

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**METALÚRGICA, MATERIAIS E MINAS - PPGEM**

Tese de Doutorado

**Transições no Regime de Desgaste por Deslizamento do Aço**  
**Inoxidável Austenítico AISI 316L Processado a Plasma**

Autora: Michelle Cristiane da Silva Duarte

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

**Belo Horizonte**

**2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**META LÚRGICA, MATERIAIS E MINAS - PPGEM**

**Michelle Cristiane da Silva Duarte**

**Transições no Regime de Desgaste por Deslizamento do Aço**  
**Inoxidável Austenítico AISI 316L Processado a Plasma**

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

Área de concentração: Ciência dos Materiais  
Orientadora: Prof. Geralda Cristina Durães de  
Godoy

**Belo Horizonte**

**2014**

D812t

Duarte, Michelle Cristiane da Silva.

Transições no regime de desgaste por deslizamento do aço inoxidável austenítico AISI 316L processado a plasma [manuscrito] / Michelle Cristiane da Silva Duarte. – 2014.

ix, 167 f., enc.: il.

Orientadora: Geralda Cristina Durães de Godoy.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.159-167.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Aço inoxidável austenítico - Teses. 3. Ciência dos materiais - Teses. 4. Nitruração – Teses. 5. Processo de endurecimento superficial - Teses. I. Godoy, Geralda Cristina Durães de. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)

*À minha família, em especial, aos meus pais, Shirley e José, à minha irmã, Aline, ao meu namorado, Vitor e à todos os meus amigos que estiveram do meu lado.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, e especialmente:

À minha mãe Shirley, ao meu pai José e a minha irmã Aline, pelo carinho, incentivo e por acreditarem em mim.

À professora Dr.<sup>a</sup> Geralda Cristina Durães de Godoy, pela orientação, dedicação, apoio e disponibilidade ao longo de todo o trabalho.

A todos do setor de pós-graduação em Metalúrgica da EE/UFMG que contribuíram para a execução dos ensaios e discussão dos resultados, mas em especial aos professores Dagoberto Santos Brandão e Vicente Tadeu Lopes Buono e as técnicas Patrícia e Andreia.

Aos funcionários do setor administrativo da pós-graduação Cida e Néelson.

Ao CDTN em especial ao Dr. Wagner, pela imensa colaboração na análise metalográfica de MEV.

À V&M em especial a Marília e ao Igor pela realização dos ensaios de perfilometria.

Ao INM – Leibniz Institute for New Materials e em especial ao Nicolas J. Peter pela realização dos experimentos de nanoindentação.

A equipe de laboratório, pelas ajudas e discussões; em especial: ao Guilherme, ao Renan, ao Thiago, ao Antônio, ao Raul e ao Miguel, agradeço a todos pela amizade, pela disposição em ajudar e por terem sido presentes nos momentos difíceis.

À Mariana Viegas pela inestimável amizade, pela disposição e pelo grande apoio.

À Loudiana Mosqueira pelo carinho e ajuda.

À Ana Paula Manfridini e a Marcela Rabelo pelas discussões e pelos anos de convivência.  
Ao José Alberto pela amizade e por ajudar na preparação metalográfica das amostras.

Aos amigos da UFMG pelo apoio e pelos bons momentos.

À UFMG, pela disponibilidade de profissionais e laboratórios.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao Vitor Bessa pelo AMOR e por ter sido a todo o momento, muito mais do que um simples companheiro.

## RESUMO

Este trabalho investiga a influência de diferentes tratamentos a plasma sobre a resistência ao desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316L. Os tratamentos a plasma escolhidos foram: nitretação a 450 °C realizado por 5 horas, cementação a 475 °C realizado por 3 horas e um processo sequencial, composto de nitretação a 450 °C, durante 5 horas seguidas de cementação a 475 °C durante 3 horas. De modo a correlacionar o comportamento de desgaste e a microestrutura, bem como a concentração de nitrogênio e de carbono na superfície, as amostras tratadas a plasma foram cuidadosamente investigadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS), difração de raios X (XRD), testes de desgaste, perfilometria, micro e nanoindentação. Cada tratamento de plasma conduziu a formação de uma camada modificada na superfície do aço AISI 316L. Os resultados apresentaram que as camadas superficiais exibiram diferentes espessuras para cada um dos três tratamentos, sendo que, duas estruturas de austenita expandida foram formadas sem a presença de precipitados. Nos testes de desgaste foram observadas nítidas transições, provavelmente devido às camadas das superfícies modificadas a plasma. Após a identificação das distâncias de deslizamento correspondentes a estas transições, os testes de desgaste foram parados nestes pontos e mapas de EDS da composição química foram levantados. A profundidade das trilhas de desgaste e os volumes desgastados foram medidos por perfilometria. Verifica-se, reduções significativas nas concentrações de carbono e de nitrogênio, em cada curva parcial de desgaste, indicam que as camadas modificadas, foram quase esgotadas na distância percorrida. Comparando-se os volumes dos sistemas desgastados, o sistema sequencial foi o que apresentou a melhor resistência ao desgaste. Para este sistema, foram identificados três regimes definidos: o primeiro localizado próximo à superfície, com provável correlação da camada nitretada, o segundo constituído com camada cementada, e finalmente o terceiro regime, o aço AISI 316L sem tratamento. As medidas de micro e nanodureza demonstraram que o comportamento de desgaste, pode estar relacionado com as diferentes propriedades mecânicas, destas três diferentes camadas. O desgaste no estado estacionário foi observado apenas para longas distâncias de deslizamento, quando o material desgastado já corresponde ao aço AISI 316L sem tratamento. Este estudo apresentou que o comportamento de desgaste está fortemente relacionado com a estrutura das superfícies modificadas.

## ABSTRACT

This work investigate the influence of different plasma treatments on the wear resistance of AISI 316L austenitic stainless steel. The chosen plasma treatments were: nitriding conducted at 450°C for 5 hour, carburizing at 475°C for 3 hours, and a sequential process composed of nitriding at 450°C for 5 hours followed by carburizing at 475 ° C for 3 hours. In order to correlate wear behavior and microstructure as well as the concentration of nitrogen and carbon at the surface, the plasma treated samples were thoroughly investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), wear tests, profilometry, micro- and nanoindentation. Each plasma treatment led to the formation of a modified surface layer of the AISI 316L steel. The results showed that the surface layers had different thicknesses for each of the three different treatments and two expanded austenitic structures are formed without the presence of precipitates. On the sliding wear tests, sharp transitions were observed, probably due to the plasma modified surface layers. After identifying the sliding distances corresponding to these transitions, the tests were stopped at these points and EDS compositional maps of the wear tracks were taken. The depth of wear tracks and the worn volumes were measured by profilometry. Significant reductions in carbon and/or nitrogen concentrations of each partial wear curve, indicate that the modified layers were almost worn out at these positions. Comparing the worn volumes, the sequentially plasma treated sample showed the best wear resistance. For this system three defined regimes were identified: the first probably correlated with the upper nitrided layer, the second with the carburized layer and finally the third one with the steel AISI 316L no treatment. Micro- and nanohardness measurements demonstrated that the wear behavior can be related to the different mechanical properties of these three different



layers. A steady-state wear will be only observed for long sliding distances, when the worn material already corresponds to steel AISI 316L no treatment. This study shows that the wear behavior is strongly related to the particular structure of the modified surface.

## LISTAS DE FIGURAS

- Figura 3. 1.** Representações esquemáticas: (a) Área aparente de contato: pontos em contato entre os materiais; (b) Área real de contato: poucos pontos em contato entre os corpos sólidos; (c) Contato estático: quando somente uma força normal  $F_N$  é aplicada, provocando o surgimento de pequenas áreas reais de contato; (d) Contato em deslizamento: além da força normal  $F_N$ , uma força tangencial é aplicada e as áreas de contato são maiores do que (c) (GAHR, 1987)..... 7
- Figura 3. 2.** Curva típica do coeficiente de atrito x tempo ou coeficiente de atrito x distância em metais (CZICHOS, 1992). ..... 9
- Figura 3. 3.** Representações das diferentes curvas de comportamento de atrito inicial: (a) Metais oxidados não lubrificado, (b) Sistemas revestidos e (c) Metais lubrificadas (BLAU, 2009). ..... 11
- Figura 3. 4.** Curva típica de atrito vs. tempo para deslizamento de metais a seco (BLAU, 1981). ..... 12
- Figura 3. 5.** Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgaste (KATO, 2001). ..... 15
- Figura 3. 6.** Processo de transferência de metal devido à adesão (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000). ..... 16
- Figura 3. 7.** Esquema ilustrando os quatro modos de desgaste abrasivo (Adaptado de STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000). ..... 18
- Figura 3. 8.** Processo de formação e propagação de trincas (Adaptado de STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000). ..... 20
- Figura 3. 9.** Diagrama dos processos de desgaste em função do elemento interfacial e do tipo de movimento das interfaces (KATO, 2001). ..... 21
- Figura 3. 10.** Coeficiente de atrito do aço inoxidável austenítico: período runnig-in e período de desgaste do aço austenítico. (BORGES, 2011)..... 23
- Figura 3. 11.** Coeficiente de atrito do aço austenítico cementado e nitretado a plasma: período run in, período do desgaste da camada nitretada, período de desgaste da camada cementada e período de desgaste do aço austenítico (BORGES, 2011). ..... 23
- Figura 3. 12.** Representações esquemáticas da (a) difusão por lacuna e da (b) difusão intersticial (Adaptado de: CALLISTER, 2007). ..... 27
- Figura 3. 13.** Esquema do processo de nitretação a plasma. (Disponível em: <http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/>)..... 30

<b>Figura 3. 14.</b> Microestruturas transversais das camadas nitretadas em aços inoxidáveis austeníticos após a nitretação de plasma a diferentes temperaturas durante 4 horas (EGAWA. <i>et al.</i> , 2010). .....	32
<b>Figura 3. 15.</b> Microestruturas transversais das camadas cementadas em aços inoxidáveis austeníticos após a cementação de plasma a diferentes temperaturas durante 4 horas (EGAWA. <i>et al.</i> , 2010). .....	36
<b>Figura 3. 16.</b> Micrografia óptica mostrando a morfologia das duas camadas produzidas em aço inoxidável AISI 321 a 420°C por 10 horas (SUN, 2005). .....	38
<b>Figura 3. 17.</b> Perfis de concentração do nitrogênio e carbono obtidas por GDOES (SUN, 2005). .....	38
<b>Figura 3. 18.</b> Modificação dos perfis de rugosidade e ondulação de acordo com o comprimento de corte do filtro (MUMMERY, 1992). .....	43
<b>Figura 3. 19.</b> Curva Força-Deslocamento típica de um ciclo carga-descarga em um ensaio de penetração instrumentada. Os valores indicados são: Pmax= carga máxima de penetração; hmax= deslocamento do penetrador em Pmax; hf= profundidade final da impressão depois da descida. ....	46
<b>Figura 3. 20.</b> Representação esquemática da superfície da amostra (i) nas situações de carga máxima e após descarregamento, hc, hmax e hp são as profundidades de contato, profundidade na situação de carga máxima e profundidade da impressão residual, respectivamente, sendo p: ponta do penetrador e s: deslocamento da superfície no perímetro de contato (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION). .....	47
<b>Figura 4. 1.</b> Especificação dimensional das amostras de caracterização e ensaios de desgaste. ....	52
<b>Figura 5. 1.</b> Espectro EDS do aço inoxidável austenítico 316L. ....	60
<b>Figura 5. 2.</b> Espectro EDS do sistema nitretado. ....	60
<b>Figura 5. 3.</b> Espectro EDS do sistema cementado. ....	61
<b>Figura 5. 4.</b> Espectro EDS do sistema sequencial. ....	61
<b>Figura 5. 5.</b> Micrografias Eletrônicas de Varredura transversal das amostras tratadas pelo processo de nitretação e cementação. ....	64
<b>Figura 5. 6.</b> Perfil da concentração de carbono por GDOES do sistema nitretado. ....	67
<b>Figura 5. 7.</b> Perfis de concentração de nitrogênio e carbono obtido por GDOES do processo híbrido SUN (2005). ....	68
<b>Figura 5. 8.</b> Perfil de concentração de carbono por GDOES do sistema cementado. ....	69

<b>Figura 5. 9.</b> Perfis de concentração de nitrogênio e de carbono por GDOES do sistema sequencial.....	70
<b>Figura 5. 10.</b> Difratoograma do aço inoxidável austenítico AISI316L .....	72
<b>Figura 5. 11.</b> Difratoograma do sistema nitretado. ....	73
<b>Figura 5. 12.</b> Difratoograma do sistema cementado. ....	74
<b>Figura 5. 13.</b> Difratoograma do sistema sequencial.....	75
<b>Figura 5. 14.</b> Difratoograma de todos os sistemas.....	76
<b>Figura 5. 15.</b> Medidas de ultra-microdureza transversal do aço inoxidável 316L.....	78
<b>Figura 5. 16.</b> Medidas de ultra-microdureza transversal do sistema nitretado. ....	79
<b>Figura 5. 17.</b> Medidas de ultra-microdureza transversal do sistema cementado. ....	80
<b>Figura 5. 18.</b> Medidas de ultra-microdureza transversal do sistema sequencial.....	81
<b>Figura 5. 19.</b> Medidas de ultramicrodureza transversal de todos os sistemas. ....	82
<b>Figura 5. 20.</b> Medidas de nanodureza transversal do sistema nitretado. ....	84
<b>Figura 5. 21.</b> Medidas de nanodureza transversal do sistema cementado. ....	85
<b>Figura 5. 22.</b> Medidas de nanodureza transversal do sistema sequencial.....	86
<b>Figura 5. 23.</b> Medidas de nanodureza transversal de todos os sistemas. ....	87
<b>Figura 5. 24.</b> Coeficiente de atrito do aço inoxidável austenítico AISI 316L. ....	89
<b>Figura 5. 25.</b> Trilhas de desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316L (100x – BEI). .....	90
<b>Figura 5. 26.</b> Espectro EDS do ponto escuro da trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316L.....	91
<b>Figura 5. 27.</b> Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316L. .....	94
<b>Figura 5. 28.</b> Debris referentes ao desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316L. ...	95
<b>Figura 5. 29.</b> Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316L. ....	96
<b>Figura 5. 30.</b> Coeficiente de atrito das réplicas do aço nitretado.....	97
<b>Figura 5. 31.</b> Curva típica do coeficiente de atrito do sistema nitretado. ....	98

<b>Figura 5. 32.</b> Curva típica da força de atrito do sistema nitretado.....	98
<b>Figura 5. 33.</b> Curva de desgaste parcial de coeficiente de atrito versus tempo de deslizamento para o aço nitretado com distância percorrida de 25m. ....	99
<b>Figura 5. 34.</b> Expansão da curva de coeficiente de atrito versus tempo de deslizamento para o sistema nitretado com distância de desgaste de 50m. ....	100
<b>Figura 5. 35.</b> Expansão da curva força de atrito versus tempo de deslizamento para o sistema nitretado com distância de desgaste de 50m. ....	100
<b>Figura 5. 36.</b> Mapeamento da trilha de desgaste do sistema nitretado por raios X. ....	104
<b>Figura 5. 37.</b> Trilhas de desgaste do sistema nitretado (50x – BEI).....	108
<b>Figura 5. 38.</b> Mapeamento da trilha de desgaste do sistema nitretado por raios X. ....	110
<b>Figura 5. 39.</b> Concentração de nitrogênio x profundidade de desgaste .....	112
<b>Figura 5. 40.</b> Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema nitretado em 1200m de escorregamento. ....	113
<b>Figura 5. 41.</b> Coeficiente de atrito das réplicas do aço cementado.....	114
<b>Figura 5. 42.</b> Curva típica do coeficiente de atrito do aço cementado.....	115
<b>Figura 5. 43.</b> Curva típica da força de atrito do aço cementado. ....	115
<b>Figura 5. 44.</b> Curva expandida do teste de desgaste por deslizamento até 50 m.....	116
<b>Figura 5. 45.</b> Curva expandida do teste de desgaste por deslizamento até 150 m.....	116
<b>Figura 5. 46.</b> Curva Expandida do Teste de Desgaste por Deslizamento até 500 m. ....	117
<b>Figura 5. 47.</b> Mapeamento da trilha de desgaste do sistema cementado por raios X. ....	120
<b>Figura 5. 48.</b> Trilhas de desgaste do sistema cementado (100x – BEI).....	124
<b>Figura 5. 49.</b> Debris referentes aos diferentes estágios de desgaste do aço cementado. ....	126
<b>Figura 5. 50.</b> Relação entre concentração de carbono e a profundidade de desgaste para o sistema cementado a plasma. ....	128
<b>Figura 5. 51.</b> Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do aço cementado.....	128
<b>Figura 5. 52.</b> Coeficiente de atrito das réplicas do sistema sequencial.....	129
<b>Figura 5. 53.</b> Coeficiente de atrito da curva exploratória do sistema sequencial com distância percorrida de 3000m. ....	130

<b>Figura 5. 54.</b> Curva típica do coeficiente de atrito do sistema sequencial.....	131
<b>Figura 5. 55.</b> Curva típica da força de atrito do sistema sequencial. ....	131
<b>Figura 5. 56.</b> Curva da expansão da curva obtida no teste de desgaste de 1200m para o sistema sequencial, em 150m.....	132
<b>Figura 5. 57.</b> Curva da expansão da curva obtida no teste de desgaste na distância de 1200m para o sistema sequencial, em 550m.....	133
<b>Figura 5. 58.</b> Mapeamento da trilha de desgaste do sistema sequencial por raios X.....	136
<b>Figura 5. 59.</b> Trilhas de desgaste do sistema sequencial (100x – BEI). ....	140
<b>Figura 5. 60.</b> Debris referentes aos diferentes estágios de desgaste do aço sequencial..	141
<b>Figura 5. 61.</b> Relação entre concentração de carbono e profundidade de desgaste para o sistema sequencial.....	144
<b>Figura 5. 62.</b> Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do aço sequencial. ....	145

## LISTAS DE TABELAS

<b>Tabela 3. 1.</b> Parâmetro de perfilometria separados em seus respectivos grupos (MANCOSU, 2005). .....	44
<b>Tabela 4. 1.</b> Sistemas estudados.....	53
<b>Tabela 4. 2.</b> Condições do processo de nitretação e cementação e distribuição de amostras conforme sistemas.....	53

**LISTAS DE NOTAÇÕES**

<b>AISI</b>	Instituto Americano do Ferro e do Aço ( <i>American Iron and Steel Institute</i> )
<b>CCC</b>	Estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrada
<b>CFC</b>	Estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada
<b>D</b>	Coeficiente de difusão
<b>D<sub>o</sub></b>	Constante de difusão para um determinado sistema
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>EPI</b>	Ensaio de Penetração Instrumentada
<b>EDS</b>	Espectroscopia por Dispersão de Energia
<b>GDOES</b>	Espectroscopia de Emissão Ótica ( <i>glow discharge optical emission spectroscopy</i> )
<b>Hf</b>	Profundidade final da impressão depois da descarga
<b>h<sub>max</sub></b>	Deslocamento do penetrador na carga máxima de penetração
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>P<sub>max</sub></b>	Carga máxima de penetração;
<b>PVD</b>	Deposição Física a Vapor ( <i>physical vapour deposition</i> )
<b>Q</b>	Taxa de desgaste
<b>R</b>	Constante dos Gases
<b>T</b>	Temperatura



<b>V</b>	Volume desgastado
<b>W</b>	Carga normal aplicada
<b>WDS</b>	Espectroscopia por dispersão de comprimento de onda

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1. Engenharia de superfície.....	5
3.2 Propriedades tribológicas.....	6
3.3 Atrito no deslizamento.....	6
3.4. Desgaste .....	13
3.5. Escolha do substrato - Aço inoxidável austenítico AISI 316 .....	25
3.6. Difusão de átomos de carbono e nitrogênio no Ferro .....	26
3.7. Processo de nitretação a plasma.....	29
3.7.1. Nitretação a plasma a baixa temperatura em aços inoxidáveis austeníticos..	33
3.8. Cementação a Plasma .....	34
3.9. Processo sequencial a plasma .....	37
3.10. Caracterização.....	40
3.10.1. Difração de Raios X (DRX) .....	40
3.10.2. Perfilometria tridimensional.....	42
3.10.3. Dureza Instrumentada .....	45
3.10.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
3.10.5. Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento.....	49
4. METODOLOGIA.....	52
4.1. Materiais .....	52
4.2. Preparação das Amostras .....	52
4.3. Caracterização dos conjugados .....	54
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
4.3.2. Caracterização estrutural por Difração de Raios X (DRX).....	55
4.3.3. Dureza por Indentação Instrumentada.....	55
4.3.4. Nanodureza.....	56
4.3.5. Ensaios de Desgaste Pino sobre Disco.....	56

4.3.6. Perfilometria.....	57
4.3.7. Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento (GDOES).....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1 Caracterização.....	59
5.1.1 Análise Química do Aço Inoxidável AISI 316L.....	59
5.2. Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura transversal .....	62
5.3 Composição química por GDOES (ou GDS – Glow Discharge spectrometry).....	67
5.4. Difração de Raios X (DRX).....	71
5.5. Medidas de Dureza .....	78
5.5.1. Ultra-microdureza por Penetração Instrumentada.....	78
5.5.2. Nanodureza.....	83
5.6.2. Sistema nitretado .....	96
5.6.2.1 Mapeamento por raios X nas trilhas de desgaste .....	101
5.6.2.2. Trilhas de desgaste do sistema nitretado.....	106
5.6.2.3 Partículas de desgaste .....	109
5.6.2.4 Profundidade das trilhas de desgaste .....	111
5.6.3. Sistema cementado.....	113
5.6.3.1 Mapeamento por raios X nas trilhas de desgaste .....	118
5.6.3.2. Trilhas de desgaste do sistema cementado.....	122
5.6.3.3. Partículas de desgaste .....	125
5.6.3.4 Profundidade das trilhas de desgaste .....	143
5.6.4. Sistema sequencial.....	129
5.6.4.1. Mapeamento por raios X nas trilhas de desgaste .....	134
5.6.4.2 Trilhas de desgaste do sistema sequencial .....	138
5.6.4.3. Partículas de desgaste .....	140
5.6.4.4 Profundidade das trilhas de desgaste .....	143
5.7. Análise Comparativa de Desgaste entre os diferentes sistemas.....	145
6. CONCLUSÕES .....	149
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	153
REFERÊNCIAS.....	154

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis constituem uma família com aplicação muito ampla, devido à sua excelente resistência à corrosão, tais como: a indústria alimentícia, a farmacêutica, a química, a bioengenharia, a nuclear, dentre outras.

Entretanto, a baixa dureza e as pobres características tribológicas, comprometem e restringem sua aplicação em alguns campos da engenharia (LIN, 2006; BORGIOLI, 2005). Diferentes tratamentos de superfície vêm sendo utilizados, a fim de melhorar as propriedades dos materiais, tais como processos de deposição química de vapor, e deposição a plasma.

Verifica-se também, que processos realizados em baixa temperatura como nitretação, cementação e híbridos, foram utilizados com sucesso para melhorar as propriedades mecânicas da superfície, sem produzir precipitados de cromo, a partir do substrato e, assim, manter a resistência à corrosão (SUN *et al.*, 2006; BORGIOLI, 2005).

O tratamento de nitretação realizado em baixa temperatura produz uma estrutura na superfície conhecida como austenita expandida  $\gamma_N$ , que é caracterizada pela elevada concentração de nitrogênio na superfície, podendo os valores chegarem até 30%. Esta fase é desejável, devido a elevada dureza de até 15 GPa, com maior resistência ao desgaste (MÄNDL, 2002). O modelo de aprisionamento de cromo, chamado de modelo *trap*, explica a formação da fina camada nitretada, produzida na superfície dos materiais. Devido a esta pequena espessura e a dureza extremamente elevada, a austenita expandida rica em nitrogênio, pode demonstrar a baixa capacidade de suporte de carga e da pobre tenacidade (SUN *et al.*, 2006).

O tratamento de cementação a plasma realizado em baixas temperaturas apresenta algumas vantagens sobre o tratamento de nitretação, como as camadas tratadas, que geralmente são mais espessas. Esse tratamento torna-se mais resistente à corrosão. A dureza da camada rica em carbono é menor do que a camada rica em nitrogênio, esse fato é atribuído à baixa concentração de carbono (2% a 12%) (MOLLEJA, 2010). Como o carbono tem uma interação mais fraca do que o nitrogênio com o cromo (MÄNDL, 2002), que se difunde mais

rapidamente no aço inoxidável austenítico, a uma taxa de saturação mais baixa, o que leva a uma camada de difusão de carbono mais profunda.

TSUJIKAWA *et al.* (2005) estudaram diferentes combinações dos tratamentos de cementação e nitretação, que foram processados a plasma tanto sequencialmente quanto simultaneamente. O processo sequencial resulta em uma camada dupla, a qual é muito mais espessa do que a produzida pelo processo unicamente nitretado. O endurecimento da superfície é devido, principalmente, à presença da fase de austenita expandida sobre a superfície superior (SUN *et al.*, 2005), que conduz também a uma maior resistência ao desgaste. A presença de duas camadas das fases de austenita expandida resulta em um perfil de dureza rico em nitrogênio e outro rico em carbono alterando gradativamente esses elementos ao longo da profundidade. Esta estrutura superficial pode induzir diferentes mecanismos tribológicos, apresentando uma maior resistência durante o teste de desgaste por deslizamento. Por conseguinte, o gradiente de dureza na superfície de transição pode influenciar o regime de desgaste no teste de deslizamento de aço inoxidável com esferas WC / Co.

Em testes de deslizamento realizados em aço, o coeficiente de fricção não é uma propriedade intrínseca do material. Pelo contrário, o comportamento de atrito no deslizamento não lubrificado deve ser visto como uma função do sistema tribológico (BLAU, 2001).

Nas curvas de coeficiente de atrito de deslizamento obtidas em testes não lubrificado dois períodos são geralmente observados nas curvas de coeficiente de atrito, estes são: o período running-in e o período de estado estacionário. O período running-in pode ser definido como o período de tempo, para atingir o estado estacionário (BLAU, 2005) podendo ser definido também, o tempo em que o coeficiente de atrito atingiu um valor constante (VIÁFARA, 2010).

É importante salientar que o mecanismo de atrito estabelece o mecanismo responsável pelo regime de desgaste. Assim, dois mecanismos de desgaste principais são freqüentemente observados durante o desgaste, por deslizamento não lubrificado de aços, como o desgaste adesivo e o oxidativo (VIÁFARA *et al.*, 2009, 2011). Esses mecanismos estão relacionados com diferentes taxas de desgaste durante o regime de estado estacionário, também estão sendo relacionados aos regimes de desgaste como graves e leves, respectivamente.

Verifica-se, que a ocorrência destes regimes de desgaste depende fortemente das variáveis do sistema tribológico, como carga normal, a velocidade, o ambiente e as propriedades dos materiais. Uma ligeira flutuação em um destes fatores pode provocar uma transição no regime de desgaste. Ademais, a interação entre os diferentes processos de desgaste pode ser o aspecto fundamental na compreensão dos mecanismos e nas transições nos regimes de desgaste.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi determinar o aumento da resistência mecânica do aço inoxidável ABNT 316L modificado a plasma pelo tratamento de nitretação, cementação e pelo tratamento sequencial nitretação mais cementação. Também foram investigadas as curvas de coeficiente de atrito obtidas nos testes de deslizamento não lubrificados, analisando as transições de regime de desgaste observadas no período de regime denominado permanente. As curvas de coeficiente de atrito correlacionam com as transições do gradiente de dureza, obtido a partir dos tratamentos de nitretação e cementação a plasma produzido em um aço inoxidável austenítico 316L.

Os Objetivos específicos são:

- Produzir sistemas unicamente nitretado e cementado a plasma.
- Produzir um sistema sequencial com uma camada de nitretação a plasma na superfície e a camada de cementação a plasma no aço austenítico 316L.
- Realizar testes de desempenho: Desgaste por deslizamento a seco na configuração esfera sobre disco.
- Fazer o levantamento das curvas do coeficiente de atrito e tempo de deslizamento.
- Analisar o estado das superfícies de desgaste ao longo do ensaio de deslizamento por meio de ensaios de curta duração (ensaio parciais).
- Avaliar os possíveis mecanismos pelos quais acontece a transição no regime de desgaste.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Engenharia de superfície**

O conceito de engenharia de superfície foi evoluindo com o tempo, e gradativamente incorporando, nas áreas de interesse, diversos aspectos da superfície de materiais, como tecnologias de formação de camadas, projetos de desenvolvimento e estudos de falhas. Assim, fica claro que a superfície de componentes é uma região que merece a atenção de engenheiros e cientistas de materiais, uma vez que, é na superfície onde a maioria dos processos de falha, que se inicia. Hoje o conceito é mais amplo e envolve várias áreas de ciência e tecnologia, como matemática, física, química, tribologia, ciência e resistência dos materiais, corrosão e construção de máquinas.

Assim, pode-se dizer que a engenharia de superfície, engloba problemas tecnológicos e científicos, relacionados com a formação de camadas na superfície, seja ela estudada em projeto ou formada após a fabricação da peça, estando localizada em camadas inferiores ou no próprio substrato, com materiais que têm propriedades diferentes do material a ser depositado, sendo ele na forma de gás, líquido ou sólido. Pode-se definir que a engenharia de superfície é a área que lida com o projeto de sistemas conjugados, ou seja, sistemas formados por um substrato e por uma modificação superficial.

O desenvolvimento da engenharia de superfície tem sido muito dinâmico ao longo dos anos. Graças aos estudos nesta área, foram obtidos avanços na economia de energia, pela redução de atrito por fricção entre componentes de máquinas e equipamentos. Conseqüentemente obtêm-se a redução de perdas por corrosão, fadiga e desgaste. Assim, aumenta-se a confiabilidade e produtividade na fabricação de componentes, devido ao aumento da vida útil e redução de falhas catastróficas desses componentes.



### 3.2 Propriedades tribológicas

A tribologia pode ser definida como a investigação científica de todos os tipos de atrito, desgaste, lubrificação bem como suas técnicas de aplicação (GAHR, 1987; PERSSON, 2000).

A grande importância da tribologia na indústria é estimar o tempo de vida das máquinas e/ou componentes de sistemas de produção. Buscando evitar falhas mecânicas, geradas pelo atrito e pelo desgaste, impedindo assim quedas na produção e no faturamento de empresas. Há de se destacar também, a relevância da tribologia em diminuir acidentes que colocam em risco a vida das pessoas (HOLMBERG *et. al.*, 2000). Nas últimas décadas, houve um grande interesse nas técnicas que modificam as propriedades de superfícies, como: a implantação iônica, a imersão por plasma e os filmes finos. Objetivando, protegê-las de ações externas destrutivas e conservando suas propriedades de volume (HARTLEY, 1979). Por isto, atualmente, existe um grande interesse no desenvolvimento de filmes finos e revestimentos com baixo coeficiente de atrito e grande proteção ao desgaste (HOLMBERG *et al.*, 2000). Neste capítulo descreveremos as principais características do atrito e do desgaste.

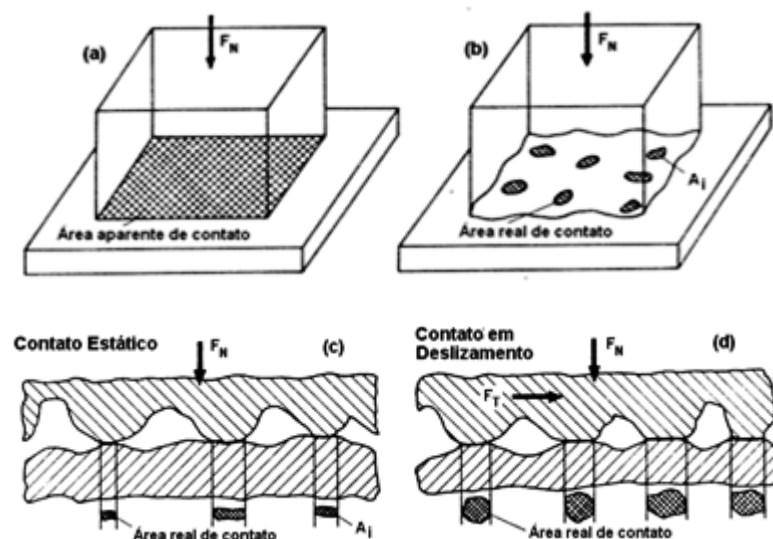
### 3.3 Atrito no deslizamento

O atrito ou a fricção é definido como a resistência ao movimento relativo entre dois corpos em contato (GAHR, 1987; BHUSHAN *et al.*, 1991; RABINOWICZ, 1995). A força de atrito é tangencial à interface de contato e com direção contrária à de deslizamento (HUTCHINGS, 1992).

Segundo RIGNEY e HIRTH (1979) além das superfícies de contato, também devem ser apontados como efeitos do atrito, as regiões deformadas abaixo das superfícies, assim pode-se dizer, que o atrito não é unicamente um fenômeno superficial, mas também é associado a um volume. Conhecido a força de atrito, há de analisar como se distribui a energia associada ao trabalho realizado, para manter o movimento entre os corpos em deslizamento. Nesse processo a energia pode ser manifestada em diferentes formas, primeiramente uma parte da energia é dissipada na forma de calor, posteriormente na criação de superfícies e finalmente

na deformação das superfícies e abaixo dela. Assim, BLAU (2001) tem apresentado a importância de entender quais as estruturas que contribuem para o atrito. No atrito entre superfícies lisas com um alto grau de limpeza, há uma interação muito forte entre as superfícies em contato e a força de atrito. Tornando-se independente da carga, mas inteiramente dependente da área aparente de contato (RABINOWICZ, 1995).

Quando dois materiais estão em contato, em escala microscópica, observam-se regiões unidas e outras separadas na interface entre as duas superfícies. As pequenas regiões de interação entre estas superfícies constituem a área real de contato  $A_r$ , a qual depende da distribuição das irregularidades da superfície, da força de contato e da tensão de escoamento do material de menor dureza. Uma característica da área real de contato é ser muito maior no deslizamento do que em estado estático (GAHR, 1987; RABINOWICZ, 1995). A área total interfacial consiste de regiões, onde existem a área real de contato e as regiões onde um contato parece ter acontecido, denotada como área aparente de contato  $A_a$  (RABINOWICZ, 1995). A Figura 3.1 mostra o contato real e aparente de duas superfícies em contato.



**Figura 3. 1.**Representações esquemáticas: (a) Área aparente de contato: pontos em contato entre os materiais; (b) Área real de contato: poucos pontos em contato entre os corpos sólidos; (c) Contato estático: somente uma força normal  $F_N$  é aplicada, provocando o surgimento de pequenas áreas reais de contato; (d) Contato em deslizamento: além da força normal  $F_N$ , uma força tangencial é aplicada e as áreas de contato são maiores do que em (c) (GAHR, 1987).

Considerando o deslizamento entre corpos em contato, o coeficiente de atrito depende de diferentes fatores, tais como: interação Coulombiana entre as superfícies, propriedades dos materiais em contato, natureza das superfícies, condições de medição, velocidade de deslizamento, carga aplicada e ação de lubrificantes. Por isto, é difícil obter resultados exatos sobre o coeficiente de atrito para uma combinação de materiais (BHUSHAN, 1991).

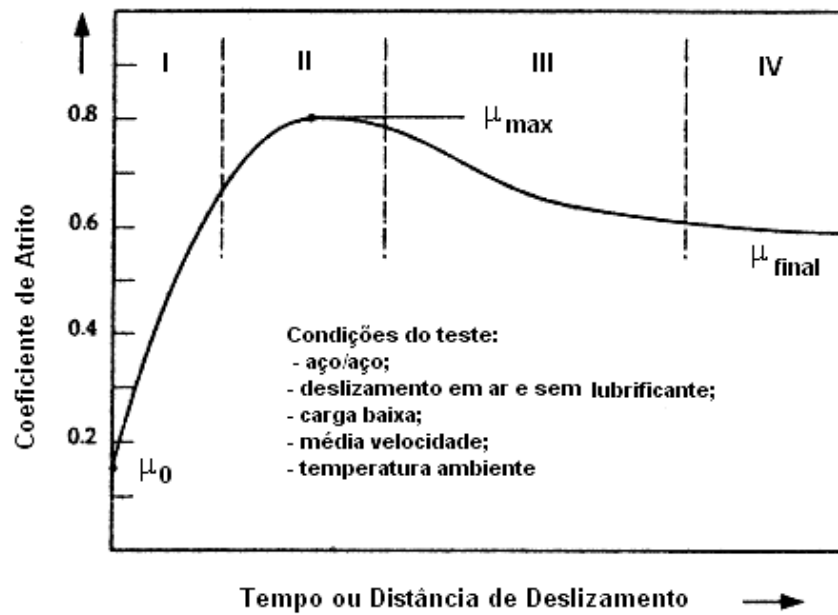
Outros fatores combinados podem influenciar os resultados do coeficiente de atrito, estes estão apresentados abaixo:

*Partículas Desgastadas:* As aglomerações de pequenas partículas, provenientes do desgaste, atuam como um terceiro corpo na fricção. Estas partículas podem rolar ou agir como indentadores na interface de contato, deformando plasticamente as superfícies dos materiais em contato (LARSEN-BASSE, 1992).

*Presença de Óxidos:* Os metais apresentam uma camada natural de óxido na superfície e em algumas situações esta camada pode reduzir as forças de adesão na interface de contato entre os materiais. Se a dureza da camada de óxido possuir um valor menor que a do metal, ele atuará como um filme lubrificante, reduzindo o atrito e o desgaste (RABINOWICZ, 1995; LARSEN-BASSE, 1992, DECKER *et al.*, 1986).

*Vácuo:* O coeficiente de atrito é muito elevado em superfícies limpas, devido à ocorrência de uma grande adesão entre as superfícies em contato, de modo que durante o deslizamento surgem fortes tensões de cisalhamento (RABINOWICZ, 1995; KATO *et al.*, 2003).

O comportamento do atrito pode ser influenciado pelos estágios do deslizamento das superfícies em contato. Na Figura 3.2, verifica-se uma curva típica de fricção versus tempo ou fricção versus distância no deslizamento de metal/metal, sem a ação de lubrificante, na qual são observados diferentes estágios do coeficiente de atrito  $\mu$  (CZICHOS, 1992).



**Figura 3. 2.** Curva típica do coeficiente de atrito x tempo ou coeficiente de atrito x distância em metais (CZICHOS, 1992).

• Estágio I:

Ocorre a remoção da camada superficial e um aumento da adesão devido ao acréscimo na limpeza das áreas interfaciais. Nesse estágio aumenta a interação entre as asperezas e as partículas desgastadas, podendo elevar gradualmente o valor do coeficiente de atrito. Este estágio depende da ação de baixas cargas aplicadas  $F_N$  e da resistência de cisalhamento dos contaminantes na superfície e independe das combinações de materiais. O valor do coeficiente de atrito é baixo ( $\approx 0,1$ ).

• Estágio II:

Estágio relacionado com a máxima adesão, deformação das asperezas e um crescimento no número de partículas residuais que elevam a taxa de desgaste das superfícies em deslizamento. É o valor máximo produzido para o coeficiente de atrito (de aproximadamente 0,3 a 1 para a maioria dos pares de metais em contato).

- Estágio III:

Ocorre um decréscimo do coeficiente de atrito, talvez devido à formação de uma camada superficial protetora triboquímica ou por um decréscimo nos processos de sulcamento e deformação de asperezas.

- Estágio IV:

É caracterizado pelo estado estacionário interfacial das condições tribológicas, conduzindo a valores quase constantes do coeficiente de atrito, à medida que a superfície torna-se polida.

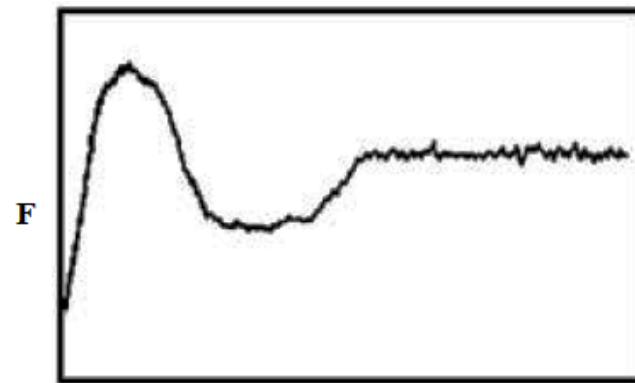
### - Período *running-in*

*Breaking-in*, *wearing-in* e *running-in* são exemplos de transições tribológicas. Elas são caracterizadas por alterações no atrito, no tempo de desgaste, no número de ciclos de deslizamento e na distância de deslizamento. As transições podem ocorrer sob lubrificação ou sob condições não lubrificadas (BLAU, 2009).

O período *running-in* é o estágio onde ocorre o início da interação entre duas superfícies. Nesse estágio ocorre uma variação significativa da área de contato, como consequência da acomodação entre as superfícies. Um comportamento instável do valor da força de atrito é provocado pela variação da área de contato. O *running-in* está associado com o estabelecimento de uma área de contato aproximadamente constante, o que evidencia ao atingir uma força de atrito aproximadamente constante (KAPOOR *et al.*, 1994).

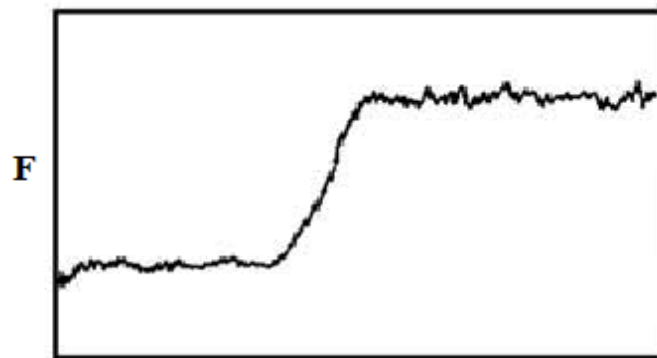
É importante estudar o período *running-in*, já que ele pode ser visto como uma etapa na qual, ocorrem processos que posteriormente vão determinar os mecanismos de atrito ou desgaste que acontecerão no regime permanente.

Baseado em um levantamento na literatura tribológica, realizada no início do ano de 1980, BLAU (2009), identificou diferentes tipos de curvas de atrito vs. tempo. A Figura 3.3 demonstra esse estudo com as variações destas curvas.



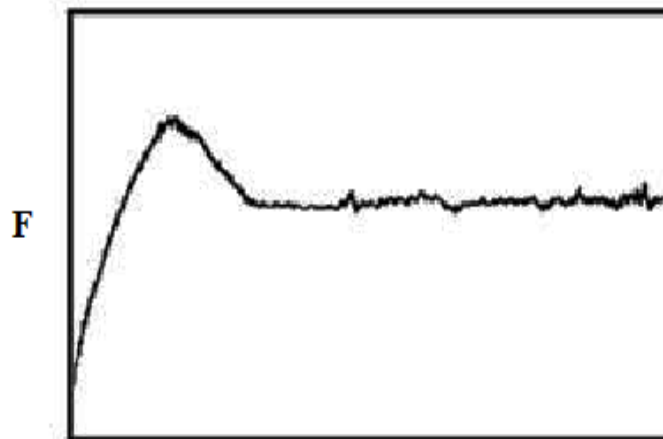
Tempo

(a)



Tempo

(b)



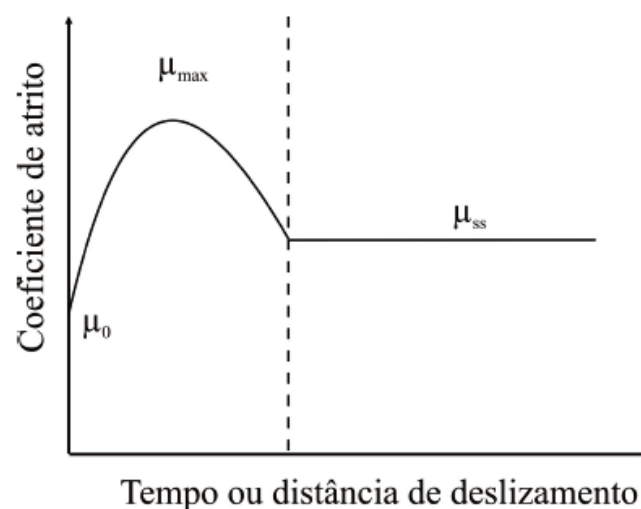
Tempo

(c)

**Figura 3. 3.** Representações das diferentes curvas de comportamento de atrito inicial: (a) Metais oxidados não lubrificados, (b) Sistemas revestidos e (c) Metais lubrificados (BLAU, 2009).

Segundo BLAU (2009), a imagem **a** da Figura 3.3 ocorre em metais oxidados e não lubrificados, observado na maioria dos casos em pares de metais ferrosos e em pares não ferrosos. Esse tipo de curva é causado pelo desenvolvimento de uma camada de detritos ou excessiva transferência de material. Na imagem **b**, a curva ocorre em sistemas revestidos e em sistemas onde o desgaste é controlado pelos processos de fadiga subsuperficial. Neste caso as rachaduras crescem até formar o primeiro debril, criando a formação de um terceiro corpo, que induzindo uma transição rápida do atrito. Às vezes, alguns picos iniciais de atrito sinalizam o início desta transição. A imagem **c** é um exemplo de curva para metais lubrificados, nele a alta taxa de desgaste inicial, ocorre pelas asperezas da superfície de desgaste, momento em que as asperezas são desgastadas, a superfície tornando mais suave.

O período running-in, segundo BLAU (2001), pode ser caracterizado pela forma da curva de coeficiente ou força de atrito, a duração em tempo ou velocidade com que se atinge o regime permanente, e pela sua variação, a qual representa o nível de interação das superfícies e a estabilidade dos eventos microscópicos (BLAU, 2001). O processo running-in foi estudado por BLAU (1981) em vários sistemas tribológico e dentre as diferentes curvas de atrito, destaca-se o esquema da curva de running-in para o deslizamento de metais a seco, apresentada na Figura 3.4. Nesta curva se observa como antes de se atingir o valor do regime permanente  $\mu_{ss}$ , o coeficiente de atrito alcança um valor máximo  $\mu_{max}$ , esse valor máximo é associado à alta taxa de desgaste atingida pelo desgaste das asperezas mais afiadas. Posteriormente, a superfície fica mais lisa, diminuindo o atrito até seu valor de regime permanente.



**Figura 3. 4.** Curva típica de atrito vs. tempo para deslizamento de metais a seco (BLAU, 1981).

Os tempos de *running-in* no atrito e desgaste não são necessariamente iguais. De acordo com BLAU (1981) o tempo de *running-in* no atrito é maior do que no desgaste. Uma análise detalhada nessa diferença entre os períodos de *running-in* no atrito e no desgaste, pode ajudar a revelar os processos que determinam o início do regime permanente.

### **- Regime permanente e transições**

O regime permanente corresponde ao período em que, a força ou o coeficiente de atrito é aproximadamente constante. Este fato pode ser associado à operação de um mecanismo ou mecanismos de atrito determinados, que produz um mecanismo de desgaste correspondente.

Em relação aos metais, pode-se mencionar que dois regimes de atrito estão relacionados diretamente com um contato metálico, ou com a formação de filmes que separam as interfaces metálicas. Dentro do regime com contato metálico se observam os mecanismos de adesão e deformação plástica. Lembrando que, também devem estar presentes outros mecanismos relacionados com o papel das partículas de desgaste e a deformação induzida abaixo das superfícies. Os fatores operacionais apresentam grande influência sobre o comportamento no atrito de um par sob deslizamento. Entre os fatores pode-se citar a limpeza das superfícies, a velocidade de deslizamento, a pressão de contato e as condições ambientais, como a temperatura ambiente, a pressão atmosférica e a umidade relativa (BLAU, 1995).

Segundo BLAU (1995), quando a pressão de contato é baixa, os óxidos formados nas superfícies controlam o atrito, levando-o a valores de coeficiente de atrito entre 0,12 e 0,3. Depois em maiores pressões, o filme protetor é removido e as superfícies são deformadas causando uma maior interação entre as asperezas.

### **3.4. Desgaste**

O desgaste pode ser definido como a remoção de material de superfícies sólidas como resultado de uma ação mecânica (RABINOWICZ, 1995; BHUSHAN *et al.*, 1991; DECKER, 1986). O desgaste é um fenômeno decorrente do atrito entre dois ou mais corpos, em que o



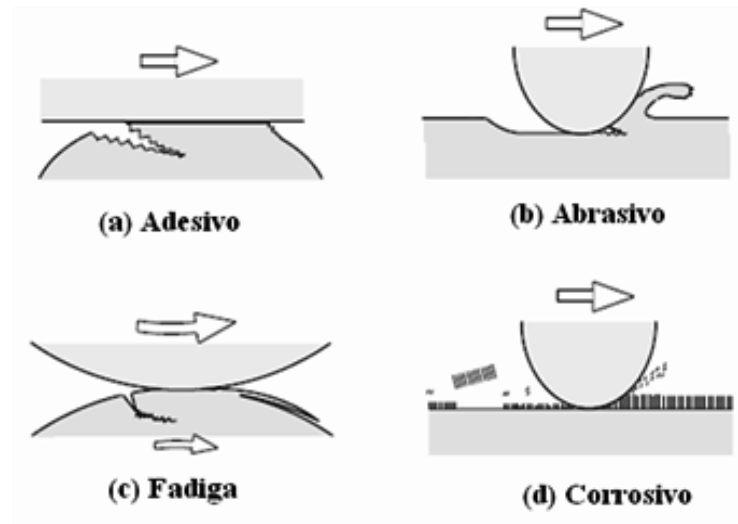
material é retirado de uma das superfícies desses corpos. O modo e a quantidade de material retirado dependem da situação em que as superfícies estão submetidas, sendo elas: carga aplicada, dureza dos materiais ou partículas, velocidade relativa dos corpos, distância percorrida, dentre outras. Na maioria das aplicações, o desgaste pode provocar alterações nas geometrias/dimensões de componentes (HOLMBERG, 2001). Estes fatores podem causar vibrações e/ou movimentos irregulares que comprometem o desempenho dos equipamentos (GAHR, 1987).

Mas em alguns casos, utiliza-se o estudo do desgaste para avaliar o progresso de um evento, que ocorre em certa condição de operação (RABINOWICZ, 1995). Um dos grandes desafios na resolução dos problemas de desgaste é antecipar a forma e a intensidade com a qual irá ocorrer o rompimento de um dado componente (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1992). Conhecer a intensidade do fenômeno permite aos engenheiros, verificar se o componente poderá atingir a vida útil que se espera para o mesmo. Analisar a forma que ocorre o desgaste permite eleger adequadamente o material para cada aplicação, uma vez que o fenômeno de desgaste depende não apenas do material como do sistema no qual ele ocorre. Para se conhecer a forma pela qual o desgaste ocorre, é importante conhecer dois aspectos do problema. O primeiro aspecto a ser considerado são os mecanismos de desgaste, que são: a adesão (seguida de deformação plástica e ruptura das junções entre corpos), a abrasão, as reações triboquímicas e a fadiga superficial. O segundo aspecto a ser considerado é em relação ao tipo principal de movimento que causa o desgaste, ou seja, o deslizamento, o rolamento, o movimento oscilatório e o de impacto (ZUM, 1987).

De acordo com DIN 50320 (1979), os principais mecanismos de desgaste são:

- Adesão;
- Abrasão;
- Fadiga superficial;
- Tribo-químico (oxidação/corrosão).

Os quatro mecanismos de desgaste estão representados na Figura 3.5 (KATO, 2001).

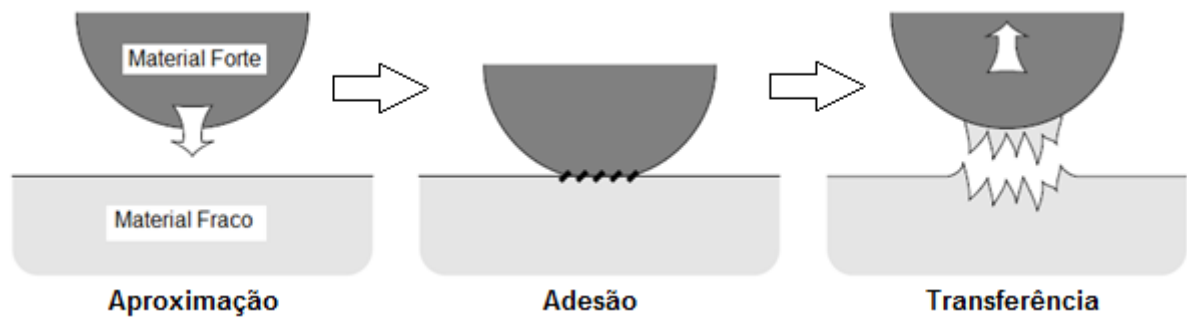


**Figura 3. 5.** Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgaste (KATO, 2001).

#### - *Desgaste adesivo*

A adesão é um fenômeno que resulta de forças atrativas existentes entre os átomos das superfícies entre dois materiais em contato (GAHR, 1987; BHUSHAN *et al.*, 1991, RABINOWICZ, 1995).

O desgaste adesivo ocorre quando a ligação adesiva entre as superfícies é suficientemente forte para resistir ao deslizamento. Como resultado dessa adesão, uma deformação plástica é causada na região de contato, gerando uma trinca que pode se propagar levando à geração de um terceiro corpo e a uma transferência completa de material. No desgaste abrasivo ocorre remoção de material da superfície. Esse desgaste ocorre em função do formato e da dureza dos dois materiais em contato. O cisalhamento das junções pode acontecer dentro de um ou outro material em contato e em ambos, caso as ligações na interface forem muito resistentes (GAHR, 1987). Os fragmentos dos materiais são transferidos para as superfícies até serem transformados em resíduos de desgaste. Este processo de transferência de material difere o desgaste adesivo dos outros processos de desgaste (RABINOWICZ, 1965). A Figura 3.6 ilustra este processo.



**Figura 3. 6.** Processo de transferência de metal devido à adesão (STACHOWIAK, 2000).

BOWDEN (2001) estudaram o mecanismo de cisalhamento de junções em metais e observaram que:

- Em junções mais frágeis do que os metais em contato, o cisalhamento ocorrerá na interface. A quantidade de material removido será muito pequena, mesmo com um atrito relativamente alto.
- Em junções mais resistentes do que um dos metais em contato, o cisalhamento ocorrerá no sólido de baixa dureza e os fragmentos deste serão aderidos pelo metal de maior dureza. Neste mecanismo, pode ocorrer uma grande quantidade de material removido.
- Em junções mais resistentes do que ambos os metais em contato, o cisalhamento ocorrerá dentro do material de baixa dureza, mas pode ocorrer, em uma menor percentagem, dentro do material de dureza mais elevada. Nesta situação, ocorre uma considerável remoção de material da superfície de menor dureza e uma pequena remoção de material na superfície mais dura.
- Nas junções formadas por metais similares, os processos de deformação e de “soldagem” entre as junções sofrem um tipo de encruamento, provocando conseqüentemente um aumento na resistência ao cisalhamento. Este, raramente ocorrerá na interface, mas atuará dentro de ambos os metais, provocando grandes danos na superfície durante o deslizamento.

Segue abaixo, alguns fatores podem influenciar no comportamento do desgaste adesivo:

- a) A ligação de adesão metálica interfacial depende da estrutura eletrônica dos corpos em contato;
- b) As estruturas cristalinas de materiais hexagonais (como Ti) apresentam um menor desgaste adesivo do que metais cúbicos de face centrada (como Al). Esta diferença deve-se aos diferentes modos de deformação das asperezas em contato e ao número de planos de deslizamento (HC – 5 planos de deslizamento e CFC – 12 planos de deslizamento);
- c) A orientação cristalina também influencia no comportamento do desgaste adesivo. Geralmente, o desgaste adesivo será baixo para altas densidades atômicas e para baixas energias de superfície.
- d) Para dois materiais diferentes em contato, o desgaste adesivo resultará na transferência de partículas do material de menor para o de maior ação coesiva.

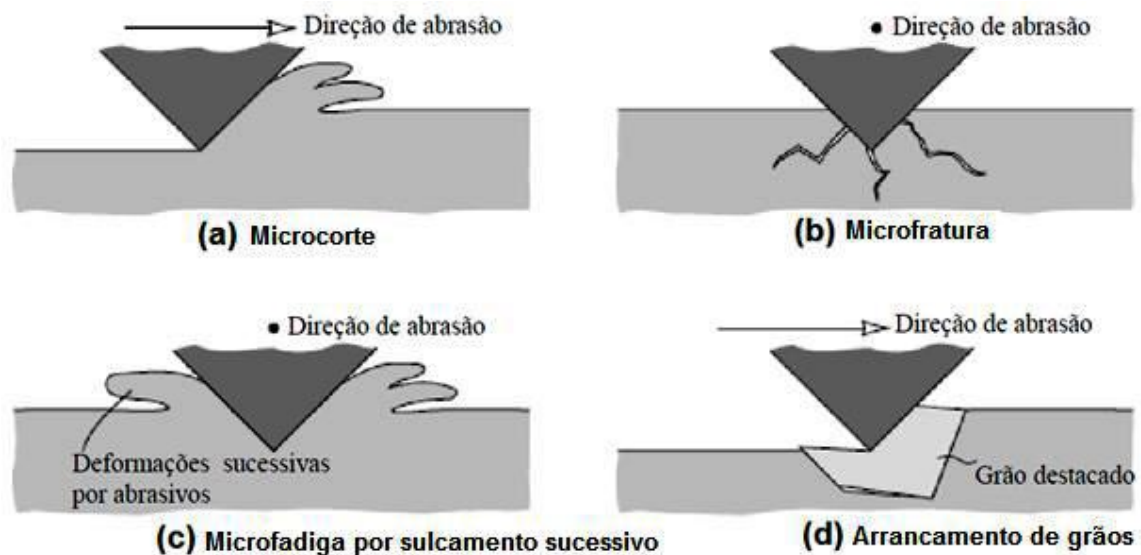
#### ***- Desgaste abrasivo***

No desgaste abrasivo ocorre a remoção do material da superfície. Esse desgaste acontece em função do formato e da dureza dos dois materiais em contato. Nele o material duro e rugoso desliza em contato com outro material de dureza relativamente mais baixa (BHUSHAN, 1991; RABINOWICZ, 1995; DECKER, 1986; TYLCZAK, 1992). Neste mecanismo, as asperezas do material duro penetram e causam uma deformação plástica na superfície do material de menor dureza.

Quando uma aspereza dura da superfície de contato ou uma partícula rigidamente fixada a esta desliza sobre a superfície de desgaste, formando sulcos ou ranhuras lineares na direção de deslizamento, o modo de desgaste abrasivo são dois corpos por deslizamento. Por outro lado, quando a partícula de desgaste está livre para rolar ou mesmo deslizar na região de contato, o modo de desgaste abrasivo é de três corpos ou por rolamento. Para este segundo caso, uma topografia aleatória e sem características de direcionalidade é verificada na

superfície de desgaste (TREZONA et al., 1999; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000; NEALE, 1995).

Quando um movimento tangencial é imposto, a superfície de maior dureza, poder-se-a remover o material da superfície de menor dureza, através dos seguintes mecanismos: microcorte, microfratura, microfadiga acelerada por deformações plásticas repetidas (ou sulcamentos) e arrancamento de grãos (ZUM,1987; GAHR, 1987). A Figura 3.7 mostra esquematicamente estes quatro modos de desgaste abrasivo.



**Figura 3. 7.** Esquema ilustrando os quatro modos de desgaste abrasivo (Adaptado de STACHOWIAK, 2000).

O mecanismo de microcorte (Figura 3.7- a) ocorre em um abrasivo que corta uma superfície mais macia. O material removido pelo corte se transforma em partícula de desgaste e resulta em uma perda de material igual ao volume desgastado no sulco. Quando este material abrasivo for frágil, poderá ocorrer uma fratura na superfície de desgaste (Figura 3.7 - b). As microfraturas poderão ocorrer, caso as tensões altamente concentradas forem provocadas por partículas abrasivas, principalmente em materiais frágeis (GAHR, 1987). Neste caso as partículas de desgaste resultam da convergência de trincas. O mecanismo de microfadiga ilustrado na Figura 3.7 – c, surge devido à repetição do contato de deslizamento, entre as asperezas sobre as superfícies dos sólidos em consonância com o movimento. No mecanismo

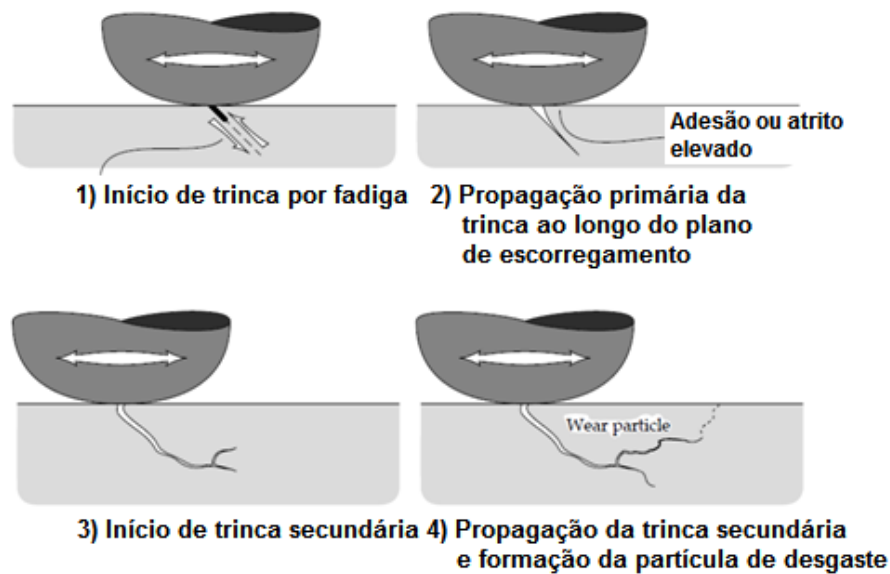
um material dúctil é abrandado por um abrasivo “cego”, não sendo possível o microcorte. Como consequência, a superfície é repetidamente deformada. O último mecanismo ilustrado (Figura 3.7 - **d**) representa o arrancamento de grão. Este mecanismo ocorre principalmente em materiais cerâmicos, em que os contornos de grão são relativamente fracos. Nesse mecanismo o grão inteiro é perdido como partícula de desgaste (STACHOWIAK, 2000).

Atualmente é muito comum modificar as propriedades de um material através da formação de uma segunda fase (precipitados). Os tratamentos que levam à formação destes precipitados podem resultar em um aumento na dureza de um material. Porém, se as partículas são coerentes, conseqüentemente elas poderão ser cisalhadas durante o processo de deformação plástica.

Os precipitados grandes, como os carbetos, possuem uma elevada dureza. Estes podem atuar no decréscimo do desgaste abrasivo. Sob a ação de uma carga aplicada, um material de baixa dureza, com a presença de uma segunda fase, pode transferir parte da carga aplicada para os precipitados dispersos em sua matriz. Desta maneira, poderá ocorrer um mecanismo de desgaste por abrasão ou uma separação de algumas partículas da matriz (TYLCZAK *et. al.*, 1992).

#### **- Desgaste por fadiga**

A fadiga superficial requer múltiplas interações, onde a superfície experimenta tensões cíclicas repetidas, favorecendo o aparecimento de trincas. Quando o desgaste é ocasionado pelo alto número de repetições do movimento ele é chamado de desgaste por fadiga. A união das trincas resulta na formação de partículas de desgaste (STACHOWIAK, 2000). Em um primeiro estágio ocorre a formação de uma trinca e, na sequência esta trinca propaga-se para a sub-superfície. Neste momento uma segunda trinca pode surgir a partir de uma pré-existente ou coalescer com a trinca formada na sub-superfície. No último estágio a trinca alcança a superfície novamente, ocorrendo assim o destacamento de uma partícula de desgaste. A Figura 3.8 apresenta de maneira esquemática este processo de formação e propagação de trincas.

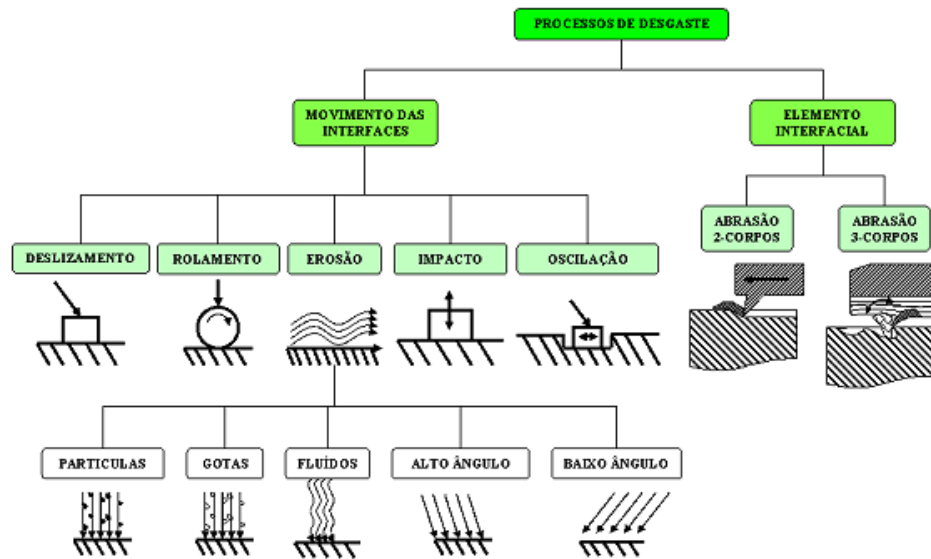


**Figura 3. 8.** Processo de formação e propagação de trincas (Adaptado de STACHOWIAK, 2000).

#### **- Desgaste triboquímico**

Finalmente, o desgaste triboquímico ocorre em meios corrosivos, líquidos ou gasosos e pode ser também ser chamado de corrosivo e oxidativo. Neste tipo de desgaste são formados produtos de reação devido às interações químicas e eletroquímicas. Essas reações são conhecidas como reações triboquímicas e produzem uma intercamada na superfície que depois é removida. O desgaste corrosivo é um termo geral relativo a qualquer forma de desgaste químico ou processo corrosivo, enquanto que o desgaste oxidativo refere-se ao desgaste causado pelo oxigênio atmosférico (STACHOWIAK, 2000). Este tipo de desgaste ocorre devido a um efeito tribológico, ou seja, o calor gerado pelo deslizamento favorece a reação química com o(s) elemento(s) disponível(eis) na atmosfera/meio.

Os modos de desgaste podem ocorrer através de diversos mecanismos. Os mecanismos de desgaste são descritos pela consideração de mudanças complexas na superfície durante o movimento. Em geral, o desgaste ocorre através de mais de um modo, portanto a compreensão de cada mecanismo de desgaste em cada modo se torna importante. A Figura 3.9 apresenta um breve resumo destes mecanismos (KATO, 2001).



**Figura 3. 9.** Diagrama dos processos de desgaste em função do elemento interfacial e do tipo de movimento das interfaces (KATO, 2001).

O desgaste ocorre em função da cinemática do sistema. Pode variar entre, deslizamento, rolamento, erosão, impacto e oscilação, dependendo do tipo de interação e do movimento das interfaces. A erosão pode ainda ser classificada pelo estado físico do contra-corpo, sólido ou líquido, ou pelo ângulo de ação, alto ou baixo. Os processos de desgaste também poderão ser classificados quanto ao elemento interfacial podendo ser de desgaste de dois corpos ou estar sob ação de partículas sólidas pressionadas entre duas superfícies, por exemplo, poeira em lubrificantes ou minerais em rochas sob pressão, caracterizando um desgaste de três corpos (PETERSON, 1980).

Dentre os mecanismos de desgaste apresentados será dada uma maior ênfase no desgaste com configuração pino sobre disco de deslizamento a seco, já que este tipo de processo será avaliado neste estudo.

Segundo HUTCHINGS (1992), este mecanismo ocorre quando duas superfícies sólidas deslizam uma sobre a outra. Uma definição mais ampla é que o desgaste por deslizamento compreende os fenômenos de dano às superfícies e subsuperfícies bem como as perdas de massa decorrentes das interações entre os corpos que ocorrem durante o movimento.

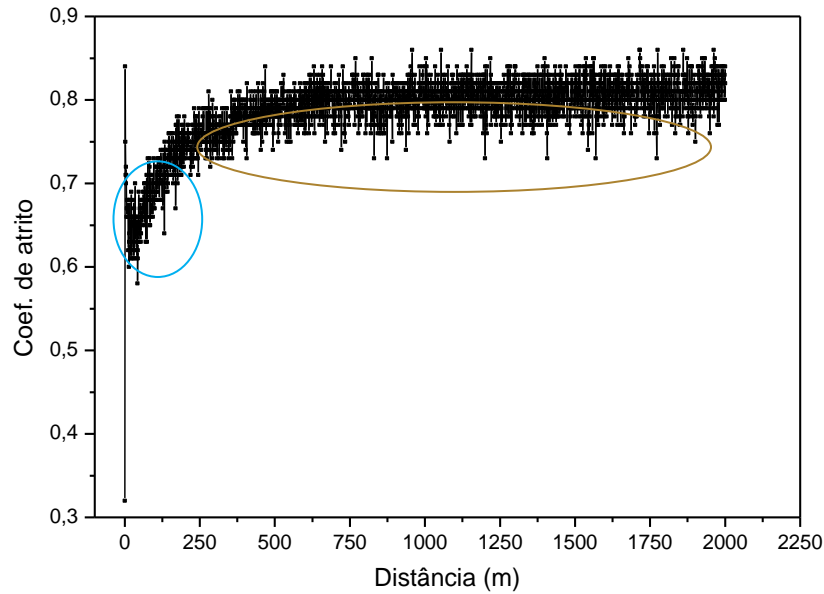


O desgaste por deslizamento a seco ocorre normalmente em ar com certa umidade e é resultante de aplicações onde as superfícies que escorregam não são lubrificadas nessas condições o desgaste por deslizamento pode gerar fragmentos que ocasionam desgaste por abrasão.

Durante o desgaste por deslizamento de aços atuam principalmente dois mecanismos de desgaste: o adesivo e o oxidativo (ARCHARD, 1956; BURWELL, 1952). Cada mecanismo opera de forma dominante durante o regime permanente estabelecido para cada condição do sistema tribológico. A operação dos regimes de desgaste depende fortemente das condições do sistema tribológico tais como a carga normal, a velocidade de deslizamento, a dureza dos materiais e do tempo de duração do teste. Por exemplo, uma pequena variação na magnitude destes fatores pode resultar numa transição no regime de desgaste, de moderado para severo e vice-versa. A taxa de dissipação de energia ficcional e a temperatura da interface são afetados pela velocidade de deslizamento. O desgaste também depende da pressão de contato nominal entre as superfícies. Diversos outros fatores devem ser considerados e monitorados em testes de desgaste um fator que deve ser monitorado é a temperatura do teste ela é importante porque influencia as propriedades mecânicas dos materiais (KATO, 2000).

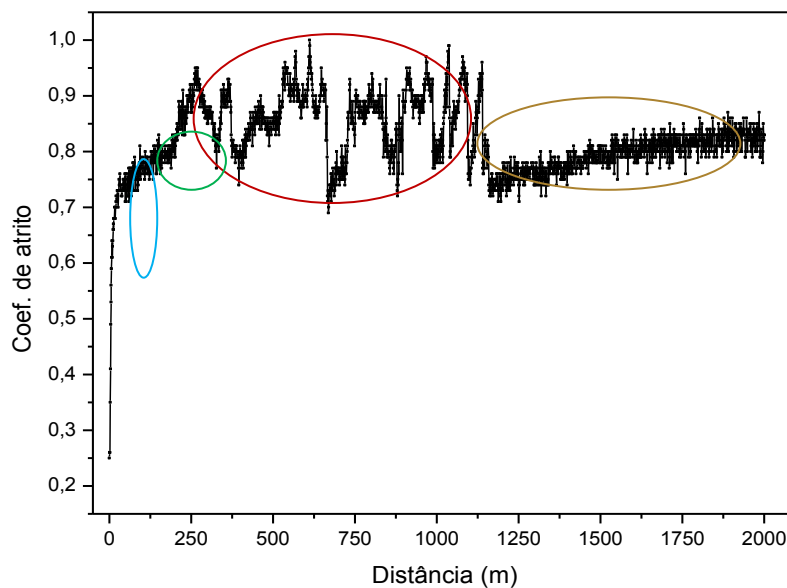
Segundo estudos realizados por BORGES (2011) sobre o desgaste por deslizamento a seco, na configuração pino sobre disco sob força normal de 15N e distância de deslizamento de 2000 m, realizado no sistema cementado apresentou maior resistência ao desgaste de 345% e o seqüencial apresentou 200%, baseado no cálculo do volume desgastado por perfilometria 3D. O sistema cementado, apesar de menos duro superficialmente, foi mais resistente que o seqüencial devido à maior profundidade de modificação a plasma, o que implicou maior profundidade de endurecimento.

BORGES (2011) realizou um estudo sobre o comportamento do coeficiente de atrito durante o deslizamento. Em seu trabalho, foram realizadas curvas de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento de todos os sistemas que foram obtidas sob a força normal de 15N com velocidade tangencial de 0,2m/s e contra-corpo foi de WC/Co. A Figura 3.10 apresenta o sistema aço austenítico não modificado, observa-se após o período *running-in* (até aproximadamente 300m), um único regime de desgaste com coeficiente de atrito médio de 0,82.



**Figura 3. 10.** Coeficiente de atrito do aço inoxidável austenítico: período *running-in* e período de desgaste do aço austenítico. (BORGES, 2011).

A Figura 3.11 apresenta o sistema cementado e nitretado a plasma, observa-se que após o período de *running-in*, um regime de coeficiente de atrito correspondente ao desgaste da camada nitretada e em seguida um regime correspondente ao desgaste da camada cementada e o último esta apresentando o regime correspondente ao desgaste do aço austenítico.



**Figura 3. 11.** Coeficiente de atrito do aço austenítico cementado e nitretado a plasma: período *running-in*, período do desgaste da camada nitretada, período de desgaste da camada cementada e período de desgaste do aço austenítico (BORGES, 2011).

A presença de diferentes estágios de desgaste em função das diferentes estruturas ao longo da profundidade implica em resistências ao desgaste diferenciadas ao longo do desgaste do sistema. A confirmação destes resultados será realizada mudando-se a carga normal no teste a ser utilizado este teste será objeto de investigação no projeto de pesquisa aqui proposto.

### ***- Equações que Regem o Desgaste***

Se o mecanismo de remoção de material envolver predominantemente deformação plástica, o desgaste será denominado desgaste por fratura dúctil. A equação que quantifica a perda de material por desgaste abrasivo por fratura dúctil é a equação de Archard (Equação 3.1). De acordo com Archard, a taxa de desgaste  $Q$  é igual ao volume desgastado ( $V$ ) dividido pela distância de deslizamento ( $S$ ) e é diretamente proporcional à carga normal e inversamente proporcional à dureza do material. A equação é escrita como:

$$Q = V/S = Kw/H, \quad (3.1)$$

Onde:  $w$  é a carga normal aplicada,  $K$  é uma constante que depende da fração de material deslocado e da geometria das partículas, podendo ser usada como uma medida da severidade do desgaste sendo denominada coeficiente de desgaste,  $H$  é a dureza do material. Por meio dessa equação, é possível observar que a taxa de desgaste aumenta proporcionalmente em relação à carga aplicada, mantendo-se as outras grandezas constantes (HUTCHINGS, 1992).

Em desgaste por deslizamento, o coeficiente dimensional de desgaste,  $k$  ( $k$  minúsculo), é mais utilizado e é definido por (HUTCHINGS, 1992):

$$k = K/H \quad (3.2)$$

Esta taxa de desgaste dimensional,  $k$ , é também expressa como  $Q/w$ , sendo a resistência ao desgaste correspondente ao inverso desta taxa de desgaste ( $1/k$ ). Estas equações estabelecem que, para uma carga constante, a taxa de remoção de material por distância de escorregamento,  $Q$ , é inversamente proporcional à dureza ( $H$ ). Por outro lado, esse parâmetro  $Q$  é diretamente proporcional à carga  $w$ , se um mesmo mecanismo atua durante o processo de desgaste  $k$  é útil para comparar taxas de desgaste em diferentes classes de materiais (HUTCHINGS, 1992).

### 3.5. Escolha do substrato - Aço inoxidável austenítico AISI 316

Os aços inoxidáveis austeníticos são largamente utilizados em vários setores da indústria como: nas indústrias químicas, petroquímica, nuclear, alimentícia, de bebidas, laticínios, de papel e de celulose. Eles são fabricados nas mais diversas formas, tais como chapas laminadas, barras, perfis laminados, arames e tubos com costura e sem costura (PADILHA, 1994). Os aços inoxidáveis austeníticos contêm de 16 a 25% de cromo e apresentam um teor mínimo de 8% de níquel (LESLIE, 1981).

Os aços austeníticos apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) na temperatura ambiente e não são passíveis de tratamento térmico de endurecimento, também apresentam baixo limite de escoamento, boa estampabilidade, alta soldabilidade e elevada resistência à oxidação. Segundo PADILHA (1994) os aços inoxidáveis austeníticos não apresentam, à temperatura ambiente e no estado recozido, valores de resistência mecânica muito atrativa apresentando baixo limite de escoamento. Por outro lado, tem boa ductilidade e tenacidade, o que possibilita variadas operações de conformação mecânica a frio. Uma alternativa para se melhorar as propriedades mecânicas dos aços austeníticos é a adição de nitrogênio em teores da ordem de 0,4%. Com este procedimento pode-se elevar o limite de escoamento à temperatura ambiente acima de 500 MPa e a ductilidade do material permanece alta (PADILHA, 1994). O nitrogênio é adicionado para evitar a precipitação de carbonetos, portanto, minimizar os problemas de sensitização.

Em aços inoxidáveis austeníticos, o grande interesse reside no aumento da resistência ao desgaste desde que em muitas aplicações, tais como biomédicas, aeronáuticas e em erosão por cavitação, o desgaste leva muitas vezes a falha dos componentes. Quando os aços inoxidáveis austeníticos estão em contato com outros materiais e/ou consigo mesmo apresentam desgaste severo devido a fortes junções produzidas entre as superfícies em contato e severa deformação plástica superficial (HSU, 1980; WHITTLE, 1984).

Existem diversas técnicas para reduzir o efeito do desgaste, mantendo simultaneamente a resistência à corrosão, as propriedades mecânicas e algumas propriedades físicas, tais como o comportamento magnético. Entre estas técnicas, estão os tratamentos superficiais, tais como:

eletrodeposição, metalização, tratamentos termoquímicos (nitretação), tratamentos de implantação iônica e deposição física ou química a partir de fase de vapor.

Os tratamentos superficiais, como a nitretação, podem ser uma opção viável como forma a aumentar a resistência para estes aços. Entretanto o processo de nitretação não pode ser realizado em temperaturas superiores a 550°C devido à intensa precipitação de nitretos complexos de cromo na zona de difusão (VENKATESAN *et al.*, 1997; LARISCH *et al.*, 1999; CZERWIEC *et al.*; 2000, LIANG *et al.*, 2000). A precipitação dos nitretos eleva a dureza, mas diminui, sensivelmente, a resistência à corrosão desses aços. Assim, a nitretação sob plasma permite introduzir nitrogênio no aço à baixa temperatura, formando uma fase metaestável de elevada dureza, sem diminuir a resistência a corrosão. De acordo com a literatura, na nitretação em temperaturas próximas a 400°C os mecanismos do processo promovem um aumento da dureza superficial sem perda da resistência à corrosão.

A cinética da cementação a plasma em baixa temperatura em aços inoxidáveis austeníticos foi estudado por SUN *et al.*, (1999) e foi observado que sob as mesmas condições de processamento (temperatura, tempo, composição do plasma etc) o aço AISI 316 apresentou a maior profundidade de superfície modificada. Os perfis de concentração mostraram que a difusão do C no aço AISI 316 era mais rápida que nos demais aços inoxidáveis austeníticos. A obtenção de maiores profundidades de endurecimento é vantajosa quando se busca maior capacidade de suporte de carga.

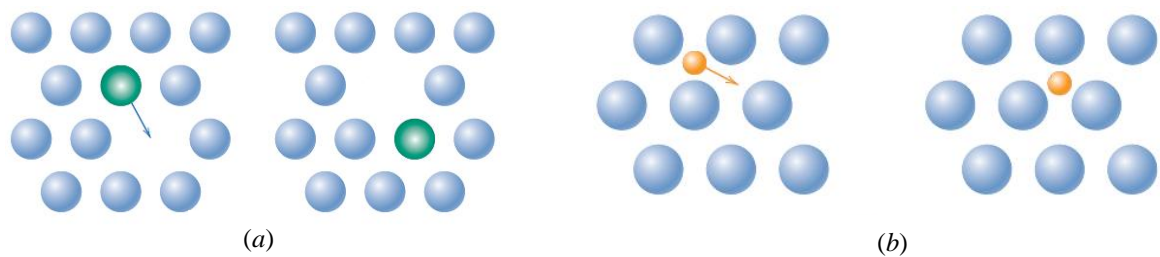
### **3.6. Difusão de átomos de carbono e nitrogênio no Ferro**

A matéria pode ser transportada através dos sólidos por difusão. A difusão, do ponto de vista termodinâmico, elimina gradientes de energia livre: em escala atômica, é o efeito resultante de movimentos atômicos aleatórios. Em qualquer caso ela é ativada pela energia térmica. A matéria pode ser transportada, por movimento de difusão, ao longo de superfícies, contornos de grão e através do volume dos sólidos (BROPHY *et al.*, 1964).

O mecanismo fundamental, segundo o qual os átomos se movem através dos cristais depende da estrutura cristalina, dos tamanhos atômicos e da extensão dos defeitos nos cristais. A

movimentação dos átomos no interior dos reticulados cristalinos originam as imperfeições de pontos correspondentes aos átomos intersticiais, aos átomos substitucionais e às lacunas é devido a difusão (CHIAVERINI, 1986).

São propostos vários modelos diferentes para o movimento dos átomos; das possibilidades, duas são dominantes para a difusão nos metais (Figura 3.12): por meio de lacunas existentes na rede cristalina, ou por meio dos interstícios, que ocorre com átomos pequenos se colocando entre átomos maiores, promovendo distorção na rede e mudança de propriedades. Como os átomos intersticiais são menores que os átomos que constituem a matriz, estes possuem maior mobilidade, tornando a difusão por interstícios mais rápida que a difusão por lacunas. Adiciona-se a isto uma existência maior de posições intersticiais do que lacunas na rede (BROPHY *et al.*, 1964).



**Figura 3. 12.** Representações esquemáticas da (a) difusão por lacuna e da (b) difusão intersticial (Adaptado de: CALLISTER, 2007).

O coeficiente de difusão ( $D$ ) indica a velocidade de difusão e ele depende: da natureza dos átomos em questão, do tipo de estrutura cristalina e da temperatura, e pode ser calculado pela equação de Arrhenius (equação 3.3).

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (3.3)$$

Onde:  $D_0$  é uma constante de difusão para um determinado sistema (átomos e estrutura – valor tabelado),  $Q$  é a energia de ativação que é proporcional ao número de sítios disponíveis para o movimento atômico (J/mol),  $R$  é a Constante dos Gases (8,314 J/mol.K) e  $T$  é a temperatura (K).

A velocidade de difusão é um fator importante a ser considerado na difusão. Esta depende de (CHIAVERINI, 1986):

- dimensões relativas dos átomos soluto e solvente: à medida que a diferença dessas dimensões aumenta, a velocidade de difusão aumenta, embora isso não signifique a obtenção de solubilidade total.
- gradiente de concentração: a velocidade de difusão aumenta à medida que aumenta o gradiente de concentração;
- temperatura: a velocidade de difusão aumenta com a temperatura porque aumenta a amplitude de oscilação atômica;
- tamanho de grão em metais policristalinos: granulação fina apresenta maiores velocidades de difusão, porque esta é maior através dos contornos de grão do que através do interior do grão.

A temperatura apresenta influência significativa na cinética do processo, pois com o aumento da temperatura as vibrações entre os átomos no reticulado cristalino aumentam, aumentando os interstícios e facilitando o fluxo difusivo ou de massa. A difusão de átomos como, o hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e o oxigênio que ocorre tipicamente através dos sítios intersticiais entre os átomos do aglomerado (BROPHY *et al.*, 1964; JIANG, *et al.*, 2003). O carbono e o nitrogênio são os átomos mais frequentes como tipos de impureza que se movem através de sítios intersticiais em uma matriz de ferro, podendo ter influência nas propriedades do aço e construindo grandes interações com os sítios presentes (JIANG, *et al.*, 2003; DOMAIN, C., 2004; TAPASA, K., 2006).

Vale destacar que o coeficiente de difusão dos átomos de carbono no ferro CCC é maior que no CFC, pois o sistema CCC tem um fator de empacotamento menor: CCC FE = 0,68 do que na estrutura CFC FE = 0,74.

O endurecimento da superfície de materiais por difusão envolve a modificação química de uma superfície. O processo básico utilizado é termoquímica porque é necessário algum calor para melhorar a difusão das espécies no endurecimento da superfície e subsuperfície de uma

peça. A profundidade de difusão apresenta uma dependência de tempo-temperatura (LAMPMAN, 1998).

A nitretação e cementação a plasma são processos convencionalmente descritos como regidos por difusão e embora o limite de solubilidade do carbono na austenita ser muito menor que o do nitrogênio, devido ao fato do carbono possuir maior tamanho atômico, o carbono se difunde com maior facilidade na austenita do que o nitrogênio, o que resulta em camadas mais espessas para a cementação (BLAWERT *et. al.*, 2000; BLAWERT *et. al.*, 2001). A difusão do carbono na austenita é mais fácil porque a energia de interação do Cr-C é muito menor do que Cr-N; 0,107 e 0,193eV, respectivamente (MÄNDL *et.al*, 2002).

### **3.7. Processo de nitretação a plasma**

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam alta resistência a corrosão mas apresentam baixa dureza e baixa resistência ao desgaste e o coeficiente de fricção é alto, podendo assim dizer que esse aço possui pobres características tribológica (ZHAO, *et al.* 2005; EGAWA *et al.*, 2010).

O crescente interesse atual por utilização de ligas de baixa resistência mecânica, com bom desempenho em aplicações que exigem resistência mecânica na superfície, tem motivado o desenvolvimento de processos de endurecimento superficial por difusão a plasma.

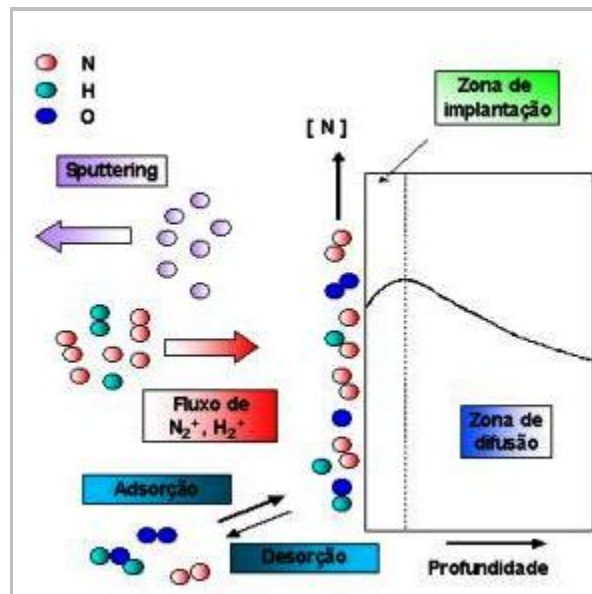
A nitretação a plasma é um processo de endurecimento superficial relativamente novo para aplicações industriais (JEONG, 2001). Tradicionalmente, a nitretação é realizada pelo processo gasoso (com amônia ou nitrogênio) ou pelo processo líquido (em banhos de sais). A nitretação melhora o comportamento tribológico e as propriedades mecânicas dos aços, especialmente, a resistência à fadiga e à corrosão (SUN *et al.*, 2006; JEONG, 2001).

Na nitretação a plasma o processo é acionado não somente pelo efeito da temperatura, mas também pela ação cinética de íons acelerados contra o substrato. Este é realizado em um forno (reator) composto de uma câmara onde o ar é retirado através de uma bomba de vácuo e substituído por uma atmosfera nitretante à baixa pressão. Uma mistura de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> é



ionizada por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico (400-1000V) entre eletrodos imersos no reator. O componente a ser nitretado fica ligado ao cátodo e a câmara do reator é usada como ânodo. A câmara utilizada é geralmente de aço inoxidável, pois esta sofre sucessivos aquecimentos e resfriamentos que poderiam torná-la susceptível à corrosão e formação de óxidos.

O mecanismo da nitretação a plasma envolve um conjunto de fenômenos que podem ser observados na Figura 3.13. Através da descarga elétrica é gerado e mantido um meio com plasma, através do quais íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam a peça (cátodo) com considerável energia cinética. Os íons produzidos ao atingirem o cátodo participam dos seguintes eventos: pulverização da superfície, adsorção gasosa e difusão do nitrogênio no substrato. A difusão ocorre devido à temperatura do cátodo (peça) ser elevada o suficiente para que haja difusão do nitrogênio. Este fato ocorre nas condições acima mencionadas com uma densidade de corrente da ordem de 0,1 a 10mA/cm<sup>2</sup>.



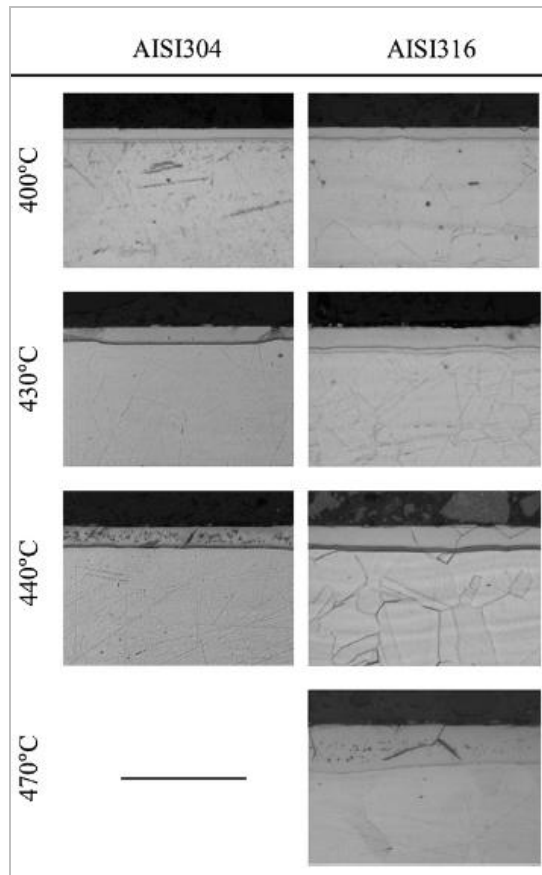
**Figura 3. 13.** Esquema do processo de nitretação a plasma. (Disponível em: <http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS>).

Na nitretação a composição química, a estrutura e a espessura da camada nitretada dependem de uma série de parâmetros como (BORGIOI *et al.*, 2005; ATAÍDE *et al.*, 2003; FOSSATI *et al.*, 2006).

- temperatura de tratamento;
- tempo de processo;
- geometria da amostra;
- composição da mistura dos gases;
- parâmetros do plasma: tensão, densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) ou densidade de potência do plasma ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ).
- pré-tratamentos como: usinagem, limpeza, polimento.

Na nitretação a plasma, o controle sobre a metalurgia da camada nitretada, é a vantagem mais importante. Um sistema computadorizado permite a introdução individual e precisa dos gases no processo ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar, etc.) em frações volumétricas diversas, de modo a compor uma atmosfera gasosa específica para cada tipo de aço e aplicação. Os parâmetros temperatura, tempo e composição do substrato são importantes na formação da superfície nitretada (BELL, 1998).

Uma vez que a nitretação a plasma é um processo convencionalmente descrito como regido por difusão, acréscimos na temperatura de tratamento, para um dado tempo, levam a um acréscimo na profundidade da camada nitretada, mas também podem levar a um decréscimo no valor de dureza máximo atingido devido ao crescimento dos precipitados (INAL, 1990). Em um trabalho desenvolvido por EGAWA (2010) ele apresenta as microestruturas transversais (Figura 3.14) de camadas nitretadas em aços inoxidáveis após a nitretação a plasma em várias temperaturas por um período de 4 horas.



**Figura 3. 14.** Microestruturas transversais das camadas nitretadas em aços inoxidáveis austeníticos após a nitretação de plasma a diferentes temperaturas durante 4 horas (EGAWA. *et al.*, 2010).

Através das imagens da Figura 3.14 é possível verificar que com o aumento da temperatura ocorreu um aumento na profundidade da camada nitretada, outro fato que é possível de ser observado é que, no caso da temperatura de 400°C a camada nitretada apareceu branca, ou seja, as camadas foram resistentes ao ataque corrosivo pelo reagente (mistura em partes iguais de ácido clorídrico e solução aquosa saturada de  $\text{CuSO}_4$ ), e em maiores temperaturas de nitretação, apareceram pontos escuros junto a camada nitretada, alguns deles estão ao longo das fronteiras dos grãos, estes pontos estão relacionados com a precipitação de nitretos de cromo que deteriora a resistência à corrosão do aço (EGAWA. *et al.*, 2010).

As superfícies dos aços inoxidáveis austeníticos podem ser tratadas com nitrogênio até temperaturas em torno de 450°C para formar uma região supersaturada com nitrogênio. Empregando uma baixa temperatura no processo pode eliminar a precipitação de nitretos de cromo na camada tratada (SUN *et al.*, 2006). Diferentes trabalhos relatam que, quando o

processo de nitretação é feito entre 310 °C e 420 °C, a camada formada na superfície do aço, essa camada consiste na difusão de nitrogênio no ferro por solução sólida, esta fase é chamada de austenite expandida ( $\gamma_N$ ) ela apresenta alta dureza e boa resistência à corrosão. (SUN *et al.*, 2006; ZHAO, *et al.* 2005).

Um fenômeno que tem sido apresentado em diversos trabalhos é o descrito como modelo de trap (*aprisionamento*). Nele a distribuição do carbono dissolvido no aço inoxidável austenítico é alterado pela nitretação em baixa temperatura. Assim, o perfil do carbono é alterado apresentando um acúmulo de carbono na frente da camada nitretada. Assim, o nitrogênio é aprisionado na camada tratada pelo cromo presente no aço. O carbono é empurrado a frente do nitrogênio recebido. assumindo que a energia de aprisionamento do carbono é mais baixa que a do nitrogênio. (TSUJIKAWA *et al.*, 2005).

As aplicações industriais da nitretação a plasma têm ganhado nos últimos anos reconhecimento e grande aceitação. Devido à versatilidade e ao fácil controle, os processos a plasma estão ganhando cada vez mais aplicações no cenário industrial.

### **3.7.1. Nitretação a plasma a baixa temperatura em aços inoxidáveis austeníticos**

A utilização de baixas temperaturas de nitretação (abaixo de 400°C) foi estudada (RIE, 1999) com as quais produziam camadas finas com alta dureza superficial com uma excelente resistência à corrosão. Desde então muitos investigadores têm estudado a nitretação a plasma a baixas temperaturas dos aços inoxidáveis austeníticos.

Basicamente a nitretação em baixas temperaturas é similar a nitretação convencional, modificando somente a temperatura do processo com o ajuste do tempo. Estudos mostraram que em nitretações realizadas entre 400 e 450°C, produzem a chamada fase “S” esta fase possui resistência à corrosão e resistência ao desgaste superiores ao aço inoxidável austenítico não nitretado.

Em pesquisas realizadas em diversos aços nitretados mostraram que a formação da fase “S” está diretamente relacionada com a existência do ferro, níquel e do cromo (DAHM *et al.*, 1996).

Existem fortes indícios de que esta fase está baseada na microestrutura original da austenita, incorporada por nitrogênio. Desta forma, é chamada, então, de austenita expandida ou austenita supersaturada. Ou seja, a fase “S” tem uma estrutura parecida com a estrutura cúbica de face centrada, estrutura original da austenita, mas distorcida devido a presença de nitrogênio. O termo fase “S” é agora frequentemente usado como referência a nitretação em baixas temperaturas, recentemente cementação em baixas temperaturas. Segundo a literatura (WILLIAMSON *et al.*, 1994; MENTHE, 1999) as características estruturais da fase “S” determinam que a nitretação em baixas temperaturas possui propriedades tribológicas superiores ao aço inoxidável não nitretado e aos nitretados em temperaturas convencionais.

### **3.8. Cementação a Plasma**

Os aços austeníticos inoxidáveis apresentam baixa resistência ao desgaste quando este material está em contato com outros materiais e/ou consigo mesmo apresentam desgaste severo metálico devido a fortes junções produzidas entre as superfícies em contato e severa deformação plástica superficial. Para eliminar este problema de desgaste sem comprometimento da resistência à corrosão, várias iniciativas no campo da engenharia de superfície têm sido realizadas. Um processo que tem sido investigado recentemente é a introdução do carbono como elemento principal a ser introduzido na superfície do aço austenítico (SUN, 2002; MATTHEWS, 1996; STEVENS, 2004).

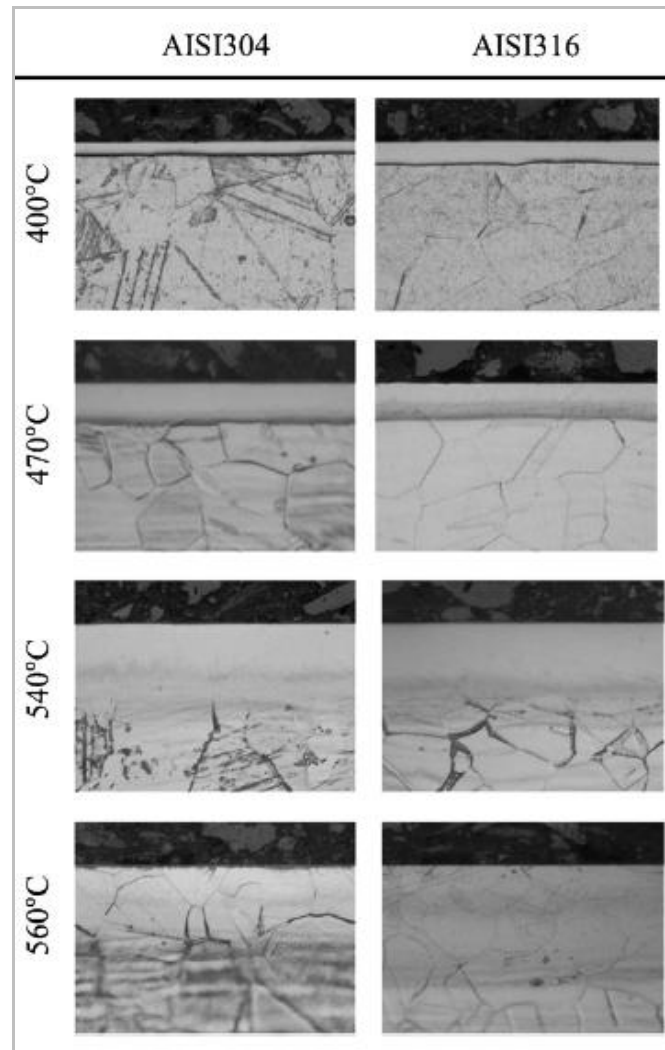
O processo consiste na difusão de átomos de carbono na superfície do aço, geralmente hipoeutetóides com baixos teores de carbono em temperaturas acima da temperatura crítica, onde o ferro se encontra na forma alotrópica austenita ( $\gamma$  - CFC) e apresenta alta solubilidade de carbono. A cementação por si só eleva pouco a dureza superficial do material tratado, enriquecendo essa região com um teor de carbono um pouco acima de um aço eutetóide (0,8%C a 1,0%C). Para se obter alta dureza na superfície, o processo deve ser seguido de têmpera para obtenção da estrutura martensítica e revenido posterior. O teor de carbono

decrece à medida que se penetra em profundidade no material e, é particularmente importante que esse decréscimo seja gradual e suave, e não abrupto e repentino o que pode conferir à peça fragilização na interface plana entre superfície cementada e material base.

Embora o limite de solubilidade do carbono na austenita é muito menor que o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita, desde que o carbono possui maior tamanho atômico que o nitrogênio, carbono difunde com maior facilidade na austenita do que o nitrogênio, o que resulta em camadas mais espessas para a cementação do que a nitretação.

O carbono é difundido na austenita mais facilmente porque a energia de interação cromo-carbono é menor do que cromo-nitrogênio (MÄNDL. *et al.*, 2002). Como foi explicado na seção 3.7, o modelo mais citados em estudos para explicar o motivo da menor difusividade do N, é o modelo de trap (aprisionamento) (MÄNDL. *et al.*, 2002, GALDIKAS, *et al.*, 2010; TSUJIKAWA *et al.*, 2005). No modelo, uma vez ocorrida à saturação do nitrogênio durante a difusão, ou seja, todos os sítios de aprisionamento cromo-nitrogênio estiverem ocupados, ocorrerá uma difusão mais rápida dos nitrogênios adicionais (GALDIKAS, *et al.*, 2010).

O aço cementado apresenta uma maior capacidade de suportar carga do que o aço nitretado e a menor dureza da camada cementada em relação a camada nitretada pode ser explicada pela supersaturação. Embora o carbono ocupe as mesmas posições intersticiais da rede que o nitrogênio, a supersaturação do carbono em solução sólida é muito menor consequentemente, a expansão da rede (austenita expandida) é menor (BLAWERT, 2000; BLAWERT *et al.*, 2001). No processo de cementação, dependendo da configuração do plasma, é necessário um controle da temperatura e do tempo, para evitar a formação de nitreto de cromo. A cinética do processo de cementação depende de vários fatores que exercem influência na velocidade de difusão, espessura da camada cementada como na profundidade e composição química da região difundida. EGAWA (2010) investiga a influência da temperatura com a profundidade da camada cementada e a formação de nitretos de cromo em processos realizados em altas temperaturas. A Figura 3.15 apresenta as microestruturas transversais de camadas cementadas em aços inoxidáveis após a cementação a plasma por um período de 4 horas.



**Figura 3. 15.** Microestruturas transversais das camadas cementadas em aços inoxidáveis austeníticos após a cementação de plasma a diferentes temperaturas durante 4 horas (EGAWA. et al., 2010).

Segundo EGAWA (2010) através da Figura 3.15 é possível verificar que com o aumento na profundidade da camada nitretada ocorreu com o aumento da temperatura, outro fato que pode ser observado é que em temperaturas abaixo de 540°C, as camadas cementadas apareceram brancas, sendo assim, as camadas foram resistentes ao ataque corrosivo pelo reagente. Já na temperatura de 560°C, em regiões mais afastadas das camadas superficiais exibem pontos com aparência escura, estes estão relacionados com a precipitação de nitretos de cromo.

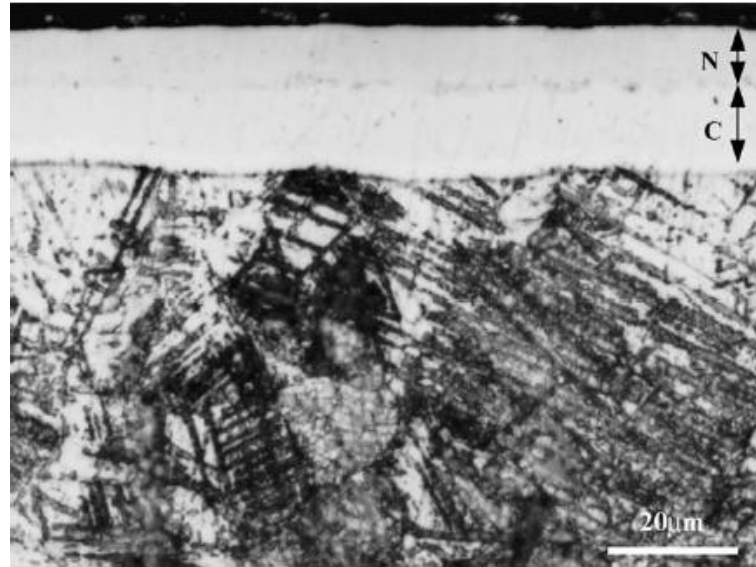
### 3.9. Processo sequencial a plasma

Estudos começaram a pesquisar o plasma de nitrogênio com a introdução do carbono utilizando substratos austeníticos. Este plasma composto de N e C é chamado plasma híbrido.

Nos processos simultâneo e sequencial ocorre mecanismos de difusão do carbono e do nitrogênio, e isto reflete não só na profundidade de tratamento mas também no posicionamento das camadas modificadas. TSUJIKAWA (2005) e BLAWERT (2000), verificaram que o carbono e o nitrogênio não se misturam para formar uma camada de austenita expandida, mesmo quando se faz o processo simultâneo (carbonitretação). Ocorre é a formação de duas camadas separadas, uma rica em nitrogênio próxima à superfície seguida de uma camada rica em carbono apresentando profundidades maiores. Este comportamento também é verificado no processo sequencial independentemente da ordem carbono mais nitrogênio ou nitrogênio mais carbono. De acordo com TSUJIKAWA *et al.* (2005) afirmaram que este comportamento pode ser descrito pelo modelo de aprisionamento, onde o nitrogênio é aprisionado na camada tratada, provavelmente devido a ligação química com o cromo. A energia de ligação do carbono com a armadilha é menor do que a do nitrogênio com a mesma. Estudos de difusão realizados por MILLION (1995), indicaram que a presença do nitrogênio aumenta a atividade do carbono e então, sua difusão.

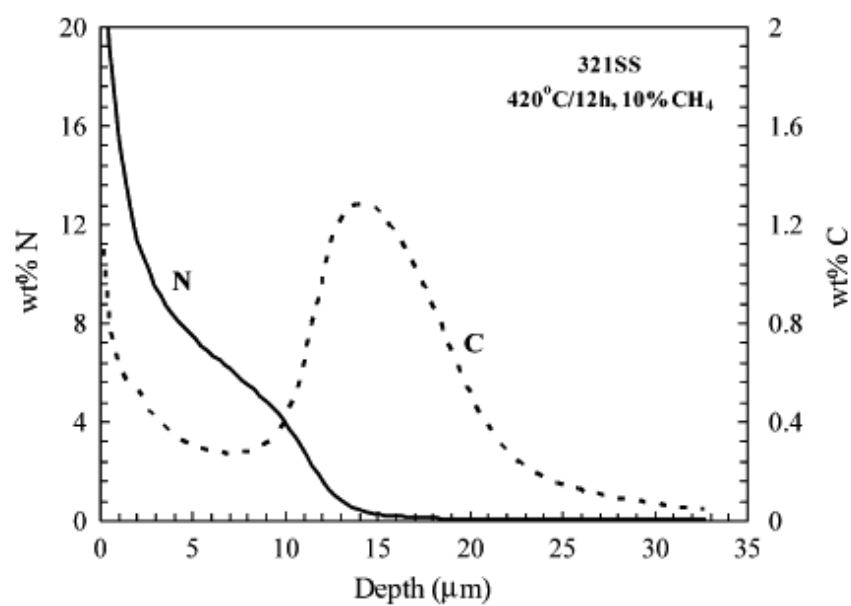
SUN (2005, 2008) realizou um processo de tratamento de superfícies de plasma híbrido com uma misturas de nitrogênio e de metano ( $N_2 + CH_4$ ) com uma temperatura inferior a  $450^\circ C$ , que facilita a incorporação simultânea de nitrogênio e carbono nas superfícies de aços inoxidáveis austeníticos, formando uma estrutura de dupla camada. O processo híbrido incorpora simultaneamente o nitrogênio e o carbono na superfície de aços inoxidáveis austeníticos, com a finalidade de formar uma estrutura híbrida com características da camada nitretada e da camada cementada (TSUJIKAWA, 2005; TSUJIKAWA, 2005). A Figura 3.16 apresenta a morfologia por microscopia óptica do sistema a plasma híbrido produzidas no aço inoxidável AISI 321 à  $420^\circ C$  por 10 horas.





**Figura 3. 16.** Micrografia óptica mostrando a morfologia das duas camadas produzidas em aço inoxidável AISI 321 a 420°C por 10 horas (SUN, 2005).

A morfologia típica das camadas produzidas pelo tratamentos do sistema plasma híbrido é ilustrado na Figura 3.16, este produziu uma estrutura de camada dupla onde apresenta a camada nitretada na superfície e a camada cementada abaixo da nitretada com maior profundidade de difusão. Os perfis de concentração de nitrogênio e de carbono foram obtidos por GDOES, como pode ser observado na Figura 3.17.



**Figura 3. 17.** Perfis de concentração do nitrogênio e carbono obtidas por GDOES (SUN, 2005).

Percebe-se que a camada externa é rica em nitrogênio e a interna é rica em carbono. A camada enriquecida por nitrogênio contém uma grande quantidade de nitrogênio que diminui gradualmente em concentração com a profundidade e a camada adjacente, enriquecida por carbono, contém um valor de 1,5 wt % de carbono. Em profundidades pequenas a camada é enriquecida por nitrogênio e contém apenas uma pequena quantidade de carbono em maiores profundidades existe uma grande quantidade de carbono, enquanto que a maioria da camada enriquecida em carbono é quase isenta de nitrogênio.

TSUJIKAWA *et. al.*, (2005) realizaram a comparação de quatro processos a plasma (nitretação, cementação, carbonitretação e sequencial) sobre o aço inoxidável austenítico AISI 316 e concluíram que:

- O carbonitretação não foi tão vantajoso quanto o processo de plasma sequencial.
- Houve a formação de carbonetos de Cr no processo carbonitretação.
- Amostras que passaram pelo processo sequencial não desenvolveram ferrugem já as amostras carbonitretadas que ficaram em um banho de sal por 8h, desenvolveram ferrugem.
- As amostras que passaram pelo processo sequencial apresentaram queda menos abrupta da dureza em direção ao volume (*bulk*) do substrato comparada com as que sofreram o processo híbrido.
- No ensaio de desgaste as amostras carbonetadas e as que passaram pelo processo sequencial perderam um menor volume de material desgastado do que as amostras carbonitretadas.

No trabalho de SAKLAGOGLU *et al.*. (2007) também realizado no aço AISI 316, os autores mostraram que as propriedades de desgaste e corrosão do substrato carbonitretado (plasma híbrido) eram piores do que do substrato que sofreu nitretação ou cementação.

Em um outro trabalho de TSUJIKAWA *et al.*. (2005), porém, realizado sobre o aço AISI 304, os autores concluíram que o processo sequencial proporcionou melhores propriedades de desgaste do que o simultâneo. No processo de cementação seguido de nitretação não

houve a precipitação de cromo já no processo simultâneo houve a formação de carbonetos de cromo. No caso do processo sequencial, foi verificado que dependendo da sequência de tratamento as propriedades obtidas são diferentes, isto é, há diferenças nos resultados obtidos se o processo escolhido for cementação seguida de nitretação ou nitretação seguida de cementação. Foi concluído que o processo de cementação mais nitretação não ocasionou a formação de carbonetos e/ou nitretos de cromo, enquanto que o processo nitretação mais cementação sob as mesmas condições experimentais ocasionou este tipo de precipitação.

### **3.10. Caracterização**

#### **3.10.1. Difração de raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X (DRX) é útil na identificação de fases presentes em um material e das fases formadas durante uma modificação superficial. Permite também estudar o estado cristalino dos sólidos em geral, ou dos revestimentos produzidos. Pode-se analisar a micro-estrutura, obter informações sobre orientação e tamanho dos cristais, parâmetros de rede, tensões internas, entre outras possibilidades (BOWEN, 1975).

O método da difração de Raio-X é baseado na cristalinidade dos materiais. Os materiais cristalinos têm espaçamentos interatômicos regulares que podem ser modificados por tensões elásticas, mas não por deformações plásticas. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição é expressa pela Lei de Bragg que afirma:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.6)$$

onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  a ordem de difração,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios X.

Uma vez que o comprimento de onda característico de um feixe de Raio-X é da mesma ordem de magnitude do espaçamento interatômico, a difração de Raios X é considerada uma técnica conveniente para o estudo da estrutura cristalina dos materiais.

Existe uma relação ente o espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  com o parâmetro de rede ( $a$ ) e os índices de Miller ( $hkl$ ). Para o caso de uma estrutura cúbica esta relação é representada pela expressão (REZENDE, 2010):

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + K^2 + I^2}}; \quad a = d\sqrt{h^2 + K^2 + I^2} \quad (3.7)$$

Igualando a equação (3.6) em (3.7), o parâmetro da rede cristalina cúbica resulta:

$$a = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \sqrt{h^2 + K^2 + I^2} \quad (3.8)$$

A intensidade e a posição angular dos perfis de difração correspondem cada qual a uma família de planos ( $hkl$ ).

A difração de raio-X é um método mais vantajoso que os métodos de relaxação mecânica por não ser um método destrutivo. Além do mais, as tensões residuais podem ser determinadas em pequenas áreas onde aparecem grandes tensões residuais ou esteja presente um gradiente de tensão. O feixe de raios-X, geralmente, tem pequena penetração no interior de peças feitas em aço, da ordem de micrômetros. Dessa forma, apenas as tensões superficiais, de estado biaxial, são detectadas nos metais porque as tensões normais próximas à superfície livre são sempre relaxadas nessa região. Uma superfície opticamente plana é necessária para satisfazer as condições geométricas da microanálise de raios-X. Segundo REMÓND, todas as modificações da superfície sejam mecânica, estruturais, físicas e químicas, resultantes da preparação da superfície, irão afetar a precisão da análise de raios-X.

No processo de modificação da superfície por nitretação a plasma a superfície da camada tratada produzida em baixa temperatura apresenta uma estrutura livre de precipitados que são supersaturados com solução solida intersticial de carbono e nitrogênio. Eles consistem em uma única fase apresentando um único padrão de difração de raios X (DRX) onde as

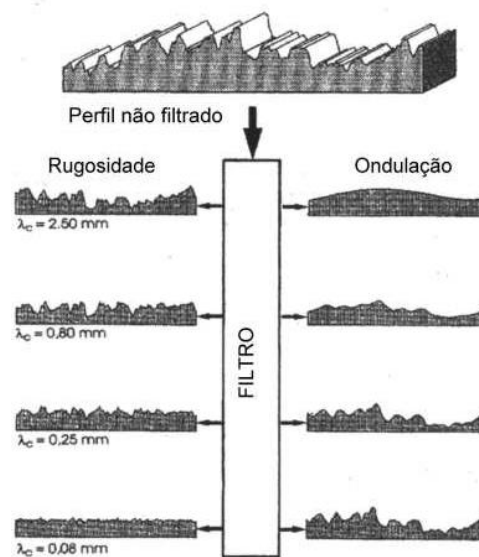
posições dos picos de difração são apresentados em posições desviadas das posições teóricas esperadas pela lei de Bravais (LEI, 2010).

O padrão de raios X é semelhante ao de uma estrutura austenítica cúbica de face centrada (CFC), mas as posições dos picos estão em ângulos mais baixos e as reflexões contêm contem ampliação e assimetria. A natureza cristalográfica desta fase tem sido descrita de diferentes designações que são: austenita expandida ( $\gamma_N$  ou  $\gamma_C$ ) e “fase S” que se referem a uma estrutura cristalina austenítica (CFC) (THAIWATTHANA *et al*, 2012; CHRISTIANSEN, 2004).

### 3.10.2. Perfilometria tridimensional

A topografia de uma superfície é tridimensional por natureza, portanto, as características tridimensionais representam melhor o aspecto da superfície. Uma importante consideração para a caracterização superficial em 3D é a separação apropriada da superfície em componentes de rugosidade, ondulação e forma. A separação dos perfis de rugosidade e ondulação é possível por meio da utilização de um filtro. Quando o perfil topográfico de uma superfície é filtrado obtêm-se dois novos perfis, o primeiro chamado de perfil de ondulação e o segundo de perfil de rugosidade. O parâmetro que determina essa separação é o comprimento de corte do filtro ou *cut-off*, cujo símbolo é  $\lambda_c$ . Portanto, não existe uma definição absoluta do que seja rugosidade. A filtragem permite, por exemplo, separar as grandes ondulações (rugosidade primária), característica de processos industriais (ex. corte), das outras características da superfície, a rugosidade (STOUT, 2000).

A Figura 3.18 mostra o efeito do comprimento de corte na definição dos perfis de rugosidade e ondulação (MUMMERY, 1992). O perfilômetro é o equipamento utilizado para a obtenção dos perfis topográficos das superfícies. Ele é dotado de uma agulha que percorre a superfície do material e está conectada a um sensor que capta os sinais que descrevem a textura superficial, sendo que os dados gerados são analisados por um programa específico.



**Figura 3. 18.** Modificação dos perfis de rugosidade e ondulação de acordo com o comprimento de corte do filtro (MUMMERY, 1992).

Para se obter uma medida estatisticamente válida é preciso que o comprimento do filtro selecionado contenha pelo menos 2,5 picos e o comprimento varrido pela agulha deve ser pelo menos seis vezes o comprimento do filtro.

Os parâmetros gerados pelo perfilômetro são utilizados para definir as características de uma superfície e, segundo MUMMERY (1992), podem ser agrupados nas seguintes categorias:

- Parâmetros de rugosidade;
- Parâmetros de ondulação;
- Parâmetros do perfil total;
- Parâmetros de espaçamento;
- Parâmetros híbridos;
- Parâmetros estatísticos

A Tabela 3.1 apresenta os mais importantes parâmetros que têm sido definidos e utilizados na literatura.

**Tabela 3.1.**Parâmetro de perfilometria separados em seus respectivos grupos (MANCOSU, 2005).

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

A diferença fundamental entre medidas topográficas 2D e 3D é que uma dimensão a mais é adicionada ao sistema 3D em relação ao 2D. As consequências deste fato são inúmeras, mas algumas das principais características da análise 3D são (STOUT, 1993).

- A topografia de uma superfície é tridimensional por natureza. Deste modo, pode-se representar características tridimensionais de um aspecto da superfície. Por exemplo, se aparecerem vales em um perfil bidimensional não se sabe se estes são decorrentes de pites ou de arranhões ao longo da amostra. Além disso, pode-se quantificar essas características em termos de tamanho, forma e volume.
- A análise em 3D pode fornecer parâmetros significativos tais como volume de contenção de óleo, volume de debris e área de contato, que não são disponíveis na análise 2D.
- Do ponto de vista da estatística, quanto mais independente são os dados de amostragem, melhor é a avaliação. Assim, a análise estatística da superfície topográfica 3D é mais confiável e mais representativa, desde que o grande volume de dados obtidos aumenta a independência dos mesmos.

A maioria dos sistemas de medida utilizados em análises 3D estão em modo digital, enquanto nas análises 2D estão em modo analógico. A vantagem dos sistemas digitais é que se têm poderosas funções para trabalhar os dados, são flexíveis na sua habilidade de processar e armazenar dados e são fáceis de operar (por meio de programas mais

inteligíveis). As desvantagens da medição e análise 3D são o tempo necessário para a realização das medidas e o custo dos equipamentos.

### **3.10.3. Dureza Instrumentada**

Seguindo a linha de desenvolvimento das técnicas de medição de dureza observa-se que, na medida em que novos materiais foram sendo desenvolvidos, para atender as demandas tecnológicas das áreas de engenharia de superfície e nanotecnologia, tem sido necessário medir a propriedade dureza de pequenos volumes de material, levando ao aparecimento de novas técnicas de medições de mais alta resolução (PHARR, 1998).

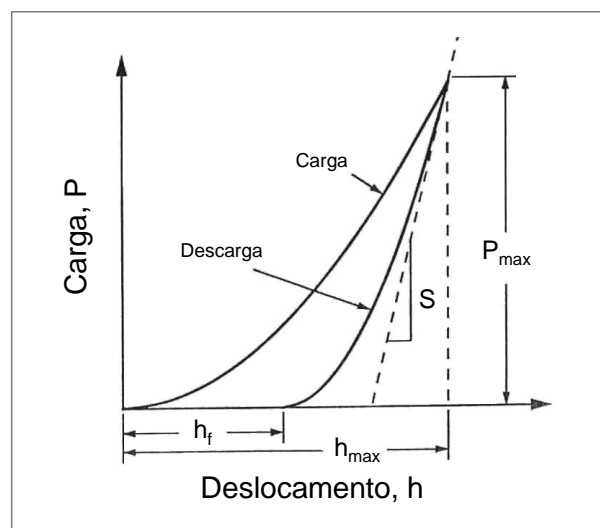
A dureza é uma medida da resistência de um material a uma deformação localizada com uma impressão ou risco pela aplicação de uma força. Os ensaios de dureza são realizados com frequência por serem ensaios simples e baratos, não destrutivos e por possibilitarem a inferência de outras propriedades mecânicas do material como resistência à tração. Os métodos convencionais de medição de dureza envolvem, nos cálculos dessa propriedade, a determinação do tamanho da impressão residual na amostra como função da carga aplicada. Nesses casos, a medida da diagonal da impressão permite calcular a área de contato do penetrador com a amostra e, a partir de então determinar a propriedade dureza. Para os testes de penetração a cargas muito baixas, as impressões residuais são muito pequenas, tornando-se difícil as medidas das diagonais. Neste caso, a medição da dureza é obtida em função da força aplicada e da profundidade de penetração obtidas em sistemas instrumentados de penetração. (FISCHER-CRIPPS, 2002).

Existem vários métodos para determinação da dureza, dentre eles pode-se citar: ensaios de dureza Rockwell, Brinell, Vickers e ensaios de microdureza Knoop e Vickers. Nestes dois últimos ensaios, um penetrador de diamante muito pequeno é utilizado e as cargas aplicadas são menores do que as empregadas nos ensaios de durezas Rockwell e Brinell. Para as microdurezas Knoop e Vickers, as impressões resultantes devem ser observadas com maiores aumentos, devido ao pequeno tamanho, e uma preparação cuidadosa da superfície do corpo de prova é requerida para assegurar uma impressão bem definida. Dessa forma impressões menores possuem exigências maiores para que a precisão da técnica de medição não seja



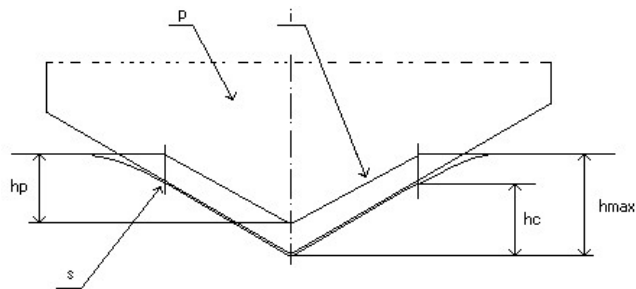
comprometida. Segundo LEPIENSKI (2004), cada penetrador possui suas vantagens e desvantagens, e são selecionados de acordo com as propriedades que se deseja medir.

O método de dureza instrumentada possibilita a pesquisa de propriedades em regiões diminutas de materiais ( $< 200\text{nm}$ ). No ensaio de dureza instrumentada, à medida que o penetrador é pressionado contra a superfície do material, ocorrem processos de deformação plástica e elástica, produzindo uma impressão de dureza com a forma do penetrador até uma profundidade de contato. Quando o penetrador é retirado, somente a porção elástica do deslocamento é recuperada, o que permite separar efetivamente as propriedades plásticas do material das elásticas (LEPIENSKI, 2004). Durante o ensaio é possível controlar a taxa de aplicação e remoção da força e também o tempo de permanência na força máxima. Ao final do processo de carregamento/descarregamento uma curva de profundidade versus força aplicada é obtida Figura 3.19. Os parâmetros obtidos a partir da curva são: força máxima ( $F_{\text{máx}}$ ), profundidade final após o descarregamento ( $h_f$ ), profundidade determinada por uma tangente à curva de descarregamento ( $h_r$ ) e profundidade máxima durante o carregamento ( $h_{\text{máx}}$ ). O parâmetro  $S$  tem as dimensões força por unidade de distância e é conhecido como rigidez de contato elástico. A dureza e o módulo de elasticidade são derivados destas quantidades (OLIVER, 1992; OLIVER, 2004).



**Figura 3. 19.** Curva Força-Deslocamento típica de um ciclo carga-descarga em um ensaio de penetração instrumentada. Os valores indicados são:  $P_{\text{max}}$ = carga máxima de penetração;  $h_{\text{max}}$ = deslocamento do penetrador em  $P_{\text{max}}$ ;  $h_f$ = profundidade final da impressão depois da descida.

De acordo com a literatura (LI, 2002; FISCHER-CRIPPS, 2006), a dureza por penetração instrumentada é definida como a força aplicada dividida pela área de contato projetada. Isto é, a pressão média que o material pode suportar sob carga (CORDEIRO, 2009). A Figura 3.20 apresenta um perfil do contato penetrador/superfície durante a etapa de carregamento e descarregamento, onde é possível acompanhar, paralelamente à curva força-deslocamento, as profundidades de penetração obtidas ao longo do ensaio.



**Figura 3. 20.** Representação esquemática da superfície da amostra (i) nas situações de carga máxima e após descarregamento,  $h_c$ ,  $h_{max}$  e  $h_p$  são as profundidades de contato, profundidade na situação de carga máxima e profundidade da impressão residual, respectivamente, sendo  $p$ : ponta do penetrador e  $s$ : deslocamento da superfície no perímetro de contato (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2002).

Nos ensaios de dureza instrumentada são empregadas cargas da ordem de milinewtons, dessa forma o termo nanoidentação passou a ser utilizado como consequência das profundidades de penetrações estarem em níveis nanométricos. Esta técnica foi desenvolvida na década de 80 para determinar as propriedades de materiais em pequena escala e hoje vem sendo bastante empregada na caracterização de filmes de espessura micrométrica e em materiais nanoestruturados (PHARR, 1998).

#### 3.10.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Durante a fase de produção ou análise de algum material é quase sempre importante analisar a sua microestrutura. Esta análise é importante, pois permite:

- entender as correlações microestrutura, defeitos e propriedades;

- prever as propriedades do material quando correlações são estabelecidas.

Assim, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um dos instrumentos imprescindíveis nas mais diversas áreas, como: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, etc (SMITH, 1982). Em particular, os desenvolvimentos de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhadas das características microestruturais que somente é possível de ser observado no MEV.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de informações topográficas, estruturais e químicas. O seu princípio é irradiar, na área a ser analisada, um fino feixe de elétrons na superfície da amostra, sob alto vácuo. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas irão fornecer informações características sobre a amostra (microestrutura, topografia da superfície, composição química, cristalografia, etc.). Os sinais de maior interesse para a formação de imagens são: elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagens de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; já os retroespalhados fornecem imagens características de variação da composição química. O acoplamento de detectores de raios-X aos microscópios eletrônicos de varredura possibilita a microanálise a partir dos espectros de energia dispersiva (EDS) ou pela varredura dos comprimentos de onda (WDS) dos elementos químicos presentes nas amostras em estudo (DEDAVID *et al.*, 2007).

A espectroscopia de energia dispersa (EDS) faz uso do espectro de raios X emitidos por uma amostra sólida bombardeada com um feixe de elétrons para obter uma análise química, assim, ele analisa todos os elementos ao mesmo tempo, com o auxílio de um computador. A técnica considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação  $E=h\nu$ , onde “ $h$ ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (GOLDSTEIN, *et al.*, 2003).

A técnica de varredura dos comprimentos de onda (WDS) pode ser usada para criar o mapeamento da composição dos elementos por raios X sobre uma área na amostra, esses recursos de informações de composição quantitativa são fundamentais para uma ampla variedade de materiais sólidos. No caso do WDS, a separação dos raios-X é obtida por difração dos fótons incidentes característicos dos elementos presentes na região atingida pelo feixe de elétrons do canhão do MEV. A lei de Bragg fornece a relação entre o comprimento de onda de raios-X,  $\lambda$ , e o ângulo crítico  $\theta$  de incidência do feixe, para a interferência construtiva, isto é,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , onde “n” é um número inteiro e “d” o espaçamento interplanar da família de planos difratados (GOLDSTEIN, *et al.*, 2003).

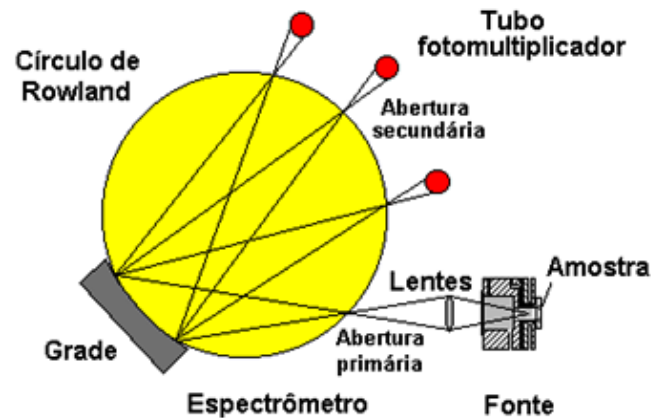
### **3.10.5. Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento**

**(*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy - GDOES* )**

A espectroscopia por descarga luminescente resulta em análises rápidas e diretas dos materiais, incluindo análises de perfis de profundidade em superfícies sólidas, como metais, pós, polímeros, vidros e cerâmicas. A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente emprega uma fonte de descarga luminescente e um ou mais espectrômetros (GLOW DISCHARGE DOT COM, 2013).

O GDOES apresenta como objetivo verificar os perfis de concentração dos elementos ou seja, avaliar a variação da composição ao longo da profundidade). A técnica de GDOES é essencial para análise do volume (*bulk*) dos sólidos, análise elementar de superfície e perfil de profundidade de filmes finos e recobrimentos formados por um material metálico (PAYLING *et al.*, 1997).

O princípio de operação é bastante simples. Durante a análise, a superfície é bombardeada continuamente por íons de argônio (sputtering), o que promove a remoção de camadas atômicas, camada por camada, da superfície da amostra é removida. Os átomos removidos são ionizados em um plasma e o espectro característico emitido pelos átomos excitados é medido pelo espectrômetro (PISONERO *et al.*, 2006). Um desenho esquemático é mostrado na Figura 3.21. Este espectrômetro utiliza uma grade côncava no círculo de Rowland, ou configuração de Paschen-Runge, e tubos fotomultiplicadores para detecção da luz.



**Figura 3.21.** Desenho esquemático de um espectrômetro por descarga luminescente.  
 Fonte: adaptado de Glow Discharge dot com (2013).

A correlação entre a quantidade de material removido e o tempo de bombardeamento permite a determinação do perfil de composição da superfície, da curva concentração versus profundidade, normalmente expressas em termos de percentagem em peso (%p) por micrometro (GLOW DISCHARGE DOT COM, 2013).

O GDOES é um método analítico comparativo e, portanto, necessita calibração. A calibração é extremamente simples, medindo-se as intensidades emitidas por um conjunto de amostras com composição conhecida, uma relação entre intensidades medidas e composição é estabelecida. A relação é então usada para determinar a composição química da amostra estudada com a profundidade, tendo como base as intensidades medidas durante a calibração. Na calibração para análise de perfil de profundidade composicional, deve-se estabelecer uma relação entre a intensidade e o número de átomos removidos da superfície da amostra. (BORGES, 2011).

Após a calibração, a análise irá resultar em um perfil de profundidade quantitativo ou perfil de profundidade composicional dos materiais. O campo de aplicação é bastante abrangente, desde análise volumétrica de metais e suas ligas, até análise do perfil composicional de recobrimentos galvanizados, tratamentos de superfície, filmes finos, recobrimentos duros, etc.

A técnica pode analisar a composição elementar de alguns poucos nanômetros até 100  $\mu\text{m}$  da superfície de materiais sólidos. Segundo GAUGLITZ *et al.*, (2003), em análise quantitativas utilizando padrões de calibração, uma precisão em torno de 0,2-1,0% tem sido relatada para camadas finas. Para uma análise mais profunda (no bulk do material) espera-se precisão inferior a 5-10%, também para o caso geral de análise instantânea da profundidade.

Uma característica importante do GDOES é o fato de que as interferências espectrais são bastante raras e os efeitos de matriz são reduzidos, em comparação com outras técnicas. Isto significa que a calibração pode frequentemente ser feita com poucas amostras ou cobrir um largo intervalo de composição. A desvantagem do GDOES é a necessidade de padrões de calibração, que não estão disponíveis para todos os elementos e faixas de concentração.

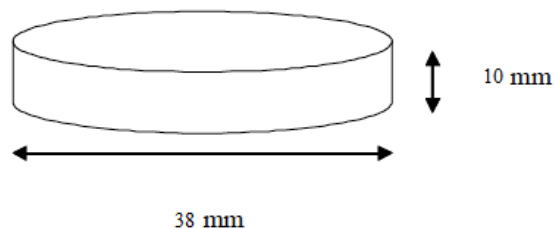
## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizadas amostras de aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L. O aço inoxidável AISI 316L foi selecionado como substrato porque ele é amplamente utilizado em muitos campos industriais devido a excelente resistência a corrosão mas apresenta baixa dureza e pobres propriedades tribológicas podendo assim, encurtar a vida de componentes quando estes estão sujeitos ao uso (BORGIOLO *et al.*, 2005). Com o tratamento de nitretação o aço inoxidável AISI 316L pode apresentar alta dureza superficial sem, no entanto, ter sua tenacidade prejudicada, o que o faz um material adequado para a confecção de componentes de máquinas submetidas a altas cargas (PODGORNIK *et al.*, 2001).

### 4.2. Preparação das Amostras

A etapa de preparação consiste na aquisição de uma barra redonda de aço inoxidável austenítico AISI 316L e posterior corte por usinagem com torno mecânico de pastilhas em 38mm de diâmetro e 10mm de espessura, de acordo com a Figura 4.1. As amostras apresentam faces planas e paralelas. Em seguida as amostras foram submetidas aos tratamentos de difusão a plasma.



**Figura 4. 1.** Especificação dimensional das amostras de caracterização e ensaios de desgaste.

Neste trabalho foram estudados três sistemas distintos, estes estão indicados na Tabela 4.1.

**Tabela 4. 1.** Sistemas estudados.

<i>Sistemas</i>	<i>Nome</i>	<i>Descrição</i>
0	Substrato	Aço inoxidável austenítico AISI 316L.
1	Cementado	Aço AISI 316L cementado a plasma.
2	Nitretado	Aço AISI 316L nitretado a plasma.
3	Sequencial	Aço AISI 316L sequencial (cementado + nitretado) a plasma.

Para os sistemas de nitretação e cementação foram produzidos 26 corpos de prova e para o sistema sequencial foram preparados 30 corpos de prova.

As temperaturas e tempos de nitretação e cementação no aço austenítico AISI 316L foi baseado nos cálculos obtidos na Tabela 3.1 e por dados bibliográficos. A Tabela 4.2 apresenta as condições dos sistemas nitretado, cementado e sequencial,

**Tabela 4. 2.** Condições do processo de nitretação e cementação e distribuição de amostras conforme sistemas.

<i>Sistemas</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>
01 Substrato	-	-
02 Cementado	475	3
03 Nitretado	450	5
<b>04 Sequencial</b>	-	-
Cementado +	475	3
Nitretado	450	5



A nitretação a plasma foi realizada utilizando-se configuração DC triodo. O processo de nitretação a plasma foi realizado na empresa TECVAC Ltd, Inglaterra, utilizando as condições comerciais de processo.

A composição utilizada na cementação em todas as corridas feitas no aço inox 316L foi 95% Ar + 5% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e 60% Ar + 40% N<sub>2</sub> no caso da nitretação.

### **4.3. Caracterização dos conjugados**

Para caracterizar os sistemas, antes da realização dos ensaios de desgaste e após, foram utilizadas as técnicas descritas a seguir:

#### **4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para a obtenção das imagens, as amostras foram cortadas no sentido transversal em um equipamento de corte de precisão, a IsoMet 1000 (DEMET/UFMG), que utiliza como serra um disco diamantado. Após o corte as peças foram embutidas em resina, lixadas, polidas e foram atacadas com uma solução de 40mL de água destilada + 20mL de ácido clorídrico + 20mL de ácido nítrico + 10mL de ácido Fluorídrico + 10mL de ácido acético, todos os reativos foram misturados e as amostras foram mergulhadas e mantidas sob constante agitação durante um período de 2 minutos.

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura de todos os sistemas conjugados visando identificar os constituintes da microestrutura. Para essa atividade foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da FEI modelo INSPECT S50 e o Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (*EDS – Energy Dispersive Spectrometer*) EDAX Genesis. Para a realização do ensaio as amostras foram previamente limpas em um aparelho de ultrassom e recobertas com um filme fino de ouro. Os ensaios foram realizados no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da EE-UFMG.

### **4.3.2. Caracterização estrutural por Difração de Raios X (DRX)**

Para caracterização das fases cristalinas presentes nos sistemas estudados foram realizados ensaios em um difratômetro Philips-PANalytical modelo EMPYREAN, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e monocromador. O método de análise se baseou na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2011. O parâmetro de rede das fases cristalinas cúbicas foi calculado utilizando-se a Lei de Bragg. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG.

### **4.3.3. Dureza por Indentação Instrumentada**

Foram realizados ensaios de penetração instrumentada (EPI) em um Ultra-microdurômetro Shimadzu, modelo DUH-W201S, cuja faixa de cargas nominais é de 0,1mN a 1960mN, com profundidade de penetração de até 10 $\mu\text{m}$ , e a resolução é de 1nm. Os testes foram realizados no Laboratório de Nanotech-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG a penetração em perfis transversais das amostras. Seguem abaixo os parâmetros utilizados:

- Penetrador: Berkovich
- Carga: 100mN
- Tempo de permanência: 5s
- Método: Oliver & Pharr

Esta técnica permitiu determinar a dureza dos sistemas em forças muito baixas sendo assim possível comparar a resistência mecânica das camadas nos diferentes sistemas. Esta medição possibilitou caracterizar o abaixamento da dureza em função das mudanças de microestrutura do substrato em caso de transformações de fases produzidas nos tratamentos.

#### **4.3.4. Nanodureza**

Os ensaios de nanodureza foram realizados em um Triboindenter Hysitron TI 950 equipado com um transdutor Os testes foram realizados na Alemanha no INM – Leibniz Institute for New Materials. Seguem abaixo os parâmetros utilizados:

- Penetrador: Berkovich
- Carga: 2mN
- Tempo de permanência: 5s
- Método: Oliver & Pharr

#### **4.3.5. Ensaios de Desgaste Pino sobre Disco**

Os ensaios de desgaste por escorregamento foram realizados no equipamento Tribômetro Pino sobre Disco Microphotonics modelo ST/60/NI, do Laboratório de Desgaste - Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG. Para a aquisição de dados foi utilizado o programa NANOVEA. Na elaboração das curvas de coeficiente de atrito por distância percorrida foram utilizados filtros, padrão do software,

Foram realizados cinco ensaios para cada sistema. Para os ensaios foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Esferas de WC/Co com diâmetro de 6mm;
- Força normal utilizada de 15N para todos os sistemas;
- Velocidade tangencial de 0,2m/s;
- Velocidade de rotação de 382rpm;
- Distância percorrida para as curvas completas foram de 1200m já as curvas parciais foi de acordo com a análise de cada sistema;
- Raio da trilha de 3 mm;
- Temperatura ambiente permaneceu entre 18 e 20°C.

As amostras foram sujeitas a carregamentos normais com a força de 15N para evidenciar os diferentes estágios de desgaste em função das diferentes camadas modificadas a plasma. A determinação de taxas de desgaste e os valores de coeficientes de fricção foram determinados pelo ensaio de desgaste, para todos os sistemas estudados. O cálculo do volume de desgaste foi realizado de acordo com a NORMA ASTM G99 – 05.

#### **4.3.6. Perfilometria**

A perfilometria foi realizada com os seguintes objetivos: (i) determinar o volume desgastado nos ensaios de desgaste por deslizamento e (ii) produzir imagens topográficas do desgaste. Foi utilizado o perfilômetro T8000 da HOMMELWERKE, do Laboratório Nanotec-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG. Em todos os tratamentos de imagens e de dados foram utilizados os programas *Turbo Roughness* e *Hommel Map Expert 3.0 (Moutains)*.

Para a realização de medidas topográficas por perfilometria 2D/3D os seguintes parâmetros de varredura foram definidos:

- Apalpador
- Raio da ponta da agulha
- Ângulo da ponta da agulha
- Área de varredura
- Passo
- Espaçamento entre varreduras sobre a linha
- Velocidade de varredura

#### **4.3.7. Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento (GDOES)**

Para estimar a profundidade das camadas tratadas foi utilizado o equipamento Shimadzu GDLS 9950. O experimento foi realizado em atmosfera de argônio sob pressão de 0,15 Pa e potência de 20 W e a vazão de Ar foi 100 ml/min. O tempo de contagem foi de 2 x 0,112 s. O equipamento faz parte do Laboratório de Raios X da EE-UFMG.

O método de análise por GDOES necessita de uma etapa de calibração; deve-se estabelecer uma relação entre a intensidade da radiação emitida e o número de átomos removidos da superfície da amostra. Para cada elemento foi feita uma calibração envolvendo seis padrões certificados. O aço inoxidável austenítico AISI 316L com composição química conhecida também foi usado como padrão de calibração. Desta forma, um gráfico de composição química dos sistemas em função da profundidade foi obtido.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização

#### 5.1.1 Análise Química do Aço Inoxidável AISI 316L

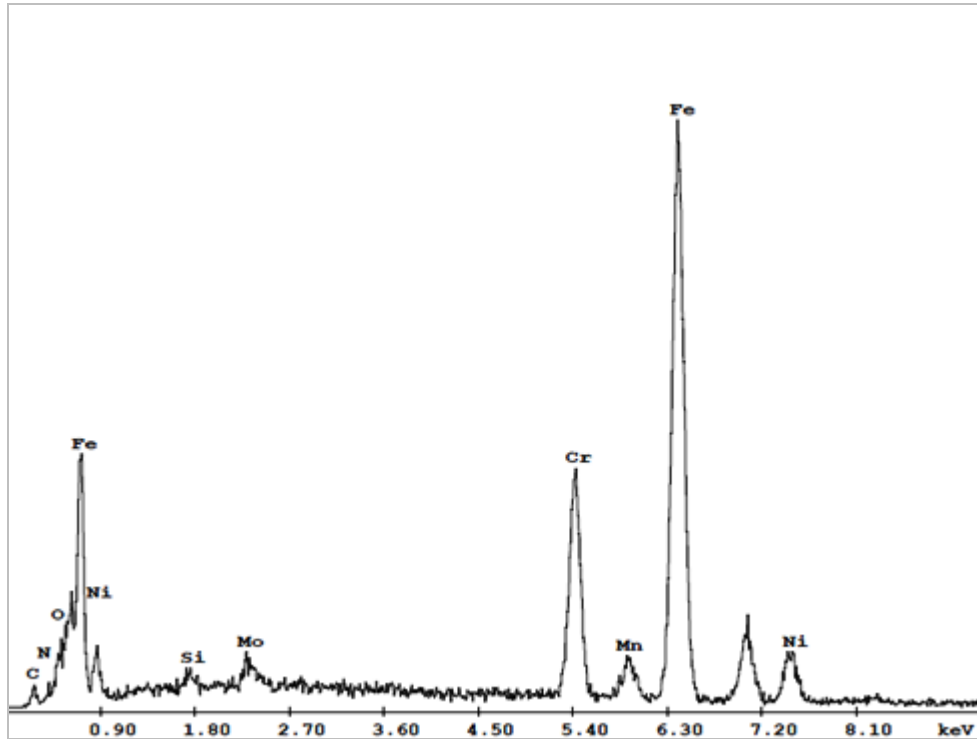
As pastilhas do aço inoxidável austenítico 316L, na condição como recebido, foram submetidas ao ensaio de análise química realizada no LAMAT- Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais. Na Tabela 5.1 é apresentada a composição química do aço inoxidável austenítico 316L utilizado para os tratamentos a plasma de nitretação, cementação e sequencial (cementação + nitretação).

**Tabela 5. 1.** Composição química do aço inoxidável AISI 316 L (% em massa).

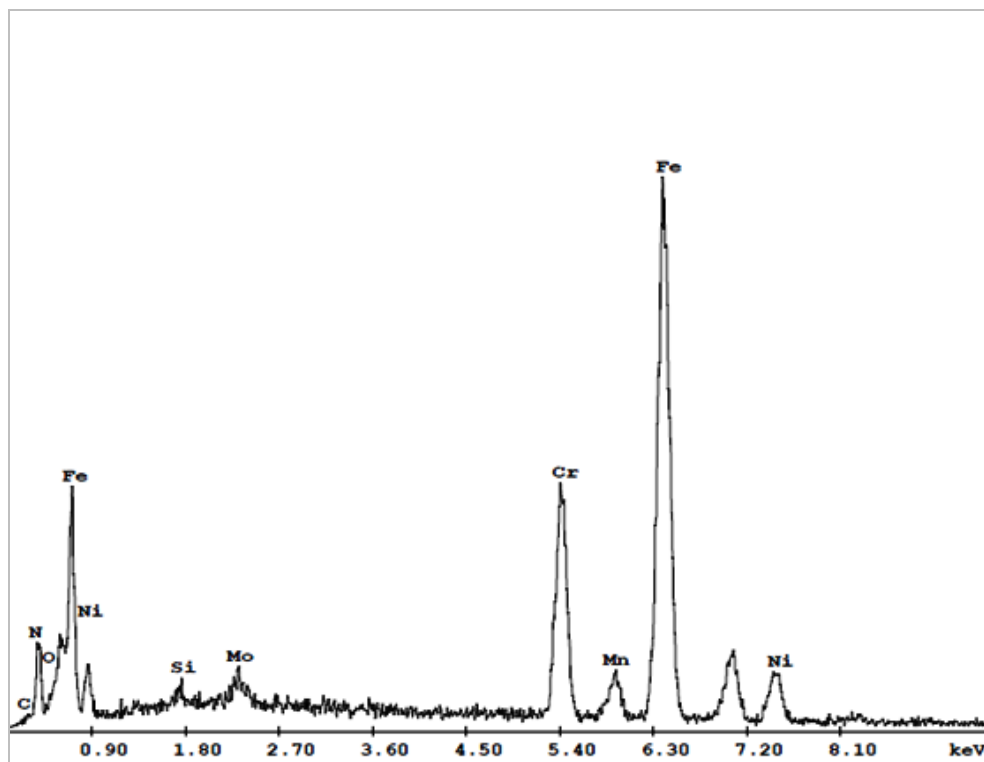
<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
% peso	0.02	0.08	16.19	10.00	1.89	0.03	0.02	0.048	0.15	69,0
% atômica	0,09	0,35	18,03	9,45	1,09	0,05	0,03	0,95	1,49	68,8

#### 5.1.2 Análise química dos Sistemas Estudados

O objetivo de fazer a análise química por EDS para os sistemas é avaliar a quantidade dos elementos químicos presentes. Nas Figuras 5.1 a 5.4 estão apresentados os espectros de EDS para os sistemas estudados, as análises foram realizadas no topo das amostras.



**Figura 5. 1.** Espectro EDS do aço inoxidável austenítico 316L.



**Figura 5. 2.** Espectro EDS do sistema nitretado.

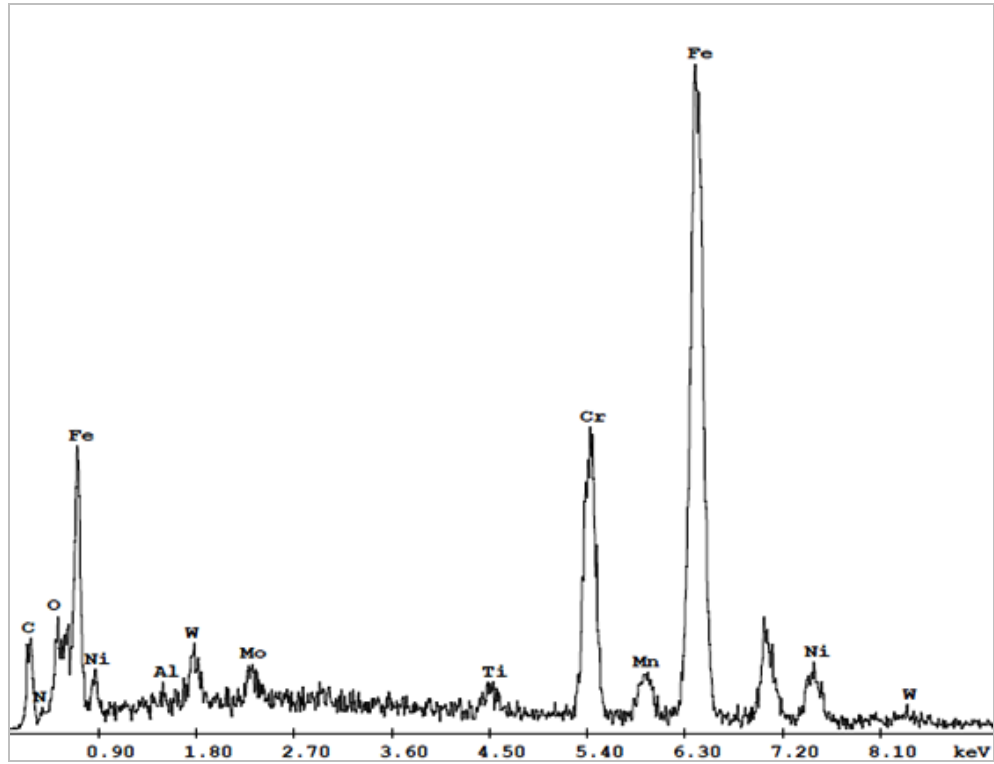


Figura 5. 3. Espectro EDS do sistema cementado.

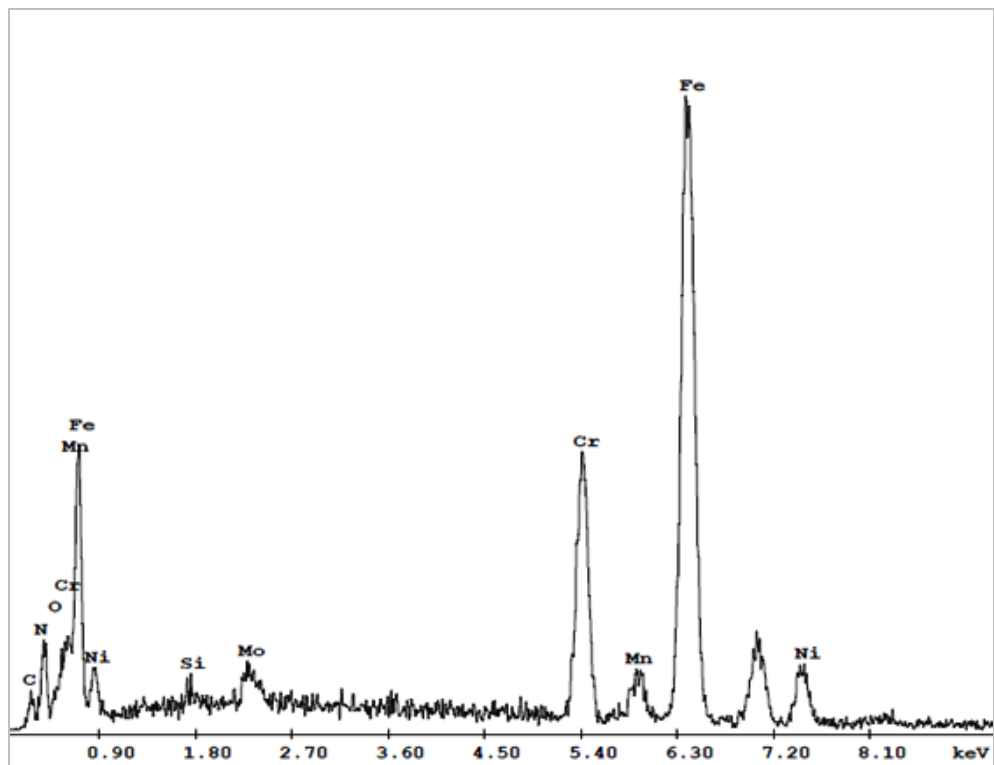


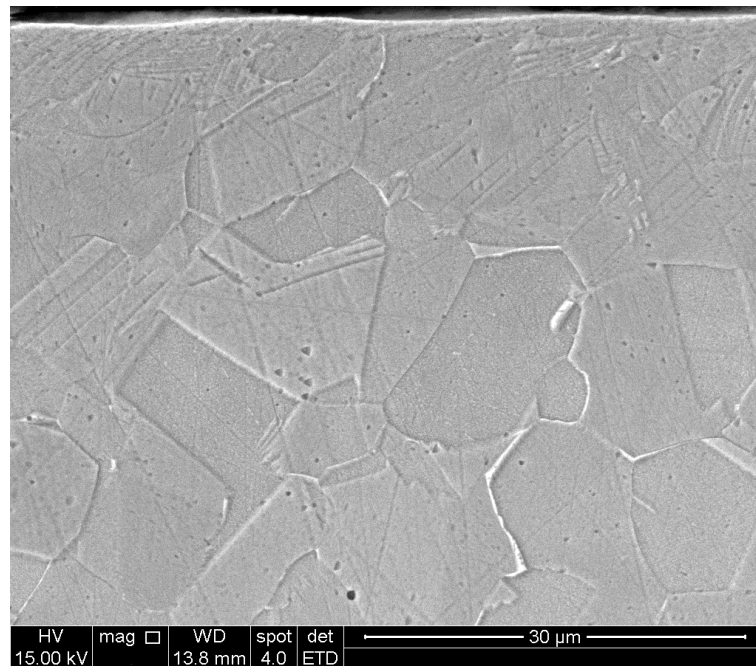
Figura 5. 4. Espectro EDS do sistema sequencial.



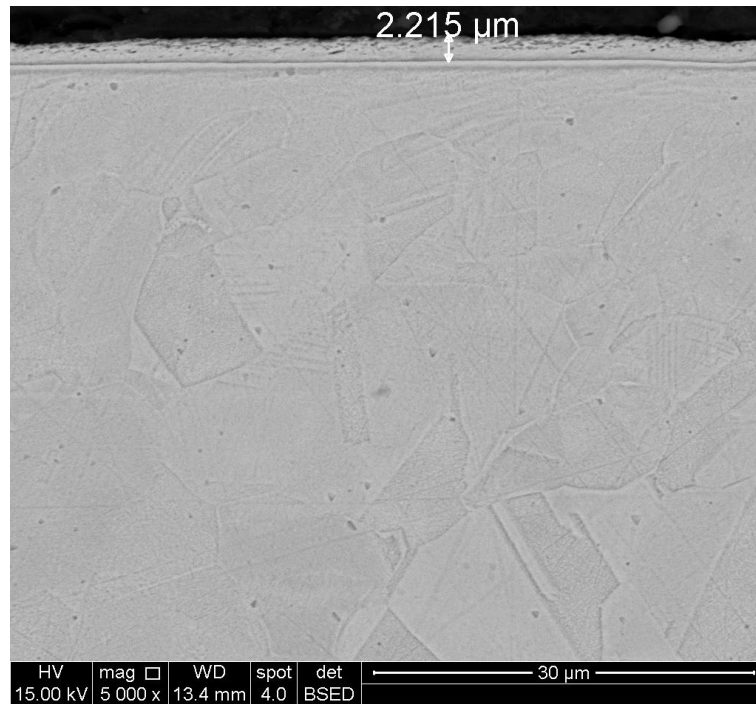
O EDS é uma técnica que não é conveniente usá-la na detecção de elementos químicos de baixo número atômico (C, N e O) devido à baixa profundidade de penetração dos elétrons na matéria, detectando elementos em uma região superficial das amostras, a técnica foi utilizada de forma semi-quantitativa para análise dos dados obtidos. No entanto, esta análise foi útil para indicar a alta presença de oxigênio em todo os sistemas tratados a plasma.

## 5.2. Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura Transversal

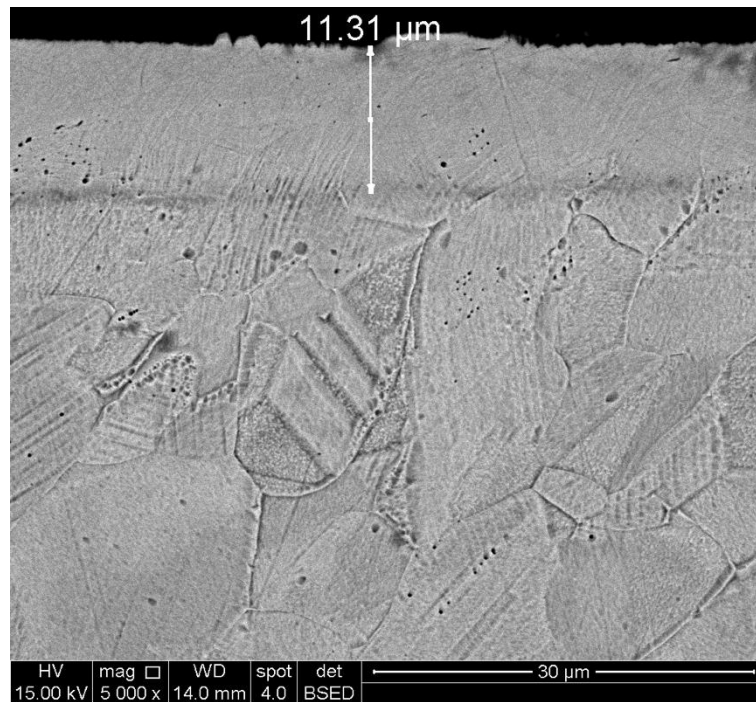
O ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura em secção Transversal foi realizado com a finalidade de apresentar a espessura das camadas tratadas e a microestrutura dos sistemas estudados. Na Figura 5.5 estão apresentadas as imagens da superfície do aço inoxidável austenítico AISI 316L sem tratamento e dos sistemas tratados por nitretação, cementação e do sistema sequencial.



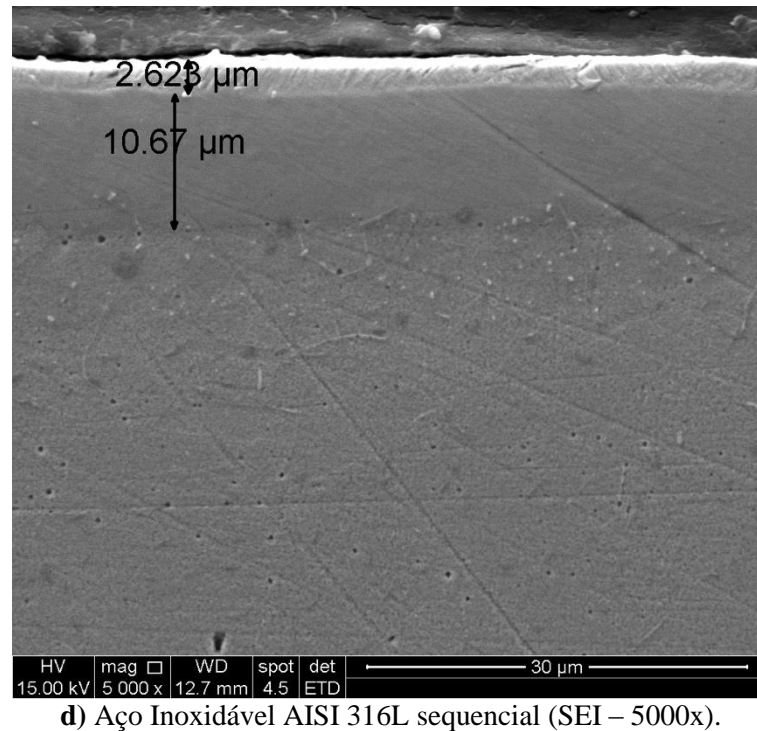
**a)** Aço Inoxidável AISI 316L (SEI – 1000x).



**b)** Aço Inoxidável AISI 316L nitretado (BEI- 5000x).



**c)** Aço Inoxidável AISI 316L cementada (BEI - 5000x).



**Figura 5. 5.** Micrografias Eletrônicas de Varredura transversal das amostras tratadas pelo processo de nitretação e cementação.

A imagem **a** apresenta o aço inoxidável AISI 316L na condição como recebido em corte transversal. Uma microestrutura austenítica (CFC) foi identificada. As análises da superfície dos sistemas tratados estão apresentadas nas imagens **b**, **c** e **d** da Figura 5.5 e os valores médios na espessura das camadas dos sistemas tratados, podem ser observados na Tabela 5.2.

**Tabela 5. 2.** Espessura média das camadas de tratamento dos sistemas no MEV.

<i>Sistema</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Desvio Padrão (μm)</i>
<i>Nitretada (μm)</i>	2,44	0,20
<i>Cementada (μm)</i>	11,51	0,28
<i>Sequencial (C+ N)</i>	1,95 + 9,41	0,004 + 0,21

Na Figura 5.5 (imagem **b**) é mostrada a microestrutura típica do sistema nitretado, em corte transversal com a amostra polida e atacada. Observa-se que a camada nitretada apresenta-se fina, homogênea e contínua apresentando uma espessura média de  $2,44 \pm 0,20\mu\text{m}$ . Esta camada é atribuída a uma fase denominada austenita expandida  $\gamma_N$ , com teores elevados de nitrogênio, muito acima dos valores de solubilidade de nitrogênio na austenita, produzida por nitretação convencional. O resultado obtido da espessura desta camada pelo tratamento de nitretação está de acordo com a literatura. Diferentes trabalhos (SUN, *et al.* 1999; CZERWIEC, *et al.* 2000; TSUJIKAWA, *et al.* 2004) confirmam que em processos de nitretação a plasma, realizados no aço 316L em baixas temperaturas variando entre  $400^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ . Forma-se na superfície do aço, uma camada com solução sólida saturada por nitrogênio no ferro, com valores de até 18% (SUN, 2005; MÄNDL, 2002; MOSKALIOVIENE, 2011), com estrutura CFC denominada de austenita expandida ( $\gamma_N$ ). BLAWERT *et al.* (2001) realizaram o processo *Plasma Imersion Ion Implantation – PI* no aço AISI 304 e verificaram uma supersaturação de nitrogênio próximo de 7,0%wt (25%at).

O sistema cementado com corte transversal está apresentado na imagem **c**. Através da imagem é possível observar que a espessura média da camada cementada é maior do que a do sistema nitretado,  $11,51 \pm 0,28\mu\text{m}$  comparada a  $2,4 \pm 0,20\mu\text{m}$ . A camada observada por MEV é homogênea e a sua formação esta relacionada à fase formada com excesso de carbono na austenita expandida  $\gamma_c$ . Assim, como o tratamento de nitretação, o tratamento de cementação a plasma também tem sido relatado por diferentes trabalhos (SUN, *et al.* 1999; TSUJIKAWA, *et al.*, 2002; TSUJIKAWA, *et al.*, 2007). Segundo os autores, os aços inoxidáveis austeníticos devem ser cementados a plasma em temperatura inferior a  $500^\circ\text{C}$  para formar uma camada endurecida e livre da precipitação de carbonetos de cromo. Essa camada é formada por átomos de carbono que são incorporados nos reticulados da austenita que forma a fase chamada de austenita expandida  $\gamma_c$  e os valores de carbono dissolvidos na austenita pode chegar até 4,8% (MOLLEJA, 2010). No trabalho desenvolvido por BLAWERT *et al.* (2001) realizado no aço AISI 304 com processo *Plasma Imersion Ion Implantation – PI* foi verificado uma supersaturação de carbono próximo de 1,6%wt (5,6%at). SUN *et al.*, (1999, 2002, 2005) registraram uma concentração de carbono de 3%wt na austenita expandida do aço AISI 316 que passou pelo processo de cementação a plasma.

A imagem **d** apresenta o sistema sequencial (TPCN) transversal que produziu uma estrutura de camada dupla, onde apresenta a camada nitretada na superfície e a camada cementada

abaixo da nitretada apresentando maior profundidade de difusão, este fato está de acordo com a literatura (SUN, 2005; SUN, 2008, TSUJIKAWA, 2004). O sistema sequencial apresenta uma camada exterior formada pela fase  $\gamma_N$  que a média de profundidade foi de  $1,95 \pm 0,04 \mu\text{m}$  e uma camada interna formada pela fase  $\gamma_C$  com  $9,41 \pm 0,21 \mu\text{m}$ , ambas medidas por MEV.

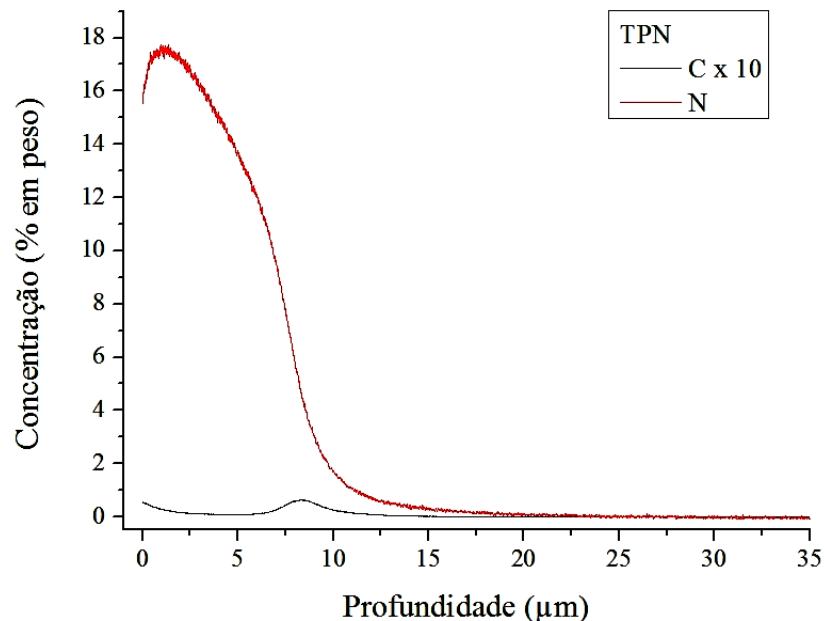
É importante salientar que as camadas visíveis no MEV não mostram as reais profundezas de difusão alcançada pelos tratamentos a plasma (CZERWIEC, 2006; BALDWIN, 1999). Mas correspondem apenas as regiões de maiores concentrações dos elementos introduzidos no tratamento a plasma. A energia de ativação do nitrogênio na austenita corresponde a 1.74 eV (167kJ/mol) (GALDIKAS *et al.*, 2011; MOSKALIOVIENE *et al.*, 2011). Já a energia de ativação do carbono na austenita é igual a 1,41 eV (135kJ mol<sup>-1</sup>) (HONEYCOMBE, 2006). Esses valores sugerem maior difusibilidade do carbono na austenita, o que levaria a uma maior profundidade de carbono na austenita. Além disso, as difusibilidades destes átomos são aumentadas quando os mesmos são difundidos na austenita expandida. Segundo MANDAL *et al.* (2007) a difusibilidade do nitrogênio na austenita expandida é significativamente maior que na austenita CFC, igual a 0,8 e 1,1 eV (76,8 kJ/mol e 105,6 kJ/mol). Não há literatura de valores de difusão de carbono na austenita expandida.

Além disso, pode-se atribuir a maior profundidade da camada cementada em relação camada nitretada, às diferenças na reatividade química do nitrogênio e do carbono com o cromo (TSUJIKAWA, 2005; MÄNDL, 2002). O nitrogênio tende a ligar-se fortemente com o cromo, em locais de aprisionamento (modelo *trap*), o que leva a uma redução da sua difusividade em comparação com a difusão de carbono. Resultando em uma alta super-saturação de nitrogênio na região próxima a superfície (energia de interação Cr-N = -0,193 eV (-18,63 kJ/mol e energia de interação Cr-C = -0,107 eV (-10,32kJ/mol).

O máximo registrado na literatura referente à super-saturação da fase  $\gamma_N$  rica em nitrogênio é de aproximadamente 35 at.% (TEMPLIER, 2010), podendo ser maior do que para a fase  $\gamma_C$  rica em carbono, onde o valor máximo registrado na literatura foi de aproximadamente 12 at.% em (MOLLEJA, 2010). Assim, a camada  $\gamma_N$  é mais fina e mais dura do que a camada  $\gamma_C$ , para tratamento com condições similares.

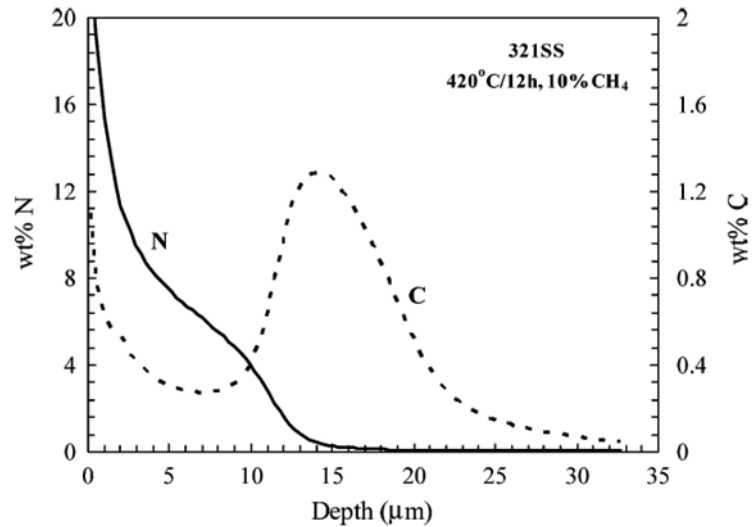
### 5.3 Composição química por GDOES (ou GDS – Glow Discharge spectrometry)

O GDOES foi o método utilizado para determinar a porcentagem da composição química, em função da profundidade das camadas modificadas a plasma, podendo assim estimar as espessuras das camadas dos sistemas tratados. Na Figura 5.6 é apresentada a curva de GDOES para o sistema nitretado:



**Figura 5. 6.** Perfil da concentração de nitrogênio por GDOES do sistema nitretado.

Através da técnica de GDOES foi possível verificar a variação da quantidade dos principais elementos contidos ao longo da profundidade do material. Na Figura acima é apresentado o espectro do sistema nitretado. Nele é possível verificar que existe uma região de alta concentração de nitrogênio, obtendo aproximadamente 17% em peso. Sendo que, a concentração diminui ao longo da profundidade de nitrogênio, alcançando cerca de 10μm. TSUJIKAWA *et al.* (2005) apresentou a concentração de nitrogênio com 14% em peso na superfície. Verifica-se também que o teor de nitrogênio analisado pelo GDOES foi o mais alto encontrado na literatura. Já SUN (2005) encontrou um valor de 22% em nitrogênio (Figura 5.7) no processo híbrido (carbonitretação) com configuração *DC-plasma nitriding* com temperaturas de 350 a 450 °C para tempos de 40 horas e pressão de 10Pa.



**Figura 5. 7.** Perfis de concentração de nitrogênio e carbono obtido por GDOES do processo híbrido SUN (2005).

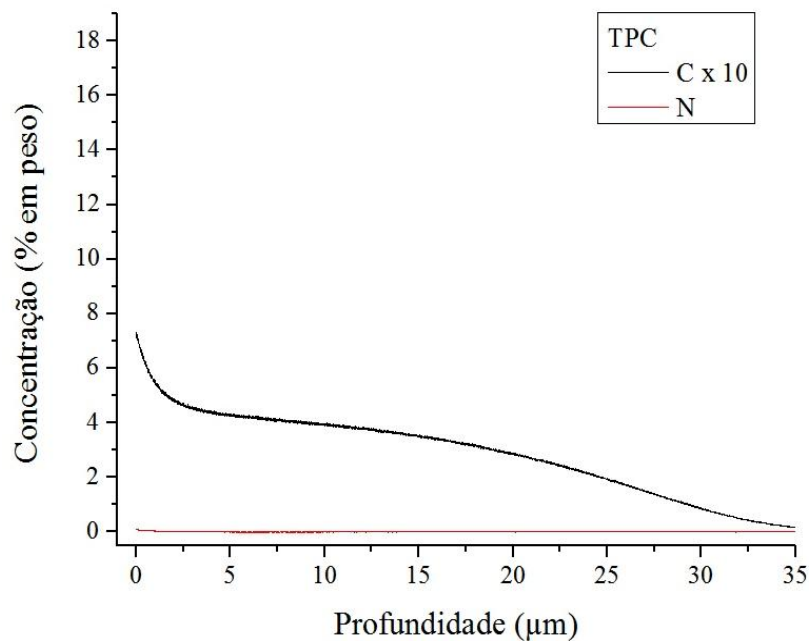
MANDL (2002) menciona que a nitretação a plasma tem sido de muito interesse, para as altas concentrações de nitrogênio obtidas em solução sólida na austenita de 5% a 12% acompanhado com teores de nitrogênio de 10-20 at.%. Entretanto valores próximos de 20% não são geralmente registrados. Uma das possíveis razões desta alta concentração de nitrogênio, encontrado no sistema desenvolvido no presente trabalho, seria a configuração DC-tríodo, utilizado para fazer a nitretação a plasma (BATISTA *et al.*, 2005). Os níveis de ionização em descargas que apresentam uma configuração tríodo, são significativamente maiores que os encontrados em configuração D.C. diodo. Nestas configurações as pressões são em torno de 100-1000Pa. No tratamento realizado neste estudo, utilizou-se uma pressão de 4Pa. Segundo os autores (BATISTA *et al.*, 2005) em nível bem baixo de pressão parcial, a dissociação é aumentada e um maior número de nitrogênio atômico é esperado para chegar na amostra. Essa configuração utilizada nos sistemas estudados neste trabalho pode ter levado a um nível de teor de nitrogênio e carbono maior na superfície que outros registrados na literatura.

De acordo com a Figura 5.5-b obtida pela técnica de MEV, verifica-se que a camada nitretada revelada apresenta 2,7 μm. Mas através do GDOES observa-se que a difusão de nitrogênio no aço foi em torno de 10μm. A camada revelada no MEV (microestrutura) tem relação com a região de maior concentração dos elementos químicos, enquanto no GDOES trata-se de um método analítico de comparação baseado em calibração. A calibração é

realizada medindo as intensidades emitidas por um conjunto de amostras com composição conhecida, estabelecendo uma relação entre intensidades medidas e composição. Um perfil de profundidade composicional é estabelecido baseado entre o número de átomos removidos da superfície da amostra e a intensidade oriunda da calibração. Trata-se portanto de um método relacionado ao número de átomos, permitindo assim afirmar, que é um método atomístico, diferente da técnica de MEV.

Segundo HONEYCOMBE (2006), a solubilidade de nitrogênio em  $\gamma$ -ferro, na temperatura de 650°C, é 2,8wt% (10,3 at.%). Com o uso da técnica de nitretação a plasma, com configuração DC-triodo, valores de até 18wt% podem ser obtidos, sem formação de nitretos. Assim, resultando em um alto ganho de dureza neste processo.

Na Figura 5.8 apresenta o espectro de GDOES do sistema cementado.



**Figura 5. 8.** Perfil de concentração de carbono por GDOES do sistema cementado.

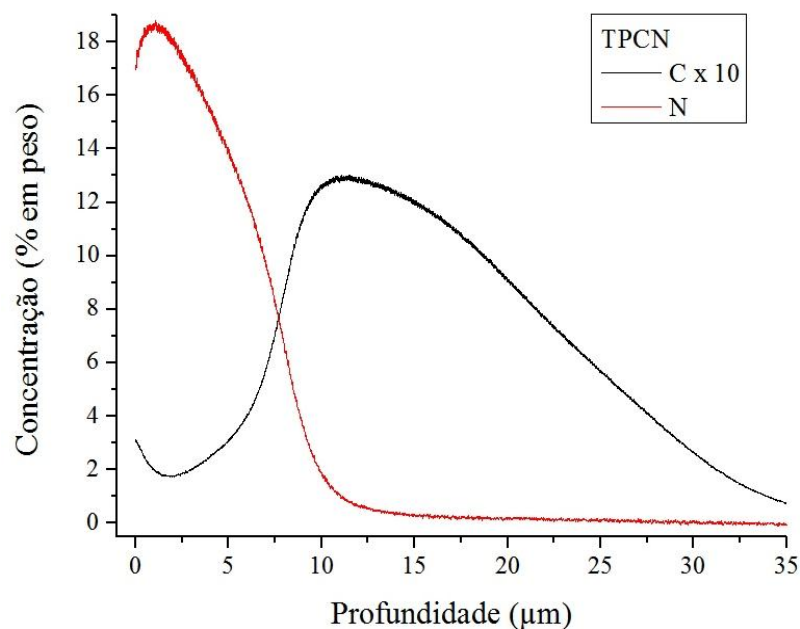
No espectro do sistema cementado (Figura 5.8), observa-se que a profundidade da camada de carbono é de aproximadamente 35μm. Verifica-se que em menor profundidade, obtém uma maior concentração de carbono, 7% em peso. Já com a concentração de carbono em torno de 5% em peso, atingiu uma maior constância em profundidades de até 15μm. A Figura 5.5-c,



obtida pela medida de MEV, indica que a camada cementada revelada pelo MEV tem uma profundidade de 11,31 $\mu$ m.

Segundo SUN (2004) a distribuição do carbono apresentado no tratamento de cementação a plasma, é favorável e essencial para formar uma interface do tipo difuso, alcançando um elevado grau de rigidez e uma maior capacidade para suportar cargas.

O espectro de GDOES do sistema sequencial (nitretado e em seguida x nitretado) é mostrado na Figura 5.9.



**Figura 5. 9** Perfis de concentração de nitrogênio e de carbono por GDOES do sistema sequencial.

Na Figura 5.9 são apresentados os resultados de GDOES para o sistema sequencial. O espectro permite analisar que a profundidade de maior concentração de nitrogênio foi de aproximadamente 10 $\mu$ m e o carbono apresentou difusão em aproximados 35 $\mu$ m. A maior concentração de nitrogênio adquiriu-se com profundidade aproximada de 5 $\mu$ m. Já o carbono apresenta maior difusão entre 10 $\mu$ m a 20 $\mu$ m, produzindo uma região de 10 $\mu$ m de alto carbono.

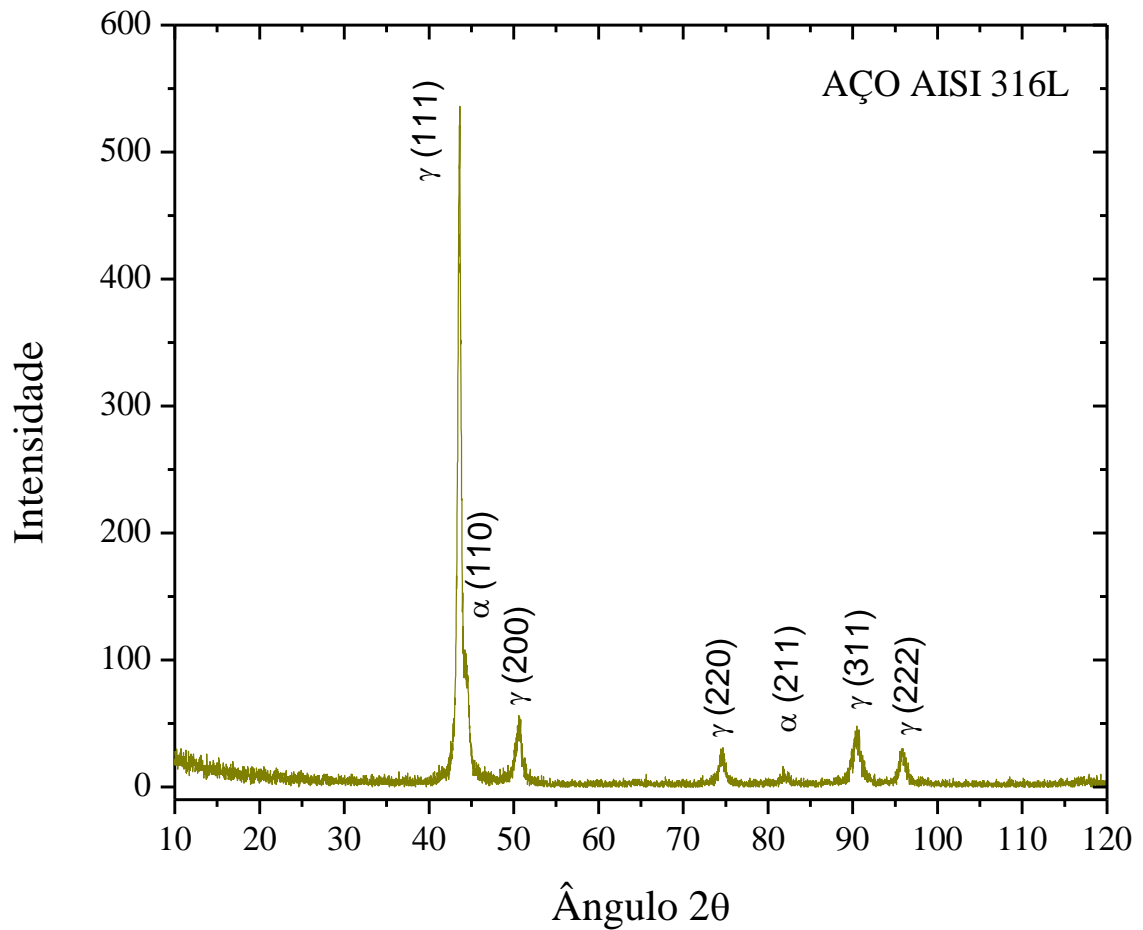
Através da imagem obtida pelo MEV (Figura 5.5-d) a camada tratada do sistema sequencial apresenta uma profundidade total de  $13,29\mu m$ , sendo que a profundidade de  $2,62\mu m$  corresponde a camada nitretada e a cementação apresentou  $10,67\mu m$ . Esses resultados serão mais adiante confrontados com os resultados de dureza (Figura 5.22).

Como o sistema é sequencial o resultado de GDOES mostra que a curva do nitrogênio está em profundidades menores do que a curva do carbono, isso se deve a difusão dos átomos de nitrogênio que é menor do que a difusão dos átomos de carbono. Este fato é relatado em outros trabalhos e de acordo com TSUJIKAWA (2005), o carbono é difundido além da camada nitretada, ou seja, o carbono é acumulado à frente da camada nitretada. A alta concentração de carbono na superfície diminuiu acentuadamente na camada nitretada. Esta concentração de carbono pode ser descrito pelo modelo *Trap* (aprisionamento), onde o nitrogênio é aprisionado na camada superficial, provavelmente devido à ligação química com o cromo. Onde, a energia de ligação do carbono com o cromo é menor do que a do nitrogênio com o cromo; 0,107 e 0,193 eV, respectivamente. Assim, o carbono difundirá mais para espaços interiores do aço.

#### **5.4. Difração de Raios X (DRX)**

A identificação das fases formadas durante os tratamentos a plasma foi realizada por Difração de Raios X (DRX), utilizando radiação Cu-K $\alpha$ .

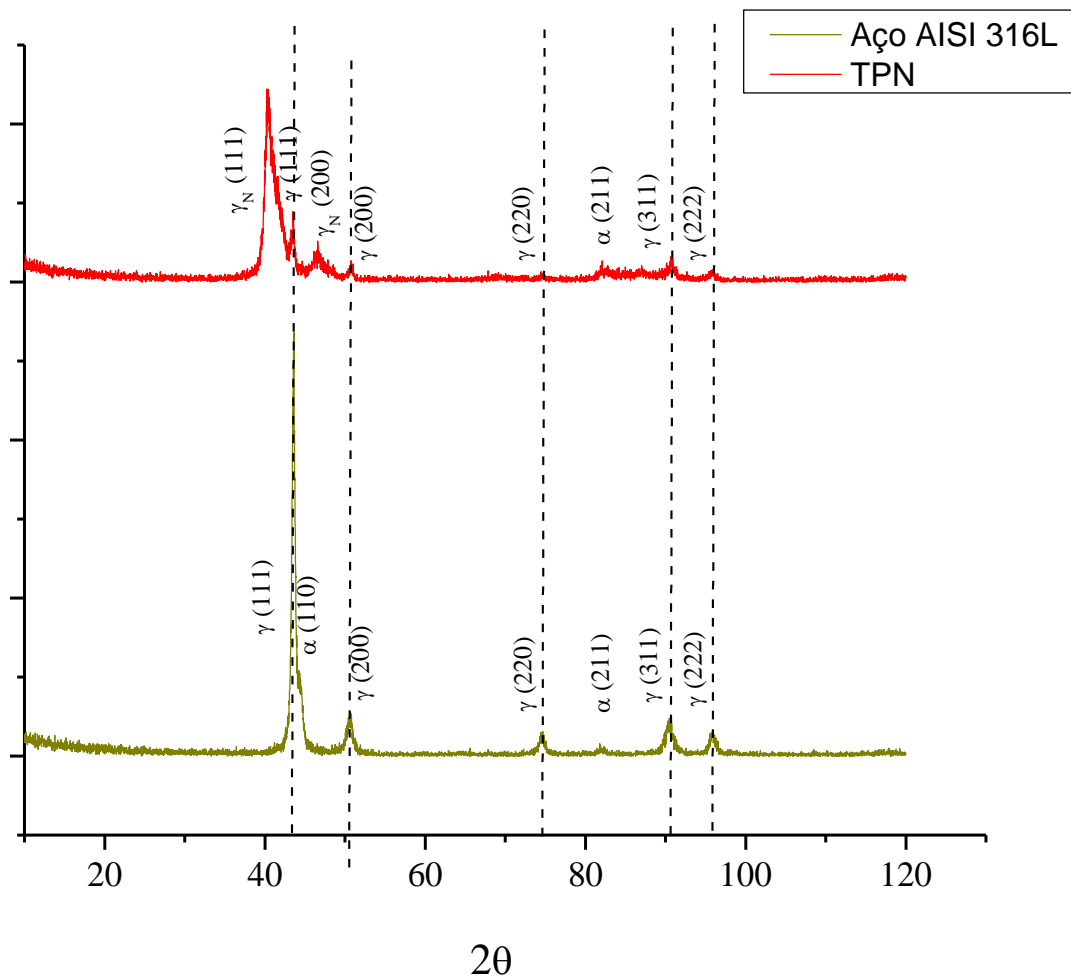
Na Figura 5.10 é apresentado o difratograma do aço AISI 316L na condição como recebido.



**Figura 5. 10.** Difratograma do aço inoxidável austenítico AISI316L

Verifica-se na Figura 5.10 que na faixa angular estudada ( $2\theta$  de 10 a  $120^\circ$ ) foram observados cinco reflexões do substrato, que revelam picos referentes à fase austenítica (Fe  $\gamma$ ), sendo o mais intenso referente ao plano (111) e picos de menores intensidades (200), (220), (311) e (222). Foram identificados dois picos de pequena intensidade, que correspondem a martensita  $\alpha(110)$  e  $\alpha(211)$ , acredita-se que esta foi induzida pela usinagem da amostra. O parâmetro de rede calculado para o aço AISI 316L está na Tabela 5.3.

O difratograma do aço nitretado esta apresentado na Figura 5.11.

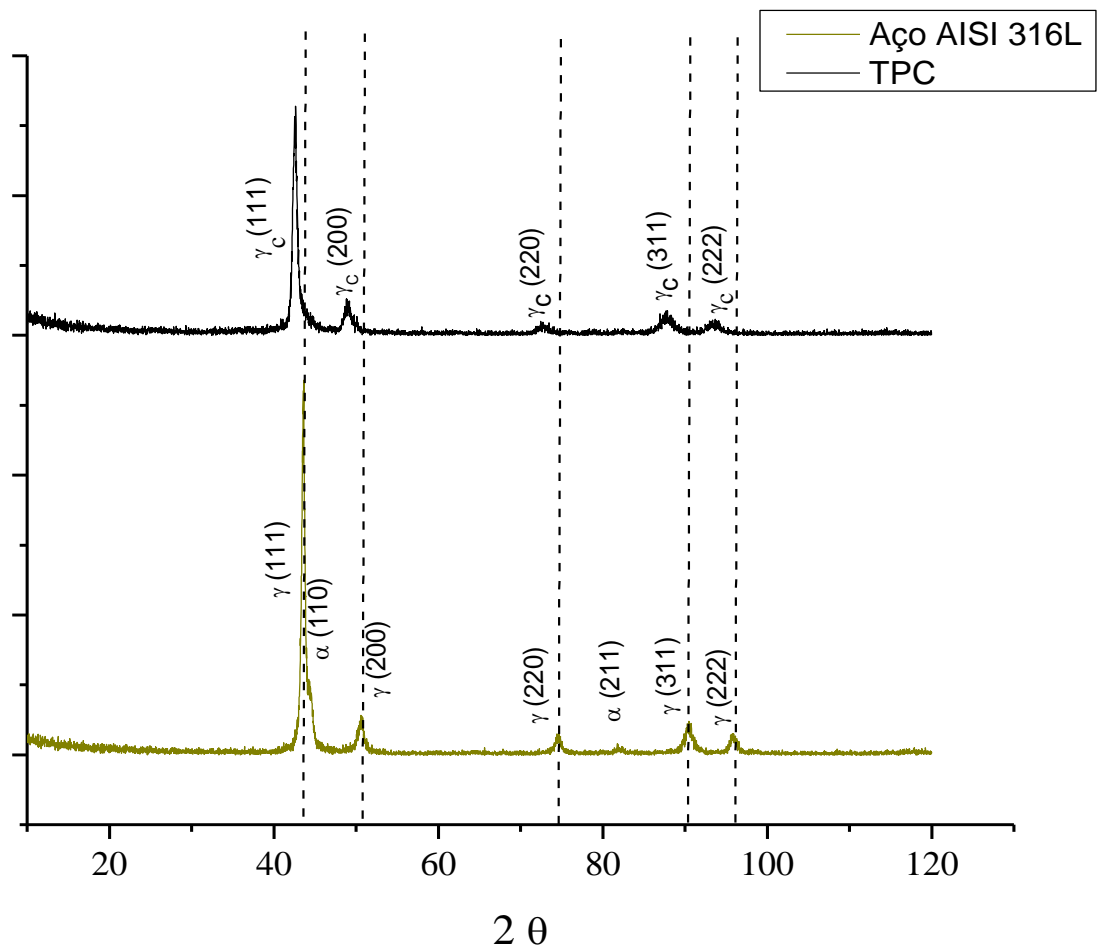


**Figura 5. 11.** Difratoograma do sistema nitretado.

A difração de raios X não detectou a formação de nitretos na camada tratada por nitretação, verificou-se a presença da austenita expandida, fase identificada por  $\gamma_N$ , que é apresentada nos difratogramas por picos deslocados para ângulos de difração  $2\theta$ , menores que os observados para a austenita comum. Este comportamento é efeito da introdução de uma grande quantidade de nitrogênio na austenita (RAGHAVAN, 1997).

Segundo XU *et al.* (2000), a superfície da camada de nitretos, formada sobre o aço inoxidável austenítico nitretado, consiste em solução sólida supersaturada com estrutura do tipo austenita CFC ( $\gamma$ ) e a nova fase formada, apresenta-se como sendo  $\gamma_N$ , que é uma solução sólida supersaturada de nitrogênio.

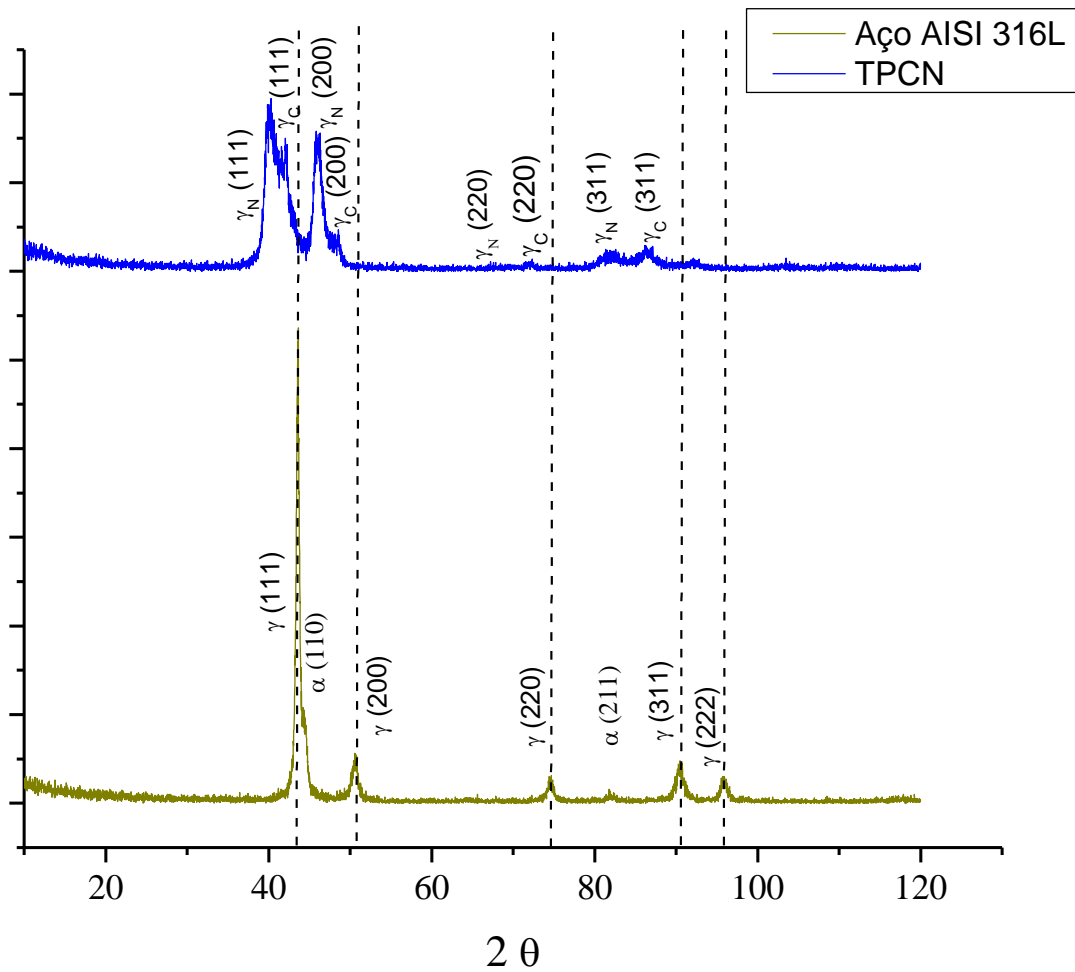
Na Figura 5.12 é apresentado o difratograma do aço cementado.



**Figura 5. 12.** Difratoograma do sistema cementado.

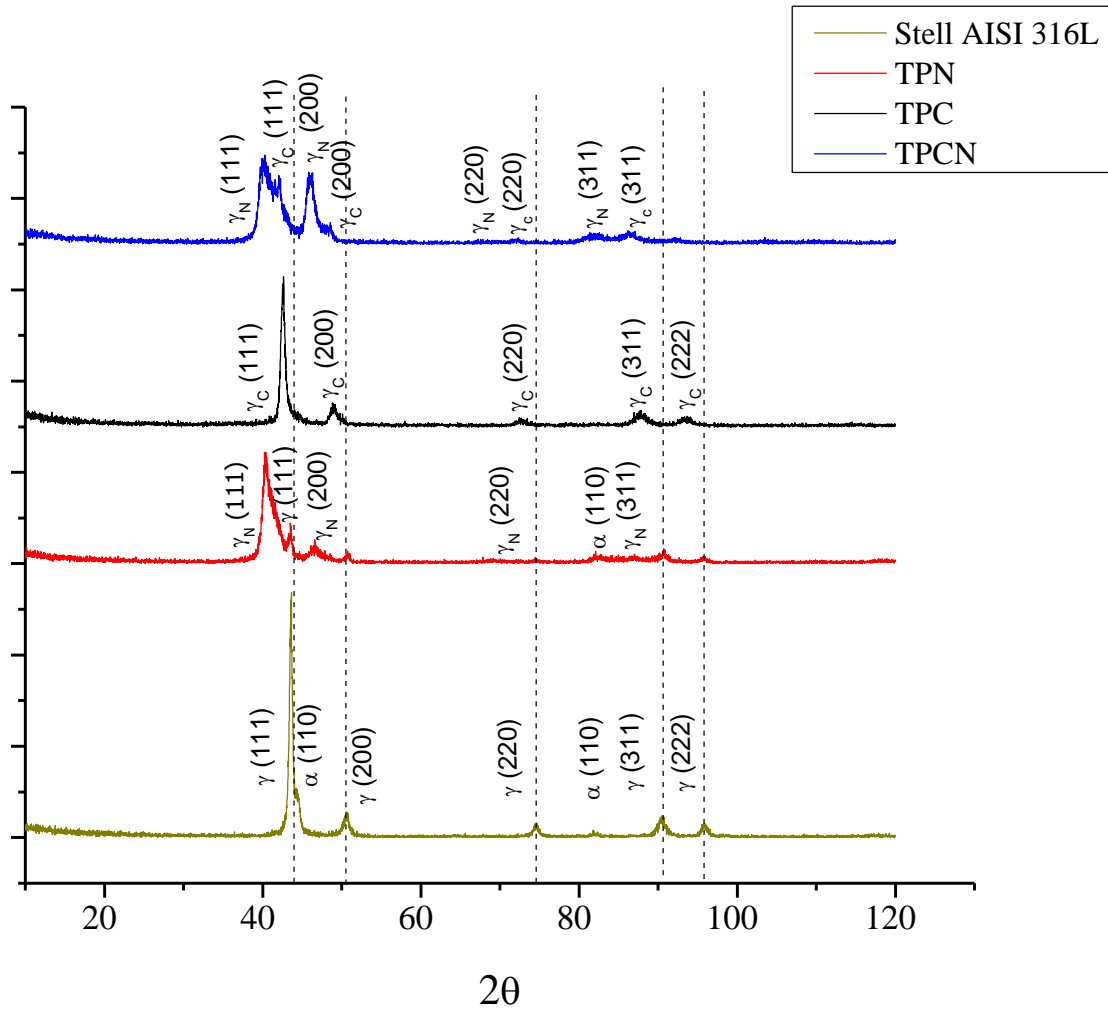
Através do difratograma (Figura 5.12) observa-se a não formação de carbonetos de cromo na camada tratada por cementação a plasma. Assim pode-se concluir que o cromo está disponível para a proteção contra a corrosão.

O sistema apresentou as fases correspondentes as do aço AISI 316L (Figura 5.10), deslocados em menores ângulos de difração  $2\theta$ , isso se deve à supersaturação de carbono na rede austenítica do aço. No difratograma estas fases estão identificadas por  $\gamma_c$ .



**Figura 5. 13.** Difratoograma do sistema sequencial.

No sistema sequencial (Figura 5.13) detectou a formação de duas fases de austenita expandida, que foram produzidas pelo tratamento sequencial. A fase apresentada por  $\gamma_N$  corresponde a camada enriquecida por nitrogênio, onde átomos de nitrogênio são dissolvidos na estrutura austenítica CFC. Similar à fase  $\gamma_N$ , outra fase austenítica expandida  $\gamma_C$  surge em uma região subjacente, rica em carbono. Através do difratograma foi possível observar um deslocamento considerável para menores ângulos, conforme proposto por GONTIJO (2007). Esses deslocamentos estão associados à quantidade de nitrogênio e carbono presentes na camada modificada, aumentando com a temperatura de tratamento até se estabilizar em um alto valor.



**Figura 5. 14.** Difratograma de todos os sistemas.

Na Figura 5.14 foi confirmada a presença da fase de austenita expandida em todos os sistemas de tratamento a plasma. Em nenhum sistema foi identificado precipitados de cromo. Observou-se que os planos dos picos de austenita expandida são deslocados para a esquerda, comparado ao ângulo do aço AISI 316L sem tratamento. Isto é devido a expansão da estrutura induzida por elevado teor dos elementos de liga.

Como foi apresentado anteriormente existem dois picos de pequena intensidade que correspondem a martensita  $\alpha(110)$  e  $\alpha(211)$ , induzida pela usinagem da amostra. Entre os tratamentos a plasma, somente no sistema nitretado foi verificada a martensita. No cementado, a presença de carbono que é fortemente gamagênio, induziu a transformação de martensita em austenita. No sistema sequencial, o processo de cementação foi realizado antes do processo de nitretação, assim a martensita é transformada em austenita.

Os parâmetros de rede foram calculados usando a equação 3.8 (CULLITY, 2001). Por causa da elevada intensidade, os valores de espaçamento de rede foram calculados usando o pico do plano (111) de cada um dos sistemas de referência, assumindo uma estrutura CFC. No entanto, cuidados devem ser tomados desde que os parâmetros de rede são fortemente dependentes das concentrações de soluto, e estes mudam continuamente através da profundidade, os reticulados expandidos calculados, são valores representativos da microestrutura. A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros de rede para os sistemas tratados.

**Tabela 5.3.** Parâmetros de rede dos sistemas tratados a plasma.

<i>Sistema</i>	<i>2θ</i>	<i>Fase</i>	<i>d (Å)</i>	<i>Parâmetro de rede (Å)</i>	<i>Expansão da Rede</i>
Substrate	43	$\gamma$ (AISI 316L)	2.0700	3.5853	-
TPC	43	$\gamma_C$	2.1177	3.678	2,3
TPN	41	$\gamma_N$	2.2367	3.8741	8,1
TP(C+N)	43	$\gamma_C$	2.1442	3.7138	3,6
	41	$\gamma_N$	2.2674	3.9272	9,5

De acordo com a Tabela 5.3, observa-se que os valores encontrados para os sistemas estudados estão de acordo com o que foi encontrado na literatura. O parâmetro de rede para a fase  $\gamma$  do aço inoxidável AISI 316 não tratado, foi semelhante ao valor encontrado por MOLLEJA *et al.* (2010) que encontrou um valor de 0,3584nm. O parâmetro de rede medido para a fase  $\gamma_N$  dos sistemas TPN e TP(C+N) foi cerca de 0,387 e 0,392nm, respectivamente. TEMPLIER *et al.* (2010) determinou o parâmetro de rede para diferentes tempos de nitretação obtendo valores que variaram entre 0,388-0,392nm.

O parâmetro de rede medido pela SUN e HARUMAN (2006) para a fase  $\gamma_N$  no tratamento sequencial, semelhante ao desenvolvido nesse trabalho, foi de cerca de 0,395nm com uma concentração máxima de 26 a 28% de nitrogênio na região próximas da superfície. Os valores calculados para a fase  $\gamma_C$ , também concordam com os valores encontrados na literatura. No presente trabalho, o parâmetro de rede mensurado para a fase  $\gamma_C$  dos sistemas TPC e TP(C+N) foi de cerca de 0,367 e 0,371nm, respectivamente. MOLLEJA *et al.* (2010)



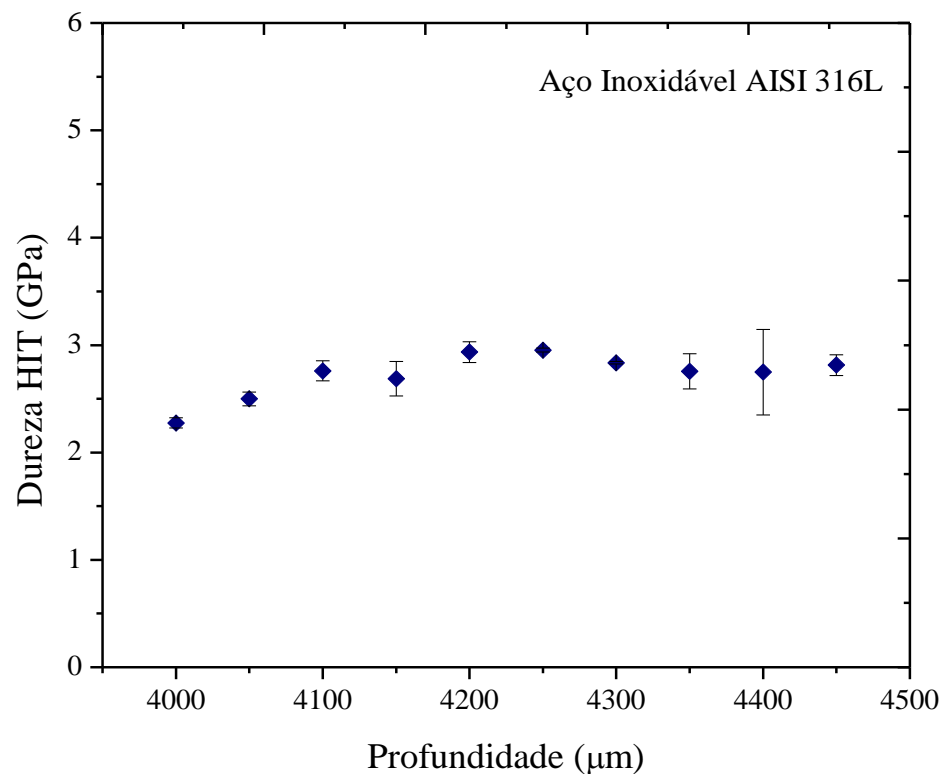
determinaram o parâmetro de rede para a fase  $\gamma_c$  com valor de 0.366nm, enquanto SUN *et al.* (2006) encontraram 0,371nm para a fase  $\gamma_c$  no tratamento sequencial.

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

## 5.5. Medidas de Dureza

### 5.5.1. Ultra-microdureza por Penetração Instrumentada

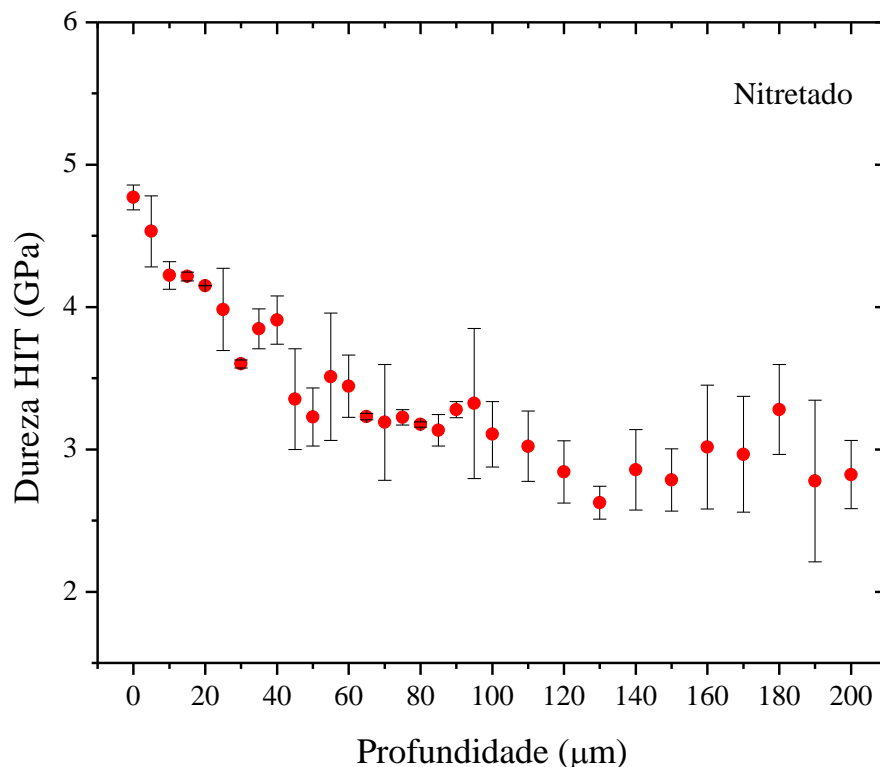
Os ensaios de ultra-microdureza foram feitos como forma de rastrear a profundidade de modificação superficial e analisar a dureza dos sistemas. Para todos os sistemas foi utilizada uma força de 100mN. Na Figura 5.15 é apresentado o gráfico de dureza, das medidas efetuadas no aço AISI 316L sem tratamento em função da profundidade.



**Figura 5. 15.** Medidas de ultra-microdureza transversal do aço inoxidável 316L.

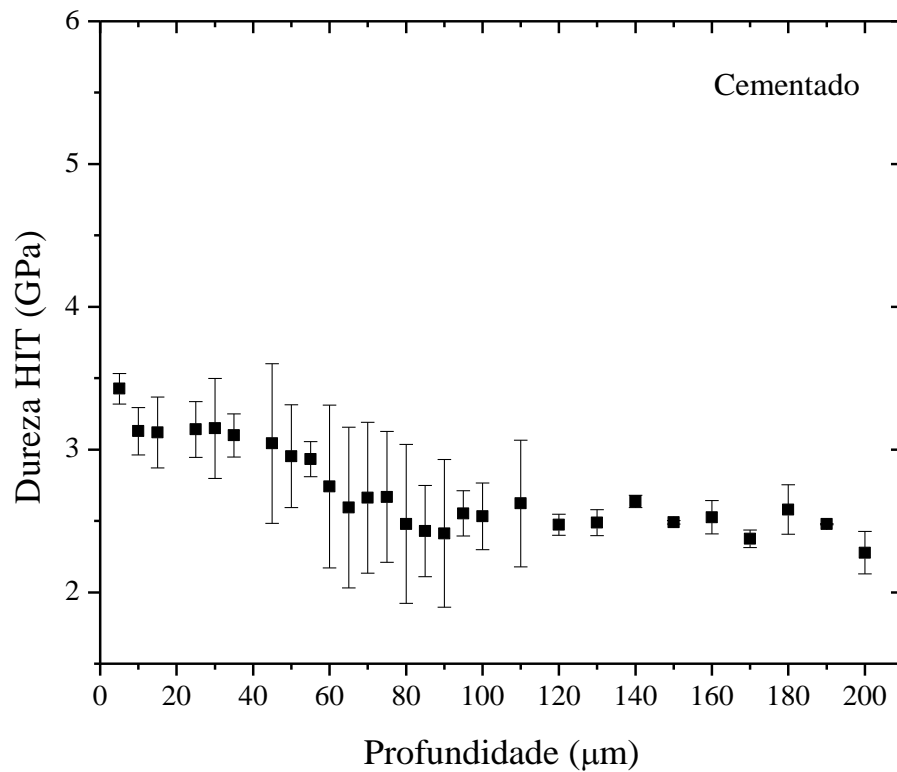
De acordo com as medidas efetuadas para o aço inoxidável na condição “como recebido” pode-se dizer que o aço apresenta uma média de dureza em torno de 2,7GPa com desvio padrão de 0,289GPa.

Nas Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 são apresentados os gráficos de dureza, das medidas efetuadas nos sistemas: nitretado, cementado e sequencial em função da profundidade.



**Figura 5. 16.** Medidas de ultra-microdureza transversal do sistema nitretado.

Através do gráfico 5.16 é possível observar que o sistema nitretado a plasma apresentou uma dureza na superfície de aproximadamente 4,8GPa, que corresponde a um aumento de dureza de 77,8% comparado a dureza do substrato (2,7GPa). A dureza diminui alcançando valores de dureza do aço não tratado, em torno de 40μm. SUN *et al.* (2005, 2006) relatam em diferentes trabalhos que no sistema unicamente nitretado, a dureza é constante ao longo da fina camada nitretada e ela sofre uma queda abrupta na interface com o substrato. Como a camada nitretada é de espessura muito fina, em testes de ultramicrodureza com cargas de 100mN, é impossível obter os valores de dureza correspondente a camada nitretada. Observa-se uma curva similar a curva de dureza com a distância em processos de difusão.

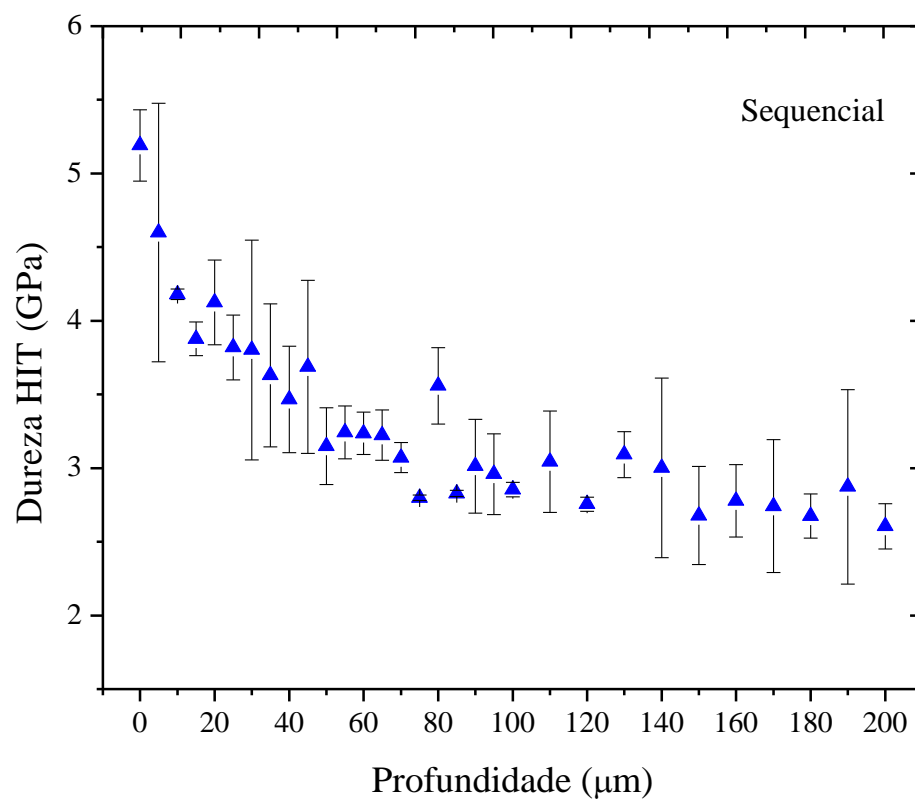


**Figura 5. 17.** Medidas de ultra-microdureza transversal do sistema cementado.

O perfil da profundidade de dureza do sistema cementado pode ser observado na Figura 5.17. As medidas do perfil de dureza do sistema cementado revelaram que a dureza tem valores mais baixos na superfície (3,5GPa), comparando-se ao do sistema nitretado, e a diminuição da dureza ocorre gradualmente a partir da superfície e reduz ao longo da profundidade de tratamento até chegar no aço AISI 316L não tratado, onde a dureza é de 2,7GPa. Estima-se que a profundidade de modificação superficial foi de cerca de 50μm. A dureza superficial da camada cementada é de aproximadamente 3,5GPa o que corresponde à 29,6% da dureza do aço sem tratamento (2,7GPa). As profundidades de durezas, observada nos gráficos de ultramicrodureza instrumentada para o sistema nitretado e cementado, não correspondem aos observados no GDOES. Esta discussão será realizada adiante, junto aos dados de nanodureza.

Comparando-se os sistemas nitretado com o cementado, pode-se dizer que, no sistema nitretado houve um decréscimo acentuado de dureza entre a superfície e o substrato. Enquanto o sistema cementado apresentou menor dureza com redução gradual entre a

superfície e o substrato. Atingindo o mesmo nível de dureza que o aço AISI 316L sem tratamento. Segundo TSUJIKAWA (2007), a camada endurecida por nitretação oferece alta dureza na superfície. Sendo que o perfil desta dureza diminui bruscamente na interface, da fina camada nitretada e a camada de difusão. Já o perfil de profundidade de dureza do aço austenítico cementado, em baixa temperatura, apresenta uma diminuição moderada de dureza entre a superfície e a camada de difusão. As superfícies cementadas de aço inoxidável austenítico não são tão duras como as superfícies nitretadas, mas apresentam uma maior profundidade de difusão.

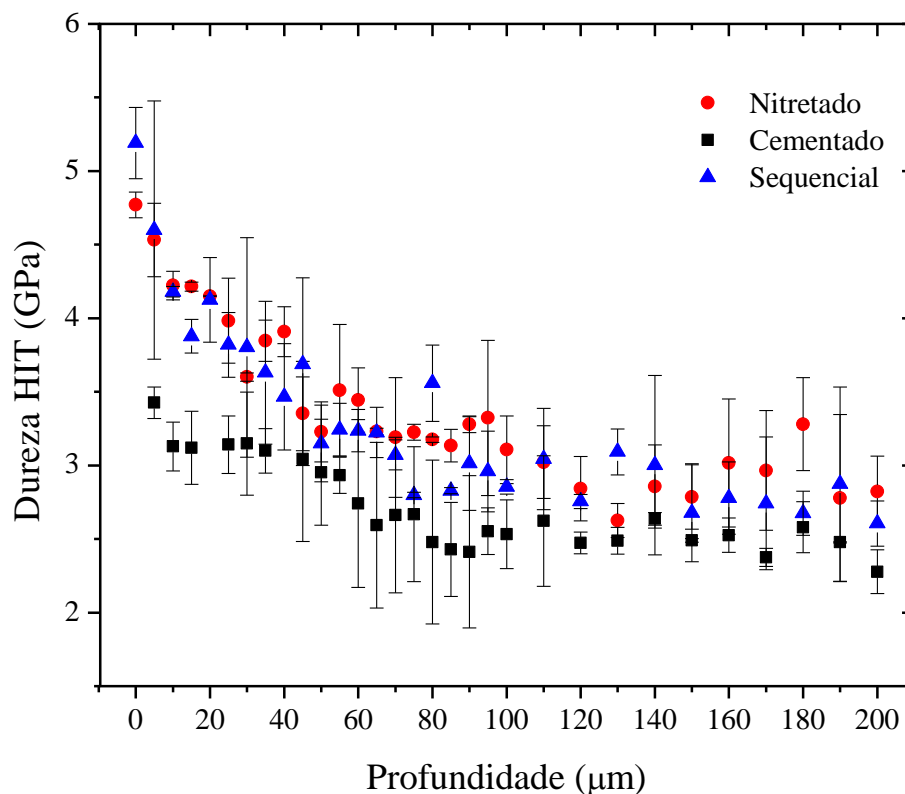


**Figura 5. 18.** Medidas de ultra-microdureza transversal do sistema sequencial.

Na Figura 5.18 é possível verificar que a profundidade de modificação superficial do sistema sequencial foi aproximadamente 80μm, com dureza da camada nitretada superficial de 5,5GPa aproximadamente, correspondendo a 103,7% de aumento na dureza, comparado à amostra de referência sem tratamento (2,7GPa). Nota-se, que a dureza diminui gradualmente a partir da superfície, até chegar à região de difusão. Conforme relatos de vários autores (SUN 2005, SUN *et al.* 2006), o perfil de dureza produzido pelo processo híbrido, combina

as características tanto da camada nitretada quanto da camada cementada, onde é alcançada uma dureza muito elevada na camada enriquecida por nitrogênio e a dureza diminui gradualmente para a camada enriquecida por carbono, sendo que esta diminuição ocorre em direção a região de difusão.

O perfil de dureza combina a elevada dureza da região superficial, característico da camada nitretada tratada em baixas temperaturas, com a dureza diminuindo gradualmente próximo a interface com o substrato, característica da camada cementada tratada em baixas temperaturas. A camada enriquecida por carbono serve como uma zona de transição entre a camada enriquecida por nitrogênio e o substrato, assim, garantindo a diminuição gradual da dureza em toda a região tratada. A literatura não apresenta um critério para a determinação da profundidade de nitretação e cementação a plasma. A Figura 5.19 mostra o conjunto dos valores de ultramicrodureza de todos os sistemas tratados. Considerado a profundidade como sendo o ponto do qual a partir dele a dureza fica constante, concluímos que a profundidade para o sistema nitretado é em torno de 40  $\mu\text{m}$ , para o sistema cementado em torno de 50  $\mu\text{m}$  e para o sistema sequencial em torno de 80  $\mu\text{m}$



**Figura 5. 19.** Medidas de ultramicrodureza transversal de todos os sistemas.

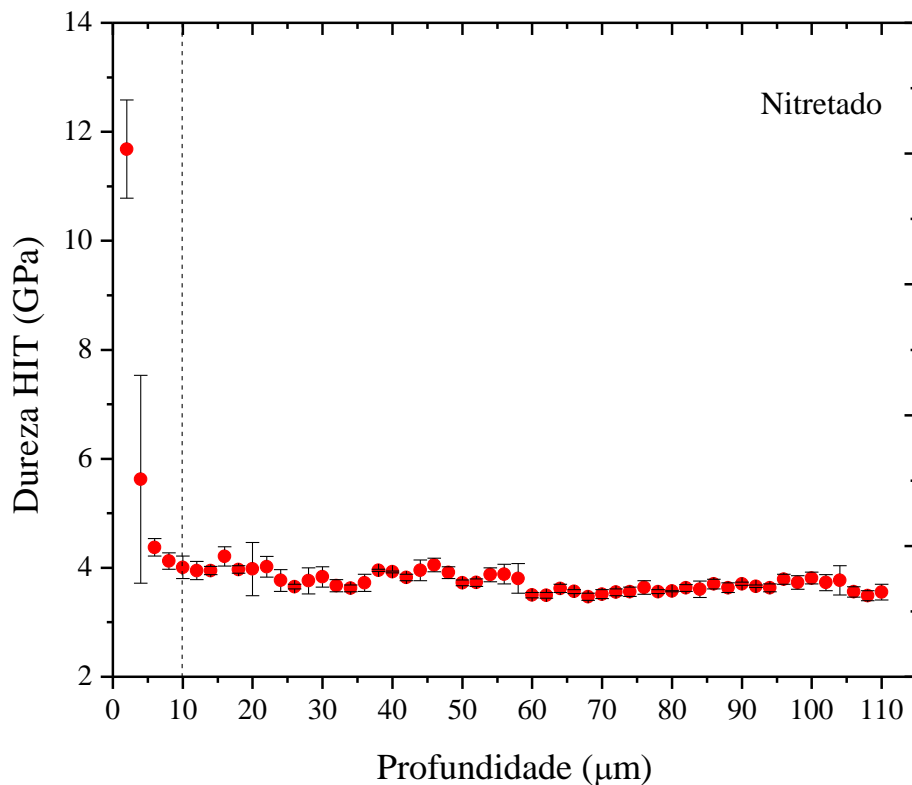
De acordo com a Figura 5.19 é possível observar que na camada nitretada, existe uma queda abrupta da dureza em função da profundidade. Esse fato não se verifica no sistema cementado, onde ocorre uma diminuição da dureza de forma gradual. Na curva do sistema sequencial, averigua a formação de patamares bem definidos, que conferem primeiramente a nitretação com dureza inicial em torno de 5,5GPa e em seguida a cementação que apresentou dureza inicial aproximada de 3,5GPa com decréscimo gradual até uma profundidade de cerca de 50 $\mu$ m.

Através dos dados obtidos é possível verificar que houve uma grande dispersão das medidas para cada sistema isoladamente. Este fato está relacionado segundo STINVILLE *et al.* (2011) a nitretação a plasma em baixas temperaturas no aço inoxidável austenítico 316L policristalino, que levam a produzir durezas anisotrópicas resultando em uma dependência da dureza com a orientação cristalográfica. Os autores mostraram que existe uma anisotropia de dureza nos sistemas tratados, quando comparados ao aço 316L não tratado, provavelmente relacionado com a presença dos átomos de nitrogênio em solução sólida nos interstícios.

### **5.5.2. Nanodureza**

O ensaio de nanodureza permitiu a realização de medidas de dureza em uma seção transversal, permitindo a varredura nas camadas de austenita expandida nas superfícies. Os valores absolutos obtidos pela nanodureza são diferentes aos obtidos pela ultramicrodureza, embora ambas as técnicas sejam dureza instrumentada, utilizou-se o mesmo penetrador, o Berkovich. Em particular, a carga aplicada e a força, onde se deu a descarga do teste de ultramicrodureza, não foram os mesmos do teste de nanodureza.

Na Figura 5.20 é apresentada a variação da nanodureza do sistema nitretado, em função da profundidade de tratamento.

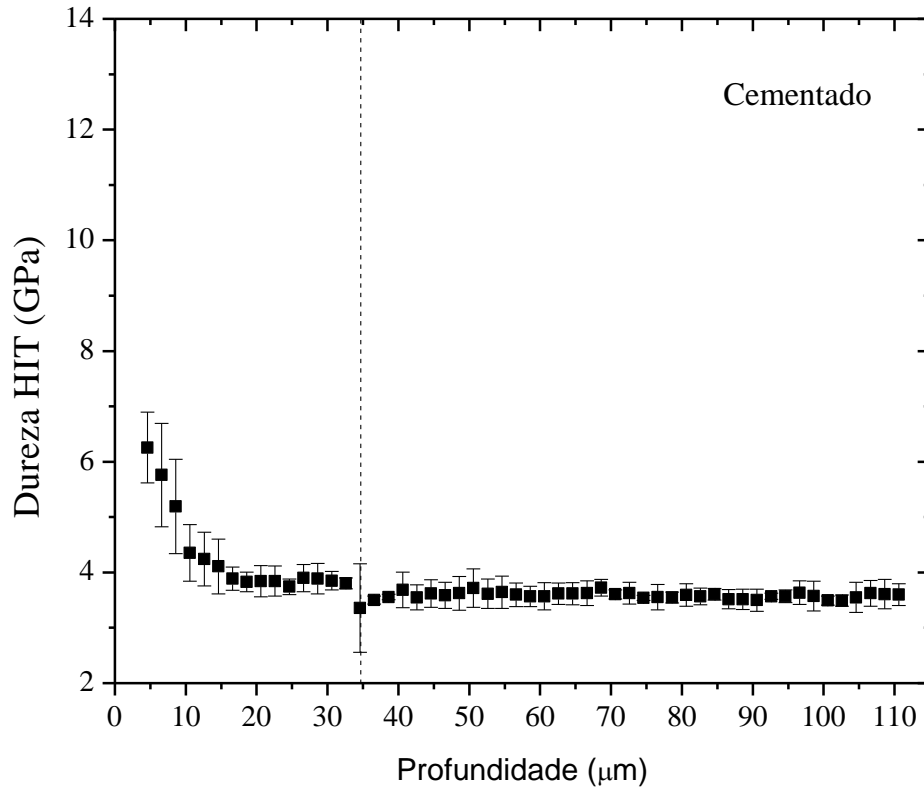


**Figura 5. 20.** Medidas de nanodureza transversal do sistema nitretado.

A camada nitretada apresenta uma nanodureza média de aproximadamente 12GPa. No topo da superfície e a profundidade da camada nitretada de até 5μm, tem-se as maiores durezas. Nota-se uma queda abrupta que ocorre até uma profundidade de aproximadamente 10μm, onde a dureza é cerca 3,7GPa. Este valor é muito maior que o obtido no ultramicrodurômetro para o aço inox AISI 316 substrato, igual a 2,7GPa. As diferenças dos valores absolutos, advém das diferenças dos equipamentos, como por exemplo: força mínima de contato, resolução da força, resolução do deslocamento, taxa de aquisição de dados, tempo de indentação, etc (FISHER-CRIPPS, 2004).

Os resultados obtidos, no entanto comprovam os resultados da ultra-microdureza, onde ambos apresentam a camada nitretada com uma alta dureza na superfície e ocorre uma grande queda da dureza na interface com o aço 316L sem tratamento. As medidas de nanodureza apresentaram uma camada nitretada com profundidade máxima de 10μm, o que confirma o resultado obtido pela técnica de GDOES. O equipamento de ultramicrodurômetro foi incapaz de separar esta camada nitretada, devido as maiores cargas que são utilizadas, levando a impressões de tamanho quase igual à espessura da camada.

Na Figura 5.21 é apresentada a variação da nanodureza do sistema cementado, em função da profundidade de tratamento.



**Figura 5. 21.** Medidas de nanodureza transversal do sistema cementado.

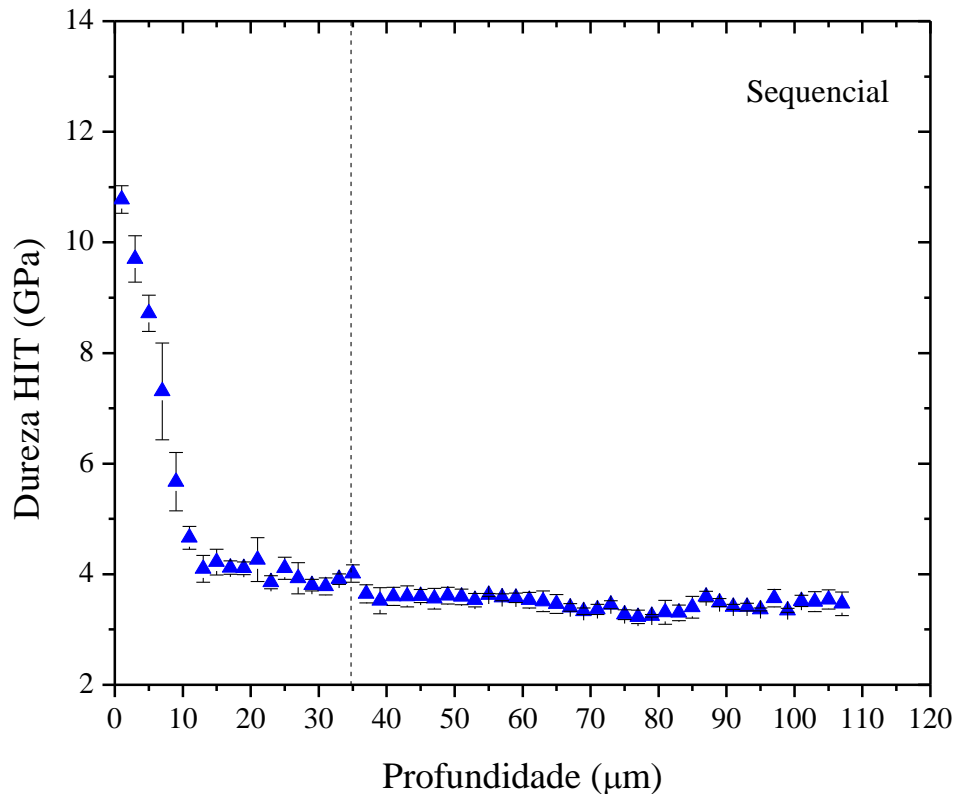
O sistema cementado apresentou valores de dureza mais baixos na superfície, do que o sistema nitretado e diminui gradualmente com um efeito de endurecimento até aproximadamente 35μm, até chegar a uma dureza com um valor de aproximadamente 3,7GPa. Esse valor permanece aproximadamente constante ao longo da profundidade.

Através da Figura 5.5-c, obtida pela medida de MEV, visualiza-se que a camada cementada apresentou uma camada de 11,3μm. Observa-se na Figura 5.21 que esta região coincide com maiores valores de nanodureza. Também examina-se no GDOES (Figura 5.8), uma região de maior concentração de carbono de 10μm, aproximadamente e a profundidade total de difusão cerca de 35μm. Ou seja, há uma relação estreita entre os resultados obtidos por nanodureza e GDOES.



Os resultados de ultramicrodureza e de nanodureza confirmam o menor endurecimento obtido por cementação a plasma, de acordo com resultados obtidos por TSUJIKAWA (2007).

A curva de valores de nanodureza do sistema sequencial está apresentada na Figura 5.22.

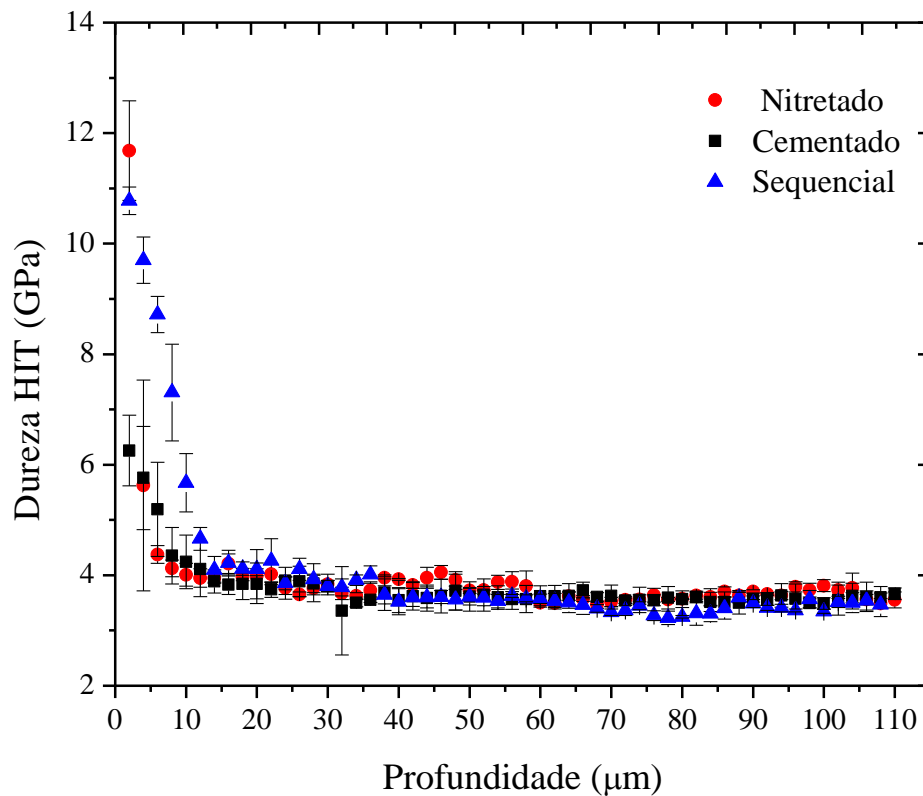


**Figura 5. 22.** Medidas de nanodureza transversal do sistema sequencial.

O sistema sequencial tem um comportamento diferente, quando comparado aos sistemas apresentados anteriormente. Nele é possível verificar valores elevados no topo para profundidades maiores e uma diminuição gradual para regiões mais profundas.

A expansão do parâmetro de rede de  $\gamma_N$  foi em torno de 9,54%, enquanto no sistema unicamente nitretado foi de 8,06%. Além disso, regiões de endurecimento podem ser definidas na curva. Uma primeira região exibe um valor de dureza mais elevado nos primeiros 5 $\mu$ m, atribuído a uma região onde se tem maiores concentrações de nitrogênio, relativo à fase austenita expandida  $\gamma_N$ . Este resultado é similar a Figura 5.6, relativo ao GDOES do sistema nitretado. A segunda região é a partir de 5 $\mu$ m até cerca de 13 $\mu$ m, o que é

atribuída uma região composta por nitrogênio e carbono, onde se tem uma austenita rica em nitrogênio e carbono ( $\gamma_{N,C}$ ). A Figura 5.9, GDOES do sistema sequencial indica esses valores. A partir de  $13\mu\text{m}$  a fase de austenita expandida  $\gamma_c$ , esta relacionada à presença desta austenita, rica em carbono, mostrando uma transição suave até uma profundidade de aproximadamente  $35\mu\text{m}$  e após atinge valores de dureza aproximadamente constante, que se refere à camada de difusão profunda de carbono em concentrações mais baixas, conforme exposto no gráfico de nanodureza (Figura 5.21). O sistema apresenta uma dureza na superfície de cerca de 11GPa, ocorrendo uma diminuição gradativa até valores próximos de 3,7GPa. A variação da nanodureza de todos os sistemas em função da profundidade de tratamento, pode ser visualizada na Figura 5.23.



**Figura 5. 23.** Medidas de nanodureza transversal de todos os sistemas.

Nos perfis mostrados na Figura 5.23, pode-se observar que os sistemas nitretado e sequencial apresentaram o maior aumento de dureza superficial, 11,7GPa e 11GPa respectivamente, mostrando que os tratamentos causaram um aumento de dureza. O sistema nitretado foi o que apresentou a maior dureza com queda abrupta. O sistema cementado apresentou uma

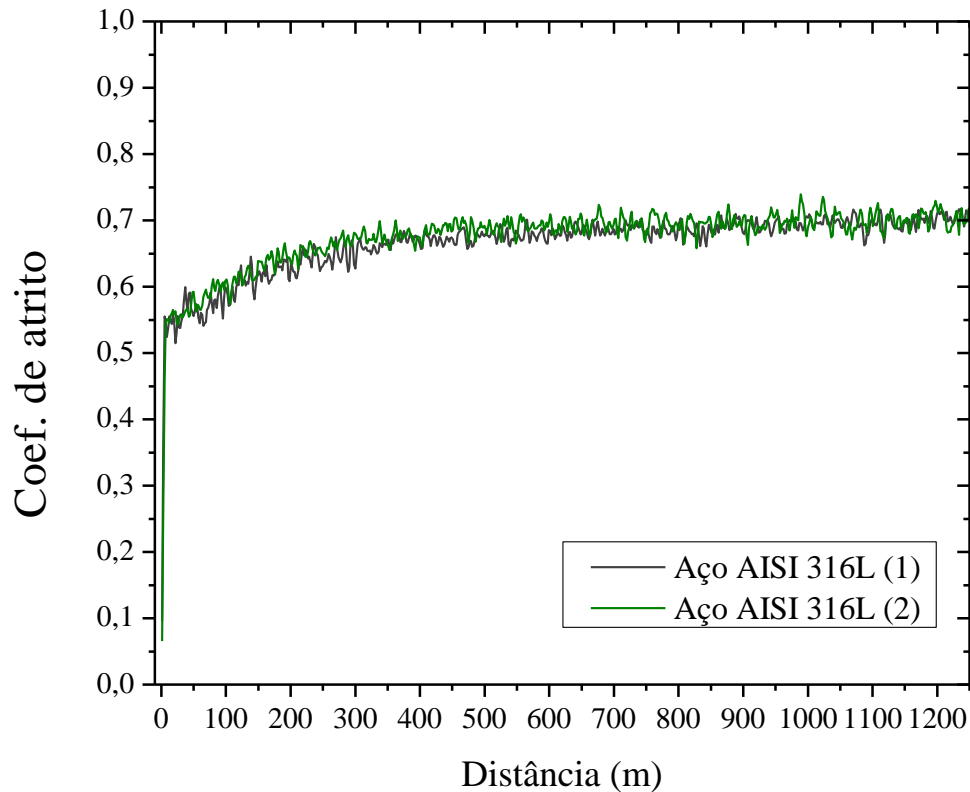
pequena camada com difusão até uma profundidade com cerca de 10 $\mu\text{m}$ . Já o sistema sequencial apresentou uma diminuição gradual da dureza e a profundidade de difusão foi maior exibindo uma profundidade a cerca de 35 $\mu\text{m}$ , exibindo uma queda de dureza gradual com patamares bem definidos. Isso pode ser atribuído à combinação de difusão de carbono e nitrogênio, o que levou a formação de uma camada próxima à superfície de  $\gamma_{\text{N}}$  e outra camada, entre a camada nitretada e a região de difusão de carbono, formada por  $\gamma_{\text{C}}$ . O sistema cementado apresentou valores de dureza menores, com aproximadamente 6GPa, com expansão da austenita de apenas 2,3%, comparado aos sistemas de nitretação e sequencial. Mas apresentou uma diminuição gradual de dureza até uma profundidade de cerca de 35 $\mu\text{m}$ .

## **5.6. Desgaste por deslizamento**

### **5.6.1. Aço inoxidável austenítico 316L**

Os ensaios de desgaste por deslizamento foram realizados com a força normal de 15N e com a velocidade tangencial de 0,2m/s, sendo utilizado um contracorpo de WC/Co. Para cada sistema estudado foram realizados mais de um ensaio, sendo observando a reprodutividade das curvas. Todos os sistemas estudados resultaram em gráficos de distância percorrida versus coeficiente de atrito. Para obter os gráficos, foi utilizado um filtro que permite visualizar os efeitos e tendências sem perder informações relevantes na aquisição de dados. O filtro trata cada ponto da curva do gráfico, através da média dos valores dos vinte pontos mais próximos.

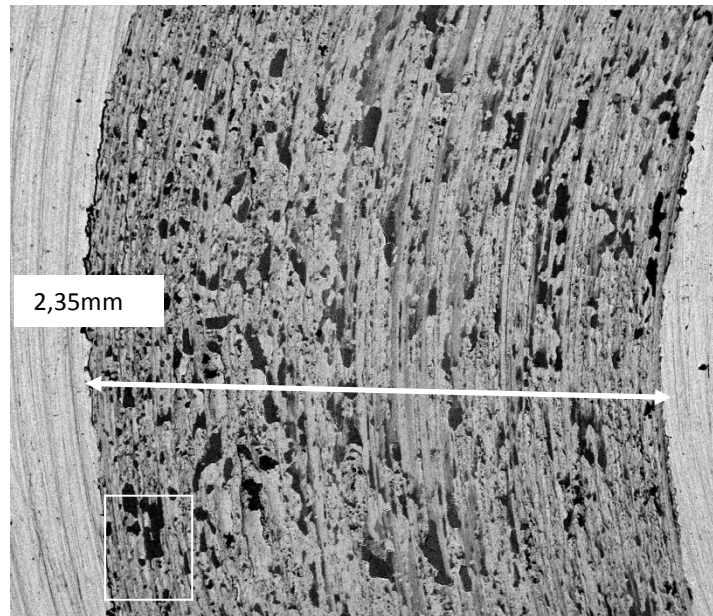
Na Figura 5.24 são apresentadas as curvas em duplicata do comportamento do coeficiente de atrito do aço inoxidável austenítico AISI 316L, durante o desgaste por deslizamento.



**Figura 5. 24.** Coeficiente de atrito do aço inoxidável austenítico AISI 316L.

Na Figura 5.24 pode-se visualizar os regimes de desgaste para o aço inoxidável 316 L. Nela é observado o primeiro período, chamado de *running-in*, é de aproximadamente 0,61min. Um segundo período, denominado de regime permanente, tendo uma força de atrito constante, apresentando um coeficiente de atrito em torno de 0,7. Observou-se um alto ruído no coeficiente de atrito por todo o deslizamento. Os ruídos podem ser originados pela interação entre as asperezas das superfícies (contracorpo e amostra) durante o desgaste.

Após a realização do ensaio de desgaste foram coletados os debrís, gerados no ensaio, e encaminhados para análise no MEV e a amostra com a trilha de desgaste passou por uma serie de análises. Na Figura 5.25 é apresentada a imagem obtida por elétrons retroespalhados (MEV – BEI) da trilha de desgaste do aço austenítico AISI 316L.



**Figura 5. 25.** Trilhas de desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316L (100x – BEI).

Na Figura 5.25 é apresentada a imagem da superfície de desgaste pino sobre disco do aço inoxidável austenítico AISI 316L sem tratamento. A largura média da trilha de desgaste que o aço apresentou foi  $2384 \pm 30\mu\text{m}$ .

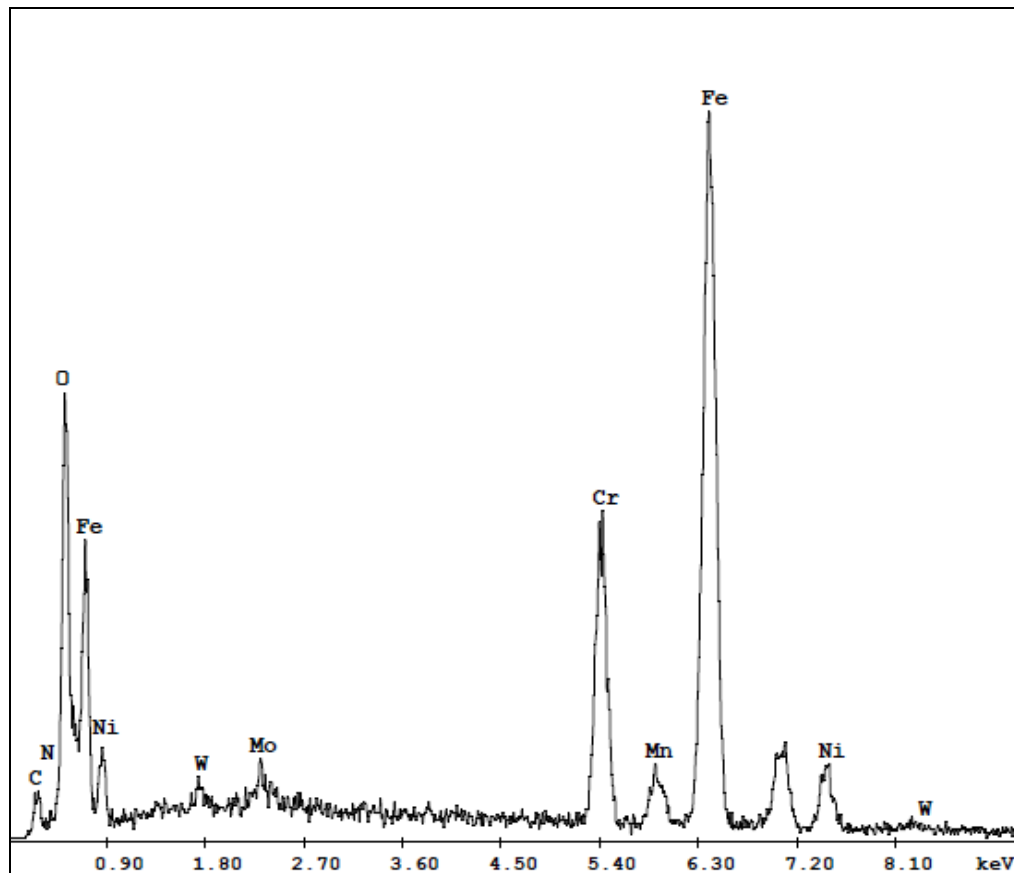
Segundo SO (1995) a aparência geral das superfícies desgastadas normalmente depende da velocidade de deslizamento e da carga normal aplicada. Dois principais mecanismos são propostos para o estudo de atrito no deslizamento: adesão e deformação plástica. Os mecanismos de atrito determinam os mecanismos de desgaste (VIÁFARA, 2010). Os danos sofridos pelas superfícies no deslizamento são definidos como físico ou químico, os quais correspondem à deformação plástica e à oxidação das superfícies, respectivamente. No mecanismo de adesão há uma forte interação entre as asperezas das superfícies e a deformação plástica. Esse processo leva a transferência de material entre as superfícies levando a uma alta taxa de desgaste (desgaste severo), produzindo superfícies rugosas e as partículas de desgaste são basicamente de natureza metálica, igual à aparência das superfícies.

O mecanismo oxidativo consiste na formação de óxidos nas superfícies deslizantes, que inibe o contato metálico entre as superfícies. Os óxidos exercem um papel de lubrificação das

superfícies, promovendo uma redução significativa das perdas de massa (desgaste brando). As superfícies de desgaste apresentam valores menores de rugosidade e uma aparência oxidada. As partículas de desgaste são pequenas e oxidadas em comparação com as produzidas no regime severo (VIÁFARA, 2010; HUTCHING, 1992).

Segundo SUN (2002), aços inoxidáveis austenítico frequentemente sofrem desgaste metálico severo. Na prática muitos desses aços falham em serviço, devido ao desgaste e não referentes a problemas de degradação relacionados a corrosão.

Foi observado na trilha de desgaste do aço inox austenítico AISI 316L (Figura 5.25), regiões escuras que são características de oxidação do aço e marcas de deformação plástica. Para investigar os pontos escuros formados na trilha de desgaste foi realizada uma análise pontual de EDS, apresentada na Figura 5.26.



**Figura 5. 26.** Espectro EDS do ponto escuro da trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316L.

A quantificação do espectro de EDS dos pontos escuros da trilha de desgaste está apresentada na Tabela 5.4.

**Tabela 5. 4.** Quantificação do espectro EDS dos pontos escuros da trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316L sem tratamento.

<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>W</i>
<b>% atômica</b>	11,32	3,21	10,62	5,22	0,82	27,49	0,86	1,08	39,05	0,32

De acordo com os resultados obtidos por análise de EDS, que foi realizada nos pontos escuros da trilha de desgaste. Confirma-se que os pontos escuros são óxidos formados na trilha de desgaste do aço.

Segundo VIÁFARA (2010) dois principais mecanismos fazem com que o atrito acelera as reações triboquímicas. Um destes mecanismos está associado ao aumento das temperaturas das superfícies pelo calor dissipado do atrito, o que resulta na maior reatividade da superfície. Um segundo mecanismo é a estimulação mecânica direta. Análises realizadas por este autor, a partir de resultados de medição de temperaturas subsuperficiais e modelos teóricos, predizem que as temperaturas superficiais levaram o pesquisador a sugerir que “a partir de uma correlação entre a formação de óxidos e a mudança na natureza da deformação de contato superficial que o efeito responsável pela oxidação seja mecânico e não térmico”. Essa presença de óxidos inibe o contato metálico entre as superfícies, pelo qual a formação de junções de adesão é reduzida.

Através da análise de mapeamento por raios X verifica-se que a trilha de desgaste apresentou uma alta concentração de oxigênio.

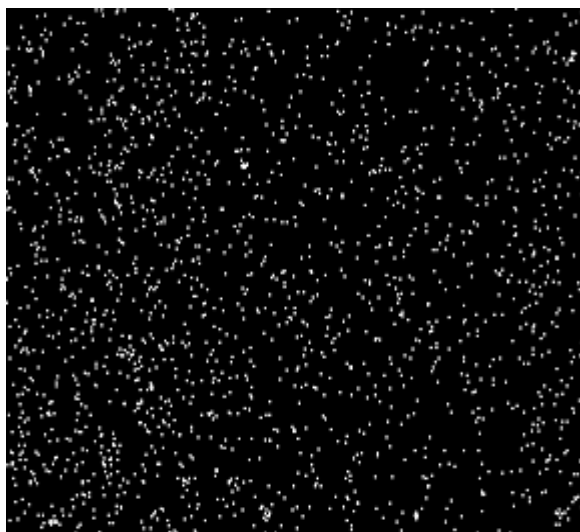
Na Tabela 5.5 é apresentada a análise quantitativa por EDS realizada na trilha de desgaste.

**Tabela 5. 5.** Análise quantitativa de EDS na trilha e fora da trilha o aço inoxidável austenítico AISI 316L.

<i>Elemento</i>	<i>Aço AISI 316L.</i>	
	<i>% atômica</i>	
	Fora da trilha	Dentro da trilha
C	8,41	5,96
N	4,12	3,33
O	6,88	20,62
Fe	54,99	46,42
Cr	14,27	12,98
Ni	7,80	6,66
Mn	1,31	1,24
Mo	0,96	0,99
Si	1,25	1,16
W	-	0,63

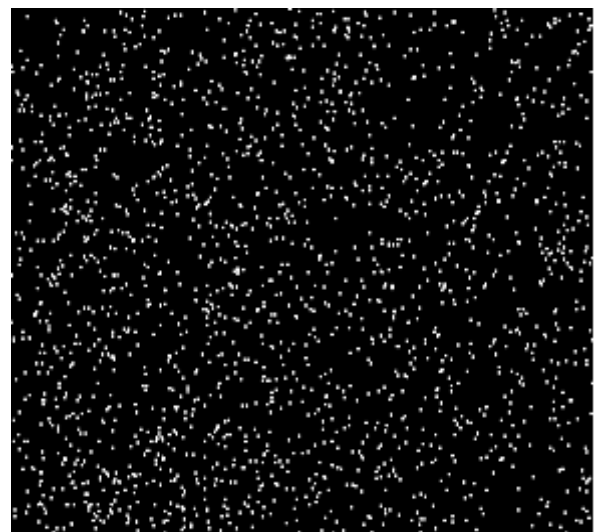
Foram realizadas análises de mapeamento por raios X na trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316L, os resultados estão apresentados na Figura 5.27.

**Carbono**



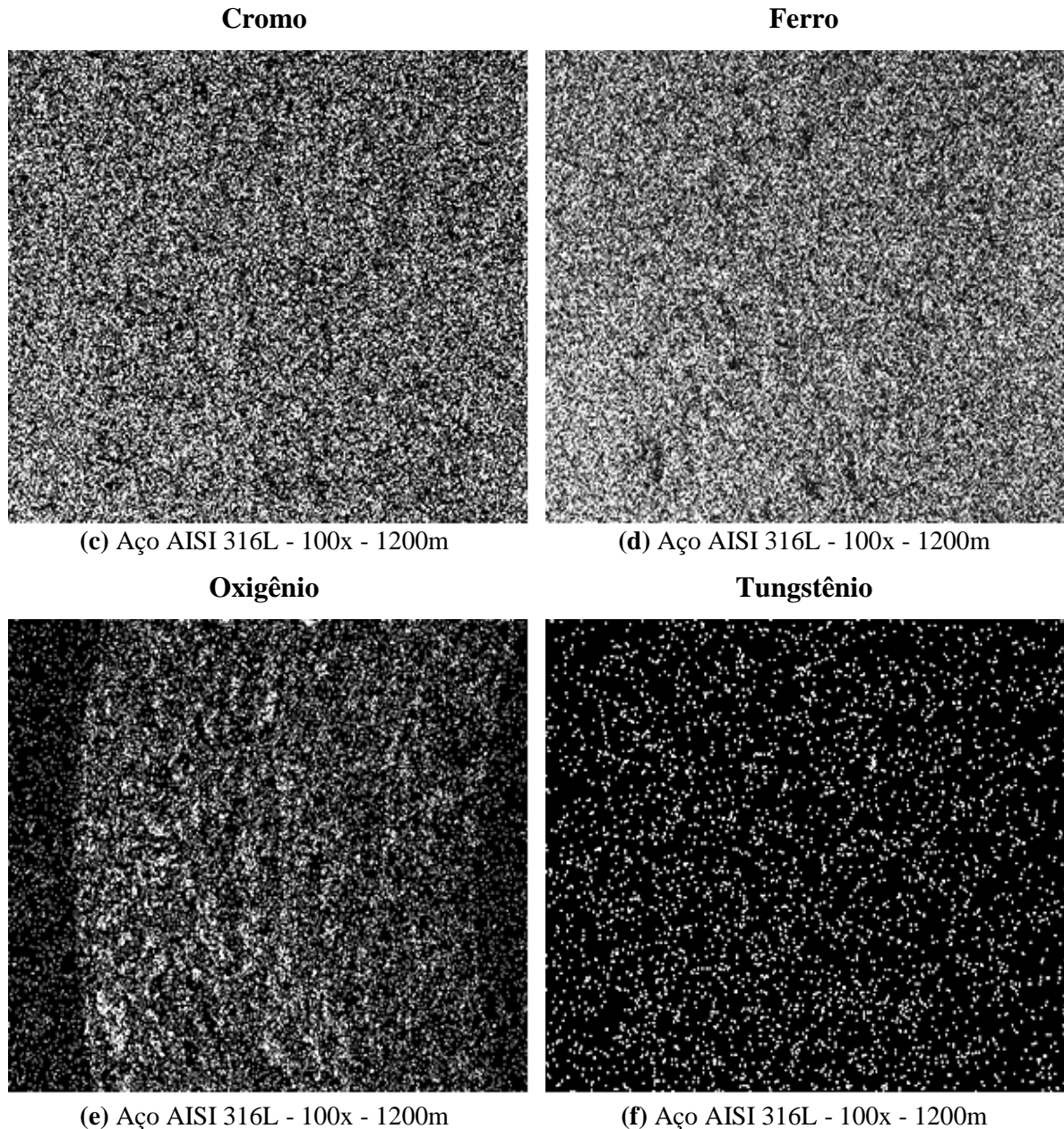
**(a)** Aço AISI 316L - 100x - 1200m

**Nitrogênio**



**(b)** Aço AISI 316L - 100x - 1200m





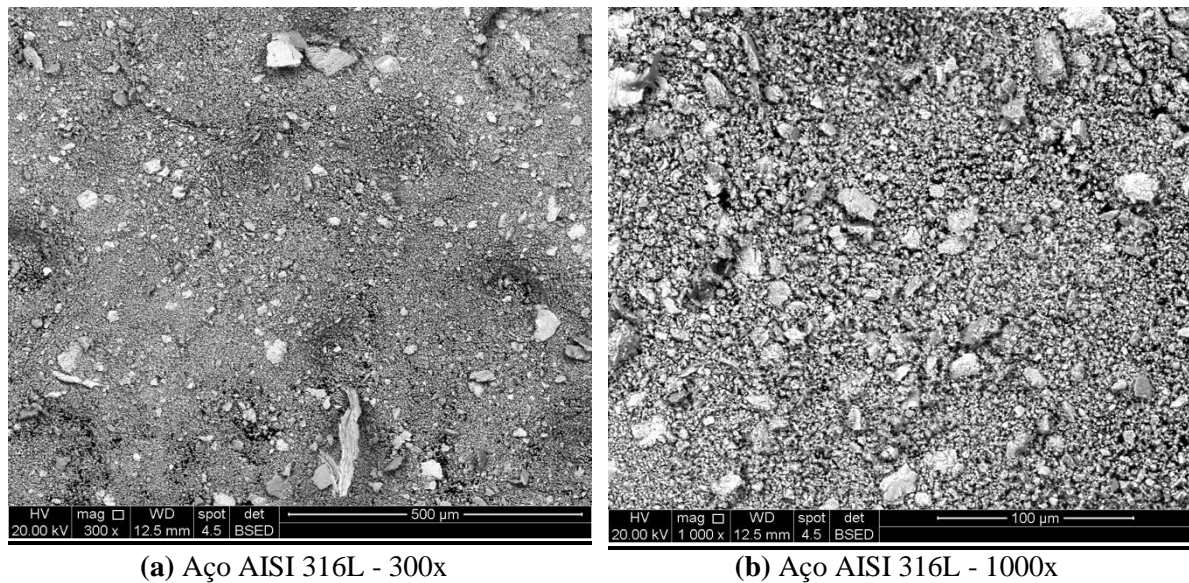
**Figura 5. 27.** Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316L.

Através da Tabela 5.5, verifica-se a alta presença de oxigênio dentro da trilha de desgaste, esse resultado coincide com o mapeamento de raios-X (Figura 5.27). A deformação plástica da superfície metálica do aço inoxidável austenítico sugere que o aparecimento desses óxidos é em função de energia mecânica no processo. Esse fato minimizou a severidade do desgaste.

Observa-se na Tabela 5.5 que durante o ensaio, houve uma pequena transferência de material da esfera (W – tungstênio) para a trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316L (Tabela 5.5). Mas a quantidade transferida de tungstênio foi insignificante ao ponto que a análise por

mapeamento por raios X (Figura 5.27) não detectou a presença deste elemento na trilha de desgaste. Este fato também sugere que o mecanismo de desgaste severo foi amenizado pela presença dos óxidos formados.

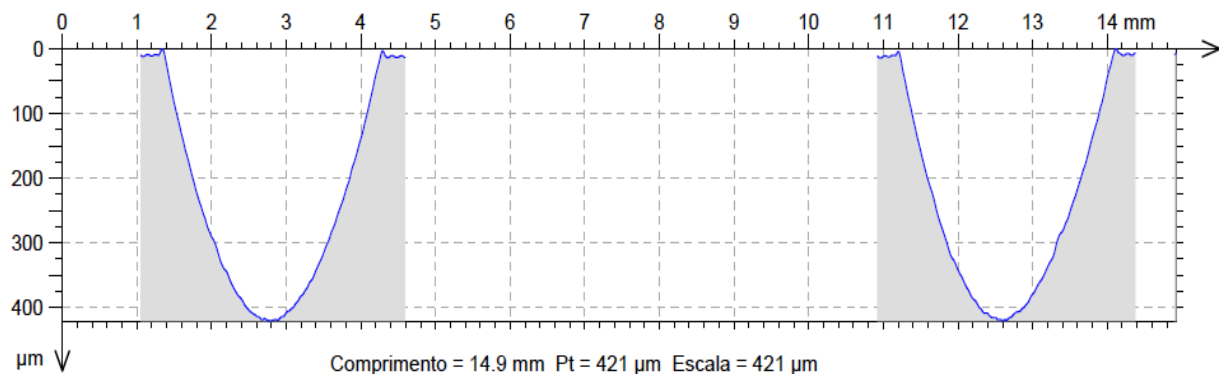
Os debrís gerados durante o ensaio de desgaste, com a distância de 1200m, foram colhidos e em seguida analisados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na Figura 5.28 são apresentadas as imagens obtidas do aço austenítico AISI 316L.



**Figura 5. 28.** Debrís referentes ao desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316L.

Observa-se nas imagens da Figura 5.28 que os debrís de desgaste apresentaram a presença de poucas partículas maiores. Foi verificado que durante os ensaios os debrís apresentavam a coloração prateada (metálica) e uma aparência brilhante na finalização do teste. Esse fato corrobora com o mecanismo de desgaste adesivo.

Foi realizada na trilha de desgaste uma análise da profundidade, perfilometria, após o ensaio atingir uma distância de 1200m, este resultado pode ser verificado na Figura 5.29.



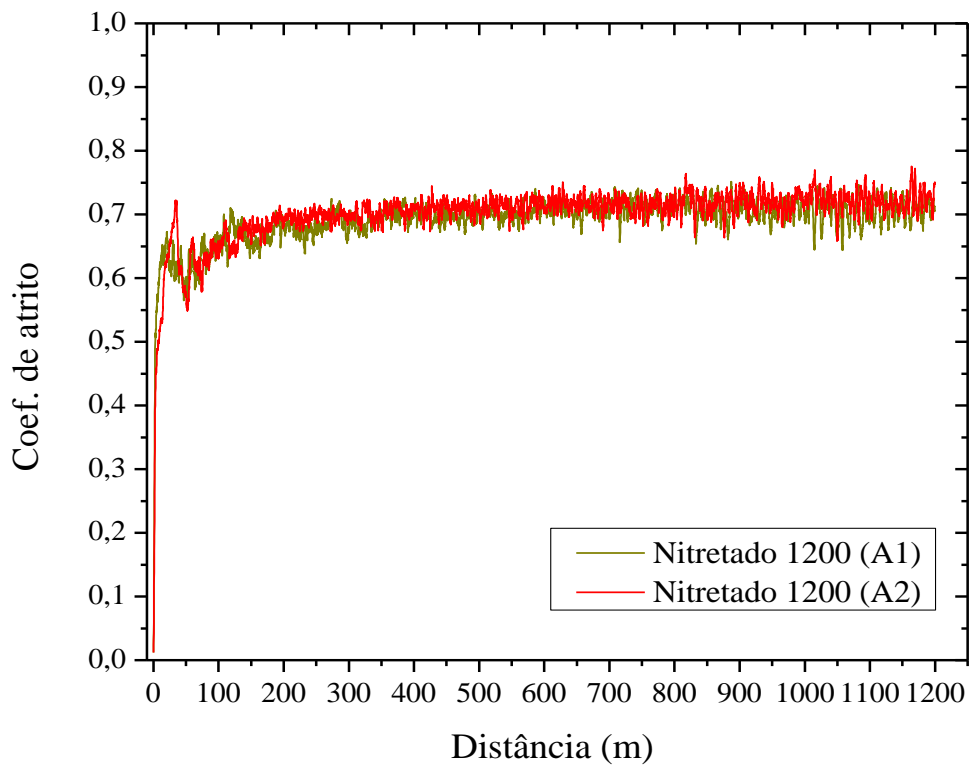
**Figura 5. 29.** Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316L.

A profundidade da trilha de desgaste do aço inoxidável 316L apresentou um valor médio de  $418 \pm 4,2\mu\text{m}$ , conforme a Figura 5.29.

### 5.6.2. Sistema nitretado

Por meio das curvas de coeficiente de atrito em função da distância, é possível verificar as diferenças existentes no comportamento do atrito, durante os estágios de deslizamento em cada amostra. Através destes estágios de deslizamento é possível determinar a região de acomodação de material (“running-in”) e o período estacionário, onde se espera forças de atrito constante. No entanto, transições podem ocorrer durante este regime de desgaste permanente, passando de desgaste adesivo para oxidativo ou vice-versa. Além do aumento da dureza esperada com o tratamento de nitretação a plasma, a presença de óxidos deve intervir nos mecanismos de desgaste observados no aço inox austenítico.

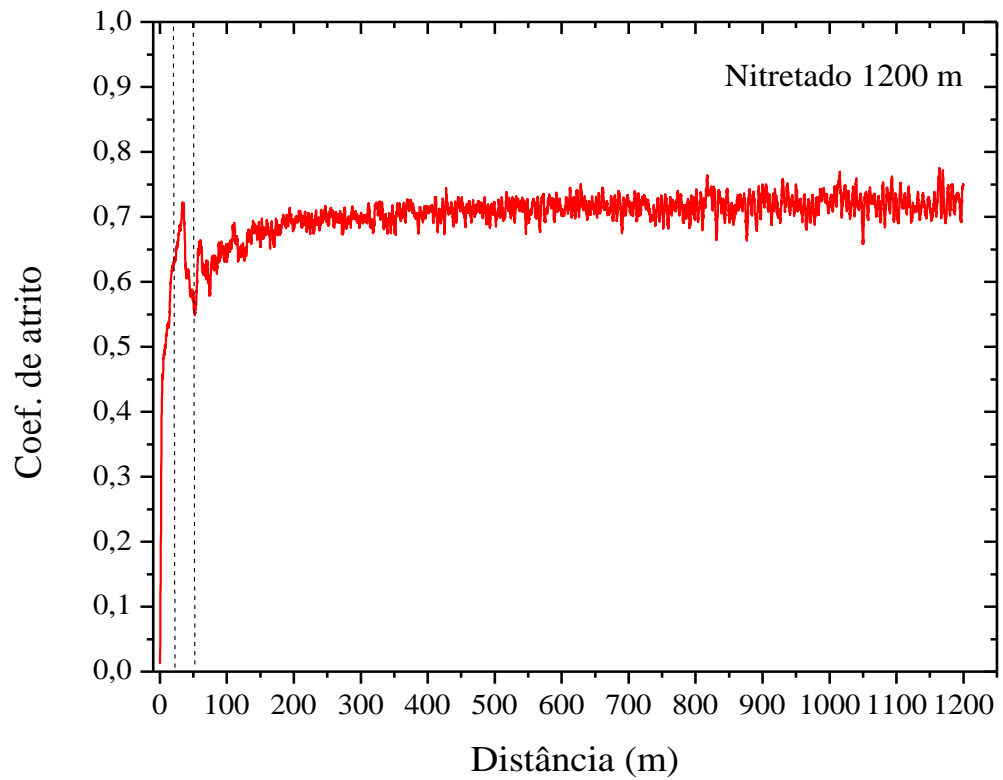
Na Figura 5.30 são apresentadas as réplicas de desgaste do sistema nitretado.



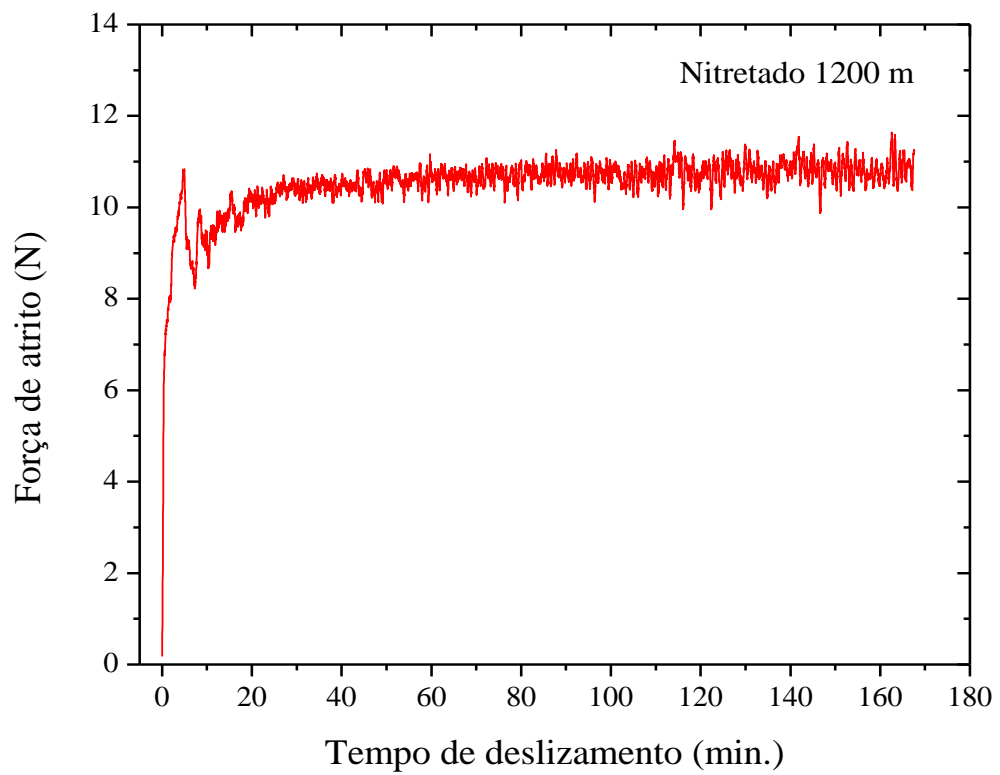
**Figura 5. 30.** Coeficiente de atrito das réplicas do aço nitretado.

As réplicas dos ensaios de desgaste do sistema nitretado estão apresentados na Figura 5.30. Nela percebe-se que o perfil das curvas de desgaste do sistema nitretado a plasma, apresentam a mesma tendência, podendo assim dizer que o ensaio apresentou reprodutividade.

Para uma melhor visualização do perfil da curva apresentada na figura 5.30, foi construída uma curva apresentada na Figura 5.31, que representa um típico desgaste do sistema nitretado.



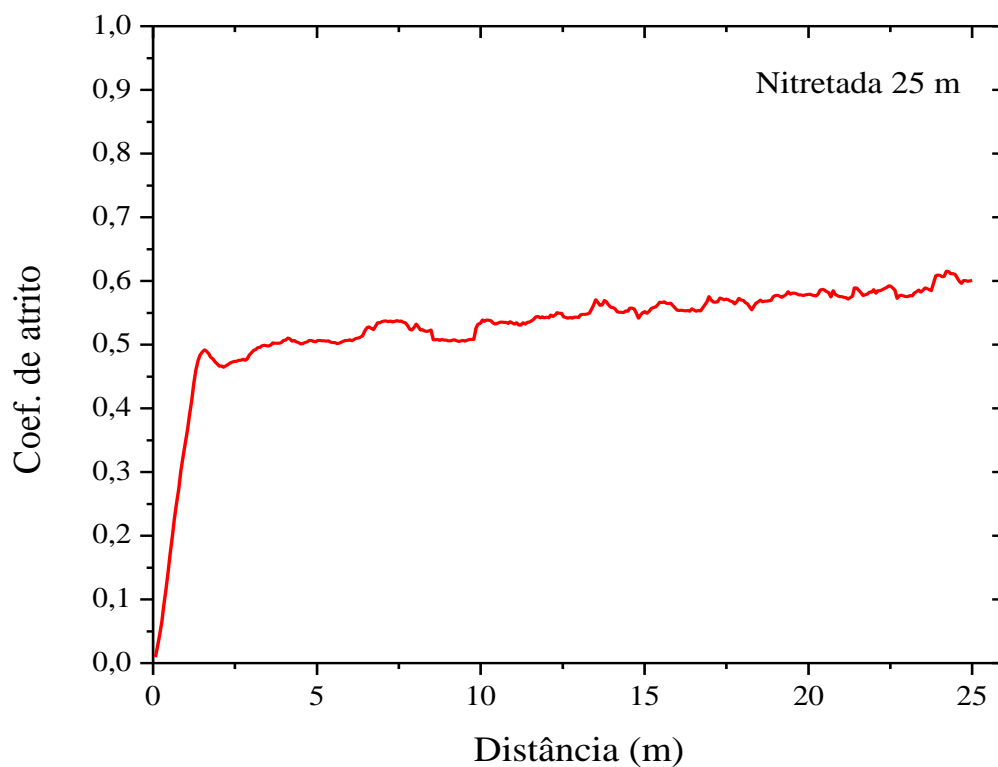
**Figura 5. 31.** Curva típica do coeficiente de atrito do sistema nitretado.



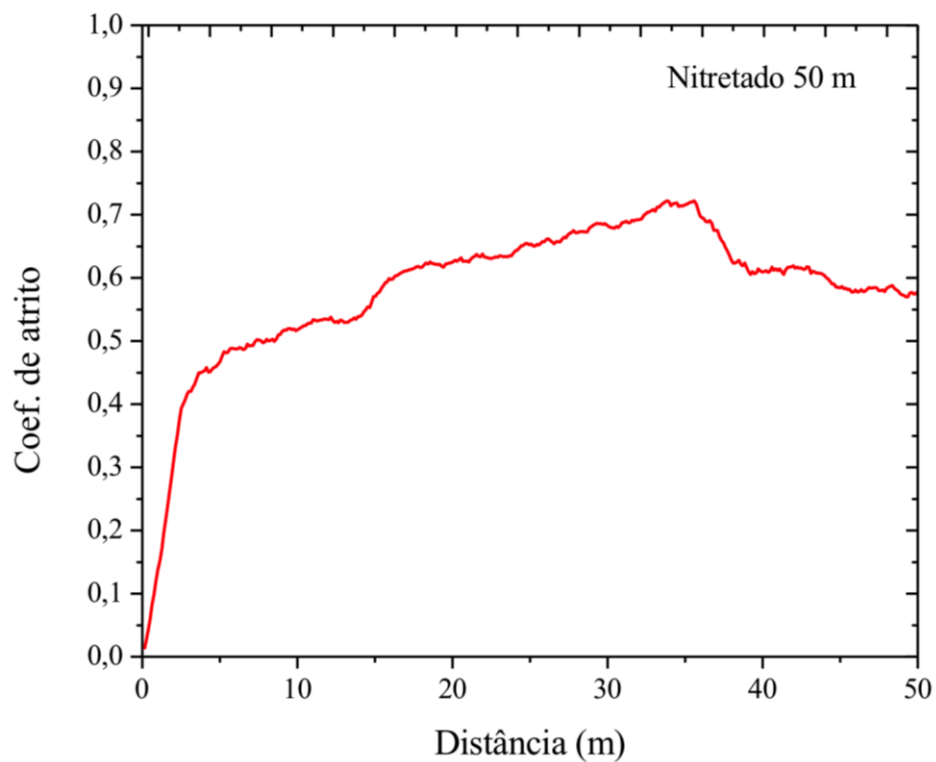
**Figura 5. 32.** Curva típica da força de atrito do sistema nitretado.

No teste de desgaste por deslizamento não lubrificado do aço inoxidável nitretado (Figura 5.31), são observadas transições no coeficiente de atrito no regime permanente de desgaste, ou seja, após o tempo running-in, igual a 0,33min, valor retirado do equipamento, produzindo uma planilha com dados referentes ao teste. Este tempo está associado a uma distância de escorregamento de 2,38m.

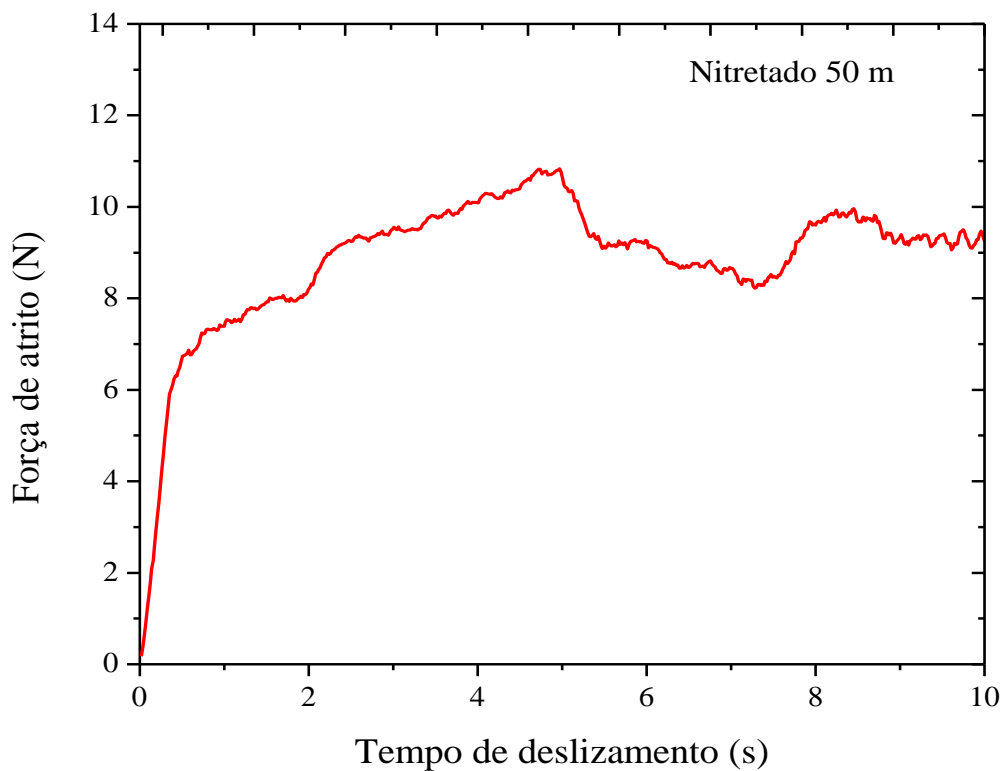
Foram realizados testes com distâncias parciais a partir da análise da curva do teste de 1200m. A curva parcial do teste de desgaste realizado na distância total de 25m (Figura 5.33) e a curva expandida do teste realizado na distância de 50m (Figura 5.34), mostram que após o período running-in (0,33min) ocorreu uma mudança radical na inclinação da curva, passando do regime running-in para o regime de desgaste permanente.



**Figura 5. 33.** Curva de desgaste parcial de coeficiente de atrito versus tempo de deslizamento para o aço nitretado com distância percorrida de 25m.



**Figura 5. 34.** Expansão da curva de coeficiente de atrito versus tempo de deslizamento para o sistema nitretado com distância de desgaste de 50m.



**Figura 5. 35.** Expansão da curva força de atrito versus tempo de deslizamento para o sistema nitretado com distância de desgaste de 50m.

A definição de período de desgaste permanente está associada com a presença de uma força de atrito constante. Desta forma, foi feita uma curva de força de atrito versus tempo de deslizamento durante o teste de desgaste (Figura 5.32). Observa-se nesta curva a mudança de inclinação na força de atrito, após o período running-in. No entanto, a ampliação desta curva até 50m, indica um ligeiro acréscimo da força de atrito com o tempo de no máximo 5 minutos (35  $\mu\text{m}$ ). Após ocorre uma ligeira queda na força de atrito. Este período de desgaste foi denominado de "regime de desgaste por nitretação", e a primeira hipótese está correlacionada a uma região rica em nitrogênio. Este regime "permanente", de fato envolve um ligeiro aumento da força de atrito.

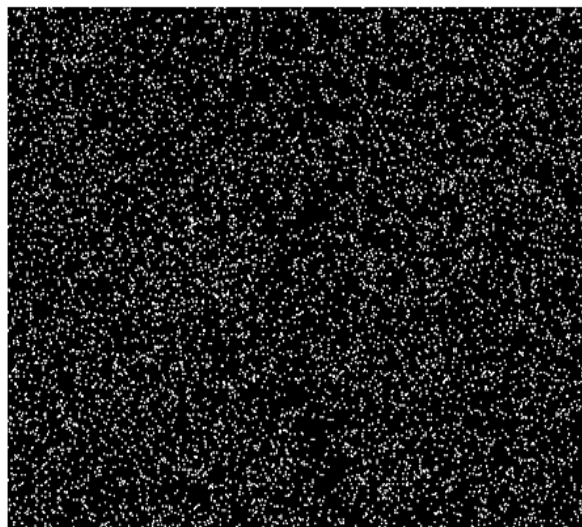
Na Figura 5.34 temos a curva de coeficiente de atrito do sistema nitretado expandida. Logo após o regime denominado de desgaste por nitretação, o coeficiente de atrito cresce para valores de até 0,6 e cresce novamente até o coeficiente de atrito de 0,7 e na distância de aproximadamente 35m ocorre um decréscimo para valores inferiores a 0,6 (Figura 5.31). O baixo ruído apresentado pelo teste de desgaste no sistema nitretado pode ser um indicativo da pouca interação entre as asperezas das superfícies durante o regime de desgaste.

### **5.6.2.1 Mapeamento por raios X nas trilhas de desgaste**

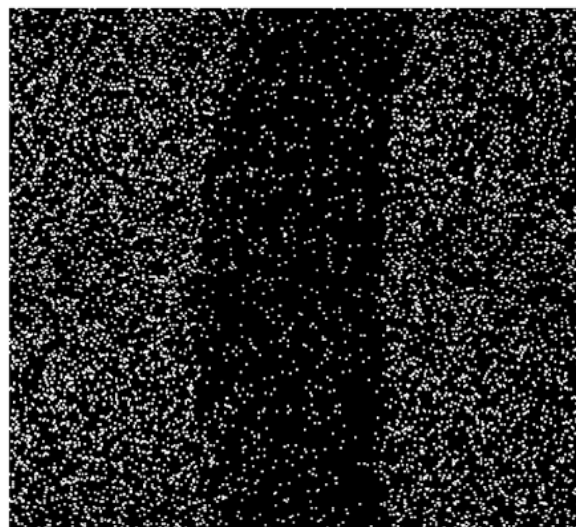
Após o ensaio de desgaste foram realizadas análises de mapeamento por raios X nas trilhas de desgaste do sistema nitretado, para as distâncias parciais de 25, 50, 200 e 1200m, estes resultados estão apresentados na Figura 5.36.



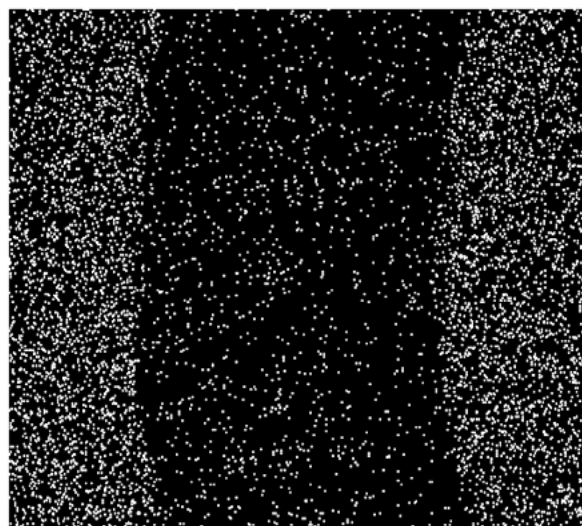
## Nitrogênio



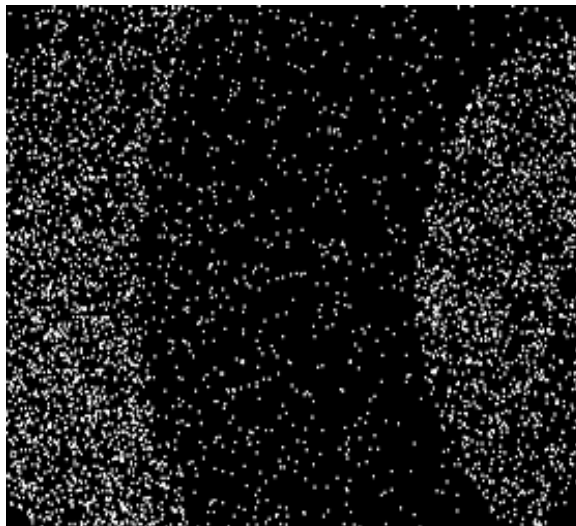
(a) Nitretada -100x -25m



(b) Nitretada -100x -50m

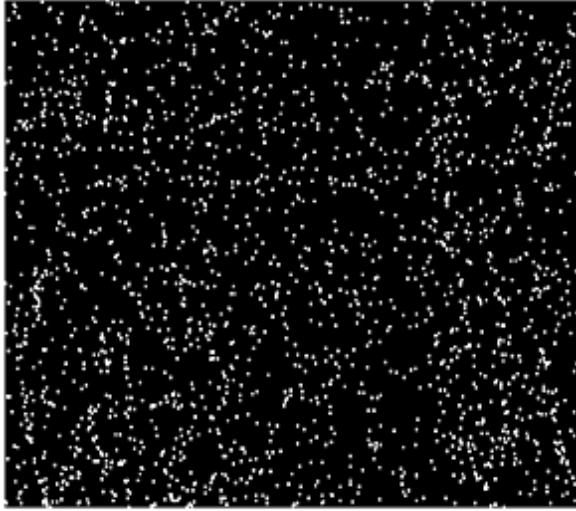
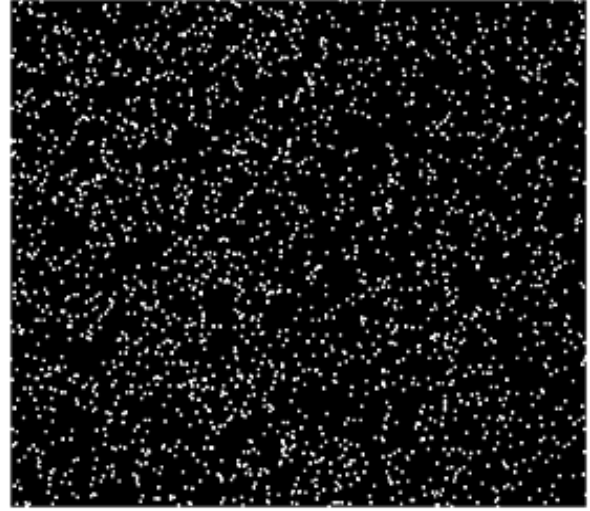
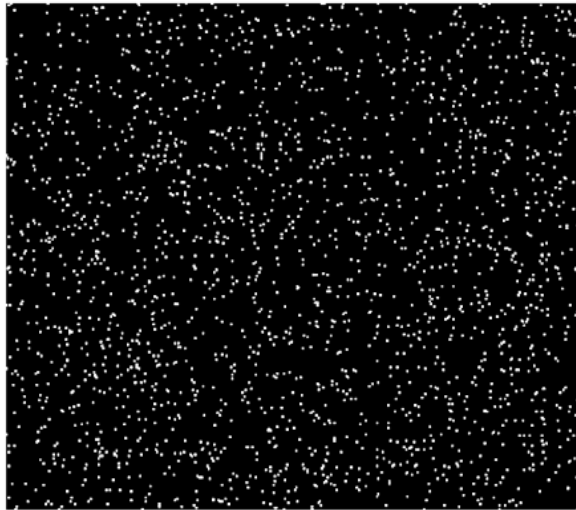
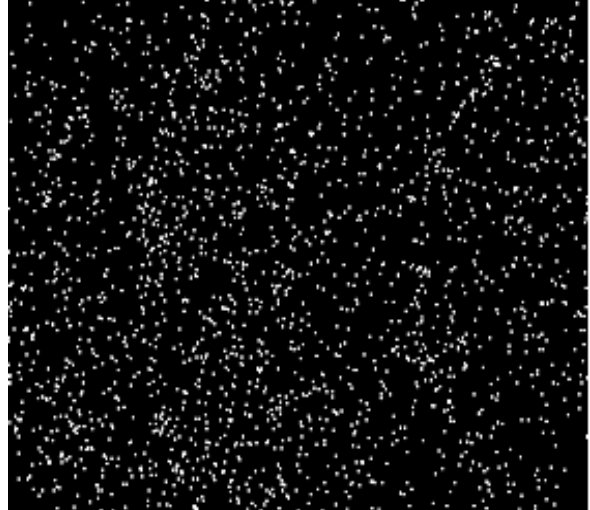


(c) Nitretada -100x -200m

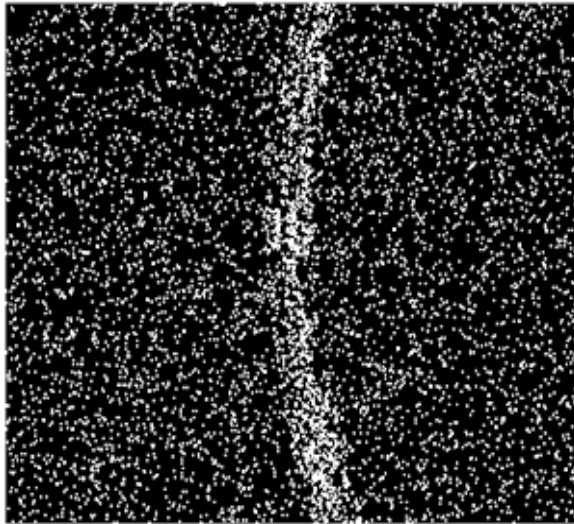


(d) Nitretada -50x -1200m

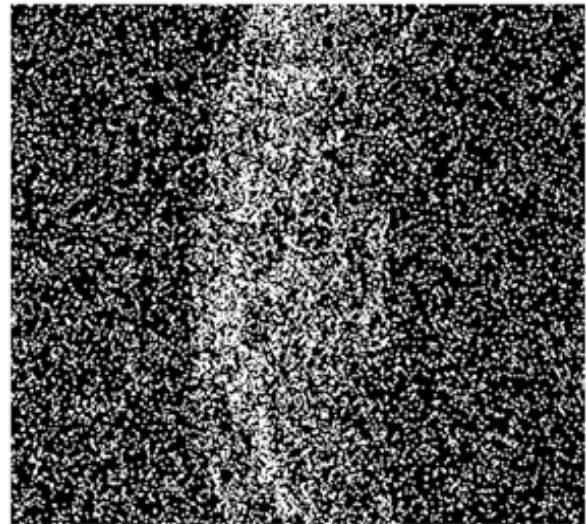
**Observação:** Verifica-se que em 25m de distância de deslizamento, o nitrogênio está presente em toda a amostra (dentro e fora da trilha de desgaste), indicando que o desgaste ocorre na camada que apresenta alta concentração de nitrogênio. No entanto, a partir da distância de desgaste de 50m, há uma queda de nitrogênio dentro da trilha de desgaste.

**Carbono****(e)** Nitretada -100x -25m**(f)** Nitretada -100x -50m**(g)** Nitretada -100x -200m**(h)** Nitretada -50x -1200m

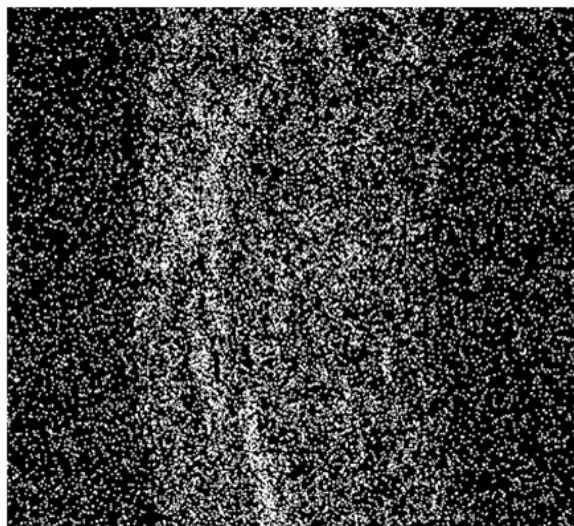
### Oxigênio



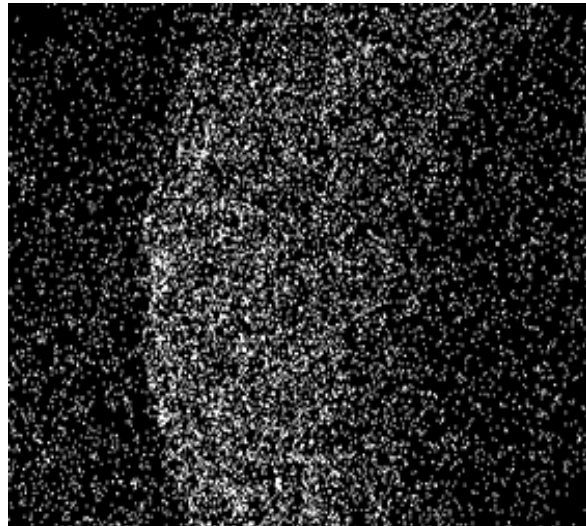
(i) Nitretada -100x -25m



(j) Nitretada -100x -50m



(k) Nitretada -100x -200m



(l) Nitretada -50x -1200m

**Figura 5. 36.** Mapeamento da trilha de desgaste do sistema nitretado por raios X.

Pelas análises de mapeamento, observa-se que ocorreu uma diminuição progressiva da concentração de nitrogênio nas trilhas de desgaste. Com a distância de 25m, a trilha de desgaste apresentou uma forte presença de nitrogênio. A concentração de oxigênio foi reduzida nas diferentes distâncias de desgaste, sendo que na trilha de desgaste com a distância de 25m (imagem i) apresentou a maior concentração de oxigênio. Este resultado reforça que o desgaste tem o mecanismo oxidativo em operação.

Para confirmar a diminuição do nitrogênio na trilha com o aumento da distância de desgaste e a presença de oxigênio, foi realizada uma análise semi-quantitativa por EDS, dentro e fora da trilha de desgaste, os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 5.6.

**Tabela 5. 6.** Análise semi-quantitativa de EDS na trilha e fora da trilha de desgaste do sistema nitretado.

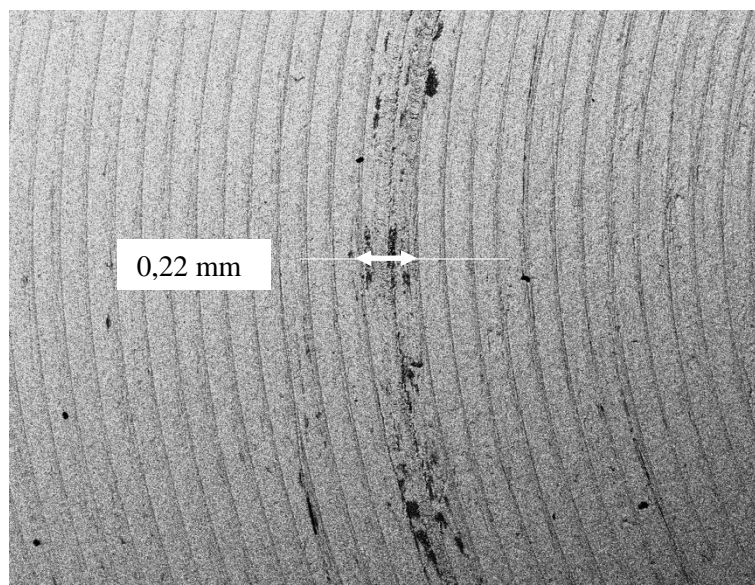
<i>Elemento</i>	<i>Nitretado Distância de 25m % atômica</i>		<i>Nitretado Distância de 50m % atômica</i>		<i>Nitretado Distância de 200m % atômica</i>		<i>Nitretado Distância de 1200m % atômica</i>	
	Fora da trilha	Dentro da trilha	Fora da trilha	Dentro da trilha	Fora da trilha	Dentro da trilha	Fora da trilha	Dentro da Trilha
C	3,54	5,74	5,32	5,47	4,18	5,87	4,75	5,85
N	21,70	13,76	15,21	3,37	20,68	3,78	21,09	2,78
O	4,35	17,56	5,00	14,45	0,0	4,73	0,0	5,47
Fe	46,89	42,60	50,26	51,41	50,17	57,33	48,37	56,55
Cr	12,87	10,81	13,66	14,51	13,92	15,77	13,68	15,90
Ni	6,97	6,03	6,98	7,20	7,33	8,61	8,25	8,37
Mn	1,51	1,17	1,40	1,25	1,09	1,47	1,75	2,12
Mo	0,94	0,85	1,04	1,16	1,15	1,24	1,02	1,18
Si	1,22	0,86	1,13	0,78	1,49	1,19	1,10	0,92

Na Tabela 5.6 é apresentado a região da trilha de desgaste, o nitrogênio, elemento difundido pelo tratamento de nitretação, diminuiu bruscamente entre as distâncias de 25 e 50m. A tabela apresenta que fora da trilha de desgaste o nitrogênio apresentou um valor médio de 19,6 at.%, já dentro da trilha o nitrogênio diminuiu consideravelmente nas distâncias de 50, 200 e 1200m, sendo que, na maior distância de desgaste (1200m) apresentou o menor valor de nitrogênio 2,78%, indicando que o desgaste atingiu o aço AISI 316L sem tratamento. A análise semi-quantitativa de EDS confirmou a alta presença de oxigênio nas trilhas de desgaste para as distância de 25m e 50m podendo assim dizer, que essas distâncias apresentaram um mecanismo oxidativo de desgaste. O carbono não apresentou variação considerável nos valores obtidos dentro da trilha de desgaste. O resultado semi-quantitativo

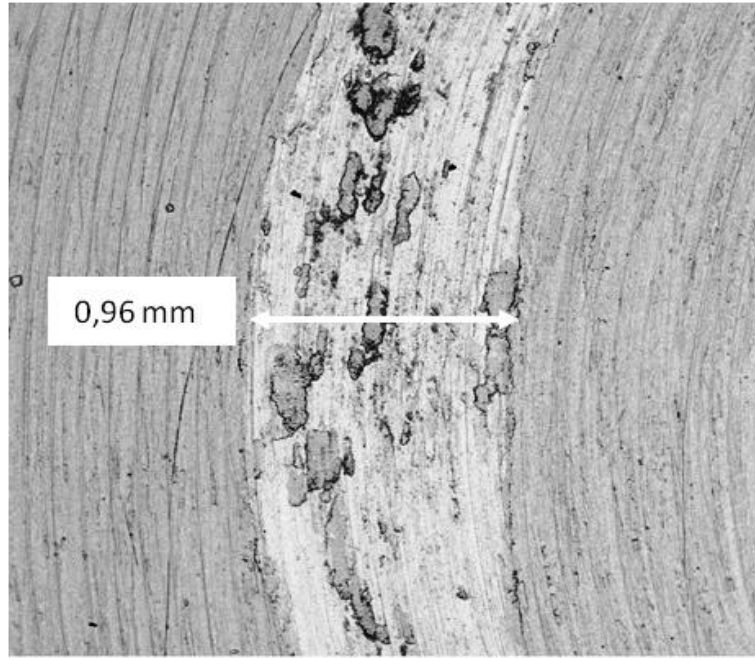
da técnica de EDS diferiu da análise GDOES (Figura 5.6). O valor encontrado por EDS para o nitrogênio fora da trilha de desgaste foi 19,6 at.%, sendo muito diferente do valor encontrado na superfície do sistema nitretado pela técnica de GDOES, em torno de 19wt.%.

### 5.6.2.2. Trilhas de desgaste do sistema nitretado

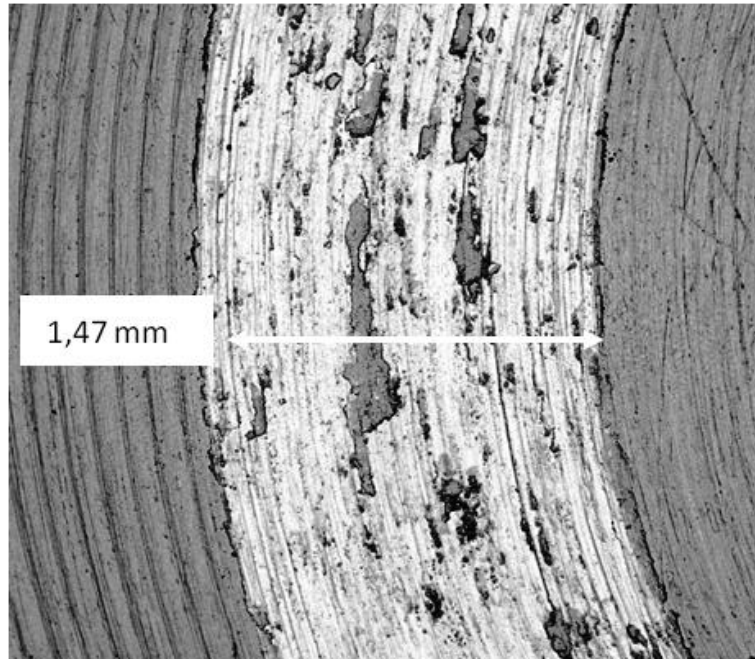
A Figura 5.37 mostra imagens por elétrons retroespalhados (MEV - BEI) das trilhas de desgaste para as distâncias percorridas de 25, 50, 200 e 1200m.



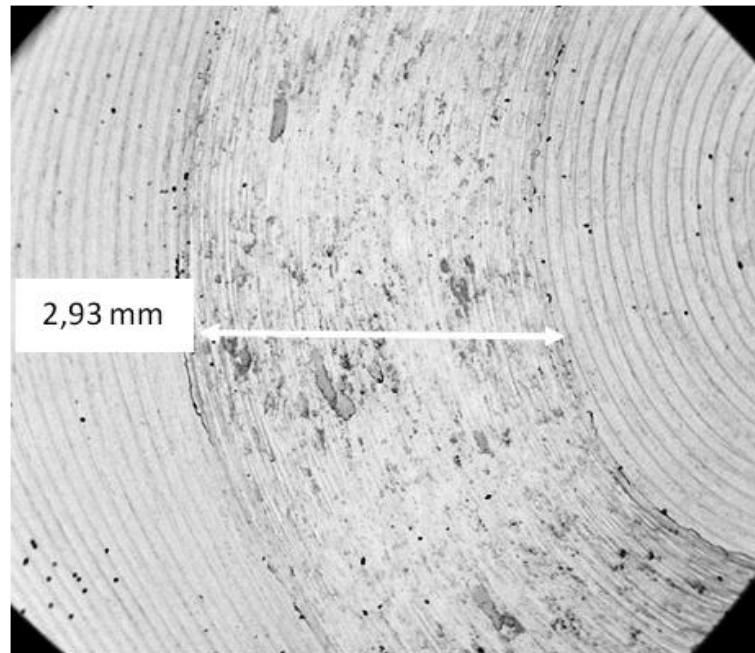
(a) BEI- 100x - 25m



(b) BEI- 100x - 50m



(c) BEI- 100x - 200m



(d) BEI- 50x - 1200m

**Figura 5. 37.** Trilhas de desgaste do sistema nitretado (50x – BEI).

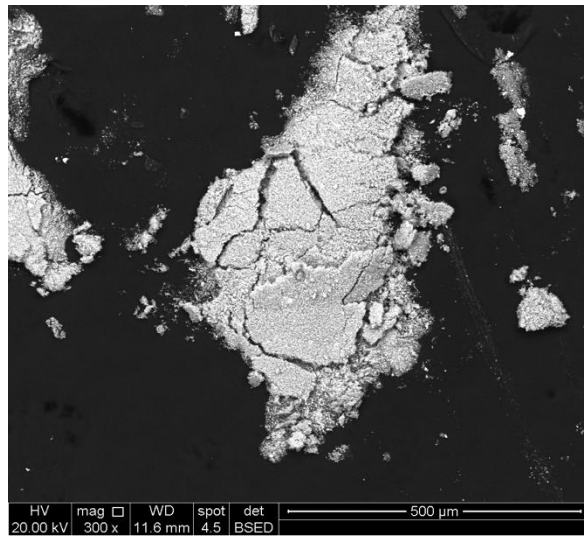
Observa-se nas imagens do MEV um aumento na largura da trilha de desgaste com o aumento da distância do deslizamento, isto porque a área de contato da esfera com a amostra aumenta à medida que o material é removido da superfície. Em todas as distâncias analisadas é possível verificar a existência de riscos, que podem ter sido provocados pelos debris resultantes do processo de desgaste, sendo que estes são mais acentuados com o aumento das distâncias de desgaste.

A largura média da trilha de desgaste, para o sistema nitretado com a distância de deslizamento de 25m (Figura 5.37 - a) foi  $180 \pm 4,1\mu\text{m}$ . Nessa região, nota-se que ainda é possível ver as marcas da usinagem inicial da amostra, sugerindo que a área real de contato foi relativamente baixa. A distância de 50m (b) apresentou uma largura média de  $966 \pm 23\mu\text{m}$  para essa distância ainda é possível verificar as marcas de usinagem inicial da amostra, mas também é observado que na trilha de desgaste aparecem regiões escuras, assim, como no aço sem tratamento. Estas regiões escuras, já identificadas anteriormente, são evidências da formação de óxidos na direção do movimento da trilha de desgaste. Para as distâncias de 200m (c), a largura média da trilha, foi de  $1560 \pm 25\mu\text{m}$  e para a distância percorrida de 1200m (d) a largura média da trilha foi de  $2832 \pm 66\mu\text{m}$ . Em ambos os casos, não estão

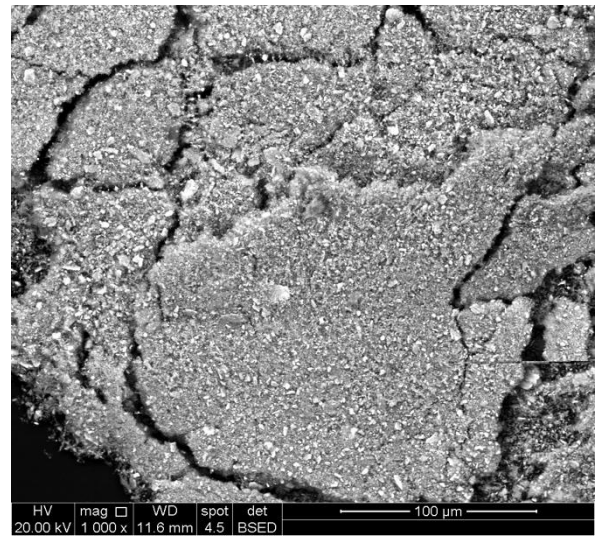
presentes de forma evidenciada as marcas da usinagem inicial das amostras. Nas primeiras distâncias de deslizamento verifica-se a presença de óxidos em abundância, já nas maiores distâncias (1200m) ocorre uma considerável diminuição, sugerindo uma transição de desgaste oxidativo, para um regime mais severo de desgaste, característico de desgaste de aços inoxidáveis austeníticos (HSU *et al.*, 1980).

### 5.6.2.3 Partículas de desgaste

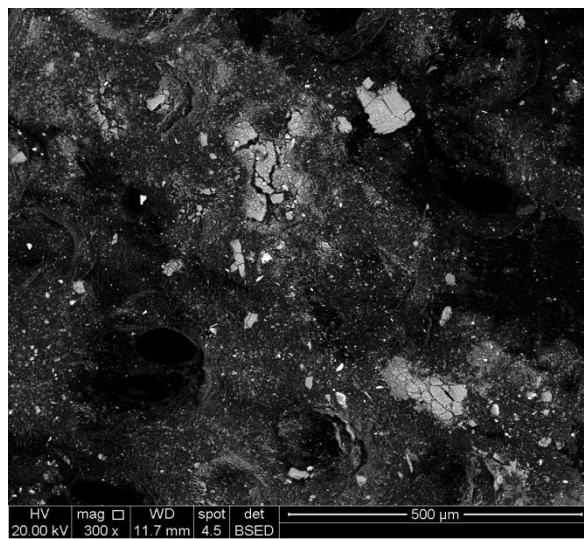
Na Figura 5.38 são apresentadas as imagens dos debris de desgaste coletadas para as distâncias de 25 (a, b), 50 (c, d) e 200m (e, f).



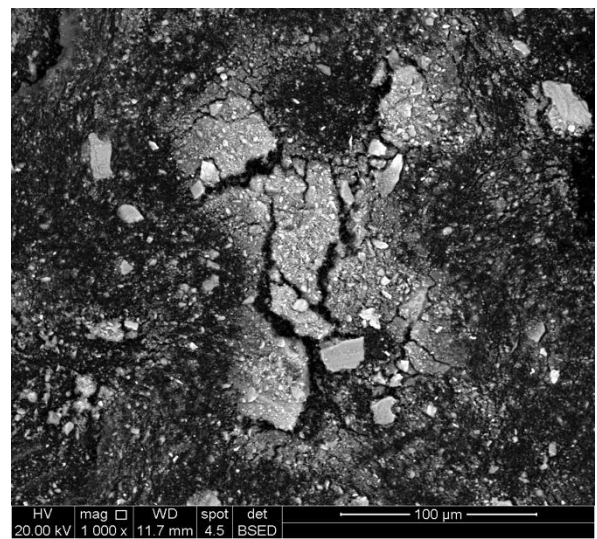
(a) Nitretado 25m- 300x



(b) Nitretado 25m - 1000x

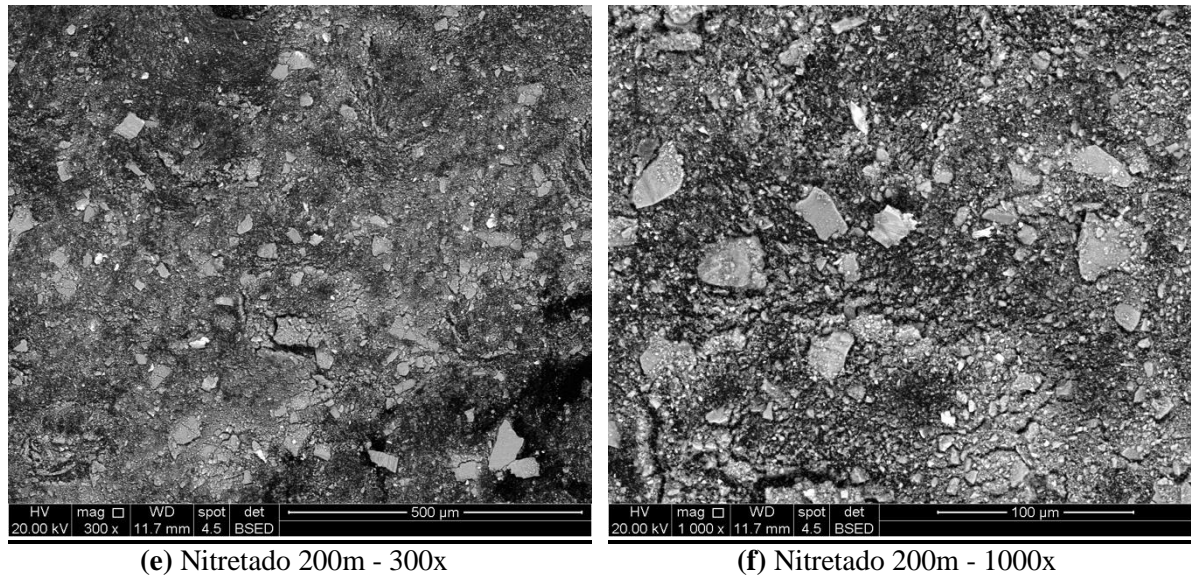


(c) Nitretado 50m - 300x



(d) Nitretado 50m- 1000x





**Figura 5. 38.** Mapeamento da trilha de desgaste do sistema nitretado por raios X.

Os debrís coletados após a distância de 25m estão apresentados na Figura 5.38 (a e b), eles apresentam tamanhos menores que no caso das partículas geradas nas distâncias de 50 e 200m. As imagens com as partículas de desgaste com a distância de 50m (c e d), mostram partículas maiores do que as apresentadas na distância de 25m. Os debrís gerados na distância de 200m (e e f) apresentam partículas em tamanhos ainda maiores do que as mostradas em 50m. As imagens sugerem um aumento no tamanho das partículas com o aumento do deslocamento. Tal fato confirma que os debrís maiores são provenientes do substrato, apresentando uma menor resistência ao desgaste do que o sistema tratado a plasma por nitretação, gerando debrís de tamanhos maiores.

Na Tabela 5.7 é apresentada uma análise semi-quantitativa dos debrís coletados nas distâncias de 25, 50 e 200m.

**Tabela 5. 7.** Análise semi-quantitativa de EDS dos debris de desgaste do sistema nitretado.

<i>Elemento</i>	<i>Nitretado</i> <i>Distância de 25m</i> <i>% atômica</i>	<i>Nitretado</i> <i>Distância de 50m</i> <i>% atômica</i>	<i>Nitretado</i> <i>Distância de 200m</i> <i>% atômica</i>
	Debris	Debris	Debris
C	10,61	19,69	15,5
N	4,70	2,23	2,57
O	46,15	49,18	48,84
Fe	32,26	18,25	22,07
Cr	3,06	5,02	5,69
Ni	1,70	3,01	3,23
Mn	0,53	0,64	0,67
Mo	0,24	0,52	0,56
Si	0,39	0,53	0,32
W	0,36	0,92	0,54

Na Tabela 5.7 verifica-se que o nitrogênio apresentou maior valor em porcentagem atômica para a distância de deslizamento de 25m, já as distâncias de 50 e 200m os valores são aproximadamente constantes. Este resultado comprova que a distância de 25m corresponde a região onde o tratamento de nitretação se apresenta mais intensamente. O oxigênio apresentou altos valores percentuais que crescem com o aumento da distância de desgaste, podendo assim dizer, que os debris apresentaram a presença de óxidos.

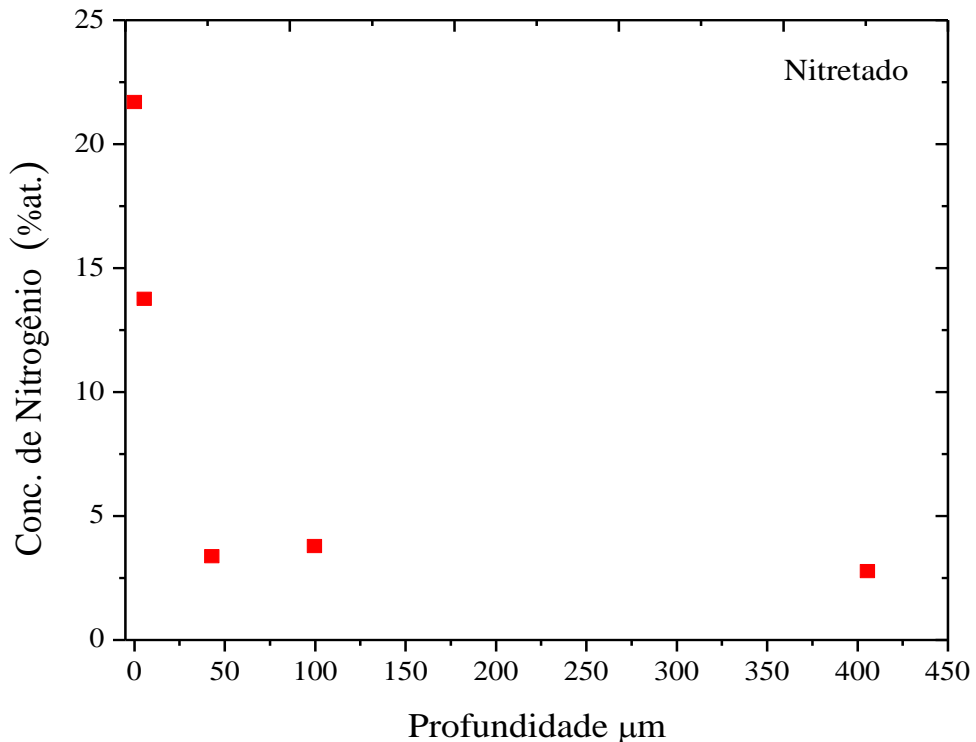
#### **5.6.2.4 Profundidade das trilhas de desgaste**

A profundidade média das trilhas de desgaste foi obtida por perfilometria. Os dados das trilhas, para as diferentes distâncias de desgaste do sistema nitretado, estão apresentados na Tabela 5.8.

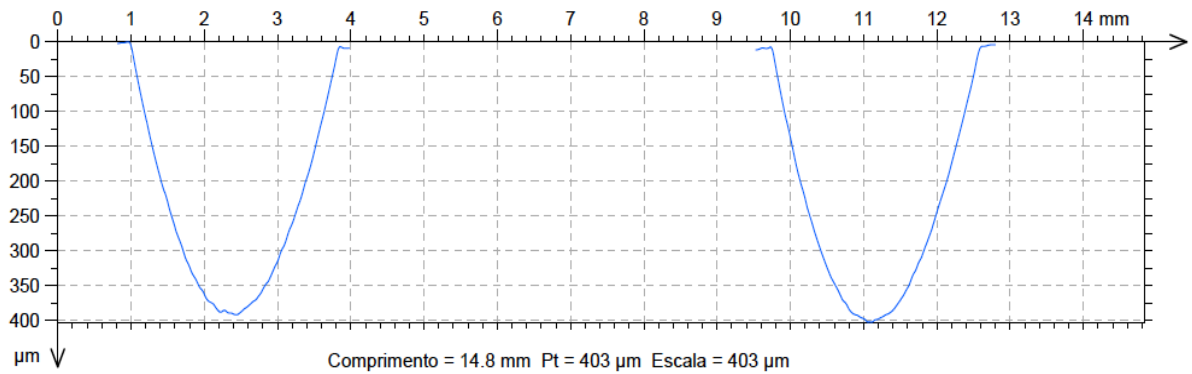
**Tabela 5. 8.** Profundidade média das trilhas de desgaste do sistema nitretado.

<b>Distância (m)</b>	<b>Nitretado Wt (<math>\mu\text{m}</math>) Média</b>	<b>Nitretado Wt (<math>\mu\text{m}</math>) Desvio Padrão</b>
1200	405,5	4,95
200	99,7	0,42
50	42,9	1,20
25	5,6	0,02

Na Figura 5.39 é mostrada a relação entre a profundidade de desgaste em diferentes distâncias de escorregamento versus a concentração de nitrogênio. Verifica-se que quanto maior a concentração menor a profundidade de desgaste.

**Figura 5. 39.** Concentração de nitrogênio x profundidade de desgaste

Na Figura 5.40 é apresentado o perfil 2D da profundidade da trilha de desgaste da amostra nitretada para o ensaio de desgaste de 1200m de distância percorrida.

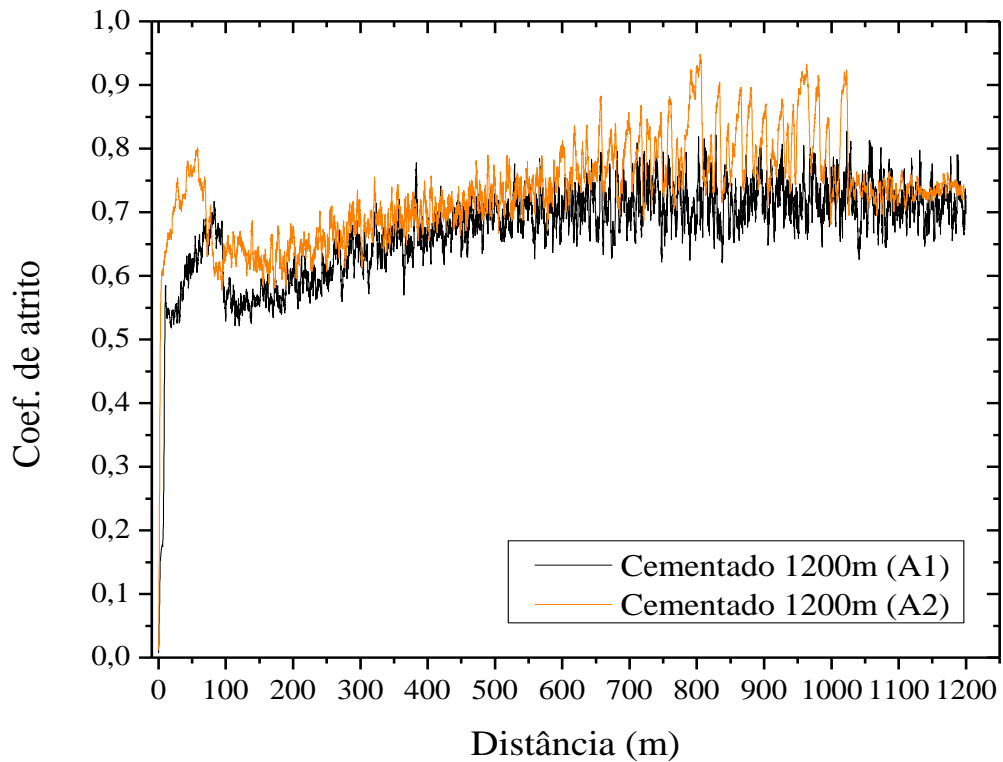


**Figura 5. 40.** Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema nitretado em 1200m de escorregamento.

Na Tabela 5.8 observa-se as profundidades das trilhas para as diferentes distâncias de desgaste. Verifica-se que a profundidade máxima (Figura 5.40) atingida para a distância de 1200m foi  $405,5 \pm 4,9\mu\text{m}$ . Este valor é próximo ao valor apresentado pelo aço 316L sem tratamento que foi  $418 \pm 4,2\mu\text{m}$ . Assim, pode-se dizer que a fina camada de nitretação apresenta alta dureza, mas o processo aumenta pouco a resistência ao desgaste do aço AISI 316L. Para a distância de 25m, extensão que sugere a maior presença do tratamento de nitretação, o valor da profundidade foi de  $5,6\mu\text{m}$ . Este resultado está coerente com a profundidade de dureza medido pela nanodureza, que apresentou a maior dureza na profundidade de difusão em cerca de  $5\mu\text{m}$ . A profundidade da camada nitretada medida pelo MEV revelou uma camada com  $2,21\mu\text{m}$ , mas o MEV não exhibe as reais profundidades de difusão alcançadas pelos tratamentos a plasma.

### 5.6.3. Sistema cementado

As réplicas das curvas obtidas nos testes de desgaste do sistema cementado a plasma estão apresentadas na Figura 5.41.



**Figura 5. 41.** Coeficiente de atrito das réplicas do aço cementado.

Através das curvas da Figura 5.41 é possível verificar que o perfil das curvas apresentam uma mesma tendência, podendo assim dizer, que houve uma reprodutividade nos ensaios. O período de *running-in* foi relativamente curto com um tempo de 1,34min na distância de deslizamento de 9,61m. Na Figura 5.44, que é uma expansão da Figura 5.42, é mostrado o fim do período *running-in* e início do regime permanente. Na Figura 5.45 o coeficiente de atrito neste primeiro regime permanente, fica entre 0,6 e 0,7 até aproximadamente 90m, onde sofre uma queda até 0,5 de coeficiente de atrito. Na Figura 5.42 é apresentado a curva típica do ensaio de desgaste do sistema cementado a plasma, com indicação de transições no regime de desgaste. Verifica-se que após a distância de aproximadamente 450m o coeficiente de atrito permanece constante em valores próximos a 0,7 (Figura 5.46). Este comportamento sugere que houve uma transição no regime de desgaste. Na Figura 5.43 é indicada as mudanças das forças de atrito com o tempo do teste.

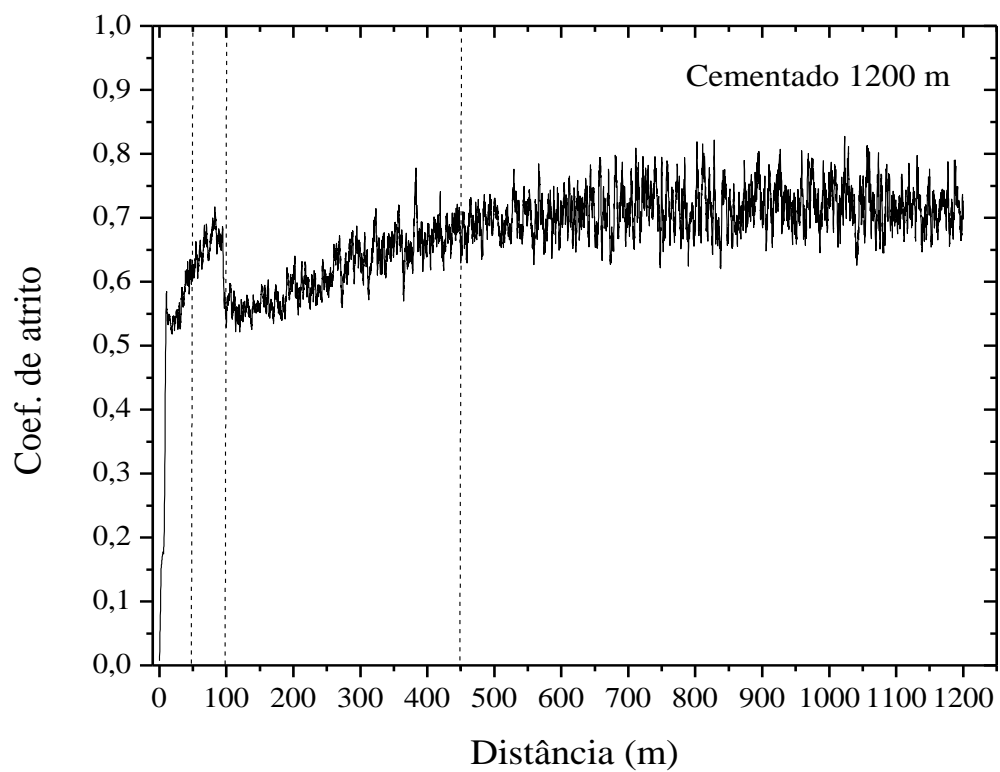


Figura 5. 42. Curva típica do coeficiente de atrito do aço cementado.

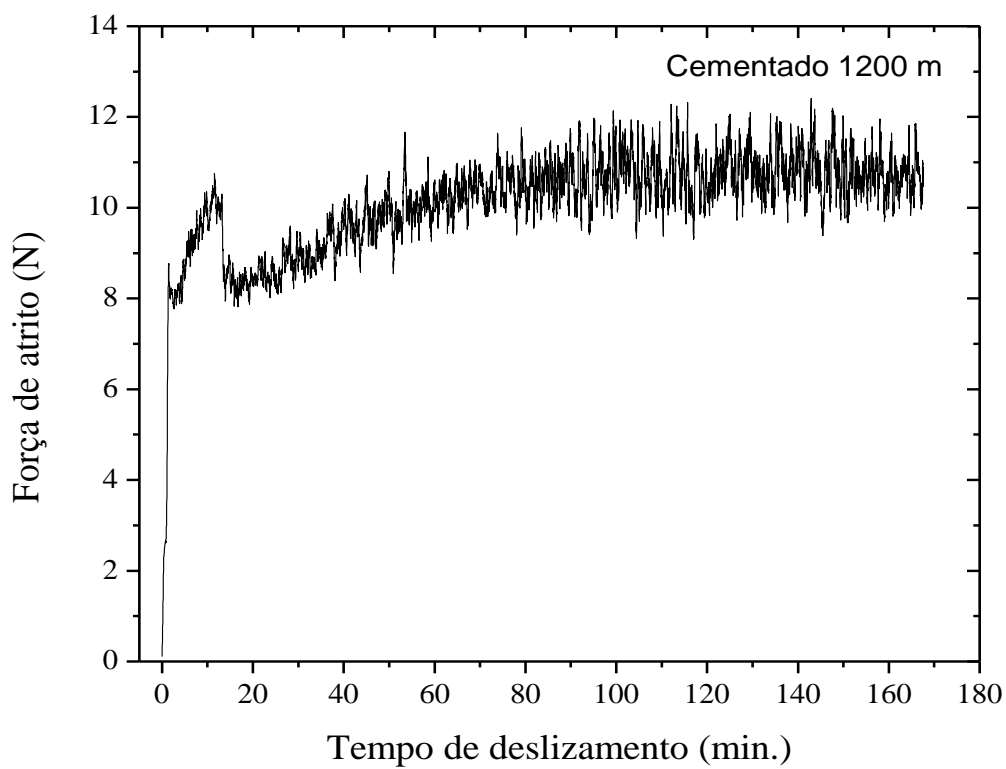
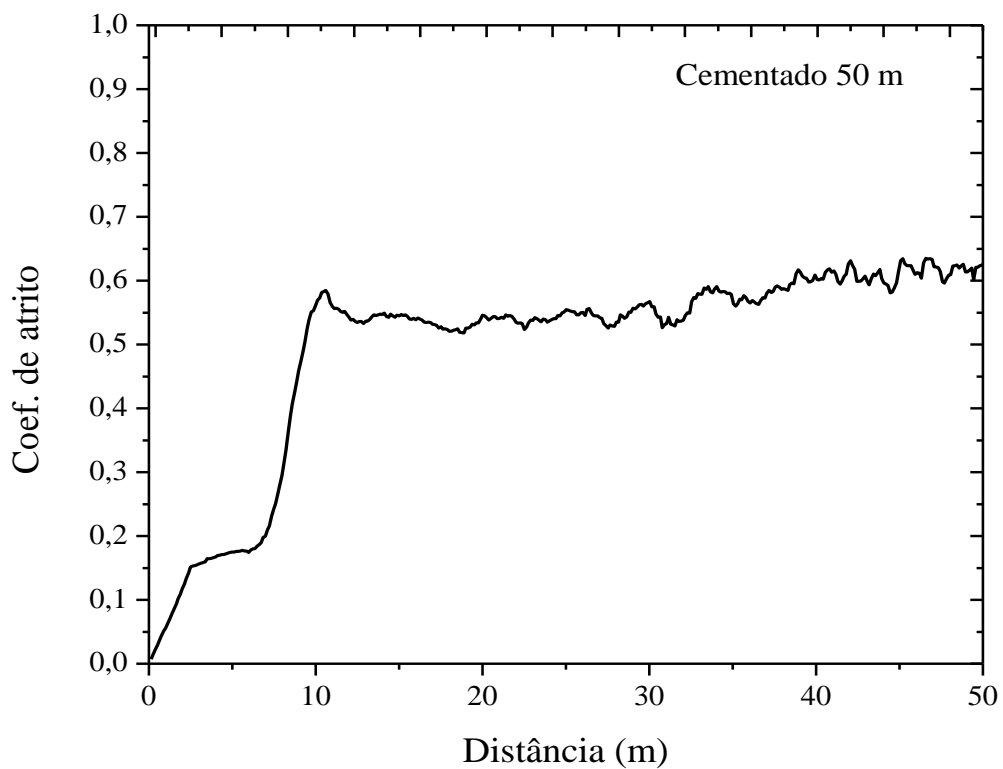
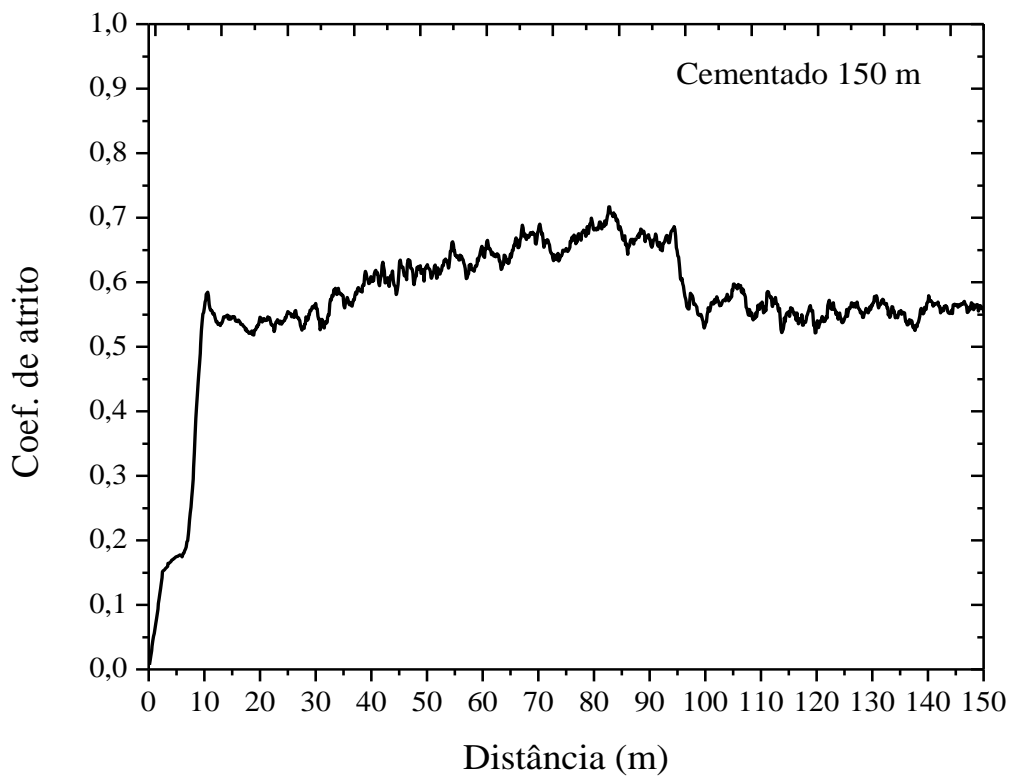


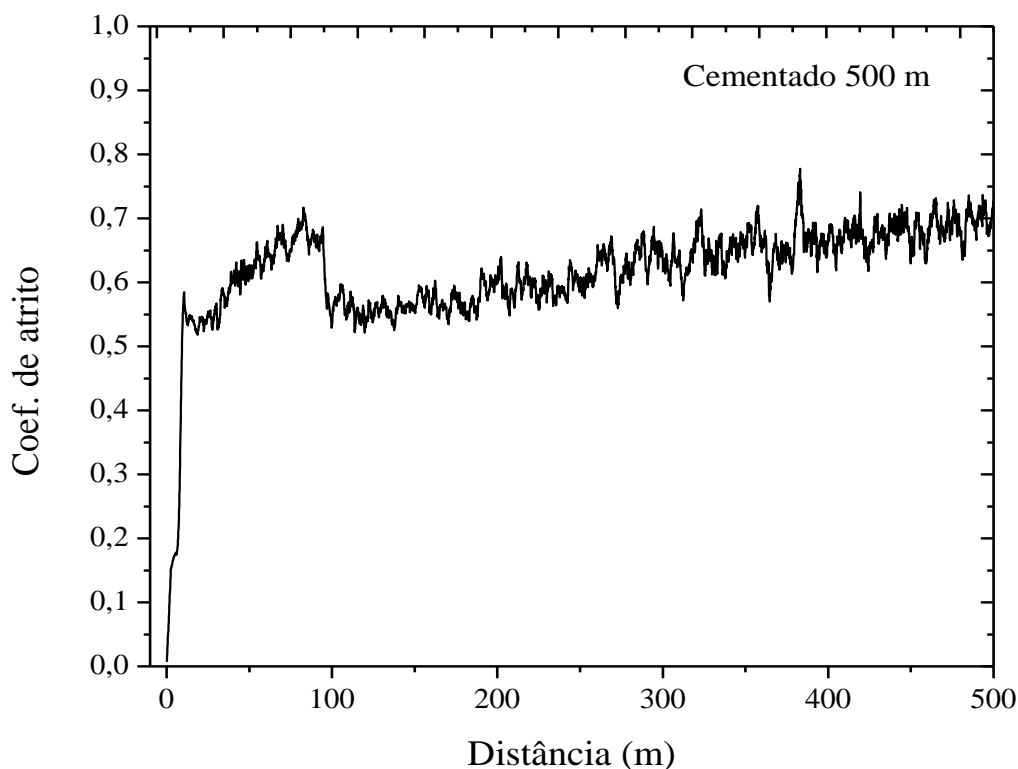
Figura 5. 43. Curva típica da força de atrito do aço cementado.



**Figura 5. 44.** Curva expandida do teste de desgaste por deslizamento até 50 m.



**Figura 5. 45.** Curva expandida do teste de desgaste por deslizamento até 150 m.



**Figura 5. 46.** Curva Expandida do Teste de Desgaste por Deslizamento até 500 m.

Na Figura 5.42 verifica-se que depois do período *running-in* o coeficiente de atrito cresce até valores próximos a 0,7, com a distância percorrida de aproximadamente 100m. Este período foi chamado de "regime de desgaste por cementação", relacionado a um mecanismo de desgaste intrínseco à região rica em carbono. Na distância de 100m ocorre uma diminuição brusca no coeficiente de atrito em aproximadamente 0,5. Após essa diminuição, o coeficiente de atrito aumenta lentamente e se mantém por volta de 0,7. Esse período corresponde ao segundo regime permanente de desgaste, referente ao desgaste observado no aço 316L sem tratamento. Observou-se mudanças no ruído do equipamento, o que sugere uma transição na operação dos mecanismos de desgaste.

Através das curvas parciais dos testes de desgaste realizados nas distâncias de 50m, 100m e 450m, foram realizadas análises nos debrís e nas trilhas geradas nos ensaios. O ensaio de 50m foi utilizado para analisar o estado das superfícies de desgaste. Pois acredita-se, que essa distância corresponde a maior concentração de carbono no aço tratado. Na Figura 5.45 foi observado que na distância de 100m, o coeficiente de atrito diminuiu para valores

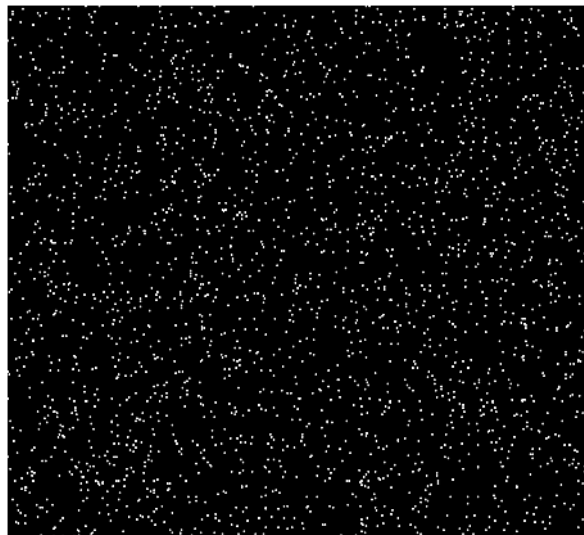


próximos de 0,5, assim foi realizado um ensaio com a distância percorrida de 100m. Após a distância de 100m o coeficiente de atrito cresce novamente chegando a 0,7 na distância percorrida de 450m (Figuras 5.42-5.46). Após essa distância começa um regime permanente onde o coeficiente de atrito permanece em aproximadamente 0,7 até a distância de 1200m.

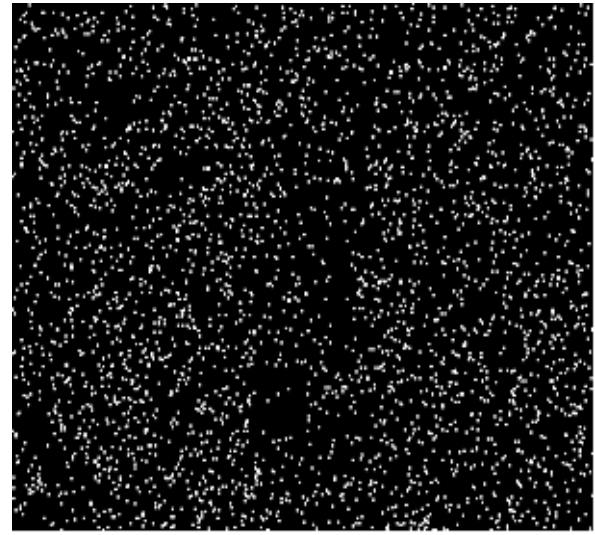
### 5.6.3.1 Mapeamento por raios X nas trilhas de desgaste

Na Figura 5.47 é apresentado o mapeamento por raios X na trilha de desgaste do sistema cementado.

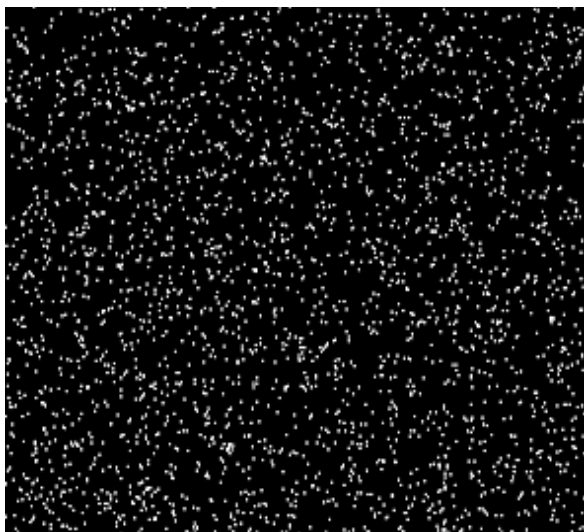
#### Nitrogênio



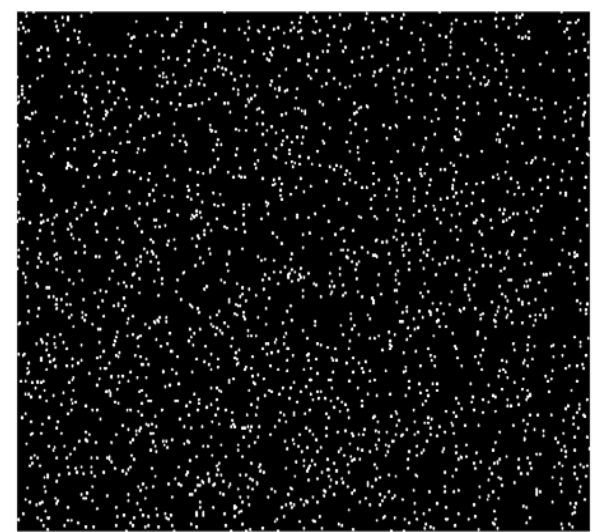
(a) Cementada -100x -50m



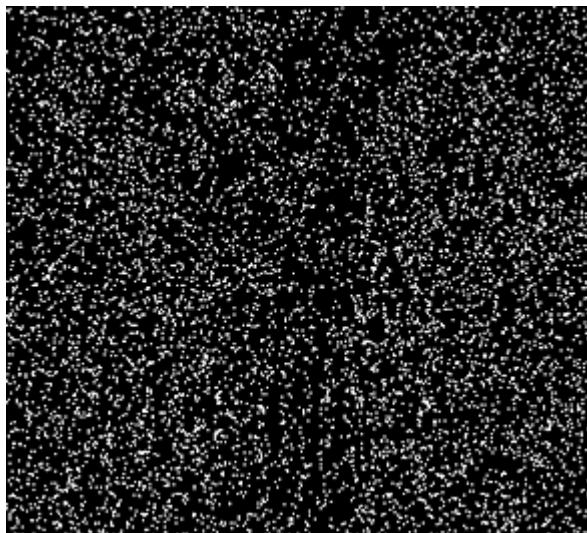
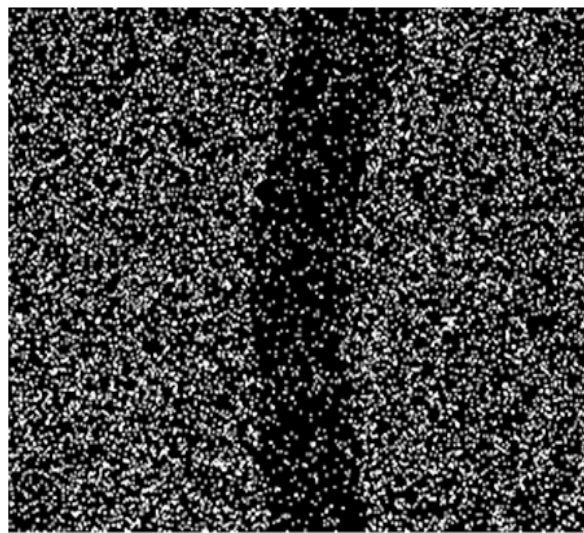
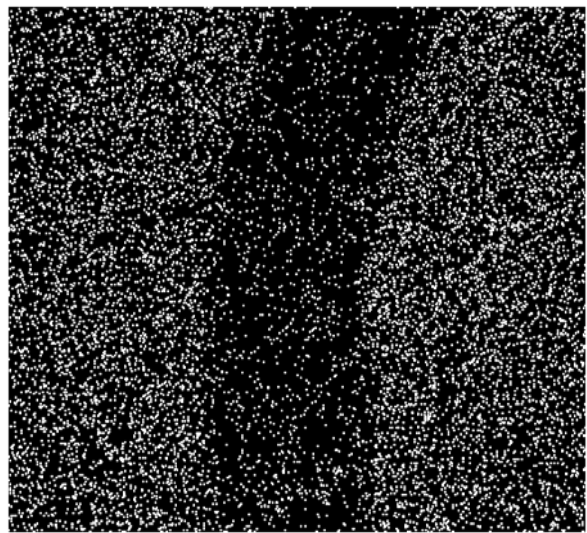
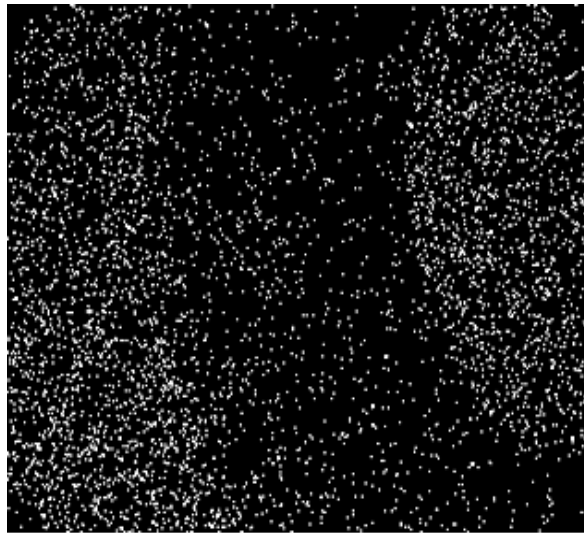
(b) Cementada -100x -100m



(c) Cementada -100x - 350m

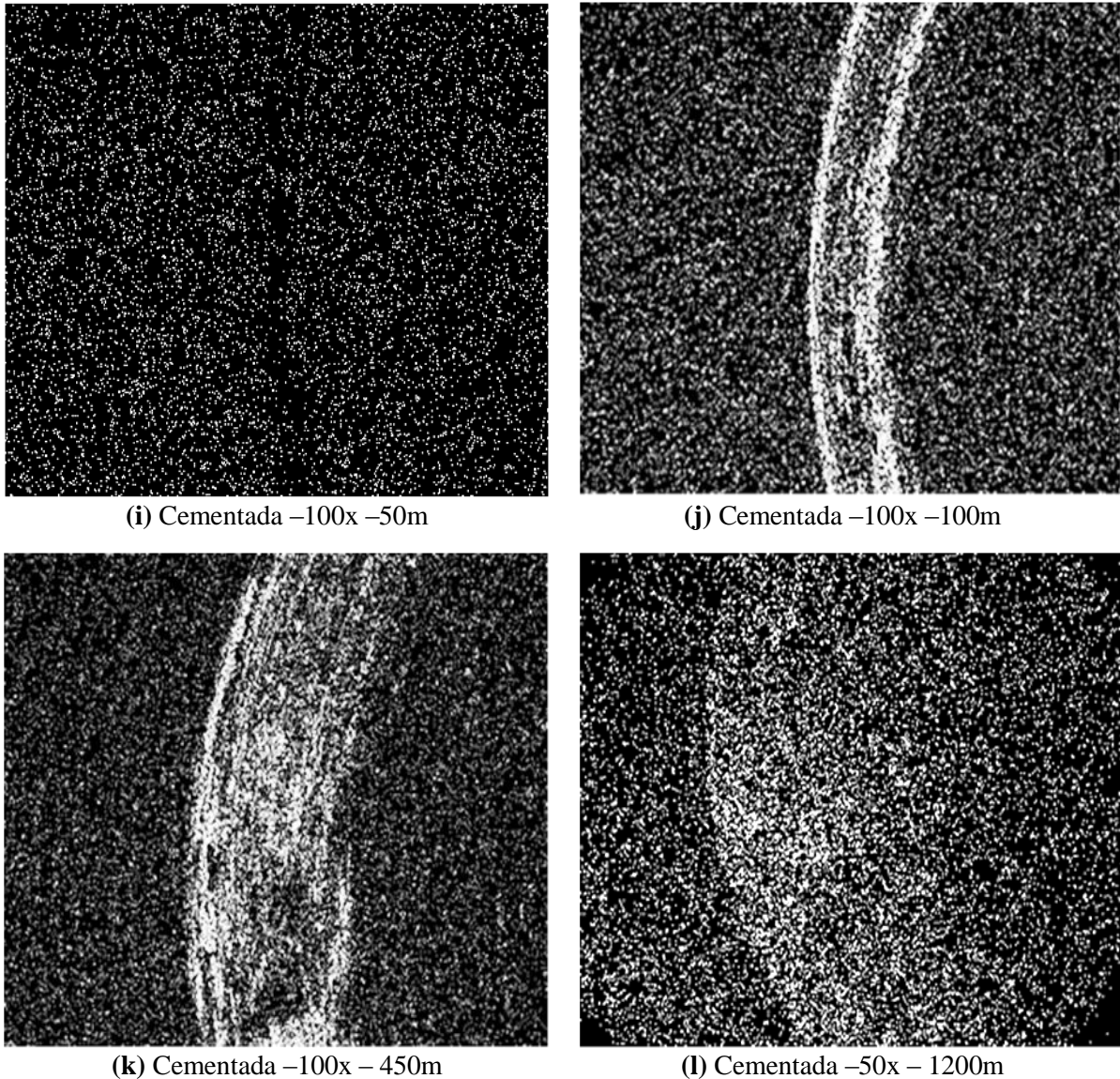


(d) Cementada -50x - 1200m

**Carbono****(e)** Cementada –100x –50m**(f)** Cementada –100x –100m**(g)** Cementada –100x – 350m**(h)** Cementada –50x – 1200m

**Observação:** Na distância de 50m de deslizamento, o desgaste ocorre dentro da camada rica em carbono. A partir da distância de 100m, a trilha de desgaste apresenta-se pobre em carbono. A presença do carbono em alta concentração impediu o processo oxidativo.

### Oxigênio



**Figura 5. 47.** Mapeamento da trilha de desgaste do sistema cementado por raios X.

Em resumo, por meio da Figura 5.47, observa-se para o sistema cementado a plasma, uma alta concentração de oxigênio nas trilhas de desgaste, sendo que a maior concentração foi apresentada a partir da distância percorrida de 100m (imagem **j**). Isso pode explicar o comportamento oscilatório do coeficiente de atrito durante o ensaio por deslizamento (mecanismo de oxidação, com destacamento e formação de óxidos). Observa-se que com o aumento da distâncias de desgaste ocorre uma diminuição da concentração de oxigênio (**i**, **j**, **k** e **l**).

Nas imagens do carbono é possível observar que o carbono está presente ao longo de todo o teste de desgaste do aço, apresentando uma diminuição lenta dentro da trilha com o aumento da distância de desgaste.

Na Tabela 5.9 são apresentados os resultados de análise dos elementos químicos dentro e fora da trilha de desgaste.

**Tabela 5. 9.** Análise semi-quantitativa de EDS na trilha e fora da trilha de desgaste do sistema cementado.

<i>Elemento</i>	<i>Cementado Distância de 50m % atômica</i>		<i>Cementado Distância de 100m % atômica</i>		<i>Cementado Distância de 450m % atômica</i>		<i>Cementado Distância de 1200m % atômica</i>	
	Fora da trilha	Dentro da Trilha	Fora da trilha	Dentro da Trilha	Fora da trilha	Dentro da Trilha	Fora da trilha	Dentro da trilha
C	24,40	12,64	25,07	10,28	29,19	8,82	22,10	7,56
O	4,61	25,82	7,83	20,61	0,0	18,75	6,39	15,11
Fe	40,71	37,73	39,56	43,64	47,64	49,64	48,53	50,76
Cr	11,14	10,20	12,21	12,57	13,15	13,31	12,70	14,69
Ni	5,40	4,96	5,31	6,23	6,21	6,44	6,70	7,38
Mn	1,07	1,13	0,92	1,43	1,14	1,08	1,22	1,39
Mo	0,91	1,09	0,96	0,89	0,95	0,80	1,00	1,20
Si	2,03	0,89	0,86	1,12	1,73	1,17	1,36	1,08
W	-	-	-	-	-	-	-	0,83

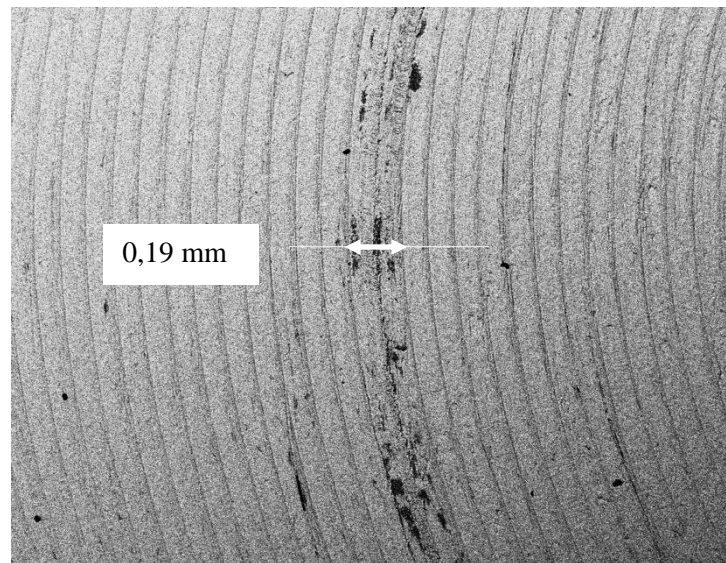
Através da Tabela 5.9 pode-se observar que o carbono, elemento difundido pela cementação, está presente em alta porcentagem fora da trilha de desgaste (aproximadamente 24,4at.%). Na trilha o carbono está em maior quantidade para a distância de 50m e o valor diminui com o aumento da distância de desgaste.

Na análise por EDS (Figura 5.47) foi constatado a presença de oxigênio na trilha de desgaste, sendo que a distância de 50m foi a que apresentou o maior valor em porcentagem atômica de

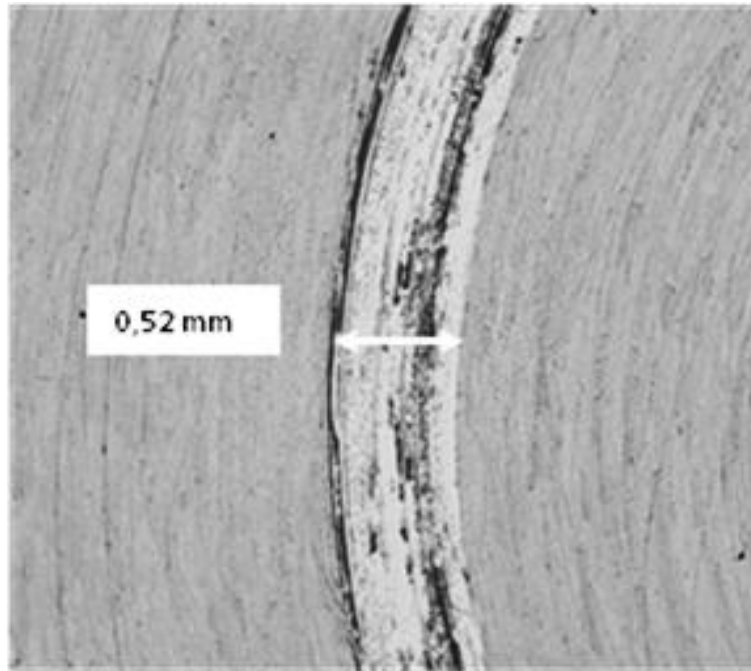
oxigênio. Para o ensaio de desgaste com a distância percorrida de 1200m houve uma pequena transferência de tungstênio para a trilha de desgaste, salienta-se que esse fato não ocorreu nas outras distâncias. Os resultados obtidos por EDS (Tabela 5.9) comprovam os resultados apresentados no mapeamento da trilha de desgaste por de raios X.

### 5.6.3.2. Trilhas de desgaste do sistema cimentado

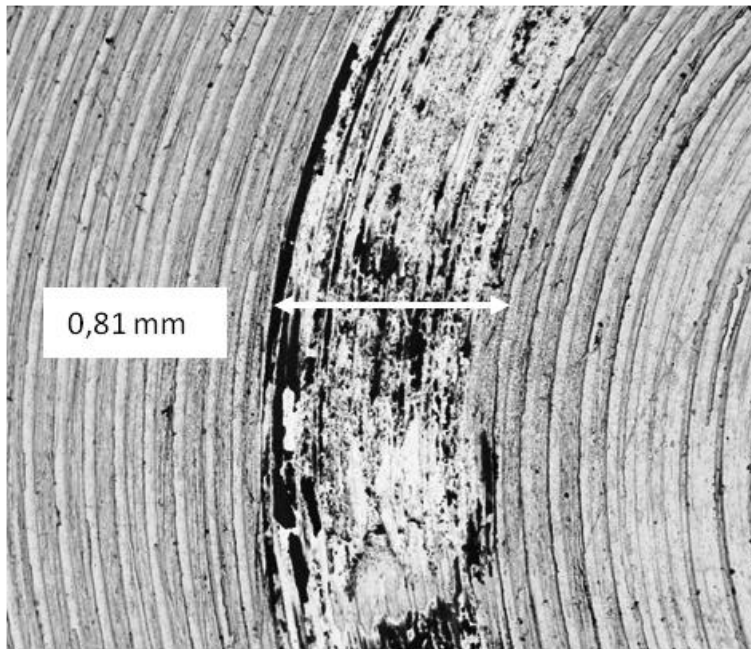
A imagens (a, b, c e d) da Figura 5.48 foram obtidas por elétrons retroespalhados (MEV - BEI) e são das trilhas de desgaste com distâncias de deslizamento de 50, 100, 450 e 1200m.



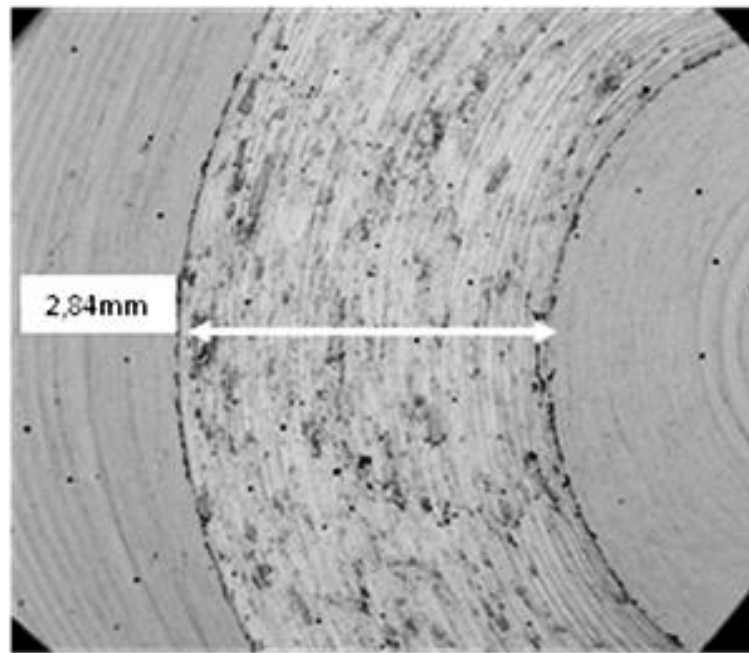
(a) BEI- 100x - 50m



(b) BEI- 100x - 100m



(c) BEI- 100x - 450m



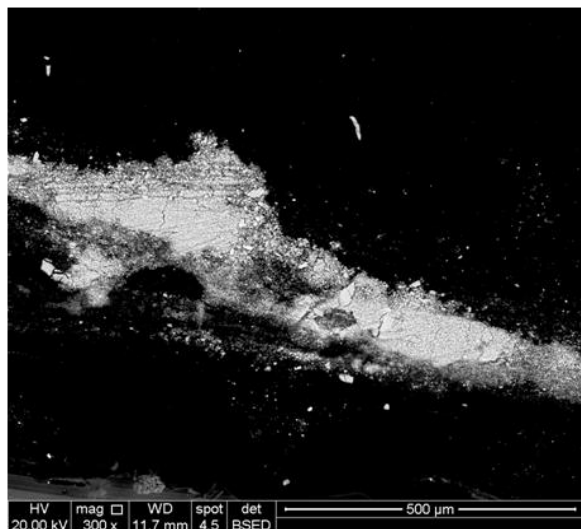
(d) BEI- 50x - 1200m

**Figura 5. 48.** Trilhas de desgaste do sistema cementado (BEI).

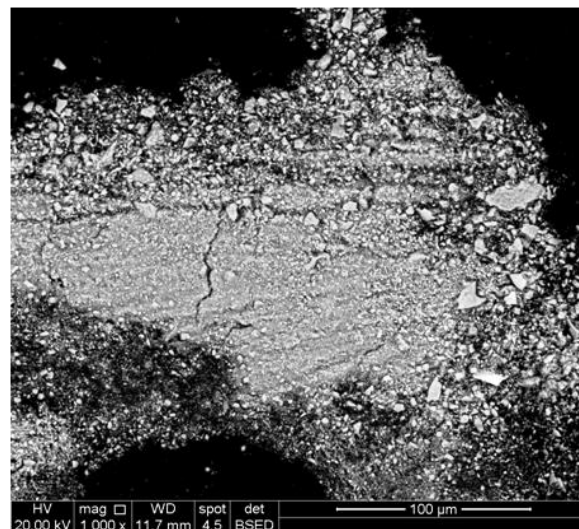
Através das imagens da Figura 5.48, verifica-se que com o aumento da distância de desgaste aumenta a largura da trilha. Para a distância de 50m (a) a largura média da trilha de desgaste foi de  $182 \pm 29\mu\text{m}$ , assim como no sistema nitretado, para essa região também é possível verificar as marcas da usinagem inicial da amostra, sugerindo que a área real de contato foi relativamente baixa. Para a distância de desgaste de 100m (b) a largura da trilha média foi  $509 \pm 10\mu\text{m}$  na superfície da amostra, nota-se regiões com as marcas de deformação plástica, apresentando indícios de oxidação. Mas ainda é possível observar as marcas da usinagem inicial da amostra. Já na distância de desgaste de 450m (c) a largura média foi de  $810 \pm 42\mu\text{m}$ , na amostra não aparecem claramente às marcas da usinagem inicial da amostra, mas nas bordas da trilha observam-se as marcas de deformação plástica e muitas regiões escuras que sugerem a presença de óxidos. Para a distância percorrida de 1200m (d) a largura média foi de  $2883 \pm 128\mu\text{m}$ . Na trilha observa-se indícios de adesão e deformação plástica demonstrando uma forte interação entre as asperezas durante o deslizamento, também é possível verificar regiões escuras que indicam a presença de óxido. Foi realizado nos debrís, uma análise de EDS e os resultados estão apresentados na Figura 5.49.

### 5.6.3.3. Partículas de desgaste

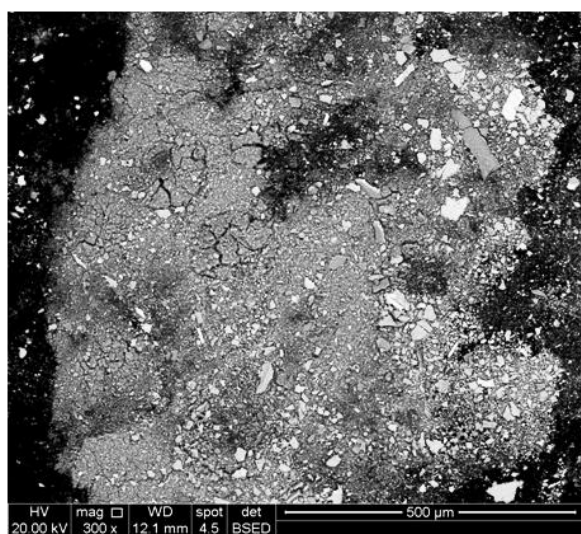
Na Figura 5.49 são mostrados os debrís de desgaste do sistema cementado para as distâncias de 50 , 100 e 450m.



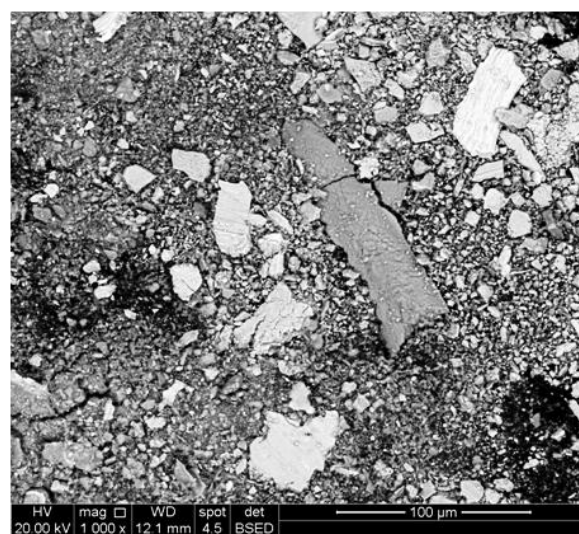
(a) Cementado 50m- 300x



(b) Cementado 50m - 1000x

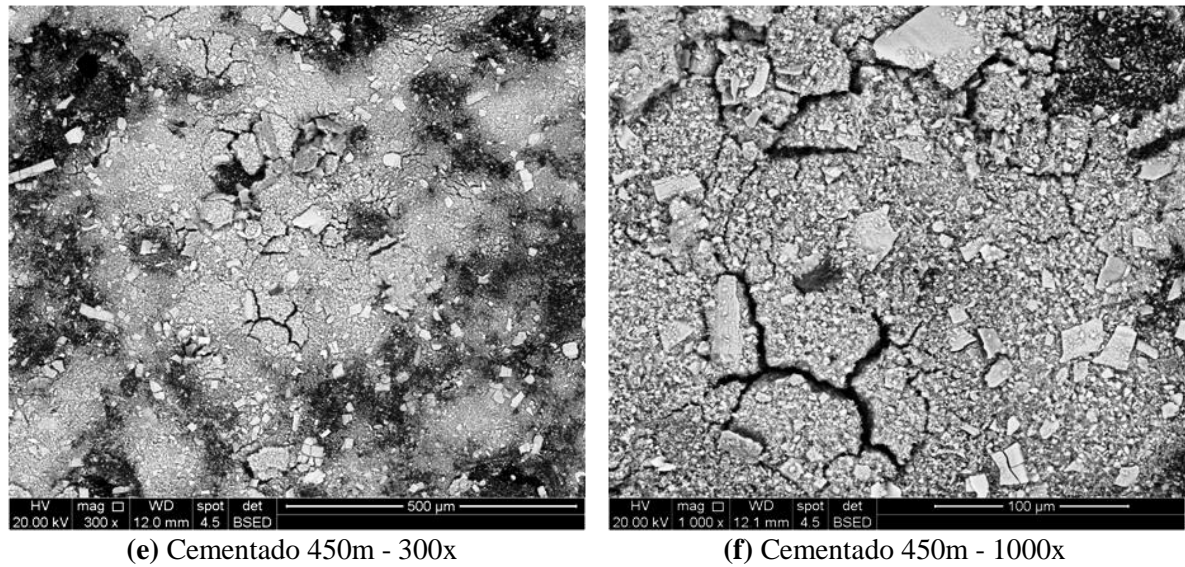


(c) Cementado 100m - 300x



(d) Cementado 100m - 1000x





**Figura 5. 49.** Debris referentes aos diferentes estágios de desgaste do aço cementado.

Na figura 5.49 observa-se nas imagens **a** e **b** os debris do ensaio de desgaste realizado com a distância de 50m. Nota-se que as partículas apresentam um tamanho pequeno, estes relacionados a região que corresponde a de maior concentração de carbono. As imagens **c** e **d** são da distância de 100m, elas exibem características diferentes das partículas de desgaste de 50m. Neste caso observam-se partículas com tamanhos variados sendo que existem, muitas partículas grandes. Em geral, debris de tamanho pequeno sugerem desgaste brando, enquanto debris maiores sugerem desgaste severo (HUTCHING, 1992). Esses resultados sugerem que durante o período de desgaste, que correspondem as regiões de maiores concentrações de carbono, o desgaste foi brando.

A partir da distância de 100m até 450m (imagens **e** e **f**) as partículas se apresentam com tamanhos variados. Foi observado que os debris possuíam a cor marrom, quando na curva ocorrem oscilações do coeficiente de atrito, verificando um processo típico de oxidação. A presença de carbono na cementação a plasma é notada até distância de deslizamento de 1200m (fim do teste). Observou-se que associado à diminuição das oscilações, os debris passavam a ter coloração prateada (metálica). Detritos pequenos são produzidos em desgaste oxidativo, já debris de tamanho grande com cor metálica são produzidos em desgaste adesivo (HIRST *et al.*, 1956; EYRE *et al.*, 1971). Foi realizada uma análise semi-quantitativa nos debris de desgaste, os resultados estão apresentados na Tabela 5.10.

**Tabela 5. 10.** Análise semi-quantitativa de EDS dos debrís de desgaste do sistema cimentado.

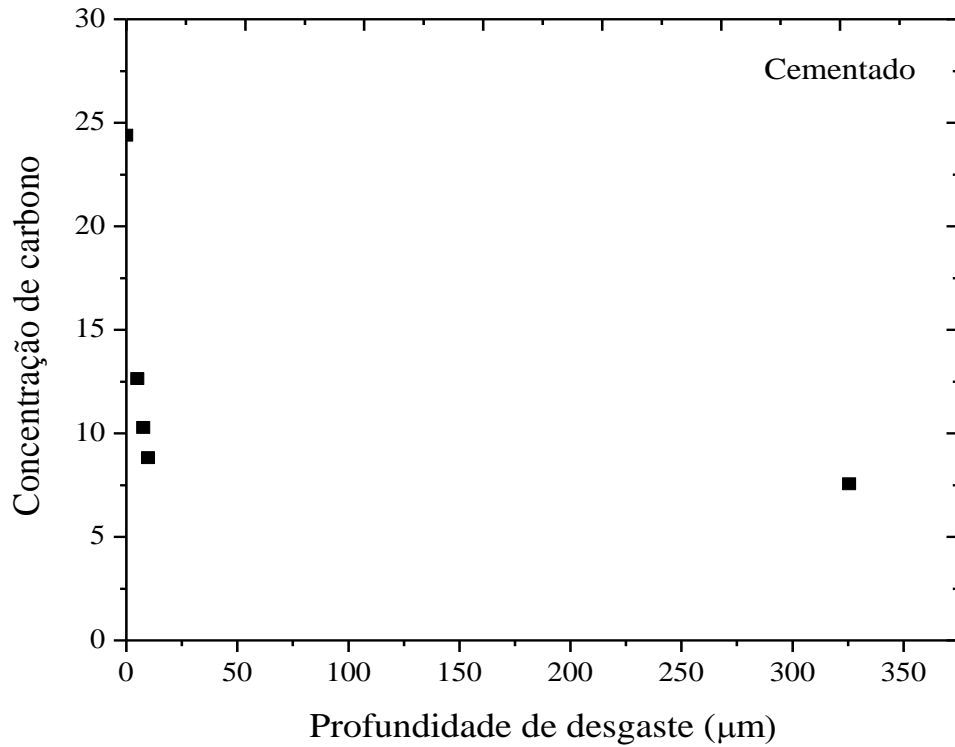
<i>Elemento</i>	<i>Cimentado</i> <i>Distância de 50m</i> <i>% atômica</i>	<i>Cimentado</i> <i>Distância de 100m</i> <i>% atômica</i>	<i>Cimentado</i> <i>Distância de 450m</i> <i>% atômica</i>
	Debrís	Debrís	Debrís
C	36,56	19,80	15,25
N	2,46	1,97	1,93
O	40,85	43,99	52,15
Fe	15,28	22,89	19,66
Cr	2,34	6,23	5,16
Ni	1,38	3,28	3,12
Mn	0,26	0,49	0,66
Mo	0,24	0,49	0,41
Si	0,23	0,31	0,24
W	0,41	0,55	1,41

Observa-se que o carbono, na distância de 50m, apresentou o maior valor em porcentagem atômica e o valor diminui com o aumento da distância. Sendo que na distância de 450m apresenta-se o menor valor. Pode-se dizer que os debrís apresentaram a presença de óxidos. Este fato pode ser comprovado pelos altos valores percentuais que o oxigênio apresentou. Observa-se também, que os valores aumentaram de acordo com o crescimento da distância de desgaste. Na Tabela 5.11 é apresentada a profundidade média das trilhas de desgaste e as diferentes distâncias percorridas para o sistema cimentado

**Tabela 5. 11.** Profundidade média das trilhas de desgaste do sistema cimentado.

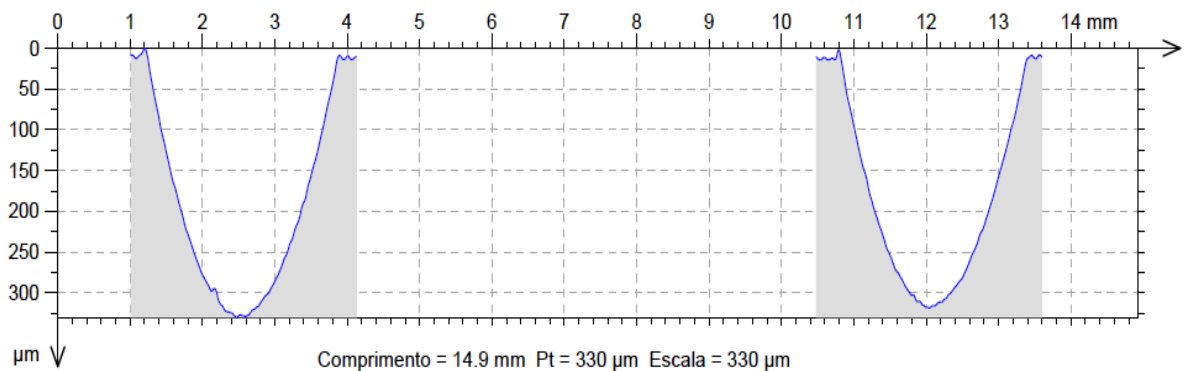
<b>Distância</b> <b>(m)</b>	<b>Cimentado</b> <b>Wt (<math>\mu\text{m}</math>)</b> <b>Média</b>	<b>Cimentado</b> <b>Wt (<math>\mu\text{m}</math>)</b> <b>Desvio Padrão</b>
1200	325,5	3,54
450	9,8	0,88
100	7,7	0,63
50	5	0,91

Na Figura 5.50 é relacionada a concentração de carbono com a profundidade de desgaste mensurada em perfilometria. Observa-se que quanto maior a concentração de carbono, menor o desgaste. Isto sugere uma transição do mecanismo oxidativo para o mecanismo adesivo.



**Figura 5. 50.** Relação entre concentração de carbono e a profundidade de desgaste para o sistema cementado a plasma.

Na Figura 5.51 é apresentada a profundidade da trilha de desgaste da amostra cementada para a distância percorrida de 1200m.

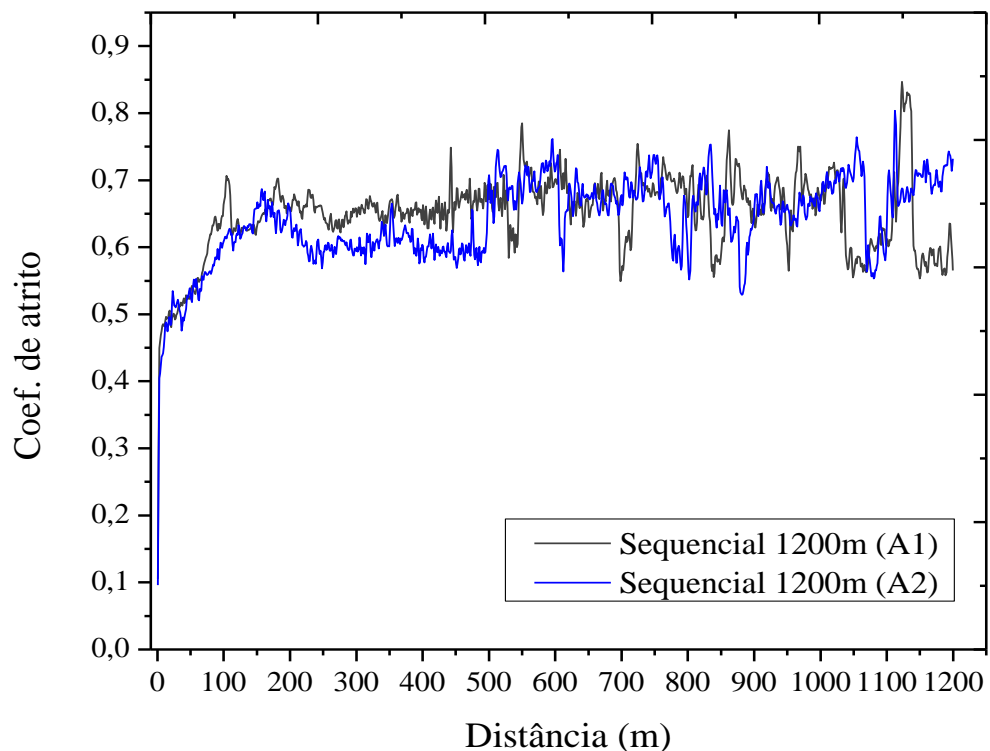


**Figura 5. 51.** Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do aço cementado.

Na Tabela 5.11 observa-se que a distância de deslizamento no teste de desgaste igual a 50m, apresentou uma profundidade de desgaste de valor médio de  $5 \pm 0,91\mu\text{m}$ . Nessa profundidade, segundo análises de EDS (Tabela 5.9), tem-se a maior presença do carbono em solução sólida. A distância de 100m ainda apresentou uma pequena profundidade na trilha de desgaste, correlacionada com a presença do carbono em solução sólida. A distância de 450m apresentou um valor médio de  $9,8 \pm 0,88\mu\text{m}$ . Para a distância de 1200 m a profundidade obtida foi de  $325,5 \pm 3,54\mu\text{m}$ . Este valor de profundidade de desgaste foi menor do que o valor encontrado no sistema nitretado, que foi  $405,5 \pm 4,9\mu\text{m}$ , para a mesma distância de deslizamento.

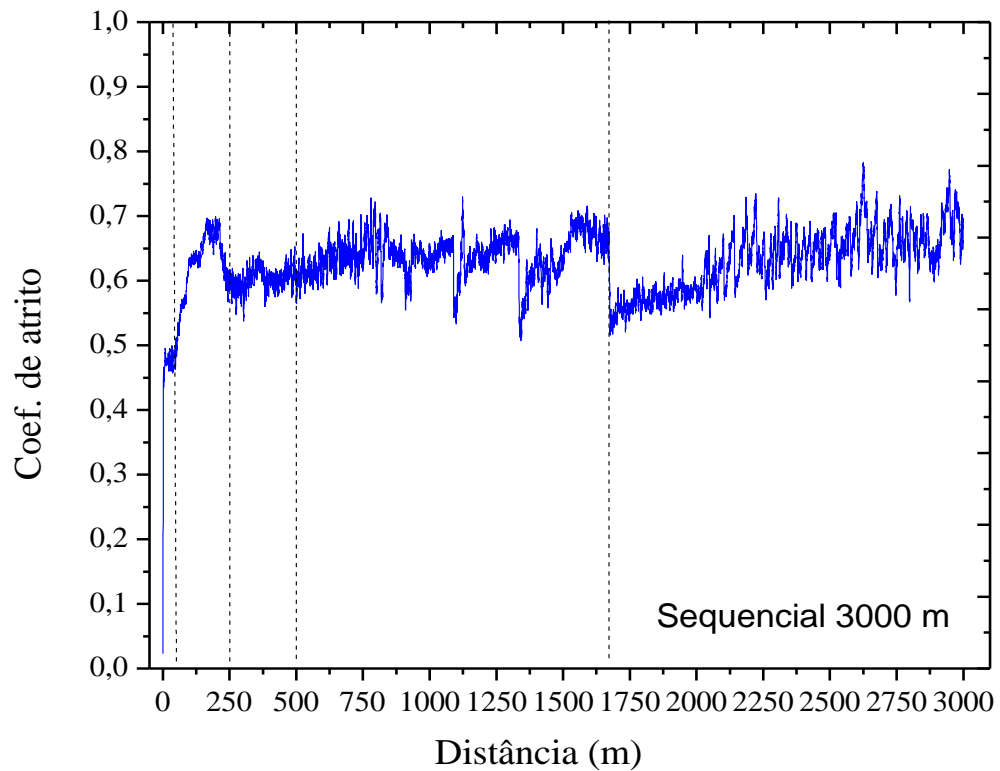
#### 5.6.4. Sistema sequencial

Na Figura 5.52 são apresentadas as réplicas de desgaste do sistema sequencial. Observa-se que o perfil das curvas exibem uma mesma tendência, assim podemos dizer que o ensaio foi reprodutivo. A curva típica pode ser observado nas Figuras 5.54 e 5.55.

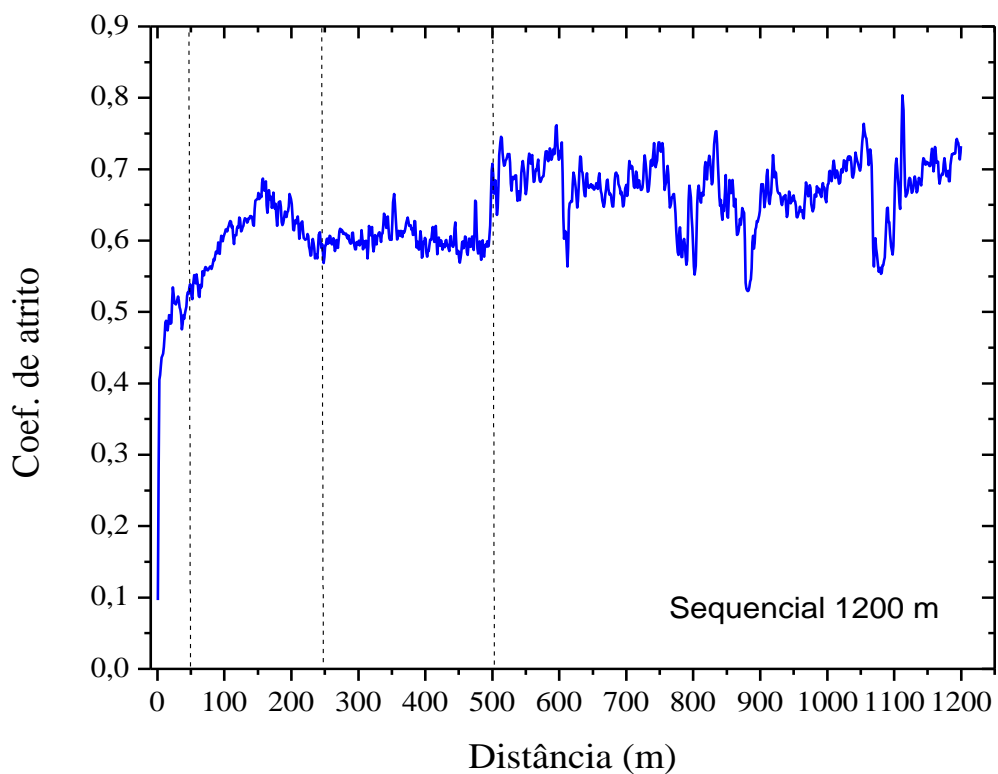


**Figura 5. 52.** Coeficiente de atrito das réplicas do sistema sequencial.

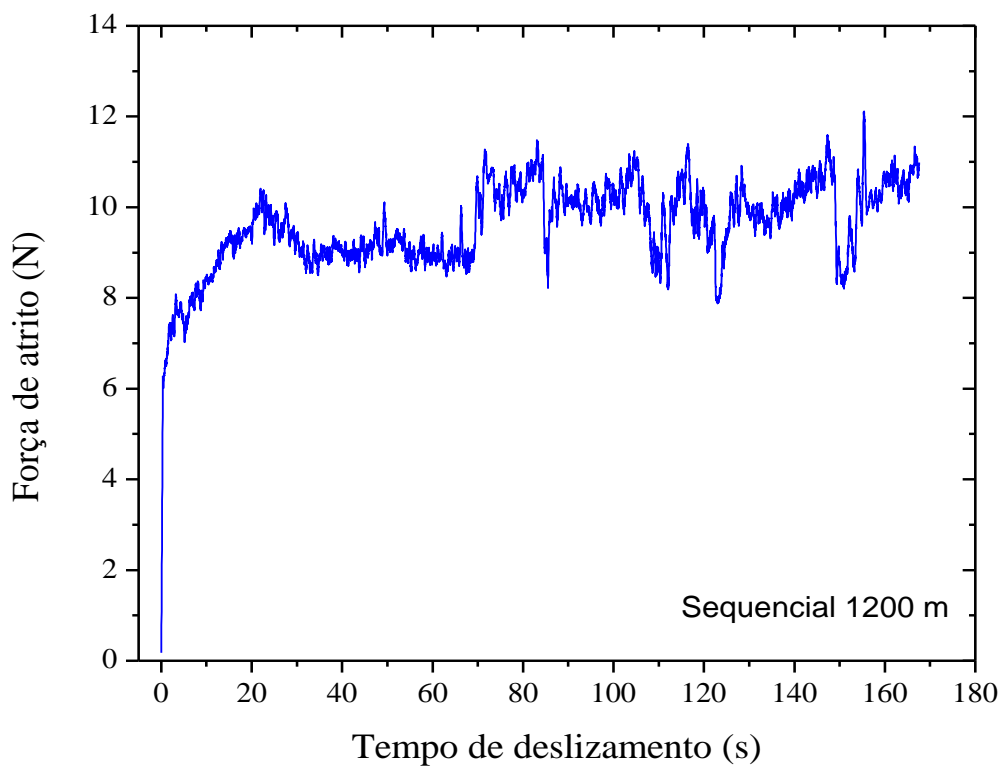
A curva apresentada na Figura 5.53 foi realizada com a distância de 3000m para explorar os diferentes regimes de desgaste do sistema sequencial. A curva do coeficiente de atrito por distância de deslocamento para o sistema sequencial apresentada na Figura 5.54, amplia as transições ocorridas no regime permanente de desgaste.



**Figura 5. 53.** Coeficiente de atrito da curva exploratória do sistema sequencial com distância percorrida de 3000m.

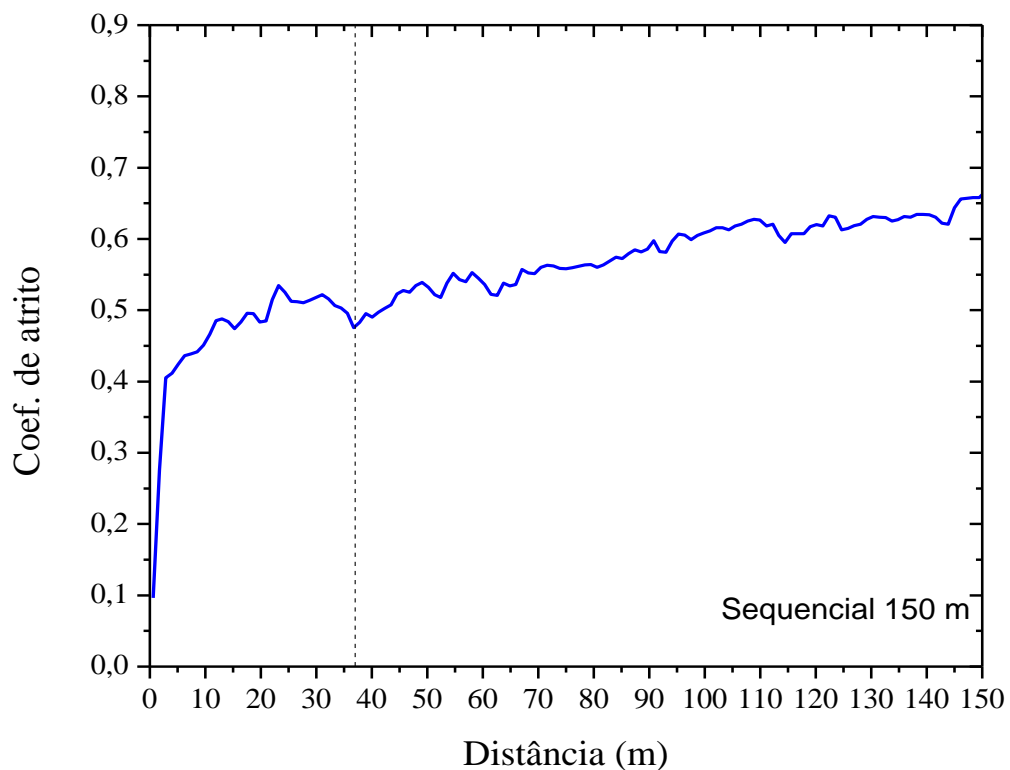


**Figura 5. 54.** Curva típica do coeficiente de atrito do sistema sequencial.

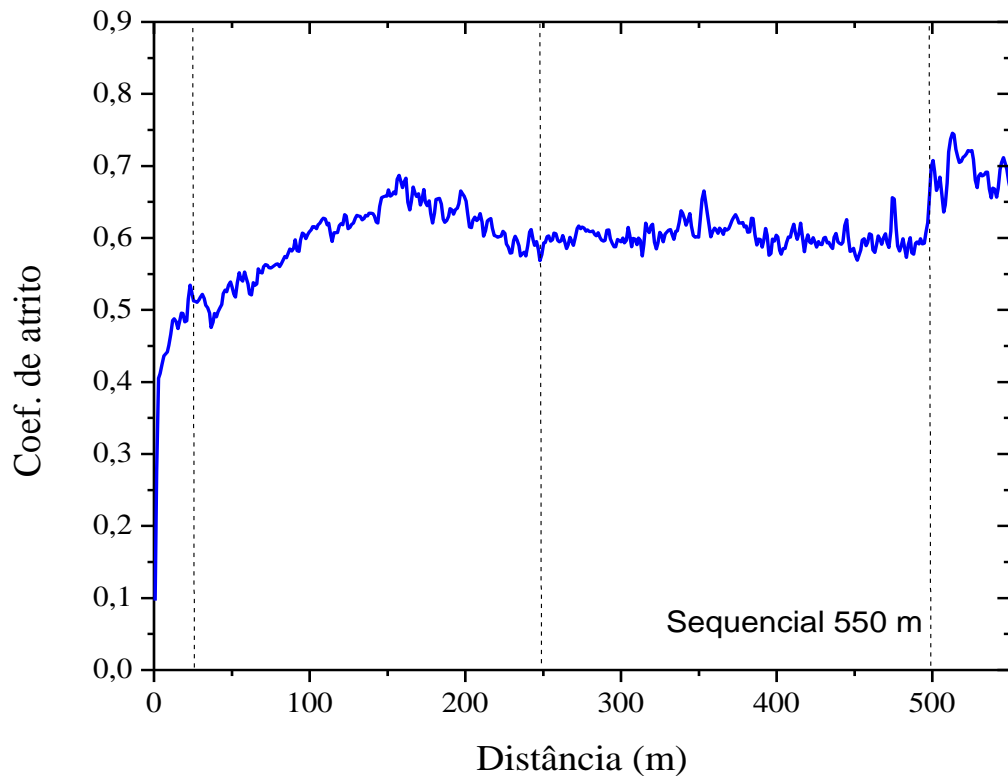


**Figura 5. 55.** Curva típica da força de atrito do sistema sequencial.

Na curva da Figura 5.54 estão indicados os diferentes períodos de desgaste, começando pelo período *running-in* que muda para valores quase constantes de coeficiente de atrito. O tempo deste período é igual a 0,52min para uma distância de 3,76m. Nas Figuras 5.56 e 5.57 são mostradas com clareza essas mudanças de regime de desgaste. Na Figura 5.56 verifica-se que o período *running-in* o coeficiente de atrito em cerca de 0,55 a uma distância em torno de 35 m, em um tempo de desgaste igual a 4,9min. Esta distância de deslizamento coincide com a distância de deslizamento no teste de desgaste do sistema nitretado a plasma, onde uma região foi demarcada e denominada “período de desgaste por nitretação”. Verifica-se na Figura 5.54 uma região de crescimento do coeficiente de atrito até o valor de 0,7, em torno de 180m e o coeficiente volta a cair até 0,6 (250m,  $t=34,9\text{min}$ ) permanecendo neste valor até aproximadamente 500m. Após esse patamar observa-se uma região de grandes oscilações com a presença de grandes ruídos (Figura 5.54). Na curva da Figura 5. 53, cujo teste foi levado até 3000m, observa-se que em torno de 1700m de distância de deslizamento, o sistema volta a comportar como o aço AISI 316L.



**Figura 5. 56.** Curva da expansão da curva obtida no teste de desgaste de 1200m para o sistema sequencial, em 150m.



**Figura 5. 57.** Curva da expansão da curva obtida no teste de desgaste na distância de 1200m para o sistema sequencial, em 550m.

No tratamento do sistema sequencial a plasma, o nitrogênio e o carbono mostram diferentes perfis de profundidade de difusão. Assim, são produzidas duas camadas distintas, reveladas no MEV: uma externa, rica em nitrogênio, e uma, entre a camada nitretada e o aço sem tratamento, rica em carbono.

O GDOES (Figura 5.9) mostra uma região de profundidade rica em nitrogênio para o sistema sequencial, até em torno de  $5\mu\text{m}$ . De 5 a  $10\mu\text{m}$  de profundidade, tem-se decréscimo de nitrogênio e acréscimo de carbono. A partir de  $15\mu\text{m}$  temos uma alta concentração de carbono, que decresce ao longo da profundidade.

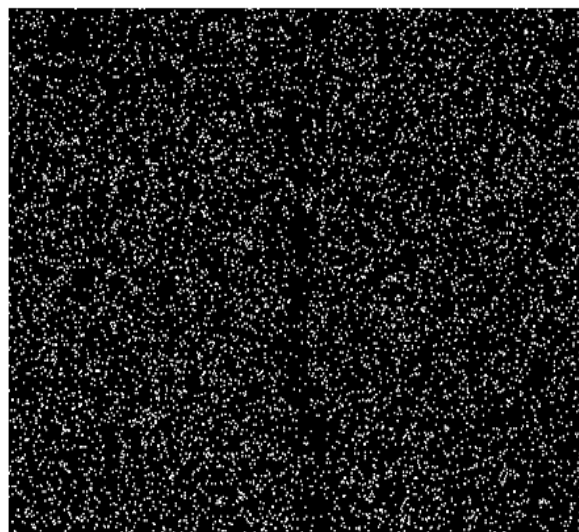
O ensaio realizado a 50m foi utilizado para analisar a superfície de desgaste, relativo à presença do nitrogênio. Foi realizada um teste de desgaste com a distância de deslizamento de 250m. A análise por EDS, realizada no final deste teste, verificou na trilha de desgaste, a presença de nitrogênio e carbono. Como o carbono se difunde mais profundamente pelo material, espera-se a presença de carbono até 1200m. Na Figura 5.58 é apresentado um resumo dessas investigações.



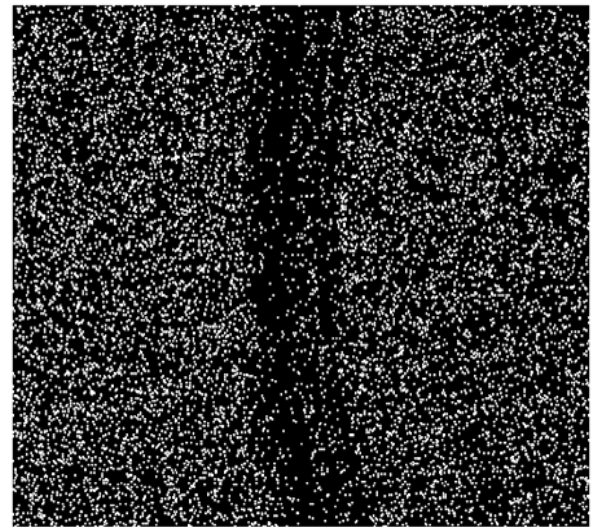
### 5.6.4.1. Mapeamento por raios X nas trilhas de desgaste

Foram feitas análises de EDS dentro e fora da trilha de desgaste. Também foi realizado o mapeamento por raios X nas trilhas de desgaste, os resultados podem ser visualizados na Figura 5.58.

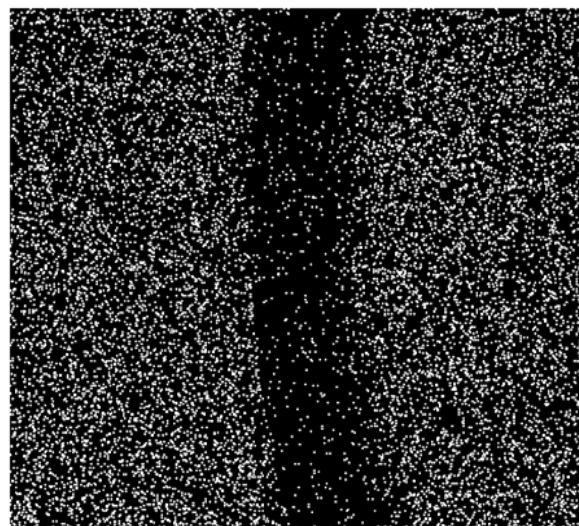
#### Nitrogênio



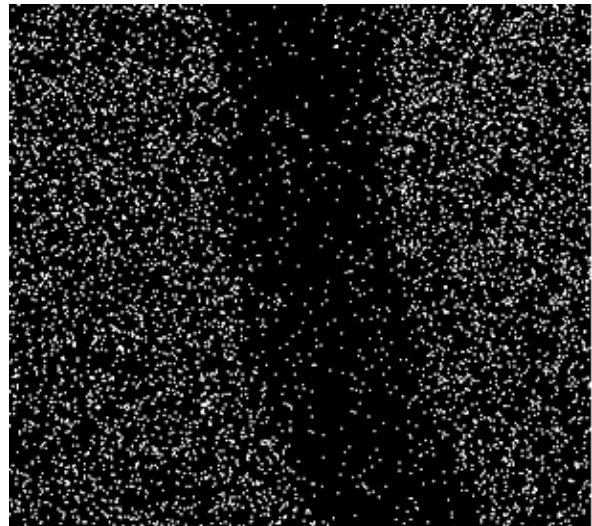
(a) Sequencial –100x –50m



(b) Sequencial –100x –250m



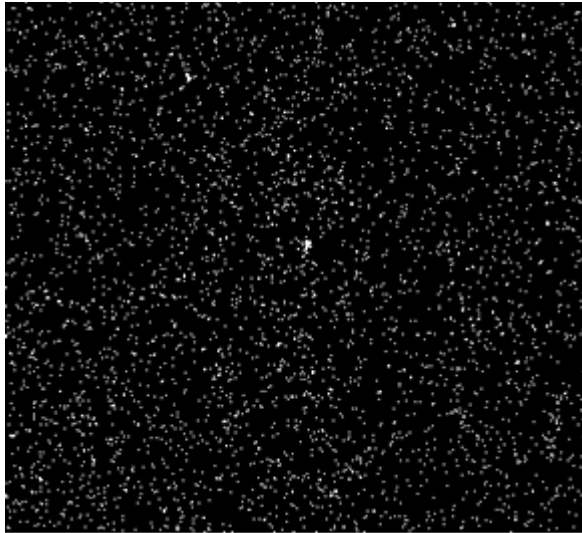
(c) Sequencial –100x –500m



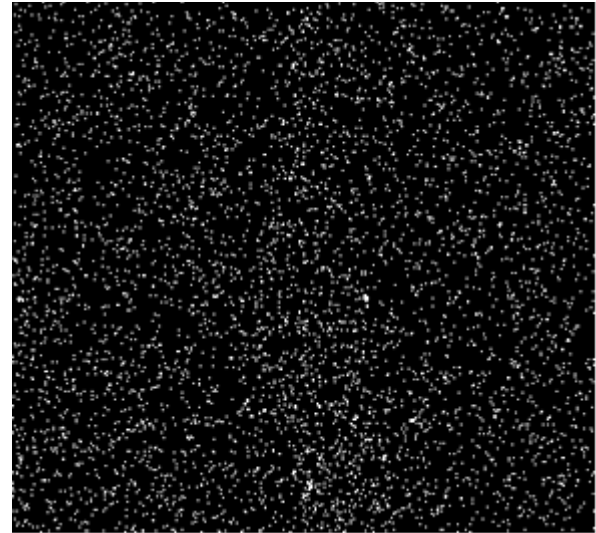
(d) Sequencial –100x –1200

**Observação:** No sistema sequencial a maior queda de nitrogênio se dá em torno de 100m. No sistema só nitretado esta queda se deu em 50m. Este resultado sugere uma maior penetração de nitrogênio no sistema sequencial. Para distâncias superiores a 250m, já não se observa quase nenhum nitrogênio.

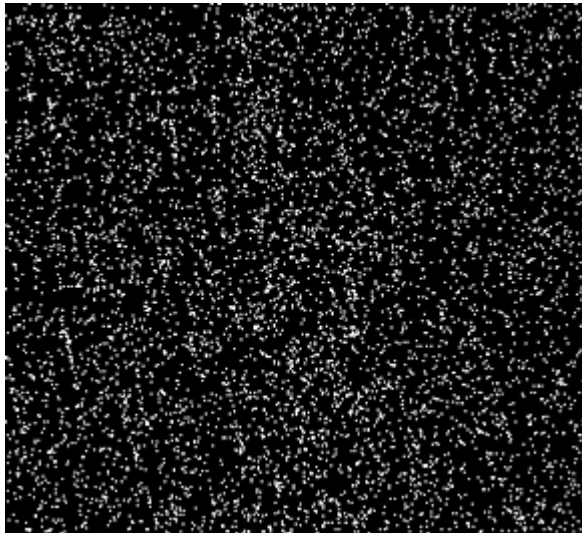
### Carbono



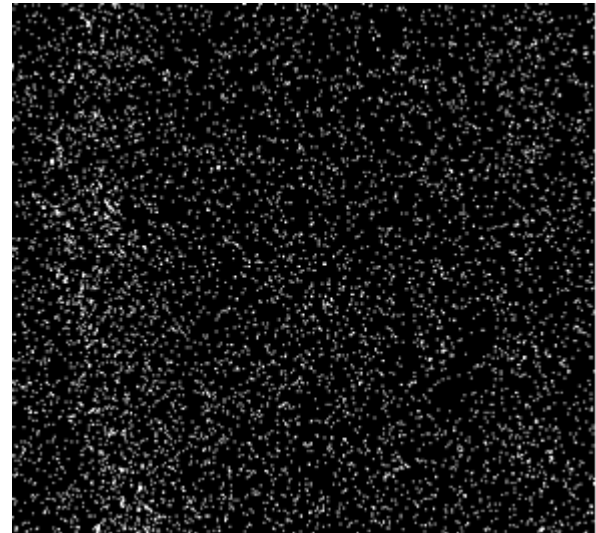
(e) Sequencial -100x -50m



(f) Sequencial -100x -250m



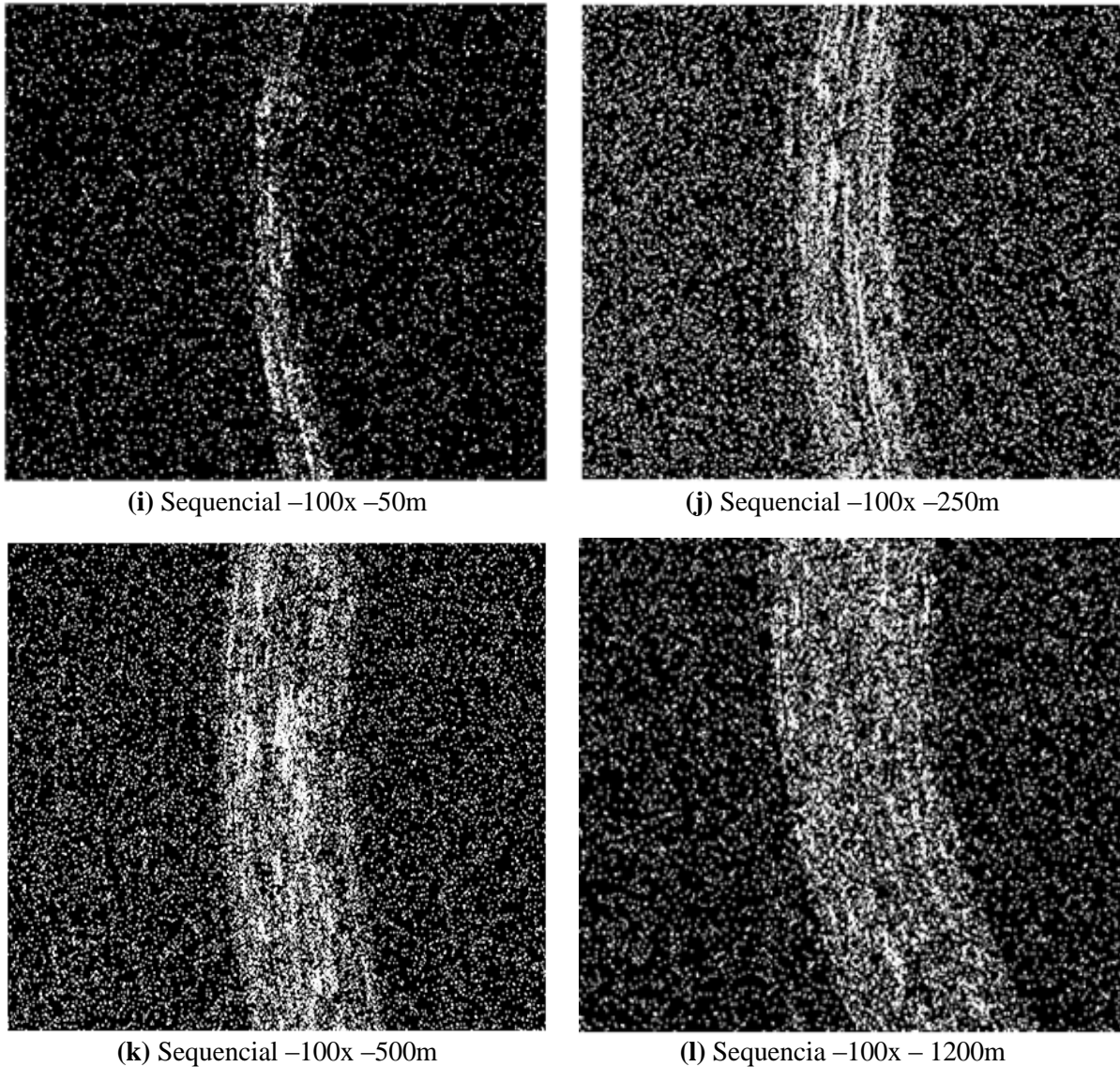
(g) Sequencial -100x -500m



(h) Sequencial -100x -1200m

**Observação:** A medida que a profundidade de desgaste aumenta, observa-se que é maior a presença de carbono. A camada superior é rica em nitrogênio, assim o carbono está em maiores profundidades. Na distância de 1200m, existe a presença de alto teor de carbono, confirmando resultados anteriores que sugerem a influência da cementação a plasma até distâncias de deslizamento em torno de 1700m (Figura 5.53 – desgaste na distância de 3000m).

### Oxigênio



**Figura 5. 58.** Mapeamento da trilha de desgaste do sistema sequencial por raios X.

As imagens **i**, **j**, **k** e **l** apresentam que em todas as distâncias foi verificado a presença de oxigênio nas trilhas de desgaste. Um mecanismo de desgaste oxidativo controla o regime de desgaste, neste caso, desgaste brando. A análise dos elementos químicos presentes dentro e fora da trilha estão apresentados na Tabela 5.12.

**Tabela 5. 12.** Análise semi-quantitativa de EDS dentro e fora da trilha de desgaste do sistema sequencial.

Elemento	Sequencial Distância de 50m % atômica		Sequencial Distância de 250m % atômica		Sequencial Distância de 500m % atômica		Sequencial Distância de 1200m % atômica	
	Fora da trilha	Dentro da trilha	Fora da trilha	Dentro da trilha	Fora da trilha	Dentro da Trilha	Fora da trilha	Dentro da trilha
C	3,81	6,10	3,71	7,18	4,57	6,98	3,91	5,97
N	21,49	10,14	18,27	6,42	19,96	3,11	20,53	2,69
O	4,89	26,01	4,57	16,65	4,77	25,22	4,97	13,19
Fe	46,69	38,75	49,78	47,88	48,55	43,01	47,92	52,35
Cr	13,14	9,95	13,14	12,53	12,76	11,58	12,56	13,12
Ni	6,70	5,48	7,08	5,99	6,61	5,86	6,40	8,05
Mn	1,11	1,23	1,10	1,17	1,19	1,09	1,61	1,63
Mo	1,10	0,68	1,03	0,88	0,80	1,10	0,98	0,94
Si	1,05	0,45	1,32	1,14	0,78	1,22	1,13	0,75
W	-	0,42	-	0,16	-	0,84	-	0,26

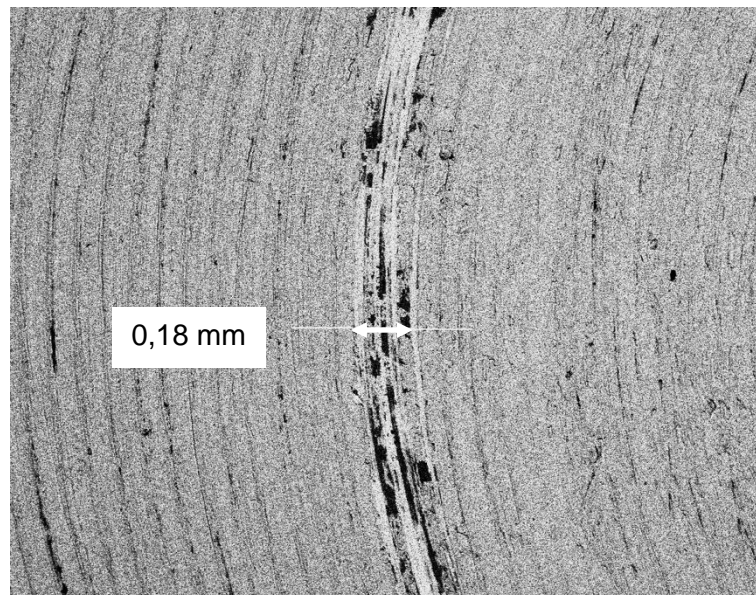
Na análise por EDS (Tabela 5.12), pode-se observar que a concentração de carbono comprova os dados obtidos pelo mapeamento por raios X, onde dentro da trilha o carbono permanece aproximadamente constante até a distância de 500m e na distância de 1200m o valor aumenta.

Verifica-se na Figura 5.9, análise de GDOES, que o carbono a partir de 13 $\mu$ m de profundidade está presente em alta concentração. O nitrogênio apresentou um alto valor em porcentagem atômica para a distância percorrida de 50m, comprovando que até a essa distância corresponde à camada tratada com maior concentração de nitrogênio. Na distância de 250m a porcentagem atômica teve uma diminuição, indicando que nessa distância ainda existe a difusão do nitrogênio. Sendo que as distâncias de 500m e 1200m apresentaram os menores valores de nitrogênio. Na Tabela 5.12, os 50m de distância de deslizamento equivale a uma profundidade de 9,6 $\mu$ m. A análise de GDOES (Figura 5.6. e 5.9) indica a presença de nitrogênio até 10 $\mu$ m. Este é um resultado inconsistente entre as técnicas EDS e GDOES.

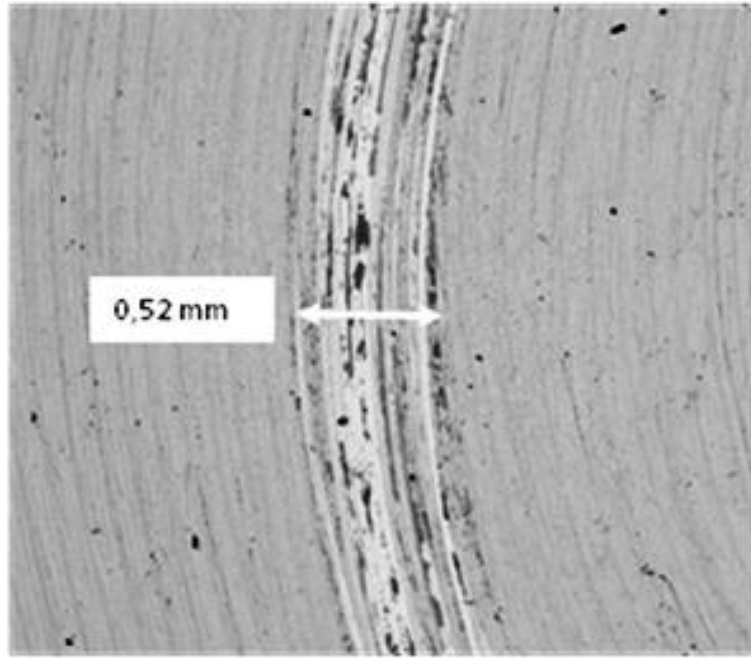
Na Tabela 5.12 é indicado que nas distâncias de 50, 250 e 500m foi verificado a presença de oxigênio dentro das trilhas e esse resultado foi comprovado no mapeamento de raios X e ambos comprovam que durante o teste de desgaste tem-se a presença de óxidos. Na análise por EDS é indicado que houve uma pequena transferência de tungstênio para a trilha de desgaste no ensaio com a distância percorrida de 1200m.

#### 5.6.4.2 Trilhas de desgaste do sistema sequencial

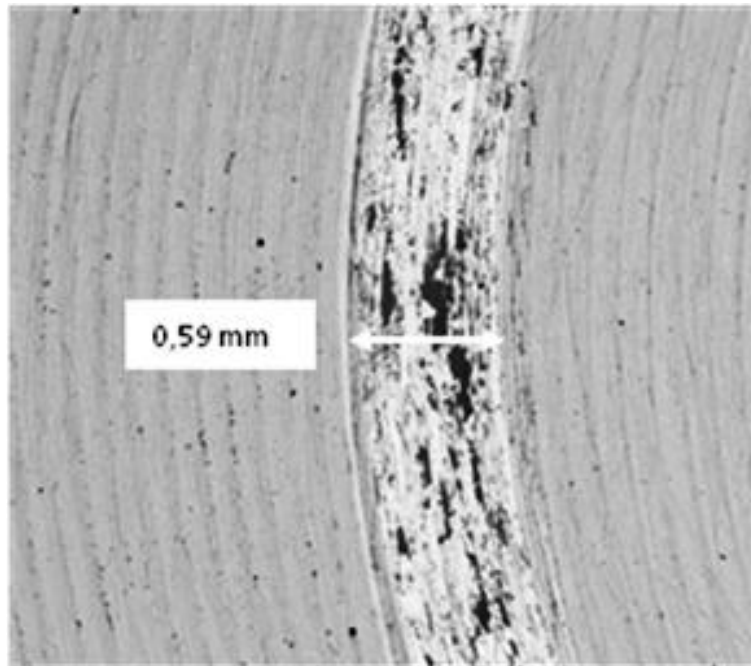
As imagens por elétrons retroespalhados (MEV- BEI) obtidas nas diferentes distâncias das trilhas de desgaste do sistema sequencial, estão apresentadas na Figura 5.59.



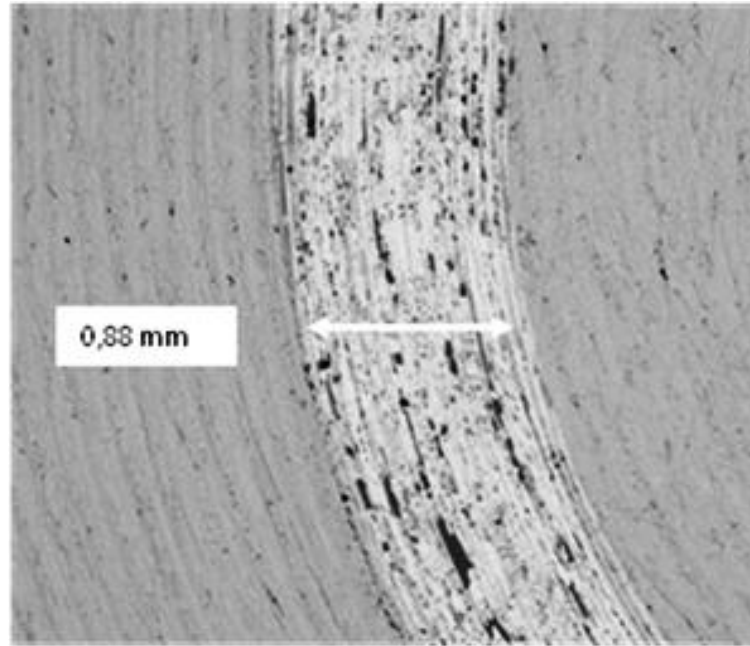
a) BEI- 100x - 50 m



b) BEI- 100x - 250m



c) BEI- 100x - 500m



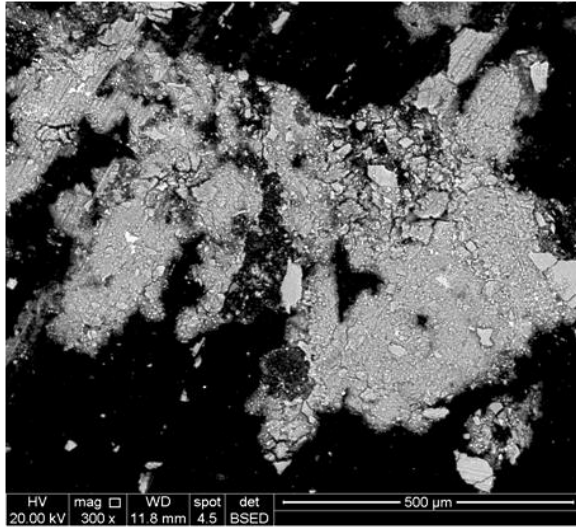
**d)** BEI- 100x - 1200m

**Figura 5. 59.** Trilhas de desgaste do sistema sequencial (100x – BEI).

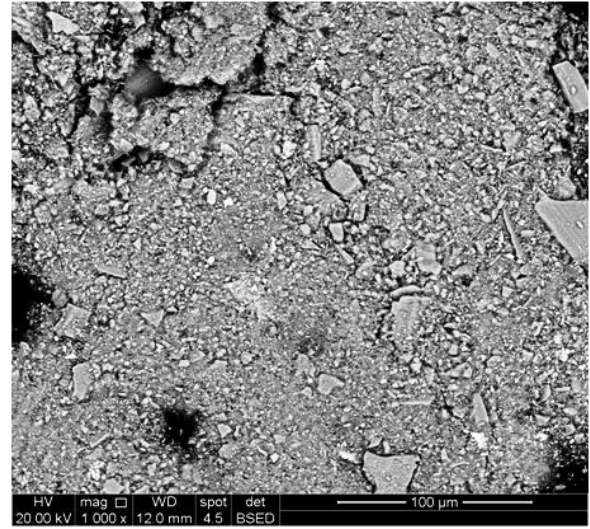
Na Figura 5.59 verifica-se que a largura média da trilha para a distância de 50m foi de  $182 \pm 2,6\mu\text{m}$ . Assim como nos sistemas nitretado e cementado, observa-se também no sistema sequencial as marcas da usinagem inicial da amostra. Para a distância de desgaste de 250m (b) a largura média da trilha de desgaste foi  $504 \pm 9\mu\text{m}$ . Nota-se nas bordas da trilha, marcas de deformação plástica e dentro da trilha, verificam-se regiões escuras que são indícios da presença de óxidos. Na distância de desgaste de 500m (c) a largura média da trilha foi de  $605 \pm 9,1\mu\text{m}$ . Nessa distância é possível verificar marcas de deformação plástica nas bordas da trilha e regiões de oxidação. Fato este, também observado para a distância percorrida de 1200m (d), que apresenta a largura média de  $879 \pm 18,2\mu\text{m}$ . Na Figura 5.59 nota-se em todas as imagens que a largura da trilha de desgaste, aumenta com a distância de deslizamento.

#### 5.6.4.3. Partículas de desgaste

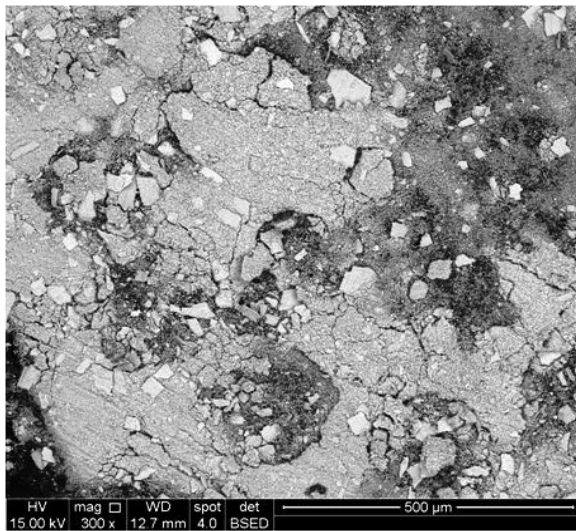
A Figura 5.60 mostra os debris de desgaste para as distâncias de 50 , 250 e 500m.



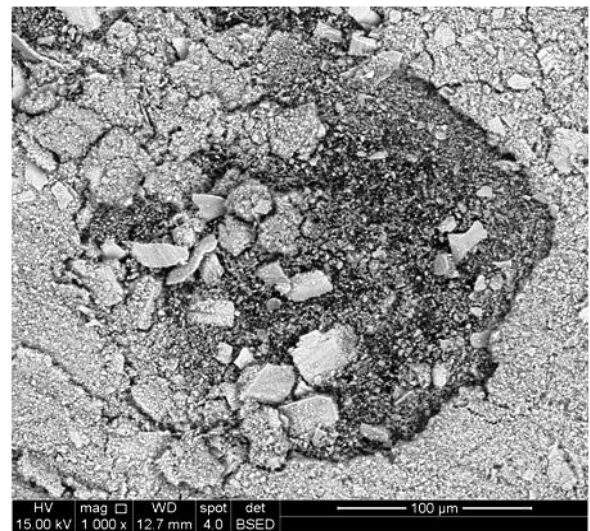
(a) Sequential 50m - 300x



(b) Sequential 50m - 1000x



(c) Sequential 250m - 300x



(d) Sequential 250m - 1000x



(e) Sequential 500m - 300x



(e) Sequential 500m - 1000x

**Figura 5. 60.** Debris referentes aos diferentes estágios de desgaste do aço sequencial.



Na Figura 5.60 observa-se, as imagens dos debrís que com o aumento da distância de desgaste, as partículas aumentam de tamanho, sendo que na distância de 50m (imagens **a** e **b**) as partículas de desgaste apresentam um tamanho pequeno. Na distância de 250m as imagens **c** e **d** expõe partículas de diferentes granulometria. Para a distância de 500m, verifica-se diferentes tamanhos para as partículas, assim como ocorreu para a distância de 250m, mas neste caso, existe uma maior quantidade de partículas grandes. Durante o início dos ensaios foi observado que os debrís possuíam a cor marrom, típico de óxidos. Com o desenvolvimento do teste os debrís passavam a ter coloração prateada (metálica).

Segundo HIRST *et al* (1956) e EYRE (1971) os debrís pequenos e oxidados são produzidos em desgaste oxidativo, enquanto o desgaste adesivo é caracterizado por debrís de tamanho maior e pela cor metálica. Esses resultados sugerem que a nitretação e a cementação a plasma induziram desgaste oxidativo.

Na Tabela 5.13 estão apresentados os resultados semi-quantitativos de EDS dos debrís de desgaste.

**Tabela 5. 13.** Análise quantitativa de EDS dos debrís de desgaste do sistema sequencial.

<i>Elemento</i>	<i>Sequencial Distância de 50m % atômica</i>	<i>Sequencial Distância de 250m % atômica</i>	<i>Sequencial Distância de 500m % atômica</i>
	Debris	Debris	Debris
C	6,72	28,21	33,28
N	3,32	2,25	2,37
O	52,96	42,01	39,53
Fe	24,23	16,88	15,94
Cr	6,30	4,29	4,29
Ni	3,29	3,49	2,54
Mn	0,46	0,88	0,84
Mo	0,62	0,46	0,39
Si	0,95	1,53	0,87

Observa-se na Tabela 5.13 que o carbono aumenta com o crescimento da distância de desgaste, sendo que, o menor valor foi na distância de 50m e nas outras distâncias o valor

aumentou. Esse fato está associado a profundidade do tratamento de cementação, pois como discutido anteriormente, próximo a superfície da amostra do sistema sequencial, encontra-se o tratamento de nitretação e em uma maior profundidade, o tratamento de cementação. A presença de carbono nos debrís sugere que houve arrancamento do aço, ou formação de carbeto. Observa-se também que o nitrogênio apresentou o maior valor para a distância de 50m e o valor diminui e permaneceu constante nas profundidades de 250 e 500m. Os valores percentuais do oxigênio diminuem com o aumento da distância de desgaste, indicando um desgaste mais oxidativo no início do teste.

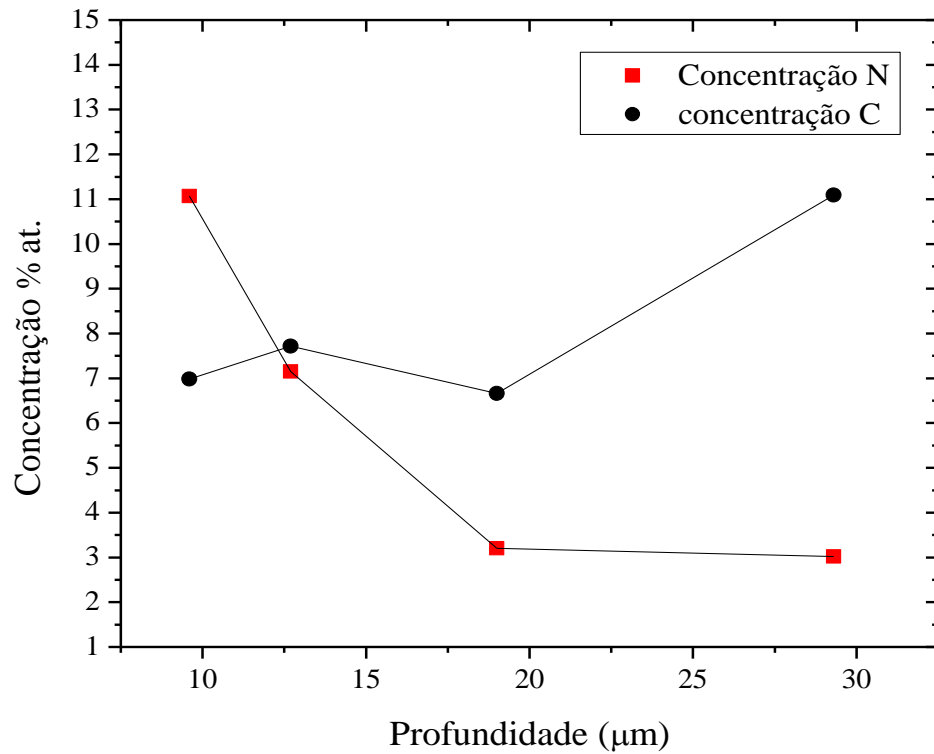
#### 5.6.4.4 Profundidade das trilhas de desgaste

A profundidade média das trilhas de desgaste do sistema sequencial estão apresentados na Tabela 5.14.

**Tabela 5. 14.** Profundidades das trilhas de desgaste do sistema sequencial.

<b>Distância (m)</b>	<b>Sequencial Wt (<math>\mu\text{m}</math>) Média</b>	<b>Sequencial Wt (<math>\mu\text{m}</math>) Desvio Padrão</b>
1200	29,3	3,10
500	19	0,98
250	12,7	0,91
50	9,6	0,23

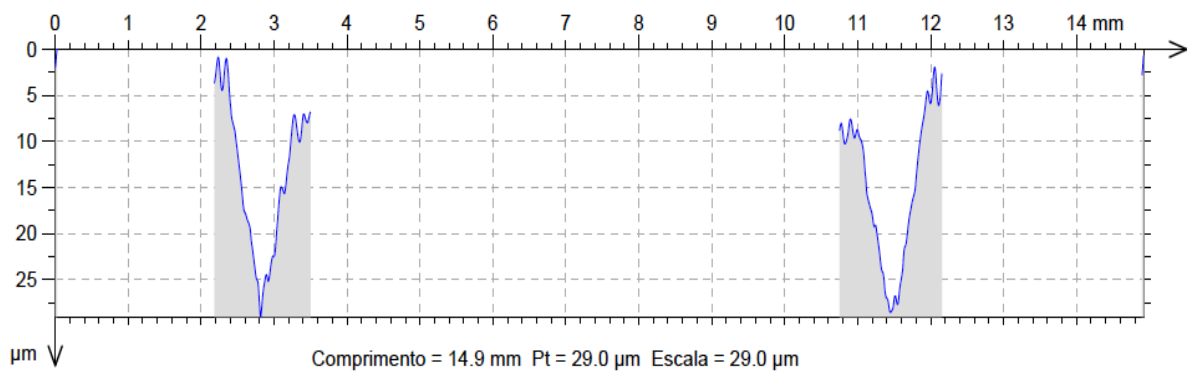
A concentração de carbono e nitrogênio com a profundidade de desgaste pode ser observada na Figura 5.61.



**Figura 5. 61.** Relação entre concentração de carbono e profundidade de desgaste para o sistema sequencial.

No sistema sequencial, a alta concentração de nitrogênio juntamente com a concentração de carbono, apresentam acima do limite de solubilidade de carbono nos aços inox Cr-Ni (0,05wt% a 800°C) (HONEYCOMBE, 2006), assim, o material apresenta uma baixa profundidade de desgaste. Quando há uma grande diminuição na concentração de nitrogênio, mesmo tendo alto teor de carbono em solução sólida (11,5at.%), a profundidade de desgaste é alta.

A Figura 5.62 apresenta o perfil 2D da profundidade da trilha de desgaste do sistema sequencial para a distância percorrida de 1200m.



**Figura 5. 62.** Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do aço sequencial.

Realizando-se uma análise macroscópica das trilhas de todos os sistemas de desgaste, após a finalização do ensaio, observa-se que o sistema sequencial foi o que apresentou a menor profundidade das trilhas. Para a distância percorrida de 50m (Tabela 5.14) foi apresentado um valor médio de  $9,6 \pm 0,23\mu\text{m}$ , essa região corresponde ao tratamento de nitretação, o resultado foi comprovado na análise de EDS e no mapeamento por raios X. Na distância percorrida de 250m, observa-se que o valor médio da profundidade da trilha foi pequeno ( $12,7 \pm 0,91\mu\text{m}$ ), indicando que essa região corresponde ao regime onde ainda se encontra a difusão do nitrogênio sendo que, já existe o início do tratamento de cementação. Para a distância de 500m a profundidade média foi de  $19 \pm 0,98\mu\text{m}$  e para 1200m, uma profundidade de  $29,3 \pm 3,10\mu\text{m}$ . Com os dados de nanodureza, EDS e mapeamento de raios X, pode-se concluir que a distância de 1200m não atingiu o aço AISI 316L sem tratamento. Acredita-se que nessa distância, ainda encontra-se carbono em solução sólida.

### 5.7. Análise Comparativa de Desgaste entre os diferentes sistemas

Explicar a importância dos resultados obtidos, entre as diferentes técnicas é necessário para compreensão dos resultados, para os diversos sistemas com diferentes profundidades de endurecimento.

A técnica de microscopia eletrônica revela microestruturas, gerando imagens que dependem de grandes diferenças de concentração dos elementos entre as diferentes regiões (função do poder de resolução do equipamento). Desta forma, as camadas reveladas no MEV não

mostram as reais profundidades de difusão alcançadas pelos tratamentos a plasma (processo atomístico), mas correspondem apenas as regiões de maior concentração (CZERWIEC, 2006; BALDWIN, 1999).

A análise por GDOES forneceu uma boa ideia de quanto houve de profundidade de difusão dos elementos. Entretanto, os valores de concentração fornecidos por esta técnica não coincidiram com as outras.

A Análise por EDS e mapeamento por raios-X forneceram valores semi-quantitativos que foram muito úteis nas análises dos testes de desgaste, fornecendo a contribuição de cada elemento para os diferentes regime de desgaste.

A perfilometria permitiu avaliar a profundidade de desgaste e a nanodureza foi uma ferramenta muito poderosa, permitindo separar a contribuição da dureza de cada elemento químico, resultado este ainda não encontrado em nenhuma literatura. Esses resultados permitiram compreender as transições ocorridas no regime permanente de desgaste no aço 316L modificado a plasma.

Na Tabela 5.15 é mostrada uma comparação de profundidade de desgaste para uma distância de escorregamento fixa de 1200m, considerando as outras variáveis constantes (contracorpo, carga, teor de umidade, temperatura, velocidade de escorregamento). Na Tabela 5.16 é apresentado um resumo dos volumes de desgaste que foram calculados a partir da profundidade de desgaste, segundo a NORMA G99 - 05.

**Tabela 5. 15.** Perfil 2D de profundidade após a distância de deslizamento de 1200m.

<i>Sistema</i>	<i>Distância (m)</i>	<i>Wt (μm) Média</i>	<i>Wt (μm) Desvio Padrão</i>
Aço AISI 316L	1200	418,0	4,2
TPN	1200	405,5	4,95
TPC	1200	325,5	3,54
TP(N+C)	1200	29,3	3,10

**Tabela 5. 16.** Volumes desgastados após a distância de deslizamento de 1200m.

<i>Sistema</i>	<i>Volume (mm<sup>3</sup>)</i>
Aço AISI 316L	21,8
TPN	18,03
TPC	10,07
TP(N+C)	0,68

Os resultados de perfil 2D e de volume desgastado demonstraram que o substrato e o sistema nitretado, apresentaram valores próximos. Esse fato provavelmente se deve a pequena profundidade de difusão produzida pelo tratamento de nitretação. Embora a dureza da camada nitretada seja alta (em função da alta concentração na austenita expandida). É importa salientar que o desgaste para essa condição, apresenta alta profundidade (GODOY *et al.*, 2010, HSU, 1980 ).

O sistema cementado apresentou valores intermediários de volume de desgaste. Embora a profundidade de penetração do carbono seja bem maior que a do nitrogênio, a austenita expandida por carbono não apresenta alta dureza. Mesmo com altos teores de carbono em solução sólida (0,4w%C), muito acima do limite de solubilidade de carbono em aços austenítico Cr-Ni (0,05wt% a 800°C) (HONEYCOMBE, 2006), a austenita expandida não apresenta alta dureza, pois a concentração de carbono é muito menor que a concentração de nitrogênio. O sistema sequencial foi o que apresentou o menor volume de desgaste por escorregamento.

Na Figura 5.22 (nanodureza do sistema sequencial) é apresentado um resumo das principais razões que levaram a este resultado. A combinação de uma camada nitretada de alta dureza, embora muito fina, (região N) apoiada sobre uma sub-camada com presença de carbono e nitrogênio referente a uma austenita expandida por carbono e nitrogênio,  $\gamma_{N,C}$ , e sobre uma outra sub-camada de  $\gamma_C$ . Este resultado é muito similar ao desenvolvimento de conjugados duplex onde se tem um recobrimento depositado por PVD (Physical Vapour Deposition) apoiado em uma sub-camada de nitretação a plasma (BATISTA *et al.*, 2005). HZU (1980) também confirma que para melhores resultados de desgaste é importante não ter uma única camada superficial de alta dureza, mas uma profundidade de dureza ao longo do material.

Assim, pode-se concluir que dentre os sistemas tratados a plasma, o que apresentou a melhor resistência ao desgaste foi o sistema sequencial, seguida pelo sistema cementado e finalizando com o sistema nitretado.

## 6. CONCLUSÕES

Em relação às propriedades mecânicas e tribológicas do aço inoxidável AISI 316L modificado pelo processo a plasma de nitretação e cementação (tratamento sequencial a plasma), pode-se concluir:

1. Como proposto, foram produzidos sistemas modificados superficialmente por difusão termoquímica a plasma. O tratamento foi realizado no aço inoxidável austenítico AISI 316L. Os sistemas produzidos foram: nitretado, cementado e sequencial (cementado + nitretado).
2. Os diferentes métodos de medição definiram diferentes profundidades para as camadas modificadas, devido às restrições e resoluções de cada método.
3. A espessura das camadas modificadas apresentadas pelo MEV indicaram para o sistema nitretado uma profundidade média de  $2,44 \pm 0,20\mu\text{m}$ , o cementado apresentou  $11,51 \pm 0,28\mu\text{m}$  e o sistema sequencial apresentou uma camada nitretada com a profundidade de  $1,95 \pm 0,04\mu\text{m}$  e uma camada cementada com  $9,41 \pm 0,21\mu\text{m}$ . É importante salientar que as camadas reveladas no MEV não mostram as reais profundidades de difusão alcançadas pelos tratamentos a plasma.
4. Os resultados de GDOES mostraram que para o sistema nitretado a plasma, a camada de austenita expandida apresentou uma profundidade de  $10\mu\text{m}$ , o sistema cementado foi aproximadamente  $30\mu\text{m}$  e o sequencial apresentou  $35\mu\text{m}$ .
5. A difração de raios X exibiu a presença da “austenita expandida” em todos os sistemas tratados e não foram apresentados a precipitação de nitretos e/ou carbonetos de Cr e Fe. O difratograma do aço AISI 316L sem tratamento apresentou dois picos de pequena intensidade que correspondem à fase martensita [ $\alpha$  (110) e  $\alpha$ (211)], induzida pela usinagem da amostra. Entre os tratamentos a plasma, somente no sistema nitretado que foi verificada a martensita. O sistema cementado apresenta o carbono que é fortemente gamagêneo induzindo assim, a transformação de martensita em austenita, durante o tratamento a plasma. No sistema sequencial, o processo de cementação foi realizado antes do processo de nitretação. Como o carbono é um



elemento químico mais fortemente gamagêneo que o nitrogênio, a martensita é transformada provavelmente em austenita em tempos mais curtos.

6. O sistema nitretado apresentou a fase austenítica supersaturada com nitrogênio ( $\gamma_N$ ) com expansão do parâmetro de rede de 8,1% em relação à fase austenítica do aço 316L sem tratamento. O sistema cementado expôs a fase austenítica supersaturada com carbono ( $\gamma_C$ ) com expansão do parâmetro de rede do parâmetro de rede em 2,3% e o sequencial a camada nitretada ( $\gamma_N$ ) apresentou 9,5% e a cementada ( $\gamma_C$ ) 3,6% atômica.
7. Os perfis de dureza foram determinados por meio da ultramicrodureza transversal, para rastrear a profundidade do endurecimento por solução sólida. Verificou-se que a profundidade de difusão obtida para o sistema nitretado é aproximadamente 40 $\mu$ m, para o sistema cementado em torno de 50 $\mu$ m e para o sistema sequencial em torno de 80 $\mu$ m. Foi possível verificar através dos ensaios, que o sistema sequencial foi o que apresentou um perfil de dureza transversal com maiores durezas, seguido do sistema nitretado a plasma, com durezas superficiais muito altas. O sistema cementado a plasma apresentou um perfil transversal de menor dureza. No entanto, devido à limitação dos tamanhos das impressões, não é possível caracterizar a região perto da superfície com este método, assim as medidas de nanoindentação nesta região foram mais precisas.
8. A nanodureza transversal apresentou que nas superfícies modificadas pelo processo de nitretação os valores de dureza foram elevados com cerca de 12GPa, seguido pelo processo de sequencial (nitretação + cementação) com 11GPa e o que apresentou menor dureza foi o sistema cementado com 6GPa. O sistema nitretado apresentou alta dureza na região perto da superfície, mas uma diminuição acentuada no sentido do aço AISI 316L sem tratamento. O sistema sequencial exibiu valores elevados no topo e uma diminuição gradual de dureza para regiões mais profundas. O sistema cementado mostrou valores de dureza mais baixos na superfície e eles diminuem de forma mais suave na camada de difusão. O platô de dureza se estende da superfície até a uma profundidade de cerca de 10 $\mu$ m de difusão para o sistema nitretado, de aproximadamente 35 $\mu$ m para o cementado e o 35 $\mu$ m sequencial.

9. Os testes de tribologia das amostras tratadas a plasma e desgastadas com esferas de WC/Co mostraram uma resposta tribológica intrinsecamente relacionada com a concentração dos elementos químicos introduzidos no processo a plasma. Obteve-se uma relação inversa de quantidade de nitrogênio ou carbono implantado, com a profundidade do desgaste.
  
10. Nas curvas obtidas nos testes de desgaste por deslizamento e no regime permanente de desgaste após o período de running-in, observou-se regimes transitórios que definiu diferentes regimes de desgaste. No sistema nitretado a plasma, observou-se dois regimes permanentes, um denominado de “regime de desgaste por nitretação” e o segundo regime permanente relativo ao aço inoxidável austenítico 316L, como substrato. No sistema cementado a plasma, dois regimes permanentes também ocorreram: o primeiro denominado “regime de desgaste por cementação” e o segundo relativo ao aço inox austenítico 316L sem tratamento. No sistema sequencial (cementado e nitretado a plasma) as transições observadas foram mais complexas: pode-se atribuir um regime de curto período associado ao alto teor de nitrogênio; um período de desgaste associado à presença de nitrogênio e carbono; um regime associado a uma maior concentração de carbono, e o último regime para longas distâncias de deslizamento, associado ao desgaste do aço AISI 316L. Ressalta-se que esses resultados são baseados na definição de que um regime de desgaste permanente é o período na curva de coeficiente de atrito versus distância de deslizamento, obtida em testes de desgaste, onde o coeficiente de atrito é constante.
  
11. O coeficiente de atrito do aço AISI 316L apresentou um valor de atrito próximo de 0,7 com características de material homogêneo. Já os sistemas tratados a plasma apresentaram pequenas oscilações no coeficiente de atrito, e este comportamento pode ser decorrente da formação e quebra da camada de óxido. A análise por MEV revelou a presença de óxidos nos debris e na trilha de desgaste. Esses resultados sugerem que a nitretação e a cementação a plasma, torna o desgaste usualmente observado em aços inoxidáveis austenítico classificados como severos (ou adesivos) em desgaste brando (ou desgaste oxidativo).
  
12. A análise perfilométrica foi realizada para cada sistema estudado e nas diferentes distâncias de deslizamento, seus resultados indicaram: 1- para a distância total de

deslizamento que o sistema sequencial apresentou a menor profundidade de desgaste; 2- confirmou por análises de EDS que de fato há transições de regimes desgaste e 3- permitiu calcular o volume de desgaste total usando a NORMA G99 – 05 (2010).

13. Com relação ao volume de desgaste, também é possível concluir que o sistema nitretado foi o que apresentou o maior volume desgastado seguido do cementado e o sequencial apresentou um pequeno volume de desgaste.
14. Os resultados obtidos pelas técnicas de perfilometria e de volume desgastado garantiram que os sistemas tratados a plasma, comparado ao aço AISI 316L sem tratamento, apresentaram uma efetiva melhoria no comportamento tribológico. Sabe-se que uma grande parte dos aços inoxidáveis austeníticos, falha em serviço por desgaste e não por corrosão. Este trabalho permitiu concluir com rigor que produzir sistemas sequenciais, onde uma camada dura nitretada a plasma é suportada por uma camada cementada a plasma de alta profundidade e média dureza, oferecem uma maior resistência ao desgaste por deslizamento, que um sistema apenas nitretado a plasma ou um sistema apenas cementado a plasma.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em decorrência dos resultados obtidos neste trabalho algumas sugestões para trabalhos futuros estão abaixo listadas:

1. Realizar o tratamento de nitretação a plasma em configuração triodo à 450°C no aço inoxidável austenítico AISI 316L por um tempo maior do que 5 horas que resultará em uma camada nitretada mais profunda.
2. Efetuar ensaios verificando a relação de dureza entre a esfera e o corpo de prova. Estabelecendo essa relação ajuda a analisar a interferência do par tribológico no comportamento das curvas de coeficiente de atrito.
3. Verificar a influência da rugosidade superficial do aço AISI 316L (sem tratamento) em amostras tratadas por processos a plasma de nitretação, cementação e sequencial, para o desgaste.
4. Analisar a formação dos óxidos durante os diferentes regimes. Para isso podem ser executados ensaios parciais com distâncias de deslizamento menores e os ensaios deverão ser realizados numa atmosfera rica em oxigênio para avaliar o papel do meio sobre a reação química.
5. Estudar com maior profundidade o papel das partículas de desgaste na interface de deslizamento sobre o comportamento em atrito dos aços.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Friction, lubrication and wear technology. In: \_\_\_\_\_, *Metals handbook*. 2.ed. Metals Park, Oh, 1992. v. 18, p. 942.
- ASKELAND, R. A.; PHULÉ, P. P. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. 1ª Edição. Rio de Janeiro : Editora Thomson Learning, 2008. 594 p.
- ATAÍDE, A.R.P.; ALVES JÚNIOR, C.; HAJEK, V.; LEITE, J.P., *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 52.
- BATISTA, J. C. A. Promising duplex coating for tribological applications at elevated temperature; Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2001, 155p. (Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- BATISTA, J. C. A.; GODOY, C.; MATTHEWS, A.; LEYLAND, A., Process developments towards producing well-adherent duplex PAPVD coatings, *Surface Engineering*, v.19, n.1, p.37-44, 2003
- BELL.T., DONG.H., SUN.Y., *Tribology International* 31, 127 (1998).
- BHUSHAN, B., GUPTA, B. K., *Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments*, New York: McGraw-Hill, 1991.
- BLAU, P.J., Embedding wear models into friction models. *Tribology Letters*, 34: 75-79, 2009.
- BLAU, P.J., *Friction, lubrication, and wear technology*. CRC, 1995.
- BLAU, P.J., Mechanisms for transitional friction and wear behavior of sliding metals, *Wear* 72: 55-66, 1981.
- BLAU, P.J., The significance and use of the friction coefficient. *Tribology International*, 34: 585-591, 2001.
- BLAU. P. J., *Tribology Int.* 38 (2005) 1007.
- BLAU. P.J., *Tribology Int.* 34 (2001) 585.
- BLAWERT. C., MORDIKE. B. L., COLLINS.G.A., SHORT.K.T., JIRASKOVA.Y., SCHNEEWEISS.O., PERINA.V., *Surf. Coat. Technol.* 128-129, 219 (2000).
- BLAWERT.C., KALVELAGE.H., MORDIKE.B.L., COLLINS.G.A., SHORT.K.T., JIRÁSKOVÁ.Y., SCHNEEWEISS.O., *Surf. Coat. Technol.* 136, 181-187 (2001).
- BORGES, R., *Avaliação do Efeito de Modificações Superficiais a Plasma no Desempenho do Aço AISI 316 Frente ao Desgaste e Corrosão*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2011. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

BORGIOLO, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T., *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2474.

BOWDEN F. P., TABOR, D. *The Friction and Lubrification of Solids*, Oxford: Clarendon Press, 2001.

BOWDEN, F.P.; TABOR D., *The friction and lunbrification of solids, part II*, Clareon press, Oxford, 1950.

BRAINARD, W. A.; WHEELER, D. R., Use of nitrogen-argon plasma to improve adherence of sputtered titanium carbide coatings on steel. *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. 16, p. 31-36, 1979.

BROPHY, J. H., ROSE, R. M., Wulff, J., *The Structure and Properties of Materials*, vol 2, *Thermodynamics of Structure*, ed. John Wiley & Son, New York, 1964.

CALLISTER. W.D.Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 7<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007.

CHIAVERINI. V., *Tecnologia Mecânica: Estrutura e Propriedades das Ligas Metálicas*, 2<sup>a</sup> edição, São Paulo, McGraw-Hill, 1986.

CHRISTIANSEN. T., SOMERS: M. A. J. , *Scr. Mater.*, 2004, 50, 35–37.

CORDEIRO. L.M.; SANTOS, S.G; ORNELAS, T.O; MANCOSU, R. D; GODOY, C., Determinação do perfil de dureza de um aço ABNT 4140 modificado superficialmente usando dureza convencional e instrumentada, 64<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, julho de 2009, Belo Horizonte Minas Gerais.

CZERWIEC.T.; RENEVIER. N.; MICHEL H., *Surf. Coat. Technol.* 131, 267 (2000).

CZICHOS, H. Presentation of Friction and Wear Data. In: *ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, USA, 1992, v. 18: Friction, lubrication and wear technology*, p. 489-492. Dissertação de Mestrado – Júlio César Sczancoski 125

DAHM.K.L.; DEARNLEY., “S phase coating produced by unbalance magnetron sputtering”, *Surface Engineering* (1996) vol. 12 n° 1, p.61-67.

DAVIS, J. R. *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*.1st ed. Material

DECKER, E. R. F., LANGER, E. L., *Failure Analysis and Prevention*, In: *American Society for Metals. Materials Handbook, USA, 1986, v. 11, p. 145-162.*

DIN 50320: *Verschleiß-Begriffe, Systemanalyse Von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes*; Benth Verlay, Berlin, 1979.

DOMAIN, C., BECQUART, C.S, FOCT, J., Ab initio study of foreign interstitial atom (C,N) interactions with intrinsic point defects in  $\alpha$ -Fe. *Physical Review B, França*, v.69, p.144112, 2004.

EGAWA. M., UEDA. N, NAKATA K, TSUJIKAWA M, TANAKA.M., Surf. Coat. Technol 205/S246-S251, 2010.

FISCHER-CRIPPS, A. C., Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. Surface and Coating Technology, v. 200, p. 4153-4165, 2006.

FISCHER-CRIPPS, A.C., Nanoindentation, First edition. New York: Springer-Verlag, 2002  
FOSSATI, A.; BORGIOLI, F; GALVANETTO, E.; BACCI, T., *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3511.

GAHR, K. H. Z., Microstructure and wear of materials, New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1987.

GALDIKAS. A, MOSKALIOVIENE. T., Computation Materials Science, 50 (2010) 796-799

GALDIKAS.A, MOSKALIOVIENE. T., Surface Coatings Technology, 205 (2011) 3742-3746.

GARCÍA M. J., NOSEI. L., FERRÓN. J., BEMPORAD. E., LESAGE. J., CHICOT. D., FEUGEAS. J., Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 3750.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. Handbook of Spectroscopy. Weinheim: Wiley- VCH, 2003. 1168 p.

GLOW Discharge Dot Com. Glow discharges. Disponível em: <http://www.glow-discharge.com>. Acesso em 06 novembro 2013.

GOLDSTEIN, J. I., et al. (2003) Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3rd edn, Plenum Press, New York.

GONTIJO L.C.; MACHADO R.; CASTELETTI L.C.; KURI S.E.; NASCENTE P.A.P., Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 26, n. 3, 145-150, 2007.

HARTLEY, N. E. W., Review: Friction and Wear of Ion-Implanted Metals, Thin solid films, v.64, pg 177-190, 1979.

HE, J.L.; CHEN, K.C.; DAVISON, A. Improvements in the understanding and application of duplex coating systems using arc plasma technology. Surface and Coatings Technology, v.200, p.1464-1471, 2005.

HOLMBERG, K. Reliability aspects of tribology. Tribology International, v. 34, p. 801-808, 2001.

HOLMBERG, K., RONKAINEN, H., MATTHEWS, A., Tribology of thin coatings. Ceramics International, v. 26 , p. 787-795, 2000.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS. A., Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1994.

HONEYCOMBE R.W.K, BRADESHIA H.K.D.H., Steel microstructure and properties, 3 edition, Published by Elsevier Ltd, 2006.

HSU, K.L., AHN, T.M., RIGNEY, D.A., Wear 60, 13 (1980).

HUTCHINGS, I. M. Tribology - Friction and Wear of Engineering Materials. 7th ed. London: Edward Arnold, 1992.

INAL, O.T., OZBAYZAL, K., METIN, E.S., PEHLINVANTURK, N.Y., Proceedings of ASM's 2<sup>nd</sup> International Conference on Ion Nitriding/Ion Carburizing, Ohio, 1990, 57-66.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva. ISO FDIS 14577-4 Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 4: Test method for coatings. Geneva, 2002. 17p.

IONAR, S.A., National Institute of Industrial Tecnology, 157, Buenos Aires.

JEONG, B.Y., KIM , M.H., Surf. Coat. Technol.,141, 182- 186, 2001.

JIANG, D. E., CARTER, E. A., Carbon solution and diffusion in ferrite and austenite from first principles. *Physical Review B, USA*, v.67, p.214103, 2003.

KAPOOR, A., WILLIAMS. J.A. e JOHNSON.K.L., The stedy state sliding of rough surfaces. *Wear*, 175:81-92, 1994.

KATO, K. ADACHI, K., 2001, "Wear Mechanisms", MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK, Ed. CRC Press LLC Vol.2. Cap 22.

KATO, K., UMEHARA, N., ADACHI, K. Friction, wear and N<sub>2</sub> lubrication of carbon nitride coatings: a review. *Wear*, v. 254, p. 1062-1069, 2003.

KATO, K.; ADACHI, K., 2001, "Wear Mechanisms", MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK, Ed. CRC Press LLC Vol.2 Cap 22.

KATO, K.; Wear in relation to friction – *a review*, *Wear* 241, 151-157 (2000).

KNAAP, P. T.; DAILY, J.W.; HAMITT, F.G. Cavitation. New York: McGraw-Hill, 1970.

KORHONEN, A. S.; SIRVIO, E. H. A new low pressure plasma nitriding method. *Thin solid Films*, v. 96, p. 103-108, 1982.

KRAUSS, G. Steels: heat treatment and processing principles. Materials Park Ohio: ASM International, 1989.

LAMPMAN. S.,1998, Heat Treating, Metals-Handbooks, heat treating, Introduction to surface Hardening of steel, Diffusion Methods of Surface Hardening vol.. 4

LARISCH.B., BRUSKY.U., SPIES.H.J., Surf. Coat. Technol. 116-119, 205 (1999).



LARSEN-BASSE, J. Introduction to friction. In: ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, USA, 1992, v. 18: Friction, lubrication and wear technology, p. 25-26.

LEI. M. K., LIANG: J. , Surf. Eng., 2010, 26, 305–311.

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

LI. X., BHUSHAN, B., A review of nanoindentation continuous stiffness measurements technique and its application. Materials Characterization, v. 48, p. 11-36, 2002.

LIN.Y., LU.J., WANG.L., XU.T., XUE.Q., Acta Mater. 54 (2006) 5599.

LIANG.W., BIN.X., ZHWIEI.Y., YAQUIN.S., Surf. Coat. Technol. 130, 304 (2000).

MANCOUSU, R. D., Recobrimento Tribológico Cr-N e Nitretação a Plasma para Melhoria da Resistência à Erosão Cavitação de um Aço Carbono ABNT 1045: Uma Abordagem Topográfica. Tese de Doutorado, PPGEMM-UFGM. Orientadora: Prof. Dra. G. C. D. Godoy, 2005.

MANDAL.S., SIVAPRASAD.P.V., DUBE. R.K., KINETICS, Mechanism and modelling of microstructural evolution during thermomechanical processing of a 15Cr-15Ni-2.2 Mo-Ti modified austenitic stainless steel, J MATER SCI 42 (2007) 2724- 2734

MÄNDL. S., RAUSCHENBACH. B., Appl J., Phys. 91, 9737 (2002).

MÄNDL. S., SCHOLZE. F., Neumann. H., Rauschenbach. B., Surf. Coat. Technol. 174/175 (2003) 1191.

MATTHEWS.A.; LEYLAND.A.; Surf. Coat. Technol. 71, 88 (1995).

MENTHE, E.; RIE, K-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. Surface and coating technology, 116-119 (1999) p.199-204.

MILLION.B.; KUCERA.J; REK.A.; STRÁNSKÝ.K.; HAJDUGA.M., Metallography 100, 362 (1995).

MOLLEJA.G. J., NOSEI. L., FERRÓN. J., BEMPORAD. E., LESAGE. J., CHICOT. D., FEUGEAS. J., Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 3750.

MOSKALIOVIENE. T., GALDIKAS.A., RIVIÈRE. J.P., PICHON. L., Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 3301.

MUMMERY, L. Y. Surface Texture Analysis – The Handbook. 1st ed. West Germany: Hommelwerke GmbH, 105 p., 1992.

NEALE, M. J. The Tribology Handbook. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995.

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

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M., Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal Materials Research*, v. 19, n° 1, 2004.

PAYLING R., JONES D. G. , BENGTON A., “ Glow Discharge Optical Emission Spectrometry “, JOHN WILEY & SONS, (1997), P.722.

PERSSON, B. N. J., *Sliding Friction: Physical Principles and Applications*, New York: Springer., 2000.

PETERSON, M.B., “Classification of wear processes”, *Wear Control Handbook*. Peterson, M.B. and Winer, W.O., eds., ASME, New York 1980, pp. 9-15, citado por: SUSKI, C.A., 2004, “Estudo do Efeito de Tratamentos e Revestimentos Superficiais na Vida de Ferramentas de Conformação Mecânica à Frio”, Dissertação de mestrado.UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.

PHARR, G. M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Materials Science and Engineering A* v.253, pp.151-159, 1998.

PISONERO J, FERNÁNDEZ B, PEREIRO R, BORDEL N, SANZ-MEDEI A. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2006;25:11-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2005.04.019>

PLASMA – LIITS, <http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/>, Acesso 17 de outubro de 2013.

PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J.; WÄNSTRAND, O.; LARSSON, M.; HOGMARK, S.; RONKAINEN, H.; HOLMBERG, K. Tribological properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel. *Wear*, v. 249, p. 254-259, 2001.

RABINOWICZ, E. *Friction and wear of materials*. New York: Wiley, 1965.

RABINOWICZ, E., *Friction and Wear of Materials*, New York: John Wiley & Sons, 1995.

RABINOWICZ. E., *Friction and Wear of Materials*. 2 ed. Nova Iorque: John Wiley e Sons Inc.1995. 315p.

RAGHAVAN, V. The Cr-Fe-N-Ni System. *Journal of Phase Equilibria*, v. 18, n. 2, p.158-172, 1997.

REZENDE,L.T.L., *Análise tribológica de conjugados (CRAI)N depositados por PAPVD sobre ferramentas de metal duro com diferentes rugosidades superficiais..* Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2010. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A., Introduction. In: RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, An Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering. Glasgow: Blackie, 1991. p.1-13.

RIE. K.T., “Recent advances in plasma diffusion process”, surface and coating technology 111 (1999), p.56-62.

RINEY, D.A., HIRTH. J.P., Plastic deformation and sliding friction of metals. Wear, 53: 345-370, 1979.

SAKLAKOGLU. I.E.; SAKLAKOGLU.N.; SHORT.K.T.; COLLINS.G.A., Materials & Design 28, 1657-1663 (2007).

SILVA, R. L.; GODOY, C.; LIMA, M. M.; MANCOSU, R. D.; MODENESI, P. J. Influência da espessura do recobrimento de Cr-N em aço quando submetido ao desgaste por erosão cavitacional. Anais do 61º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Rio de Janeiro, 2006.

SINATORA, A., “Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte”, Prova de Erudição, São Paulo, 2005.

SMITH. J.S., Physics in Industry, vol.17, P. 112-117, 1982.

SO, H., The mechanism of oxidational wear.Wear. v.184, p161-167, 1995.

SONG, J.F. e VORBURGER, T.V., Surface Texture, ASM Handbook- vol.18, Friction, Lubrification and Wear Technology.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Engineering Tribology. 2nd ed. Australia: Butterworth-Heinemann, 2000.

STEVENS.K.J.; PARBH. A.; SOLTIS.J., Current Applied Physics 4, 304 (2004).

STINVILLE, J.C., TROMAS, C., VILLECHAISE, P. and TEMPLIER, C. (2011) ‘Anisotropy changes in hardness and indentation modulus induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel’, *Scripta Materialia*, Vol. 64, No. 1, pp.37–40.

STOUT, K. J. Development of methods for the characterization of roughness in three dimensions. London: Penton Press, 1993.

SUN Y.; Materials Processing Technology, v.168, p189-194, 2005.

SUN Y.; Materials Science & Engineering A, v.404, p124-129, 2005.

SUN Y.; HARUMAN., Surface & Coating Technology, v.202, p.4069-4075, 2008.

SUN Y.; HARUMAN., Surface engineering Instrumentation & Vacuum Technology, v.81, p114-119, 2006.

- SUN, Y.; BELL, T. Plasma surface engineering of low alloy steels. *Material Science and Engineering*, v.A140, p. 419-434, 1991.
- SUN. Y, BELL. T., KOLOSVARY. Z, FLIS. J., *Heat Treatment of Metals 1*, (1999), .p 9-16.
- SUN. Y., BELL, T., Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, *Wear*, 218 (1998) 34-42.
- SUN. Y., BELL. T., *Wear* 253, 689 (2002).
- SUN. Y., HARUMAN. E., *Vacuum* 81 (2006) 114
- SUN.Y., LI.X.Y., BELL. T., *Mater. Sci. Technol.* 15, 1171 (1999).
- SUN. Y., *MATER. Sci. Eng. A* 404 (2005) 124.
- SUN. Y., *MATER J., Proc. Technol.* 168, 189 (2005).
- TAPASA, K., BARASHEV, A.V., BACON, D.J., OSETSKY YU.N., Computer simulation of carbon diffusion and vacancy–carbon interaction in a-iron. *Acta Materialia, USA*, v.55, *Pages 1-11*, 2006.
- TEMPLIER.C., STINVILLE.J.C., VILLECHAISE.P., RENAULT.P.O., ABRASONIS.G., RIVIÈRE.J.P., A., MARTINAVIČIUS.M., Drouet, *Surf. Coat. Technol.* 204 (16–17) (2010) 2551.
- THAIWATTHANA. S, LI. X.Y., DONG, H., BELL. T., *Surf Eng* 2002;18(6):433–7.
- THAIWATTHANA. S., JANTAPING N., LIMTHONGKUL. P., *Surface engineering*, v. 28, n° 4, p 273-276), 2012.
- TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D.N; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test, *Wear*, v. 225-229, p. 205-214, 1999.
- TSUJIKAWA. M., NOGUCHI. S., YAMAUCHI. N., UEDA N., SONE T., *Surf Coat Technol* 2007;201:5102–7.
- TSUJIKAWA. M.; YAMAUCHI.N.; UEDA.N.; SONE.T., *Surf. Coat. Technol.* 200/1-4, 507 (2005).
- TSUJIKAWA. M.; YAMAUCHI.N.; UEDA.N.; SONE.T; HIROSE.Y., *Surf. Coat. Technol.* 193/1-3, 309 (2005).
- TSUJIKAWA.M.; YOSHIDA.D.; YAMAUCHI.N.; UEDA.N.; SONE.T., *Mater. Trans.* 46, 863 (2005).
- TYLCZAK, J. H., OREGON, A., *Abrasive Wear*. In: *ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, USA, 1992*, v. 18: *Friction, lubrication and wear technology*, p. 184-190.

VENKATESAN.K.; SUBRAMANIAN.C.; GREEN.L.K.; STRAFFORD K.N., *Corrosion* 53, 507 (1993).

VIÁFARA. C.C. Transição no regime de desgaste por deslizamento dos aços: uma abordagem termodinâmica. Doctoral thesis in Mechanical Engineering, Escola Politécnica, USP (2010) 250pp.

VIÁFARA. C.C., A. SINATORA, *Wear* 267 (2009) 425.

VIÁFARA. C.C., SINATORA. A., *Wear* 271 (2011) 1689.

WHITTLE, R.D., SCOTT, V.D., *Met. Technol.* 11, 231 (1984).

WILLIAMSON, D.L.; OZTURK, O.; WEI, R; WILBUR, P.J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. *Surface and coatings technology* 65 (1994) p.15-23

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

ZHAO CHENG, C. X. LI, H. DONG, T. BELL, *Surface & Coatings Technology* 191, (2005), p. 195-200

ZUM GAHR, K. H. *Microstructure and wear of materials*. New York: Elsevier, 1987.