxa de material removido.
- (3) Taxa de penetração por corrosão (C_0) – Teste de polarização anódica potenciodinâmica na ausência de deslizamento. Ao final obteve-se o valor de E_{corr} , resistência à polarização (R_p) e as constantes de Tafel β_a e β_c , convertendo-se posteriormente esses valores em i_{corr} e calculando-se então a taxa de penetração, como indicado em procedimento estabelecido na norma ASTM G59-97⁽¹⁰⁰⁾.
- (4) Taxa total de corrosão (C_w) – Teste de polarização anódica potenciodinâmica na presença de deslizamento. Ao final obteve-se o valor de E_{corr} , resistência à polarização (R_p) e as constantes de Tafel β_a e β_c , convertendo-se posteriormente esses valores em i_{corr} e calculando-se então a taxa de penetração, como indicado em procedimento estabelecido na norma ASTM G59-97⁽¹⁰⁰⁾.

* Potencial necessário para garantir que a perda de material seja puramente mecânica estabelecido pela norma ASTM G119-09⁽⁹⁹⁾.

As demais componentes foram calculadas por simples rearranjo das Equações (3.8), (3.9) e (3.10).

3.3.3. Resultados e discussão

É necessário relatar que não foi possível calcular o volume desgastado após ensaio de tribocorrosão (desgaste por deslizamento+corrosão) para o sistema (Cr-N)TPC+TPN. Como pode ser observado na Figura 3.12, há dificuldades em se delimitar com precisão onde se situa a trilha de desgaste formada, nem mesmo pela análise por meio de corte bidimensional (2D) do perfil da trilha. Esse fato está ligado a alta resistência ao desgaste deste sistema, ou seja, está diretamente ligada a baixa remoção de material da superfície da amostra por meio dos parâmetros utilizados nos testes, como pode ser observado na micrografia óptica da trilha de desgaste após teste de desgaste em meio corrosivo (Figura 3.13). É possível observar por meio da micrografia da amostra, grande quantidade do recobrimento no interior da trilha de desgaste. Provavelmente, a excelente resistência simultaneamente frente ao desgaste e à corrosão visualizada neste material, estaria ligada, além da alta dureza e resistência à corrosão do recobrimento de CrN, à grande espessura do recobrimento duro ($< 9 \mu\text{m}$).

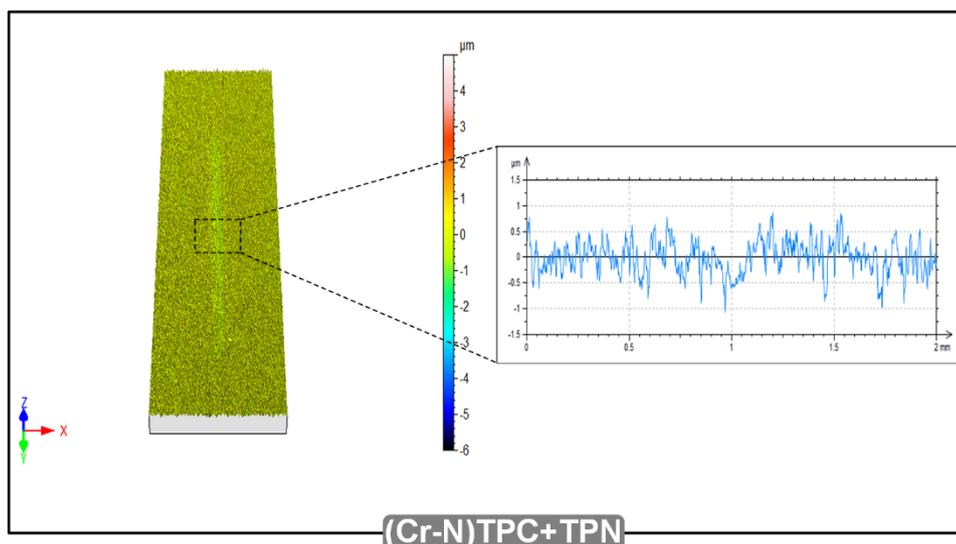


Figura 3.12 - Perfilometria 3D e 2D da trilha de desgaste do sistema (Cr-N)TPC+TPN após teste de desgaste em meio corrosivo.

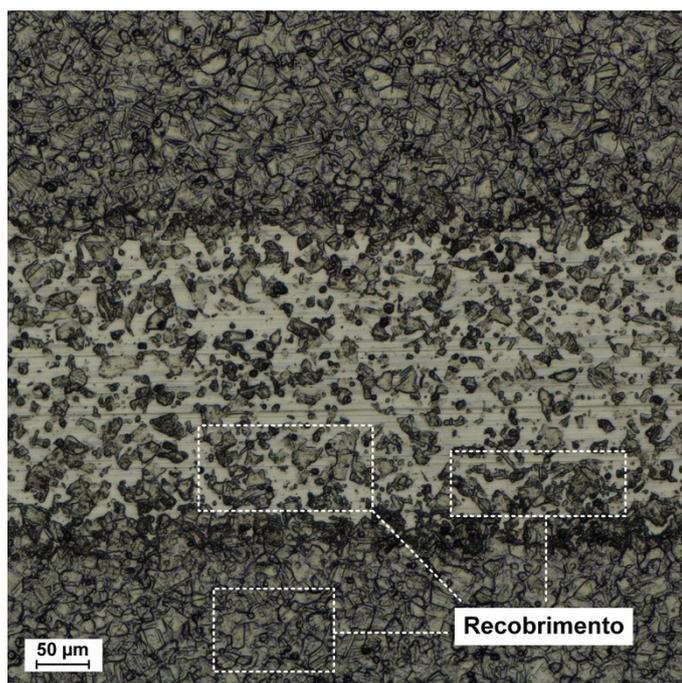


Figura 3.13 - Microscopia óptica da trilha de desgaste obtidas do sistema (Cr-N)TPC+TPN, após teste de desgaste em meio corrosivo.

Na Figura 3.14 são apresentadas as curvas de polarização anódica potenciodinâmica do aço inoxidável (316L) na condição como recebido e do sistema nitretado (TPC+TPN), tanto na ausência quanto durante período de desgaste. Os valores do E_{corr} , i_{corr} e E_{pit} extraídos das curvas de polarização anódica estão apresentados na Tabela 3.1.

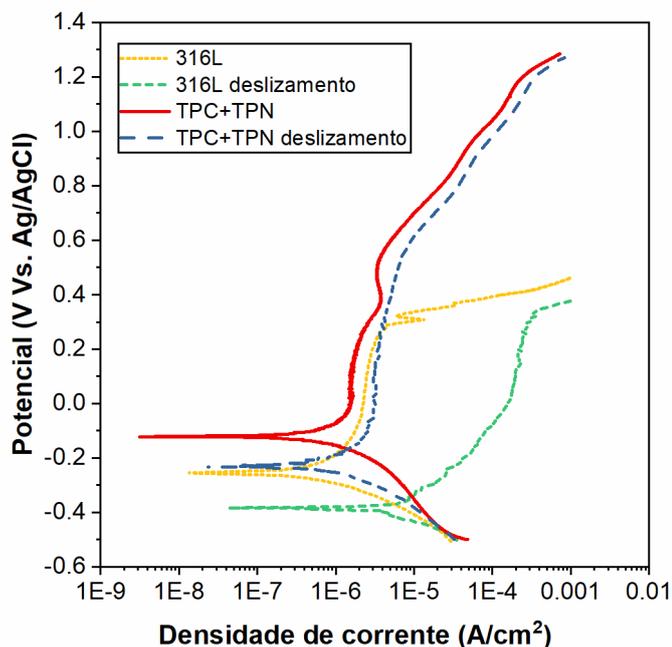


Figura 3.14 - Curvas típicas de polarização anódica potenciodinâmica do aço inoxidável (316L) e do sistema modificado sequencialmente a plasma (TPC+TPN), na ausência e presença de desgaste por deslizamento em solução de NaCl 3,5%.

É logo perceptível a influência do desgaste por deslizamento na forma das curvas de polarização anódica, sendo esse efeito mais pronunciável no aço 316L. Durante o desgaste por deslizamento é possível observar a queda no valor do E_{corr} , assim como o aumento do no valor da i_{corr} em ambos sistemas estudados, resultados em completo acordo com a literatura^(55,66,67,69,101,102). É sugerido que tal comportamento está diretamente ligado à remoção do filme passivo protetor, originalmente formado na superfície do material após inserção no eletrólito, devido a ação mecânica do deslizamento. A partir da remoção da camada de filme passivo, o metal base é mais uma vez exposto ao eletrólito desencadeando a dissolução localizada do material, dando início então à nucleação de novos pites^(10,67). Analisando-se mais uma vez a Figura 3.14, assim como a Tabela 3.1, é possível observar que o aumento considerável na densidade de corrente, após inserção do desgaste por deslizamento, é mais pronunciável no aço 316L (0,830 μA para 4,944 μA) do que no sistema TPC+TPN (0,862 μA para 1,417 μA). Dessa forma, não é possível se observar uma região

passiva na curva de polarização anódica potenciodinâmica do aço 316L com a presença do desgaste por deslizamento, ao contrário do que é observado no comportamento do mesmo material com a presença apenas da corrosão^(67,71). A região passiva é caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente ($<10^{-5}$ A/cm²). Esta região estende-se por toda área em que a corrente continua praticamente constante, independente da variação do potencial^(103–105).

Tabela 3.1 - Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização anódica potenciodinâmica obtidas do aço 316L e do sistema TPC+TPN, na ausência e presença de deslizamento em solução de NaCl 3,5%.

Sistema	S/ desgaste por deslizamento			Desgaste por deslizamento		
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μ A)	E_{pit} (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μ A)	E_{pit} (mV)
316L	-255	0,830	310	-383	4,944	322
TPC+TPN	-122	0,862	560	-233	1,417	556

É possível observar por meio da Figura 3.15 a presença de pites nos sistemas estudados. O maior aumento de i_{corr} para o sistema AISI 316L se dá ao fato da presença de pites, tanto no interior quanto no exterior da trilha de desgaste, com dimensões aparentemente superiores quando comparado ao sistema TPC+TPN, como pode ser observado também na Figura 3.15. É válido destacar a formação de micro pites dentro da trilha de desgaste formada no sistema TPC+TPN, entretanto devido a seu tamanho reduzido ($< 2\mu$ m) é possível observa apenas um ligeiro aumento no valor da densidade de corrente de corrosão (i_{corr} (μ A)), comportamento este bem diferente do observado no aço 316L não modificado a plasma sequencialmente.

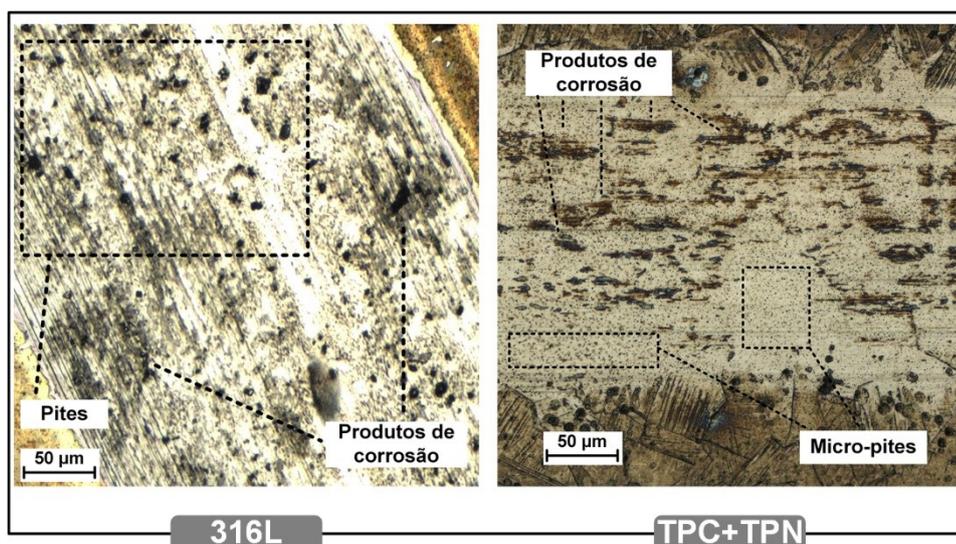


Figura 3.15 - Microscopias ópticas das trilhas de desgaste obtidas do aço 316L e do sistema TPC+TPN, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica na presença de desgaste por deslizamento em solução de NaCl 3,5%.

Comparando-se os dois materiais após todos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica, nota-se um maior valor do E_{corr} , assim como do E_{pit} no material cementado e nitretado à plasma (TPC+TPN) em relação ao aço 316L, tanto após somente à corrosão, quanto na tribocorrosão (corrosão + desgaste por deslizamento).

Ao se comparar comportamento de materiais em meios corrosivos, a observação de maiores valores aplicados ao potencial de pites (E_{pit}), sugere um melhor comportamento frente à corrosão por pites. O potencial de pites tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal frente à corrosão por pites^(104,105). Além do mais, a visualização de potenciais mais nobres do E_{corr} contidos na região passiva da curva de polarização, assim como menores valores de i_{corr} , é um indício de uma maior resistência à corrosão por pites. Em outras palavras, baixos valores de densidade de corrente na região passiva, indicam um elevado grau de passivação do material e quando a região

passiva ocorre em potenciais mais altos, é sugerido a formação de um filme passivo mais estável e protetor^(103–105).

Na Figura 3.16 é mostrado a variação dos valores do OCP em função do tempo de ensaio de tribocorrosão, assim como os valores do coeficiente de atrito (COF) coletados durante ensaio.

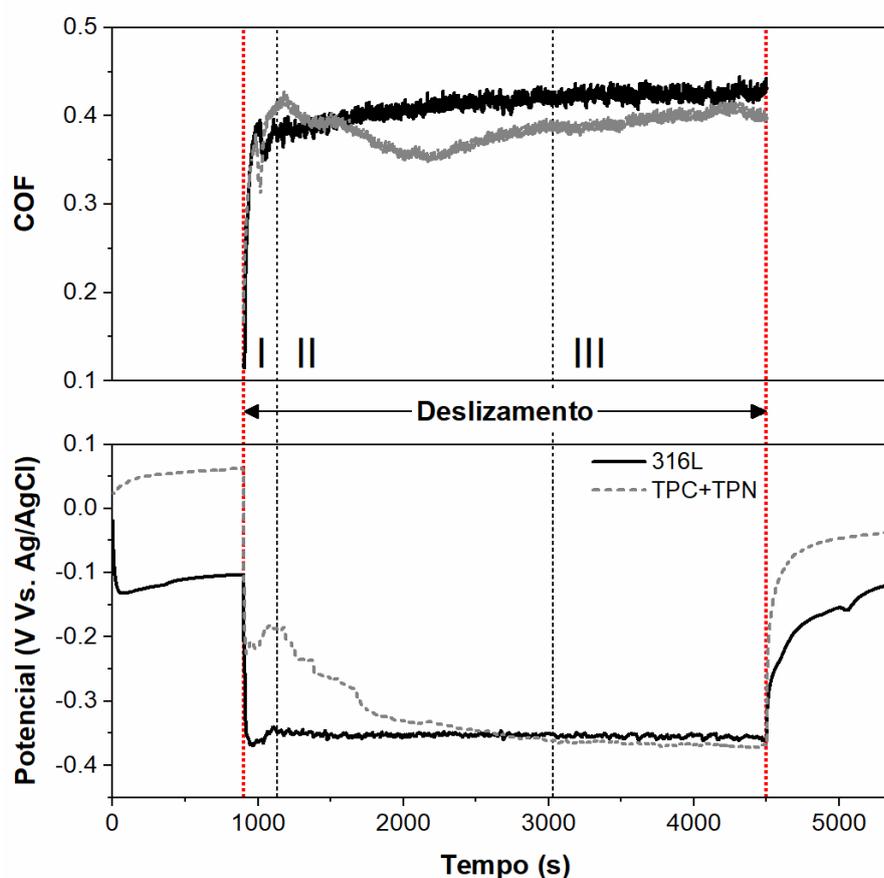


Figura 3.16 - Curvas de variação do OCP e COF coletadas do aço 316L e do sistema TPC+TPN durante ensaio de tribocorrosão em solução de NaCl 3,5%.

Mais uma vez é possível observar a influência do desgaste por deslizamento no comportamento dos materiais frente à corrosão por pites. Em ambos materiais é possível observar uma queda brusca nos valores do OCP ao iniciar-se o período de desgaste por deslizamento. Após o início do período de deslizamento o valor do OCP diminui e se mantém praticamente constante durante todo período no aço 316L, voltando a se elevar gradualmente após suspensão do desgaste por

deslizamento. Esse comportamento está ligado à remoção da camada de óxido protetora da superfície do material pelo efeito do desgaste por deslizamento que, devido à sua ação mecânica e contínua, remove a camada passiva do material, não permitindo que o mesmo se repasse e, conseqüentemente, expondo-o ao eletrólito corrosivo. É ainda possível notar que o COF se mantém praticamente constante, mantendo-se por volta de 0,42, próximo do observado em literatura. Dalmau et al.⁽¹⁰⁶⁾ relatam em seu recente trabalho sobre modelagem dos mecanismos de degradação de materiais, terem observado um valor de 0,45 no COF de um aço inoxidável AISI 316L deslizando sob uma esfera de alumina em uma solução contendo 3% de NaCl.

Já para o sistema TPC+TPN, após a queda inicial no valor de OCP já relatada, há uma grande flutuação do valor deste parâmetro até atingir-se um período de constância a partir de, aproximadamente, 3000s de teste, se estendendo até o final do desgaste por deslizamento. Nesse sistema, até aproximadamente 230s (1130s de teste) após o início do deslizamento é possível observar o aumento súbito no valor do OCP, seguido de uma queda gradual até aparente constância, como citado anteriormente. Este comportamento pode ser avaliado juntamente à variação existente do COF.

É possível dividir a variação do COF/OCP durante teste de tribocorrosão do sistema TPC+TPN em três períodos: (I) – Até aproximadamente 230s (1130s de teste) após início do deslizamento; (II) – Entre 230s e 1900s (1130s - 3030s de teste) após início do deslizamento; (III) – A partir de 1900s (3030s de teste) até final do deslizamento. Durante o instante I é possível observar, o aumento súbito do no valor do COF, assim como do OCP, como já dito anteriormente. Este período é correspondente ao “*running-in*”, período este em que há a acomodação das superfícies em contato, originando quebra das asperezas, assim como a remoção de óxidos protetores das superfícies em contato⁽⁷⁾. Os óxidos removidos podem agir como abrasivo, aumentando assim o COF, e, inicialmente, beneficiar a repassivação da superfície termodinamicamente ativada pelo desgaste por deslizamento, liberando assim o nitrogênio (N) da

camada de austenita expandida (γ_N) na forma de óxidos estáveis^(72,107). Provavelmente até terminar a região onde há austenita com alta concentração de nitrogênio, haverá participação deste elemento na formação de óxidos (Fe_2O_3 , Cr_2O_3). O efeito do nitrogênio na resistência à corrosão será abordado mais detalhadamente posteriormente. A medida em que se mantém o desgaste por deslizamento há a formação de produtos de corrosão, geralmente formados por óxidos/hidróxidos não protetores, não aderente e porosos ($Fe(OH)_2$), podendo servir como lubrificante e fazendo com que haja a queda no valor do COF, mas que, devido a sua natureza, não vão auxiliar na repassivação e proteção da superfície⁽¹⁰⁷⁾. Esse comportamento é observado durante período II. Com a progressão do desgaste por deslizamento e a desproteção da superfície pela perda da camada passiva, há também a progressão da corrosão dentro da trilha de desgaste, marcada pela presença de micro pites e uma crescente quantidade de produtos de corrosão, como pode ser observado na Figura 3.17. Por fim, os produtos de corrosão podem se destacar do interior da trilha de desgaste, agindo como abrasivo e junto aos pites formados, podem ser a causa de um aumento na rugosidade do interior da trilha de desgaste, podendo ocasionar o aumento do valor do COF e a manutenção do OCP em valores mais negativos⁽¹⁵⁾.

Ao final do período de desgaste por deslizamento no sistema TPC+TPN, nota-se novamente a elevação gradual do valor do OCP a potenciais superiores àqueles visualizados para o aço 316L. Esse comportamento provavelmente está ligado diretamente ao poder de repassivação superior no sistema TPC+TPN devido à ação do nitrogênio neste processo^(12,73).

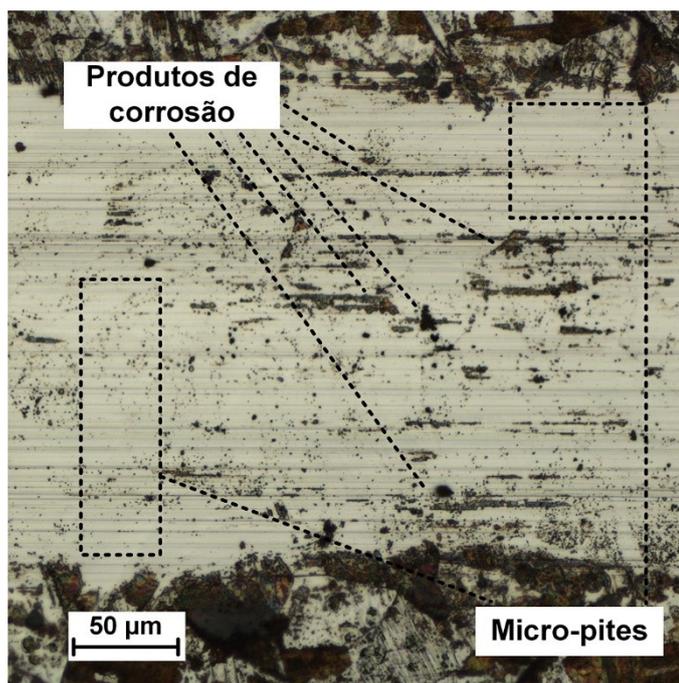


Figura 3.17 - Microscopia óptica da trilha de desgaste obtidas do sistema TPC+TPN, após teste de tribocorrosão em solução de NaCl 3,5%.

De fato, é difundido na literatura o aumento da resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos nitretados à plasma, entretanto há de se destacar mais uma vez que o aprimoramento da resistência à corrosão está diretamente vinculado à observação de uma camada nitretada γ_N livre de nitretos (CrN, Cr₂N, FeN, Fe₂₋₃N, Fe₄N, etc.)^(20,27,40,41,108). Tsujikawa et al.⁽²¹⁾ em estudo sobre a produção de sistemas por meio de processo conjunto de cementação e nitretação à plasma em aço inoxidável austenítico AISI 316L, relatam excelente resistência à corrosão do sistema produzido por cementação e nitretação sequencial à plasma, após testes de imersão em solução contendo 10% de NaCl. O mesmo comportamento é relatado em trabalho realizado por Liang⁽²⁶⁾. O autor demonstra em seu trabalho melhor desempenho frente à corrosão por pites em amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304 nitretadas a plasma em relação ao substrato sem tratamento. O autor atribui o aumento na resistência à corrosão à presença de uma camada de austenita expandida livre de nitretos (CrN, Fe₄N e Fe₃N). Menezes et al.⁽⁹⁾ observaram em seu trabalho a deterioração da resistência à corrosão por pites, em eletrólito contendo 3,5% de NaCl, em um aço inoxidável austenítico AISI 316L cementado e nitretado sequencialmente a

plasma devido à formação de precipitados de CrN na camada nitretada, originados da elevada temperatura utilizada no processo de nitretação (475 °C). A formação de tais precipitados, acarreta no empobrecimento do elemento cromo na matriz do aço, particularmente ao redor dos precipitados de nitretos formados. Uma vez que os contornos de grão são locais preferidos para a precipitação de nitretos, pode ocorrer a prevalência do processo de corrosão intergranular^(27,53).

O aumento na resistência à corrosão em sistemas nitretados está diretamente ligado à ação do nitrogênio na repassivação da superfície do material^(57,72,109,110). O nitrogênio desde que presente em solução sólida, ou seja, não ligado na forma de precipitados, principalmente na forma de nitretos de cromo (CrN), pode se dissolver na solução aquosa ocasionando o enriquecimento de nitrogênio na interface metal/eletrólito e, posteriormente, formando amônia (NH₃) e óxidos estáveis em grande concentração, seguindo as equações abaixo⁽⁷²⁾:



É válido ressaltar que os óxidos de ferro e cromo formados (Cr₂O₃ e Fe₂O₃) assim como a amônia, são oriundos da oxidação eletroquímica da camada de austenita expandida (γ_N)⁽⁷²⁾.

Dessa forma, é esperado que haja o aumento do pH no interior do pite graças à formação de íons amônio (NH₄⁺) originados do consumo de íons H⁺, oriundos da dissolução do metal, em reação com a amônia formada. Além disso, também é esperado a formação de uma espessa camada de óxidos estáveis e protetores na superfície do material, que irão agir como uma barreira para a difusão de íons agressivos. Como resultado, é possível observar a interrupção do crescimento dos pites existentes, devido ao aumento do pH ocasionado pela formação de

íons NH_4^+ , assim como a repassivação da superfície e impedimento da nucleação de novos pites devido à formação da camada espessa de óxidos^(5,7,17-22).

3.3.4. Remoção de material X sinergismo na tribocorrosão

Na Figura 3.18 estão apresentadas as imagens oriundas da perfilometria 3D, demonstrando as trilhas de desgaste do aço 316L, assim como do sistema TPC+TPN, após teste de desgaste em meio corrosivo.

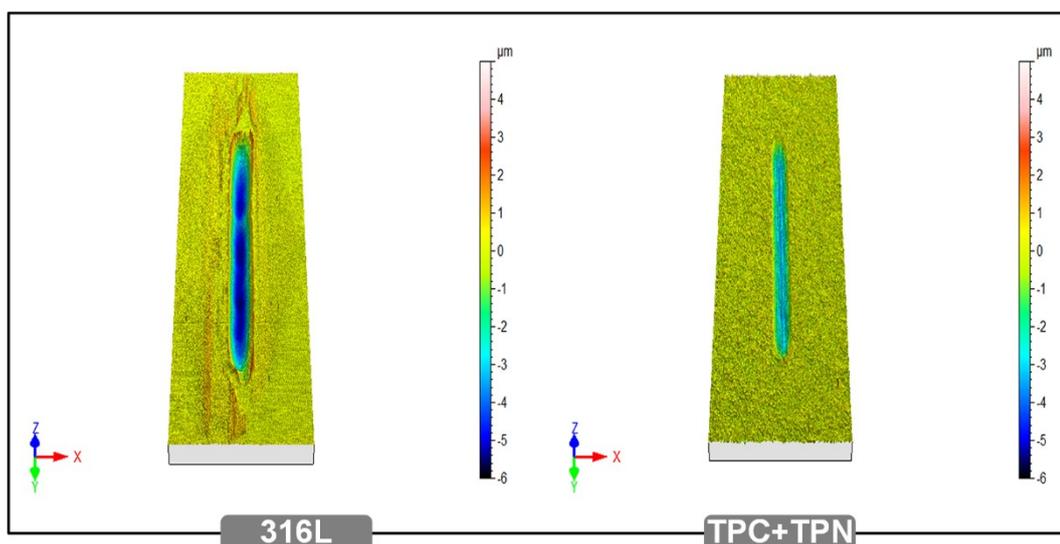


Figura 3.18 - Perfilometria 3D das trilhas de desgaste dos sistemas estudados após teste de desgaste em meio corrosivo.

É possível observar por meio das imagens 3D uma maior profundidade na trilha de desgaste formada na superfície do aço 316L. Esse resultado é confirmado por meio da análise dos perfis 2D (Figura 3.19) extraídos da seção transversal da trilha de desgaste de ambos materiais. A análise de ambas imagens (Figura 3.18 e Figura 3.19) previamente já sugere, para uma mesma largura de trilha de desgaste, um maior volume de material removido no aço 316L após teste de tribocorrosão, fato este posteriormente confirmado após cálculo do volume de material removido via software, como mostrado na Tabela 3.2.

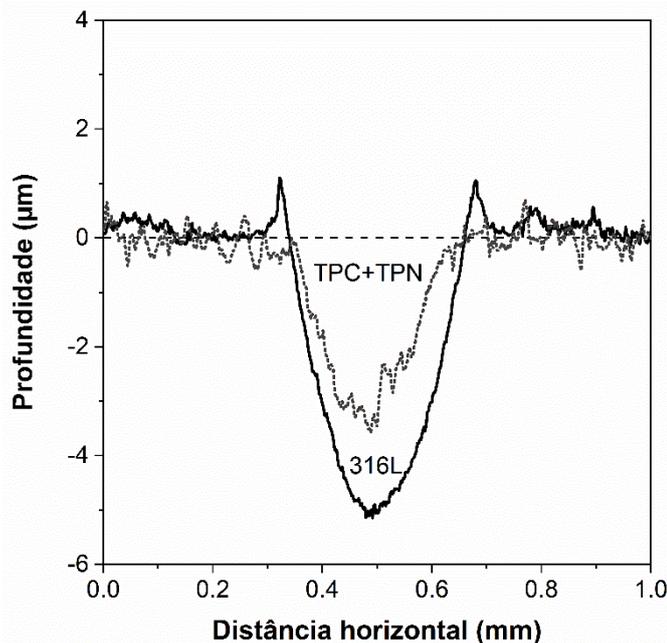


Figura 3.19 - Perfis 2D extraídos da seção transversal da trilha de desgaste de ambos materiais estudados, após teste de desgaste em meio corrosivo.

Tabela 3.2 - Valores de profundidade e material removido das trilhas de desgaste dos materiais analisados.

Sistema	Profundidade trilha (μm)	Volume removido (mm^3)
316L	5,76	3,5E-03
TPC+TPN	3,57	1,6E-03

Ainda na Figura 3.19, é possível observar a irregularidade no interior da trilha de desgaste formada no sistema TPC+TPN após teste de tribocorrosão. A partir disso, mais uma vez é possível presumir a ação dos produtos de corrosão como abrasivos durante deslizamento e assim aumentando, como já citado, a rugosidade no interior da trilha de desgaste. Complementarmente, é observável junto à Figura 3.19 a presença de uma massa de material deslocada nas bordas da trilha de desgaste do aço 316L, fato esse que mais uma vez fomenta a filtragem da superfície pelo parâmetro S_{mr2} , de forma a minimizar ao máximo o erro no cálculo do volume de material removido.

Obviamente, um maior volume de material removido, para um mesmo tempo de teste, resulta em uma maior taxa total de perda de material (em $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$), como observado no aço 316L. Na Tabela 3.3 são apresentados os valores calculados para a perda total de material (T) por tribocorrosão, assim como os valores de suas componentes, para ambos sistemas estudados.

Tabela 3.3 - Contribuição de cada componente na taxa total de perda de material ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$) após testes de tribocorrosão .

Sistema	Perda total de material (T)	Desgaste (W_0)	Corrosão (C_0)	Desgaste acelerado por corrosão (ΔW_c)	Corrosão acelerada por desgaste (ΔC_w)
316L	1,99E-01	5,41E-02	8,63E-03	9,32E-02	4,28E-02
TPC+TPN	8,43E-02	1,19E-02	8,97E-03	5,76E-02	5,77E-03

Analisando a Tabela 3.3 o que é logo observado é a grande diferença nos valores calculados da perda total de material, por tribocorrosão, entre os materiais analisados, sendo que o valor encontrado para o aço 316L é mais do que o dobro daquele encontrado para o sistema TPC+TPN.

Já na Figura 3.20 estão apresentadas a fração da contribuição de cada componente na perda total de material nos sistemas estudados, após testes de tribocorrosão. É possível observar na figura em questão que em ambos materiais analisados, o sinergismo entre corrosão e desgaste ($\Delta W_c + \Delta C_w$) é dominante, confirmando que desgaste e corrosão interagem de forma a acelerar a perda de material durante a tribocorrosão. Analisando-se as componentes em separado, é visualizado que, em ambos sistemas, o desgaste acelerado por corrosão (ΔW_c) é dominante na degradação dos materiais. Desta forma, é possível sugerir que o desgaste acelerado por corrosão, assim como o desgaste por deslizamento (W_0), são as principais formas de degradação do material, nas condições utilizadas. O mesmo resultado foi relatado por diversos autores em literatura, para outros tipos de aço inoxidável austenítico^(10,11,62,66,111). Esse

comportamento, geralmente, está ligado ao tipo de corrosão identificada no interior da trilha de desgaste. Quando pites ocorrem dentro da trilha de desgaste, como observado em ambos materiais após testes de tribocorrosão (ver Figura 3.15 e Figura 3.17), os mesmos podem, além de alterar a rugosidade, iniciar e propagar trincas, aumentando o estresse no contato e, conseqüentemente, acelerando o desgaste no interior da trilha^(10,66,102). Sun e Rana⁽⁶⁶⁾ concluem em seu estudo sobre a tribocorrosão de um aço inoxidável AISI 304 em solução de NaCl, que quanto mais pites encontrados na trilha de desgaste, maior será o volume total de material desgastado.

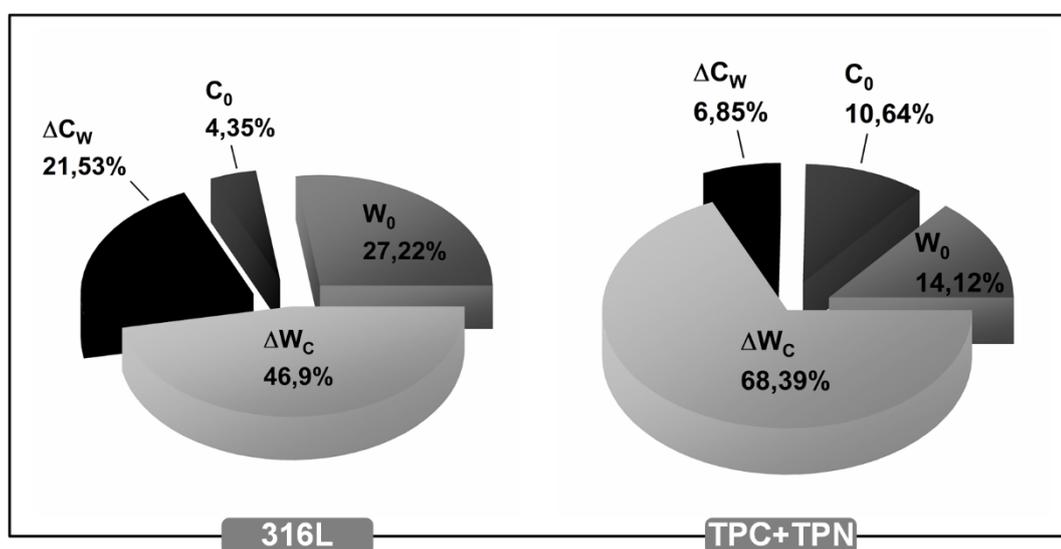


Figura 3.20 - Fração da contribuição de cada componente na taxa total de perda de material após testes de tribocorrosão no aço 316L e no sistema TPC+TPN.

Analisando-se mais detalhadamente a ação sinérgica entre corrosão e desgaste, é possível observar que no sistema TPC+TPN houve apenas uma pequena variação na taxa de corrosão pela ação do desgaste (ΔC_w). Enquanto que no sistema TPC+TPN essa componente represente apenas, aproximadamente, 9% do sinergismo ($\Delta W_c + \Delta C_w$), ela representa aproximadamente 31% do valor do sinergismo encontrado no aço 316L. Dessa forma, é possível afirmar que o processo corrosivo foi afetado de forma mais significativa no aço 316L, durante o desgaste por deslizamento, como esperado de um aço com comportamento

passivo⁽¹¹²⁾. Isso mais uma vez aparenta estar ligado ao elevado e superior poder de repassivação da superfície no sistema TPC+TPN, mencionado anteriormente.

O comportamento retratado acima, é observado e ratificado por meio da análise dos fatores adimensionais do grau de sinergismo, apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Fatores adimensionais calculados para identificação do grau de sinergismo entre desgaste e corrosão dos sistemas estudados, após testes de tribocorrosão.

Sistema	Fator de sinergismo total $T / (T - S)$	Fator de corrosão $(C_0 + \Delta C_w) / C_0$	Fator de desgaste $(W_0 + \Delta W_c) / W_0$
316L	3,16794	5,95508	2,72298
TPC+TPN	4,03854	1.64385	5.84280

Ao analisar-se a Tabela 3.4, o maior valor é observado no fator de argumentação de desgaste para o sistema TPC+TPN, enquanto que para o aço 316L o maior valor é observado para o fator de argumentação de corrosão. Em outras palavras, a corrosão irá acentuar de forma significativa a remoção de material por desgaste no sistema TPC+TPN, enquanto que o contrário é observado no aço 316L, ou seja, o desgaste irá acentuar de forma significativa a perda de material por corrosão. Essa análise está em completa congruência ao que fora observado anteriormente, ratificando os resultados observados na Tabela 3.3 e Figura 3.20.

Nesse momento, há de se alertar para que não haja equívoco entre os mecanismos de remoção de material e o sinergismo existente durante a tribocorrosão. Como já dito, as principais formas de degradação de ambos materiais são pelo desgaste acelerado por corrosão (ΔW_c) e desgaste por deslizamento (W_0), já os fatores de argumentação sinérgicos dizem a respeito apenas sobre o sinergismo existente entre desgaste e corrosão, ou seja, por

meio da análise dos fatores de argumentação é possível dizer com qual intensidade desgaste e corrosão afetam a taxa de perda de material por corrosão (C_0) e por desgaste por deslizamento (W_0).

A partir das análises anteriores, mais uma vez é possível sugerir o aumento na performance do aço 316L quando nitretado à plasma com as condições utilizadas. Além da melhora de performance frente à corrosão e desgaste em separados, já demonstrada, é possível ainda visualizar-se o aumento na resistência ao desgaste e corrosão agindo sinergicamente no material nitretado (TPC+TPN). Torna-se válido frisar novamente que toda melhora de performance (desgaste, corrosão e tribocorrosão) visualizada no material tratado a plasma, é fruto dos parâmetros otimizados utilizados no processo de tratamento do material, dando origem à uma camada nitretada (γ_N) endurecida, espessa e livre de qualquer tipo de precipitados.

Além do mais, a observação dos resultados demonstrados no presente capítulo sugere que este é um campo de pesquisa ainda novo e com grande potencial de exploração.

Capítulo 4 - Conclusões

Este trabalho investigou o efeito no desempenho frente ao desgaste por deslizamento não lubrificado, corrosão e tribocorrosão de um aço austenítico AISI 316L após tratamentos sequenciais de difusão a plasma (cementação (TPC) seguido de nitretação (TPN)) em atmosfera livre de gás hidrogênio e contendo alta concentração de gás N₂ (70%) em adição ao gás de Ar (30%). A nitretação a plasma foi realizada na temperatura 460°C por 5 horas e a cementação a plasma na temperatura de 475°C por 4 horas. As seguintes conclusões do presente trabalho podem ser resumidas como:

- Tratamentos de cementação e nitretação sequencial a plasma foram executados satisfatoriamente em substratos de aço inoxidável austenítico AISI 316L, assim como a deposição de recobrimento duro de Cr-N em substratos previamente tratados a plasma (cementação+nitretação);
- Foi observada uma dupla camada de difusão, como esperado, para o sistema TPC+TPN e uma estrutura duplex (recobrimento+camadas de difusão) na superfície do sistema (Cr-N)TPC+TPN;
- Por meio dos parâmetros de tratamento selecionados, foi possível obter-se uma grande profundidade de endurecimento, devido a uma maior difusão de N, além de uma camada nitretada livre de qualquer tipo de precipitado;
- Observou-se o aumento da resistência ao desgaste por deslizamento não lubrificado nos sistemas tratados, em relação ao substrato sem tratamento (AISI 316L), caracterizado pela diminuição significativa do volume de material removido e da profundidade da trilha de desgaste;
- Observou-se o aumento da resistência à corrosão/tribocorrosão por pites nos sistemas tratados, em relação ao substrato sem tratamento (AISI

316L), caracterizado pela diminuição do volume de material removido, da profundidade da trilha de desgaste e da taxa de perda total de material.

- Alta profundidade de endurecimento é um fator preponderante no aumento da resistência ao desgaste por deslizamento;
- Observação de uma austenita enriquecida por nitrogênio livre de precipitados de cromo e ferro é fundamental para manutenção da resistência à corrosão/tribocorrosão;
- A otimização dos parâmetros de tratamento resultou em amostras com uma camada de tratamento mais espessa, livre de precipitados, resistente à corrosão/tribocorrosão e ao desgaste, algo não visualizado anteriormente.

Capítulo 5 - Sugestões para trabalhos futuros

- Análise do comportamento frente a erosão-corrosão após tratamento sequencial de difusão a plasma para aplicação na indústria de mineração;
- Análise da influência da composição dos gases de tratamento a plasma nas características microestruturais e propriedades das camadas de austenita expandida.

Publicações

ARTIGO SUBMETIDO EM PERIÓDICO

Referência:

Mário José-Bueno; Kelly C. Ferreira; Karyne R. de Campos; Cristina Godoy. **Corrosion and tribocorrosion enhancement of aisi 316l stainless steel by hydrogen free sequential plasma diffusion treatment.** Surface and Coatings Technology. (SUBMETIDO, EM REVISÃO)

ARTIGO SUBMETIDO EM PERIÓDICO

Referência:

Mário José-Bueno; Alexandre A. Caixeta; Cristina Godoy. **A critical analysis of worn volume measurements in wear testing.** Industrial Lubrication and Tribology (ACEITO, MAS NÃO PUBLICADO)

ARTIGO PUBLICADO EM ANAIS DE EVENTO

Referência:

JOSE-BUENO, M.; CAIXETA, A. ; GODOY, C. . **A Critical Analyze of Volume Worn Measurement in G99-17 ASTM Standard.** In: 3rd International Brazilian Conference on Tribology-TriBoBR, 2018, Florianópolis. Third International Brazilian Conference on Tribology, 2018.

REFERÊNCIAS

1. Lee, I. & Barua, A. **Behavior of the S-phase of plasma nitrocarburized 316L austenitic stainless steel on changing pulse frequency and discharge voltage at fixed pulse-off time.** *Surf. Coatings Technol.* **307**, 1045–1052 (2016).
2. Pinedo, C. E. & Tschiptschin, A. P. **Low temperature nitriding, nitrocarburising and carburising of AISI 316L austenitic stainless steel.** *Int. Heat Treat. Surf. Eng.* **5**, 73–77 (2011).
3. Duarte, M. C. S., Godoy, C. & Avelar-Batista Wilson, J. C. **Analysis of sliding wear tests of plasma processed AISI 316L steel.** *Surf. Coatings Technol.* **260**, 316–325 (2014).
4. Sun, Y. **Enhancement in corrosion resistance of austenitic stainless steels by surface alloying with nitrogen and carbon.** *Mater. Lett.* **59**, 3410–3413 (2005).
5. ASM International. Handbook Committee. **ASM Handbook Volume 5: Surface Engineering.** (1994).
6. Zum Gahr, K.-H. **Microstructure and wear of materials.** (Elsevier, 1987).
7. Hutchings, I. & Shipway, P. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials.** (Elsevier Science, 2017).
8. Hsu, K.-L., Ahn, T. M. & Rigney, D. A. **Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels.** *Wear* **60**, 13–37 (1980).
9. Menezes, M. R., Godoy, C., Buono, V. T. L., Schwartzman, M. M. M. & Avelar-Batista Wilson, J. C. **Effect of shot peening and treatment temperature on wear and corrosion resistance of sequentially plasma treated AISI 316L steel.** *Surf. Coatings Technol.* **309**, 651–662 (2017).
10. Zhang, Y., Yin, X.-Y. & Yan, F.-Y. **Tribocorrosion behaviour of type S31254 steel in seawater: Identification of corrosion–wear components and effect of potential.** *Mater. Chem. Phys.* **179**, 273–281 (2016).
11. Zhang, Y., Yin, X. & Yan, F. **Effect of halide concentration on tribocorrosion behaviour of 304SS in artificial seawater.** *Corros. Sci.*

- 99, 272–280 (2015).
12. Bottoli, F., Jellesen, M. S., Christiansen, T. L., Winther, G. & Somers, M. A. **J. High temperature solution-nitriding and low-temperature nitriding of AISI 316: Effect on pitting potential and crevice corrosion performance.** *Appl. Surf. Sci.* **431**, 24–31 (2018).
 13. Li, Y., Wang, Z. & Wang, L. **Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time.** *Appl. Surf. Sci.* **298**, 243–250 (2014).
 14. de Frutos, A. *et al.* **Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI 304 stainless steel.** *Surf. Coatings Technol.* **204**, 1623–1630 (2010).
 15. Obadele, B. A., Andrews, A., Shongwe, M. B. & Olubambi, P. A. **Tribocorrosion behaviours of AISI 310 and AISI 316 austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution.** *Mater. Chem. Phys.* **171**, 239–246 (2016).
 16. Huttunen-Saarivirta, E., Kilpi, L., Hakala, T. J., Carpen, L. & Ronkainen, H. **Tribocorrosion study of martensitic and austenitic stainless steels in 0.01 M NaCl solution.** *Tribol. Int.* **95**, 358–371 (2016).
 17. Diomidis, N., Celis, J.-P., Ponthiaux, P. & Wenger, F. **Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion–wear components and effect of contact area.** *Wear* **269**, 93–103 (2010).
 18. Llanes Leyva, C. A., 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.** *Surf. Coatings Technol.* **206**, 1796–1808 (2011).
 19. Adachi, S. & Ueda, N. **Combined plasma carburizing and nitriding of sprayed AISI 316L steel coating for improved wear resistance.** *Surf. Coatings Technol.* **259**, 44–49 (2014).
 20. Sun, Y. **Production of nitrogen and carbon S phases in austenitic stainless steels by hybrid plasma surface alloying.** *Surf. Eng.* **26**, 114–122 (2010).
 21. Tsujikawa, M. *et al.* **Surface material design of 316 stainless steel by combination of low temperature carburizing and nitriding.** *Surf.*

- Coatings Technol.* **200**, 507–511 (2005).
22. Christiansen, T. L., Hummelshøj, T. S. & Somers, M. A. J. **Expanded austenite, crystallography and residual stress.** *Surf. Eng.* **26**, 242–247 (2010).
 23. Mingolo, N., Tschiptschin, A. P. & Pinedo, C. E. **On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel.** *Surf. Coatings Technol.* **201**, 4215–4218 (2006).
 24. Triwiyanto, A., Husain, P. & Ismail, E. H. and M. **Low Temperature Thermochemical Treatments of Austenitic Stainless Steel without Impairing its Corrosion Resistance.** in *Corrosion Resistance* (InTech, 2012). doi:10.5772/32893
 25. Zhu, X. M. & Lei, M. K. **Pitting corrosion resistance of high nitrogen f.c.c. phase in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel.** *Surf. Coatings Technol.* **131**, 400–403 (2000).
 26. Liang, W. **Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding.** *Appl. Surf. Sci.* **211**, 308–314 (2003).
 27. Li, C. . & Bell, T. **Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel.** *Corros. Sci.* **46**, 1527–1547 (2004).
 28. Chattopadhyay, R. **Advanced thermally assisted surface engineering processes.** (Kluwer Academic, 2004).
 29. Sun, Y. **Hybrid plasma surface alloying of austenitic stainless steels with nitrogen and carbon.** *Mater. Sci. Eng. A* **404**, 124–129 (2005).
 30. Casteletti, L. C., Neto, A. L. & Totten, G. E. **Nitriding of Stainless Steels.** *Metallogr. Microstruct. Anal.* **3**, 477–508 (2014).
 31. Tsujikawa, M., Yamauchi, N., Ueda, N., Sone, T. & Hirose, Y. **Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel.** *Surf. Coatings Technol.* **193**, 309–313 (2005).
 32. Haruman, E., Sun, Y., Triwiyanto, A., Manurung, Y. H. P. & Adesta, E. Y. **An Investigation on Low-Temperature Thermochemical Treatments of Austenitic Stainless Steel in Fluidized Bed Furnace.** *J. Mater. Eng. Perform.* **21**, 388–394 (2012).
 33. Fernandes, F. A. P., Christiansen, T. L. & Somers, M. A. J. **Surface**

- Hardening: Low-Temperature.** in *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys* 3502–3524 (CRC Press, 2015). doi:doi:10.1081/E-EISA-120048971
34. Gil, L. *et al.* **Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel.** *Surf. Coatings Technol.* **201**, 4424–4429 (2006).
 35. Christiansen, T. & Somers, M. A. J. **On the crystallographic structure of S-phase.** *Scr. Mater.* **50**, 35–37 (2004).
 36. De Las Heras, E. *et al.* **Plasma nitriding of 316L stainless steel in two different N₂-H₂ atmospheres - Influence on microstructure and corrosion resistance.** *Surf. Coatings Technol.* **313**, 47–54 (2017).
 37. Stinville, J. C., Villechaise, P., Templier, C., Rivière, J. P. & Drouet, M. **Lattice rotation induced by plasma nitriding in a 316L polycrystalline stainless steel.** *Acta Mater.* **58**, 2814–2821 (2010).
 38. Dong, H. **S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys.** *Int. Mater. Rev.* **55**, 65–98 (2010).
 39. Sun, Y. & Bell, T. **Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel.** *Wear* **218**, 34–42 (1998).
 40. Olzon-Dionysio, M., de Souza, S. D., Basso, R. L. O. & de Souza, S. **Application of Mössbauer spectroscopy to the study of corrosion resistance in NaCl solution of plasma nitrided AISI 316L stainless steel.** *Surf. Coatings Technol.* **202**, 3607–3614 (2008).
 41. Yazıcı, M., Çomaklı, O., Yetim, T., Yetim, A. F. & Çelik, A. **The effect of plasma nitriding temperature on the electrochemical and semiconducting properties of thin passive films formed on 316L stainless steel implant material in SBF solution.** *Surf. Coatings Technol.* **261**, 181–188 (2015).
 42. Li, C. . & Bell, T. **Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel.** *Wear* **256**, 1144–1152 (2004).
 43. Chemkhi, M., Reira, D., Roos, A. & Demangel, C. **Role and effect of mechanical polishing on the enhancement of the duplex mechanical attrition/plasma nitriding treatment of AISI 316L steel.** *Surf. Coatings Technol.* **325**, 454–461 (2017).
 44. Borgioli, F., Galvanetto, E. & Bacci, T. **Low temperature nitriding of AISI**

- 300 and 200 series austenitic stainless steels.** *Vacuum* **127**, 51–60 (2016).
45. Sun, Y., Li, X. Y. & Bell, T. **X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels.** *J. Mater. Sci.* **34**, 4793–4802 (1999).
46. Oliveira Jr., R. B. de. **Avaliação do Efeito de Modificações Superficiais a Plasma no Desempenho do Aço AISI 316 Frente ao Desgaste e Corrosão.** (Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2011).
47. Holmberg, K. (Kenneth) & Matthews, A. (Allan). **Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering.** (Elsevier Science, 2009).
48. Batista, J. C. A., Godoy, C., Buono, V. T. L. & Matthews, A. **Characterisation of duplex and non-duplex (Ti, Al)N and Cr-N PVD coatings.** *Mater. Sci. Eng. A* **336**, 39–51 (2002).
49. Kuczynska-Wydorska, M. & Flis, J. **Corrosion and passivation of low-temperature nitrided AISI 304L and 316L stainless steels in acidified sodium sulphate solution.** *Corros. Sci.* **50**, 523–533 (2008).
50. Li, C. X. & Bell, T. **Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions.** *Corros. Sci.* **48**, 2036–2049 (2006).
51. Xi, Y., Liu, D. & Han, D. **Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature.** *Surf. Coatings Technol.* **202**, 2577–2583 (2008).
52. Mohammed, R., Reddy, G. M. & Rao, K. S. **Effect of Filler Wire Composition on Microstructure and Pitting Corrosion of Nickel Free High Nitrogen Stainless Steel GTA Welds.** *Trans. Indian Inst. Met.* (2016). doi:10.1007/s12666-016-0851-6
53. Fu, Y. *et al.* **Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions.** *Electrochim. Acta* **54**, 4005–4014 (2009).
54. Jargelius-Pettersson, R. f. . **Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic**

- stainless steels.** *Corros. Sci.* **41**, 1639–1664 (1999).
55. Bayoumi, F. M. & Ghanem, W. A. **Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions.** *Materials Letters* **59**, 3311–3314 (North-Holland, 2005).
 56. Blawert, C. *et al.* **Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3.** *Surf. Coatings Technol.* **136**, 181–187 (2001).
 57. Grabke, H. J. **The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels.** *ISIJ Int.* **36**, 777–786 (1996).
 58. Lavigne, O. *et al.* **The effect of nitrogen on the passivation mechanisms and electronic properties of chromium oxide layers.** *Corros. Sci.* **53**, 2087–2096 (2011).
 59. Normand, B., Pierre, A. & Pagetti, J. **Electrochemical and surface studies of the passive layers grown on sputter-deposited nitrogen-stainless steel alloys in 1M H₂SO₄ solution.** *Corros. Sci.* **37**, 1537–1549 (1995).
 60. Willenbruch, R. D., Clayton, C. R., Oversluizen, M., Kim, D. & Lu, Y. **An XPS and electrochemical study of the influence of molybdenum and nitrogen on the passivity of austenitic stainless steel.** *Corros. Sci.* **31**, 179–190 (1990).
 61. Lee, K. H., Park, C. H., Yoon, Y. S., Jehn, H. A. & Lee, J. J. **Wear and corrosion properties of (Ti_{1-x}Cr_x)N coatings produced by the ion-plating method.** *Surf. Coatings Technol.* **142**, 971–977 (2001).
 62. Zhang, B., Wang, J., Zhang, Y., Han, G. & Yan, F. **Comparison of tribocorrosion behavior between 304 austenitic and 410 martensitic stainless steels in artificial seawater.** *RSC Adv.* **6**, 107933–107941 (2016).
 63. Landolt, D., Mischler, S. & Stemp, M. **Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal.** *Electrochim. Acta* **46**, 3913–3929 (2001).
 64. Ponthiaux, P., Wenger, F., Drees, D. & Celis, J. P. **Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes.** *Wear* **256**, 459–468 (2004).

65. Mischler, S. **Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation.** *Tribol. Int.* **41**, 573–583 (2008).
66. Sun, Y. & Rana, V. **Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 M NaCl solution.** *Mater. Chem. Phys.* **129**, 138–147 (2011).
67. Sun, Y. & Haruman, E. **Tribocorrosion behaviour of low temperature plasma carburised 316L stainless steel in 0.5 M NaCl solution.** *Corros. Sci.* **53**, 4131–4140 (2011).
68. López-Ortega, A., Bayón, R., Arana, J. L., Arredondo, A. & Igartua, A. **Influence of temperature on the corrosion and tribocorrosion behaviour of High-Strength Low-Alloy steels used in offshore applications.** *Tribol. Int.* **121**, 341–352 (2018).
69. Sun, Y. & Bailey, R. **Effect of sliding conditions on micropitting behaviour of AISI 304 stainless steel in chloride containing solution.** *Corros. Sci.* **139**, 197–205 (2018).
70. Zhang, Y., Yin, X., Wang, J. & Yan, F. **Influence of microstructure evolution on tribocorrosion of 304SS in artificial seawater.** *Corros. Sci.* **88**, 423–433 (2014).
71. Shan, L., Wang, Y., Zhang, Y., Zhang, Q. & Xue, Q. **Tribocorrosion behaviors of PVD CrN coated stainless steel in seawater.** *Wear* **362–363**, 97–104 (2016).
72. Lei, M. K. & Zhu, X. M. **Role of Nitrogen in Pitting Corrosion Resistance of a High-Nitrogen Face-Centered-Cubic Phase Formed on Austenitic Stainless Steel.** *J. Electrochem. Soc.* **152**, B291 (2005).
73. Sun, Y. **Tribocorrosive behaviour of low temperature plasma-nitrided PH stainless steel sliding against alumina under linear reciprocation with and without transverse oscillations.** *Wear* **362–363**, 105–113 (2016).
74. Lu, S. *et al.* **Performance enhancement by plasma nitriding at low gas pressure for 304 austenitic stainless steel.** *Vacuum* **145**, 334–339 (2017).
75. Yang, W. J. *et al.* **Enhancement of mechanical property and corrosion**

- resistance of 316 L stainless steels by low temperature arc plasma nitriding. *Surf. Coatings Technol.* **298**, 64–72 (2016).
76. Templier, C. *et al.* **On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel.** *Surf. Coatings Technol.* **204**, 2551–2558 (2010).
77. Li, Y., Wang, L., Xu, J. & Zhang, D. **Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential.** *Surf. Coatings Technol.* **206**, 2430–2437 (2012).
78. Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E. & Bacci, T. **Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature.** *Surf. Coatings Technol.* **200**, 2474–2480 (2005).
79. Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E., Bacci, T. & Pradelli, G. **Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure.** *Surf. Coatings Technol.* **200**, 5505–5513 (2006).
80. Li, Y., He, Y., Zhang, S., Wang, W. & Zhu, Y. **Microstructure and corrosion resistance of nitrogen-rich surface layers on AISI 304 stainless steel by rapid nitriding in a hollow cathode discharge.** *Appl. Phys. A* **124**, 65 (2018).
81. Brink, B. K. *et al.* **On the elusive crystal structure of expanded austenite.** *Scr. Mater.* **131**, 59–62 (2017).
82. García Molleja, J. *et al.* **Characterization of expanded austenite developed on AISI 316L stainless steel by plasma carburization.** *Surf. Coatings Technol.* **204**, 3750–3759 (2010).
83. Zhao, Z. ., Rek, Z. ., Yalisove, S. . & Bilello, J. . **Phase formation and structure of magnetron sputtered chromium nitride films: in-situ and ex-situ studies.** *Surf. Coatings Technol.* **185**, 329–339 (2004).
84. Zhang, Z. G. *et al.* **Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films.** *Vacuum* **82**, 501–509 (2008).
85. Shan, L., Wang, Y., Li, J. & Chen, J. **Effect of N₂ flow rate on microstructure and mechanical properties of PVD CrN_x coatings for tribological application in seawater.** *Surf. Coatings Technol.* **242**, 74–82

- (2014).
86. Bobzin, K. *et al.* **Chromium Based PVD Coatings for Injection Moulding Tools**. in *Friction, Wear and Wear Protection* 737–743 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011). doi:10.1002/9783527628513.ch97
 87. Abbaschian, R. (Reza), Abbaschian, L. & Reed-Hill, R. E. **Physical metallurgy principles**. (Cengage Learning, 2009).
 88. Qu, J. & Truhan, J. J. **An efficient method for accurately determining wear volumes of sliders with non-flat wear scars and compound curvatures**. *Wear* **261**, 848–855 (2006).
 89. Whitenton, E. P. & Blau, P. J. **A comparison of methods for determining wear volumes and surface parameters of spherically tipped sliders**. *Wear* **124**, 291–309 (1988).
 90. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G99-17**. *Stand. Test Method Wear Test. with a Pin-on- Disk Appar.* **5**, 1–6 (2017).
 91. Jose-Bueno, M., Caixeta, A. & Godoy, C. **A Critical Analyze of Volume Worn Measurement in G99-17 ASTM Standard**. in *3rd International Brazilian Conference on Tribology-TriBoBR* 11 (2018).
 92. Abbott, E. J., and Firestone, F. A. **Specifying Surface Quality-A Method Based on Accurate Measurement and Comparison**. *Mech. Eng.* **55**, 569–572 (1933).
 93. Franco, L. A. & Sinatora, A. **3D surface parameters (ISO 25178-2): Actual meaning of Spk and its relationship to Vmp**. *Precis. Eng.* **40**, 106–111 (2015).
 94. Leach, R. **Characterisation of areal surface texture**. *Characterisation of Areal Surface Texture* **9783642364**, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013).
 95. Publication, B. S. I. S. **ISO 25178-2:2012 Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture:Areal, Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters**. (2012).
 96. Blunt, L. & Jiang, X. **Numerical Parameters for Characterisation of Topography**. in *Advanced Techniques for Assessment Surface Topography: Development of a Basis for 3D Surface Texture Standards*

- '*Surfstand*' (eds. Blunt, L. & Jiang, X.) 17–41 (Kogan Page Science, 2003). doi:10.1016/B978-190399611-9/50002-5
97. Goulart-Santos, S. *et al.* **Influence of Surface Hardening Depth on the Cavitation Erosion Resistance of a Low Alloy Steel.** *J. ASTM Int.* **8**, 103287 (2011).
 98. Duarte, M. C. da S. **Transições no Regime de Desgaste por Deslizamento do Aço Inoxidável Austenítico AISI 316L Processado a Plasma.** (UFMG, 2014).
 99. ASTM. **ASTM G119-09 Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion.** *ASTM Int. Reapproved*, 1–6 (2009).
 100. ASTM Standards. **ASTM G59-97 Standard Test Method For Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.** *ASTM Int.* **97**, 1–4 (2014).
 101. Jargelius-Pettersson, R. f. . **Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels.** *Corros. Sci.* **41**, 1639–1664 (1999).
 102. Zhang, B.-B., Wang, J.-Z., Zhang, Y., Han, G.-F. & Yan, F.-Y. **Tribocorrosion behavior of 410SS in artificial seawater: effect of applied potential.** *Mater. Corros.* **68**, 295–305 (2017).
 103. ASM International. **ASM Handbook, Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection.** (2003).
 104. Freitas, M. J. B. de S. **Avaliação da susceptibilidade à corrosão localizada do aço inoxidável supermartensítico com diferentes acabamentos superficiais.** (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, 2015).
 105. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49.** (EdUSP, 2003).
 106. Dalmau, A., Buch, A. R., Rovira, A., Navarro-Laboulais, J. & Muñoz, A. I. **Wear model for describing the time dependence of the material degradation mechanisms of the AISI 316L in a NaCl solution.** *Wear* **394–395**, 166–175 (2018).
 107. Boztepe, E. *et al.* **A comparative investigation of the corrosion and**

- tribocorrosion behaviour of nitrocarburized, gas nitrided, fluidized-bed nitrided, and plasma nitrided plastic mould steel.** *Surf. Coatings Technol.* **334**, 116–123 (2018).
108. Zhu, X. M. & Lei, M. K. **Pitting corrosion resistance of high nitrogen f.c.c. phase in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel.** *Surf. Coatings Technol.* **131**, 400–403 (2000).
109. Baba, H., Kodama, T. & Katada, Y. **Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels.** *Corros. Sci.* **44**, 2393–2407 (2002).
110. Olefjord, I. & Wegrelius, L. **The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels.** *Corros. Sci.* **38**, 1203–1220 (1996).
111. Zhang, T. C., Jiang, X. X., Li, S. Z. & Lu, X. C. **A quantitative estimation of the synergy between corrosion and abrasion.** *Corros. Sci.* **36**, 1953–1962 (1994).
112. Bazzoni, A., Mischler, S. & Espallargas, N. **Tribocorrosion of Pulsed Plasma-Nitrided CoCrMo Implant Alloy.** *Tribol. Lett.* **49**, 157–167 (2013).

ANEXO 1

