

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

Tese de Doutorado

Avaliação do Efeito de Modificações
Superficiais a Plasma no Desempenho do Aço
AISI 316 Frente ao Desgaste e Corrosão

Autor: Reinaldo Borges de Oliveira Júnior
Orientador(a): Dra. Geralda Cristina Durães de Godoy

Belo Horizonte, Junho de 2011

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

Reinaldo Borges de Oliveira Júnior

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS
A PLASMA NO DESEMPENHO DO AÇO AISI 316 FRENTE
AO DESGASTE E CORROSÃO

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

Área de concentração: Engenharia de Superfícies.

Orientador(a): Dra. Geralda Cristina Durães de Godoy.

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2011

Creio que não exista uma estrada principal na ciência... estamos numa floresta e descobrimos o nosso caminho por ensaios e erros, construindo nossas próprias estradas à medida que avançamos.

Max Born

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, que sempre contribuíram e se sacrificaram para a minha formação, além de dividir comigo todo o estresse decorrente de uma tese.

À minha família (irmãs, cunhados e sobrinhos), pela torcida e incentivo.

À professora Dra. Cristina Godoy, pela confiança, oportunidade e condições de trabalho.

Aos companheiros de laboratório, pelas ajudas e espírito de equipe; em especial à: Stephano Piva e Rodrigo Melo, pela competência e Tiago Ornelas, pela constante boa vontade e disposição em ajudar.

Ao professor Dr. César Bozzi, pelas discussões e grande ajuda nas medidas de perfilometria 3D para análise inicial de desgaste.

À pesquisadora Dra. Mônica Schvartzman, pela imensa colaboração nas medidas de corrosão.

Ao Carlos Llanes, companheiro de doutorado que se transformou em amigo, pela amizade, companheirismo e grande hospitalidade durante minha estada na UFES.

À Patrícia, pela imensa colaboração no uso do MEV.

À Andréa, pelas medidas iniciais de difração de raios X.

Aos funcionários da secretaria da pós-graduação Cida e Néilson.

Ao meu AMOR, minha companheira que sempre está ao meu lado.

Ao CNPq e FAPEMIG, pela bolsa e financiamentos de projetos.

RESUMO

Para melhorar a resistência ao desgaste por deslizamento a seco, cavitação e corrosão do aço AISI 316 foram utilizados dois tipos de tratamento de superfície: tratamento por difusão termoquímica a plasma e deposição de filme por PAPVD (Deposição Física de Vapor Assistida por Plasma). Cinco sistemas foram estudados; o substrato (aço inoxidável austenítico AISI 316), o sistema carbonetado (aço inoxidável austenítico AISI 316 carbonetado a plasma durante quatro horas a 475°C), o sistema sequencial (aço inoxidável austenítico AISI 316 carbonetado durante duas horas a 475°C seguido de nitretação por duas horas a 450°C), e os respectivos sistemas duplex: Duplex carbonetado (aço inoxidável austenítico AISI 316 carbonetado a plasma durante quatro horas a 475°C e revestido com (Cr,Al)N (espessura nominal de 2,5 µm)) e duplex sequencial (aço inoxidável austenítico AISI 316 carbonetado durante duas horas a 475°C seguido de nitretação por duas horas a 450°C e revestido com (Cr,Al)N (espessura nominal de 2,5 µm)).

Os sistemas foram caracterizados por microscopia de elétrons por varredura (MEV), espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS), espectroscopia de emissão óptica por centelhamento (GDOES), difração de raios X configuração θ -2 θ (DRX), perfilometria, teste de adesão Rockwell C, microdureza Knoop e Vickers e indentação instrumentada. Os sistemas foram submetidos aos testes de desgaste por deslizamento a seco na configuração pino sobre disco, erosão cavitacional vibratória e polarização anódica potenciodinâmica.

Os resultados dos testes de desgaste por deslizamento indicaram um desempenho muito superior dos sistemas duplex em relação aos outros sistemas. O sistema duplex carbonetado teve melhor desempenho que o sistema duplex sequencial. A comparação entre os sistemas apenas tratados por difusão a plasma mostrou melhor desempenho do sistema carbonetado. Os quatro sistemas tiveram melhor desempenho que o aço AISI 316.

Os testes de erosão cavitacional vibratória indicaram melhor desempenho dos sistemas duplex devido ao grande aumento do tempo de incubação. Os sistemas tratados por difusão a plasma também mostraram desempenho muito superior ao aço AISI 316.

A resistência à corrosão em meio de NaCl e H₂SO₄ dos sistemas tratados por difusão a plasma e duplex foi maior em comparação ao aço AISI 316, permitindo, desta forma, a aplicação deste aço em situações que exigem resistência mecânica e à corrosão simultaneamente.

ABSTRACT

In order to improve the sliding wear, cavitation erosion and corrosion resistance of AISI 316 stainless steel, two surface treatments have been realized: Thermochemical plasma diffusion and PAPVD film deposition (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition). Five systems have been studied: Substrate (AISI 316 stainless steel), carburizing system (AISI 316 plasma carburizing during 4 hours at 475 °C) sequential system (AISI 316 plasma carburizing during 2 hours at 475 °C and plasma nitriding during 2 hours at 450 °C), carburizing duplex system (AISI 316 plasma carburizing during 4 hours at 475 °C and (Cr,Al)N deposition (2,5 µm)) and sequential duplex system (AISI 316 plasma carburizing during 2 hours at 475 °C, plasma nitriding during 2 hours at 450 °C and (Cr,Al)N deposition (2,5 µm)).

The systems have been characterized by: SEM (Scanning Electron Microscopy), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), profile 3D, Rockwell C adhesion test, micro-hardness Vickers and Knoop and instrumented indentation. The performance tests have been realized: Dry sliding wear in configuration pin on disc, vibratory cavitation erosion and anodic polarization.

The sliding wear results have shown the best performance of the duplex systems. The carburizing system has shown better performance than sequential system. All systems have been more resistant than AISI 316 stainless steel.

The erosion cavitation results have shown excellent performance of the duplex systems due to incubation period increase. The plasma treatments also have shown better performance than AISI 316 stainless steel.

The corrosion resistance in NaCl and H₂SO₄ environment of the plasma treated systems and duplex systems have been greater than AISI 316 stainless steel. Therefore, the modified AISI 316 stainless steel can be applied in situations that needs mechanical and corrosion resistance simultaneously.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: Influência da velocidade de deslizamento sobre o desgaste.....	16
FIGURA 3.2: (a) Bolhas próximas a superfície de um metal. (b) Colapso das bolha causando a remoção de material da superfície.....	18
FIGURA 3.3: Esquema de circuito elétrico de um sistema de corrosão.....	23
FIGURA 3.4: Curva de limiar T-t para os aços investigados por Sun, construída baseada em dados experimentais.....	30
FIGURA 3.5: Coeficientes de difusão D das amostras tratadas.....	31
FIGURA 3.6: Valores do coeficiente de difusão ($\ln D$) e da energia de ativação Q para a difusão.....	31
FIGURA 3.7: Perfis de profundidade da dureza Knoop.....	32
FIGURA 3.8: Perfis de profundidade da dureza Knoop.....	37
FIGURA 3.9: Perfis de concentração do N (a) e perfis de dureza (b) do aço 304L nitretado a plasma em 450°C para diferentes tempos.....	38
FIGURA 3.10: Perfis de dureza das camadas carbonetadas sobre o aço AISI 316.....	40
FIGURA 3.11: Curvas de polarização anódica do aço AISI 316 (<i>untreated</i>), AISI 316 carbonetado (<i>carburised</i>), AISI 316 nitretado (<i>nitrided</i>) e AISI com implantação simultânea de nitrogênio e carbono (<i>hybrid</i>).....	41
FIGURA 3.12: Perfis de dureza através das camadas tratadas produzidas por nitretação (<i>nitriding</i>) e por processo híbrido (<i>hybrid</i>) em 410°C por 15 horas sobre o aço AISI 321.....	42
FIGURA 3.13: Perda de volume por desgaste das amostras.....	44
FIGURA 3.14: Trilhas de desgaste sobre as amostras.....	44
FIGURA 3.15: Dureza (GPa) X carga aplicada (mN) nas amostras.....	45
FIGURA 3.16: Perfis de profundidade obtidos por GDOES de N e C para amostras de aço AISI 316 tratadas a plasma.....	46
FIGURA 3.17: Perfis de profundidade obtidos por GDOES em amostras com: (a) simultânea nitretação e carbonetação (8(C+N)); (b) nitretada e posteriormente carbonetada (4N-4C) e	

(c) nitretada e posteriormente carbonetada a 450°C (4N-4C450). (<i>Intensity</i> = intensidade; <i>sputtering time</i> = tempo de erosão catódica).....	47
FIGURA 3.18: Curvas de polarização potenciodinâmica em 3,5% NaCl das amostras revestidas com CrN, CrAlN e do substrato (MS).....	53
FIGURA 3.19: Curvas de polarização de amostras cobertas com CrAlN ou TiAlN. (<i>Pitting potential</i> = potencial de pite; <i>passive region</i> = região passiva; <i>current density</i> = densidade de corrente).....	54
FIGURA 3.20: Potencial de pite (<i>pitting potential</i>) em função da razão atômica (<i>atomic ratio</i>) Al/Cr e Al/Ti.....	54
FIGURA 3.21: Variação da microdureza Vickers (<i>Micro-Hardness</i>) e do parâmetro de rede (<i>Lattice Parameter</i>) em função do teor de Al em filme de (Cr,Al) _{1-x} N _x	56
FIGURA 3.22: Diagrama esquemático mostrando o parâmetro de rede do CrAlN e a transição de fase B1-B4 em função do conteúdo de AlN no filme. (<i>Lattice parameter</i> = parâmetro de rede).....	56
FIGURA 4.1: Modificação dos perfis de rugosidade e ondulação de acordo com o comprimento de corte do filtro.....	62
FIGURA 4.2: Comparação dos valores de Ra para diferentes perfis.....	64
FIGURA 4.3: <i>Skewness</i> da curva de distribuição de amplitudes.....	66
FIGURA 4.4: <i>Kurtosis</i> da curva de distribuição de amplitudes.....	67
FIGURA 4.5: Desenho esquemático mostrando a aparência das curvas de indentação instrumentada de acordo com as propriedades elástica/plástica dos materiais.....	68
FIGURA 4.6: Curva típica de carga/profundidade de indentação, com definição de alguns dados experimentais.....	69
FIGURA 4.7: Representação esquemática do processo de indentação instrumentada.....	69
FIGURA 5.1: Máquina politriz automática utilizada no lixamento e polimento das amostras.....	76
FIGURA 5.2: Perfilômetro T8000 da Hommelwerk.....	82
FIGURA 5.3: Esquema de padrões de adesão de recobrimentos finos pela técnica Rockwell-C.....	87

FIGURA 5.4: Equipamento de microdureza Tester da Future-Tech.....	88
FIGURA 5.5: Definição de t_i e t_{in} de acordo com a norma ASTM G32-03.....	93
FIGURA 5.6: <i>Flat Cell</i> modelo K 0235.....	94
FIGURA 6.1: Espectro EDS do sistema duplex carbonetado.....	96
FIGURA 6.2: Espectro EDS do sistema duplex sequencial.....	96
FIGURA 6.3: Imagem MEV transversal do substrato (SEI – 1000x).....	98
FIGURA 6.4: Imagem MEV transversal do sistema carbonetado (SEI – 1000x).....	98
FIGURA 6.5: Imagem MEV transversal do sistema duplex carbonetado (SEI – 1000x).....	99
FIGURA 6.6: Imagem MEV transversal do sistema duplex carbonetado (BEI – 5000x).....	99
FIGURA 6.7: MEV transversal do sistema sequencial (BEI – 5000x).....	100
FIGURA 6.8: Imagem MEV transversal do sistema duplex sequencial (SEI – 5000x).....	101
FIGURA 6.9: Espectro GDOES do substrato.....	102
FIGURA 6.10: Espectro GDOES do sistema carbonetado.....	103
FIGURA 6.11: Espectro GDOES do sistema duplex carbonetado.....	103
FIGURA 6.12: Espectro GDOES do sistema sequencial.....	104
FIGURA 6.13: Espectro GDOES do sistema duplex sequencial.....	105
FIGURA 6.14: Difratoograma do aço inoxidável austenítico AISI 316.....	107
FIGURA 6.15: Difratoograma do sistema carbonetado a plasma.....	108
FIGURA 6.16: Difratoograma do sistema duplex carbonetado.....	109
FIGURA 6.17: Difratoograma do sistema sequencial (carbonetação + nitretação).....	111
FIGURA 6.18: Difratoograma do sistema duplex sequencial.....	112
FIGURA 6.19: Comparação dos difratogramas de todos os sistemas.....	113
FIGURA 6.20: Comparação dos difratogramas do substrato com os sistemas modificados a plasma. Austenita expandida = aus. exp.....	114
FIGURA 6.21: Imagem MEV superficial do substrato.....	116

FIGURA 6.22: Imagem MEV superficial do sistema carbonetado.....	116
FIGURA 6.23: Imagem MEV superficial do sistema duplex carbonetado.....	117
FIGURA 6.24: Imagem MEV superficial do sistema sequencial – C + N.....	117
FIGURA 6.25: Imagem MEV superficial do sistema duplex sequencial.....	118
FIGURA 6.26: Parâmetros de rugosidade média S_a e S_q de todos os sistemas.....	120
FIGURA 6.27: Parâmetros (extremos) de amplitude de todos os sistemas.....	121
FIGURA 6.28: Parâmetros de assimetria de todos os sistemas.....	122
FIGURA 6.29: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do aço inoxidável austenítico AISI 316.....	122
FIGURA 6.30: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do sistema carbonetado.....	123
FIGURA 6.31: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do sistema duplex carbonetado.....	123
FIGURA 6.32: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do sistema sequencial.....	124
FIGURA 6.33: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do sistema duplex sequencial.....	124
FIGURA 6.34: Teste de adesão Rockwell C no sistema duplex carbonetado.....	126
FIGURA 6.35: Teste de adesão Rockwell C no sistema duplex sequencial.....	127
FIGURA 6.36: Comparação de HV entre substrato X sistemas tratados por difusão a plasma.....	128
FIGURA 6.37: Comparação de HV entre todos os sistemas sob várias cargas.....	129
FIGURA 6.38: Microdureza Knoop de todos os sistemas.....	132
FIGURA 6.39 a: Ultra-microdureza dos sistemas tratados a plasma em função da força aplicada (carbonetado e sequencial).....	135

FIGURA 6.39 b: Ultra-microdureza dos sistemas tratados a plasma em função da profundidade de penetração (carbonetado e sequencial).....	136
FIGURA 6.40 a: Ultra-microdureza dos sistemas duplex em função da força aplicada (duplex carbonetado e duplex sequencial).....	137
FIGURA 6.40 b: Ultra-microdureza dos sistemas duplex em função da profundidade de penetração (duplex carbonetado e duplex sequencial).....	137
FIGURA 6.41 a: Comparação dos valores de ultra-microdureza de todos os sistemas em função da força aplicada.....	138
FIGURA 6.41 b: Comparação dos valores de ultra-microdureza de todos os sistemas em função da profundidade de penetração.....	138
FIGURA 6.42: Medida da profundidade máxima de indentação em função da carga aplicada.....	139
FIGURA 6.43: Módulo de Elasticidade de todos os sistemas em função da força aplicada.....	140
FIGURA 6.44: Medida de dureza transversal do sistema duplex carbonetado.....	141
FIGURA 6.45: Medida de dureza transversal do sistema duplex sequencial.....	142
FIGURA 6.46: Coeficiente de atrito do aço inoxidável austenítico.....	143
FIGURA 6.47: Espectro EDS da trilha de desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316.....	144
FIGURA 6.48: Quantificação do espectro EDS na trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316.....	144
FIGURA 6.49: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316.....	145
FIGURA 6.50: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do substrato.....	145
FIGURA 6.51: Coeficiente de atrito do sistema carbonetado.....	146
FIGURA 6.52: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema carbonetado.....	147
FIGURA 6.53: Análise quantitativa de EDS na trilha de desgaste do sistema carbonetado.....	147
FIGURA 6.54: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do sistema carbonetado..	148

FIGURA 6.55: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema carbonetado.....	149
FIGURA 6.56: Coeficiente de atrito do sistema duplex carbonetado.....	150
FIGURA 6.57: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.....	151
FIGURA 6.58: Análise quantitativa do EDS na trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.....	151
FIGURA 6.59: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.....	152
FIGURA 6.60: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.....	153
FIGURA 6.61: Coeficiente de atrito do sistema sequencial.....	153
FIGURA 6.62: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema sequencial.....	154
FIGURA 6.63: Análise quantitativa EDS na trilha de desgaste do sistema sequencial.....	155
FIGURA 6.64: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do sistema sequencial.....	156
FIGURA 6.65: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema sequencial.....	156
FIGURA 6.66: Coeficiente de atrito do sistema duplex sequencial.....	157
FIGURA 6.67: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.....	157
FIGURA 6.68: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.....	158
FIGURA 6.69: Análise quantitativa de EDS na trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.....	158
FIGURA 6.70: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.....	159
FIGURA 6.71: Trilha de desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316 (35 X – BEI).....	160
FIGURA 6.72: Trilha de desgaste do sistema carbonetado (35X – BEI).....	160
FIGURA 6.73: Trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado (35X – BEI).....	161
FIGURA 6.74: Trilha de desgaste do sistema sequencial (35X – BEI).....	161
FIGURA 6.75: Trilha de desgaste do sistema duplex sequencial (35X – BEI).....	162

FIGURA 6.76: Visão geral comparativa das trilhas de desgaste de todos os sistemas.....	163
FIGURA 6.77: Perfil 3D da trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316.....	164
FIGURA 6.78: Perfil 3D da trilha de desgaste do sistema carbonetado.....	164
FIGURA 6.79: Perfil 3D da trilha de desgaste invertida do sistema duplex carbonetado....	165
FIGURA 6.80: Perfil 3D da trilha de desgaste do sistema sequencial.....	165
FIGURA 6.81: Perfil 3D da trilha de desgaste invertida do sistema duplex sequencial.....	166
FIGURA 6.82: Coeficiente de atrito do sistema carbonetado.....	168
FIGURA 6.83: Coeficiente de atrito do sistema sequencial.....	168
FIGURA 6.84: Trilha de desgaste do sistema carbonetado (50X – BEI).....	169
FIGURA 6.85: Espectro EDS do sistema carbonetado.....	170
FIGURA 6.86: Mapeamento por raios X para detecção de oxigênio na trilha de desgaste do sistema carbonetado.....	170
FIGURA 6.87: Trilha de desgaste do sistema sequencial (50 X – BEI).....	171
FIGURA 6.88: Espectro EDS do sistema sequencial.....	171
FIGURA 6.89: Mapeamento por raios X para detecção de oxigênio na trilha de desgaste do sistema sequencial.....	172
FIGURA 6.90: Debris correspondentes ao primeiro regime de desgaste (esquerda) e segundo regime de desgaste (direita) (foto digital).....	173
FIGURA 6.91: Debris de coloração marrom referentes ao período de oscilação do coeficiente de atrito (50X – BEI).....	173
FIGURA 6.92: Debris de coloração marrom referentes ao período de oscilação do coeficiente de atrito (200X – BEI).....	174
FIGURA 6.93: Espectro EDS dos debris de coloração marrom referentes ao período de oscilação do coeficiente de atrito (200X – BEI).....	174
FIGURA 6.94: Debris de coloração cinza referentes ao período do regime final de desgaste (50X – BEI).....	175
FIGURA 6.95: Debris de coloração cinza referentes ao período do regime final de desgaste (200X – BEI).....	175

FIGURA 6.96: Espectro EDS dos debrís de coloração cinza referentes ao período do regime final de desgaste (200X – BEI).....	176
FIGURA 6.97: Perfilometria 3D da trilha de desgaste do sistema carbonetado.....	177
FIGURA 6.98: Perfilometria 3D da trilha de desgaste do sistema sequencial.....	177
FIGURA 6.99: Coeficiente de atrito do sistema duplex carbonetado.....	179
FIGURA 6.100: Coeficiente de atrito do sistema duplex sequencial.....	179
FIGURA 6.101: Imagem por MEV da trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado (50X – SEI).....	180
FIGURA 6.102: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.....	180
FIGURA 6.103: Mapeamento por raios X sobre a trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado – Elemento alumínio.....	181
FIGURA 6.104: Imagem por MEV da trilha de desgaste do sistema duplex sequencial (50X – SEI).....	181
FIGURA 6.105: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.....	182
FIGURA 6.106: Mapeamento por raios X sobre a trilha de desgaste do sistema duplex sequencial – Elemento alumínio.....	182
FIGURA 6.107: Imagem de perfilometria 3D sobre a trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.....	183
FIGURA 6.108: Imagem de perfilometria 3D sobre a trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.....	183
FIGURA 6.109: Perda de massa acumulada por tempo de cavitação dos sistemas substrato, carbonetado e sequencial.....	186
FIGURA 6.110: Perda de massa acumulada por tempo de cavitação dos sistemas carbonetado e duplex carbonetado.....	187
FIGURA 6.111: Perda de massa acumulada por tempo de cavitação dos sistemas sequencial e duplex sequencial.....	188

FIGURA 6.112: Comparação da perda de massa acumulada por tempo de cavitação entre todos os sistemas.....	188
FIGURA 6.113: Perfil de rugosidade da superfície do substrato em 80% t_{in} (42 min.).....	190
FIGURA 6.114: Perfil de ondulação do sistema carbonetado correspondente a 80% t_{in} (600 min.).....	190
FIGURA 6.115: Perfil de rugosidade do sistema carbonetado correspondente a 80% t_{in} (600 min.).....	191
FIGURA 6.116: Perfil de ondulação do sistema duplex carbonetado correspondente a 80% t_{in} (1099 min.).....	191
FIGURA 6.117: Perfil de rugosidade do sistema duplex carbonetado correspondente a 80% t_{in} (1099 min.).....	192
FIGURA 6.118: Perfil de ondulação do sistema sequencial correspondente a 80% t_{in} (322 min.).....	192
FIGURA 6.119: Perfil de rugosidade do sistema sequencial correspondente a 80% t_{in} (322 min.).....	193
FIGURA 6.120: Perfil de ondulação do sistema duplex sequencial correspondente a 80% t_{in} (948 min.).....	193
FIGURA 6.121: Perfil de rugosidade do sistema duplex sequencial correspondente a 80% t_{in} (948 min.).....	194
FIGURA 6.122: Imagem MEV do aço inoxidável AISI 316 após cavitação (270 min.) (15X).....	195
FIGURA 6.123: Perfil de ondulação do aço AISI 316 após a cavitação (270 min.).....	195
FIGURA 6.124: Perfil de rugosidade do aço AISI 316 após a cavitação (270 min.).....	195
FIGURA 6.125: Imagem MEV do sistema carbonetado após cavitação (2160 min.) (15X).....	196
FIGURA 6.126: Perfil de ondulação do sistema carbonetado após a cavitação (2160 min.).....	197
FIGURA 6.127: Perfil de rugosidade do sistema carbonetado após a cavitação (2160 min.).....	197

FIGURA 6.128: Imagem MEV do sistema duplex carbonetado após cavitação (2160 min.) (15X).....	198
FIGURA 6.129: Perfil de ondulação do sistema duplex carbonetado após a cavitação (2160 min.).....	198
FIGURA 6.130: Perfil de rugosidade do sistema duplex carbonetado após a cavitação (2160 min.).....	198
FIGURA 6.131: Espectro EDS do sistema duplex carbonetado após o ensaio de cavitação (2160 min.).....	199
FIGURA 6.132: Imagem MEV do sistema sequencial após cavitação (1620 min.) (15X).....	200
FIGURA 6.133: Perfil de ondulação do sistema sequencial após a cavitação (1620 min.).....	200
FIGURA 6.134: Perfil de rugosidade do sistema sequencial após a cavitação (1620 min.).....	200
FIGURA 6.135: Imagem MEV do sistema duplex sequencial após cavitação (2040 min.) (15X).....	201
FIGURA 6.136: Perfil de ondulação do sistema duplex sequencial após a cavitação (2040 min.).....	201
FIGURA 6.137: Perfil de rugosidade do sistema duplex sequencial após a cavitação (2040 min.).....	202
FIGURA 6.138: Espectro EDS do sistema duplex sequencial após o ensaio de cavitação (2040 min.).....	203
FIGURA 6.139: Parâmetros de amplitude Sa e Sq de todos os sistemas após o ensaio de erosão cavitacional vibratória.....	204
FIGURA 6.140: Parâmetros de amplitude Sp, Sv e St de todos os sistemas após o ensaio de erosão cavitacional vibratória.....	204
FIGURA 6.141: Polarização anódica em H ₂ SO ₄ 0,1M de todos os sistemas.....	206
FIGURA 6.142: Superfície do substrato após corrosão em H ₂ SO ₄	208
FIGURA 6.143: Superfície do sistema carbonetado após corrosão em H ₂ SO ₄	209

FIGURA 6.144: Superfície do sistema sequencial após corrosão em H ₂ SO ₄	209
FIGURA 6.145: Superfície do sistema duplex carbonetado após corrosão em H ₂ SO ₄	210
FIGURA 6.146: EDS da superfície do sistema duplex carbonetado após corrosão em H ₂ SO ₄	210
FIGURA 6.147: Superfície do sistema duplex sequencial após corrosão em H ₂ SO ₄	211
FIGURA 6.148: EDS da superfície do sistema duplex sequencial após corrosão em H ₂ SO ₄	211
FIGURA 6.149: Polarização anódica em NaCl 3,5% do sistemas estudados.....	212
FIGURA 6.150: Imagem MEV da superfície do substrato após corrosão em NaCl 3,5%...214	
FIGURA 6.151: Imagem MEV da superfície do sistema carbonetado após corrosão em NaCl 3,5%.....	214
FIGURA 6.152: Imagem MEV da superfície do sistema sequencial após corrosão em NaCl 3,5%.....	215
FIGURA 6.153: Imagem MEV da superfície do sistema duplex carbonetado após corrosão em NaCl 3,5%.....	217
FIGURA 6.154: Imagem MEV da superfície do sistema duplex sequencial após corrosão em NaCl 3,5%.....	217
FIGURA 6.155: Espectro EDS da superfície do sistema duplex carbonetado após corrosão em NaCl 3,5%.....	218
FIGURA 6.156: Espectro EDS da superfície do sistema duplex sequencial após corrosão em NaCl 3,5%.....	218

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1: Sistemas estudados.....	75
TABELA 5.2: Detalhes da produção dos sistemas (modificação superficial e recobrimento).....	77
TABELA 5.3: Tempo total de erosão cavitacional em cada sistema de estudo.....	92
TABELA 6.1: Composição química do substrato.....	95
TABELA 6.2: Porcentagem atômica relativa de Al e Cr nos sistemas duplex.....	97
TABELA 6.3: Resumo dos resultados da espessura dos revestimentos e profundidade das camadas tratadas (μm) – MEV/GDOES.....	107
TABELA 6.4: Comparação dos ângulos 2θ a partir do substrato referentes à austenita expandida.....	114
TABELA 6.5: Parâmetros de textura superficial.....	119
TABELA 6.6: Microdureza Vickers (HV) de todos os sistemas.....	130
TABELA 6.7: Microdureza Knoop (HK) de todos os sistemas.....	132
TABELA 6.8: Dureza de indentação (H_{IT}) medida em Gpa de todos os sistemas.....	134
TABELA 6.9: Profundidade máxima de indentação (h_{max}) medida em μm de todos os sistemas.....	134
TABELA 6.10: Módulo de Elasticidade (E) medido em Gpa de todos os sistemas.....	135
TABELA 6.11: Valores de volume de desgaste, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste.....	166
TABELA 6.12: Valores de volume de desgaste, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste sob força de 10 N dos sistemas tratados a plasma.....	178
TABELA 6.13: Valores de volume de desgaste, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste sob força de 20 N dos sistemas duplex.....	184
TABELA 6.14: Valores do tempo de incubação, máxima taxa de erosão e perda de massa acumulada em 2000 minutos de todos os sistemas.....	184

TABELA 6.15: Parâmetros de textura superficial dos sistemas após a erosão cavitacional vibratória.....	203
TABELA 6.16: Valores de potencial de corrosão e corrente de corrosão em meio de H ₂ SO ₄ 0,1M.....	207
TABELA 6.17: Valores de potencial de corrosão e corrente de corrosão em meio de NaCl 3,5%.....	213

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Introdução	1
CAPÍTULO 2 – Objetivos	4
2.1 – Objetivos Gerais.....	4
2.2 – Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO 3 – Revisão Bibliográfica	6
3.1 – Desgaste.....	6
3.1.1 – Mecanismos de Desgaste.....	9
3.1.1.1 – Desgaste por Adesão.....	9
3.1.1.2 – Desgaste Abrasivo.....	10
3.1.1.3 – Desgaste Abrasivo por Fratura Frágil.....	11
3.1.1.4 – Desgaste Abrasivo por Fratura Dúctil.....	12
3.1.2 – Desgaste Abrasivo em Materiais de Engenharia.....	13
3.1.3 – Desgaste por Deslizamento a Seco.....	13
3.1.3.1 – O Atrito no Deslizamento.....	15
3.1.3.2 – Influência da Força Normal Sobre o μ em Superfícies que Contém Óxido.....	15
3.1.3.3 – Influência da Temperatura Sobre o μ	16
3.1.3.4 – Influência da Velocidade de Deslizamento Sobre o Desgaste.....	16
3.1.4 – Desgaste de Cerâmicas.....	17
3.1.5 – Algumas Regras Gerais no Desgaste por Deslizamento.....	17
3.2 – Erosão Cavitação.....	18
3.2.1 – Ensaios de Erosão por Cavitação Vibratória.....	20
3.2.2 – Tempo de Incubação.....	21

3.2.3 – Seleção de Materiais para a Aplicação em Condições de Erosão Cavitacional.....	21
3.3 – Corrosão.....	22
3.3.1 – Corrosão Intergranular.....	26
3.3.2 – Corrosão por Pites.....	26
3.3.3 – Corrosão Uniforme.....	27
3.3.4 – Corrosão sob Tensão.....	27
3.4 – A Escolha do Substrato (Aço inoxidável austenítico AISI 316).....	28
3.5 – O Processo de Nitretação a Plasma.....	32
3.6 – O Processo de Carbonetação a Plasma.....	39
3.7 – O Processo Sequencial a Plasma.....	42
3.8 – A Estrutura da Austenita Expandida – Fase S.....	47
3.9 – O Processo de Deposição Física de Vapor Assistido por Plasma – PAPVD.....	50
3.10 – O Recobrimento de (Cr,Al)N.....	52
3.11 – Sistemas Duplex.....	57
CAPÍTULO 4 – Técnicas Utilizadas.....	61
4.1 – Perfilometria 3D.....	61
4.1.1 – Medidas Topográfica 2D x 3D.....	63
4.1.2 – Parâmetro Sa.....	64
4.1.3 – Parâmetro Sq.....	64
4.1.4 – Parâmetros Sp e Sv.....	65
4.1.5 – Parâmetro St.....	65
4.1.6 – Parâmetro Sz.....	65
4.1.7 – Parâmetro Ssk.....	65
4.1.8 – Parâmetro Sku.....	66

4.2 – Indentação Instrumentada (ultramicro dureza).....	67
4.3 – Microscopia de Elétrons de Varredura e Espectroscopia de Raios X Dispersivo em Energia (MEV e EDS).....	70
4.4 – Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento (GDOES - <i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy</i>).....	72
4.5 – Difração de Raios X (DRX).....	73
CAPÍTULO 5 – Metodologia	75
5.1 – Preparação do Substrato.....	75
5.2 – Produção dos Demais Sistemas.....	77
5.2.1 – Processo de Carbonetação a Plasma.....	78
5.2.2 – Processo Sequencial a Plasma.....	78
5.2.3 – Processo de Deposição de Revestimento por PAPVD.....	79
5.3 – Caracterização dos Sistemas.....	79
5.3.1 – Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento (GDOES).....	79
5.3.2 – Caracterização Estrutural por Difração de Raios X.....	80
5.3.3 – Microscopia de Elétrons por Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X Dispersiva em Energia (EDS).....	81
5.3.4 – Perfilometria Tridimensional.....	82
5.3.4.1 – Perfilometria para a Medição da Rugosidade Inicial dos Sistemas.....	83
5.3.4.2 – Perfilometria 3D para a Determinação do Volume Desgastado e Geração de Imagens Topográficas do Desgaste.....	84
5.3.4.3 – Perfilometria 3D para a Avaliação da Topografia da Superfície dos Sistemas Submetidos a Erosão Cavitação Vibratória.....	85
5.3.5 – Teste de Adesão Rockwell C.....	86
5.3.6 – Testes de Dureza.....	87
5.3.6.1 – Microdureza dos Sistemas.....	87
5.3.6.2 – Ensaio de Dureza por Indentação Instrumentada (Ultra-Microdureza).....	88

5.3.6.3 – Ultra-Microdureza Transversal dos Sistemas.....	89
5.4 – Ensaio de Desgaste por Deslizamento na Configuração Pino sobre Disco.....	89
5.5 – Ensaio de Erosão Cavitacional Vibratória.....	90
5.5.1 – Determinação do Tempo de Incubação e Taxa de Desgaste.....	92
5.6 – Ensaio de Corrosão.....	93
CAPÍTULO 6 – Resultados e Discussão.....	95
6.1 – Análise Química do Substrato.....	95
6.2 – Composição Química da Superfície dos Sistemas de Estudo.....	96
6.3 – Microscopia de Elétrons de Varredura Transversal.....	97
6.4 – Perfil de Composição Química.....	101
6.4.1 – Comparação MEV X GDOES.....	106
6.5 – Análise Estrutural – Difração de Raios X (DRX).....	107
6.6 – Microscopia de Elétrons de Varredura Transversal.....	115
6.7 – Perfilometria Inicial.....	118
6.8 – Teste de Adesão Rockwell C.....	124
6.9 – Medidas de Dureza Superficial (Topo).....	128
6.9.1 – Microdureza Vickers – HV.....	128
6.9.2 – Microdureza Knoop – HK.....	131
6.9.3 – Indentação Instrumentada (Ultra-microdureza).....	133
6.9.4 – Ultra-microdureza Transversal.....	141
6.10 – Influência dos Tratamentos Superficiais no Desempenho dos Sistemas Frente ao Desgaste, Erosão Cavitacional e Corrosão.....	142
6.10.1 – Desgaste por Deslizamento na Configuração Pino sobre Disco.....	143
6.10.1.1 – Força Normal de 15 N (Todos os Sistemas).....	143
6.10.1.2 – Força Normal de 10 N (Sistemas Carbonetado e Sequencial).....	167

6.10.1.3 – Força Normal de 20 N (Sistemas Duplex Carbonetado e Duplex Sequencial).....	178
6.10.2 – Desgaste por Erosão Cavitacional Vibratória.....	184
6.10.3 – Corrosão: Polarização Anódica Potenciodinâmica.....	205
6.10.3.1 – Corrosão em H ₂ SO ₄	206
6.10.3.2 – Corrosão em NaCl.....	212
CAPÍTULO 7 – Conclusões.....	219
CAPÍTULO 8 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	225
CAPÍTULO 9 – Referências Bibliográficas.....	226

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Pode-se dizer que neste novo milênio estamos vivendo uma era de rápidas mudanças. Produtos cada vez mais sofisticados, de alta tecnologia, alto desempenho, maior consumo por parte das pessoas e conseqüentemente, maior produção por parte das indústrias. Dentro deste contexto, algumas das limitações ao avanço das indústrias de manufaturas no século XXI são relatadas à superfície [1]. Muitos sistemas mecânicos, com o objetivo de se conseguir maior produtividade, maior eficiência e menor consumo de energia, devem operar sob as mais severas condições, tais como cargas intensas, altas velocidades de operação e ambientes agressivos. Conseqüentemente, muitos desafios no desenvolvimento de materiais devem ser superados, onde a combinação de várias propriedades, tais como resistência ao desgaste, fadiga, corrosão e capacidade de suportar carga são requeridas. Esses desafios podem ser resolvidos por meio da engenharia de superfícies com a utilização de sistemas modificados superficialmente via tecnologia de plasma e deposição de recobrimentos.

A engenharia de superfície abrange toda uma classe de processos que a partir de modificações na superfície visa melhorar o desempenho do material. Ela vem sendo apontada como uma inovadora e competitiva alternativa para produção de ferramentas de corte mais resistentes e confiáveis e, por meio da produção de recobrimentos tribológicos (recobrimentos resistentes ao desgaste) vem mostrando ser bastante promissora.

A engenharia de superfície, com a utilização da tecnologia de plasma, inclui, basicamente, dois processos de modificação mediante a mudanças de composição química superficial: processos de difusão e a deposição de recobrimentos. Na tentativa de se utilizar ambos os processos, vários componentes têm sido nitretados a plasma e posteriormente recobertos com uma camada de outro material de forma a se obter um melhor desempenho. Uma especial atenção tem sido dada ao desempenho de tais conjugados, denominados sistemas/conjugados duplex, frente ao desgaste, corrosão, fadiga, erosão por cavitação ou mesmo para servir como barreira térmica ou difusional [2-8].

Muitas falhas dos componentes industriais originam-se do fenômeno de desgaste, que consiste na remoção de material de superfícies sólidas resultante do contato e do movimento relativo entre elas [9]. Uma das maneiras mais efetivas de minimizar os danos causados pelo desgaste é tratar a superfície do material, isto é, modificar suas propriedades; desta forma, ela pode desempenhar funções distintas em relação ao volume (*bulk*) do material. A utilização de recobrimentos tribológicos visa diminuir o atrito e o

desgaste, reduzir custos e aumentar a eficiência dos materiais. Além da redução do desgaste e do aumento da eficiência, deseja-se o aumento da capacidade de suporte de carga (que pode ser conseguido mediante aos processos de difusão no substrato) e da confiabilidade dos componentes, bem como, a redução do uso de lubrificantes. O desenvolvimento de filmes processados por deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD – *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*) visa atender a estas novas exigências do mercado.

A necessidade do uso de conjugados duplex se deve ao fato de que recobrimentos processados por PAPVD se mostram eficazes quanto ao desempenho mecânico somente se o mesmo for depositado sobre um substrato de alta resistência mecânica [1]. Ligas especiais, tais como aços inoxidáveis austeníticos e geralmente ligas de titânio, são materiais que apresentam baixo limite de escoamento e, portanto, apresentam limitações no uso em aplicações que exigem alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão simultaneamente. Diante disso, há a necessidade de se endurecer a superfície do substrato por meio de processos de difusão a plasma (nitretação, carbonetação etc) antes de se depositar o recobrimento tribológico. Isso indica a importância do desenvolvimento de processos de endurecimento superficial que possam ser aplicados em ligas de baixa resistência mecânica, anterior à deposição de recobrimentos tribológicos. Isto levará a possibilidade de se utilizar ligas, tais como aços inoxidáveis austeníticos, com boa resistência à corrosão, em aplicações que se exigem também alta resistência mecânica superficial.

Deve ser salientado que o processo duplex não é simplesmente a mistura de dois tratamentos de superfície que podem individualmente produzir propriedades desejadas. O desempenho resultante do sistema duplex depende significativamente dos efeitos combinados dos dois tratamentos individuais, isto é, a sinergia dos processos é importante. Combinações não apropriadas e/ou controle incorreto dos parâmetros do processo, levará a um pior ao invés de melhor desempenho. Ou seja, deve-se observar se os efeitos do primeiro processo não são deteriorados pelo segundo e vice-versa.

Neste trabalho foi realizada a modificação superficial do substrato (aço inoxidável austenítico AISI 316) por carbonetação e carbonetação + nitretação a plasma para a posterior deposição do recobrimento (Cr,Al)N. Foi feita a investigação de um plasma constituído só de carbono para melhoria da resistência ao desgaste, produzindo uma superfície com austenita supersaturada de carbono sem a presença de carbonetos, com posterior deposição de um recobrimento tribológico de (Cr,Al)N. Além disso, foi realizado um processo sequencial de modificação superficial, carbonetação seguida de nitretação a plasma e posterior deposição de recobrimento tribológico.

Os processos de difusão a plasma foram conduzidos a baixas temperaturas ($\leq 475^{\circ}\text{C}$) evitando a formação de nitretos e/ou carbonetos de cromo que possam vir comprometer a resistência à corrosão do aço. A formação de uma superfície monofásica e com presença de uma austenita supersaturada com N e/ou C e livre de nitretos e/ou carbonetos, tem levado à minimização do desgaste adesivo e severo [7,10]. Uma configuração triodo foi utilizada no reator para a garantia da realização deste processo em tempos curtos. Espera-se desta forma que se desenvolva um novo processo tecnológico que possibilite a utilização com maior desempenho de ligas austeníticas de baixa resistência mecânica em aplicações que envolvam desgaste, fricção e ambientes corrosivos.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 – Objetivos Gerais

- Produzir em caráter inovador conjugados duplex processados a partir de plasma em configuração triodo a baixa temperatura, com deposição de recobrimentos finos de (Cr,Al)N via PAPVD.

- Proporcionar às ligas de baixa resistência mecânica de aços inoxidáveis austeníticos (especificamente AISI 316) a modificação superficial por difusão a plasma para que apresentem na superfície uma austenita expandida (solução sólida intersticial supersaturada de C e/ou N em Fe- γ / CFC) sem a presença de carbonetos e/ou nitretos de Cr, precipitação esta que pode vir a deteriorar a resistência à corrosão.

- Obter ligas austeníticas com alta resistência mecânica superficial de modo a apresentar melhor desempenho frente ao desgaste por deslizamento e erosão cavitacional, sem o comprometimento da resistência à corrosão.

2.2 – Objetivos Específicos

- Produzir por meio do processo “carbonetação a plasma em baixa temperatura em configuração triodo” substratos de aço inoxidável austenítico modificados superficialmente, constituídos somente de austenita expandida (solução sólida intersticial supersaturada de carbono em Fe- γ) sem presença de carbonetos de Cr.

- Realizar um processo sequencial a plasma para modificação superficial do substrato: “carbonetação + nitretação a plasma a baixa temperatura em configuração de triodo”. Aqui também deve-se evitar a precipitação de carbonetos e nitretos de Cr.

- Produzir conjugados duplex com a deposição de recobrimento do tipo (Cr,Al)N sobre o substrato aço inoxidável austenítico AISI 316 modificado superficialmente.

- Caracterizar estruturalmente os sistemas (substrato, sistemas modificados a plasma e duplex) por análise de microscopia de elétrons de alta resolução e análise de difração de raios X.

- Realizar medidas de GDOES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* – Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento) para verificar as profundidades das camadas modificadas obtidas pelos processos de carbonetação e carbonetação + nitretação a plasma e a espessura do recobrimento de (Cr,Al)N.
- Determinar a adesão do recobrimento/superfície modificada por testes de adesão Rockwell C.
- Determinar a microdureza e ultra-microdureza de todos os sistemas.
- Caracterizar as superfícies quanto à rugosidade.
- Realizar testes de desempenho: Desgaste por deslizamento a seco na configuração pino sobre disco, erosão cavitacional vibratória e corrosão (polarização anódica potenciodinâmica).

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado de forma breve a teoria sobre desgaste, cavitação e corrosão. Também são dadas as justificativas para a escolha do substrato (aço inoxidável austenítico AISI 316), dos processos de modificação superficial a plasma (carbonetação e carbonetação + nitretação) e do recobrimento (Cr,Al)N. São discutidos alguns resultados da literatura; como os parâmetros dos processos a plasma, o desempenho de sistemas semelhantes frente ao desgaste e corrosão, bem como alguns possíveis problemas que podem comprometer a resistência ao desgaste e/ou a resistência à corrosão dos sistemas modificados superficialmente e dos conjugados duplex.

3.1 – Desgaste

Nesta seção são descritos alguns conceitos de engenharia de superfície, tribologia e uma sucinta teoria e mecanismos de desgaste.

Em 1991, Rickerby e Matthews definiram Engenharia de Superfície como sendo o projeto de sistemas compósitos, isto é, sistemas recobrimento mais substrato, que possuem desempenho superior ao de seus componentes isoladamente. Em 1994, Cotell e Sprague [11] definiram Engenharia de Superfície como “o tratamento da superfície e de regiões próximas à superfície, de modo a permitir que esta desempenhe funções distintas das exigidas do material base”. Em 2001, Davis definiu a Engenharia de Superfície como sendo uma atividade multidisciplinar que se propõe a desenvolver modificações nas propriedades das superfícies de componentes de engenharia, de forma a melhorar sua aplicabilidade e seu desempenho. O conceito de Engenharia de Superfície foi evoluindo com o tempo, deixando cada vez mais claro que a superfície de componentes de engenharia 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 se inicia. Em 2008, Leyland ressaltou que a terminologia “Engenharia de Superfície” é bastante recente, não sendo encontrada na literatura antes de 1980, no entanto, atualmente é largamente reconhecida como uma importante disciplina científica e tecnológica com múltiplas aplicações.

De acordo com Holmberg e Matthews [12], Tribologia é o campo da ciência e tecnologia que trata das superfícies de contato em movimento relativo, desta forma, lida com fenômenos relativos ao atrito e ao desgaste. A redução e o controle do atrito e do desgaste

em ambientes industriais são de extrema importância por diversas razões, entre elas: o aumento da vida útil e melhoria do desempenho de máquinas e equipamentos, a conservação de fontes de matérias-primas escassas, a economia de energia e o aumento da segurança. Atualmente, os tratamentos de superfície e os recobrimentos tribológicos têm sido largamente utilizados pelos tribologistas como meios de se controlar o atrito e o desgaste de materiais.

A palavra tribologia deriva da palavra grega *tribos*, que tem o significado de atrito, de modo que uma tradução literal define a tribologia como a ciência que estuda o atrito. Essa interpretação é demasiadamente modesta.

Hutchings [9] definiu a tribologia como a ciência e tecnologia de interação de superfícies em movimento relativo, e abrange o estudo do atrito, desgaste e lubrificação. O grande objetivo da tribologia é estudar e entender o desgaste e o atrito, para adquirir ferramentas necessárias para controlá-los.

O desgaste pode ser definido como a remoção de material de superfícies sólidas como resultado de uma ação mecânica [13]. O desgaste é um fenômeno decorrente do atrito entre dois ou mais corpos, em que 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 entre outras.

A maneira como o material é removido da superfície, caracteriza os principais mecanismos de desgaste. A combinação de mecanismos de desgaste resultará em modos de desgaste [12].

Atrito é a resistência ao movimento que ocorre entre duas superfícies em contato. Atrito e desgaste são respostas de um tribo-sistema. Coeficientes de atrito e de desgaste são parâmetros que descrevem o estado de contato dos corpos em um tribo-sistema.

Quando duas superfícies são colocadas justapostas, a área real do contato (A_r) é muito menor do que a área de contato aparente (A), devido à micro-irregularidades presentes em qualquer superfície acabada. Os contatos são estabelecidos apenas em poucos picos das irregularidades e são nestas que as forças responsáveis pelo atrito atuam [14].

As forças tangenciais são responsáveis pela fricção (atrito), sendo duas importantes classes de movimento: deslizamento e rolamento. O coeficiente de atrito (μ) é definido como:

$$\mu = F/w, \quad \text{Eq.(3.1)}$$

onde F é a força tangencial (força de atrito) e w é a força normal. Para a maioria dos materiais deslizando em ambiente atmosférico, o valor de μ encontra-se entre aproximadamente 0,1 a 1.

A força de atrito é estudada baseada em três leis que foram desenvolvidas por Amonton [9]:

- 1) A força de atrito é proporcional à força normal aplicada.
- 2) A força de atrito é independente da área aparente de contato.
- 3) A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

As leis que foram desenvolvidas para quantificar o atrito entre corpos é muito usada pelos engenheiros e fornece valiosas informações no entendimento desse fenômeno. Porém, se faz necessário descobrir o quanto próxima essas leis são obedecidas em situações reais.

De acordo com Rabinowicz [13], as duas primeiras leis são, em geral, muito bem obedecidas na prática, embora ocorram exceções. Uma exceção à primeira lei ocorre no estudo de materiais extremamente duros como o diamante ou extremamente dúcteis como o Teflon. Em ambas situações a força de atrito obedece a equação:

$$F = \mu \cdot N^x, \quad \text{Eq.(3.2)}$$

em que μ é uma constante e x é uma fração que varia entre 0,66 a 1. Naturalmente, quando x for igual a 1, a primeira lei é obedecida.

Há outras situações em que o coeficiente de atrito pode depender da carga. Como exemplo, pode-se citar situações em que há uma camada de óxido na superfície metálica. Em baixas cargas, a camada de óxido permanece, sendo medido o coeficiente de atrito entre o metal com o óxido e a contraparte. Em altas cargas, a camada de óxido pode ser removida ou sofrer fratura, o que pode resultar no aumento do coeficiente de atrito, que nesta situação, refere-se ao metal exposto “sem óxido” e a contraparte. A mudança do par que estabelece o contato ocasiona alteração do coeficiente de atrito [9].

Os debris (fragmentos ou detritos de partículas) de desgaste são gerados do ambiente vizinho do sistema de deslizamento ou de diferentes mecanismos de desgaste. A influência destes no atrito e no desgaste pode ser considerável em algumas condições de contato, dependendo do diâmetro da partícula, da espessura do recobrimento e da

rugosidade da superfície, além da relação com a dureza do substrato. Quando uma partícula de desgaste é liberada de certa superfície, ela pode influenciar o comportamento tribológico do contato de duas formas: (1) Os detritos de desgaste podem não aderir no contato (ficarem livres) e alterar o atrito e o desgaste ou (2) podem se prender (aderir) à contraface para formar uma camada de transferência em que há uma significativa alteração das propriedades tribológicas. Assim, pode-se dizer que é formada uma nova contraface, acarretando a formação de um novo par de materiais [12].

Outra exceção à primeira lei envolve superfícies com recobrimentos duros depositados sobre materiais mais macios. Quando esses materiais são submetidos a cargas muito pequenas, as propriedades do recobrimento predominam durante o contato, pois ele não é danificado durante o deslizamento. Ao ser aplicada uma carga muito elevada, o recobrimento pode ser arrancado e as propriedades do substrato se tornam mais influentes.

No que se refere à segunda lei, variações são observadas em materiais muito macios e muito lisos. Sob essas condições, interações muito fortes entre as superfícies em contato ocorrem e a força de atrito se torna independente da carga e proporcional somente a área aparente de contato (que se aproxima muito da área real).

Relativo à terceira lei, o μ dinâmico para muitos sistemas é aproximadamente independente da velocidade de deslizamento em um grande intervalo (considerando metais), mas em altas velocidades, da ordem de dezenas e centenas de metros por segundo, o μ dinâmico diminui com o aumento da velocidade.

3.1.1 – Mecanismos de Desgaste

Existem diversas classificações para os mecanismos de desgaste e a nomenclatura ainda está por ser melhor definida. Isso de certa forma reflete a controvérsia sobre os reais fundamentos físicos do desgaste. Para efeito de classificação, pode-se dividir grosseiramente os principais mecanismos de desgaste em: adesão, abrasão, desgaste por fratura dúctil e desgaste por fratura frágil.

3.1.1.1 – Desgaste por Adesão

O termo adesão se refere à habilidade das estruturas atômicas formarem ligações superficiais com outros átomos, com os quais se estabelece contato intenso. A resistência à

adesão entre duas superfícies depende de propriedades como dureza, estrutura cristalina, capacidade de deformação, encruamento entre outras. Esses fatores, juntamente com a carga normal, afetam a área real de contato a uma dada temperatura.

O modelo adesivo considera a ocorrência do processo de desgaste entre duas superfícies submetidas a uma carga normal. Supõe-se que as rugosidades existentes nas duas superfícies são as responsáveis pela criação das zonas de contato. Desta maneira, parte da carga é transmitida para as bases das rugosidades, causando deformação plástica. Como as superfícies se deslizam uma em relação à outra, são formadas partículas de desgaste e algumas delas se aderem à superfície oposta que está deslizando. O aumento da intensidade da carga provocará aumento das zonas de contato e de suas áreas, dando origem a grandes partículas de desgaste.

Existem teorias para explicar a capacidade adesiva como resultado das forças de atração (magnética ou eletrostática) ou formação de ligações químicas ou do ponto de vista mais físico, de difusão de átomos através da rede cristalina.

Muitos processos de desgaste podem ser iniciados pelo mecanismo de adesão, porém, devido ao fato de que em todo desgaste há perda de material do par em contato com formação de fragmentos, é inevitável associá-los ao processo secundário de abrasão ou fadiga de superfície, este estabelecido quando há tensionamento cíclico.

3.1.1.2 – Desgaste Abrasivo

No desgaste abrasivo, material é removido ou deslocado de uma superfície mais macia por partículas duras ou por protuberâncias de alta dureza presentes em uma contraparte que se força e desliza sobre a superfície. Muitos termos têm sido usados para descrever a abrasão. Normalmente é feita a distinção entre abrasão de dois e três corpos. No desgaste abrasivo entre dois corpos, material é retirado ou deslocado pelas protuberâncias de alta dureza existentes na contraface, enquanto desgaste de três corpos é causado por partículas duras que se encontram livres para mover aleatoriamente entre as duas superfícies em movimento [9]. Em ambas as situações de desgaste abrasivo, o desgaste só irá ocorrer se existir uma superfície mais dura ou partículas duras e grandes o suficiente para desgastar o material em deslizamento. O formato e o tamanho das partículas abrasivas também são responsáveis pela ocorrência de desgaste mais agressivo ou não [9].

A abrasão entre dois corpos pode ocorrer simplesmente por diferença na dureza e rugosidade entre as duas superfícies que se deslizam, não completamente lubrificadas. A

taxa de desgaste por abrasão depende das propriedades da partícula; dureza, forma e tamanho. De acordo com Hutchings [9] seja:

H_a = dureza da partícula;

H_s = dureza da superfície;

se:

$H_a / H_s > 1,25$ = deformação plástica na superfície

$H_a / H_s < 1,2$ = abrasão menos agressiva (*soft*)

$H_a / H_s > 1,2$ = abrasão mais agressiva (*hard*)

Em relação à forma, partículas angulares causam maior taxa de desgaste do que partículas arredondadas. Em relação ao tamanho, quanto maior o tamanho da partícula, maior é a taxa de desgaste.

Em um tribo-sistema, as partículas duras presentes na interface podem ter sido originadas por: entrada de impureza, destacamento de partículas duras do próprio material ou fragmentos de desgaste (que podem se tornar abrasivos) vindos de outros mecanismos, como por exemplo, adesão.

O desgaste abrasivo pode envolver fluxo plástico e fratura frágil. Em algumas circunstâncias o fluxo plástico pode ocorrer sozinho, embora geralmente os dois efeitos ocorram juntos.

3.1.1.3 Desgaste Abrasivo por Fratura Frágil

Esse mecanismo de desgaste baseia-se na remoção de material pela propagação de trincas laterais. Para materiais frágeis e/ou processos de desgaste com alta severidade, o desgaste abrasivo pode ocorrer por este mecanismo.

A formação dessas trincas ocorre quando uma carga crítica w^* é excedida. w^* depende da tenacidade à fratura (K_{Ic}) e da dureza (H) [9].

$$w^* \propto (K_{Ic} / H)^3 K_c \quad \text{Eq.(3.3)}$$

Quanto maior a tenacidade e a dureza, menor é a taxa de desgaste. A dependência da tenacidade geralmente é mais forte que a da dureza. A equação (3.4) proposta por Evans e Marshall [15] reflete este fato:

$$Q = \alpha_5 w^{5/4} d^{1/2} / A^{1/4} K_c^{3/4} H^{1/2}, \quad \text{Eq.(3.4)}$$

onde Q é a taxa de desgaste, α_5 é uma constante dependente do material, w é a carga aplicada por cada partícula, d é a dimensão das partículas, A é a área em contato de N partículas, K_c é a tenacidade à fratura e H é a dureza.

Em baixas cargas ou com pequenas partículas o desgaste abrasivo pode ocorrer por fluxo plástico.

3.1.1.4 – Desgaste Abrasivo por Fratura Dúctil

Um material dúctil é aquele capaz de se deformar plasticamente. 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 (Eq. 3.5). 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:

$$Q = V/S = Kw/H, \quad \text{Eq.(3.5)}$$

em que 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 [9].

Em desgaste por deslizamento, o coeficiente dimensional de desgaste, k (k minúsculo), é mais utilizado e é definido por [9]:

$$k = K/H \quad \text{Eq.(3.6)}$$

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 [9]. k é útil para comparar taxas de desgaste em diferentes classes de materiais.

3.1.2 – Desgaste Abrasivo em Materiais de Engenharia

Sabe-se que o desgaste abrasivo pode ser predominantemente por deformação plástica ou por fratura. No primeiro caso, a dureza é um fator importante, já no segundo, a tenacidade desempenha um papel mais importante, embora a dureza também deva ser levada em conta.

Materiais com baixa tenacidade à fratura, tais como cerâmicos, tendem a ser duros, e a resistência por desgaste abrasivo por fratura frágil aumenta com a tenacidade. Materiais com alta tenacidade, tal como metais, tendem a ser mais macios e sofrem desgaste abrasivo por deformação plástica ao invés de fratura frágil.

A resistência ao desgaste nunca pode ser considerada uma propriedade intrínseca do material. A taxa de desgaste e os mecanismos de desgaste dependem não só da composição e micro-estrutura do material, mas também das condições em que ele é exposto.

3.1.3 – Desgaste por Deslizamento a Seco

Diferentes métodos experimentais têm sido usados para estudar o desgaste de materiais. Os experimentos em laboratório são utilizados para examinar o mecanismo com que ocorre o desgaste ou para simular aplicações e obter dados importantes sobre taxas de desgaste e coeficientes de atrito para uma dada aplicação. Para isso, deve-se ter um controle muito cuidadoso das variáveis que atuam no desgaste, pois uma pequena mudança nas condições pode ter grande influência no mecanismo de desgaste [9,13].

Nesta seção foi descrito como as variáveis do experimento afetam o comportamento do sistema corpo/contra-corpo (amostra/contra-parte). A discussão foi baseada em condições de deslizamento a seco, pois os testes de desgaste realizados nesta tese foram em configuração pino sobre disco com deslizamento a seco.

O desgaste por deslizamento ocorre quando duas superfícies sólidas deslizam uma sobre a outra. Em muitas aplicações de engenharia e em muitas investigações laboratoriais, as superfícies que escorregam não são lubrificadas. O desgaste resultante é frequentemente chamado de desgaste por deslizamento a seco, que normalmente ocorre em ar com certa umidade. Sob certas condições o desgaste por deslizamento pode gerar debris (fragmentos) que ocasionam desgaste por abrasão.

A medida contínua da força de atrito durante o teste de desgaste é usualmente feita por meio da medição da força tangencial na amostra. O atrito contínuo registra não somente valores numéricos de coeficiente de atrito, mas também alterações no comportamento do deslizamento. Essas alterações resultam de mudanças na natureza da superfície ou topografia, além de mudanças no mecanismo de desgaste.

O desgaste em condições de deslizamento depende da distância de deslizamento, da velocidade de deslizamento e do tempo de duração do teste. A velocidade de deslizamento afeta a taxa de dissipação de energia friccional e a temperatura da interface. O desgaste também depende da pressão de contato nominal entre as superfícies. Diversos outros fatores devem ser considerados e monitorados em testes de desgaste. A temperatura do teste é importante porque influencia as propriedades mecânicas dos materiais [16].

Estudos realizados por Bose *et al.* [17] demonstraram que a taxa de desgaste e os mecanismos de desgaste predominantes são extremamente dependentes e sensíveis às condições de teste. A umidade do ar também pode influenciar positiva ou negativamente na taxa de desgaste do material [9].

Em condições sem lubrificação ou lubrificadas, o deslizamento de um par (usualmente dissimilar) como em condições de contato entre dois corpos, a taxa de desgaste depende dos seguintes fatores: carga aplicada, dureza, pressão, limite de escoamento, tempo, velocidade de deslizamento, coeficiente de atrito, índice de plasticidade etc.

3.1.3.1 – O Atrito no Deslizamento

De acordo com Bowden e Tabor [9], a força de atrito surge de duas fontes: Uma força de adesão desenvolvida nas áreas de contato real entre as superfícies e a força de deformação das asperidades da superfície dura-macia. Desta forma, há duas contribuições para o coeficiente de atrito μ ; adesão e deformação. Segundo a teoria de Bowden e Tabor, μ não deveria exceder 0,3; no entanto, em muitas situações experimentais este valor é significativamente aumentado, ou seja, há contribuições de outros fatores. Duas contribuições dominam: encruamento e crescimento de junções.

O encruamento tende a aumentar o μ de adesão, mas provavelmente, o mais importante efeito é o de crescimento de junções. O coeficiente μ depende criticamente das condições experimentais em que ele é medido. O μ depende, muitas vezes fortemente, da composição e microestrutura do material.

No modelo de Bowden e Tabor é suposto que a área de contato verdadeira é determinada apenas pela força normal. Se o metal se deforma plasticamente ou não é determinado pelo critério de escoamento. A incorporação do critério de escoamento no modelo afeta significativamente as previsões. Quando o material é dúctil, considerável crescimento de junções pode ocorrer.

Os filmes de óxido podem desempenhar importante papel no comportamento ao deslizamento, pois o atrito entre as superfícies com óxido quase sempre é menor do que entre superfícies metálicas sem óxido.

3.1.3.2 – Influência da Força Normal Sobre o μ em Superfícies que Contém Óxido

Quando a força normal é pequena, o filme de óxido consegue separar as duas superfícies. O coeficiente de atrito é baixo, talvez porque o óxido age como um filme de baixa resistência ao cisalhamento, ou mais provavelmente, por causa da baixa ductilidade que limita o crescimento de junções. Quando a força normal aumenta, a transição ocorre para um maior valor de μ em decorrência da quebra do filme de óxido.

3.1.3.3 – Influência da Temperatura sobre o μ

Quando a temperatura de um metal em deslizamento aumenta, vários efeitos ocorrem: mudanças nas propriedades mecânicas, aumento na taxa de oxidação e transformação de fase podem ocorrer. Tudo isso influencia o comportamento de fricção. Geralmente, quando a temperatura aumenta, a ductilidade aumenta e o valor de μ também. Porém, pode acontecer de se atingir uma determinada temperatura que produza óxido espesso e o μ volta a diminuir mesmo com o aumento da temperatura.

A temperatura é a mais óbvia variável que afeta a taxa de oxidação; a temperatura na interface deslizante vai depender da temperatura ambiente e do poder de dissipação da energia de fricção, que depende da velocidade de deslizamento e da força normal.

3.1.3.4 – Influência da Velocidade de Deslizamento sobre o Desgaste

A velocidade de deslizamento afeta a taxa de dissipação da energia de fricção, e daí, a temperatura da interface. Graficamente, a taxa de desgaste em função da velocidade de deslizamento pode ser representada da seguinte maneira (FIG. 3.1) [9].

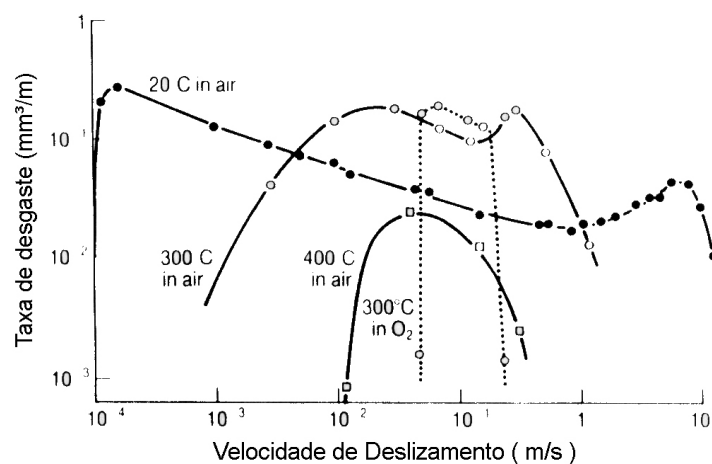


FIGURA 3.1: Taxa de desgaste em função da velocidade de deslizamento [9].

Em velocidades relativamente baixas o tempo disponível para a oxidação em um determinado ponto é suficiente para se formar um filme de óxido e favorecer o desgaste brando (baixa taxa de desgaste). Velocidades relativamente altas contribui para o aumento da temperatura na interface corpo-contracorpo e também favorece o desgaste brando

devido ao maior nível de oxidação decorrente desse aumento de temperatura. Maior temperatura ambiente também aumenta a taxa de oxidação térmica e então favorece o regime de desgaste brando. Em velocidades intermediárias a taxa de desgaste aumenta com a velocidade devido à ocorrência do aquecimento friccional em um nível onde há predominância do amaciamento térmico do material sobre a oxidação e o consequente aumento da taxa de desgaste (desgaste severo).

As transições dos regimes de desgaste (brando e severo) dependem não só da força normal e da velocidade de deslizamento, mas também, algumas vezes, do tempo de deslizamento (distância de deslizamento). A complexidade no entendimento do desgaste por deslizamento surge do fato de que os três principais fatores (tensão mecânica, temperatura e fenômeno de oxidação) são inter-relatados e influenciados pela força normal e velocidade de deslizamento.

3.1.4 – Desgaste de Cerâmicas

A maior diferença no comportamento mecânico entre as cerâmicas de engenharia e metais surge da diferente natureza das forças interatômicas: iônica ou covalente nas cerâmicas ao invés de ligação metálica.

Tanto as cerâmicas iônicas como as covalentes mostram um limitado fluxo plástico em temperatura ambiente e daí, muito menor ductilidade que os metais. A grande deformação plástica associada com o crescimento de junções em metais não ocorre em cerâmicas, exceto em suficientemente alta temperatura. Comparado aos metais, o fluxo plástico é menos importante em cerâmicas, e os efeitos triboquímicos são mais significantes. A fratura frágil, essencialmente ausente em metais, desempenha um maior papel em cerâmicas.

3.1.5 – Algumas Regras Gerais no Desgaste por Deslizamento

- 1) Não há uma correlação geral entre a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito, embora lubrificantes tendem a reduzir o desgaste e o atrito.
- 2) Superfícies de metais idênticos devem ser evitadas em contato deslizante. Alta compatibilidade tribológica que é geralmente associada com baixa solubilidade mútua é desejável em metais diferentes.

3) Alta dureza é frequentemente benéfica, no entanto, há outros importantes fatores: solubilidade mútua, taxa de encruamento, propriedades elásticas e tenacidade.

4) Alta taxa de encruamento geralmente fornece boa resistência ao desgaste severo.

5) Camadas superficiais de alta dureza (nitretação, carbonetação etc) ou depositadas por CVD, PVD etc (revestimentos não metálicos) frequentemente oferecem excelente resistência ao desgaste por deslizamento. Alta dureza e baixa ductilidade parecem ser desejáveis propriedades mecânicas em tais revestimentos.

3.2 – Erosão Cavitacional

O fenômeno de cavitação tem sido uma grande preocupação tanto para o setor elétrico, quando se trata de usinas hidroelétricas, quanto para o setor petrolífero, quando se trata da erosão cavitacional no interior de tubulações e bombas. A cavitação pode ocorrer em quaisquer estruturas hidráulicas, tais como, vertedouros, válvulas, canais, tubulações, propulsores de navios e, principalmente, bombas e turbinas hidráulicas.

Cavitação é definida como a repetida nucleação, crescimento e colapso de cavidades ou bolhas em um líquido. Quando um líquido está sujeito a tensões trativas suficientemente altas, provocadas pela queda de pressão abaixo da pressão de vapor, vazios ou cavidades são formados em sítios de nucleação dentro do fluido e crescem sob condições de tração. Quando esse líquido é submetido a tensões compressivas, devido a pressões hidrostáticas mais altas, essas cavidades tornam-se instáveis e entram em colapso. Tais tensões são da ordem de Gpa. A pressão produzida pelo colapso pode causar deformação localizada e/ou remoção de material da superfície sólida vizinha a cavidade, FIG.(3.2).

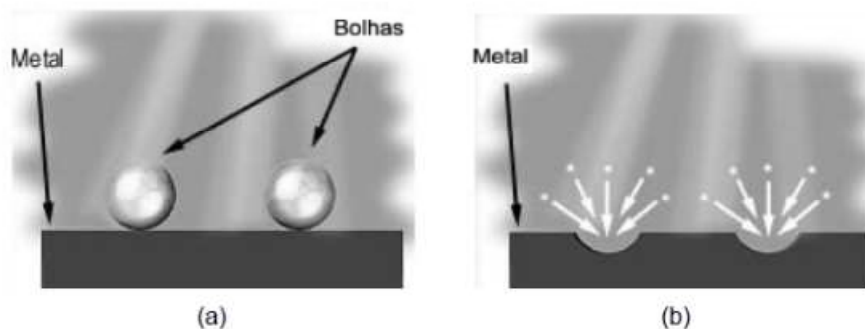


FIGURA 3.2: (a) Bolhas próximas a superfície de um metal. (b) Colapso das bolhas causando a remoção de material da superfície [18].

De acordo com a norma ASTM G32-03, essa remoção de material é denominada “dano” ou “erosão cavitacional”. A cavitação pode ocorrer em qualquer líquido que apresente flutuação de pressão, seja por fluxo ou por vibração do sistema, sendo que os sítios de nucleação são impurezas sólidas, líquidas ou gasosas presentes no fluido [19-21]. A remoção de material da superfície próxima à cavidade é o principal dano causado pela cavitação, e pode ser observada em todos os tipos de sólidos. Assim, metais duros, macios, dúcteis ou frágeis, quimicamente ativos ou inertes têm sido danificados pela cavitação. Borrachas, plásticos, vidros, concretos e outros sólidos não metálicos têm sido susceptíveis a esse tipo de dano [21-23].

Os mecanismos de desgaste possíveis para escrever a erosão cavitacional envolvem ondas de choque ou microjatos. Quando uma cavidade entra em colapso dentro de um líquido, longe de qualquer superfície sólida, esse colapso ocorre simetricamente e emite ondas de choque para o líquido nas vizinhanças. Por outro lado, quando o colapso ocorre em contato ou muito próximo da superfície sólida, o mesmo se dá assimetricamente formando um microjato de líquido direcionado contra a superfície. Ambos os mecanismos descritos têm sido reconhecidos como causas mais prováveis da erosão.

Em todas as situações práticas que envolvem cavitação, um grande número de cavidades é gerado ao mesmo tempo e constitui o que pode ser descrito como “cachos de cavidades”. Quando estes cachos são sujeitos a um aumento da pressão hidrostática externa, sofrem colapsos de uma maneira combinada, iniciando-se nas cavidades mais externas do cacho e prosseguindo em direção às cavidades centrais. Nessa sequência, muito da energia gerada pelo colapso das cavidades externas é transferida para as cavidades da parte interna do cacho através de um aumento local da pressão hidrostática em cada colapso individual, resultando em um significativo aumento na intensidade do colapso das cavidades centrais [20,21].

A energia transferida das cavidades para a superfície sólida pode ser absorvida ou dissipada pelo sólido ou refletida como ondas de choque no líquido. O material absorverá energia na forma de deformação elástica, deformação plástica ou fratura. Quanto maior for a capacidade do material de absorver energia por deformação elástica ou plástica, isto é, quanto maior for a resiliência ou a tenacidade do material, maior será a resistência à erosão cavitacional [20,21].

O efeito erosivo de um cacho de cavidades depende de fatores como [20,21]: pressão hidrostática, tamanho do cacho de cavidades, distância entre cada cavidade e a superfície sólida, distribuição de tamanho das cavidades, temperatura do líquido, densidade do líquido.

Há diversas maneiras de se classificar as diferentes aparências da cavitação. Duas delas, por exemplo, são de acordo com as condições nas quais ocorre ou de acordo com as características físicas principais [22,23]. Mesclando-se as duas maneiras, a cavitação pode ser classificada como:

- Móvel;
- Fixa;
- Em turbilhão;
- Vibratória.

A erosão provocada pela cavitação é medida como a perda de massa da superfície sólida submetida a um dado tempo de cavitação. A curva de perda de massa da superfície sólida versus o tempo de erosão por cavitação é constituída de cinco estágios [21,24]:

- 1 – Incubação; onde pouca ou nenhuma perda de massa ocorre, correspondendo ao estágio *running-in* (etapa de amaciamento de processos de desgaste);
- 2 – Aceleração; durante o qual a taxa de erosão aumenta rapidamente até atingir um valor máximo;
- 3 – Máxima taxa; onde a taxa de erosão assume um valor máximo e mantém-se aproximadamente constante;
- 4 – Desaceleração; durante o qual a taxa de erosão reduz para algumas frações da taxa máxima;
- 5 – Final; onde a taxa assume novamente um valor constante.

A curva de perda de massa e a determinação do tempo de incubação estão detalhadas na seção (5.5.1).

3.2.1 – Ensaios de Erosão por Cavitação Vibratória

O teste de erosão por cavitação vibratória utiliza um transdutor ultra-sônico. Este transdutor é ligado a um transformador de velocidade, onde a amostra é fixada. A amostra é imersa em um recipiente com líquido de teste, geralmente água destilada. A temperatura do líquido deve ser mantida em torno de um valor específico durante todo o teste. Também, a frequência de vibração e sua amplitude devem ser controladas e monitoradas. A amostra é pesada antes do início do teste e durante a realização do mesmo, em intervalos periódicos,

de forma a se obter a variação de massa em função do tempo. A interpretação da curva Perda de Massa Acumulada X Tempo permite a comparação de resultados entre diferentes materiais ou entre diferentes fluidos [21,25].

3.2.2 – Tempo de Incubação

A exatidão na determinação do tempo de incubação no processo de erosão cavitacional é muito importante, pois é o tempo no qual a superfície exposta permanece praticamente intacta [26]. Este estágio é definido pela norma ASTM- G32 como o tempo no qual o processo de erosão cavitacional apresenta taxa de erosão igual a zero ou um valor desprezível comparado com outros estágios. A importância do parâmetro “tempo de incubação” também se deve ao fato de que ele está associado à resistência à erosão da superfície da amostra que primeiramente é exposta ao fenômeno cavitacional. A resistência à erosão desta camada superficial pode ser muito diferente daquela do material mais homogêneo que se encontra abaixo desta, denominada camada de contorno. O tempo de incubação, desta forma, dependerá das condições superficiais anteriores ao teste de erosão cavitacional. Tensões residuais, microdeformações e/ou textura superficial (rugosidade), introduzidos por processos de acabamento e não removidos anteriormente à realização do teste, podem influenciar, em muito, a medida do tempo de incubação. Existem algumas metodologias propostas para o cálculo do tempo de incubação [18,25,26]. A metodologia adotada neste trabalho está detalhada na seção (5.5.1).

3.2.3 – Seleção de Materiais para a Aplicação em Condições de Erosão Cavitacional

Os principais critérios de seleção de materiais para aplicações onde ocorre erosão por cavitação baseiam-se em propriedades que asseguram alta resistência mecânica, alta taxa de encruamento, boa tenacidade e alta resiliência, que implica alto limite de escoamento e baixo módulo de elasticidade. Além disso, a presença de tensões residuais de compressão na superfície e uma textura superficial topográfica que não ofereça sítios nucleadores de implosão de bolhas, isto é, que possua baixa rugosidade, pode contribuir para aumentar a resistência à cavitação. Sistemas austeníticos, por apresentarem baixa energia de falhas de empilhamento e assim altas taxas de encruamento, além da possibilidade de sofrerem transformações de fase induzidas por deformação, são preferencialmente selecionados. Em geral buscam-se materiais com: Boa resistência à corrosão, microestrutura homogênea com pequeno tamanho de grão, boa capacidade de

deformar plasticamente associado a uma alta taxa de encruamento, baixo módulo de elasticidade garantindo uma capacidade de sofrer deformações elásticas no impacto, alta capacidade de absorção de energia na fratura, ou seja, uma alta tenacidade [27-29].

O aço inoxidável austenítico AISI 316 possui algumas características importantes no contexto da resistência à cavitação: estrutura cristalina CFC (austenítica – cúbica de face centrada), alta taxa de encruamento, boa resistência à corrosão em vários meios e boa capacidade de se deformar plasticamente.

3.3 – Corrosão

O termo corrosão tem origem no latim, *corrodere*, que significa destruir gradativamente. O fenômeno de corrosão pode ser entendido como uma deterioração do material devido às reações químicas e/ou eletroquímicas com o meio que interage.

Os elementos envolvidos em uma reação eletroquímica são caracterizados pelo número de elétrons que possuem. O número de oxidação de um íon é o número de elétrons que este aceitou ou doou quando comparado com o estado neutro (que é definido como tendo número de oxidação igual a zero). Se um átomo ou íon doa elétron em uma reação, o número de oxidação aumenta; se aceita um elétron, o número de oxidação diminui. A perda de elétrons de uma substância é chamada de oxidação, e o ganho é conhecido como redução. Uma reação na qual ocorrem oxidação e redução é chamada de reação redox. Para uma reação ser considerada eletroquímica, ela deve envolver a passagem de corrente elétrica em uma distância finita maior que a distância interatômica. Uma reação eletroquímica é uma reação redox que ocorre com a simultânea passagem de corrente entre dois eletrodos.

A corrente que circula no meio reacional pode ter duas origens: No próprio meio, quando então se tem uma pilha eletroquímica, ou gerada por uma fonte elétrica externa, quando então se tem uma célula eletrolítica. Em ambos os casos, se têm sempre dois eletrodos (anodo e catodo).

A corrosão está relacionada com a oxidação de um metal para a formação de um composto mais estável termodinamicamente nas condições a que está submetido. De modo mais específico, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra catódica. A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução. Os processos de corrosão

eletroquímica se desenvolvem pela ação de eletrólitos, sobre o metal. Tais eletrólitos compreendem: água do mar, solo, soluções aquosas de ácidos, bases, sais, ar atmosférico com umidade etc.

A seguir é mostrado um sistema de corrosão (FIG.(3.3)), composto por quatro elementos básicos:

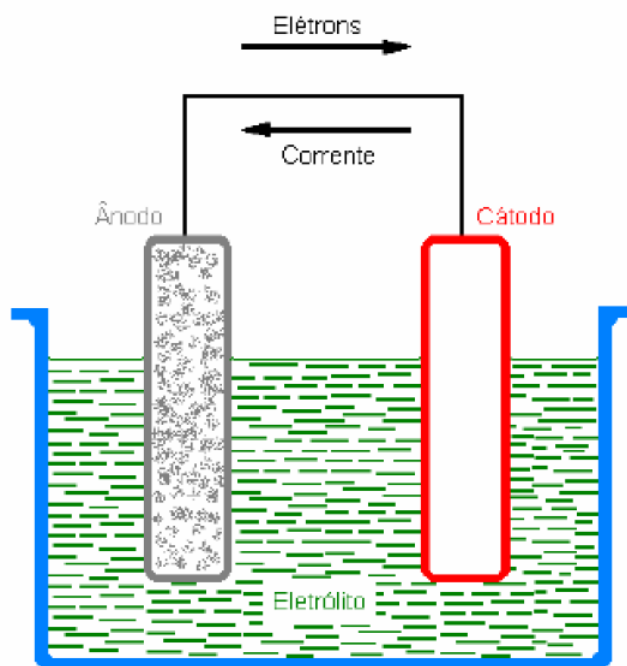


FIGURA 3.3: Esquema de circuito elétrico de um sistema de corrosão [30].

- a) Anodo: é o eletrodo onde ocorre a oxidação (corrosão) e de onde a corrente, na forma de íons metálicos positivos, entra no eletrólito;
- b) Eletrólito: é o meio condutor (geralmente um meio líquido) que contém os íons que transportam a corrente até o catodo;
- c) Catodo: é o eletrodo onde ocorre a redução e o local onde a corrente sai do eletrólito;
- d) Circuito metálico: é a ligação entre o anodo e o catodo, por onde escoam os elétrons, no sentido anodo-catodo.

Como já comentado, o processo que ocorre nos sítios anódicos provoca a dissolução do metal, na forma de íons metálicos no eletrólito. Este processo destrutivo é

chamado de corrosão. A corrente de elétrons que flui entre os anodos corroídos e os catodos não-corroídos é a corrente de corrosão, e este valor é determinado pela razão de produção de elétrons pela reação anódica e seu consumo pela reação catódica. A taxa de elétrons produzidos e consumidos deve ser igual, ou uma sobreposição de carga irá ocorrer.

A corrosão dos aços carbono e dos aços baixa liga é caracterizada pela presença de uma camada de oxidação permeável. Em um meio corrosivo, estes aços sofrem oxidação contínua, até a completa desintegração do componente. A adição de cromo, acima de 12%, confere a característica de “inoxidabilidade” aos aços. Isto ocorre pela formação de uma película, denominada camada passiva, composta por um óxido hidratado à base de Fe e Cr, que impede o transporte de oxigênio da atmosfera para o metal. Esta camada é aderente, transparente, impermeável e serve como uma barreira de proteção contra a corrosão adicional [30].

A passividade refere-se à diminuição da reatividade química experimentada por certos metais e ligas sob condições particulares em certos meios. Quando isso acontece, eles comportam-se como metais essencialmente inertes e agem como se fossem metais nobres como a platina e o ouro. Os metais mais utilizados na engenharia (ferro, níquel, cromo, titânio e ligas contendo esses materiais) apresentam este fenômeno.

Tendo como exemplo o cromo, este é passivo formando uma fina camada de óxido (Cr_2O_3) na exposição ao ar. Essa camada é invisível, impermeável, possuindo boa aderência e estabilidade, cobrindo toda a superfície do aço protegendo-o dos ataques físicos e eletroquímicos em ambientes corrosivos [31].

Portanto, o termo aço inoxidável não é preciso, uma vez que aços denominados inoxidáveis, sob certas condições, também são passíveis de corrosão.

Se por alguma razão, a camada protetora (camada passiva) for interrompida, esta se restabelece rapidamente (repassivação), sendo chamada, muitas vezes, camada protetora auto-selante. É importante destacar que a repassivação só ocorre em meio oxidante (aerado) e com ausência de espécies agressivas como cloretos. De fato, a passivação dos aços inoxidáveis ocorre em condições específicas e depende de vários fatores, como, por exemplo, da composição química do aço, condições de sua superfície e natureza do meio. As condições mais propícias para uma boa passivação são aquelas em que a superfície da liga está isenta de qualquer contaminação e o meio de exposição seja oxidante.

Porém, caso a camada passiva seja destruída e as condições do meio não permitirem a repassivação, as taxas de corrosão podem ser elevadas, inclusive, muito superiores do que as do aço carbono.

Os principais fatores que afetam a estabilidade da camada passiva e, conseqüentemente, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, são:

- composição química;
- as condições de oxidação do meio ou do eletrólito;
- o acabamento superficial do componente;
- a ocorrência de fenômenos de natureza galvânica;
- a ocorrência de corrosão localizada;
- a presença de fissuras ou frestas e
- a presença de tensões.

Os aços inoxidáveis austeníticos representam 70% dos aços inoxidáveis em uso, e dentro desta categoria é o que apresenta maior resistência à oxidação [30,31]. As principais características dos aços inoxidáveis austeníticos são:

- são ligas do sistema ternário Fe-Cr-Ni;
- entre os aços inoxidáveis conformados, é a classe que apresenta maior resistência à corrosão e, conseqüentemente, são os mais utilizados em componentes industriais sujeitos à corrosão;
- apresenta estrutura austenítica (CFC) na temperatura ambiente;
- não são ferromagnéticos;
- não são endurecíveis por têmpera;
- apresentam grande aumento de dureza quando encruados e
- são os mais propensos a sofrer corrosão intergranular.

Os processos corrosivos de natureza eletroquímica apresentam mecanismos idênticos uns aos outros, porque sempre constituem áreas anódicas e catódicas, entre as

quais circulam correntes de elétrons ou de íons. Entretanto, a perda de massa e o modo de ataque sobre o material ocorrem de formas diferentes.

Os principais tipos de corrosão em aços inoxidáveis são: corrosão intergranular, corrosão por pites, corrosão uniforme e corrosão sob tensão. A seguir, são descritos sucintamente cada um desses tipos:

3.3.1 – Corrosão Intergranular

Os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos podem se tornar susceptíveis à corrosão intergranular, devido à precipitação de carbonetos ricos em Cr. Entre os materiais mais susceptíveis a este tipo de corrosão estão os aços inoxidáveis e as ligas de alumínio.

A corrosão intergranular é um tipo de corrosão eletroquímica localizada nos contornos de grão de uma liga metálica. Sua ocorrência, muitas vezes, só é detectada quando ocorre a ruptura do componente.

A precipitação empobrece de Cr as regiões adjacentes ao carboneto, podendo atingir teores de Cr inferiores a 12%, perdendo assim, sua característica inoxidável. A formação desta zona empobrecida em Cr chama-se sensitização, porque torna o material sensível à corrosão intergranular.

Como existe uma diferença muito grande no teor de Cr entre as áreas dos grãos e dos contornos de grão, há a formação de uma pilha eletroquímica: Grãos = área catódica (área grande) e contornos de grão = área anódica (área pequena).

3.3.2 – Corrosão por Pites

Os aços inoxidáveis podem sofrer corrosão por pites devido às discontinuidades locais da camada passiva, que podem ter sido originadas em imperfeições da estrutura metálica, tais como, inclusões não-metálicas, frestas, trincas ou riscos de usinagem.

O mecanismo de formação dos pites inicia-se em pontos de fragilidade ou defeitos da película do filme de óxido passivante e o pH no interior do pite altera-se substancialmente no sentido ácido, o que dificulta a restituição da passivação inicial. A corrosão por pites constitui uma forma de corrosão intensa e localizada devido à pequena área ativa formada diante de uma grande área catódica, e se caracteriza por ataques

profundos de pequena abertura externa e ocorre principalmente em materiais e ligas que apresentam camadas passivas [30].

A quebra da camada passiva pode ocorrer pela ação de espécies agressivas presentes no meio, das quais o mais significativo é o íon cloreto (Cl^-). Os íons brometo e hipoclorito também provocam corrosão por pites nos aços inoxidáveis. Dentre os cátions, os íons provenientes de oxidação dos metais, tais como, íons férricos (Fe^{3+}), cúprico (Cu^{2+}) e mercúrio (Hg^{2+}) são os mais agressivos.

Nos aços inoxidáveis austeníticos, a presença de Mo em teores superiores a 2% determina um aumento significativo da resistência à corrosão por pites. Dentre estes aços, o AISI 316 é o mais conhecido.

3.3.3 – Corrosão Uniforme

A corrosão uniforme consiste no ataque de toda a superfície metálica em contato com o meio corrosivo com a consequente diminuição da espessura. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras. Ocorre em geral devido a micro pilhas de ação local e é, provavelmente, o mais comum dos tipos de corrosão principalmente nos processos corrosivos de estruturas expostas à atmosfera e outros meios que ensejam uma ação uniforme sobre a superfície metálica.

3.3.4 – Corrosão sob Tensão

Para que este tipo de corrosão ocorra, é necessário que coexistam três condições básicas:

- 1) tensões de tração resultantes do serviço ou tensões residuais resultantes de encruamento, operações de soldagem ou tratamento térmico;
- 2) temperatura; a corrosão sob tensão raramente ocorre em temperaturas inferiores a 60°C ;
- 3) meio; presença de íons haleto, dos quais o cloreto (Cl^-) é o mais comum. A presença de hidróxido de sódio (NaOH) ou gás sulfúrico (H_2S) pode causar corrosão sob tensão em condições de alta temperatura e concentração.

A susceptibilidade à corrosão sob tensão depende do tipo de aço inoxidável. Os aços inoxidáveis ferríticos, por exemplo, são particularmente muito mais resistentes à corrosão sob tensão que os aços austeníticos. As condições metalúrgicas do material, como dureza, encruamento, fases presentes, são fatores frequentemente decisivos. As trincas decorrentes da corrosão sob tensão podem ser intergranulares ou transgranulares.

3.4 – A Escolha do Substrato (Aço inoxidável austenítico AISI 316)

É bastante conhecido o fato de que aços austeníticos apresentam baixo limite de escoamento, embora possuam taxa de encruamento alta devido a falhas de empilhamento de energia baixa, características de uma estrutura CFC (cúbica de face centrada). Mesmo apresentando excelente resistência à corrosão em vários meios é notório a baixa resistência ao desgaste destes materiais. Quando 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 [32,33].

Estes aços são largamente usados como materiais resistentes à corrosão em vários setores da indústria (indústria química, indústria de alimentos e na engenharia mecânica como materiais com boa resistência à corrosão sob várias condições ambientais). No entanto, em aplicações onde também se exige alta resistência ao desgaste e fricção estes aços não são recomendados, principalmente devido a baixa dureza e alta capacidade de formação e crescimento de junções na superfície submetida ao processo de desgaste. Por esta razão, técnicas de engenharia de superfície para a melhoria destas propriedades têm sido desenvolvidas na busca de se aumentar a resistência ao desgaste [7,10,34-47]. 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. 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.

Porém, a modificação superficial em aços inoxidáveis austeníticos geralmente apresenta dois problemas principais [7]:

- 1) Formação de óxido (Cr_2O_3) sobre a superfície do aço devido a forte afinidade do Cr, que é o principal elemento de liga em aços inoxidáveis austeníticos, com o oxigênio do ar. Este óxido frequentemente resulta em pobre adesão entre o revestimento e a superfície do aço.

- 2) Em muitas situações, a melhoria na dureza da superfície e logo, na resistência ao desgaste destes aços por tratamentos de superfície é acompanhado pela perda da resistência à corrosão. Por exemplo, a nitretação a plasma é um dos métodos mais utilizados para tratamento de superfície em aços inoxidáveis, resultando em uma camada de difusão do N, com alta dureza e excelente resistência ao desgaste. No entanto, o endurecimento pela nitretação muitas vezes ocorre em função da precipitação de nitretos de Cr na camada nitretada. Isto pode levar a depleção de Cr na matriz austenítica e então a uma significativa redução na resistência à corrosão [35,45,48-50]. Os processos de modificação/endurecimento superficial a plasma (carbonetação e nitretação) bem como as vantagens e desvantagens de cada um deles são descritas nas próximas seções (3.5 e 3.6).

A seleção do aço AISI 316 para o desenvolvimento deste estudo foi baseada nos fatos relatados a seguir:

Alguns trabalhos [7,51,52] mostraram que a composição química do substrato é um dos fatores que influenciam a cinética de precipitação de carbonetos durante o tratamento de modificação superficial a plasma. Em muitos aspectos o aço AISI 316 apresentou um desempenho melhor que os demais aços da série 300. Por exemplo, no trabalho realizado por Y. Sun [52] foi estudado a cinética da carbonetação a plasma em baixa temperatura em aços inoxidáveis austeníticos, 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.

Neste mesmo trabalho de Y. Sun também foi investigado o efeito da temperatura sobre a cinética do processo. A temperatura de processamento tem o mais dominante efeito sobre a estrutura e o desenvolvimento da camada carbonetada. Há uma temperatura crítica, acima da qual começa haver a precipitação de carbonetos de Cr prejudicando a resistência à corrosão. Foi concluído que o aço AISI 316 possui a maior temperatura crítica, ou seja, a precipitação de carbonetos de Cr ocorre em temperaturas superiores comparado aos aços AISI 304 e 321. Esta temperatura crítica é dependente do tempo e do material do substrato. O estudo do efeito do tempo sobre a cinética do processo revelou que para um dado tempo e temperatura, o aço AISI 316 possui a mais alta taxa de crescimento da camada modificada a plasma. Y. Sun levantou a hipótese de que o molibdênio e em menor escala o titânio podem acelerar a cinética do processo de

carbonetação a plasma em baixa temperatura em aços inoxidáveis austeníticos. Um efeito semelhante é observado durante a nitretação a plasma em baixa temperatura [53].

Porém, o mecanismo relacionado ao efeito benéfico do molibdênio ainda é uma questão em aberto. Pode estar associado com a maior taxa de transferência de massa do carbono na superfície e/ou a uma maior taxa de difusão do carbono no volume (*bulk*) da camada. O Mo e o Ti são normalmente adicionados ao aço inoxidável austenítico para melhorar a resistência a ataques de corrosão localizados e minimizar o problema da sensitização. Esses elementos podem atrasar a formação de carbonetos de Cr no aço, particularmente nos contornos de grão da austenita. Portanto, mais C livre é disponível para a difusão em maiores profundidades durante o processo de carbonetação em aços contendo Mo e/ou Ti. A habilidade do Mo em atrasar a precipitação de carbonetos nos contornos de grão facilita o tratamento do aço AISI 316 em maiores temperaturas, conseqüentemente consegue-se obter maiores profundidades de camadas modificadas. Isto é refletido na curva de limiar temperatura-tempo (T-t), FIG.(3.4).

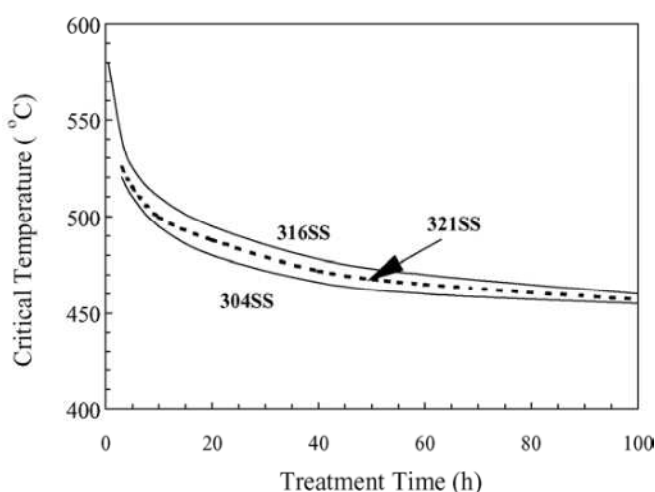


FIGURA 3.4: Curva de limiar T-t para os aços investigados por Sun, construída baseada em dados experimentais [52].

Esta curva pode auxiliar na escolha de condições convenientes de tratamento. Quando a temperatura e o tempo de processamento são selecionados de modo que o ponto obtido encontra-se abaixo da curva para um material específico, significa que a camada produzida estará livre de precipitação e vice-versa. Na FIG.(3.4) percebe-se que a curva do aço AISI 316 encontra-se deslocada para cima (maiores níveis de T), confirmando o que foi escrito nos parágrafos anteriores. Pode-se utilizar um processamento no aço AISI 316 com maiores T e t comparado aos demais aços da série AISI 300 sem ocasionar precipitação de carbonetos de Cr. No entanto, os parâmetros T e t da FIG.(3.4) foram

obtidos mediante ao processo a plasma em configuração diodo. No atual trabalho utilizou-se a configuração triodo, assim, os valores de T e t mostrados na FIG.(3.4) tem caráter apenas qualitativo.

No trabalho realizado por M. Tsujikawa *et al.* [51], foi estudado o efeito do Mo sobre a dureza do aço inoxidável austenítico carbonetado a plasma em baixa temperatura. Um estudo comparativo entre o AISI 316 e AISI 304 foi feito, uma vez que a principal diferença entre os dois aços é o conteúdo de Mo (0,21% em massa no AISI 304 e 2,34% em massa no AISI 316) [51]. Semelhante ao resultado encontrado na ref. [52], para um dado tempo e temperatura, a espessura da camada modificada do AISI 316 foi maior que a do aço AISI 304. Foi feito um estudo sobre a difusão do carbono nestes dois aços e foi concluído que o coeficiente de difusão do C no aço AISI 316 é maior comparado ao aço AISI 304, conseqüentemente, a energia de ativação para a difusão é menor no aço AISI 316. As FIG. (3.5) e (3.6) mostram os resultados obtidos por M. Tsujikawa *et al.*

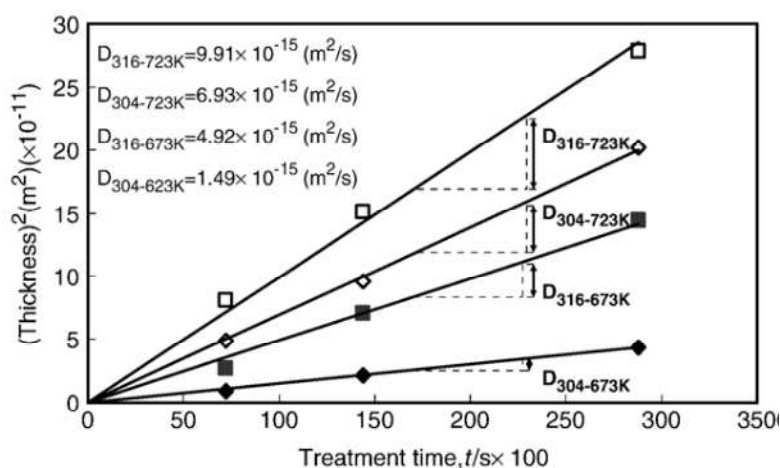


FIGURA 3.5: Coeficientes de difusão D das amostras tratadas [51].

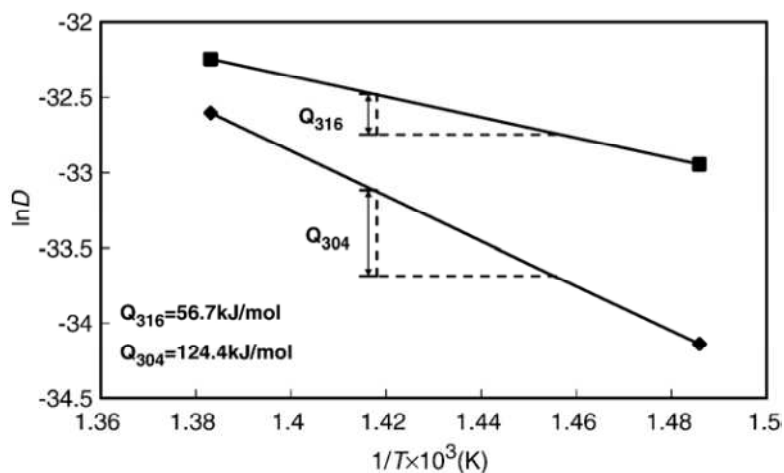


FIGURA 3.6: Valores do coeficiente de difusão ($\ln D$) e da energia de ativação Q para a difusão [51].

Outro resultado importante desse trabalho foi a obtenção dos perfis de dureza usando um indentador Knoop sob carga de 0,1 N. Os resultados são mostrados na FIG.(3.7). Por esta figura percebe-se que o substrato AISI 316 obteve um maior aumento na dureza superficial após a modificação a plasma. Segundo M. Tsujikawa *et al.*, isto é resultado da maior quantidade de C supersaturado na rede austenítica do aço AISI 316 [51].

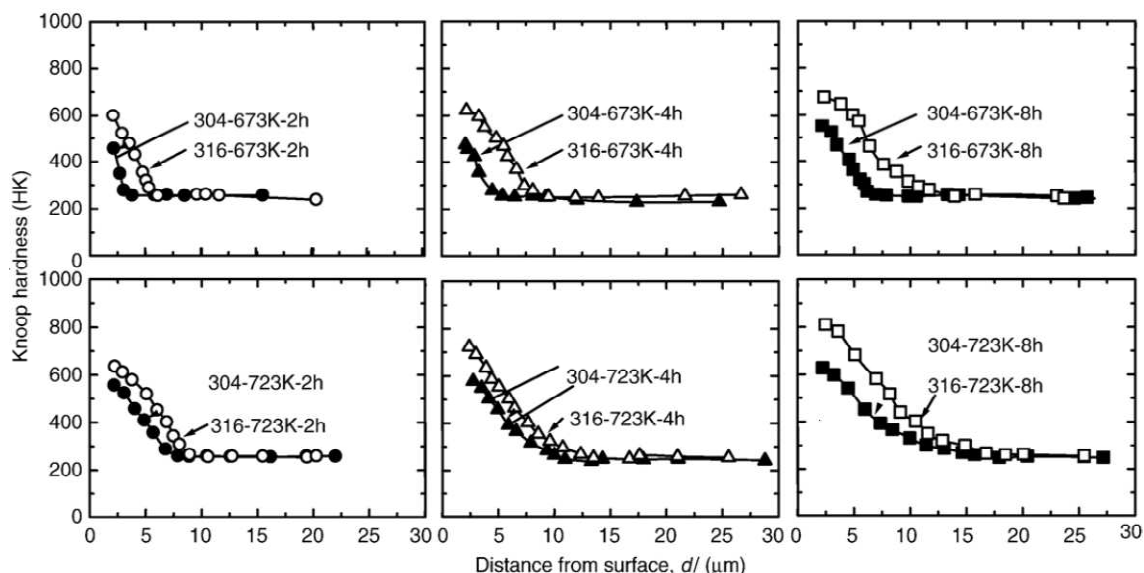


FIGURA 3.7: Perfis de profundidade da dureza Knoop. Os números após a designação do aço é a temperatura de processo medida em Kelvin (K) e o tempo, medido em hora (h) [51].

Tsujikawa e colaboradores também concluíram que a expansão da austenita é maior no AISI 316. De acordo com os resultados de DRX (difração de raios X), foi obtida uma expansão de 2,95% e 2,34%, para os aços AISI 316 e 304, respectivamente.

Devido a todos estes resultados mostrados nesta seção, optou-se pela escolha do aço AISI 316 como substrato a ser modificado a plasma neste estudo.

3.5 – O Processo de Nitretação a Plasma

Nesta seção foi descrito sucintamente o processo de nitretação a plasma, a resposta dos aços inoxidáveis austeníticos frente a este tratamento, bem como algumas vantagens e desvantagens associadas.

Os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser convencionalmente nitretados em temperaturas próximas de 550°C devido a intensa precipitação de nitretos de Fe e nitretos de Cr na zona de difusão [54-57] durante o ciclo de nitretação. A precipitação de nitretos de

Cr aumenta a dureza e promove tensões residuais compressivas na superfície, mas prejudica severamente a resistência à corrosão. Já a nitretação a plasma permite a introdução de N no aço em temperaturas abaixo de 450°C. Durante este tratamento, uma fase metaestável muito dura (até 1500 HV) e resistente à corrosão é formada na superfície do aço [58-60]. Esta fase algumas vezes é chamada de austenita expandida [61], fase γ_N [42,62-66], fase S [46,50,58,67-71], fase ϵ' [72] ou fase m [73], e consiste de nitrogênio supersaturado em solução sólida (austenita), além do limite de solubilidade convencional, com uma rede cristalina expandida. A metaestabilidade, isto é, a supersaturação de N e a não-precipitação de nitretos de Cr, é associada com a baixa mobilidade do Cr abaixo de aproximadamente 450°C e a forte ligação entre Cr-N [74]. A estrutura e a natureza real da fase metaestável são temas de inúmeras controvérsias e, portanto, uma questão ainda em aberto [47,62-64,68,73,75-81].

A nitretação a plasma (ou iônica) é um processo termoquímico ativado por plasma, cujo princípio se baseia na natureza energética de uma descarga *glow* (plasma de baixa pressão) para a obtenção de uma camada superficial de elevada dureza. Este processo já adquiriu uma grande aceitação na área industrial, em aplicações diversas, para aumento de resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão [54,64,82-91].

A descarga utilizada no processo de nitretação a plasma pode ser gerada de diversas formas: descargas diodo CC, descargas RF, descargas de microondas, configuração triodo e configurações com uma fonte auxiliar de elétrons para aumentar a ionização das espécies.

O processo de nitretação a plasma é realizado em pressões que podem variar de 1 a 10 mbar. A tensão de operação, da ordem de 200 a 1000 V, é fornecida ao sistema por uma fonte pulsada. Quando a diferença de potencial é aplicada entre o catodo (peça) e o anodo (parede da câmara), na presença de uma mistura gasosa composta geralmente de N_2 e H_2 , em condições de temperatura e pressão específicas, ocorre a geração de uma descarga luminescente (descarga *glow*) que determina a ocorrência do plasma. Nesse processo, as moléculas gasosas são dissociadas, os íons carregados positivamente (nitrogênio) são acelerados para a superfície do substrato e os elétrons são direcionados para a parede da câmara. A energia proveniente do bombardeamento iônico é suficiente para promover o aquecimento do substrato e intensificar o processo de difusão.

O plasma de baixa pressão gerado é caracterizado por um estado de não-equilíbrio, uma vez que os elétrons possuem temperaturas elevadas, da ordem de dezenas de milhares de Kelvin, enquanto os íons são relativamente “frios”, com temperaturas da ordem de centenas de Kelvin [92,93]. Devido à elevada temperatura dos elétrons, a excitação e ionização dos átomos neutros aumenta, resultando em um aumento de reações químicas e

aquecimento das espécies presentes no plasma. Entretanto, a fração de gases ionizados no plasma é relativamente pequena, tipicamente inferior a 0,1% [93].

Na nitretação a plasma, o controle sobre a metalurgia da camada nitretada é, sem dúvida, a vantagem mais importante. Um sistema computadorizado permite a introdução individual e precisa dos gases de processo (H_2 , N_2 , Ar etc) em frações volumétricas diversas, de modo a compor uma atmosfera gasosa específica para cada tipo de aço e aplicação. Os parâmetros temperatura, tempo e composição do substrato também são importantes na formação da superfície nitretada [1].

Considerando o sistema binário Fe-N, a microestrutura típica na superfície nitretada é formada por uma camada externa chamada camada branca ou camada de compostos (*compound layer*) constituída de nitretos de Fe γ -Fe₄N (CFC) e ϵ -Fe₂₋₃N (hexagonal), podendo ser monofásica ou bifásica. Abaixo da camada de compostos, é formada uma região de maior profundidade denominada zona de difusão, na qual ocorre a precipitação fina e homogênea de nitretos que promovem um forte endurecimento na matriz. O endurecimento na zona de difusão da camada nitretada é alcançado por meio da precipitação de finos nitretos de elementos de liga, em aços ligados, ou de nitretos de Fe em aços-carbono comuns, levando ao endurecimento por precipitação. O endurecimento resultante depende essencialmente da composição química dos precipitados, de sua coerência com a matriz, de seu tamanho e quantidade. As fases presentes, a microestrutura, a espessura, a dureza e o tipo de camada nitretada (camadas superficiais de nitreto de Fe e/ou zona de difusão) são controlados pelas variáveis do processo, tais como, temperatura, composição do gás, tempo, pressão total, densidade de corrente e geometria da câmara [94].

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 [95].

A precipitação de nitretos de Cr pode deteriorar a resistência à corrosão, desta maneira, o maior desafio que se coloca é a produção de uma estrutura austenítica supersaturada sem formação de nitretos de Cr que possam vir a comprometer o desempenho quanto à corrosão. Para tal, utiliza-se baixas temperaturas (abaixo de 450°C), mas a difusão fica comprometida e para se alcançar grandes profundidades de endurecimento necessita-se de longos tempos de tratamento. Este é um forte complicador dentro dos processos até hoje desenvolvidos a plasma, pois a precipitação de nitretos de Cr depende principalmente da combinação entre tempo e temperatura. Tem sido

observado que para uma temperatura específica, existe um tempo crítico além do qual a formação de nitretos ocorre [96-100]. Na ref. [35] foi feito um trabalho sobre o aço AISI 316 que concluiu que se a temperatura de nitretação a plasma for por volta de 400°C o processo não é viável, pois para obter uma espessura de camada nitretada de 20 µm teria que ser usado um tempo de 60 h. Mesmo se a temperatura e o tempo desempenharem um papel fundamental na formação de nitretos, a influência de outras condições também devem ser analisadas na produção de camadas livres de precipitados.

As condições para que ocorra a precipitação também dependem do substrato, da maneira pela qual o plasma é gerado (RF, DC, DC triodo, pulso DC, DC *sputtering* etc) [54] e também da composição deste [64]. Porém, há um consenso de que a nitretação a plasma em aços inoxidáveis austeníticos dever ser realizada abaixo de 450°C.

Por exemplo, na ref. [37] foi feito um tratamento de nitretação a plasma em aço AISI 316 utilizando uma fonte DC. A razão de fluxo de gás utilizada foi 80% de N₂ e 20% de H₂. O processo realizado a 450°C durante 8 h parece ter evitado a precipitação de nitretos de Cr.

Já na ref. [80] o tratamento de nitretação a plasma foi realizado sobre o aço AISI 316L em um reator a plasma de pulso DC (*pulsed DC*). Foram usadas duas temperaturas de tratamento, 400 e 550°C durante 12 h. Os resultados mostraram que na nitretação a plasma 400°C/12 h houve a predominância de austenita expandida, embora nitretos de Fe e Cr tenham sido detectados. Já em 550°C/12 h houve intensa precipitação de nitretos e a austenita expandida também é detectada. Outro estudo interessante conduzido nesse trabalho foi a relação entre a composição do plasma e os parâmetros de precipitação. Os resultados descritos acima foram obtidos para um plasma de composição 25%N₂/75%H₂; quando a composição do plasma se inverte (75%N₂/25%H₂) mantendo as mesmas condições experimentais, o volume de nitretos aumenta.

Na ref. [64] foi realizado um estudo que concluiu que a composição do gás influencia a microestrutura da camada produzida, e esta, por sua vez, influencia no comportamento à corrosão. O processo de nitretação foi conduzido usando *DC glow discharge* a 450°C sobre um aço AISI 316. A concentração de nitrogênio na superfície da amostra também varia com a composição do plasma; para uma amostra tratada em puro N₂, a concentração de nitrogênio foi de 18% at, já as amostras expostas a um plasma N₂-H₂ com proporções volumétricas de 4 para 1 e de 1 para 1 mostraram concentrações de nitrogênio de aproximadamente 24% at e 22% at, respectivamente. A presença de H₂ na composição do gás resulta em uma camada mais profunda. A adição de H₂ aumenta a emissão de elétrons secundários aumentando a ionização e a concentração de espécies ativas. Isto leva a um maior conteúdo de nitrogênio e uma maior difusão na camada nitretada.

Borgioli *et al.* [101] mostraram que a presença de nitretos de Cr e Fe e a profundidade da camada modificada também dependem da pressão de tratamento utilizada.

D. Manova *et al.* [102] estudaram a influência do tamanho de grão sobre a difusividade do nitrogênio em aço inoxidável austenítico. O pré tratamento de *annealing* (recozimento) pode modificar a microestrutura. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o tamanho dos grãos aumenta e uma difusão mais lenta é observada. Em um trabalho anterior [103] foi mostrado em um determinado aço que a diminuição do tamanho do grão de 1000 μm para 13 nm resultou em uma difusão 1000 vezes mais rápida em nitretação a plasma.

Pelo que foi exposto nos últimos parágrafos, percebe-se que uma modelagem do processo de nitretação a plasma para evitar a precipitação de nitretos de Cr é excessivamente complicado, devido às várias variáveis do processo. Além disso, seria preciso saber qual é o peso de cada uma dessas variáveis, ou seja, com que intensidade elas atuam no processo de precipitação e como elas se interagem. O mecanismo de difusão do N no aço inoxidável austenítico também é complicado, há indícios de que haja mecanismos adicionais [89,104] no processo de difusão. A difusão está discutida na seção (3.6). De qualquer maneira, equacionar o processo de nitretação a plasma é uma tarefa desafiadora.

Neste trabalho, foi utilizado um reator a plasma em configuração triodo na geração de descarga *glow*, disponível na TEC VAC – Inglaterra. Em sistemas com configuração triodo, a tensão no catodo e a pressão do gás podem ser ajustados independentemente, enquanto a densidade de corrente (e assim a potência da descarga) é mantida constante por meio do controle do terceiro eletrodo. Este terceiro eletrodo pode ser um eletrodo positivo ou uma fonte auxiliar de elétrons gerados por efeito termoiônico [105,106].

A vantagem de se utilizar a configuração triodo se deve ao fato de que há um aumento na energia transportada pelos íons em relação aquela transportada pelas espécies neutras de alta energia. A eficiência de ionização é significativamente superior ao exibido por sistemas em configuração diodo equivalente. Em descargas com configuração triodo, que empregam uma fonte auxiliar de elétrons gerados por efeito termoiônico, a maior parte da energia é transportada ao catodo por íons com energias próximas ao valor máximo. Existem diferenças marcantes nas características da descarga *glow*, dependendo se uma configuração diodo CC ou triodo CC é empregada na geração do plasma.

Desta maneira, a utilização de configuração triodo para se conseguir uma dada profundidade de camada nitretada ou carbonetada requer menos tempo, quando comparado com a configuração diodo CC.

É conveniente descrever alguns resultados obtidos por meio do processo de nitretação a plasma em aços inoxidáveis austeníticos, desta maneira, pode-se ter uma melhor noção dos resultados esperados e obtidos neste trabalho. Além disso, esta descrição permitiu um melhor auxílio na escolha dos processos e dos parâmetros de processo de modificação superficial a plasma utilizados nesta tese.

Outra questão técnica que se coloca ao processo de nitretação é a não-uniformidade da espessura da camada nitretada [53]. A queda brusca de dureza na interface camada / núcleo do substrato coloca-se também como obstáculo para um bom desempenho mecânico do conjugado. Como exemplo, podemos citar alguns trabalhos: Tsujikawa *et al.* [37], estudaram combinações de nitretação e carbonetação a baixa temperatura em aço AISI 316 e concluíram que para as mesmas condições experimentais, o perfil de dureza da amostra nitretada possuía uma queda mais abrupta comparado à amostra carbonetada, vide FIG.(3.8).

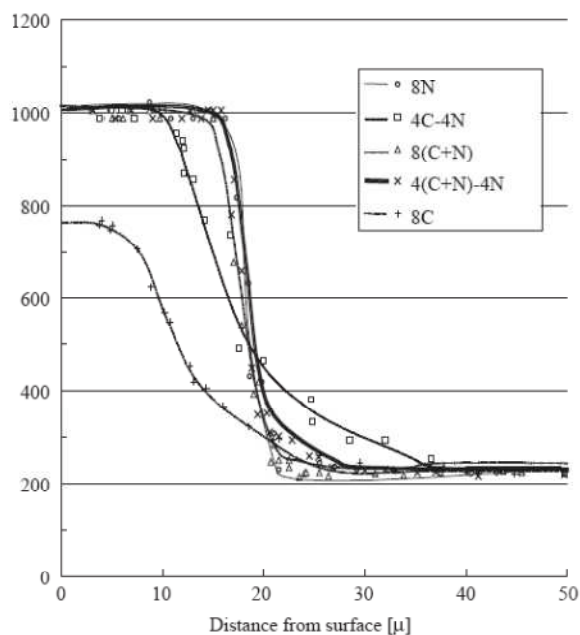


FIGURA 3.8: Perfis de profundidade da dureza Knoop. O algarismo significa o tempo de tratamento medido em hora, a letra C refere-se a carbonetação e N a nitretação. O sinal (+) significa adição de elementos no plasma (plasma híbrido) [37].

Observando as curvas referentes à 8N (nitretação a plasma por 8 h a 723 K) e 8C (carbonetação a plasma por 8 h a 723 K) percebe-se que a camada nitretada é mais dura, porém, possui uma queda bem abrupta da dureza na interface camada modificada/núcleo.

Menthe e Rie [58] quando trabalhavam com o aço AISI 304L também encontraram uma queda abrupta no perfil de dureza do aço nitretado a plasma. A FIG.(3.9) mostra os resultados obtidos por estes autores.

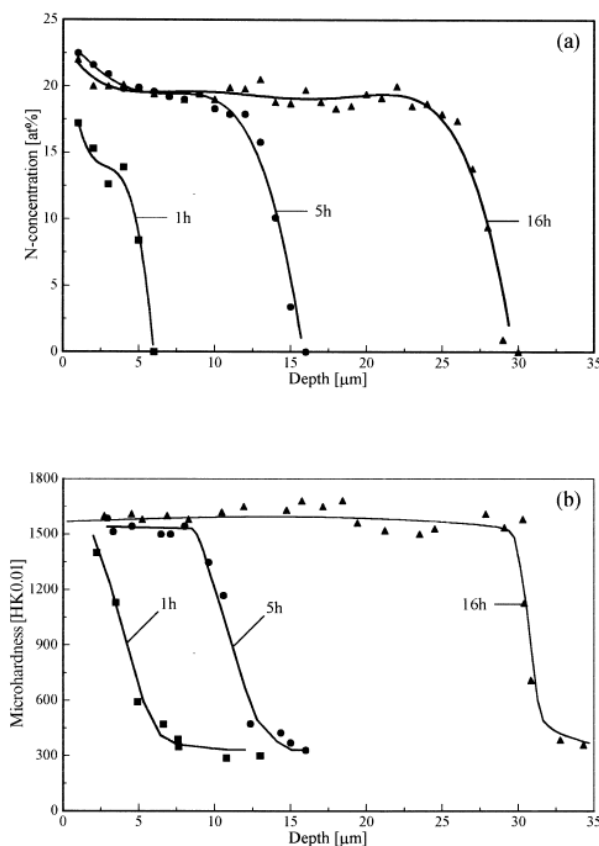


FIGURA 3.9: Perfis de concentração do N (a) e perfis de dureza (b) do aço 304L nitretado a plasma em 450°C para diferentes tempos [58].

Uma queda abrupta de dureza não é vantajosa no ponto de vista de propriedades mecânicas, adesão do substrato/recobrimento e capacidade de suporte de carga [107,108].

Sun *et al.* [53,109] também fizeram estudos comparativos entre nitretação, carbonetação e plasma híbrido e concluíram que a camada nitretada não possui espessura uniforme. Porém, foi concluído que a expansão da rede na camada nitretada é bem maior do que na camada carbonetada, conseqüentemente, a dureza da camada nitretada é maior.

Devido a algumas desvantagens aqui descritas relativas ao tratamento de nitretação a plasma em aços inoxidáveis austeníticos, optou-se neste trabalho em realizar os processos de carbonetação e sequencial (carbonetação seguido de nitretação) a plasma. A seguir, são descritas as possíveis vantagens destes processos em comparação com a nitretação a plasma e, conseqüentemente, as razões que levaram à escolha destes dois processos.

3.6 – O Processo de Carbonetação a Plasma

Como mostrado na seção (3.5), problemas técnicos específicos na introdução de nitrogênio em ligas de baixa resistência mecânica têm atualmente levado diferentes pesquisadores [37,42,52,90,107,110-117] a buscar a introdução de outros elementos que levam ao endurecimento por solução sólida, se processados a plasma. A utilização do carbono como elemento principal a ser introduzido na superfície do aço austenítico tem sido investigado [7,10,111,118]. Embora o limite de solubilidade do carbono na austenita é 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 carbonetação [81,113]. A difusão do C na austenita é mais fácil porque a energia de interação do Cr-C é muito menor do que Cr-N; 0,107 e 0,193 eV, respectivamente [104]. Alguns modelos tentam explicar o motivo da menor difusividade do N. O mais citado é o modelo de *trap* (aprisionamento) dos átomos de N nos sítios de Cr [89,104]. Experimentos de implantação de N_{14}/N_{15} mostraram bom acordo com este modelo [74,119]. Quando todos os sítios de aprisionamento (Cr-N) estão ocupados, os átomos adicionais de N que entram podem difundir rapidamente através da camada saturada. No entanto, de acordo com este modelo, o aumento do coeficiente de difusão deveria ocorrer quando a concentração de N fosse igual a concentração de Cr, o que nem sempre ocorre nos experimentos. O modelo de *trap* também foi utilizado no trabalho de Tsujikawa *et al.* [39]; os autores estudaram o comportamento do carbono sob várias combinações de carbonetação e nitretação a plasma e verificaram que o carbono sempre se encontrava adiante da camada nitretada, independente do processo ser simultâneo (carbonitretação) ou sequencial (nitretação + carbonetação ou carbonetação + nitretação). Este resultado é qualitativamente consistente com o modelo de *trap* supondo a energia de ligação do carbono com a armadilha menor comparada com a do nitrogênio.

O fato de se conseguir maior profundidade de endurecimento utilizando-se carbono ao invés de nitrogênio pode garantir maior capacidade de suporte de carga. O fato da camada modificada por carbono ser mais espessa faz com que esta seja mais conveniente para suportar cargas relativamente mais altas [81].

No entanto, a dureza da camada carbonetada é menor do que a dureza da camada nitretada, ou seja, a camada nitretada é menos espessa, porém mais dura [37,51,81]. A menor dureza da camada carbonetada 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, conseqüentemente, a expansão da rede (austenita expandida) é menor [81]. Blawert *et al.* [81] realizaram o processo PI^3 ® (*Plasma Imersion Ion Implantation*) no aço inoxidável

austenítico X5CrNi189 (AISI 304) e verificaram uma supersaturação de N de $\cong 7,0\%wt$ (25%at) e para o C verificaram $\cong 1,6\%wt$ (5,6%at). Sun *et al.* [10,42,52] registraram uma concentração de C de 3%wt na austenita expandida de um aço AISI 316 que passou pelo processo de carbonetação a plasma. As diferentes quantidades de N e C em solução sólida também podem ser explicadas pela intensidade da interação entre N-Cr e C-Cr. Williamson notou que a forte interação do N com o Cr resultou no aprisionamento de N nos sítios de Cr [74], como já discutido. Isto leva a uma muito maior supersaturação mas reduzida difusividade do N em comparação ao C. Os processos de nitretação em aços inoxidáveis austeníticos podem gerar expansões na rede de 5 a 12% [104,120].

Sun e Haruman [107] estudaram os processos a plasma de carbonetação e nitretação sobre o aço AISI 321 e registraram uma expansão de 10% no parâmetro de rede da camada enriquecida com N e 3% no parâmetro de rede da camada enriquecida com C. Em um outro trabalho de Sun *et al.* [42] foi registrado uma expansão no parâmetro de rede da superfície de mais de 3% em um aço AISI 316 que passou pelo processo de carbonetação a plasma. O grau de expansão decresce da superfície em direção a interface camada/núcleo. É sugerido que o parâmetro de rede aumenta com o aumento do conteúdo de C na austenita. Porém, o grau de expansão da rede também depende da temperatura de processamento. Aumentando a temperatura pode haver diminuição do parâmetro de rede devido a algum tipo de precipitação que consome átomos de C ou N.

A FIG.(3.10) mostra o perfil de dureza para um aço AISI 316 com duas diferentes profundidades de camada carbonetada [7].

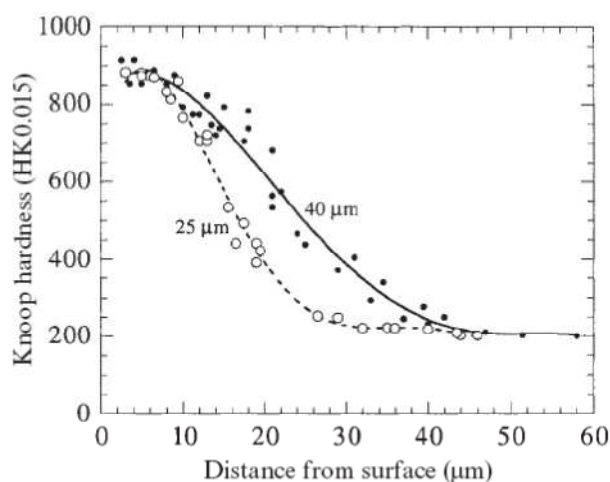


FIGURA 3.10: Perfis de dureza das camadas carbonetadas sobre o aço AISI 316 [7].

Pode-se observar que a dureza da camada modificada por carbono decresce gradualmente (diferentemente da camada nitretada) da superfície em direção ao núcleo.

Uma repentina mudança de propriedade, composição e estrutura na interface camada/núcleo pode levar a falhas durante o serviço [7].

S. Thaiwatthana *et al.* [121] estudaram as propriedades de corrosão do aço AISI 316 submetido aos processos de nitretação e carbonetação a plasma. Foram feitos ensaios de polarização anódica em solução de 1% NaCl. O objetivo foi comparar o comportamento entre a austenita expandida por nitrogênio (γ_N) e a austenita expandida por carbono (γ_C). Ambas apresentaram superior resistência à corrosão comparada ao aço AISI 316. Também foi verificado que a fase γ_C apresentou melhor resistência à corrosão do que a fase γ_N .

C. Blawert *et al.* [81] realizaram diferentes processos a plasma sobre o aço AISI 304; nitretação e carbonetação. Foram realizados testes de corrosão (curvas de polarização anódica) em dois ambientes: Solução de 0,5M H_2SO_4 e 3% NaCl. Na solução de H_2SO_4 , o aço não-tratado e o aço carbonetado apresentaram melhor resistência à corrosão que o aço nitretado. Porém, a situação foi diferente na presença de íons cloreto, onde a corrosão por pites é um problema. Na solução de NaCl, a camada de austenita expandida por nitrogênio comportou-se melhor.

Y. Sun [110] realizou nitretação, carbonetação e o processo híbrido (implantação simultânea de N e C) a plasma sobre os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, 316 e 321. Os testes eletroquímicos de polarização anódica potenciodinâmica foram conduzidos em uma solução aquosa de 3% NaCl. Os resultados para o aço AISI 316 são mostrados na FIG.(3.11):

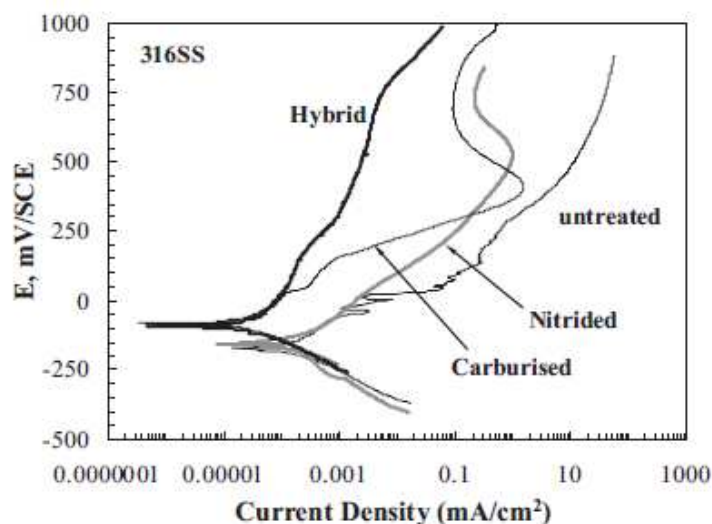


FIGURA 3.11: Curvas de polarização anódica do aço AISI 316 (*untreated*), AISI 316 carbonetado (*carburised*), AISI 316 nitretado (*nitrided*) e AISI com implantação simultânea de nitrogênio e carbono (*hybrid*) [110].

O aço 316 não-tratado sofreu um abrupto aumento de corrente em potenciais acima de aproximadamente 50 mV devido à ocorrência de corrosão por pites, confirmada por exames de microscopia após o teste. Os tratamentos individuais (nitretação e carbonetação) a plasma reduziram a densidade de corrente do aço na região anódica, indicando melhoria na resistência à corrosão. Não foi observada corrosão por pites nessas amostras, mesmo em potenciais próximos de 1000 mV. No entanto, foi observada corrosão generalizada. O aço carbonetado apresentou maior resistência à corrosão que o nitretado.

Todos os fatores descritos nesta seção, além da possível superioridade da camada carbonetada em relação à camada nitretada frente à corrosão, contribuíram para escolher a carbonetação a plasma como sendo um dos processos de modificação superficial usado neste trabalho. O outro processo escolhido foi o chamado sequencial (carbonetação seguida de nitretação); a seguir são descritas as razões que levaram a escolha de tal processo.

3.7 – O Processo Sequencial a Plasma

Recentemente alguns autores começaram a investigar uma constituição diferenciada do plasma de nitrogênio com a introdução do carbono e utilização de substratos austeníticos. Este plasma composto de N e C é chamado plasma híbrido. No trabalho de Sun [107,110], a adição de pequena quantidade de C tal como metano (CH_4) à atmosfera alterou a estrutura e propriedades da liga austenítica nitretada. A adição de C aumentou a espessura da camada total e produziu uma maior uniformidade na espessura. Os perfis de dureza ao longo da profundidade de endurecimento são indicados na FIG.(3.12).

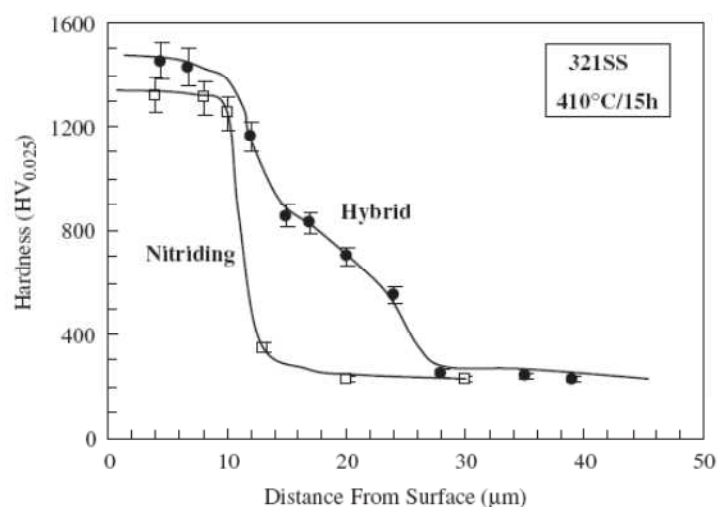


FIGURA 3.12: Perfis de dureza através das camadas tratadas produzidas por nitretação (*nitriding*) e por processo híbrido (*hybrid*) em 410°C por 15 horas sobre o aço AISI 321 [107].

Como visualizado nas seções anteriores (FIG.(3.9)), a nitretação a plasma produziu um perfil com queda brusca de dureza, enquanto o plasma híbrido (N_2+CH_4) produziu um gradiente de dureza que decresce gradualmente em direção ao núcleo do substrato (semelhante ao comportamento da camada carbonetada, FIG.(3.10)). Além de apresentar dureza mais alta, a camada formada com o uso de plasma híbrido produziu uma distribuição de dureza favorável relativa a capacidade de suporte de carga e favoreceu a resistência à corrosão. O substrato utilizado foi o aço AISI 321.

No entanto, outros grupos de pesquisa (Tsujikawa *et al.* [37] e Saklagoglu *et al.* [114]) ao trabalharem com o aço AISI 316 concluíram que o processo com plasma híbrido não era vantajoso, contradizendo os resultados de Sun [107]. Ao invés de plasma híbrido, a maneira encontrada para melhorar as propriedades foi o chamado processo sequencial.

No trabalho de Tsujikawa *et al.* [37] os autores fizeram a comparação de quatro processos a plasma sobre o aço inoxidável austenítico AISI 316 (nitretação, carbonetação, carbonitretação e sequencial $\rightarrow C+N$) e concluíram que:

- \Rightarrow O processo de plasma sequencial foi mais vantajoso do que o simultâneo.
- \Rightarrow No processo simultâneo houve a formação de carbonetos de Cr.
- \Rightarrow As amostras carbonitretadas desenvolveram ferrugem em 8 h em um banho de sal; já as que passaram pelo processo sequencial não desenvolveram.
- \Rightarrow 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. Este resultado foi mostrado na FIG.(3.8).
- \Rightarrow No teste de desgaste houve maior perda de volume por parte das amostras carbonitretadas comparada com as amostras carbonetadas e aquelas que passaram pelo processo sequencial.

No trabalho de Saklagoglu *et al.* [114] 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 carbonetação. A FIG.(3.13) mostra a perda de volume por desgaste em várias amostras, onde *untreated* é o substrato AISI 316, 320C-5hr é o processo de nitretação a plasma realizado a 320°C durante 5 horas, 380C-5hr é o processo de nitretação a plasma realizado a 380°C durante 5 horas, 380C-5hr-%10CH₄ é o processo de carbonitretação realizado a 380°C durante 5 horas com a introdução de 10% de metano no plasma, 450C-5hr-%10CH₄ é o mesmo

processo anterior, porém, realizado a 450°C e, finalmente, 450C-9hr é o processo de nitretação a plasma realizado a 450°C durante 9 horas.

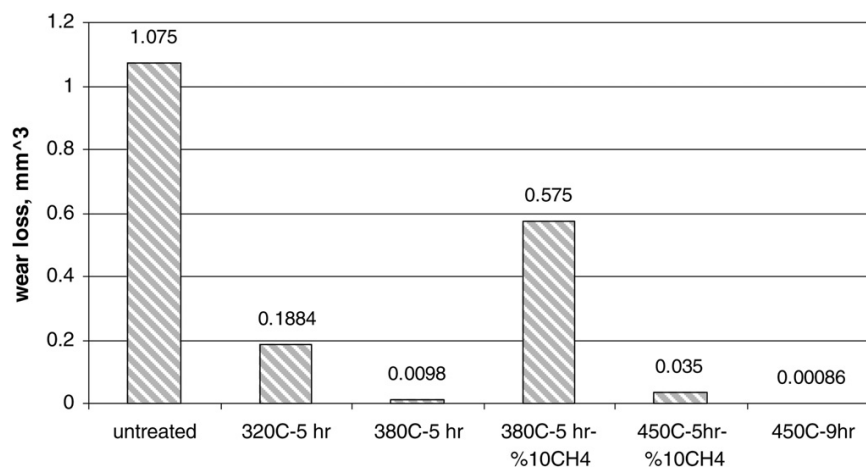


FIGURA 3.13: Perda de volume por desgaste das amostras [114].

Percebe-se que a perda de volume por desgaste decresce com o aumento da temperatura, porém, mantendo uma certa temperatura e introduzindo carbono (CH₄) no plasma, observa-se um aumento do desgaste. As trilhas do desgaste são vistas na FIG.(3.14).

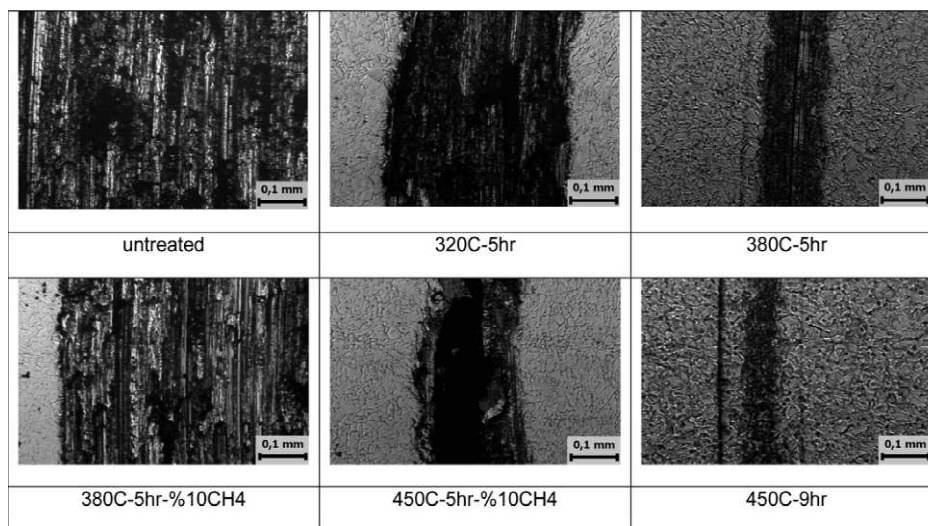


FIGURA 3.14: Trilhas de desgaste sobre as amostras [114].

A dureza das amostras carbonitretadas também apresentaram menores valores, como é visto na FIG.(3.15).

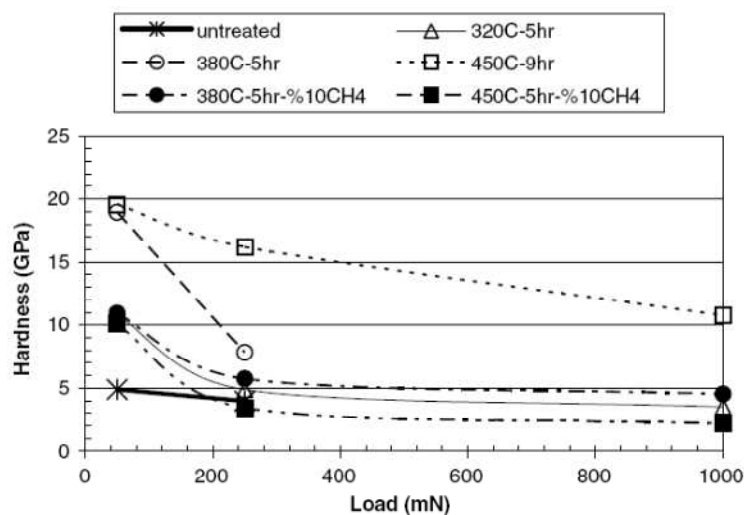


FIGURA 3.15: Dureza (GPa) X carga aplicada (mN) [114].

Em um outro trabalho de Tsujikawa *et al.* [39], porém, realizado sobre o aço AISI 304, os autores concluíram que o processo sequencial proporcionou melhores propriedades de desgaste do que o simultâneo (plasma híbrido). No processo simultâneo houve a formação de carbonetos de Cr, já no processo de carbonetação seguido de nitretação não houve a precipitação destes. Em relação ao processo sequencial, foi constatado que dependendo da sequência de tratamento as propriedades obtidas são diferentes, isto é, há diferenças nos resultados obtidos se o processo escolhido for carbonetação seguida de nitretação (C+N) ou nitretação seguida de carbonetação (N+C). Tsujikawa e colaboradores concluíram que para uma dada condição experimental, o processo carbonetação + nitretação não ocasionou a formação de carbonetos e/ou nitretos de Cr, enquanto que o processo nitretação + carbonetação sob as mesmas condições experimentais ocasionou este tipo de precipitação.

Fato interessante que ocorre nos processos simultâneo e sequencial diz respeito aos mecanismos de difusão do C e do N, e isto reflete não só na profundidade de tratamento mas também no posicionamento das camadas modificadas. Vários autores [37,39,113] verificaram que o C e o N não se misturam para formar uma camada de austenita expandida, mesmo quando se faz o processo simultâneo (carbonitretação). Ao invés disso, há a formação de duas camadas separadas, uma rica em N próxima à superfície seguida de uma camada rica em C em profundidades maiores. Este comportamento também é verificado no processo sequencial independentemente da ordem C + N ou N + C. Tsujikawa *et al.* [39] afirmaram que este comportamento pode ser descrito pelo modelo de aprisionamento (*trap*) (já comentado), onde o N é aprisionado na camada tratada, provavelmente devido a ligação química com o Cr. A energia de ligação do C com a

armadilha é menor do que a do N com a mesma. Experimentos de difusão [122] indicaram que a presença do N aumenta a atividade do C e então, sua difusão.

A FIG.(3.16) mostra os perfis de composição em profundidade obtidos por meio de GDOES para o aço AISI 316 tratado de várias maneiras: nitretação, carbonetação, carbonitretação, sequencial (C+N) e sequencial (C+N) seguido de nitretação. Em todos os casos verificou-se que a camada carbonetada sempre se encontrava adiante da camada nitretada [37].

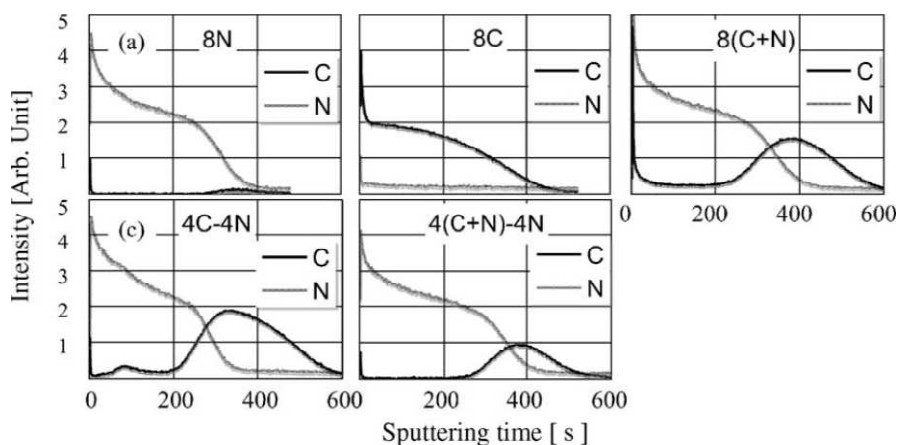


FIGURA 3.16: Perfis de profundidade obtidos por GDOES de N e C para amostras de aço AISI 316 tratadas a plasma [37].

O mesmo grupo [39] encontrou resultados semelhantes para o aço AISI 304. A FIG. (3.17) mostra os perfis de profundidade para os processos de carbonitretação e sequencial (N+C). Novamente, a camada carbonetada encontrou-se adiante da camada nitretada mesmo quando a nitretação foi realizada primeiro.

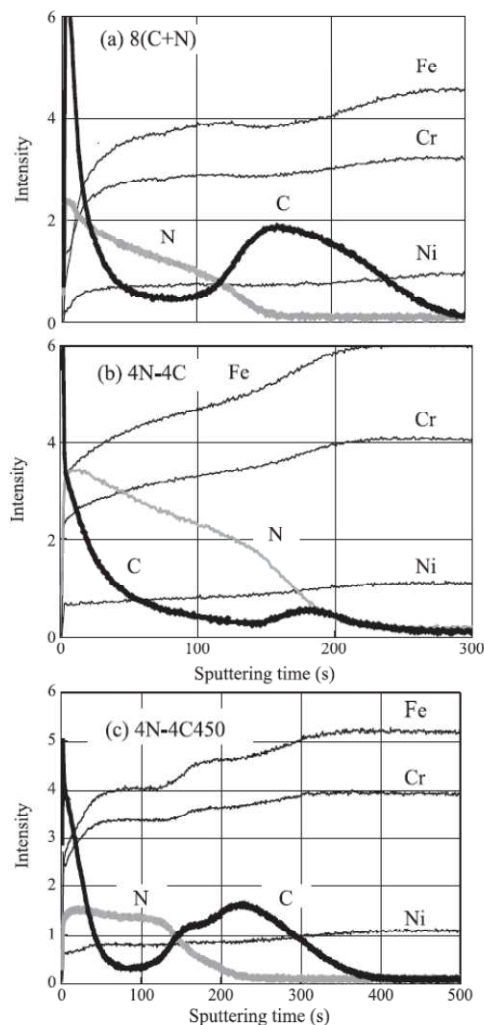


FIGURA 3.17: Perfis de profundidade obtidos por GDOES em amostras com: (a) simultânea nitretação e carbonetação (8(C+N)); (b) nitretada e posteriormente carbonetada (4N-4C) e (c) nitretada e posteriormente carbonetada a 450°C (4N-4C450). (*Intensity* = intensidade; *sputtering time* = tempo de erosão catódica) [39].

De acordo com o exposto nesta seção, optou-se pelo tratamento sequencial de modificação superficial a plasma, sendo a carbonetação realizada antes da nitretação. Isto também caracteriza um projeto inovador, pois até o momento não há registro na literatura de conjugado duplex com modificação superficial a plasma de maneira sequencial e posterior deposição de recobrimento processado por PAPVD.

3.8 – A Estrutura da Austenita Expandida – Fase S

Como já registrado ao longo de vários anos, os processos de modificação superficial a plasma (nitretação e carbonetação) em aços inoxidáveis austeníticos geram uma supersaturação de N ou C na estrutura austenítica levando a um melhor desempenho das propriedades tribológicas do componente [42,47,58,62,63,80,81,121,123-125].

Observações por meio de difração de raios X tem indicado mudanças no parâmetro de rede do substrato.

No entanto, ainda não há um consenso na comunidade científica a respeito da estrutura e os mecanismos/condições que levam à formação da austenita expandida. Nesta seção são descritos sucintamente alguns resultados e discussões a respeito desta questão ainda em aberto.

De acordo com E. Menthe *et al.* [47] uma das condições para a formação da fase S é a coexistência de Fe, Cr e Ni. O mesmo processo de nitretação a plasma foi realizado em um aço com Cr, em outro aço com Ni e em um aço AISI 304L. Apenas no último a fase S foi formada.

Li [126] propôs que os átomos de N na estrutura do Fe CFC ocupariam os sítios intersticiais octaédricos, levando a uma fase supersaturada de N (acima de 22% at.); a máxima solubilidade (convencional) de N na estrutura CFC é 8,7% at.. A supersaturação foi explicada pela alta concentração de Cr no aço austenítico que facilitaria a formação da fase S.

S. Thaiwatthana *et al.* [124] fizeram processos a plasma de carbonetação e nitretação sobre o aço AISI 316 e compararam alguns resultados. Ambos os processos produziram a fase S e melhoraram significativamente as propriedades tribológicas do material. Resultados de DRX mostraram que os picos (111) e (200) da austenita expandida são análogos aos picos (111) e (200) da austenita sem tratamento, porém, os picos são deslocados para menores ângulos e mostram-se alargados. O deslocamento é menor para os picos das amostras carbonetadas, indicando menor expansão da rede se comparada à fase S de nitrogênio.

No trabalho de K. Marchev *et al.* [123] o processo de nitretação a plasma foi aplicado sobre um aço AISI 316L. Os autores afirmaram que a austenita expandida é obtida em um intervalo de composição entre aproximadamente 20 a 30% at.N, correspondendo a uma estrutura tetragonal de face centrada (FCT) com $c/a \cong 0,85$ a $0,92$ ou tetragonal de corpo centrado (BCT) com $c/a \cong 1,2$ a $1,3$.

No trabalho de E. Menthe e K.T. Rie [58] o processo de nitretação a plasma foi realizado sobre o aço AISI 304L. Observou-se que o parâmetro de rede calculado pelo espaçamento “d” do plano (200) era maior que o parâmetro de rede calculado pelo espaçamento “d” do plano (111). Isso foi interpretado como sendo uma distorção tetragonal da fase CFC.

Já no trabalho de M.P. Fewell *et al.* [63], os autores afirmaram baseando-se na literatura que todos os métodos de nitretação aplicados em aços inoxidáveis austeníticos produzem essencialmente a mesma fase. Foram feitos estudos por difração de elétrons (SADP – *Selected Area Electron Diffraction Patterns*) e não foi encontrada evidência para a tetragonalidade da austenita expandida. Nesse trabalho a célula unitária triclínica descreveu melhor os dados obtidos.

N. Mingolo *et al.* [80] de maneira semelhante a Fewell *et al.* [63] também propuseram uma estrutura cristalina triclínica. Mingolo e colaboradores verificaram que a supersaturação de N em solução sólida leva a uma expansão na rede de 10% e uma alta tensão residual compressiva na superfície. Os planos {200} da austenita expandida são mais largamente espaçados que os demais planos, indicando um desvio da célula unitária cúbica CFC. Nesse artigo foram analisados vários “candidatos” à célula unitária: tetragonal (BCT e FCT), monoclínica e triclínica. Porém, a descrição da distorção não pôde ser representada por uma célula unitária monoclínica ou tetragonal, pois estas apenas reproduziram as posições dos picos de difração (111) e (200). A melhor descrição encontrada foi considerar uma especial estrutura cristalina triclínica com uma distorção dos ângulos da rede devido a presença de N em solução sólida.

C. Blawert *et al.* [81] propuseram uma explicação baseada em defeitos (falhas de empilhamento). Eles afirmaram que uma rede CFC não pode explicar a alta anomalia na expansão entre os planos referentes ao pico (200). A sugestão de distorção tetragonal devido a diferentes módulos de elasticidade deveria ocasionar o aparecimento de picos extras que não foram observados em padrões de difração. A sugestão de distorção triclínica de rede CFC também deveria ocasionar o aparecimento de outros picos nos padrões de DRX que ainda não foram observados.

Para se ter idéia da carência de consenso entre a comunidade científica a respeito da “estrutura da austenita expandida”, dois dos autores (G.A. Collins e K.T. Short) que assinaram a ref. [81] também assinaram a ref. [63] que defende a idéia da estrutura triclínica.

No trabalho de Y. Sun *et al.* [42], a carbonetação a plasma foi realizada sobre o aço AISI 316. Por meio de medidas DRX os autores verificaram que existiam picos nas amostras tratadas correspondentes a picos das amostras não tratadas, porém, esses picos estavam deslocados para regiões de menor ângulo. Isso indica, segundo os autores, que o constituinte principal das camadas carbonetadas tem uma estrutura CFC semelhante ao substrato austenítico, mas com a rede expandida. Um exame mais detalhado dos padrões de difração revelou que o grau de deslocamento dos picos foi diferente para cada pico individual, sugerindo uma distorção geométrica na estrutura CFC das camadas

carbonetadas. Além disso, os picos de difração das camadas carbonetadas foram significativamente mais largos que aqueles do substrato não tratado, indicando a evolução da microdeformação na rede CFC das camadas carbonetadas. Uma série de padrões SADP também foi analisada e foi demonstrado que a estrutura da camada carbonetada é CFC com um parâmetro de rede maior que o do substrato. Observações por TEM (microscopia de elétrons por transmissão) também revelaram uma alta densidade de defeitos, tais como deslocações e falhas de empilhamento na camada tratada. Isso indica que a camada carbonetada está em um estado altamente deformado resultando na distorção da rede CFC observada nos padrões de DRX. Foi observada uma concentração de C de até 3%wt na camada tratada. A austenita é expandida em mais de 3% na superfície, e o grau de expansão decresce da superfície em direção à interface camada tratada/substrato. A deformação na rede leva ao alargamento dos picos de DRX, e as tensões resultantes levam ao desvio das posições dos mesmos. A direção e a magnitude do deslocamento das posições dos picos dependem da magnitude da tensão e também da constante elástica do cristal na direção em questão. Se o cristal é anisotrópico elasticamente, então o grau de deslocamento de cada pico será diferente.

3.9 – O Processo de Deposição Física de Vapor Assistido por Plasma – PAPVD

A terminologia PVD (*Physical Vapor Deposition* – Deposição Física de Vapor) é utilizada na designação genérica das tecnologias de deposição de recobrimentos que envolvem a atomização ou a vaporização de um material, de uma fonte sólida, e a deposição deste sobre um substrato de forma a se obter um recobrimento. Para que a deposição ocorra é necessário aumentar a energia das espécies a serem depositadas, o que na maioria dos processos ocorre por meio da ionização e aceleração dos íons em direção ao substrato. As principais etapas dos processos de deposição são:

- ⇒ Vaporização do material que formará o filme;
- ⇒ Transporte do material vaporizado até a superfície do substrato;
- ⇒ Crescimento do filme sobre a superfície do substrato.

A deposição por PVD é um processo atomístico e extremamente dependente do material a ser depositado, da morfologia e reatividade superficial do substrato, do processo de preparação superficial, dos parâmetros de deposição, entre outras [92].

Dentre as tecnologias de deposição física de vapor pode-se distinguir três grupos, de acordo com o processo de atomização/vaporização; são eles: PVD por evaporação, PVD por *sputtering* e PVD assistido por plasma [12,127].

Embora o processo básico de PVD (evaporação) já fosse conhecido há mais de cem anos, somente em 1938 a deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD) foi patenteada e, apenas nas últimas duas décadas esta tecnologia despertou grande interesse como método de obtenção de recobrimentos tribológicos. Este recente interesse pode ser atribuído ao completo domínio de tal tecnologia nos dias atuais, além de proporcionar a deposição de materiais cerâmicos a baixas temperaturas e oferecer a possibilidade de controle da estrutura do filme.

A deposição física de vapor assistida por plasma é uma denominação genérica usada para os processos PVD que utilizam uma descarga luminescente (descarga *glow*) para melhorar as propriedades do recobrimento produzido. Algumas vantagens dos recobrimentos produzidos por PAPVD são [93]:

⇒ Aumentar a adesão do revestimento, conseguida por meio da limpeza (*sputtering*) do substrato e pré-aquecimento deste, mediante o bombardeamento da superfície por átomos e íons de alta energia;

⇒ Obter filmes com espessuras uniformes, devido a capacidade de rotação da amostra e movimentação da mesma em relação à fonte de vapor, durante o processo de deposição;

⇒ Evitar acabamento final ou polimento da superfície após o processo de recobrimento, já que, na maioria dos casos, a superfície do revestimento reproduz o acabamento original da superfície;

⇒ Controle da estrutura do recobrimento, devido ao efeito do bombardeamento dos íons e átomos no crescimento colunar do filme;

⇒ Possibilitar a utilização de uma ampla faixa de materiais como recobrimento e substrato, inclusive materiais isolantes (geralmente rádio frequência (RF) é empregada);

⇒ Controle das taxas de deposição, por meio do uso de diversas fontes de evaporação, como evaporação resistiva, feixe de elétrons, evaporação indutiva, *magnetron sputtering* etc;

⇒ Não utilizar materiais tóxicos e/ou poluentes, como os usados em soluções químicas;

⇒ Possibilitar a deposição de filmes de elevada pureza, por meio da utilização de vácuo controlado e materiais puros;

⇒ Baixas temperaturas de processamento.

Este processo permite ainda a deposição de ligas, compostos e fases metaestáveis que são dificilmente conseguidas por outros processos. Esta técnica também possibilita controlar a morfologia do filme e sua orientação cristalográfica preferencial, além da possibilidade de modificar características físicas da superfície. Os sistemas PAPVD comerciais utilizam as mesmas fontes de vapor de outros processos PVD, entretanto, as amostras ficam imersas no plasma, de forma a possibilitar o controle do nível de ionização e otimizar a deposição do filme [1]. Os sistemas comerciais de PAPVD são classificados de acordo com a fonte de vapor empregada. Basicamente, três sistemas se destacam: Sistemas de evaporação por feixe de elétrons, sistemas de evaporação a arco e sistemas *sputtering*.

3.10 – O Recobrimento de (Cr,Al)N

Esta seção é dedicada à descrição do recobrimento e as razões que levaram à escolha deste.

Revestimentos como TiN, CrN e HfN (nitretos de metais de transição) devido às excelentes propriedades mecânicas e químicas, os tornam convenientes para aplicações que envolvam resistência ao desgaste, resistência à corrosão e atuam também como barreiras de difusão [128]. Inicialmente, o CrN foi um tipo de revestimento muito usado, devido a elevada dureza e excelentes propriedades de desgaste combinada com a resistência à corrosão. Estas características fazem este material muito apropriado para componentes mecânicos.

Para melhorar a eficiência mecânica e tribológica, componentes ternários incluindo outros metais, tais como, Al, V, Nb e Cu têm sido explorados [129-133]. A dureza e a resistência ao desgaste têm sido melhoradas pela adição de um terceiro elemento, tal como, o alumínio [134-136]. A incorporação de Al na composição do filme produz uma melhoria nas propriedades mecânicas (aumento da dureza e redução no módulo de Young) e um aumento na resistência térmica contra a oxidação em comparação ao CrN [119,120]. A incorporação de materiais como o Al e o Ti também melhora a resistência à corrosão de filmes de CrN [137-141].

H. Barshilia *et al.* [142] realizaram medidas de polarização anódica potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5% em revestimentos de CrN e CrAlN depositados sobre aço de baixo carbono (“aço doce”), vide FIG.(3.18):

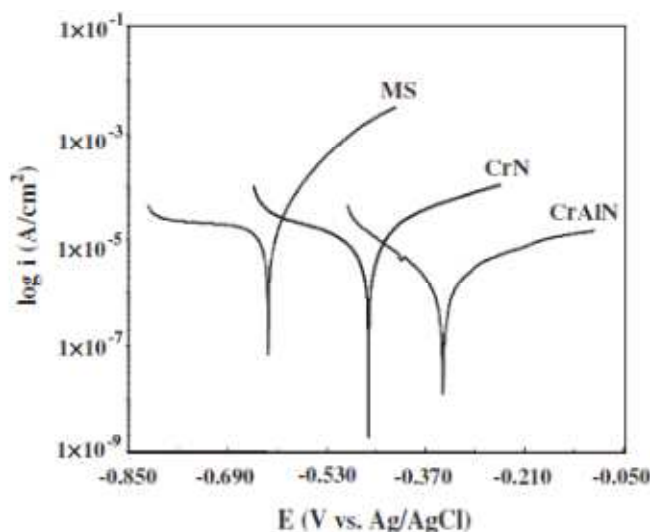


FIGURA 3.18: Curvas de polarização potenciodinâmica em 3,5% NaCl das amostras revestidas com CrN, CrAlN e do substrato (MS) [142].

O revestimento de CrAlN apresentou maior resistência à corrosão que o CrN.

O recobrimento CrAlN contém o elemento mais efetivo na resistência à oxidação (Al) e o mais efetivo na resistência à corrosão a quente (Cr). Então, estes recobrimentos fornecem excelente proteção de diferentes tipos de corrosão e podem ser usados em um largo intervalo de temperatura.

X. Ding *et al.* [143] estudaram a resistência à corrosão de revestimentos de CrAlN e TiAlN depositados sobre aço inoxidável. Foram utilizados uma solução de NaCl 3% e o método de polarização anódica potenciodinâmica. A FIG.(3.19) apresenta as curvas de polarização das amostras revestidas com CrAlN ou TiAlN.

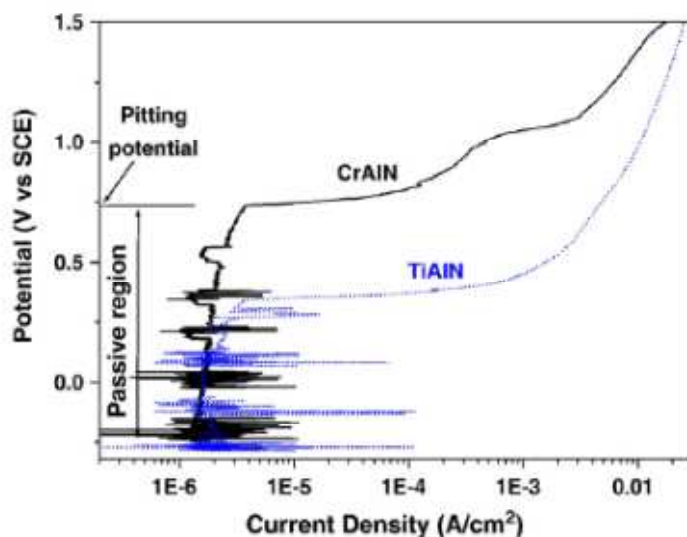


FIGURA 3.19: Curvas de polarização de amostras cobertas com CrAlN ou TiAlN. (*Pitting potential* = potencial de pite; *passive region* = região passiva; *current density* = densidade de corrente). [143].

A FIG.(3.20) mostra o potencial de pite dos revestimentos CrAlN e TiAlN em função da razão Al/Cr e Al/Ti.

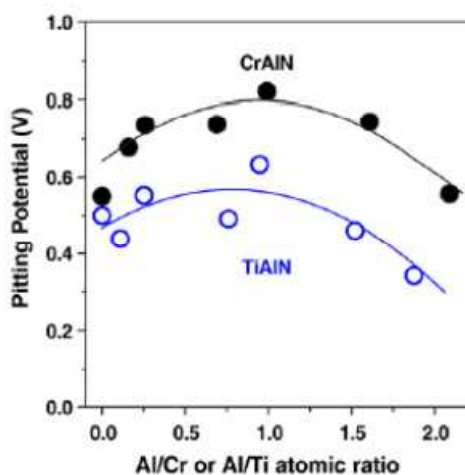


FIGURA 3.20: Potencial de pite (*pitting potential*) em função da razão atômica (*atomic ratio*) Al/Cr e Al/Ti [143].

Nota-se que ambos os sistemas apresentaram melhor resistência à corrosão na razão Al/Cr e Al/Ti igual a 1 e que a resistência à corrosão dos revestimentos de CrAlN são melhores do que de TiAlN.

O principal mecanismo de endurecimento é atribuído ao decrescimento do tamanho de grão (Hall-Petch). A melhoria da estabilidade térmica ao ar é explicada pela formação de uma estrutura nanocompósita de pequenos cristais de CrN embebidos em um óxido de

Al amorfo ou uma matriz de oxinitreto que impede a fase CrN crescer e oxidar [144]. É também afirmado que filmes de CrAlN formam complexos óxidos de Al e Cr que eventualmente impedem a difusão do oxigênio no volume (*bulk*) do material [129-131,145].

Em testes de desgaste pino sobre disco contra um aço ao carbono para mancais foi observado que o CrAlN possui menor coeficiente de atrito comparado ao CrN. Em testes contra esferas de ligas de Ti foi observado que os filmes de CrAlN possuem um mecanismo de desgaste não adesivo [146].

O CrN possui uma estrutura cristalina CFC, protótipo B1-NaCl [148]. Como o próprio Al forma nitreto (AlN) e este possui uma estrutura cristalina hexagonal, B4-wurtzita, protótipo ZnS, pode acontecer uma transição de fase B1 para B4 se o limite de solubilidade do AlN na fase B1-CrN for excedido [147,148]. Em muitos casos, os filmes de nitretos com estrutura B4 não são desejáveis devido à baixa dureza e baixa ductilidade associada com a estrutura hexagonal.

Cálculos teóricos predizem que o limite de solubilidade do AlN no CrN-B1 é aproximadamente 77%; acima deste valor a transição B1→B4 ocorre [148]. Suzuki *et al.* [149] ao estudarem filmes de $(Cr_{1-x}Al_x)N$, depositados por laser (*Pulsed Laser Deposition*), verificaram que a transição B1→B4 ocorria em x acima de 0,75. Esta é outra vantagem dos filmes de CrN em relação aos outros filmes de nitretos de metais de transição, pois o CrN tem o mais alto limite de solubilidade com o AlN [147].

O parâmetro de rede dos filmes de $Cr_{1-x}Al_xN$, entre $x = 0$ e $x = 0,6$; sofre um decréscimo de 0,416 nm para 0,413 nm, devido a substituição de átomos de Cr por átomos de Al, cujo raio atômico é menor em comparação ao Cr. A partir da solubilidade máxima de Al na rede CFC, ocorre o aparecimento da fase hexagonal e a dureza decresce [150]. Dependendo do valor de x ($(Cr_{1-x}Al_x)N$), a dureza adquire valores diferentes, conforme observa-se na FIG.(3.21).

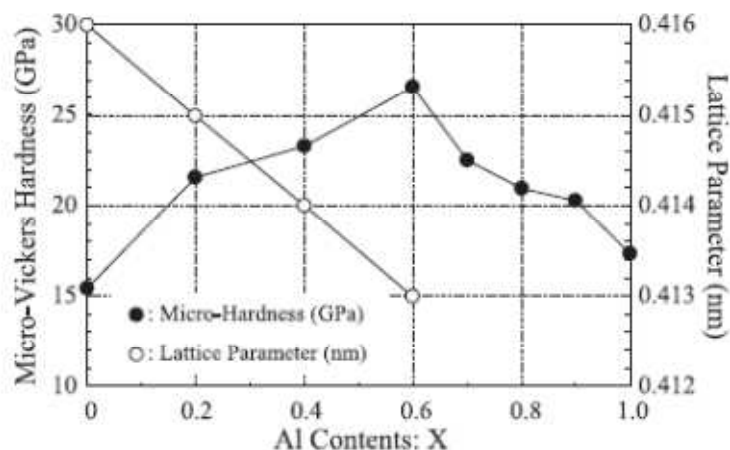


FIGURA 3.21: Variação da microdureza Vickers (*Micro-Hardness*) e do parâmetro de rede (*Lattice Parameter*) em função do teor de Al em filme de $(Cr,Al)_{1-x}N_x$ [150].

Sun *et al.* [128] também fizeram experimentos para o cálculo do parâmetro de rede em função do conteúdo de AlN e determinaram a transição B1→B4. A FIG.(3.22) sumariza os resultados obtidos por eles.

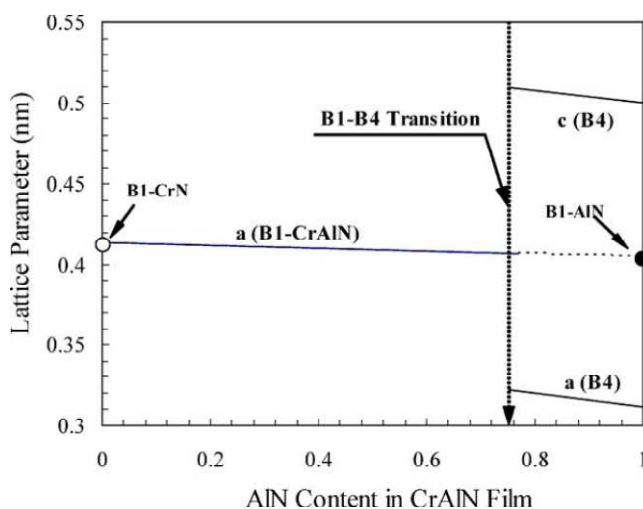


FIGURA 3.22: Diagrama esquemático mostrando o parâmetro de rede do CrAlN e a transição de fase B1-B4 em função do conteúdo de AlN no filme. (*Lattice parameter* = parâmetro de rede) [128].

Neste trabalho de doutorado foram produzidos filmes de $(Cr,Al)N$ com estequiometria Cr/Al próxima de 1. Este valor assegura que os filmes estão na fase B1 e, portanto, são convenientes para aplicações em que se exigem resistência ao desgaste e à corrosão. A técnica de difração de raios X foi usada para a confirmação da presença da estrutura B1. Os filmes foram depositados por PAPVD.

3.11 – Sistemas Duplex

O termo “recobrimentos duplex” apareceu no começo dos anos 90, mas o conceito foi introduzido em 1979 por Brainard e Weelerm, que verificaram que a adesão de recobrimentos duros de TiC, depositados por *sputtering*, poderia ser melhorada com a introdução de nitrogênio antes da deposição. Em 1982 Kohonen *et al.* [151] demonstraram pela primeira vez que era possível realizar um tratamento de nitretação em um equipamento de PAPVD, a baixa pressão. A partir de então, vários pesquisadores passaram a realizar a nitretação a plasma em baixa pressão visando a produção de recobrimentos duplex, que são caracterizados por uma camada modificada (geralmente nitretada ou carbonetada) seguida pela deposição de um recobrimento duro [94,152]. Hoje em dia a terminologia mais utilizada é a de conjugados duplex, devido ao fato de não se tratar de recobrimentos com dupla camada.

Na década de 90, muitos pesquisadores estudaram a compatibilidade entre os recobrimentos duros e a camada nitretada. Isso levou a uma grande quantidade de resultados contraditórios devido à complexidade das fases formadas durante a nitretação e a suas respostas aos processos de deposição subsequentes. Nesse período, a baixa adesão e a diminuição da dureza superficial, verificados nos sistemas duplex foram atribuídas a um estado de tensões desfavorável, bem como a precipitações ao longo da interface recobrimento/camada nitretada.

O fator crítico na produção de conjugados duplex é a adesão do revestimento à camada modificada. Sun e Bell [153] foram os primeiros pesquisadores a identificar o problema de formação da *black layer* (camada preta). Eles descreveram a formação desta camada sendo constituída principalmente de ferrita ($Fe\alpha$). Esta camada foi considerada resultado da decomposição da camada de compostos (*compound layer*) durante o processo de deposição dos recobrimentos. Foram identificados como mecanismos que ocasionavam a decomposição da camada nitretada, o bombardeamento iônico e a temperatura de deposição. Nesta época, a formação da camada preta foi apontada como um fator para a deterioração das propriedades mecânicas dos conjugados duplex. A camada preta se posiciona entre o recobrimento e a camada de compostos. A conclusão foi que o processo PVD levou a camada de nitretos de Fe (Fe_4N e $Fe_{2-3}N$) a se transformar em $Fe\alpha$ na região interfacial entre recobrimento/camada de compostos, originando a camada preta. Medidas de microdureza mostraram que a camada preta possuía uma dureza relativamente baixa, da ordem de 400-500 HV. Segundo estes pesquisadores, a formação e desenvolvimento da camada preta eram determinadas pela decomposição dos nitretos de Fe e conseqüente difusão de N para fora da interface, ambos processos sendo dependentes da topografia da superfície e da temperatura do processo de PVD [153,154].

A presença de uma camada preta no conjugado duplex fez com que o mesmo apresentasse baixa capacidade de suporte de carga e baixa resistência ao desgaste em testes de deslizamento [153,154]. Uma das soluções apontadas por Sun e Bell para evitar a formação da camada preta foi o controle adequado dos parâmetros de processo durante a etapa de nitretação a plasma, de forma a evitar a formação de uma camada de nitretos de Fe (*compound layer*) na superfície. Na combinação recobrimento + zona de difusão, esta última deve ser suficientemente profunda para fornecer uma boa capacidade de suporte de carga do conjugado duplex, assegurando assim resistência ao desgaste.

Porém, na literatura existem controvérsias em relação à influência da camada de compostos (*compound layer*) na adesão de conjugados duplex. Kohornen *et al.* [3] produziram um conjugado duplex de TiN com boa adesão em configuração triodo; não foi produzida camada de compostos durante a etapa de nitretação. Van Stappen *et al.* [155] observaram uma baixa adesão no recobrimento duplex de TiN sobre um substrato de aço inoxidável AISI 304. Estes autores atribuíram esta baixa adesão ao alto nível de tensões internas da camada de compostos, formada durante a etapa de nitretação a plasma. Zlatanovic [2] também observou baixa adesão de recobrimentos de (Ti,Al)N em substratos nitretados de aço AISI H11 quando havia a formação de camada de nitretos de Fe. Entretanto, Anjing *et al.* [156] registraram uma boa adesão de um conjugado duplex de TiN em substratos de aço rápido. Segundo estes pesquisadores, este resultado estaria relacionado a uma combinação química e cristalográfica favorável entre a camada de nitretos de Fe e o recobrimento de TiN.

Desde então a prática usual [4,153,154,157] tem sido remover a camada de nitretos de Fe (*compound layer*) antes da deposição do recobrimento ou evitar a formação durante a etapa de nitretação por meio do controle adequado dos parâmetros de processo, uma vez que a formação da camada de compostos ou posteriormente a decomposição desta, levaria o conjugado duplex a exibir uma baixa adesão na interface recobrimento/camada nitretada.

Certamente, tais resultados contraditórios devem estar relacionados aos diferentes parâmetros de processos empregados, bem como ao comportamento distinto de diferentes substratos frente à nitretação. A transição entre a etapa de nitretação a plasma e a deposição de recobrimento parece ser particularmente importante, conforme já registrado na literatura [155,158-160].

No início dos anos 2000, Batista *et al.* [94,161] estudaram a introdução de um procedimento intermediário entre a nitretação a plasma e a deposição de recobrimentos duros, consistindo no abaixamento da temperatura, após a etapa de nitretação, e o bombardeamento da superfície com um plasma de argônio, visando produzir sistemas

duplex com boa adesão, mesmo quando havia a formação da camada de compostos durante a nitretação. Nesses trabalhos, sistemas com camadas nitretadas de diferentes constituições (camada de compostos monofásica e apenas camada de difusão) recobertos com TiN apresentaram níveis de adesão similares, evidenciando que não houve um efeito prejudicial da camada de compostos na adesão do sistema. No entanto, Batista *et al.* salientaram que é de extrema importância controlar os parâmetros de processo para que a camada de compostos não sofra decomposição. A formação da camada preta tem sido citada como a principal causa para o baixo desempenho mecânico de sistemas duplex.

Dingremont *et al.* [162] observaram que a formação da camada preta é resultado da perda de nitrogênio da camada de compostos durante a etapa de recobrimento. Estes pesquisadores estudaram a influência do ciclo térmico (aquecimento) e do *etching* em plasma de argônio na desestabilização da camada de compostos em substratos de aço 35NCD16.

Recentemente, alguns autores levantaram novas questões sobre outros fatores que podem influenciar o desempenho dos sistemas duplex. De acordo com He *et al.* [152], apesar dos tratamentos duplex serem utilizados com sucesso em várias atividades produtivas, ainda existem questões a serem esclarecidas, como por exemplo, quais os efeitos das diferentes fases de nitretos (γ' , ϵ), qual é a extensão da degradação das propriedades mecânicas, ou qual a sensibilidade de um dado aço ao processo de retronitretação. Há também o efeito de amaciamento do substrato causado pelas elevadas temperaturas durante o processo de tratamento duplex. Silva *et al.* [163] também identificaram problemas de amaciamento de substratos de aço ABNT 1045 submetidos a tratamento duplex. Os autores identificaram uma modificação da microestrutura do substrato após os processos de modificação superficial com efeito nas propriedades mecânicas.

He *et al.* também investigaram os efeitos da composição da camada superficial de aços nitretados (α -Fe, ϵ -Fe₂₋₃N ou γ' -Fe₄N, dependendo das condições de nitretação) e de diferentes temperaturas de deposição dos recobrimentos, em dois aços ferramenta distintos, AISI M2 (ligado ao molibdênio) e AISI T1 (ligado ao titânio). Segundo os autores, as amostras nitretadas para produzir uma camada superficial de ϵ -Fe₃N apresentaram maior propensão à retronitretação que as outras com camadas constituídas das fases α -Fe e γ' -Fe₄N. A retronitretação resultou na formação da camada preta, que foi mais fina para o aço AISI M2, provavelmente devido a maior quantidade de elementos formadores de nitretos em sua composição química. Segundo Krauss [164], os elementos forte formadores de nitreto são o cromo, molibdênio, vanádio e o alumínio. Independente das fases formadas na nitretação, o aumento da temperatura do substrato, induzido pelo

bombardeamento iônico, auxiliou a difusão dos átomos de nitrogênio da camada nitretada original.

Para He *et al.*, o fator dominante a influenciar a dureza superficial dos sistemas duplex é o efeito de amaciamento do substrato, e não a retronitretação da camada nitretada, isto é, a formação da camada preta, como é frequentemente citado. O efeito de amaciamento do substrato também parece ser um fator significativo para a adesão de filmes, demonstrando que para se obter um tratamento duplex bem sucedido é importante evitar o amaciamento do substrato de aço. Desta forma, processos em baixas temperaturas são vantajosos, pois evitam tal amaciamento.

No trabalho aqui desenvolvido empregou-se processos a plasma em baixa temperatura ($< 475^{\circ}\text{C}$) a fim de se evitar o efeito de amaciamento do substrato e controlou-se os parâmetros do plasma a fim de se evitar a formação da camada de compostos e sua possível decomposição.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS UTILIZADAS

Este capítulo é destinado a uma breve descrição das principais técnicas de caracterização usadas neste trabalho, bem como a teoria associada a cada uma delas. Buscou-se uma maior compreensão da importância de cada técnica no desenvolvimento do trabalho e na obtenção dos resultados.

4.1 – Perfilometria 3D

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 λ_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 [165].

A FIG.(4.1) mostra o efeito do comprimento de corte na definição dos perfis de rugosidade e ondulação [166]. 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.

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.

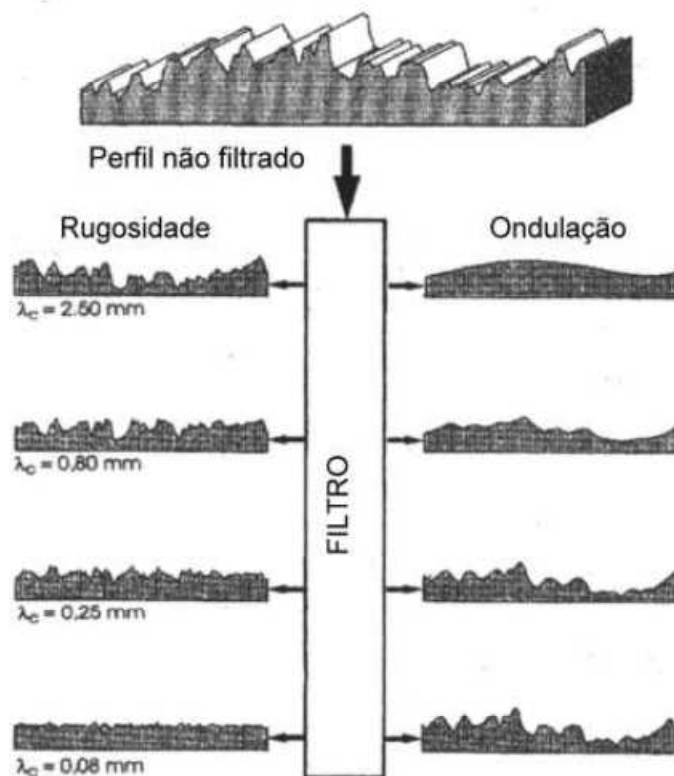


FIGURA 4.1: Modificação dos perfis de rugosidade e ondulação de acordo com o comprimento de corte do filtro [166].

Os parâmetros gerados pelo perfilômetro são utilizados para definir as características de uma superfície e, segundo Mummery [166], podem ser agrupados nas seguintes categorias:

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

4.1.1 – Medidas Topográfica 2D x 3D

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 [165]:

- 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.

Para se referir aos parâmetros 2D usa-se a letra R e para os 3D a letra S (*Surface*). O plano de referência utilizado para caracterizar as superfícies é o “plano dos mínimos quadrados”. Os parâmetros 3D são avaliados dentro de uma área de amostragem ao invés de uma linha de amostragem (2D). O plano de mínimos quadrados é definido como um plano no qual a soma dos quadrados dos valores dos desvios deste plano (amplitude das asperezas) é um valor mínimo [166].

A seguir são descritos os principais parâmetros fornecidos pela técnica de perfilometria 3D utilizados nesta tese.

4.1.2 – Parâmetro Sa

O parâmetro Sa é o correspondente tridimensional do parâmetro Ra. O parâmetro Sa pode ser interpretado como a média aritmética da rugosidade superficial, ou seja, o desvio médio do perfil de rugosidade em relação ao plano médio. O plano médio é traçado na posição onde as áreas acima e abaixo do plano se igualam. De acordo com Stout [167], o parâmetro Sa é definido como a média aritmética dos valores absolutos das distâncias acima e abaixo do plano médio da área amostrada.

Os parâmetros Sa e Ra medem a rugosidade média do material, no entanto, eles não diferenciam picos e vales, assim, superfícies com o mesmo valor de Ra/Sa podem possuir perfis pontuais de rugosidade completamente diferentes, como mostrado na FIG.(4.2). Por este motivo, para se obter uma descrição confiável da textura superficial de um material é necessário utilizar outros parâmetros perfilométricos [166].

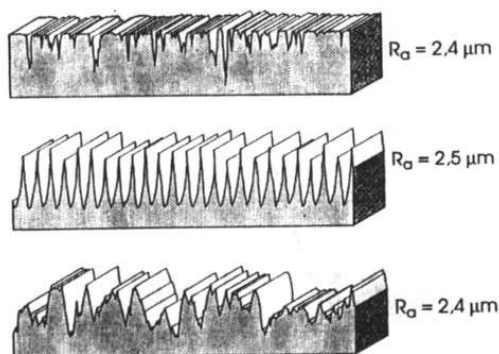


FIGURA 4.2: Comparação dos valores de Ra para diferentes perfis [166].

Além do parâmetro Sa não caracterizar completamente uma superfície, ele é dependente do valor do λ_c utilizado.

4.1.3 – Parâmetro Sq

O parâmetro Sq é o correspondente tridimensional do parâmetro Rq. É a medida dos desvios de amplitude de uma superfície do plano de mínimos quadrados em uma área de amostragem. Sq corresponde a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios do perfil em relação ao plano médio. Sq é mais relevante quando se olha a superfície como uma função estatística; o desvio padrão da distribuição de altura do perfil é

igual à Sq. Embora o parâmetro Sq seja mais sensível a picos e vales do que o Sa, ele também não os diferenciam.

4.1.4 – Parâmetros Sp e Sv

O parâmetro Sp corresponde à distância entre o pico mais alto e o plano de referência dos mínimos quadrados e o parâmetro Sv é determinado como a distância entre o vale mais profundo e o plano de referência dos mínimos quadrados. Para calcular esses parâmetros utiliza-se o perfil filtrado de rugosidade, que é dividido em cinco intervalos iguais. Portanto, Sp e Sv são as maiores distâncias em relação a linha média dentro destes cinco intervalos.

4.1.5 – Parâmetro St

O parâmetro St equivale a amplitude máxima do perfil, sendo definido como a distância entre o pico mais elevado (Sp) e o vale mais profundo (Sv) da superfície amostrada.

4.1.6 – Parâmetro Sz

O Sz é a altura média do pico ao vale, ou seja, dentro das cinco regiões divididas para o cálculo de Sp e Sv, coleta-se a maior distância pico-vale em cada uma delas e calcula-se a média.

Já que Sz é calculado baseado em máximas alturas (e não em média) ele é um parâmetro geralmente mais sensível a mudanças na superfície do que Sa.

4.1.7 – Parâmetro Ssk

Este parâmetro significa assimetria de uma distribuição de alturas (*Skewness*), ou seja, é a assimetria da curva de distribuição das amplitudes de um perfil. Ssk é um parâmetro estatístico de amplitude. Para distribuições assimétricas o valor de Ssk pode ser positivo ou negativo.

- Valor negativo: As amplitudes de maior frequência possuem valores menores que a média (plano de referência dos mínimos quadrados) e implicará em um perfil com uma maior quantidade de material próximo da superfície (perfil do tipo platô).
- Valor positivo: Existirá maior frequência de amplitudes de valores maiores que a média e o perfil será caracterizado por uma quantidade maior de material abaixo do plano de referência de mínimos quadrados e o perfil será caracterizado pela presença de picos com baixa densidade de material.

A FIG.(4.3) ilustra ambas as situações:

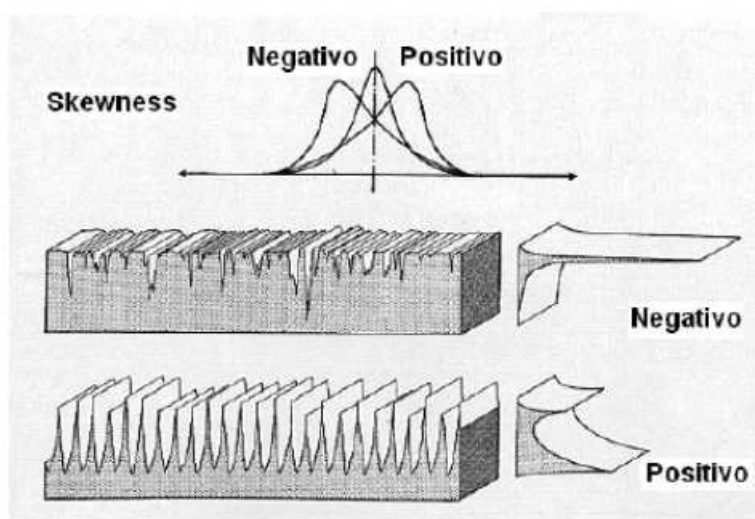


FIGURA 4.3: *Skewness* da curva de distribuição de amplitudes [166].

O parâmetro S_{sk} é igual a zero para superfícies gaussianas, pois estas possuem uma distribuição de alturas simétrica.

4.1.8 – Parâmetro S_{ku}

O parâmetro S_{ku} é chamado de *Kurtosis*, e de acordo com Stout [167] é um indicador do formato da curva de distribuição de amplitude. Para uma superfície gaussiana o valor de S_{ku} é igual a três; se a *kurtosis* for maior que três significa uma grande concentração das amplitudes (distribuição de alturas centralizadas) e se a *kurtosis* for menor que três implica uma distribuição “espalhada” de alturas. S_{ku} também é um parâmetro estatístico de amplitude.

A curva de distribuição de amplitude com formato mais pontiagudo indica a presença de grandes picos e vales no perfil da superfície. Se o formato for mais achatado os picos e vales serão pequenos e arredondados [166]. A FIG.(4.4) representa as situações de Sku igual, menor e maior que três:

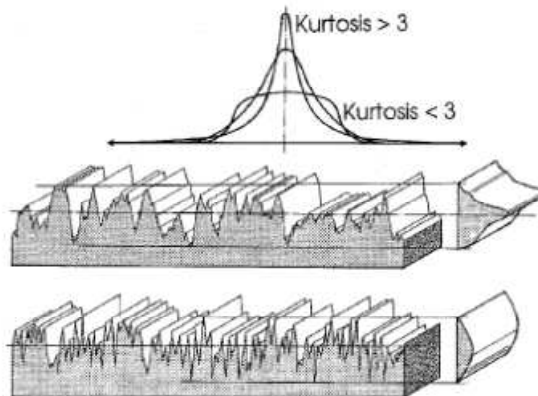


FIGURA 4.4: *Kurtosis* da curva de distribuição de amplitudes [166].

4.2 – Indentação Instrumentada (ultramicro dureza)

A indentação instrumentada pode ser usada para medir a dureza e o módulo de Young dos conjugados e do recobrimento. Para se medir a dureza apenas do recobrimento é aconselhável que a profundidade de penetração da ponta não ultrapasse 10% da espessura do filme [168]. Uma das vantagens da indentação instrumentada em relação às técnicas convencionais é a de não requerer o uso das imagens das impressões deixadas pelo indentador, o que evita o erro na medida das diagonais das indentações, principalmente quando estas são muito pequenas. Esta técnica permite um registro contínuo e simultâneo da carga e da profundidade de indentação durante os processos de carregamento e descarregamento.

Nos indentadores normalmente aplica-se a carga sobre a amostra utilizando dispositivos eletromagnéticos e piezoelétricos, com uma resolução normalmente superior a $0,5 \mu\text{m}$. A profundidade das indentações é medida por um dispositivo capacitivo com resoluções da ordem de $0,1 \text{ nm}$. Geralmente, isto é feito em três etapas; inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo, P_{max} . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é controladamente retirada e o indentador removido da amostra. Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga. Exemplos típicos de curvas de

profundidade versus carga são mostrados na FIG.(4.5) para materiais com comportamentos (a) totalmente plástico, (b) elasto-plástico e (c) totalmente elástico.

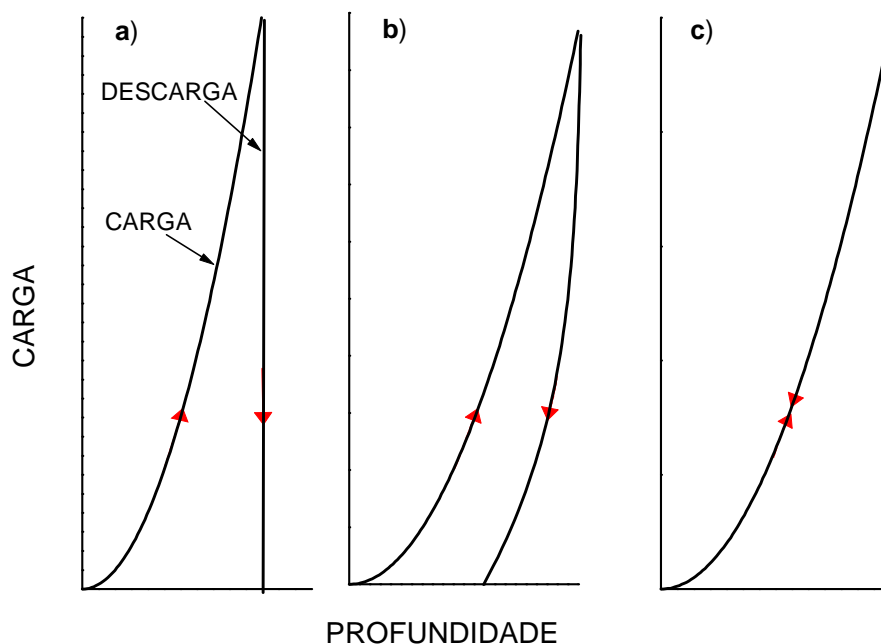


FIGURA 4.5: Desenho esquemático mostrando a aparência das curvas de indentação instrumentada de acordo com as propriedades elástica/plástica dos materiais.

Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original (FIG. 4.5c). Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga (FIG. 4.5a). Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas no material, pode ocorrer certo grau de recuperação (FIG. 4.5b). A análise desta recuperação elástica após a retirada da carga fornece uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra.

Um conjunto típico de dados de carga-descarga é apresentado na FIG.(4.6). Tal gráfico serve para definir as quantidades experimentais envolvidas na análise. Os valores comumente usados são a carga máxima, P_{max} , o deslocamento para a carga máxima, h_{max} , a rigidez de contato na parte inicial da descarga (declive da parte inicial da curva de descarga), dP/dh , e o deslocamento determinado por extrapolação linear da fase inicial da curva de descarga, h_0 .

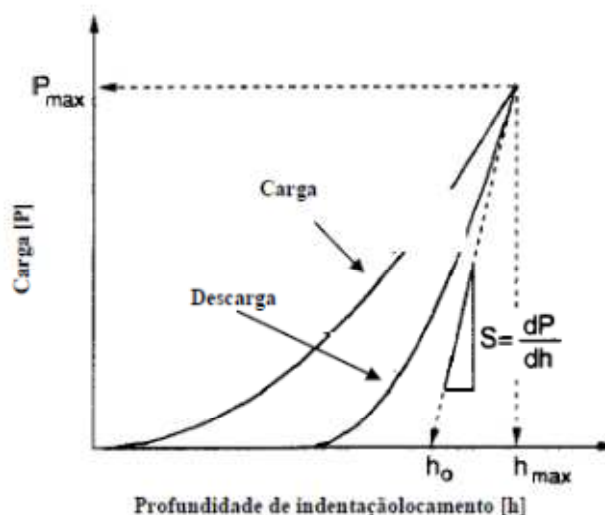


FIGURA 4.6: Curva típica de carga/profundidade de indentação, com definição de alguns dados experimentais [169].

Os processos físicos envolvidos nas medidas estão esquematizados na FIG.(4.7).

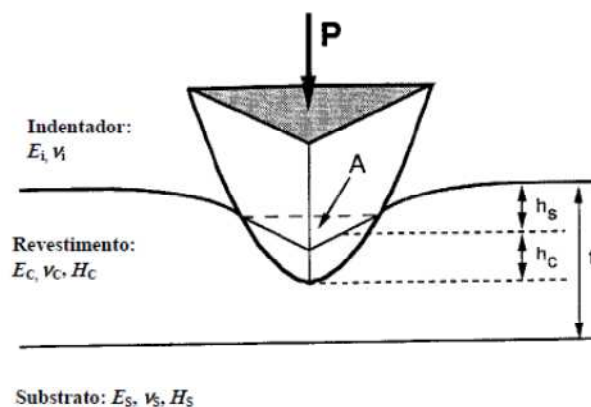


FIGURA 4.7: Representação esquemática do processo de indentação instrumentada [169].

Durante a indentação ocorre deformação plástica e elástica. A deformação plástica resulta numa deformação permanente até uma profundidade h_c . A deformação elástica é uma componente adicional do deslocamento h_s . No processo de descarga, a deformação elástica é recuperada e os dados obtidos a partir da curva da FIG.(4.6) permitem relacionar as quantidades medidas experimentalmente com a área de contato projetada, A , e o módulo de Young devido à contribuição da amostra e do indentador, E_r [170-172]. A relação é [173,174]:

$$dP/dh = (2/\pi^{1/2}) \cdot E_r \cdot A^{1/2}, \quad \text{Eq.(4.1)}$$

onde dP/dh se obtém dos dados de descarga, A é a área de contato do indentador. A grandeza dP/dh é chamada rigidez de contato, simbolizada por S . A relação entre o módulo de Young da amostra e do indentador é dada por:

$$1/E_r = [(1-\nu_c^2) / E_c] + (1-\nu_i^2) / E_i \quad \text{Eq.(4.2)}$$

Nesta equação as grandezas com índice c correspondem ao revestimento e as com índice i correspondem ao indentador, sendo ν , a razão de Poisson e E o módulo de Young.

À forma do indentador é associada uma função que relaciona a área de contato projetada do indentador com a profundidade de contato h_c . Para um indentador Berkovich (usado nesta tese) a função de área é:

$$A (F(h_c)) = 24,56 h_c^2. \quad \text{Eq.(4.3)}$$

Para calcular a área de contato na carga máxima (P_{max}) durante a indentação de um filme fino, estima-se a profundidade h_c dos dados de carga-profundidade de indentação, e a área de contato é determinada por avaliação da função área a essa profundidade ($A = F(h_c)$). Uma boa estimativa para a profundidade de contato h_c é [175,176]:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon [(P_{max}) / (dP/dh)], \quad \text{Eq.(4.4)}$$

onde $\varepsilon = 0,75$ para um indentador Berkovich. A partir do conhecimento do valor da área de contato, a dureza pode ser calculada por:

$$H = P_{max} / A \quad \text{Eq.(4.5)}$$

4.3 – Microscopia de Elétrons de Varredura e Espectroscopia de Raios X Dispersivo em Energia (MEV e EDS) [177]

O equipamento de MEV possui um feixe de elétrons em foco que varre a superfície da amostra, produzindo elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X. Os detectores medem a intensidade do sinal em função da posição formando a imagem em um monitor. Comparada a microscopia de luz, o MEV possui maior profundidade de campo, o que permite construir melhores imagens 3D.

Os elétrons secundários possuem as seguintes características: provêm de uma área (volume) relativamente pequena da amostra (< 10 nm); têm energia relativamente baixa (< 100 eV). As consequências nas imagens são: resolução excelente; potencial para aumentos

elevados. O contraste depende de: massa específica das fases da amostra (mais denso → mais claro); topografia da amostra (depressões, vales → mais escuro; elevações, cumes → mais claro).

Os elétrons retroespalhados possuem as seguintes características: provêm de uma área (volume) mediana da amostra (\cong 100 nm); têm energia relativamente alta (tipicamente de 20 a 25 keV). As consequências nas imagens são: resolução média, potencial para médios aumentos. O contraste depende de: massa específica das fases da amostra (mais denso → mais claro); topografia da amostra (depressões, vales → mais escuro; elevações, cumes → mais claro); composição química (número atômico) das fases: maior número atômico médio → mais claro.

Os raios X são provenientes da interação dos elétrons com os átomos da amostra. Quando elétrons de alta energia (tipicamente de 10 a 20 keV) provenientes do feixe se espalham na amostra, elétrons das camadas mais internas dos átomos da amostra podem ser ejetados, conseqüentemente, elétrons das camadas mais externas irão preencher a vacância e o excesso de energia será liberado na forma de fóton (raios X). Dado que a diferença de energia entre as camadas são bem definidas e específicas para cada elemento (raios X característicos), isto pode ser usado para identificar e quantificar os elementos presentes na amostra. A técnica usada para isso é o EDS (Espectroscopia de Raios X Dispersivo em Energia).

O espectrômetro EDS foi desenvolvido principalmente nos Estados Unidos, no final da década de 60. Seu acoplamento a um MEV criou o micro-analisador EDS, introduzido comercialmente em 1970, também nos Estados Unidos. O cerne do espectrômetro EDS é o detector de estado sólido, geralmente de silício dopado por lítio – Si(Li). Atualmente, o detector de germânio também é muito difundido.

O detector de estado sólido é capaz de distinguir raios com energia muito próximas. Contudo, a saída do detector, após a amplificação dos sinais, é composta de muitos pulsos, correspondentes às bandas características dos elementos. Assim, é necessário ainda “desembaralhar” essas raios e organizá-las segundo as energias crescentes e a frequência de incidência de cada raia, isto é, gerar um espectro de emissão de raios X provenientes da amostra. Este espectro deve também estar corrigido de erros de aquisição e estar numa condição estatisticamente aceitável. O principal componente deste sistema de processamento dos dados espectrais é o analisador multicanal.

O micro-analisador EDS é um instrumento simultâneo, portanto, ele analisa todos os elementos ao mesmo tempo, com o auxílio significativo da computação. As principais consequências são: as análises são rápidas e muito informativas, presta-se a análises

qualitativas e semiquantitativas, que podem ter significado estatístico bom, é especialmente adequado para estudos exploratórios em amostras pouco conhecidas ou mesmo desconhecidas.

4.4 – Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento (GDOES - *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) [178]

As análises por GDOES têm como objetivo verificar os perfis de concentração dos elementos (avaliar a variação da composição ao longo da profundidade). O GDOES é uma técnica essencial para análise do volume (*bulk*) dos sólidos, análise elementar de superfície e perfil de profundidade de filmes finos e recobrimentos industriais.

As amostras para análise GDOES requerem muito pouca preparação (algumas vezes é conveniente estar bem lixada ou polida). O GDOES é um método analítico comparativo e, portanto, necessita calibração. De fato, a calibração é a mais importante parte da preparação para análise, tal que o resultado analítico final nunca será mais confiável que a calibração. O conceito de 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. Quando os íons e átomos neutros colidem com a superfície da amostra, eles possuem energia cinética suficiente para causar a erosão da superfície da amostra. O *sputtering* é causado por íons de argônio, átomos de argônio e pelo retorno rápido de íons da amostra.

Em certa região do plasma, conhecida como *negative glow*, há uma relativa alta densidade de partículas carregadas e átomos de argônio excitados. Por meio de diferentes processos, tal como colisões inelásticas e transferência de carga, alguns dos átomos removidos da amostra são excitados. Os átomos excitados relaxam para estados de menor energia, emitindo fótons característicos que podem ser detectados por um espectrômetro. O mais importante mecanismo de excitação é o impacto por elétrons, mas também ocorre excitação por meio de colisões com átomos de argônio metaestável. A maioria dos estados excitados dos átomos removidos da amostra relaxa por decaimento radioativo, ou seja, por emissão de fótons.

Como consequência, espera-se que as intensidades registradas no espectrômetro sejam proporcionais a densidade de átomos no plasma; esses são proporcionais ao produto da composição na sub-superfície da amostra e a taxa de *sputtering* (erosão catódica). Em análise de perfil composicional há um espectro que nos mostra a quantificação da intensidade X tempo; por meio da função calibração esses dados nos permitem obter a composição química X 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.

Via de regra, existe a sugestão de um mínimo de quatro amostras (padrões) por curva de calibração de cada elemento, no caso padrão, isto é, para uma curva de calibração linear com apenas dois parâmetros de regressão (inclinação e intercepto).

4.5 – Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX é útil na identificação de fases presentes em um material e de 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 [179].

A radiação X monocromática incide na amostra e a interferência construtiva da radiação difratada nos planos cristalinos presentes na amostra traduz-se no aparecimento de um pico de difração. Para um conjunto de planos cristalinos com índices de Miller (hkl), a condição para se observar interferência construtiva é traduzida pela lei de Bragg [180] que relaciona o comprimento de onda da radiação (λ), o ângulo entre o feixe incidente e o plano de Bragg responsável pela difração (θ) e a distância entre os planos cristalinos (d_{hkl}). A lei de Bragg afirma que:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \quad \text{Eq.(4.6)}$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência e n é a ordem de difração. A variação do ângulo de incidência do feixe sobre a amostra permite a detecção dos picos de difração referentes aos planos cristalinos presentes na amostra. Dada a posição angular de um pico de difração de Bragg pode-se encontrar o vetor da rede recíproca \mathbf{G} e a distância

interplanar d referentes à família de planos associados ao pico de difração [181]. O módulo de \mathbf{G} está relacionado à distância d através da expressão:

$$d = 2\pi / |\mathbf{G}| \quad \text{Eq.(4.7)}$$

Com estes dados pode-se encontrar os parâmetros de rede da estrutura cristalina do material estudado. No caso de uma rede cúbica tem-se:

$$a = d (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}, \quad \text{Eq.(4.8)}$$

onde a é o parâmetro de rede e h , k e l são os índices de Miller referentes a um pico de difração de Bragg do cristal [182,183].

CAPÍTULO 5

METODOLOGIA

Neste trabalho é proposto o estudo de cinco sistemas distintos, TAB.(5.1).

TABELA 5.1: Sistemas estudados.

Sistema	Nome	Descrição
Sistema 0 – S0	Substrato	Aço inoxidável austenítico AISI 316.
Sistema 1 – S1	Carbonetado	Aço AISI 316 carbonetado a plasma.
Sistema 2 – S2	Duplex Carbonetado	Aço AISI 316 carbonetado a plasma seguido de recobrimento de (Cr,Al)N.
Sistema 3 – S3	Sequencial	Aço AISI 316 sequencial – (carbonetado + nitretado) a plasma.
Sistema 4 – S4	Duplex Sequencial	Aço AISI 316 sequencial – (carbonetado + nitretado) a plasma seguido de recobrimento de (Cr,Al)N.

Os sistemas estudados possibilitaram a comparação entre os processos de modificação superficial a plasma de carbonetação e carbonetação + nitretação na melhoria das propriedades tribológicas e corrosivas do aço AISI 316. Além disso, o efeito do recobrimento (Cr,Al)N foi estudado.

A seguir são descritas as etapas deste trabalho:

5.1 – Preparação do Substrato

Para confirmação da composição química informada nos certificados de qualidade, foram realizadas análises químicas no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola de Engenharia da UFMG (EE-UFMG). Os métodos analíticos empregados de acordo com os elementos foram:

- Análise por combustão direta, detecção por infravermelho, equipamento CS 244-LECO: Carbono (C), Enxofre (S);
- Análise por espectrometria de absorção atômica, modo chama, equipamento Analyst 300-Perkin Elmer: Cromo (Cr), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo);
- Análise por espectrometria de absorção molecular, com o equipamento espectrofotômetro B382: Fósforo (P);
- Análise gravimétrica: Silício (Si) e Níquel (Ni).

As pastilhas de aço AISI 316 com 38 mm de diâmetro e 10 mm de espessura (total de 62 pastilhas) foram lixadas e polidas até 1 μm utilizando-se pasta de diamante. Para os ensaios de erosão cavitacional vibratória foram feitos corpos de prova a partir de uma barra de 15,88 mm de diâmetro de acordo com as especificações técnicas descritas na norma ASTM G32-03. Na etapa de lixamento foram utilizadas lixas de carbetto de silício nas seguintes granulometrias: 100, 240, 400, 600 e 1200 mesh. No polimento utilizou-se pastas de diamante com as seguintes granulometrias: 15, 9, 6, 3 e 1 μm . O equipamento, politriz Phoenix 4000, pertencente ao Laboratório de Metalografia do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) foi utilizado para o lixamento e polimento. O equipamento é visualizado na FIG.(5.1).



FIGURA 5.1: Máquina politriz automática utilizada no lixamento e polimento das amostras.

O acabamento superficial alcançado apresentou excelente qualidade com aspecto de “espelho”, indicando baixa rugosidade.

Cinquenta pastilhas foram separadas para o tratamento a plasma e as outras doze restantes foram usadas para o estudo do substrato.

5.2 – Produção dos Demais Sistemas

Os sistemas carbonetado, carbonetado + nitretado e os sistemas duplex (modificados a plasma e recobertos) foram produzidos na TECVAC Ltd., Inglaterra. As amostras não foram submetidas a tratamento térmico após os processos de difusão a plasma e revestimento por PAPVD. Na TAB.(5.2) são apresentados alguns parâmetros relativos ao processo de produção. A quantidade de amostras produzidas também é indicada.

TABELA 5.2: Detalhes da produção dos sistemas (modificação superficial e recobrimento).

Sistema	Quantidade	Descrição da produção
Substrato	12	Aço inoxidável austenítico AISI 316.
Carbonetado	12	Carbonetação a plasma em configuração triodo a 475°C por 4 horas.
Duplex Carbonetado	13	Carbonetação a plasma em configuração triodo a 475°C por 4 horas seguida de recobrimento de (Cr,Al)N (2,5 µm - nominal).
Sequencial	12	Carbonetação a plasma em configuração triodo a 475°C por 2 horas seguida de nitretação a plasma em configuração triodo a 450°C por 2 horas.
Duplex Sequencial	13	Carbonetação a plasma em configuração triodo a 475°C por 2 horas seguida de nitretação a plasma em configuração triodo a 450°C por 2 horas e posterior deposição de recobrimento (Cr,Al)N (2,5 µm - nominal).

A modificação superficial a plasma foi realizada em um sistema triodo e a deposição dos recobrimentos foi feita por PAPVD.

5.2.1 – Processo de Carbonetação a Plasma

A carbonetação a plasma foi realizada utilizando-se a configuração DC triodo. Nesta configuração o nível de ionização alcançado no plasma é significativamente maior que na configuração DC diodo. Conseqüentemente, pressões e temperaturas menores do que as utilizadas na carbonetação a plasma em configuração diodo podem ser usadas. As condições do processo são descritas abaixo:

$T = 475^{\circ}\text{C}$.

$t = 4 \text{ h}$.

Antes de se iniciar a carbonetação realizou-se uma etapa de aquecimento em plasma (*plasma heating*) de argônio por uma hora a 400°C sob tensão de *bias* de -500 V para remover a camada de óxido existente na superfície do aço AISI 316 e que atua como uma barreira a difusão do carbono.

5.2.2 – Processo Sequencial a Plasma

O processo consistiu de carbonetação seguida de nitretação. A carbonetação foi realizada com o uso dos seguintes parâmetros:

$T = 475^{\circ}\text{C}$.

$t = 2 \text{ h}$.

No processo de nitretação utilizaram-se os seguintes parâmetros:

$T = 450^{\circ}\text{C}$.

$t = 2 \text{ h}$.

No processo sequencial também foi utilizado a configuração triodo e o procedimento de remoção da camada de óxido com aquecimento em plasma (da mesma forma que foi realizada na carbonetação).

5.2.3 – Processo de Deposição de Revestimento por PAPVD

A deposição dos revestimentos de (Cr,Al)N foi realizada utilizando o processo EBPAPVD, isto é, o processo de deposição física de vapor assistido por plasma com evaporação por feixe de elétrons (EB – *Electron Beam*). Os filmes foram depositados de forma a ter 2,5 µm de espessura nominal. Foi utilizado o equipamento TECVAC IP90. As etapas do processo de produção dos filmes de (Cr,Al)N consistiram inicialmente de uma etapa de aquecimento do substrato modificado em plasma de argônio a 403°C por cinco minutos, posteriormente houve a deposição de uma camada intermediária (*interlayer*) de Cr por cinco minutos a 405°C e, finalmente, deposição de recobrimento de (Cr,Al)N a 405°C por 100 minutos. Os filmes de (Cr,Al)N foram produzidos de forma a ter a estrutura cúbica, conforme discutido na seção (3.10).

5.3 – Caracterização dos Sistemas

A caracterização envolveu estudos de composição química, estruturais, topográficos, mecânicos e testes de desempenho. Foram utilizadas várias técnicas de análise: GDOES (espectroscopia de emissão óptica por centelhamento), DRX (difração de raios X), MEV (microscopia de elétrons de varredura), microscopia óptica, EDS (espectroscopia de raios X dispersivo em energia), perfilometria 3D, teste de adesão Rockwell C, testes de ultra-micro e microdureza. Os testes de desempenho consistiram de desgaste por deslizamento a seco na configuração pino sobre disco, erosão cavitacional vibratória e polarização anódica potenciodinâmica.

5.3.1 – Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento (GDOES)

A espectroscopia de emissão óptica por centelhamento, do inglês, *glow discharge optical emission spectroscopy* (GDOES) é uma técnica essencial para análise do volume (*bulk*) dos sólidos, análise elementar de superfície e perfil de profundidade de filmes finos e recobrimentos industriais. As análises por GDOES tiveram como objetivo verificar os perfis de concentração de N e C e também analisar o recobrimento, particularmente, avaliar a variação da composição dos elementos Cr, Al e Fe ao longo da profundidade. Desta forma, pode-se estimar a profundidade das camadas tratadas e a espessura do recobrimento. Para tanto, o equipamento Shimadzu GDLS 9950 equipado com uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz foi utilizado. O experimento foi realizado em atmosfera de argônio sob pressão

de 0,15 Pa e potência de 20 W. O intervalo de coleta de dados foi 0,4 s. As seguintes linhas espectrais foram selecionadas para análise: (Fe – 259,9 nm; Al – 396,1 nm; Cr – 359,3 nm; C – 165,8 nm e N – 149,2 nm). O equipamento faz parte do Laboratório de Raios X da EE-UFMG.

Selecionou-se uma região na superfície da amostra (um círculo de 4 mm de diâmetro) onde a erosão foi realizada por bombardeamento de íons de argônio de alta pureza (99,999%). A profundidade de erosão para a geração do gráfico concentração do elemento X profundidade foi medida por perfilometria. De posse desses resultados foi possível verificar as variações de concentração dos elementos (Cr, Al, N, C e Fe) com a profundidade.

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 316 com composição química conhecida também foi usado como padrão de calibração. Desta forma, um gráfico de composição química dos sistemas (modificados superficialmente e duplex) em função da profundidade foi obtido.

5.3.2 – Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

Para caracterização das fases cristalinas presentes em todos os sistemas foram realizadas análises de Difração de Raios-X. As especificações técnicas do difratômetro utilizado são:

- Modelo: Rigaku ultima IV;
- Radiação: Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$);
- Tensão no tubo: 40 kV;
- Corrente: 30 mA;
- Potência máxima: 2 kW;
- Cristal monocromador de grafita.

Os parâmetros de varredura utilizados foram os seguintes:

- Passo: 0,02°;
- Ângulo inicial (2 θ): 10,01°
- Ângulo final (2 θ): 109,99°

As análises DRX das amostras foram realizadas para identificar as fases presentes no aço e as fases formadas durante a modificação superficial a plasma. Os parâmetros de redes das fases foram calculados e comparados com os descritos nas fichas ICDD (*International Centre of Diffraction Data*). Os cálculos dos parâmetros de rede das fases cristalinas cúbicas foram calculados por meio da Lei de Bragg.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

5.3.3 – Microscopia de Elétrons por Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X Dispersiva em Energia (EDS)

Foram obtidas imagens por MEV dos cinco sistemas (topo e corte transversal), visando avaliar a morfologia, estimar a espessura dos filmes nos sistemas recobertos e estimar a profundidade de modificação estrutural nos sistemas tratados a plasma. Além disso, o MEV e o EDS foram usados após os ensaios de desgaste por deslizamento, erosão cavitacional e corrosão para: (i) geração de imagens topográficas por elétrons secundários e retroespalhados, com o objetivo de mostrar as modificações causadas na superfície devido aos danos provocados por desgaste, cavitação e corrosão; (ii) analisar a composição por EDS, para mostrar as regiões onde o recobrimento ainda está presente após o desgaste, cavitação e corrosão e (iii) na geração de imagens por raios X de elementos (Fe, Cr, Al e N, C, O e W), para a interpretação dos mecanismos de desgaste envolvidos durante o teste de desgaste por deslizamento.

Para a obtenção das imagens transversais, as amostras foram cortadas por meio de uma serra de diamante acoplada ao equipamento de corte de precisão ISOMET 1000, pertencente ao Laboratório de Tribologia da EE-UFMG. O sentido do corte sempre foi a partir da superfície recoberta/modificada.

Ao longo deste trabalho três microscópios de elétrons foram usados: JEOL JSM 6360LV, inicialmente instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG e depois transferido para o Centro de Microscopia da UFMG; JEOL JSM 5410, instalado no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, e JEOL JXA 8900 RL, pertencente ao Departamento de Física da UFMG. O espectrômetro EDS usado em todos os microscópios foi o Thermo Noram – Quest. Para a obtenção das imagens foram utilizadas tensões de 15 kV e 20 kV.

5.3.4 – Perfilometria Tridimensional

A perfilometria foi realizada com os seguintes objetivos: (i) caracterizar os sistemas quanto à rugosidade 3D inicial; (ii) determinar o volume desgastado nos ensaios de desgaste por deslizamento, (iii) produzir imagens topográficas do desgaste e (iv) avaliar as superfícies ao longo do ensaio de erosão cavitacional. Foi utilizado o perfilômetro T8000 da HOMMELWERKE, FIG.(5.2), do Laboratório Nanotec-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG. Apenas para as análises de desgaste sob força de 15 N utilizou-se o perfilômetro Taylor Hobson modelo Talysurf CLI 1000, pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Em todos os tratamentos de imagens e de dados foram utilizados os programas *Turbo Roughness* e *Hommel Map Expert 3.0 (Moutains)*.



FIGURA 5.2: Perfilômetro T8000 da Hommelwerk.

Para a realização de medidas topográficas por perfilometria 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

5.3.4.1 – Perfilometria para a Medição da Rugosidade Inicial dos Sistemas

O objetivo da análise perfilométrica inicial foi comparar os parâmetros de rugosidade superficial entre os cinco sistemas e verificar alguma possível influência destes na resposta ao desgaste por deslizamento e erosão cavitacional. Isto foi feito por meio da geração das superfícies topográficas 3D do perfil de rugosidade e estudo dos parâmetros obtidos por meio das análises. A geração de parâmetros de perfil de rugosidade da superfície é um passo muito importante. Para se fazer um bom controle foi determinado uma metodologia de geração de parâmetros. A metodologia determinada foi a seguinte:

- Fazer a medição;
- Gerar uma imagem 3D com escalas e com os mesmos ângulos (45° e 30°). Ferramentas: (*operators* → *resampling* → *studies* → *meshed axonometric*);
- Se necessário, nivelar a superfície. Ferramentas: (*operators* → *levelling*);
- Retirar a forma da superfície usando um polinômio de segundo grau. Ferramentas: (*operators* → *form removal* → selecionar “*surface, form removed*” e “*form alone*”);
- Filtrar, usando o filtro de 0,8 mm, a superfície sem a sua forma e separar as superfícies de rugosidade e de ondulação. Ferramentas: (*operators* → *filtering* → selecionar 0,8 mm);
- Gerar a superfície de rugosidade;
- Gerar, a partir dos perfis de rugosidade obtidos, os parâmetros tridimensionais das superfícies. Ferramentas: (*studies* → *parameters*).

Para a realização das medidas foram utilizados os seguintes parâmetros de varredura:

- Apalpador: TK 300, móvel, amplitude de 800 μm , ângulo de ponta 90° e raio de ponta 5 μm ;
- Área de varredura: (10 x 10) mm^2 ;
- Passo: 50 μm ;
- Espaçamento entre cada medição sobre a linha de varredura: 1 μm ;
- Velocidade de varredura: 0,50 mm/s.

Após as varreduras e a aplicação da metodologia descrita acima, as imagens topográficas 3D do perfil de rugosidade foram obtidas e, juntamente com elas, foram obtidos os parâmetros tridimensionais. Os parâmetros escolhidos para se fazer o estudo de perfilometria inicial foram: S_a , S_q , S_p , S_v , S_t , S_{sk} e S_{ku} . A descrição destes parâmetros se encontra no capítulo 4, seção (4.1).

5.3.4.2 – Perfilometria 3D para a Determinação do Volume Desgastado e Geração de Imagens Topográficas do Desgaste

Para a medição do volume desgastado devido ao ensaio por deslizamento a seco em configuração pino sobre disco os seguintes parâmetros foram usados:

- Apalpador: TKU 300;
- Agulha: raio de ponta 5 μm e ângulo de ponta 90°;
- Amplitude: 800 μm ;
- Área de varredura: (17 x 17) mm^2 ;
- Passo: 100 μm ;
- Espaçamento entre cada medição sobre a linha de varredura: 1 μm ;
- Velocidade de medida: 0,50 mm/s;

Para as amostras desgastadas sob 15 N (medidas pelo perfilômetro Taylor Hobson), os seguintes parâmetros foram usados:

- Agulha: raio de ponta 2 μm e ângulo de ponta 90°;
- Amplitude: 579 μm – 8,8 nm;
- Passo: 100 μm ;
- Espaçamento entre cada medição sobre a linha de varredura: 0,5 μm ;
- Área: (18 x 18) mm^2 ;
- Velocidade de medida: 0,50 mm/s;

A determinação do volume de desgaste seguiu a seguinte metodologia:

- Fazer a varredura e obter a imagem da superfície desgastada. Ferramentas: (*operators* → *resampled* → *meshed axonometric*);
- Se necessário, nivelar a superfície. Ferramentas: (*operators* → *levelling*);
- Para melhor visualização do desgaste, deve-se inverter o perfil no eixo Z, isto é, o que é vale torna-se pico e vice-versa. Ferramentas: (*operators* → *symmetries* → *mirror in Z*);
- Gerar o histograma de contagem de picos. Ferramentas: (*studies* → *peak count distribution*);
- Analisar o histograma de distribuição de densidade de picos da superfície (picos / mm²) versus a altura das amplitudes do perfil invertido;
- Verificar no histograma a máxima densidade de picos alcançada, pois é nessa altura que o volume desgastado será calculado;
- A partir desta análise, fazer o “corte” da superfície, isto é, retirar os picos correspondentes à rugosidade da superfície. Desta forma, elimina-se a rugosidade da superfície externa à trilha de desgaste e, conseqüentemente, esta superfície será a referência. Ferramentas: (*operators* → *thresholding*);
- Após o passo anterior há a geração de uma nova imagem da superfície – apenas com a trilha de desgaste (esta imagem corresponde ao material acima do plano de máxima densidade de picos);
- Selecionar a área ao redor da trilha e calcular o volume dos picos de desgaste (lembrando que a superfície está invertida). Ferramentas: (*studies* → *volume of a hole/peak* → *compute volume*);
- Pode-se ao final inverter novamente a superfície, de forma que a trilha de desgaste volte a ser visualizada como um vale. Ferramentas: (*operators* → *symmetries* → *mirror in Z*);
- Calcular a taxa de desgaste com o uso da equação de Archard.

5.3.4.3 – Perfilometria 3D para a Avaliação da Topografia da Superfície dos Sistemas Submetidos à Erosão Cavitação Vibratória

A fim de se caracterizar as mudanças nos parâmetros de perfilometria 3D sobre a superfície dos sistemas submetidos à erosão cavitação, foram feitas análises perfilométricas 3D nos sistemas erodidos para se comparar com o estado inicial da

superfície (antes do teste – rugosidade inicial). Esta análise também serviu para se ter uma idéia de como o estado inicial da superfície afeta o desenvolvimento do desgaste cavitacional. Os seguintes parâmetros de medidas foram usados:

- Apalpador: TKU 300;
- Agulha: raio de ponta 5 μm e ângulo de ponta 90°;
- Área de varredura: (10 x 10) mm^2 ;
- Passo: 50 μm ;
- Espaçamento entre cada medição sobre a linha de varredura: 1 μm ;
- Velocidade de medição: 0,5 mm/s;
- Amplitude: 800 μm .

Para avaliar os danos causados pela erosão cavitacional foram obtidos os parâmetros de rugosidade, a saber: Sa, Sq, Sp, Sv, St, Ssk e Sku. A geração das imagens e a obtenção dos parâmetros de rugosidade seguiram a mesma metodologia realizada nas medidas de rugosidade inicial.

5.3.5 – Teste de Adesão Rockwell C

Os testes de adesão foram realizados no Laboratório de Metalografia da EE-UFMG nos sistemas duplex carbonetado e duplex sequencial, com o intuito de avaliar a adesão do revestimento de (Cr,Al)N sobre as camadas modificadas a plasma. O Durômetro Zwick δ Co. KG- Einsinger bei ULM (modelo Z302), com penetrador cônico padrão Rockwell C foi utilizado. Foram utilizadas as seguintes cargas: 20 kgf, 31,25 kgf, 62,5 kgf, 100 kgf, 125 kgf e 150 kgf (196 N, 306 N, 612 N, 980 N, 1225 N e 1471 N, respectivamente). De acordo com a metodologia do "teste de adesão Rockwell C" ou "teste Mercedes", após a aplicação da força máxima de 1471 N (150 kgf), pode ocorrer a geração de microtrincas radiais ao contorno da impressão, as quais podem ser visualizadas por microscopia óptica e/ou MEV. O tempo de permanência do penetrador sob carga máxima na superfície foi de 30 segundos. O registro das imagens das impressões foi feito por MEV.

A adesão do filme ao substrato é classificada de acordo com um estudo comparativo dessas trincas e os padrões. As situações mostradas em HF1-HF4 (FIG.(5.3)) definem uma adesão suficiente do recobrimento ao substrato, pois nestes casos só aparecem trincas. As

situações HF5 e HF6 representam uma adesão insuficiente. Além das trincas, aparecem regiões com delaminação do revestimento.

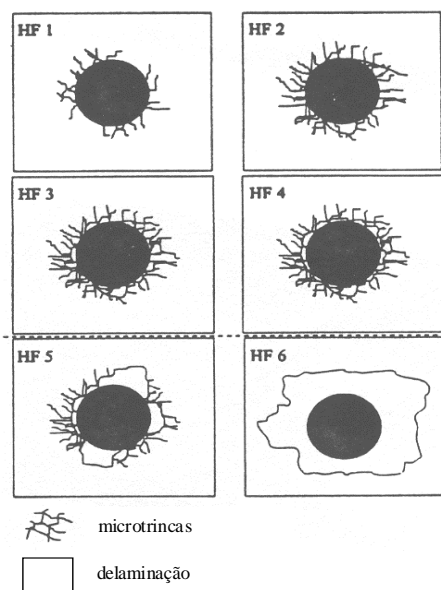


FIGURA 5.3: Esquema de padrões de adesão de revestimentos finos pela técnica Rockwell-C [18].

Algumas das vantagens da aplicação deste método são o baixo custo e a facilidade operacional, sendo frequentemente utilizado em controle de qualidade de revestimentos.

5.3.6 – Testes de Dureza

Os testes de dureza foram divididos em microdureza Vickers (HV), microdureza Knoop (HK), indentação instrumentada com penetrador Berkovich (ultra-microdureza) e medidas de dureza transversal por indentação instrumentada.

5.3.6.1 – Microdureza dos Sistemas

Os testes de microdureza Vickers e Knoop foram realizados no Laboratório Nanotec da EE-UFGM e o equipamento utilizado foi o TESTER da FUTURE-TECH (FIG.(5.4)). Todas as cargas do equipamento foram usadas (0,098 N; 0,245 N; 0,49 N; 0,98 N; 1,96 N; 2,94 N; 4,9 N e 9,8 N) com o objetivo de se fazer um gráfico de carga x dureza. O tempo de permanência de cada carga sobre a superfície da amostra foi de 15 segundos e foram coletadas 10 medidas de dureza para cada carga com o objetivo de se conseguir uma boa estatística. O penetrador foi posicionado aleatoriamente sobre a superfície da amostra após

cada medida. As diagonais das impressões foram visualizadas em um monitor e medidas por meio de um micrômetro acoplado a um microscópio óptico.



FIGURA 5.4: Equipamento de microdureza Tester da Future-Tech.

5.3.6.2 – Ensaios de Dureza por Indentação Instrumentada (Ultra-Microdureza)

Foram realizados ensaios de penetração instrumentada (EPI), em escalas ultramicroométrica e microométrica, para determinar a dureza e o módulo de elasticidade dos recobrimentos sem influência do substrato (utilizando carga baixa), assim como a dureza e o módulo de elasticidade dos sistemas conjugado, considerando filme, camada modificada e substrato, quando aplicadas forças mais altas. Foi utilizado o ultra-microdurômetro Shimadzu, modelo DUH-W201S, pertencente ao Laboratório Nanotec-Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE-UFMG. O equipamento foi calibrado para uso de forças de 0,1 mN a 1960 mN, com profundidade de penetração de até 10 μm e resolução de 1 nm.

Uma das vantagens deste equipamento é que ele possibilita trabalhar em intervalos de força e penetração que varrem parte da faixa medida pela microdureza convencional (HV 0,2 a HV 0,01) e também parte daquela geralmente estudada em nanodureza (profundidade de penetração abaixo de 0,2 μm).

Foi utilizado o penetrador Berkovich com aplicação das seguintes cargas: 1900 mN, 1000 mN, 600 mN, 300 mN, 200 mN, 100 mN, 50 mN e 25 mN. O modo de aplicação da

carga usado foi o de carregamento/descarregamento (*load/unload*), com tempo de permanência (*hold time*) de 10 segundos. O método de Oliver e Pharr [184] foi usado para o tratamento dos dados gerados pela curva carregamento/descarregamento. O programa “DUREZA”, desenvolvido no CETEC – MG (Centro Tecnológico de Minas Gerais) foi utilizado para este tratamento.

5.3.6.3 – Ultra-Microdureza Transversal dos Sistemas

Os testes de microdureza transversal foram realizados nos sistemas duplex para estimar a profundidade de modificação superficial via medida do gradiente de dureza. Foi usado o ultra-microdurômetro Shimadzu, modelo DUH-W201S sob carga aplicada de 100 mN, utilizando o penetrador Berkovich. Este valor de carga relativamente baixo foi definido por causa da média profundidade das camadas modificadas a plasma. O modo de aplicação da carga usado foi o de carregamento/descarregamento (*load/unload*), com tempo de permanência (*hold time*) de 10 segundos. As impressões foram posicionadas de maneira diagonal, sendo o espaçamento vertical entre as impressões de 1 μm e o espaçamento horizontal equivalente a 3 vezes o tamanho da impressão. O método de Oliver e Pharr [184] foi usado para o tratamento dos dados gerados pela curva carregamento/descarregamento. O programa “DUREZA”, desenvolvido no CETEC – MG foi utilizado para este tratamento.

5.4 – Ensaio de Desgaste por Deslizamento na Configuração Pino sobre Disco

Foram realizados ensaios de desgaste por deslizamento a seco (sem lubrificação) em configuração pino sobre disco no equipamento tribômetro *Microphotonics* modelo SMT-A/0100-MT/60/NI, do Laboratório de Desgaste – Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. O programa de aquisição de dados utilizado foi o NANOVEA. Em cada sistema foram realizados quatro ensaios para cada condição.

Os ensaios de desgaste por deslizamento possibilitaram a determinação das taxas de desgaste (após análise por perfilometria 3D) e a visualização do comportamento do coeficiente de atrito durante o deslizamento. De posse desses dados pôde-se ter informações sobre a severidade e os mecanismos de desgaste que atuaram em cada um dos cinco sistemas estudados. Os testes de desgaste foram feitos com os seguintes parâmetros:

- Material da esfera: WC/Co;
- Diâmetro da esfera: 6 mm;
- Força normal: 10 N (apenas nos sistemas carbonetado e sequencial), 15 N (todos os sistemas), 20 N (apenas nos sistemas duplex carbonetado e duplex sequencial);
- Velocidade tangencial: 0,2 m/s;
- Velocidade de rotação: 382 rpm;
- Distância percorrida: de 2000 a 2660 m;
- Raio da trilha: 5 mm;
- Temperatura: (24 ± 1) °C;
- Umidade relativa do ar: (42 ± 2) %.

5.5 – Ensaio de Erosão Cavitação Vibratória

Os testes de erosão por cavitação vibratória foram realizados no Laboratório de Desgaste - Tribologia da Escola de Engenharia da UFMG, no departamento de Engenharia Metalúrgica. Os equipamentos utilizados foram:

- i. Transdutor ultra-sônico TELSONIC SG-22-100/200 G (20 kHz e potência máxima de 1000 W);
- ii. Balança de precisão SHIMADZU AX200 (incerteza de 0,1 mg).
- iii. Politriz Phoenix 4000.

As condições definidas para o ensaio de erosão por cavitação vibratória foram baseadas na norma ASTM G32-03 [185]:

- A frequência de oscilação da amostra foi de $(20,0 \pm 0,2)$ kHz;
- O valor de pico a pico da amplitude de vibração na água foi de $(50,0 \pm 2,5)$ µm durante todo o teste;
- O líquido de teste foi água destilada;
- O volume de água destilada foi igual a 2000 mL;

- A altura do líquido no recipiente foi igual a 100 mm;
- A temperatura da água destilada foi mantida em $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- A pressão sobre a superfície da água destilada foi de 760 mmHg (pressão atmosférica);
- Amostra com superfície plana e diâmetro igual a $(15,88 \pm 0,02)$ mm;
- Espessura da amostra igual a 15 mm;
- A profundidade de imersão da amostra na água destilada foi 4,0 mm.

Para manter a temperatura da água destilada estável, utilizou-se uma montagem de serpentina conectada a um termostato. Após o término de cada ensaio, o líquido de teste foi descartado.

O procedimento adotado para a realização dos testes é descrito a seguir:

Primeiro, a base das amostras foram lixadas com lixas de 400/600/1200 mesh utilizando a politriz automática Phoenix 4000 para que tivessem o melhor contato possível junto ao sonotrodo de titânio. Em seguida, as amostras foram cuidadosamente lavadas com acetona, secadas (jato de ar quente) e pesadas na balança de precisão Shimadzu AX200. Feito esse procedimento, os testes foram iniciados. Ao fim de cada tempo de parada, as amostras foram novamente lavadas, secadas e pesadas, obtendo-se, assim, a diferença de peso (perda de massa acumulada - PMA). Foram realizados dois testes para cada sistema, totalizando dez.

Os intervalos de tempo de parada foram variados (dependentes do sistema de estudo) e determinados a partir do valor da taxa de perda de massa. A TAB.(5.3) mostra o tempo total de ensaio para cada sistema.

TABELA 5.3: Tempo total de erosão cavitacional em cada sistema de estudo.

Identificação	Amostras	Tempo Total (min)
Substrato	2	270
Carbonetado	2	2160
Duplex Carbonetado	2	2160
Sequencial	2	1620
Duplex Sequencial	2	2040

Com os valores da perda de massa obtidos ao longo do tempo (perda de massa acumulada - PMA), um gráfico (PMA x Tempo) foi feito para comparar o desempenho de cada sistema. Pelo gráfico foi possível obter o tempo de incubação e a taxa de erosão cavitacional.

5.5.1 – Determinação do Tempo de Incubação e Taxa de Desgaste

O tempo de incubação nominal, t_{in} , é definido pela norma ASTM G32-03 [185] como o intercepto ao eixo tempo de uma linha reta tangente ao ponto de inclinação máxima da curva Perda de Massa Acumulada versus Tempo, como mostrado na FIG.(5.5). A perda de massa por desgaste cavitacional foi calculada a partir das equações obtidas por regressão linear; selecionou-se um determinado tempo para efeito de comparação entre os sistemas.

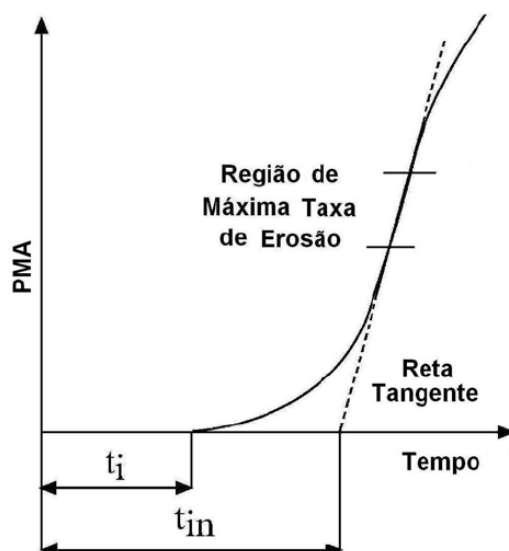


FIGURA 5.5: Definição de t_i e t_{in} de acordo com a norma ASTM G32-03 [18].

5.6 – Ensaios de Corrosão

Foram realizados ensaios de polarização anódica potenciodinâmica. O potenciostato Autolab PGSTAT 20 do Laboratório de Corrosão do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) foi utilizado. Os ensaios de corrosão foram realizados com o intuito de verificar se os processos a plasma e a deposição de recobrimento deterioraram a resistência à corrosão em comparação com o aço AISI 316.

Os ensaios foram realizados em célula eletroquímica *FLAT CELL* (FIG.(5.6)) modelo K 0235 (*Princeton Applied Research*) com eletrodo de referência de Ag/AgCl (1,0 mol/L) e contra-eletrodo de platina em solução de NaCl 3,5% e também em solução de H₂SO₄ 0,1 M, aerado. A área de exposição das amostras foi de 1,0 cm². Os eletrodos foram mergulhados na solução durante 50 minutos para a estabilização do sistema antes de se realizar a polarização anódica potenciodinâmica. As varreduras em solução de NaCl foram realizadas a uma taxa de 1 mV/s. A faixa de potencial aplicado foi de -0,2 V até +1,5 V em relação ao OCP (potencial de circuito aberto). As varreduras em solução de H₂SO₄ foram realizadas a uma taxa de 1,67 mV/s com a faixa de potencial aplicado desde -0,3 V até +1,5 V em relação ao OCP. A temperatura utilizada em todos os ensaios foi de (24 ± 1) °C. Para cada sistema realizou-se pelo menos dois ensaios em solução de NaCl e três ensaios em solução de H₂SO₄.

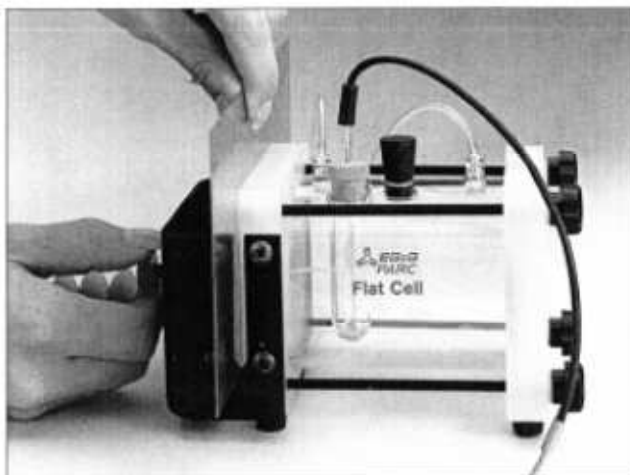


FIGURA 5.6: *Flat Cell* modelo K 0235.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS e DISCUSSÃO

Este capítulo é destinado à descrição dos resultados de todos os experimentos/técnicas utilizados na caracterização e estudo dos sistemas, bem como às discussões pertinentes.

6.1 – Análise Química do Substrato

O resultado da análise química do aço inoxidável austenítico AISI 316 (elementos de liga), utilizado como substrato em todos os sistemas, é mostrado na TAB. (6.1): A quantidade de Fe estimada foi 65,45% em peso.

TABELA 6.1: Composição química do substrato.

Elemento	% peso
C	0,022
S	0,025
Mn	1,53
Mo	2,66
Cr	17,13
Ni	12,76
P	0,031
Si	0,389

6.2 – Composição Química da Superfície dos Sistemas de Estudo

A análise química feita por EDS teve como principal objetivo avaliar principalmente as quantidades relativas de Cr e Al nos sistemas duplex. A seguir são apresentados os espectros de EDS dos sistemas duplex (FIG.(6.1 e 6.2)) e a TAB.(6.2) mostra a porcentagem dos elementos detectados:

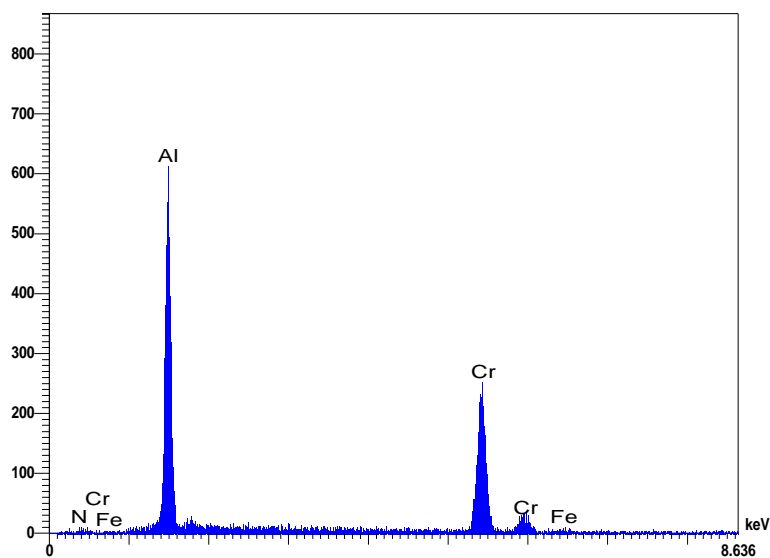


FIGURA 6.1: Espectro EDS do sistema duplex carbonetado.

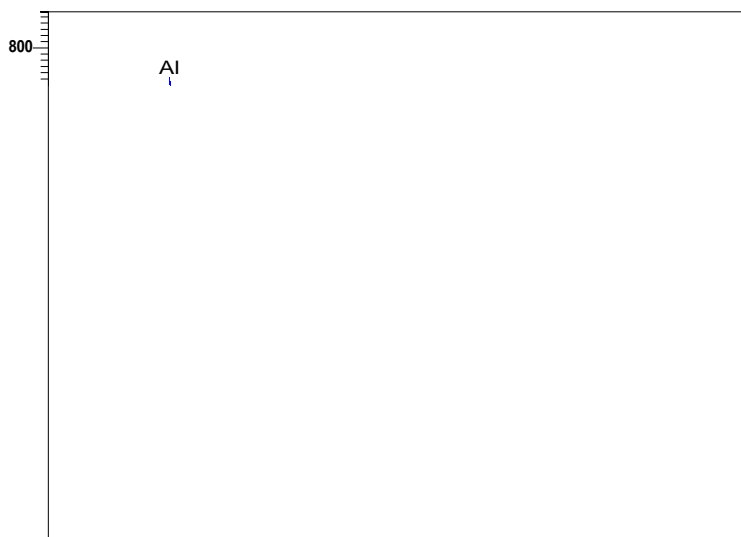


FIGURA 6.2: Espectro EDS do sistema duplex sequencial.

A porcentagem atômica é mostrada na TAB.(6.2):

TABELA 6.2: Porcentagem atômica relativa de Al e Cr nos sistemas duplex.

Elementos / % atômica	Duplex Carbonetado	Duplex Sequencial
Fe	1,03	0,79
Cr	39,65	41,42
Al	49,28	48,06

A estequiometria Cr/Al próxima de 1 é um forte indicativo de que os recobrimentos de (Cr,Al)N possuem estrutura CFC, estrutura essa conveniente para aplicações em desgaste e corrosão [128,143,148,149]. As medidas de DRX confirmaram a estrutura CFC (FIG.(6.16 e 6.18)).

O EDS devido a baixa profundidade de penetração dos elétrons na matéria detecta elementos em uma região superficial e, além disso, não é conveniente usá-lo na detecção de elementos químicos de baixo número atômico, por exemplo, carbono, nitrogênio e oxigênio. Por estas razões a técnica EDS foi utilizada somente para averiguar as superfícies dos sistemas duplex e não foi usada para o estudo das camadas saturadas de nitrogênio e ou/carbono na rede austenítica do aço inoxidável AISI 316. A técnica EDS não evidencia o processo de carbonetação e nitretação a plasma.

6.3 – Microscopia de Elétrons de Varredura Transversal

As imagens de MEV transversal feitas com o intuito de mostrar a microestrutura dos sistemas, a profundidade das camadas tratadas e a espessura do revestimento, são mostradas abaixo (FIG.(6.3 até 6.8)).

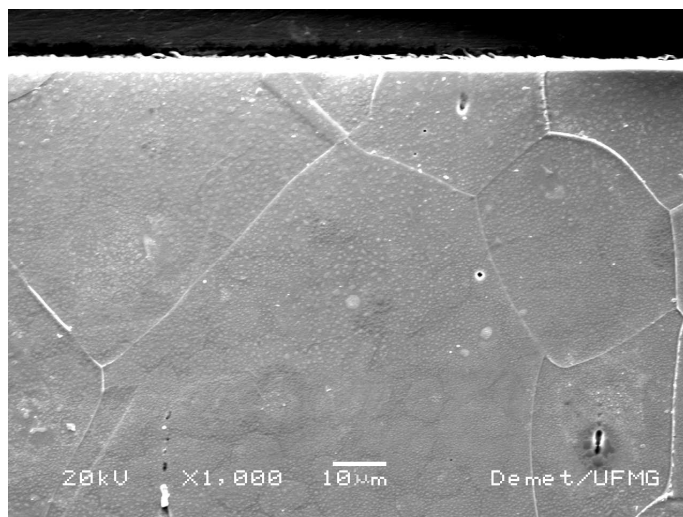


FIGURA 6.3: Imagem MEV transversal do substrato (SEI – 1000x).

A imagem transversal do substrato evidencia a matriz austenítica do aço inoxidável AISI 316. A imagem foi feita no modo elétrons secundários (SEI) com ampliação de 1000x.

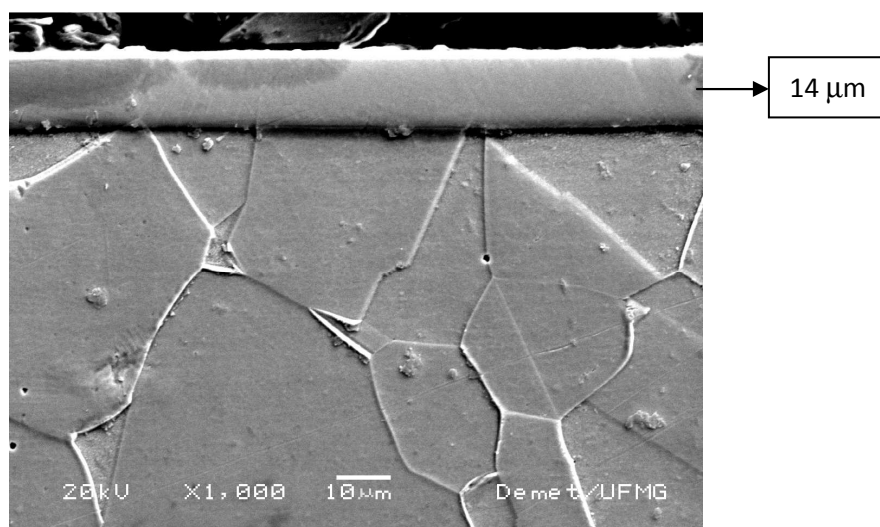


FIGURA 6.4: Imagem MEV transversal do sistema carbonetado (SEI – 1000x).

A imagem transversal do sistema carbonetado com ampliação de 1000x foi feita no modo SEI e mostra uma camada carbonetada de 14 µm de profundidade e bastante uniforme, medida pelo próprio microscópio, e seguida da matriz austenítica do substrato.

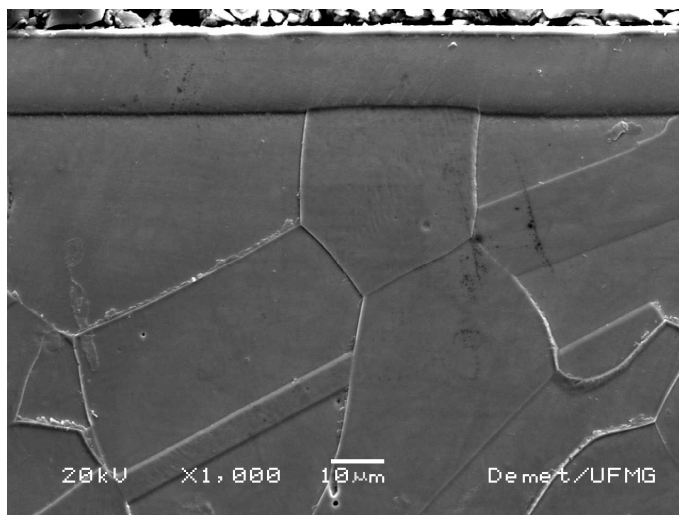


FIGURA 6.5: Imagem MEV transversal do sistema duplex carbonetado (SEI – 1000x).

A imagem transversal do sistema duplex carbonetado foi obtida no modo SEI com ampliação de 1000x e se mostra muito semelhante ao sistema carbonetado, com a diferença da presença do revestimento de (Cr,Al)N (imagem branca). Percebe-se o revestimento, a camada carbonetada uniforme e a matriz austenítica do substrato. Para a realização da medida da espessura do revestimento e da profundidade da camada carbonetada com maior exatidão, foi feita uma imagem no modo elétron retroespalhado (BEI) com ampliação de 5000x (FIG.(6.6)):

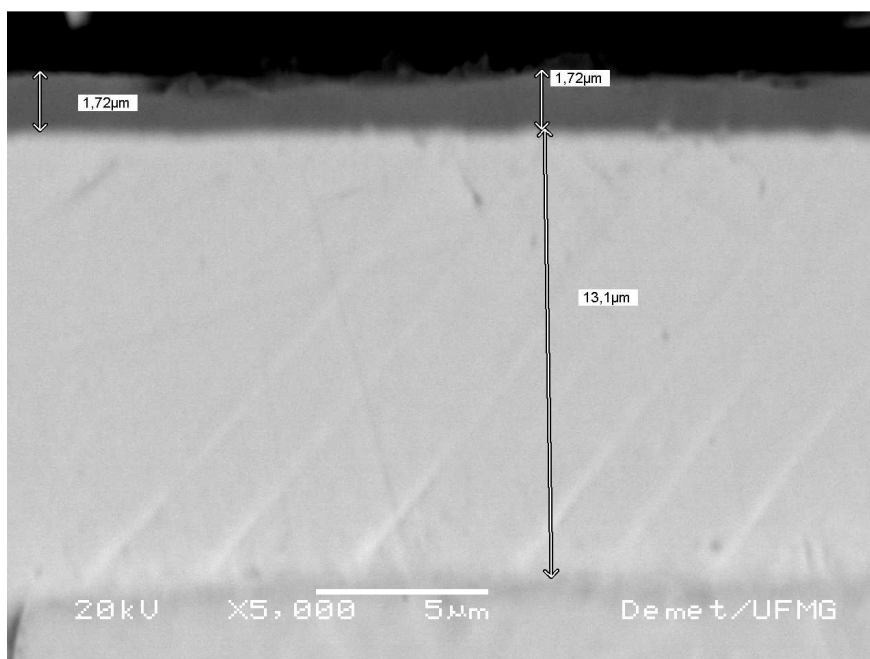


FIGURA 6.6: Imagem MEV transversal do sistema duplex carbonetado (BEI – 5000x).

A espessura medida do revestimento foi $1,72\ \mu\text{m}$, muito próxima do valor nominal de $2\ \mu\text{m}$.

A imagem transversal feita no modo BEI com ampliação de 5000x do sistema sequencial é mostrada a seguir, FIG.(6.7):

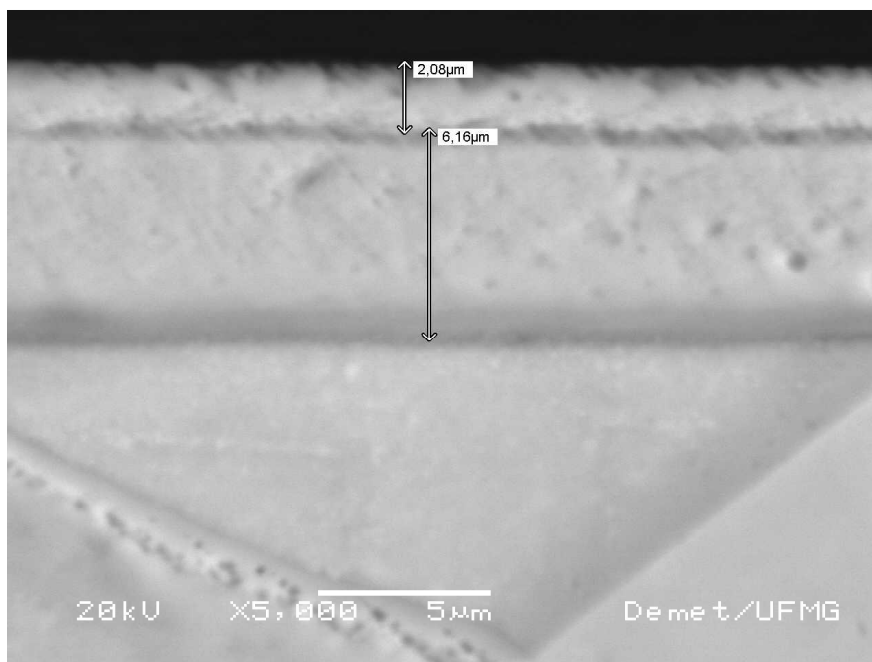


FIGURA 6.7: MEV transversal do sistema sequencial (BEI – 5000x).

As medidas das profundidades das camadas tratadas foram estimadas em $2,08\ \mu\text{m}$ e $6,16\ \mu\text{m}$, para as camadas nitretada e carbonetada, respectivamente. Ou seja, pode-se dizer que a camada tratada tem uma profundidade total de $8\ \mu\text{m}$, bem menor que a profundidade da camada apenas carbonetada ($14\ \mu\text{m}$ - sistema carbonetado) para um mesmo tempo total de tratamento e temperatura. Duas horas de tratamento para a nitretação não foi um tempo suficiente para a formação de uma camada relativamente profunda devido à lenta difusão do nitrogênio na rede austenítica do aço AISI 316 [89,104] (discutido na seção 3.6).

A FIG.(6.8) apresenta a imagem MEV transversal do sistema duplex sequencial, feita no modo SEI com ampliação de 5000x:

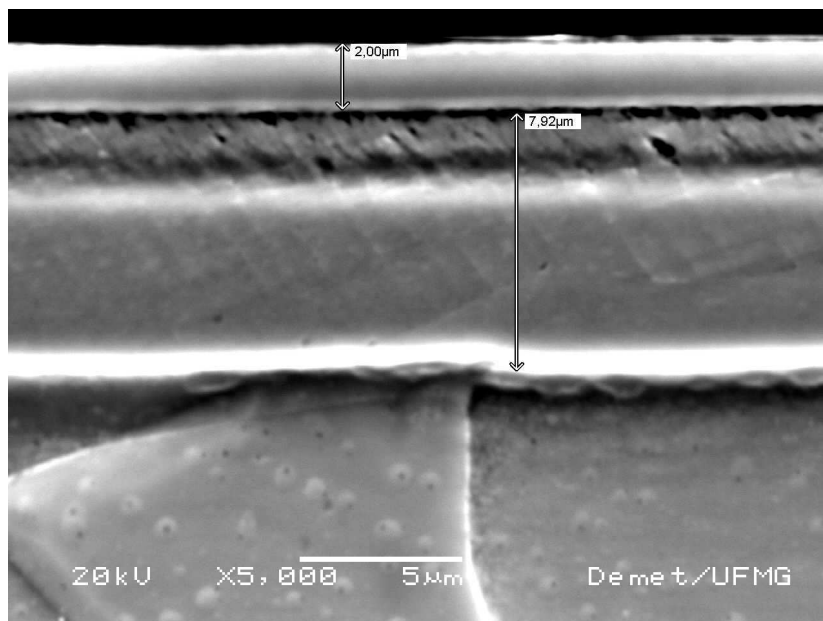


FIGURA 6.8: Imagem MEV transversal do sistema duplex sequencial (SEI – 5000x).

Percebe-se de cima para baixo três regiões; o revestimento com espessura uniforme de valor 2 μm e duas regiões com contrastes diferentes devido à camada nitretada seguida da camada carbonetada, com profundidade total de quase 8 μm, valor igual a profundidade total encontrada para o sistema sequencial.

6.4 – Perfil de Composição Química

As figuras seguintes (6.9 até 6.13) mostram as curvas obtidas por GDOES de todos os sistemas estudados. Estas curvas representam as variações da quantidade dos principais elementos contidos nos sistemas ao longo da profundidade. O principal objetivo do uso do GDOES foi estimar a profundidade das camadas modificadas a plasma e a espessura do revestimento de (Cr,Al)N.

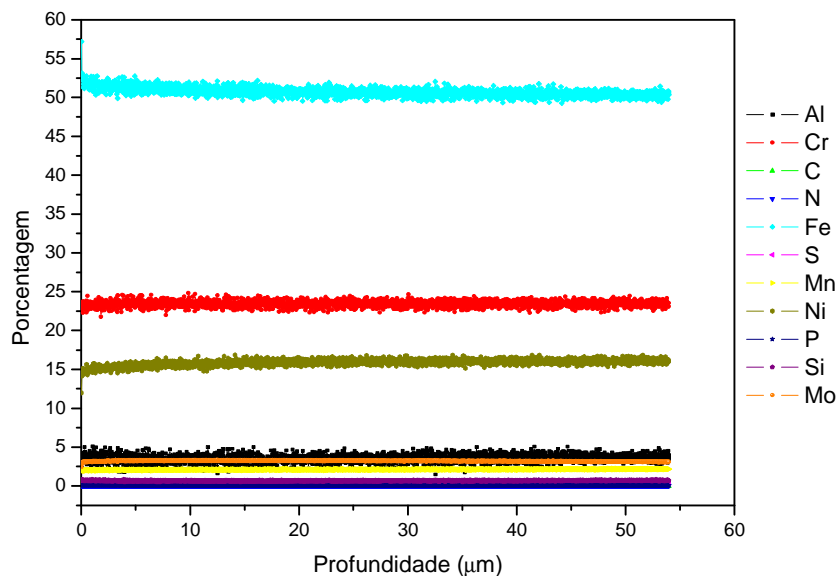


FIGURA 6.9: Espectro GDOES do substrato.

Percebe-se no substrato, como era esperado, que não há variação na concentração de elementos com a profundidade. Observando as quantidades de Fe ($\cong 54\%$), Cr ($\cong 22\%$), Ni ($\cong 15\%$) e Mo ($\cong 3\%$), principais elementos do aço AISI 316, calculada por GDOES, pode-se concluir que os resultados quantitativos estão satisfatórios e coerentes com a análise química (TAB.(6.1)). Um bom resultado quantitativo em GDOES depende basicamente de uma ótima calibração, que por sua vez depende de padrões de qualidade e certificados. Isso nem sempre é possível, além disso, obter padrões certificados de N, C e O é extremamente difícil. Elementos presentes em pequena porcentagem ($\leq 1\%$) são de difícil detecção e isso pode acarretar em resultados quantitativos fora do esperado. Portanto, a principal virtude da técnica GDOES está no estudo do comportamento (quantidade relativa) dos elementos com a profundidade e não na análise química quantitativa. O GDOES é uma boa técnica semi-quantitativa. Todas as demais medidas de GDOES foram feitas apenas com os elementos de maior interesse para o estudo da profundidade das camadas modificadas e da espessura dos revestimentos, isto é, Al (elemento do revestimento), Cr (elemento do revestimento e do substrato), C (elemento da camada carbonetada), N (elemento da camada nitretada e do revestimento) e Fe (elemento preponderante do substrato). A próxima figura apresenta o espectro GDOES do sistema carbonetado a plasma:

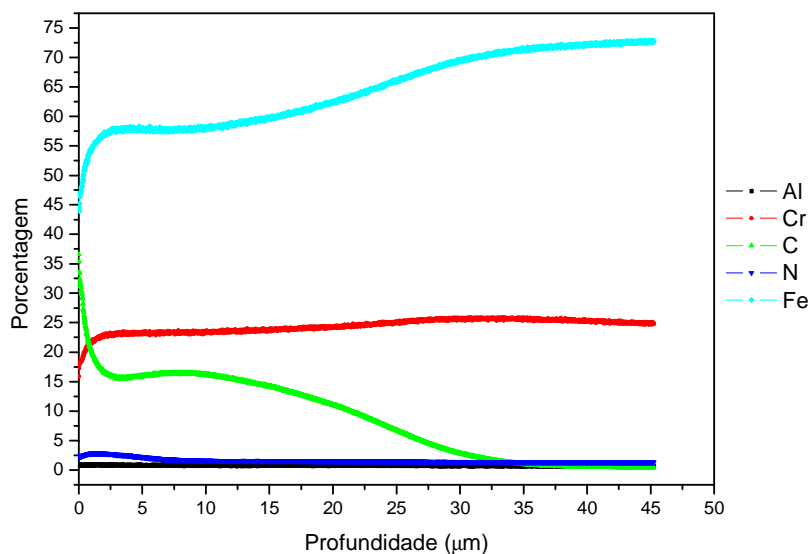


FIGURA 6.10: Espectro GDOES do sistema carbonetado.

A FIG.(6.10) sugere que a camada carbonetada tem uma profundidade total de aproximadamente 32,5 μm e tem um máximo de concentração de carbono (após a intersecção da curva do Cr) em aproximadamente 7,5 μm . O intervalo de maior concentração de carbono se inicia em 2,5 μm e termina em 17,5 μm , ou seja, há uma profundidade de 15 μm com relativo alto teor de carbono. A medida por MEV mostrou uma camada carbonetada com profundidade de 14 μm , FIG.(6.4).

O espectro GDOES do sistema duplex carbonetado é mostrado na FIG.(6.11):

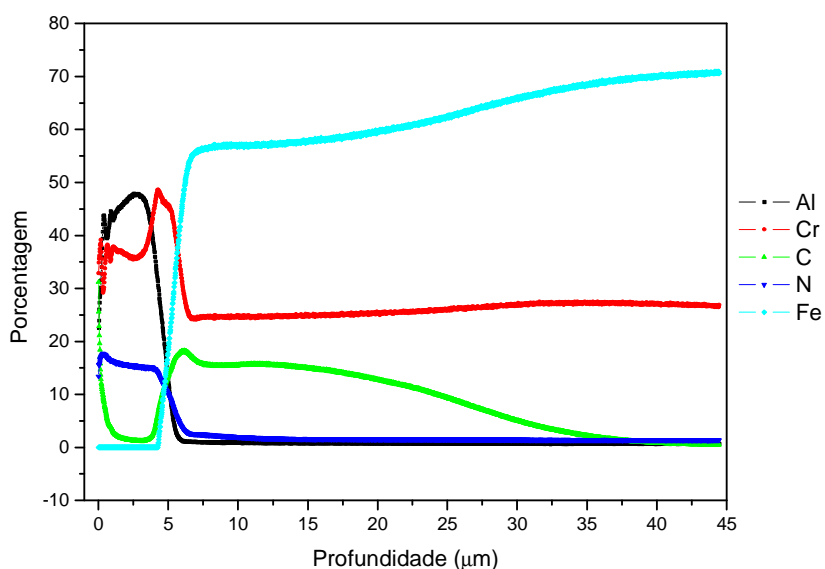


FIGURA 6.11: Espectro GDOES do sistema duplex carbonetado.

O resultado do GDOES para o sistema duplex carbonetado permite concluir os seguintes fatos: Inicialmente os sinais (concentrações) de Cr e Al, elementos do revestimento, e C, elemento da camada modificada, são maiores que o do Fe. A intersecção dos sinais do Al e Cr com o sinal do Fe permite estimar a espessura do revestimento em aproximadamente 5 μm (a penetração difusional do nitrogênio, cromo e alumínio é próxima de 5 μm). Após a intersecção o sinal do Al cai à zero, pois no substrato não há alumínio e o sinal do cromo se mantém constante devido a presença deste no substrato. O aumento da intensidade do sinal do Cr em torno da espessura de 5 μm é devido a intercamada de Cr, colocada entre o revestimento e a superfície de deposição para melhorar a adesão do filme. A intersecção do sinal do N (proveniente do recobrimento) com os sinais do Fe e do C (proveniente da carbonetação a plasma) também ocorre em torno de 5 μm . Como era de se esperar, a queda dos sinais do Cr e Al coincide com o aumento do sinal do C, isto é, após o revestimento, há a camada supersaturada com carbono, proveniente do tratamento a plasma de carbonetação. Esta camada modificada possui uma máxima concentração de C na profundidade de aproximadamente 6 μm e mantém altos valores até 16 μm (total de 10 μm); após esse valor o sinal cai gradativamente até zero com uma profundidade total em torno de 32 μm . Observe que a profundidade total e a forma da curva do carbono são bastante parecidas com aquela do sistema carbonetado (FIG.(6.10)). A medida por MEV (FIG.(6.6)) revelou uma profundidade de camada carbonetada de 13,1 μm , valor que se aproxima daquele encontrado para a profundidade da região de maior teor de C (10 μm).

O espectro GDOES para o sistema sequencial (carbonetado e em seguida nitretado) é apresentado na FIG.(6.12):

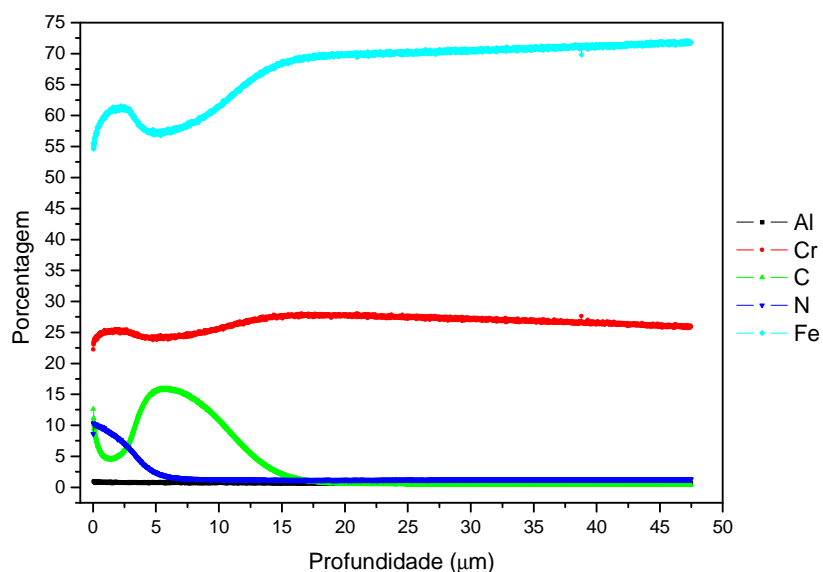


FIGURA 6.12: Espectro GDOES do sistema sequencial.

Pode-se concluir que: como esperado, a camada carbonetada encontra-se adiante da camada nitretada. A profundidade difusional do nitrogênio foi de 5 μm . O sinal do C atinge o valor zero em 15 μm , o que permite estimar a profundidade da camada carbonetada próxima de 10 μm ; a concentração máxima de C encontra-se em 7 μm . O intervalo de altos teores de carbono foi desde 5,5 μm até 11 μm (5,5 μm – A profundidade total da camada carbonetada estimada por MEV foi de 6,16 μm , FIG.(6.7)). A comparação deste resultado obtido por GDOES com os anteriores permite concluir que neste caso a soma das profundidades das camadas tratadas (C+N) foi menor (quase metade) que a profundidade total da camada carbonetada dos sistemas carbonetado e duplex carbonetado. O tempo de 2 horas de carbonetação e mais 2 horas de nitretação não foi suficiente para ocasionar difusão significativa do carbono e principalmente do nitrogênio.

Os resultados do sistema duplex sequencial são apresentados na FIG.(6.13):

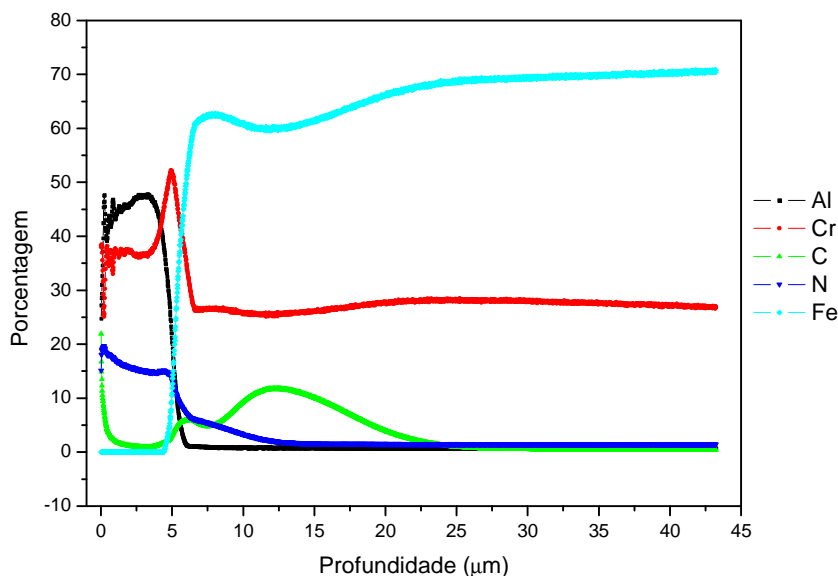


FIGURA 6.13: Espectro GDOES do sistema duplex sequencial.

O espectro do sistema duplex sequencial possui regiões semelhantes ao espectro do sistema duplex carbonetado (parte do revestimento) e ao espectro do sistema sequencial (parte das camadas produzidas por tratamento a plasma). Pela figura conclui-se que: Inicialmente pode-se visualizar os sinais do Cr, Al e N, pertencentes ao revestimento. Igualmente ao sistema duplex carbonetado, a intersecção dos sinais de N, Al e Cr com o Fe ocorreu próximo de 5 μm (a profundidade difusional do nitrogênio, cromo e alumínio foi 5 μm). Após a intersecção dos sinais entre Al e Cr surge um pico de Cr devido à intercamada de Cr, adicionada para melhorar a adesão do filme ao substrato. O surgimento do sinal do

Fe ocorre entre 4 e 5 μm , como ocorreu no sistema duplex carbonetado. Isto mostra o bom controle da produção dos recobrimentos dentro do reator a plasma. Observa-se a penetração de nitrogênio proveniente da nitretação a plasma até a profundidade de 12,5 μm (fornecendo uma profundidade de nitretação igual a $12,5 - 5 = 7,5 \mu\text{m}$). Após o decréscimo do sinal de N observa-se o crescimento do sinal de C, indicando, como esperado, que a camada carbonetada encontra-se adiante da camada nitretada. O sinal do C só atinge o valor zero próximo de 22 μm , o que permite uma estimativa da profundidade total de modificação de aproximadamente 17 μm ($22 - 5 \mu\text{m}$); a profundidade da concentração máxima de C encontra-se próxima de 12,5 μm e o intervalo de alto teor de C abrange os valores de 9 μm a 16 μm (intervalo de 7 μm). Mais uma vez, as medidas por MEV ficaram com valores próximos da profundidade da região de maior teor de C. De acordo com a FIG.(6.8) o valor encontrado para a profundidade da camada carbonetada foi em torno de 6 μm .

6.4.1 – Comparação MEV X GDOES

É importante explicar as diferenças nos resultados obtidos entre as técnicas MEV e GDOES para a espessura dos revestimentos e profundidade das camadas tratadas. A técnica GDOES é uma técnica atômica e revela a camada difusional. Já a técnica de microscopia revela a camada microestrutural, ou seja, o contraste das imagens depende de significativa diferença de concentrações de elementos entre as diferentes regiões, haja vista que os resultados obtidos por MEV concordaram razoavelmente com as medidas dos intervalos de maiores concentrações obtidas por GDOES. Portanto, a comparação quantitativa dos resultados não é aconselhável. Os resultados qualitativos entre as duas técnicas foram coerentes, isto é, ambas revelaram uma camada carbonetada de maior profundidade que a camada sequencial. A TAB.(6.3) apresenta os resultados de MEV e GDOES:

TABELA 6.3: Resumo dos resultados da espessura dos revestimentos e profundidade das camadas tratadas (μm) – MEV/GDOES.

Sistema	Camada Carbonetada	Camada Carbonetada	Camada nitretada	Camada nitretada	Revestimento MEV	Revestimento GDOES
	MEV	GDOES	MEV	GDOES		
Subst.	-	-	-	-	-	-
Carb.	14	32,5	-	-	-	-
D. Carb	13,1	32	-	-	1,72	5
Seq.	6,16	10	2,08	5	-	-
D. Seq.	6	11	1,92	7,5	2,00	5

6.5 – Análise Estrutural – Difração de Raios X (DRX)

As FIG.(6.14 até 6.18) mostram separadamente os difratogramas obtidos para os sistemas aço, aço carbonetado, duplex carbonetado, aço sequencial e duplex sequencial, respectivamente. As fases encontradas para cada sistema estão indicadas nestas figuras.

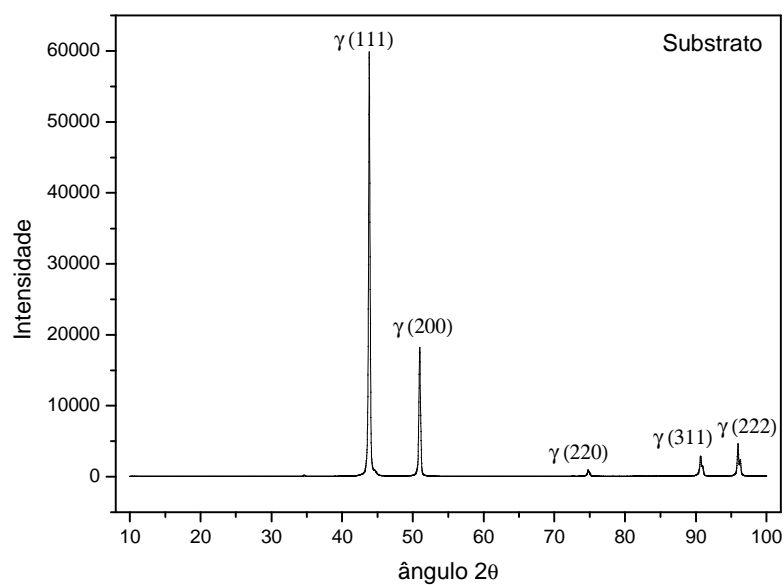


FIGURA 6.14: Difratograma do aço inoxidável austenítico AISI 316.

Para o substrato a única fase encontrada foi a austenita (γ -Fe ou Fe-CFC) com o pico mais intenso no plano (111). O parâmetro de rede calculado foi igual à 3,574 Å. A ficha ICDD utilizada na determinação da austenita foi a de número 00-052-0513. A exatidão (desvio - incerteza) do parâmetro de rede depende da incerteza em $\text{sen}\theta$. Sabe-se que o desvio em $\text{sen}\theta$ é menor próximo à 90°. Desta forma, pode-se minimizar os desvios escolhendo-se picos de maiores ângulos [186]. No entanto, devido à dificuldade de diferenciação entre os picos referentes à austenita expandida por nitrogênio e expandida por carbono em maiores ângulos nos sistemas tratados, optou-se por escolher o pico do plano (111), por ser mais intenso e permitir tal diferenciação. A incerteza é da ordem de 0,5%. Todos os cálculos do parâmetro de rede dos outros sistemas também foram baseados no pico correspondente ao plano (111) da austenita.

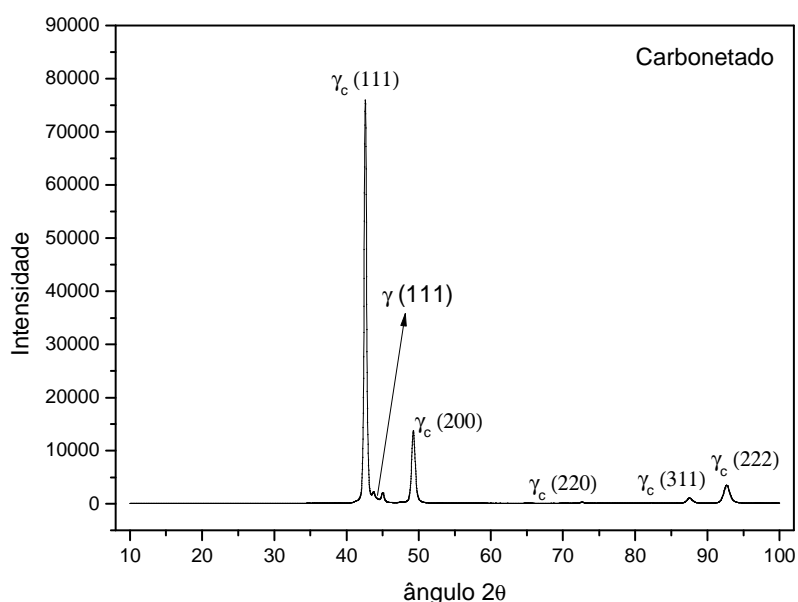


FIGURA 6.15: Difratograma do sistema carbonetado a plasma.

O difratograma do sistema carbonetado apresentou as fases CFC correspondentes ao substrato, porém deslocadas para menores ângulos indicando expansão da rede devido à supersaturação do carbono na rede austenítica do aço. Estas fases estão indicadas por γ_c . A fase identificada por γ corresponde à estrutura austenítica do aço AISI 316 logo abaixo da austenita expandida. Muitas vezes o processo de carbonetação a plasma ocasiona a precipitação de carbonetos de cromo (Cr_7C_3) [42], não identificada aqui.

O parâmetro de rede calculado para a austenita expandida foi 3,671 Å, ou seja, houve uma expansão na rede de 2,71%, valor amplamente encontrado na literatura para o

processo de carbonetação a plasma em aço AISI 316 [10,42,80,107,110,191]. A relação empírica de Sun *et al.* [42] entre o valor do parâmetro de rede e a concentração de carbono em %peso foi usada para se ter uma razoável noção desta concentração e comparar com os dados da literatura. A relação é:

$$a = 0,3597 + 0,0054 \%C, \quad \text{eq.(6.1)}$$

onde a é o parâmetro de rede dado em nm e %C é a concentração de carbono em peso.

De acordo com a equação (6.1) o valor encontrado para a concentração de carbono na rede austenítica foi de 1,37%p (\cong 5%at), valor muito coerente com os dados da literatura, onde se encontra concentrações variando desde 1,6%p até 3%p [10,42,52,81].

Não foram detectados os picos correspondentes aos carbonetos que podem se precipitar durante o processo de carbonetação (Fe_2C , Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_7C_3 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Cr_5C_2 , Cr_3C_2), indicando que estes não foram formados ou se formaram em pequenas quantidades que a técnica de difração não pôde detectar. Vale salientar que durante a etapa do projeto de tratamento a plasma, os parâmetros (tempo, temperatura, pressão, composição do plasma, etc) foram escolhidos de modo a evitar ou minimizar tal precipitação que pode comprometer a resistência ao desgaste e corrosão. Os resultados de análises da microestrutura (seção 6.3) também não apresentaram intensa precipitação.

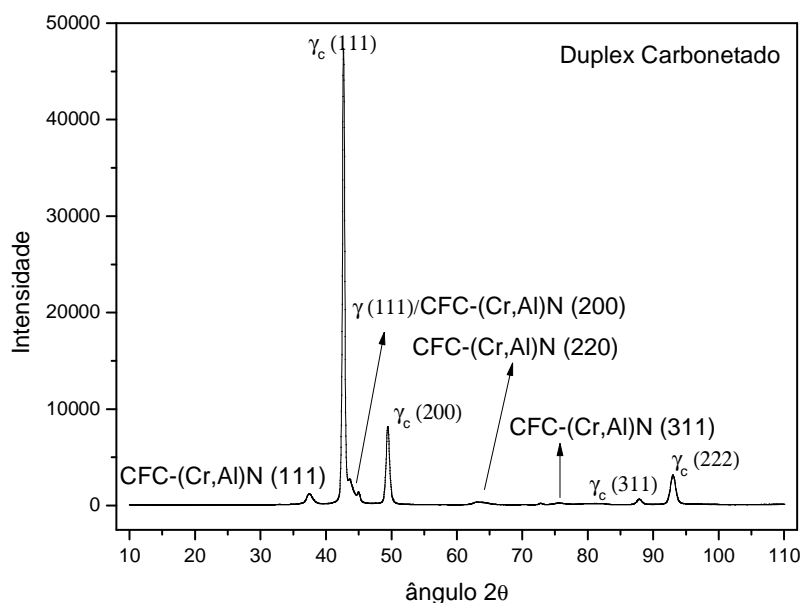


FIGURA 6.16: Difratoograma do sistema duplex carbonetado.

O difratograma do sistema duplex carbonetado é a sobreposição do difratograma do sistema carbonetado com os padrões do revestimento de (Cr,Al)N. Percebe-se a presença da austenita expandida por carbono (γ_c) e dos picos referentes ao revestimento. O parâmetro de rede calculado para a austenita expandida foi 3,665 Å, valor muito próximo (0,16% menor) do calculado para o sistema carbonetado. A deposição do (Cr,Al)N não interferiu na distribuição/posição dos picos da fase γ evidenciando que não houve modificação estrutural do substrato durante o processo PAPVD.

Para a identificação das fases presentes no revestimento foi utilizado como referência a ficha ICDD 00-011-0065 do CrN e as referências [80,128,143,192-195], uma vez que o (Cr,Al)N, com concentração de Al menor que 75%, apresenta estrutura CFC similar ao CrN, pois os átomos de Al entram em posição substitucional aos átomos de Cr na rede cristalina [128,147-149]. Não houve evidência da presença da fase hexagonal compacta, β -(Cr,Al)₂N [196] e nem da fase hexagonal do tipo AlN, indicando que os revestimentos possuem conteúdo de Al menor que 75% e que, portanto, a solubilidade máxima do Al na rede CFC do CrN não foi excedida [128,150]. Os resultados de EDS (TAB.(6.2)) mostraram uma concentração relativa de Al e Cr razoavelmente próxima de 1:1, reforçando a afirmação de que o limite de conteúdo de Al para a formação da fase hexagonal não foi excedido. Tal resultado é importante, pois o aparecimento da fase hexagonal é acompanhado da diminuição da dureza e pobre ductilidade [150]. Particularmente, a formação de Cr₂N prejudica as propriedades de corrosão [197].

Desta forma, o revestimento apresentou a fase protótipo B1-NaCl, sendo que a orientação cristalográfica preferencial foi (111), a mesma do substrato. O parâmetro de rede calculado para a fase CFC-(Cr,Al)N foi igual a 4,157 Å, próximo de valores documentados na literatura [128,150].

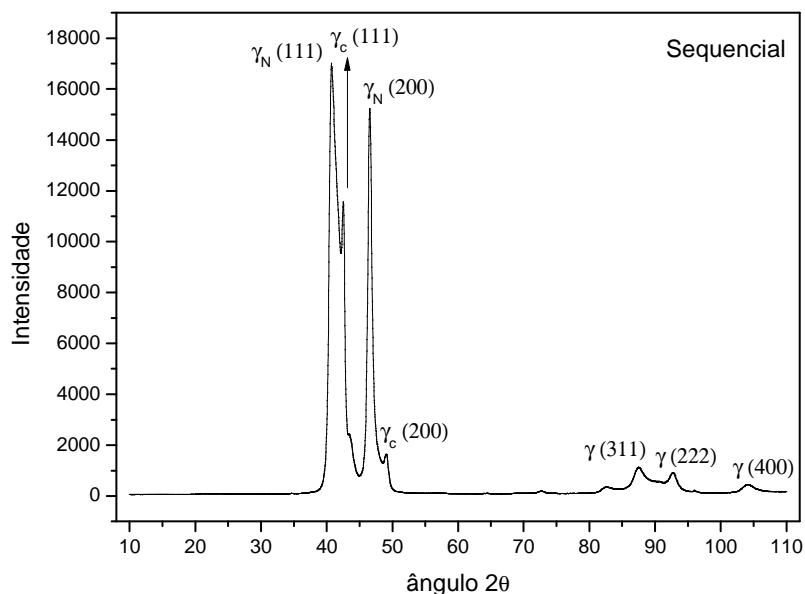


FIGURA 6.17: Difratoograma do sistema sequencial (carbonetação + nitretação).

O padrão de difração do sistema sequencial se apresentou semelhante ao do sistema carbonetado, porém, aqui ocorreu a presença dos picos relativos à austenita expandida por nitrogênio também. Conforme observado por vários autores, o carbono e o nitrogênio não se misturam para formar uma camada de austenita expandida, ou seja, há a formação de duas camadas separadas; uma rica em N próximo à superfície seguida de uma camada rica em C em maiores profundidades [37,39,113]. A austenita expandida devido à incorporação de N foi indicada por γ_N e a expandida por C foi indicada por γ_c . Os picos da fase austenita para ângulos maiores de difração se apresentaram bastante alargados e a diferenciação entre γ_N e γ_c não foi possível, daí eles foram indicados apenas por γ . Não se evidenciou a presença dos nitretos mais comuns devido ao processo de nitretação (Fe_3N e Fe_4N) e, como ocorreu no sistema carbonetado, também não se evidenciou a presença de carbonetos de Fe e/ou Cr. A ausência ou a baixa concentração de Fe_4N é importante em certas aplicações; Dionysio *et al.* [198,199] verificaram que se a fração de γ_N decrescer, a fração de Fe_4N aumenta. Foi verificado que quanto maior a quantidade de Fe_4N em relação a γ_N , pior é o desempenho em corrosão em meios com íon cloreto.

O parâmetro de rede calculado para a fase γ_c foi 3,676 Å, muito próximo ($\cong 0,14\%$ maior) daquele calculado para a mesma fase do sistema apenas carbonetado (3,671 Å). O parâmetro de rede calculado para a austenita expandida por nitrogênio foi maior, o valor de 3,838 Å foi encontrado, 7,39% maior em comparação com o substrato (3,574 Å). Esta expansão da rede está bem próxima dos valores documentados na literatura

[42,65,80,107,110]. A relação empírica de Cheng *et al.* [200,201] entre o valor do parâmetro de rede e a concentração de nitrogênio em % atômica foi usada para se ter uma razoável noção desta concentração e comparar com os dados da literatura. A relação é escrita da forma:

$$a = 0,3573 + 0,00080 \%N, \quad \text{eq.(6.2)}$$

onde a é o parâmetro de rede dado em nm e %N é a concentração atômica de nitrogênio.

De acordo com a equação (6.2), o valor encontrado para a concentração de nitrogênio na rede austenítica foi de 33,1%at. Tal valor concorda plenamente com os dados da literatura [81,200,202]. Gontijo *et al.* [200] realizaram o processo de nitretação a plasma sobre o aço AISI 316; a concentração de N medida por WDS ficou em 35,9%at., já a concentração medida pela equação de Cheng ficou em 32,6%at., mostrando uma excelente concordância.

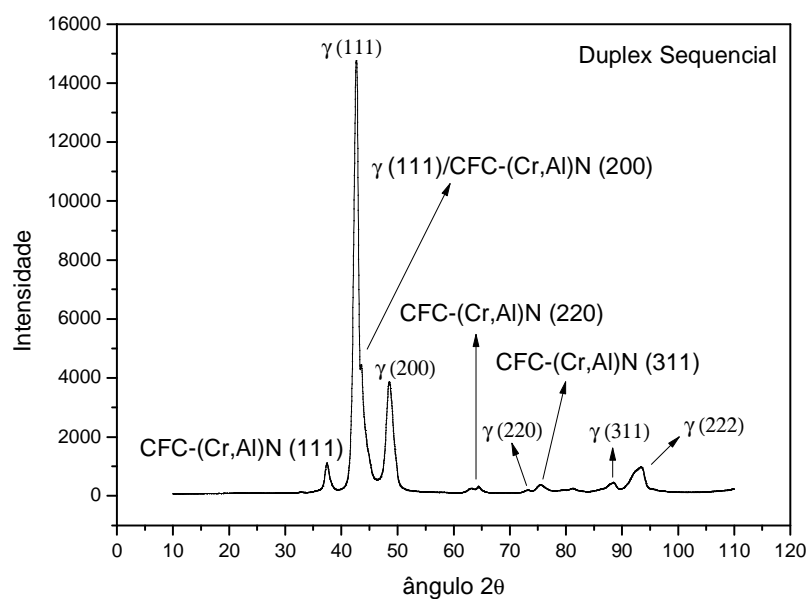


FIGURA 6.18: Difratograma do sistema duplex sequencial.

Não foi possível a diferenciação dos picos referentes à γ_N e γ_C , daí, eles foram indicados apenas por γ . De maneira semelhante ao sistema duplex carbonetado, não foram identificados os picos correspondentes à formação da fase hexagonal devido ao processo de deposição do revestimento. Semelhante ao sistema sequencial, aqui também não foram encontradas evidências de uma grande formação de nitretos e/ou carbonetos de Fe e Cr, que podem deteriorar as propriedades tribológicas e de corrosão.

O parâmetro de rede calculado para a fase CFC-(Cr,Al)N foi 4,159 Å, praticamente o mesmo calculado para esta fase do sistema duplex carbonetado (diferença de apenas 0,048%).

A FIG.(6.19) compara os difratogramas de todos os sistemas. É importante notar o deslocamento dos picos referentes à estrutura austenítica (γ) para menores ângulos 2θ . O deslocamento para menores ângulos é mais visível nos planos γ (111) e γ (200). Este deslocamento para menores ângulos, de acordo com a lei de Bragg, indica uma expansão de rede da estrutura austenítica devido à supersaturação de N e/ou C decorrente dos processos de nitretação e/ou carbonetação a plasma. A supersaturação e conseqüentemente a expansão da rede austenítica é relacionada por muitos autores com a melhoria das propriedades tribológicas [42,47,58,62,63,80,81,121,123-125]. A FIG.(6.20) compara os difratogramas apenas do substrato com os sistemas modificados a plasma.

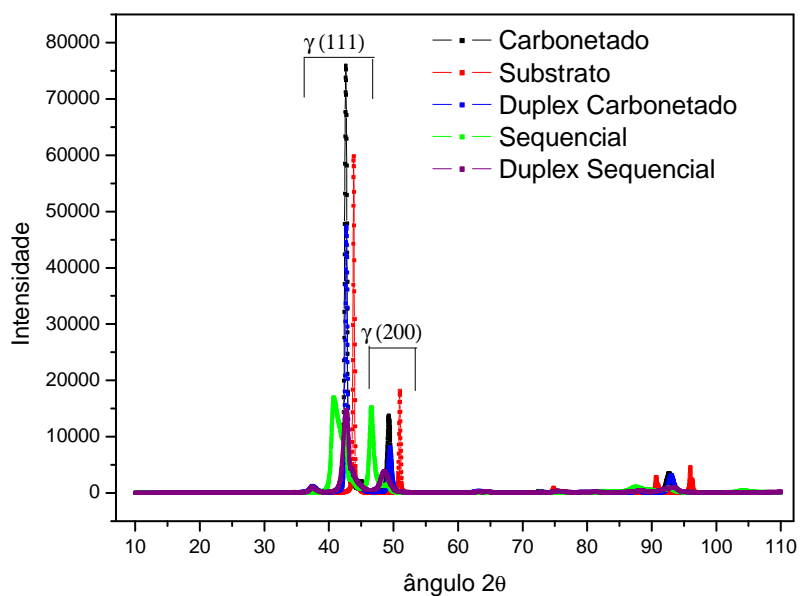


FIGURA 6.19: Comparação dos difratogramas de todos os sistemas.

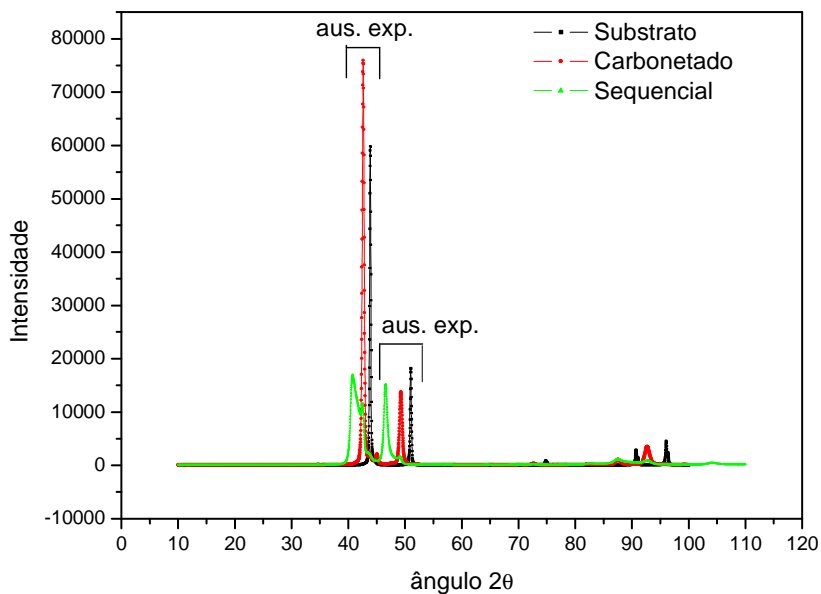


FIGURA 6.20: Comparação dos difratogramas do substrato com os sistemas modificados a plasma. Austenita expandida = aus. exp.

A TAB.(6.4) apresenta a comparação dos valores do ângulo 2θ referentes aos picos (111) e (200) da austenita.

TABELA 6.4: Comparação dos ângulos 2θ a partir do substrato referentes à austenita expandida.

Sistema	$2\theta \gamma (111)$	$2\theta \gamma (200)$
Substrato	43,86	50,94
Carbonetado	42,64	49,28
Duplex Carbonetado	42,76	49,50
Sequencial	40,76/42,54	46,58/49,08
Duplex Sequencial	42,70/43,54	48,54

Observe a tendência para menores ângulos nos sistemas modificados. Nos sistemas sequencial e duplex sequencial os dois valores de ângulos para um mesmo plano referem-se à austenita expandida devido ao nitrogênio e ao carbono, respectivamente.

Observando as FIG.(6.19 e 6.20) e a TAB.(6.4), percebe-se que a expansão da rede devido à incorporação de nitrogênio foi maior que aquela devido à incorporação de carbono. O deslocamento para baixos ângulos foi mais significativo no sistema sequencial, que possui N na superfície. Isso é explicado pelo tamanho atômico; o limite de solubilidade do C na austenita é muito menor que o do N, pois o carbono possui maior tamanho atômico, consequentemente, a supersaturação devido ao carbono é menor embora ele ocupe as mesmas posições intersticiais da rede que o nitrogênio [81,113]. Blawert *et al.* [81] realizaram o processo PI³® (*Plasma Imersion Ion Implantation*) no aço inoxidável austenítico AISI 304 e verificaram uma supersaturação de N \cong 7,0%p (25%at) e para o C \cong 1,6%p (5,6%at). Sun *et al.* verificaram uma concentração de C de 3,0%p na austenita expandida de um aço AISI 316 que passou pelo processo de carbonetação a plasma [10,42,52].

Essas diferentes concentrações de N e C estimadas nas camadas de supersaturação por vários autores, também podem ser explicadas pela intensidade da interação entre N-Cr e C-Cr; Williamson notou que a forte interação do N com o Cr resultou em maior aprisionamento de N nos sítios de Cr [74]. A energia de interação C-Cr é 0,107 eV e 0,193 eV para N-Cr [104]. A concentração de C e N e a expansão da rede austenítica dependem dos parâmetros do processo a plasma (tempo, pressão, temperatura, composição do plasma etc), no entanto, um valor médio de expansão no parâmetro de rede de 10% é encontrado para tratamentos de nitretação e de 3% para tratamentos de carbonetação [42,80,107].

6.6 – Microscopia de Elétrons de Varredura (MEV) Inicial – Superfície

As imagens por MEV no topo visou avaliar a morfologia da superfície e verificar qualitativamente as modificações causadas na superfície pelos processos de tratamento a plasma e deposição dos revestimentos por PAPVD. Não houve ataque das superfícies antes de se fazer essas imagens. As FIG.(6.21 até 6.25) mostram as imagens feitas por elétrons secundários (SEI) com um aumento de 500x para todos os sistemas:

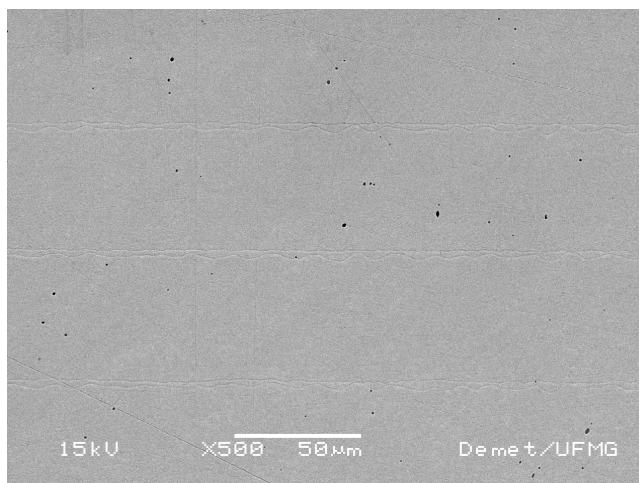


FIGURA 6.21: Imagem MEV superficial do substrato.

Os riscos horizontais que se vê nesta imagem são decorrentes da agulha utilizada na técnica de perfilometria para a medida dos parâmetros de rugosidade (discutido na seção 5.3.4.1).

A FIG.(6.22) mostra a superfície do sistema carbonetado. A observação da imagem revela uma mudança aparente na rugosidade da superfície comparado ao substrato.

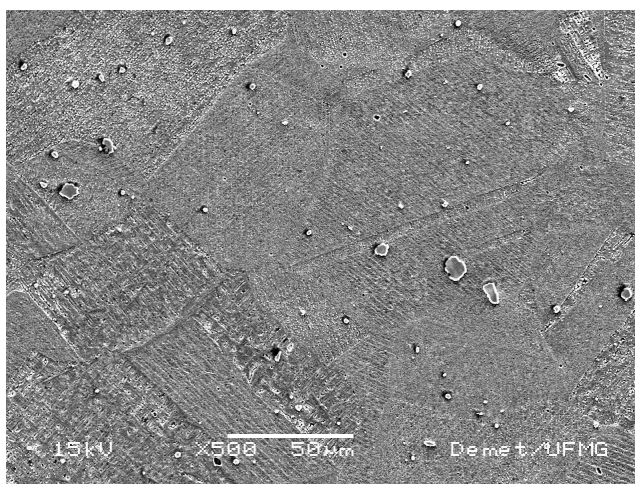


FIGURA 6.22: Imagem MEV superficial do sistema carbonetado.

Em seguida é mostrada a imagem para o sistema duplex carbonetado, FIG.(6.23):

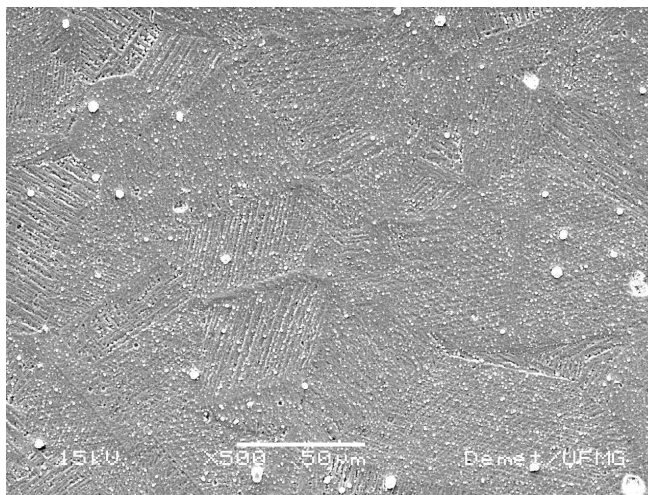


FIGURA 6.23: Imagem MEV superficial do sistema duplex carbonetado.

Quando se deposita um filme espera-se que a rugosidade deste seja próxima da rugosidade da superfície anterior, ou seja, da superfície carbonetada. Os valores das rugosidades e a comparação precisa descritas na seção (6.7) e TAB.(6.5) confirmaram tal fato. Qualitativamente, houve certa semelhança entre as imagens do sistema carbonetado e duplex carbonetado.

As duas imagens seguintes são do sistema sequencial e duplex sequencial, FIG.(6.24) e (6.25), respectivamente:

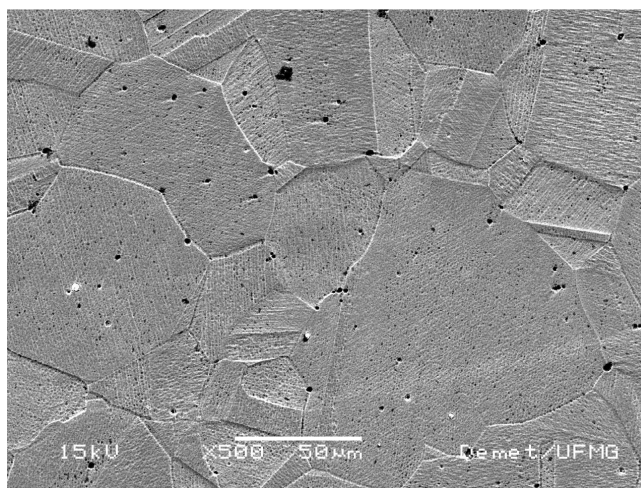


FIGURA 6.24: Imagem MEV superficial do sistema sequencial – C + N.

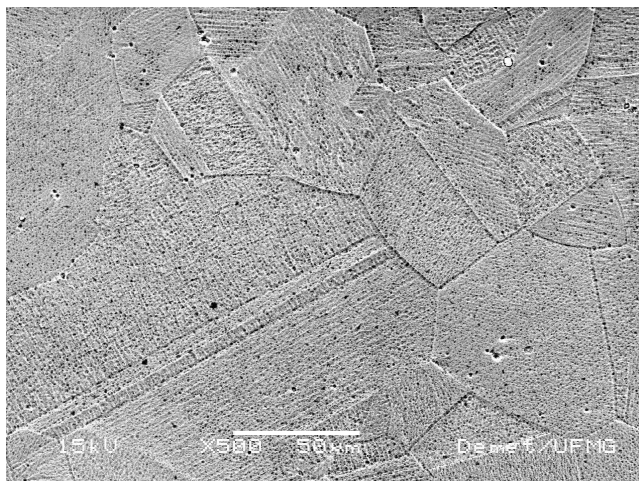


FIGURA 6.25: Imagem MEV superficial do sistema duplex sequencial.

Aqui também houve certa semelhança entre as superfícies do sistema sequencial e do respectivo sistema duplex. As medidas de perfilometria (TAB.(6.5)) confirmaram que os sistemas sequencial e duplex sequencial possuem rugosidade semelhante e de menor valor que os sistemas carbonetado e duplex carbonetado.

6.7 – Perfilometria Inicial

O principal propósito da avaliação perfilométrica inicial foi comparar as texturas superficiais entre os cinco sistemas e verificar alguma possível influência da rugosidade na resposta ao desgaste por deslizamento, à erosão cavitacional e corrosão. Os parâmetros escolhidos para a descrição da textura superficial foram: Sa, Sq, Sv, Sp, St, Ssk e Sku. Todos esses parâmetros estão descritos na seção (4.1). A TAB.(6.5) apresenta os resultados dos parâmetros de rugosidade:

TABELA 6.5: Parâmetros de textura superficial.

Parâmetros:	Substrato	Carbonetado	Duplex Carbonetado	Sequencial	Duplex Sequencial
Sa (μm)	$0,079 \pm 0,005$	$0,115 \pm 0,006$	$0,133 \pm 0,003$	$0,091 \pm 0,004$	$0,094 \pm 0,003$
Sq (μm)	$0,116 \pm 0,007$	$0,163 \pm 0,007$	$0,206 \pm 0,003$	$0,128 \pm 0,006$	$0,132 \pm 0,004$
Sv (μm)	$0,548 \pm 0,018$	$0,699 \pm 0,018$	$0,856 \pm 0,033$	$0,614 \pm 0,019$	$0,655 \pm 0,016$
Sp (μm)	$0,652 \pm 0,014$	$0,856 \pm 0,018$	$1,530 \pm 0,017$	$0,689 \pm 0,012$	$0,771 \pm 0,014$
St (μm)	$1,199 \pm 0,024$	$1,554 \pm 0,036$	$2,383 \pm 0,044$	$1,303 \pm 0,028$	$1,427 \pm 0,029$
Ssk	$0,075 \pm 0,048$	$0,719 \pm 0,067$	$1,896 \pm 0,058$	$0,152 \pm 0,071$	$0,239 \pm 0,011$
Sku	$6,438 \pm 0,345$	$5,842 \pm 0,222$	$11,9 \pm 0,4$	$5,716 \pm 0,205$	$6,240 \pm 0,200$

Os parâmetros Ssk e Sku são adimensionais. Pela TAB.(6.5) e pela FIG.(6.26) pode-se concluir que após os tratamentos a plasma os parâmetros de rugosidade média (Sa e Sq) sofreram aumento, confirmando as alterações superficiais observadas pela imagem MEV (seção 6.6). O sistema carbonetado apresentou um valor de rugosidade média (Sa) maior (26% maior) que o sistema sequencial. Após a deposição do revestimento de (Cr,Al)N o valor da rugosidade média não se alterou muito, indicando a tendência que os revestimentos depositados por PAPVD possuem em manter a textura superficial do substrato em que são depositados [12]. O sistema carbonetado apresentou rugosidade média 45% maior em comparação com o substrato, enquanto o sistema sequencial apresentou rugosidade média 15% maior que o substrato.

O fato da rugosidade aumentar devido aos tratamentos a plasma (carbonetação ou nitretação) é bastante conhecido. A rugosidade após tratamentos a plasma aumenta independente da rugosidade inicial do sistema, porém, a porcentagem de aumento depende da rugosidade inicial [66]. Este aumento depende também dos parâmetros do processo, principalmente composição do plasma, tempo de tratamento e temperatura [54,66,203,204]. Larisch *et al.* [54] realizaram nitretação a plasma em vários tipos de aços inoxidáveis; ferrítico, austenítico e austenítico-ferrítico. Em todos eles verificou-se aumento da rugosidade. Saklakoglu *et al.* [204] realizaram nitretação e carbonetação em aço AISI 316 e também verificaram aumento da rugosidade dependente do tempo, temperatura e composição do plasma. O aumento da rugosidade ocorre não somente em aços inoxidáveis, mas também em outros tipos de ligas. Taktak e Akbulut [203] registraram aumento da rugosidade da liga Ti-6Al-4V dependente do tempo e temperatura, em nitretação a plasma.

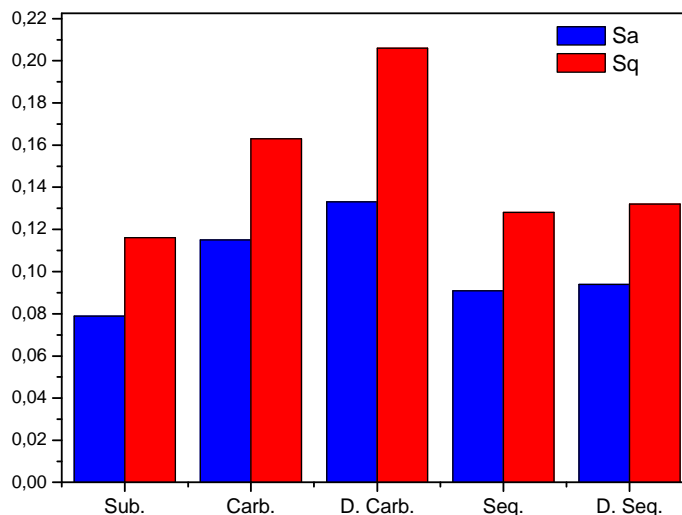


FIGURA 6.26: Parâmetros de rugosidade média Sa e Sq de todos os sistemas.

Segundo Singh *et al.* [66], o hidrogênio contido no plasma contribui muito para o aumento da rugosidade devido à alta taxa de *sputtering* (erosão catódica). Foi observado por esses pesquisadores que quanto maior a composição de hidrogênio no plasma, mantendo os demais parâmetros do plasma e do tratamento, maior é a rugosidade resultante. De acordo com Ruset *et al.* [205], outra contribuição para o aumento da rugosidade é consequência do aumento da tensão de descarga que ocorre quando a porcentagem de nitrogênio na atmosfera de processo é reduzida.

A partir dos parâmetros Sv, Sp e St é possível inferir se o mecanismo de modificação da textura superficial aconteceu por aumento na profundidade dos vales ou na altura dos picos preexistentes. Observando a TAB.(6.5) e a FIG.(6.27) pode-se afirmar que em todos os sistemas houve um aumento na amplitude total (St) em relação ao aço AISI 316. Tanto Sv como Sp aumentaram. Em todos os sistemas a amplitude dos picos é maior que a amplitude dos vales. É importante salientar que os parâmetros Sv, Sp e St não são valores médios, mas sim valores extremos e, por isso, devem ser analisados com cuidado.

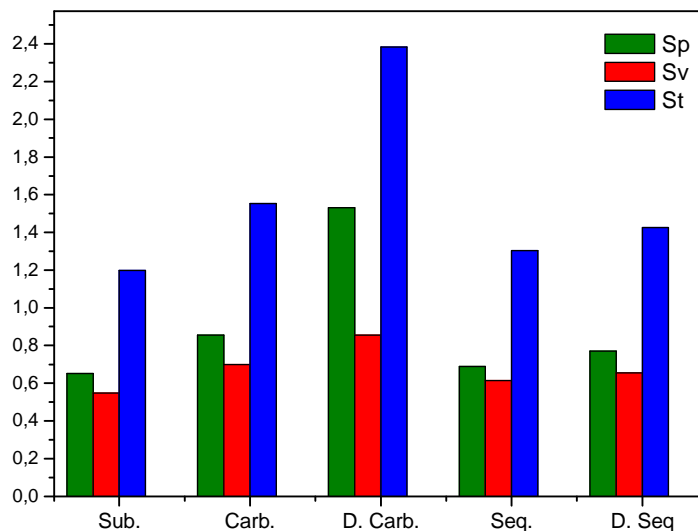


FIGURA 6.27: Parâmetros (extremos) de amplitude de todos os sistemas.

Os parâmetros Ssk (*Skewness*) e Sku (*Kurtosis*) estão associados à distribuição de amplitudes de rugosidade. Com exceção do sistema duplex carbonetado, os demais sistemas apresentaram Ssk próximo de zero, indicando que a superfície possui aproximadamente uma distribuição simétrica de amplitude (superfície Gaussiana). Todos os sistemas apresentaram Ssk positivo, o que quer dizer que há maior predominância de picos. Todos os sistemas apresentaram Sku diferentes de 3 e maiores que 5. Estes valores de Kurtosis associados aos Ssk próximos de -1 e 1, indicam que os sistemas estudados apresentam uma frequência mais alta de asperezas com amplitudes próximas do valor médio da distribuição. Provavelmente, isto é proveniente do processo de polimento realizado em todas as amostras antes de se fazer os tratamentos a plasma. A FIG.(6.28) mostra a comparação destes dois parâmetros entre todos os sistemas.

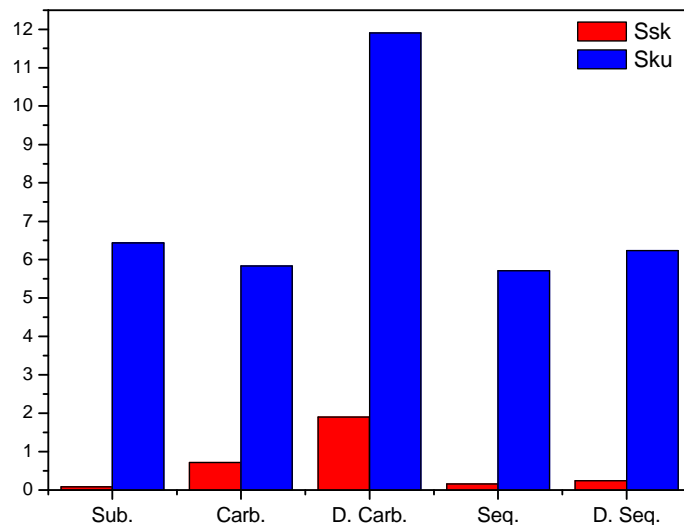


FIGURA 6.28: Parâmetros de assimetria de todos os sistemas.

As FIG.(6.29 a 6.33) mostram as imagens obtidas após a varredura perfilométrica 3D das superfícies dos sistemas (após o tratamento de dados de acordo com a metodologia descrita na seção (5.3.4.1)). Pelas figuras percebe-se de forma qualitativa as mudanças na rugosidade após os tratamentos a plasma e deposição do revestimento.

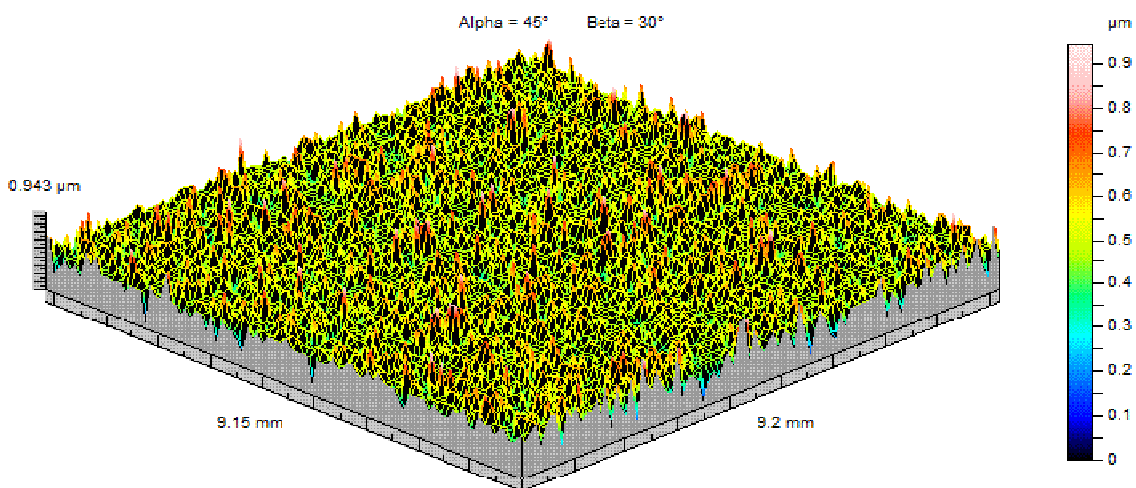


FIGURA 6.29: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do aço inoxidável austenítico AISI 316.

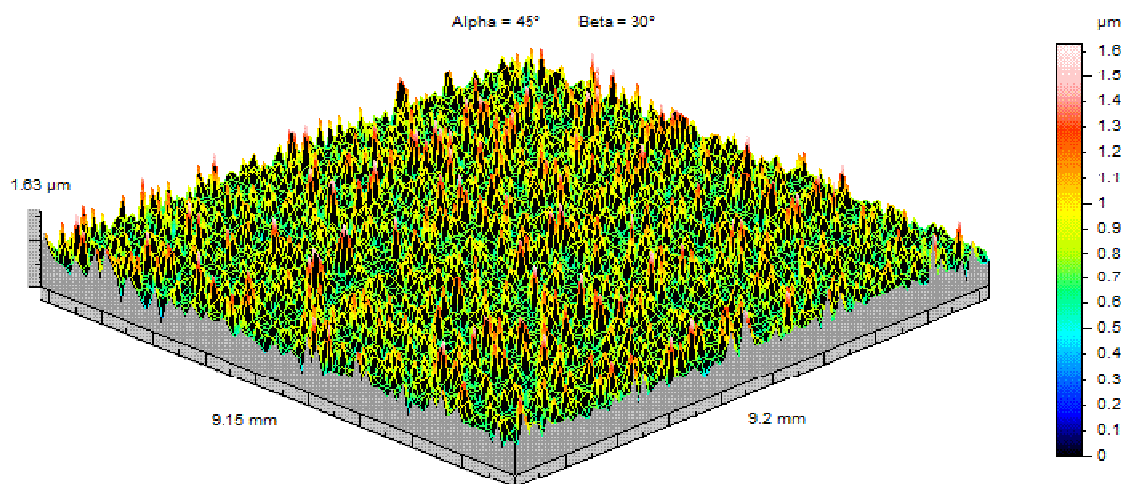


FIGURA 6.30: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do sistema carbonetado.

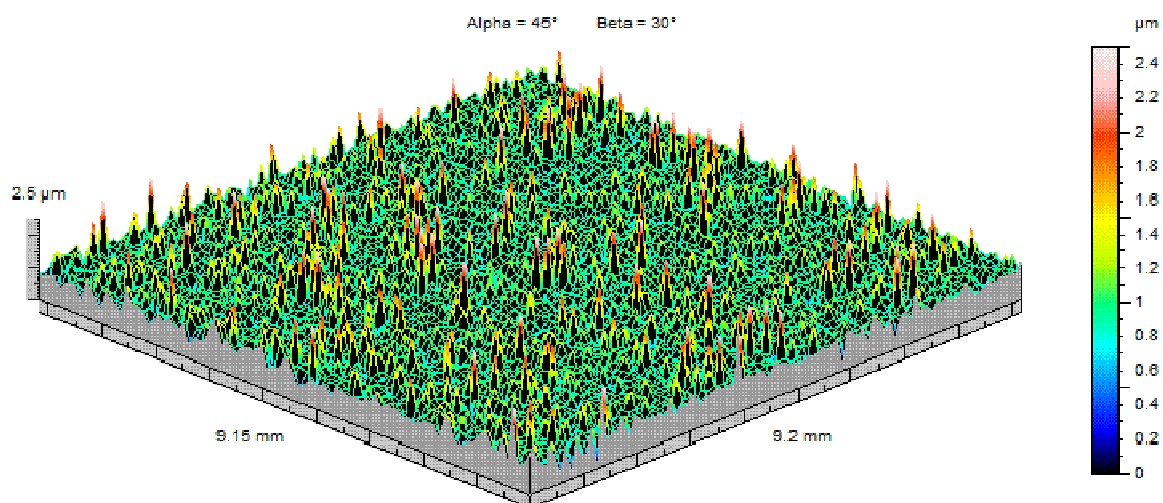


FIGURA 6.31: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do sistema duplex carbonetado.

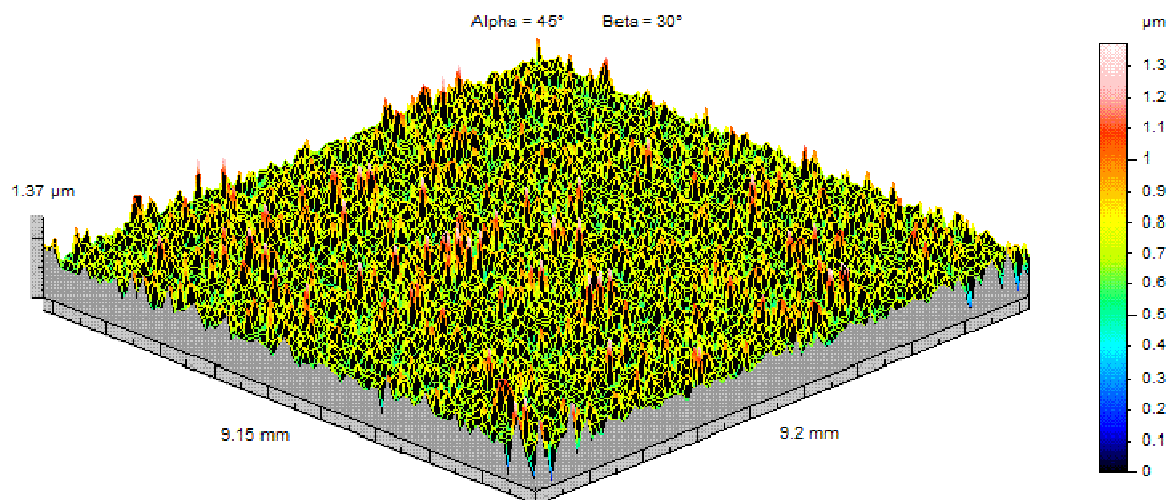


FIGURA 6.32: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do sistema sequencial.

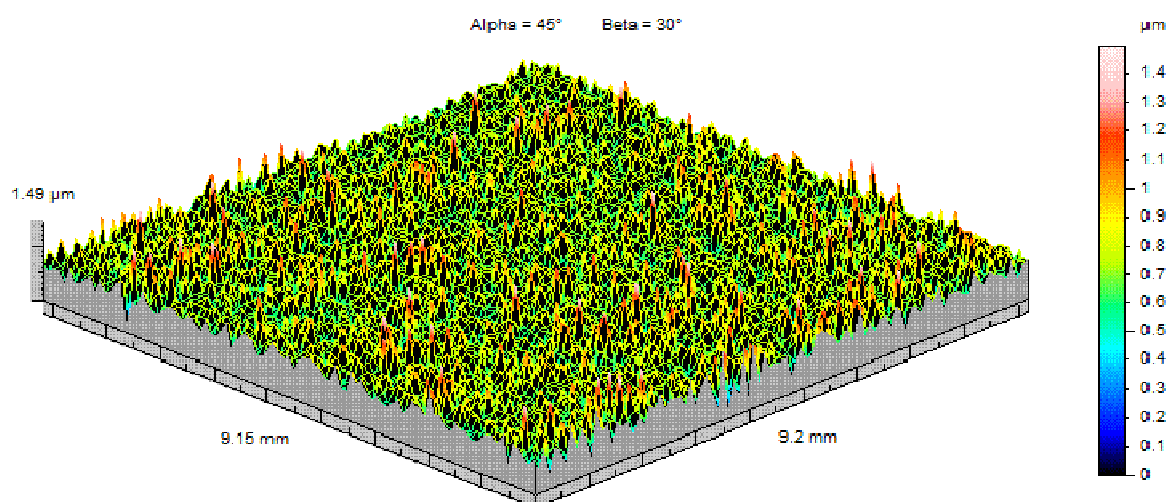
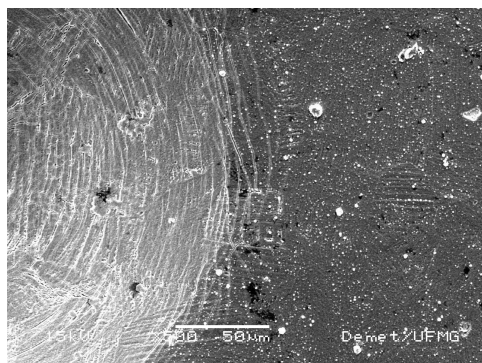


FIGURA 6.33: Imagem topográfica do perfil de rugosidade do sistema duplex sequencial.

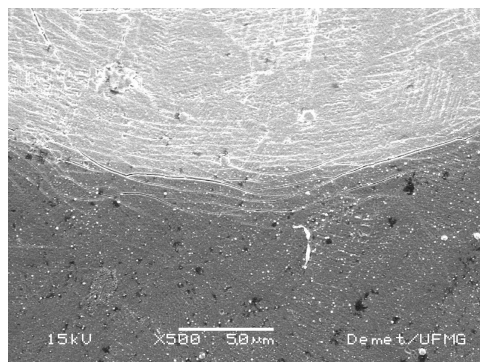
6.8 – Teste de Adesão Rockwell C

Como já descrito na seção (5.3.5), o teste de adesão Rockwell C é feito sob uma carga de 150 Kgf (1470 N) e serve para avaliar qualitativamente a adesão dos filmes. Desta forma, o teste foi realizado nos dois sistemas duplex (duplex carbonetado e duplex sequencial). A fim de monitorar a evolução dos danos causados pela penetração do indentador Rockwell, foram utilizadas as cargas de 20 a 150 Kgf (196 a 1470 N). A seguir

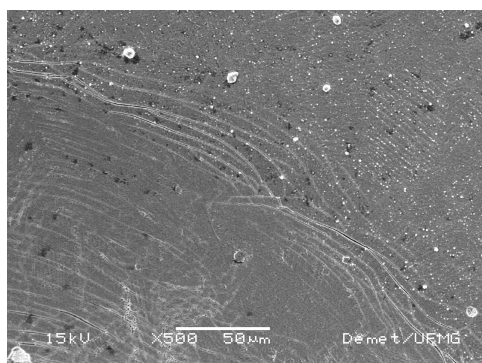
são apresentadas as evoluções para os sistemas duplex carbonetado (FIG.(6.34)) e duplex sequencial (FIG.(6.35)):



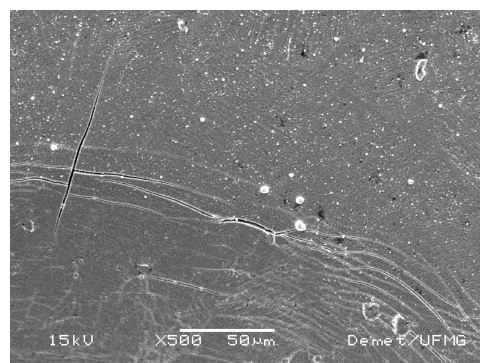
(a) – 196 N – 500x



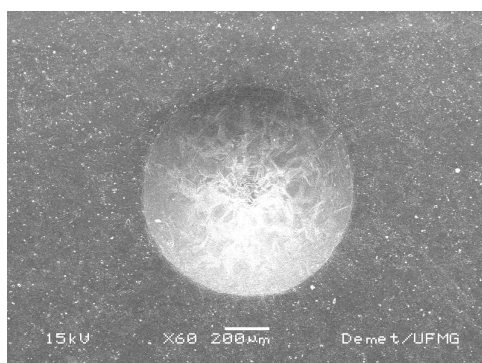
(b) – 607,6 N – 500x



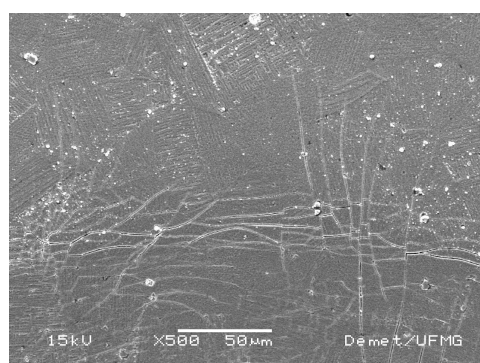
(c) – 980 N – 500x



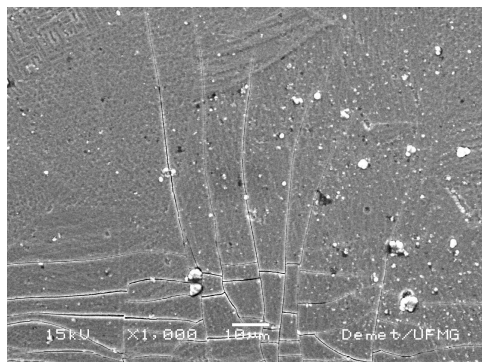
(d) – 1225 N – 500x



(e) – 1470 N – 60x



(f) – 1470 N – 500x

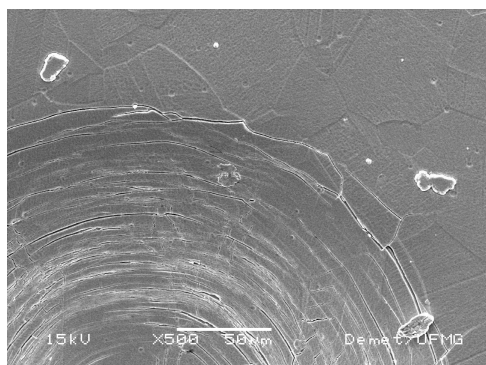


(g) – 1470 N – 1500x

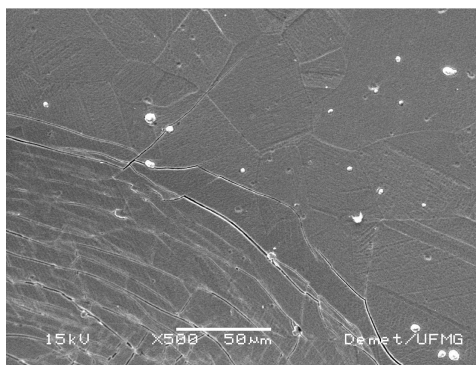
FIGURA 6.34: Teste de adesão Rockwell C no sistema duplex carbonetado.

Observando a FIG.(6.34 – a-g), pode-se afirmar que a partir da carga de 1225 N as trincas se tornam mais significativas, porém, mesmo sob a carga máxima não ocorre delaminação do filme, indicando uma boa adesão deste ao substrato, próximo do padrão HF1 e HF2 (FIG.(5.3 – pág.87)). Há dois tipos de trincas que podem ser observadas em sistemas recobertos submetidos a ensaios de penetração; trincas radiais e trincas circulares [206]. Em alguns casos, a dureza do substrato é usada como um indicador do tipo de trinca que se propagará durante o teste de penetração. Vários estudos mostram que substratos de baixa dureza favorecem a propagação de trincas circulares nos filmes, enquanto que trincas radiais ocorrem preferencialmente quando se têm substrato de maior dureza [206,207]. Em cargas baixas percebe-se trincas circulares muito próximas da região de indentação, provavelmente decorrente do dobramento do filme, no entanto, sob a carga padrão do ensaio de adesão, isto é, 1470 N, visualiza-se trincas radiais, indicando um substrato de dureza relativamente alta. Vale lembrar que o substrato deste sistema passou pelo processo de carbonetação a plasma e teve um aumento significativo da dureza, descrito na seção (6.9).

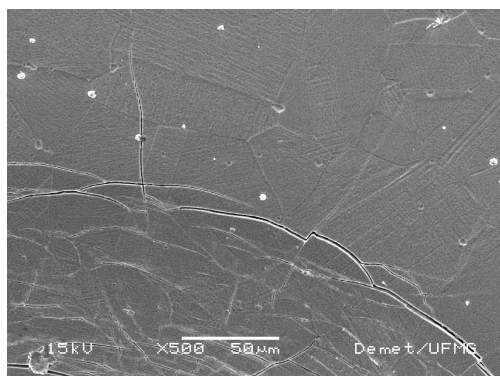
As imagens seguintes pertencem ao sistema duplex sequencial, FIG. (6.35):



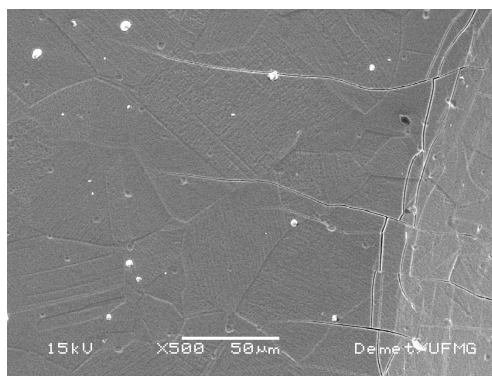
(a) – 196 N – 500x



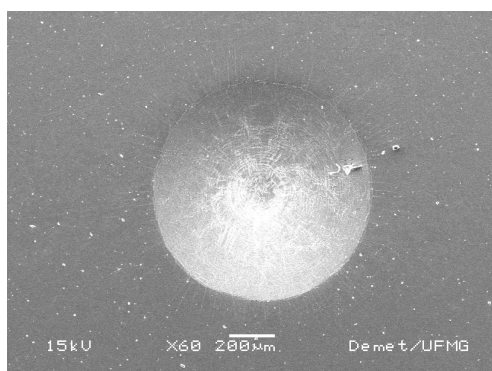
(b) – 607,6 N – 500x



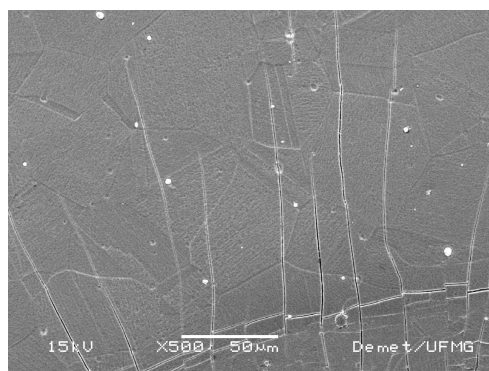
(c) – 980 N – 500x



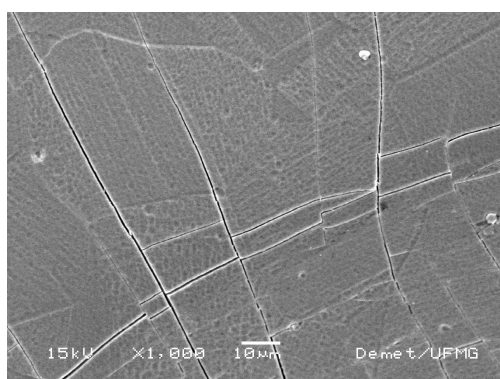
(d) – 1225 N – 500x



(e) – 1470 N – 60x



(f) – 1470 N – 500x



(g) – 1470 N – 1000x

FIGURA 6.35: Teste de adesão Rockwell C no sistema duplex sequencial.

A mesma discussão que se fez para o sistema duplex carbonetado pode-se fazer para o sistema duplex sequencial, os padrões são bastante parecidos, no entanto, aparentemente, parece que este último apresentou maior quantidade/densidade de trincas. Aqui também não houve delaminação do filme e sob a carga de máxima intensidade ocorreu trincas radiais. O filme se mostrou com boa adesão.

Desta forma, possíveis diferentes respostas nos testes de desempenho (desgaste por deslizamento, cavitação e corrosão) não podem ser atribuídas à falta de adesão do revestimento.

6.9 – Medidas de Dureza Superficial

Esta seção é dedicada à descrição e discussão dos resultados de todas as medidas de dureza realizadas, isto é, microdureza Vickers e Knoop e indentação instrumentada (ultra-microdureza).

6.9.1 – Microdureza Vickers – HV

Os resultados da microdureza Vickers estão apresentados na forma de dois gráficos, onde se fez uma comparação entre as durezas dos seguintes sistemas: Substrato e dos sistemas tratados a plasma, substrato e todos os sistemas. Os gráficos estão representados pelas FIG.(6.36 e 6.37). A TAB.(6.6) sumariza os resultados das durezas sob várias cargas juntamente com as respectivas incertezas.

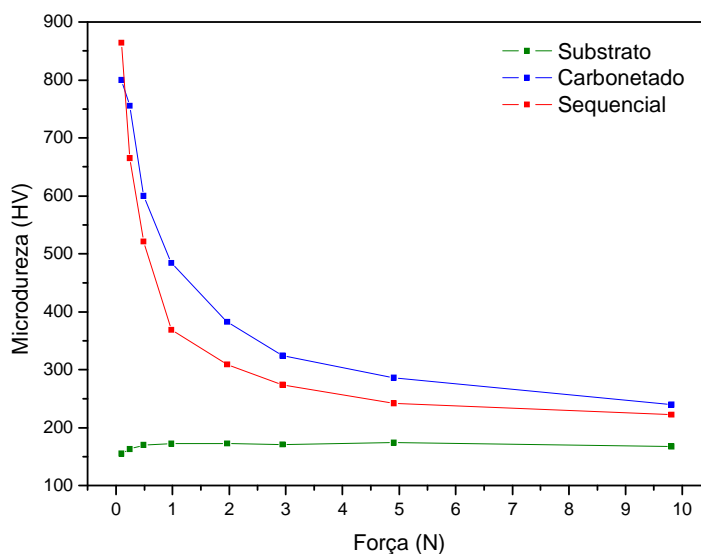


FIGURA 6.36: Comparação de HV entre substrato X sistemas tratados por difusão a plasma.

Pela FIG.(6.36) pode-se concluir que tanto o processo de carbonetação a plasma como o processo sequencial (carbonetação + nitretação) ocasionou um significativo aumento da dureza do substrato. Este aumento é decorrente da formação da austenita expandida (já discutido – seção (6.5), FIG.(6.20)). O sistema carbonetado apresentou maior dureza que o sequencial, exceto em baixas cargas, onde ocorre pequena penetração. No entanto, como se pode ver na TAB.(6.6), as incertezas nas medidas em baixa carga são relativamente grandes, com o uso do microdurômetro Vickers. Portanto, não se pode afirmar

precisamente se sob carga de 0,245 N ou 0,098 N a dureza do sistema sequencial é maior. Pode-se afirmar que para essas cargas os valores entre as durezas do sistema carbonetado e sequencial são muito próximos e muito maiores que a dureza do substrato.

A boa adesão dos filmes ao substrato modificado e os padrões de trincas gerados no ensaio Rockwell C (seção (6.8) – FIG.(6.34 e 6.35)), é explicado por este aumento de dureza em comparação ao substrato não tratado.

A seguir é mostrada a comparação da dureza HV entre todos os sistemas, FIG.(6.37):

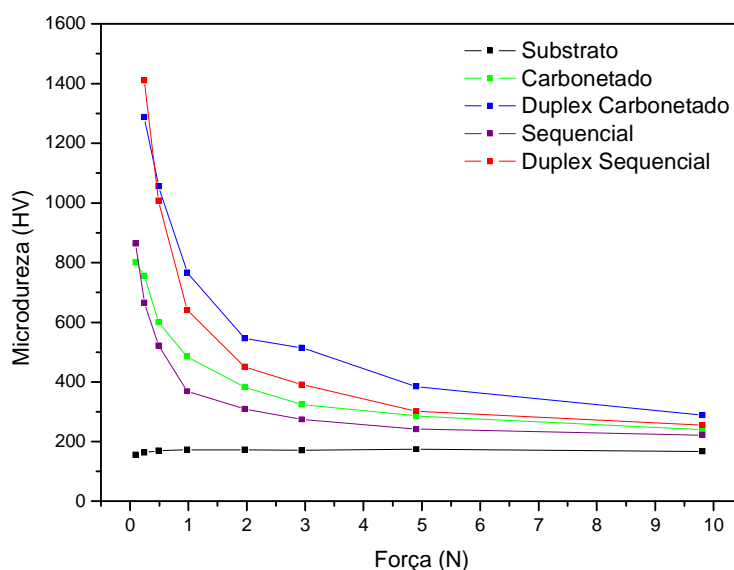


FIGURA 6.37: Comparação de HV entre todos os sistemas sob várias cargas.

Ao depositar o revestimento sobre o substrato modificado pelos processos a plasma ganha-se um aumento de dureza em relação aos sistemas tratados e um significativo aumento em relação ao substrato não tratado. Interessante observação é o comportamento entre os dois sistemas duplex; eles se comportam de forma análoga aos respectivos sistemas tratados, isto é, a dureza do duplex carbonetado é maior que a dureza do duplex sequencial, exceto em menores cargas, onde se tem pouca penetração, exatamente como ocorre entre o sistema carbonetado e sequencial. Este fato reflete a influência da superfície modificada a plasma que serviu de base para a deposição do revestimento. Assim também como ocorreu nos sistemas tratados, a incerteza medida em cargas baixas foi relativamente alta, de modo que não se pode afirmar com certeza se a dureza do duplex sequencial é maior nesta situação; pode-se afirmar que os valores são muito próximos entre os dois sistemas duplex para este nível de carga mínima.

Quando o material a ser testado é “homogêneo”, como é o caso do aço inoxidável austenítico AISI 316, os valores de dureza associados a cada carga são praticamente os mesmos, havendo apenas uma pequena variação para cargas menores decorrente da microestrutura do aço. Para materiais que não são homogêneos ao longo da profundidade, ou seja, materiais que sofreram mudança superficial, seja por nitretação/carbonetação ou por deposição de algum revestimento, o comportamento é diferente do descrito acima.

A nitretação/carbonetação a plasma gera um gradiente de dureza junto da superfície do material nitretado/carbonetado, pois como já descrito, insere átomos de nitrogênio/carbono em solução sólida na estrutura do material. Devido ao processo de difusão, à medida que a profundidade aumenta, menores quantidades de nitrogênio/carbono estão presentes e a dureza tende a diminuir gradativamente devido a menor expansão da rede.

A TAB.(6.6) sumariza os resultados apresentados nas FIG.(6.36 e 6.37):

TABELA 6.6: Microdureza Vickers (HV) de todos os sistemas.

Força (N)	Substrato	Carbonetado	Duplex Carbonetado	Sequencial	Duplex Sequencial
9,8	168 ± 7	240 ± 3	289 ± 11	222 ± 5	256 ± 10
4,9	174 ± 9	286 ± 15	385 ± 29	242 ± 7	302 ± 14
2,94	171 ± 9	324 ± 9	514 ± 32	274 ± 18	391 ± 29
1,96	173 ± 11	383 ± 22	545 ± 27	309 ± 16	450 ± 34
0,98	172 ± 11	484 ± 54	766 ± 72	369 ± 31	641 ± 59
0,49	170 ± 10	600 ± 77	1056 ± 62	521 ± 58	1008 ± 88
0,245	163 ± 10	755 ± 57	1287 ± 252	665 ± 60	1411 ± 114
0,098	155 ± 11	800 ± 132	-	864 ± 96	-

Considerando a maior força aplicada, (9,8N), foi calculado a contribuição de cada tipo de tratamento de superfície para o aumento de dureza superficial dos sistemas. O processo de carbonetação levou a um aumento de 43% na dureza em relação ao substrato, o duplex carbonetado gerou um aumento de 72%, o tratamento sequencial gerou 32% e o

duplex sequencial 52%. Fazendo a comparação entre os sistemas duplex e os respectivos sistemas tratados (duplex carbonetado X carbonetado e duplex sequencial X sequencial), pode-se afirmar que a dureza do sistema duplex carbonetado sofreu um aumento de 20% e o duplex sequencial teve um aumento de 15%. A ausência de valores de dureza para os dois sistemas duplex sob carga de 0,098 N é decorrente da limitação do microscópio óptico em medir a impressão. A impressão deixada na superfície para este nível de carga foi praticamente imperceptível.

Os valores de dureza para sistemas modificados a plasma dependem principalmente dos parâmetros do processo, basicamente, tempo, temperatura e composição do plasma, no entanto, os resultados de dureza Vickers medidos sob várias cargas estão bastante próximos dos registrados na literatura: Souza *et al.* [199] encontraram um valor mínimo de dureza de 750 HV para a camada apenas nitretada do aço AISI 316. Sun e Haruman [107] mediram um valor de 890 HV sob carga de 0,098 N para a camada nitretada do aço inoxidável austenítico. Sun e Bell [10] mediram para a camada carbonetada do aço AISI 316 um valor de dureza próximo de 1000 HV. Dong *et al.* [208] registraram valores de dureza sob carga de 0,098 N de 200, 690 e 1200 HV, para o aço AISI 316 não tratado, AISI 316 carbonetado a plasma e AISI 316 nitretado a plasma, respectivamente. Thaiwatthana *et al.* [209] também registraram sob carga de 0,098 N um valor de dureza de 690 HV para o aço AISI 316 carbonetado a plasma.

6.9.2 – Microdureza Knoop – HK

Para revestimentos finos o penetrador Knoop é comumente utilizado, pois ele causa uma menor penetração na superfície e a dureza do revestimento é determinada com menos influência do substrato. Foi feita a medição da dureza Knoop sob as mesmas cargas utilizadas na determinação da dureza Vickers para verificar se o comportamento entre os sistemas seriam os mesmos. O resultado é apresentado sob a forma de um gráfico, FIG.(6.38) e pela TAB.(6.7).

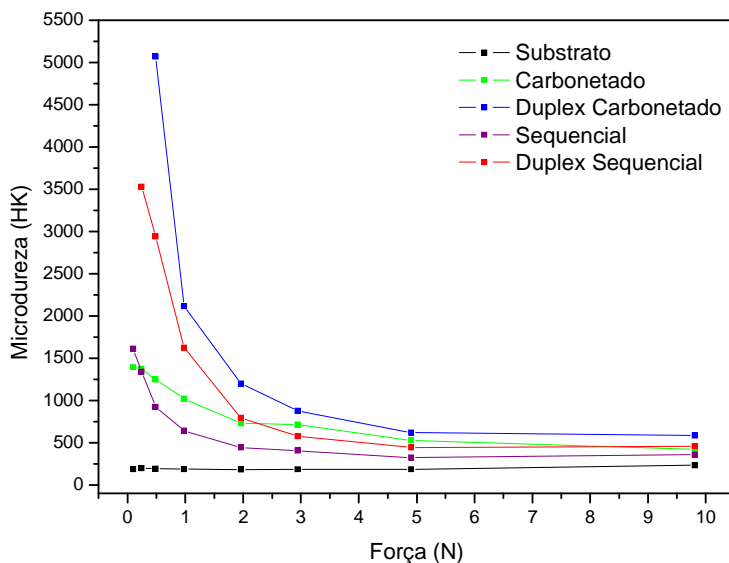


FIGURA 6.38: Microdureza Knoop de todos os sistemas.

TABELA 6.7: Microdureza Knoop (HK) de todos os sistemas.

Força (N)	Substrato	Carbonetado	Duplex Carbonetado	Sequencial	Duplex Sequencial
9,8	235 ± 14	422 ± 17	587 ± 30	359 ± 17	460 ± 15
4,9	187 ± 11	530 ± 28	620 ± 20	325 ± 11	443 ± 26
2,94	186 ± 13	714 ± 64	877 ± 48	405 ± 22	581 ± 39
1,96	183 ± 6	729 ± 99	1198 ± 80	443 ± 37	793 ± 50
0,98	188 ± 13	1020 ± 76	2116 ± 191	644 ± 44	1623 ± 215
0,49	192 ± 15	1250 ± 161	5068 ± 748	922 ± 100	2943 ± 215
0,245	199 ± 19	1373 ± 178	-	1340 ± 155	3526 ± 871
0,098	189 ± 12	1393 ± 144	-	1610 ± 179	-

De uma forma geral, o comportamento da dureza de todos os sistemas, utilizando-se os dois penetradores diferentes, foi o mesmo. No entanto, para a dureza Knoop pode-se afirmar com maior segurança que sob cargas relativamente baixas a dureza do sistema duplex carbonetado é maior que do duplex sequencial; por uma simples razão: Em 0,49 N a

dureza do sistema duplex carbonetado é significativamente maior que do sistema duplex sequencial, mesmo considerando as incertezas. Em 0,245 N não se obteve impressões perceptíveis no sistema duplex carbonetado, ao passo que no sistema duplex sequencial se conseguiu tais impressões, provando que este é menos duro. Pelas medidas de dureza Vickers, não houve condições de se fazer tal afirmação; esta foi a diferença entre as medidas de dureza Vickers e Knoop. Sob carga de 0,098 N não houve condições de obter impressões em ambos os sistemas duplex.

Pelas medidas Vickers e Knoop pode-se concluir que sob cargas relativamente altas o sistema carbonetado apresenta maior dureza que o sistema sequencial. Sob cargas relativamente baixas ($\leq 0,245$ N) os dados são inconclusivos devido às grandes incertezas associadas. Com relação aos sistemas duplex, pode-se concluir que o sistema duplex carbonetado apresenta maior dureza que o sistema duplex sequencial em todos os níveis de cargas utilizados nos experimentos, no entanto, as forças aplicadas nos ensaios de microdureza são de média intensidade, desta forma, os valores de dureza sofrem influência do substrato ou das camadas modificadas logo abaixo do recobrimento. Portanto, foi pertinente a utilização do ensaio de ultra-microdureza. Além disso, o ensaio de ultra-microdureza não exige habilidade do operador em medir as impressões; isto diminui a incerteza principalmente quando se trata de impressões de pequeno tamanho.

6.9.3 – Indentação Instrumentada (Ultra-microdureza)

As FIG.(6.39 a 6.43) mostram os gráficos com os valores de dureza de indentação H_{IT} de topo, profundidade de penetração h_{max} e módulo de elasticidade E , em função das cargas aplicadas. Os gráficos de dureza de topo também foram construídos em função da profundidade de penetração. Na indentação instrumentada as cargas têm valores menores que aqueles utilizados nos ensaios de microdureza, logo, a profundidade de penetração é muito menor e as medidas de dureza sofrem menos influência do substrato. Desta forma, há melhores condições de se medir a dureza predominantemente das camadas tratadas e do revestimento. As TAB.(6.8 a 6.10) apresentam tais resultados.

TABELA 6.8: Dureza de indentação (H_{IT}) medida em Gpa de todos os sistemas.

Força (mN)	Substrato	Carbonetado	Duplex Carbonetado	Sequencial	Duplex Sequencial
1900	$1,74 \pm 0,09$	$3,91 \pm 0,41$	$5,11 \pm 0,49$	$3,47 \pm 0,09$	$4,33 \pm 0,28$
1000	$1,91 \pm 0,09$	$5,56 \pm 0,38$	$8,79 \pm 1,11$	$3,95 \pm 0,19$	$6,32 \pm 0,37$
600	$2,13 \pm 0,09$	$7,95 \pm 0,69$	$14,35 \pm 1,96$	$4,96 \pm 0,35$	$10,27 \pm 1,51$
300	$2,06 \pm 0,13$	$8,49 \pm 0,82$	$17,89 \pm 1,35$	$8,22 \pm 0,62$	$18,02 \pm 3,36$
200	$2,26 \pm 0,16$	$9,36 \pm 1,01$	$22,60 \pm 4,72$	$11,65 \pm 1,73$	$23,86 \pm 4,04$
100	$2,13 \pm 0,17$	$9,62 \pm 2,12$	$34,60 \pm 9,14$	$13,39 \pm 1,54$	$37,75 \pm 11,79$
50	$2,35 \pm 0,08$	$9,75 \pm 0,63$	-	$14,56 \pm 2,89$	-
25	$2,51 \pm 0,12$	$12,81 \pm 3,04$	-	$14,98 \pm 4,42$	-

TABELA 6.9: Profundidade máxima de indentação (h_{max}) medida em μm de todos os sistemas.

Força (mN)	Substrato	Carbonetado	Duplex Carbonetado	Sequencial	Duplex Sequencial
1900	$6,81 \pm 0,16$	$4,73 \pm 0,25$	$4,15 \pm 0,17$	$5,06 \pm 0,08$	$4,53 \pm 0,11$
1000	$4,76 \pm 0,09$	$2,96 \pm 0,09$	$2,50 \pm 0,11$	$3,43 \pm 0,07$	$2,85 \pm 0,07$
600	$3,49 \pm 0,07$	$1,98 \pm 0,07$	$1,61 \pm 0,07$	$2,39 \pm 0,07$	$1,83 \pm 0,09$
300	$2,49 \pm 0,08$	$1,27 \pm 0,04$	$1,04 \pm 0,03$	$1,39 \pm 0,04$	$1,06 \pm 0,05$
200	$1,96 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,06$	$0,78 \pm 0,04$
100	$1,44 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,04$
50	$0,96 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,05$	-	$0,48 \pm 0,03$	-
25	$0,67 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,04$	-	$0,33 \pm 0,03$	-

TABELA 6.10: Módulo de Elasticidade (E) medido em Gpa de todos os sistemas.

Força (mN)	Substrato	Carbonetado	Duplex Carbonetado	Sequencial	Duplex Sequencial
1900	358 ± 53	256 ± 21	342 ± 22	185 ± 35	238 ± 35
1000	236 ± 41	222 ± 17	208 ± 23	220 ± 21	183 ± 11
600	275 ± 36	233 ± 10	240 ± 17	241 ± 14	207 ± 13
300	375 ± 43	300 ± 29	269 ± 16	226 ± 22	249 ± 17
200	282 ± 63	273 ± 35	281 ± 28	227 ± 26	291 ± 28
100	219 ± 57	287 ± 31	278 ± 33	230 ± 19	266 ± 40
50	325 ± 75	214 ± 35	-	198 ± 26	-
25	228 ± 78	248 ± 49	-	246 ± 51	-

As FIG.(6.39 a-b) comparam as durezas dos dois sistemas tratados a plasma:

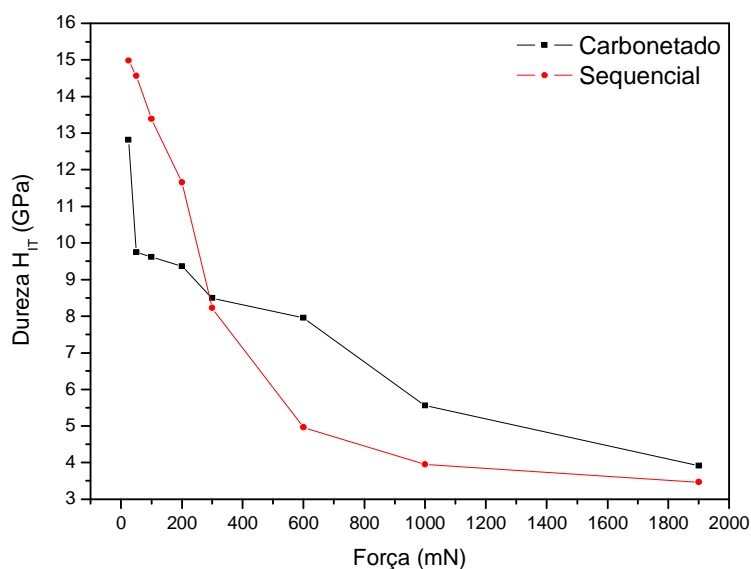


FIGURA 6.39 a: Ultra-microdureza dos sistemas tratados a plasma em função da força aplicada (carbonetado e sequencial).

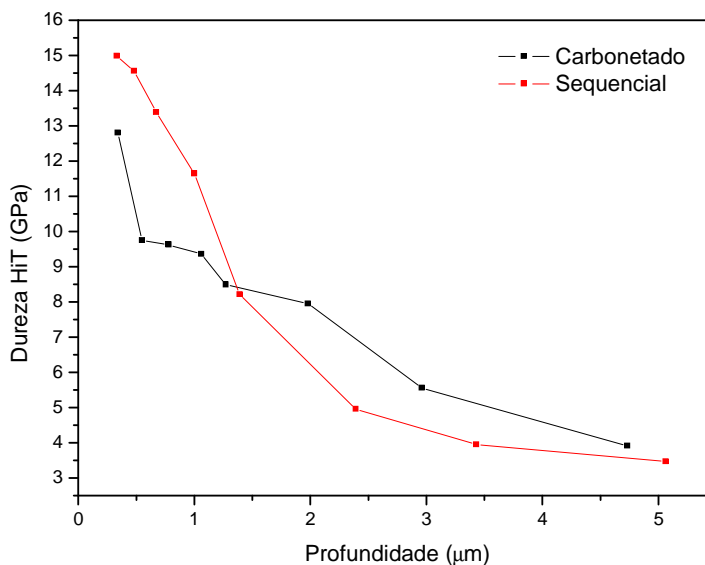


FIGURA 6.39 b: Ultra-microdureza dos sistemas tratados a plasma em função da profundidade de penetração (carbonetado e sequencial).

O comportamento sob cargas maiores (≥ 300 mN) é análogo aos resultados de microdureza, isto é, o sistema carbonetado possui dureza maior. Sob níveis menores de carga (≤ 200 mN) o sistema sequencial se apresentou com maior dureza, TAB.(6.8). Este resultado pode ser interpretado da seguinte forma: A camada carbonetada é mais espessa que a nitretada, daí, sob cargas maiores ela se comporta melhor, pois sendo mais espessa ela possui maior capacidade de suporte de carga. O nitrogênio gera maior supersaturação que o carbono na rede austenítica, conseqüentemente, ocasiona um maior aumento de dureza embora a camada nitretada seja menos profunda. Logo, devido à maior dureza e menor profundidade, a camada nitretada se comporta melhor sob cargas relativamente baixas. Blawert *et al.* [81,210] compararam algumas propriedades do aço AISI 304 carbonetado a plasma e AISI 304 nitretado a plasma. A camada nitretada foi menos profunda e mais dura que a carbonetada. Desta forma, em teste de desgaste pino sobre disco, a camada nitretada teve melhor desempenho sob força aplicada de 5 e 10 N, enquanto a camada carbonetada teve melhor desempenho sob força de 20 N.

As FIG.(6.40 a-b) comparam as durezas dos dois sistemas duplex:

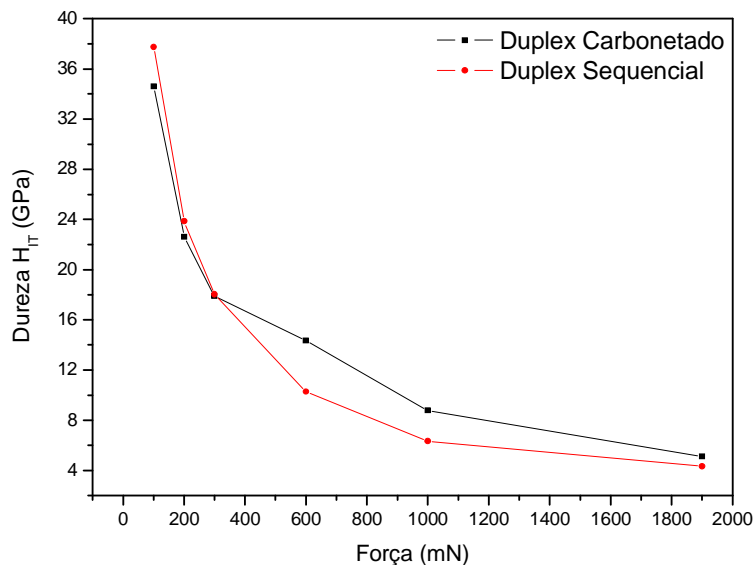


FIGURA 6.40 a: Ultra-microdureza dos sistemas duplex em função da força aplicada (duplex carbonetado e duplex sequencial).

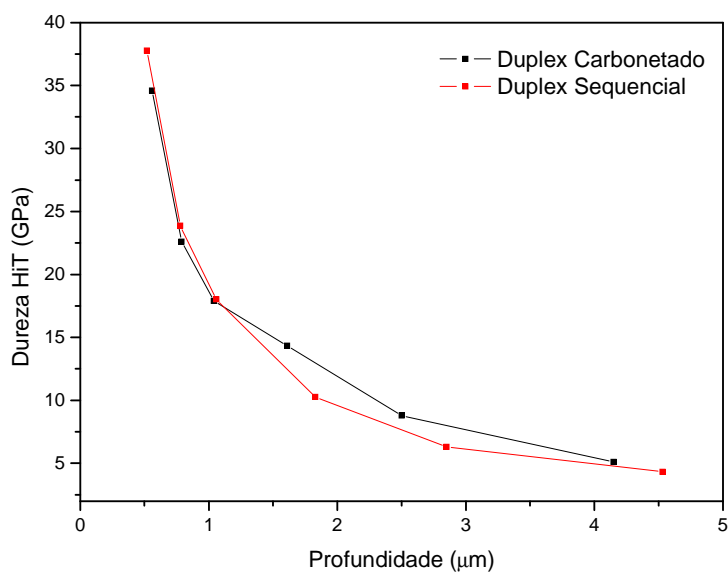


FIGURA 6.40 b: Ultra-microdureza dos sistemas duplex em função da profundidade de penetração (duplex carbonetado e duplex sequencial).

Sob maiores níveis de cargas (≥ 300 mN), o sistema duplex carbonetado possui maior dureza que o sistema duplex sequencial, comportamento análogo aos respectivos sistemas tratados. Para cargas menores (≤ 200 mN) os resultados foram muito semelhantes, pois devido à baixa profundidade de penetração (TAB.(6.9)) o valor de dureza medido foi predominantemente do recobrimento. Sob cargas de 50 mN e 25 mN houve

grande dificuldade de se obter curvas de indentação confiáveis decorrente da sensibilidade do equipamento e da alta dureza dos revestimentos.

As FIG.(6.41 a-b) apresentam as medidas de H_{IT} de todos os sistemas em função da carga aplicada e da profundidade de penetração:

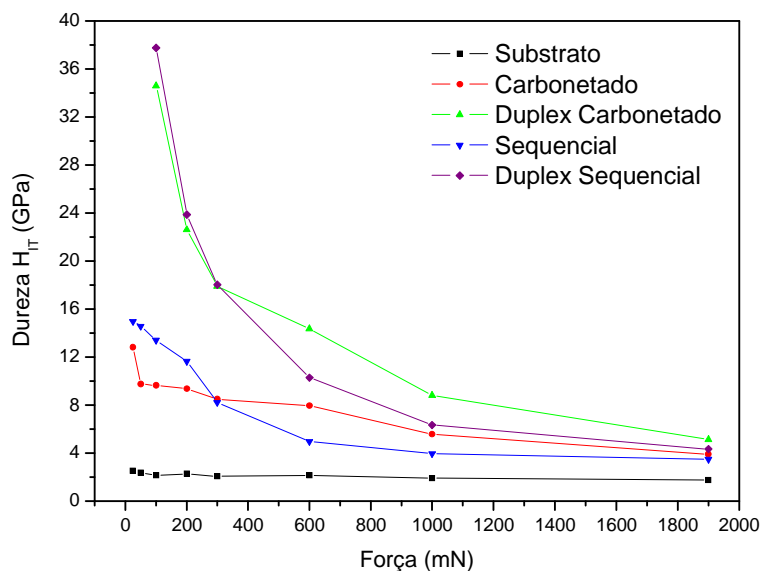


FIGURA 6.41 a: Comparação dos valores de ultra-microdureza de todos os sistemas em função da força aplicada.

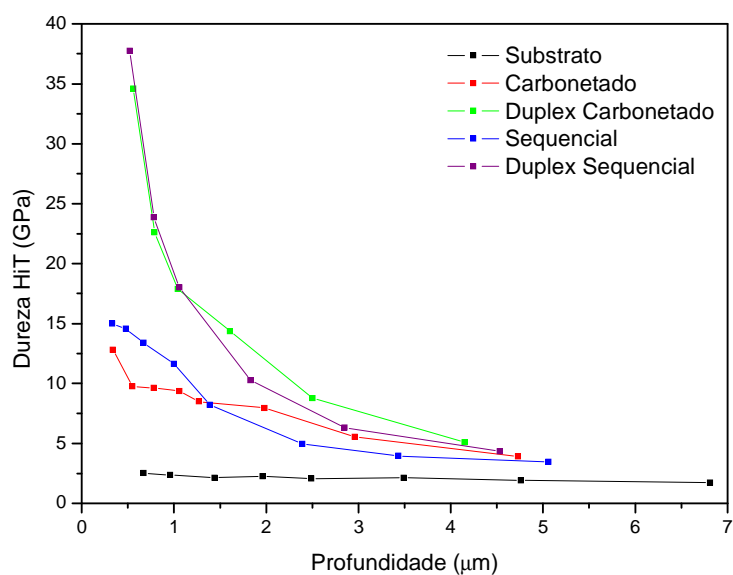


FIGURA 6.41 b: Comparação dos valores de ultra-microdureza de todos os sistemas em função da profundidade de penetração.

Conforme esperado, após os tratamentos de difusão a plasma a dureza do substrato modificado aumentou significativamente e, após a deposição do revestimento de (Cr,Al)N houve novo aumento significativo. A FIG.(6.42) apresenta os resultados da profundidade máxima de penetração em função da carga:

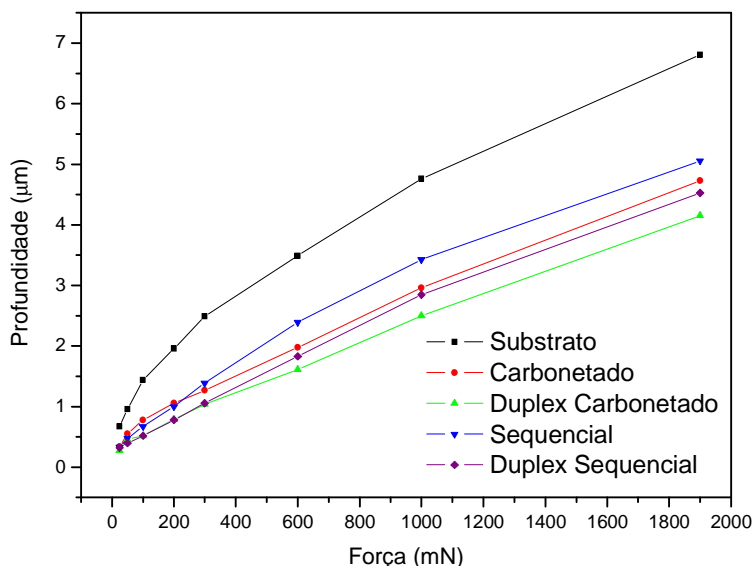


FIGURA 6.42: Medida da profundidade máxima de indentação em função da carga aplicada.

De acordo com o critério descrito por Fischer e Cripps [211], para medidas de dureza de recobrimento a profundidade de penetração não deve ser superior a 10% da espessura do filme. Considerando que o revestimento tem uma espessura em torno de 5 µm (medida por GDOES), a profundidade de penetração ideal para a medida da dureza do revestimento sem a influência do substrato deveria ser $\leq 0,5$ µm. As medidas de dureza por indentação instrumentada foram confiáveis apenas no intervalo de 1900 mN a 100 mN, o que corresponde a uma penetração mínima de 0,52 µm. Por isso pode-se dizer que sob carga de 200 mN e 100 mN a dureza medida foi predominantemente do recobrimento.

Pode-se afirmar que se tivesse sido possível a realização de medidas confiáveis em 50, 25 e 15 mN, teríamos a medida de dureza intrínseca do recobrimento de (Cr,Al)N. Como estruturalmente os recobrimentos nos sistemas duplex são similares (mesma estrutura cristalina), os valores de dureza seriam similares. De acordo com os resultados apresentados aqui, em 100 mN (0,52 µm de penetração) a influência das camadas abaixo do recobrimento se reduz significativamente, pois foram encontrados valores de dureza semelhantes entre os sistemas duplex (TAB.(6.8)). Goulart-Santos [212] encontrou valores de dureza para revestimentos CFC-(Cr,Al)N na faixa de 30-35 Gpa, valor muito próximo

daqueles encontrados para ambos os sistemas duplex sob carga de 100 mN, vide TAB.(6.8). Lin *et al.* [213] encontraram um valor de dureza de $(36,29 \pm 2,54)$ Gpa e módulo de elasticidade de $(379,47 \pm 15,32)$ Gpa para revestimentos de $\text{Cr}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ de $1,7 \mu\text{m}$ de espessura depositados sobre o aço AISI 304. Nas indentações de Lin e colaboradores foi utilizado o indentador Berkovich com profundidade de indentação de $0,5 \mu\text{m}$ (esta profundidade equivale à fora aplicada de 100 mN nas medidas realizadas nesta tese). Ding *et al.* [195] encontraram dureza de 32 Gpa em revestimentos de $\text{Cr}_{0,50}\text{Al}_{0,50}\text{N}$ de $3 \mu\text{m}$ de espessura. Mo *et al.* [214] mediram dureza de $32,48 \pm 6,51$ Gpa sob carga de 50 mN em revestimentos de (Cr,Al)N de 1 - 2 μm de espessura.

As medidas do módulo de elasticidade (TAB.(6.10) e FIG.(6.43)) dos sistemas apresentaram valores dispersos, mas mesmo assim observa-se que não houve alterao significativa mesmo com os tratamentos por difusão a plasma e deposio de recobrimento. Segundo Foerster *et al.* [215] a grande dispersão nos valores do módulo de elasticidade próximo   superfície é associado com a presena de uma complexa microestrutura que inclui a matriz austenítica, a austenita expandida e possíveis nitretos/carbonetos. O campo elástico durante a indentao abrange a região modificada e uma parte do substrato devido à pequena profundidade da camada modificada. Isto afeta o valor do módulo de elasticidade quando medido por indentao instrumentada utilizando o método de Oliver e Pharr.

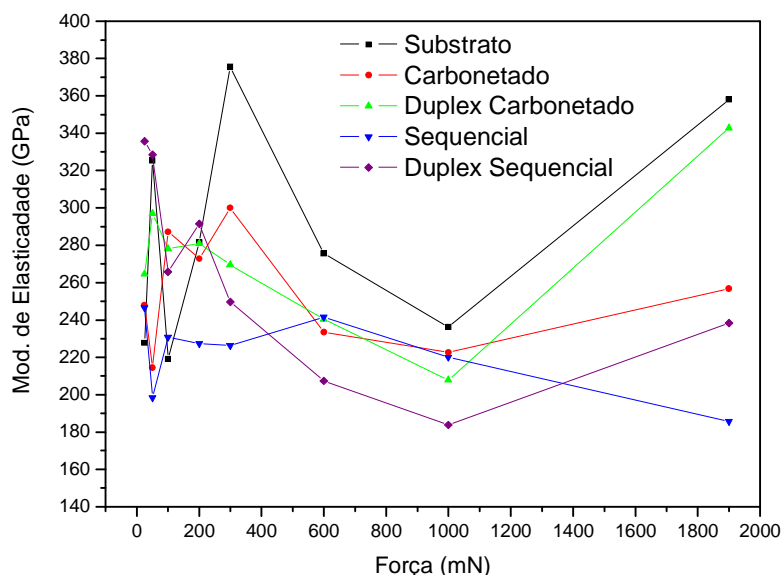


FIGURA 6.43: Módulo de Elasticidade de todos os sistemas em funo da fora aplicada.

Sob carga de 100 mN os valores do módulo de elasticidade variaram desde 219 (substrato) até 287 Gpa (sistema carbonetado), com uma incerteza relativa da ordem de 12%.

6.9.4 – Ultra-microdureza Transversal

Os testes de dureza transversal foram realizados com o intuito de analisar o gradiente de dureza, e, desta forma, medir a profundidade de modificação superficial. Assim, a profundidade de modificação superficial foi medida de três formas: GDOES, MEV transversal e indentação instrumentada transversal. As medidas foram realizadas nos sistemas duplex.

As FIG.(6.44 e 6.45) mostram os gráficos das medidas realizadas:

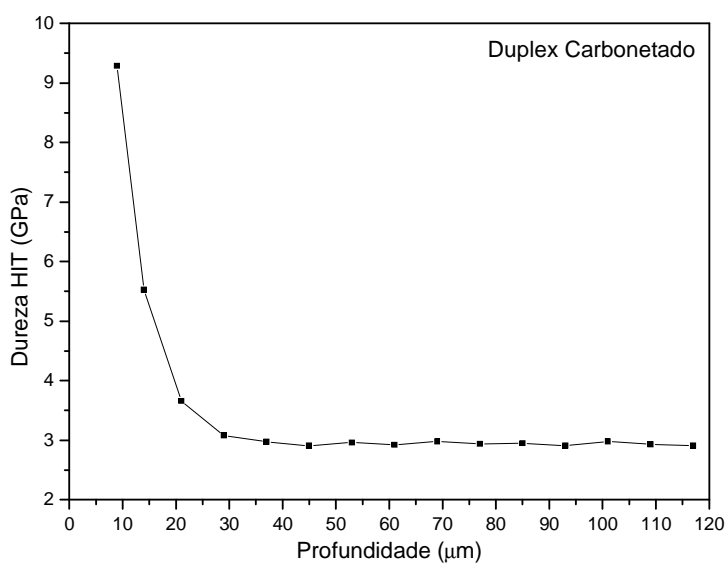


FIGURA 6.44: Medida de dureza transversal do sistema duplex carbonetado.

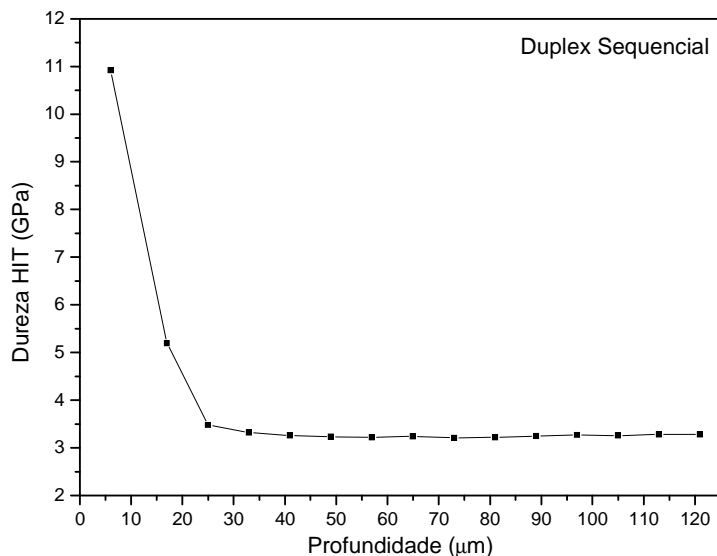


FIGURA 6.45: Medida de dureza transversal do sistema duplex sequencial.

A profundidade de modificação encontrada para a camada carbonetada (sistema duplex carbonetado) foi de 45 μm. Para a camada sequencial (carbono + nitrogênio) mediu-se uma profundidade de 33 μm. Mais uma vez observou-se que a camada carbonetada possui maior profundidade que a camada sequencial, como foi observado por MEV e GDOES. Observa-se o decréscimo mais abrupto da dureza em função da profundidade associado à camada sequencial.

6.10 – Influência dos Tratamentos Superficiais no Desempenho dos Sistemas Frente ao Desgaste por Deslizamento, Erosão Cavitação e Corrosão

Esta seção foi dedicada à descrição e discussão dos resultados dos 3 testes de desempenho realizados nesta tese: Desgaste por deslizamento pino sobre disco, desgaste por erosão cavitação e corrosão.

6.10.1 – Desgaste por Deslizamento a Seco na Configuração Pino sobre Disco

6.10.1.1 – Força Normal de 15 N (Todos os Sistemas)

Inicialmente são apresentados os gráficos de coeficientes de atrito em função da distância de deslizamento sob força normal de 15 N, velocidade tangencial de 0,2 m/s e contracorpo de WC/Co, e em seguida as discussões sobre os regimes e estágios de desgaste, após a apresentação dos resultados de EDS, mapeamento por raios X e perfilometria 2D. A quantificação do desgaste por MEV e perfilometria 3D é descrita ao final desta seção. A FIG.(6.46) apresenta o comportamento do coeficiente de atrito do aço inoxidável austenítico AISI 316 durante o desgaste por deslizamento:

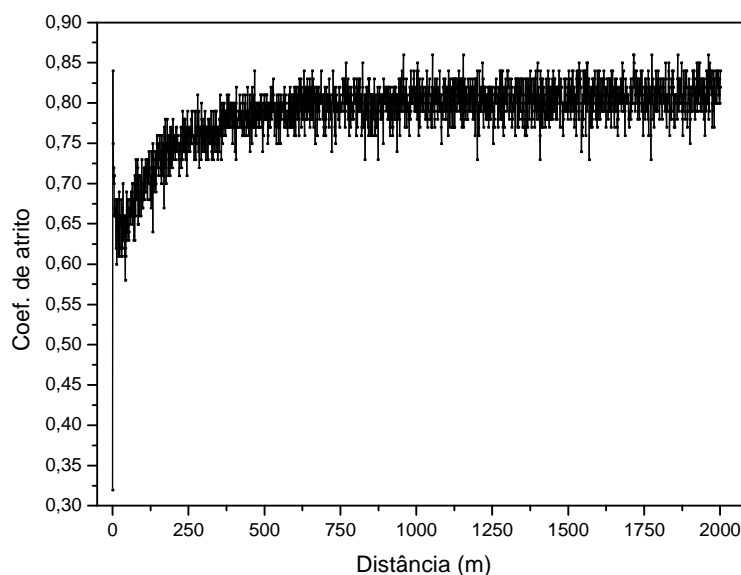


FIGURA 6.46: Coeficiente de atrito do aço inoxidável austenítico.

O substrato apresentou *running-in* até aproximadamente 300 m e o primeiro (e único) estágio de desgaste apresentou um coeficiente de atrito médio de 0,78. Percebe-se um alto ruído do coeficiente de atrito (força de atrito) durante todo o deslizamento. Estes ruídos provavelmente são decorrentes de forte interação entre as asperezas das superfícies durante o desgaste. Não foi detectada presença significativa de oxigênio nas trilhas de desgaste ou transferência de material da esfera (Tungstênio – W) para a trilha de desgaste do aço AISI 316, vide FIG.(6.47 a 6.49 – análise EDS e mapeamento por raios X).

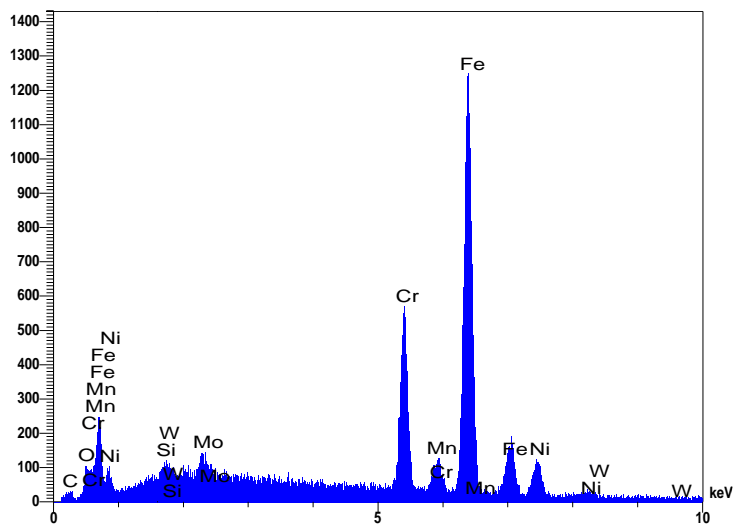
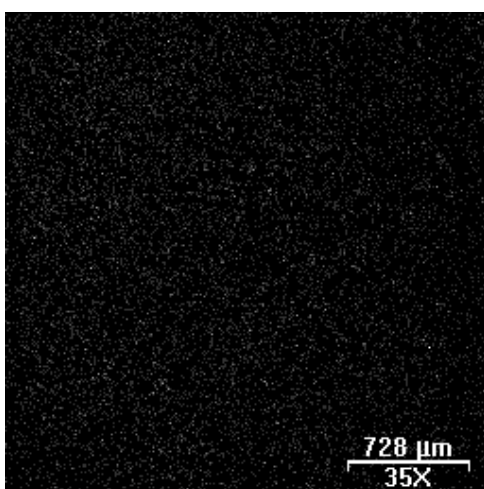


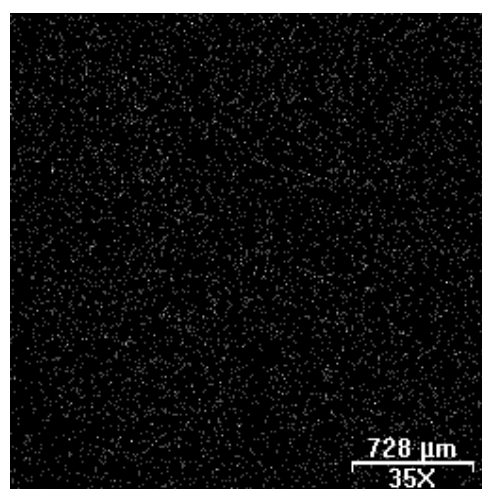
FIGURA 6.47: Espectro EDS da trilha de desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316.

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
O	Ka	13.2	0.6630	0.0067	0.0067	1.11	3.82	1.6662
Si	Ka	5.8	0.4401	0.0014	0.0014	0.21	0.41	1.4958
Cr	Ka	295.9	2.8040	0.1900	0.1886	16.80	17.79	0.8905
Mn	Ka	13.0	0.6594	0.0125	0.0124	1.23	1.24	0.9933
Fe	Ka	576.7	4.3845	0.6707	0.6660	67.24	66.29	1.0097
Ni	Ka	46.0	1.2380	0.0836	0.0830	8.77	8.22	1.0560
Mo	La	35.5	1.0881	0.0242	0.0241	3.10	1.78	1.2867
W	La	1.1	0.1949	0.0108	0.0108	1.55	0.46	1.4354
				1.0000	0.9929	100.00	100.00	

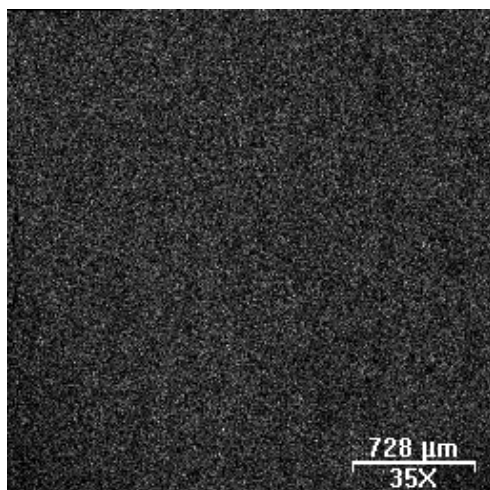
FIGURA 6.48: Quantificação do espectro EDS na trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316.



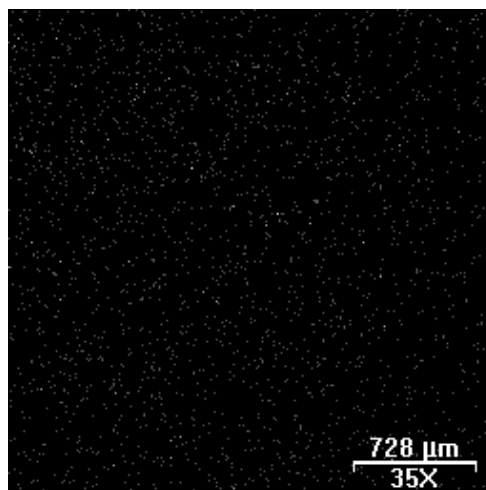
(a) – Alumínio



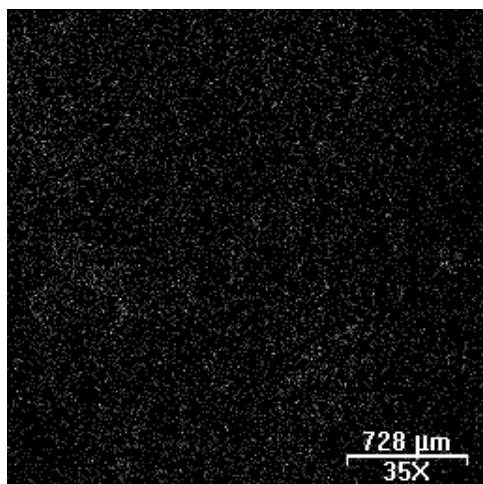
(b) – Tungstênio



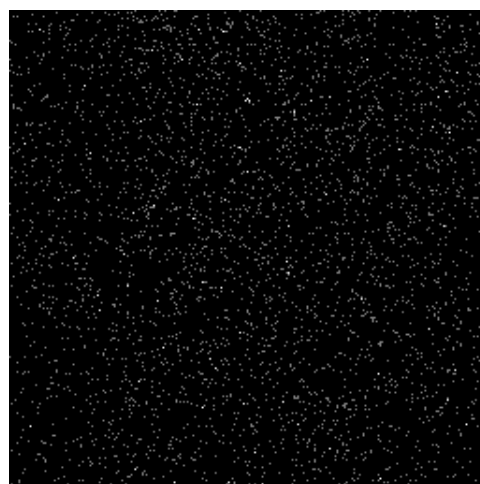
(c) – Ferro



(d) – Nitrogênio



(e) – Oxigênio



(f) – Carbono

FIGURA 6.49: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316.

A profundidade da trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316 apresentou um valor em torno de $(218,5 \pm 1,5) \mu\text{m}$, conforme FIG.(6.50).

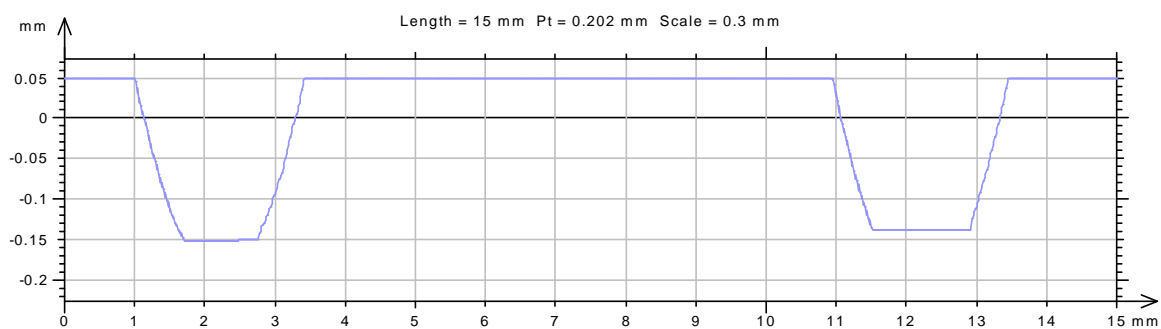


FIGURA 6.50: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do substrato.

O estudo de desgaste do sistema carbonetado é apresentado a seguir, FIG.(6.51 a 6.55):

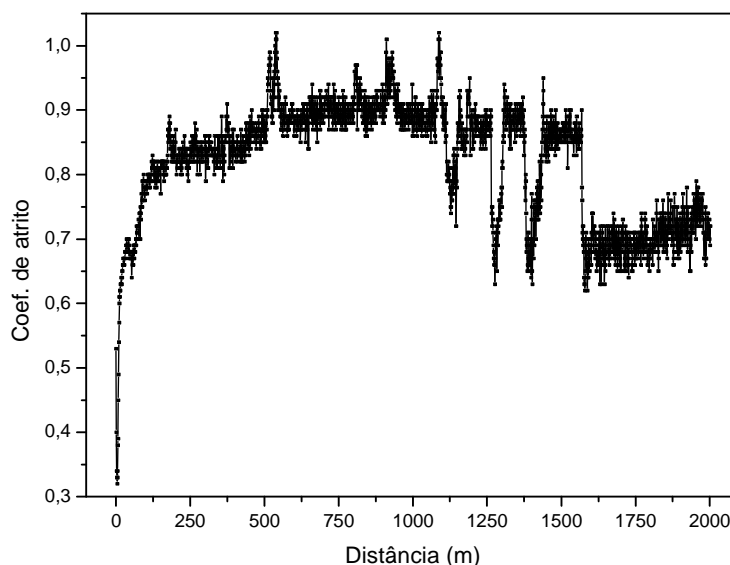


FIGURA 6.51: Coeficiente de atrito do sistema carbonetado.

O sistema carbonetado apresentou *running-in* até aproximadamente 230 m e o primeiro de estágio de desgaste com um coeficiente de atrito médio próximo de 0,90. Este estágio sugere a presença de um mecanismo de desgaste mais severo atuando durante o crescimento da força de atrito. De acordo com as medidas de perfilometria inicial (FIG.(6.26)), o sistema carbonetado apresentou o segundo maior valor nos parâmetros de rugosidade S_a e S_q , atrás somente do sistema duplex carbonetado. Isso deve ter contribuído inicialmente no aumento do valor da força de atrito.

A partir de 1000 m de distância de deslizamento ocorreu o segundo estágio de desgaste com oscilações nítidas no coeficiente de atrito com valores variando desde 1,10 até 0,63. Tais oscilações muitas vezes estão relacionadas com a constante formação e quebra de camada de óxido [9]. Pode haver um aumento de temperatura na interface deslizante que propicia a formação de tal camada. Sabe-se que filmes de óxido geralmente possuem baixa resistência ao cisalhamento e baixa ductilidade, o que limita o crescimento de junções, daí, quando o óxido é removido o coeficiente de atrito tende a aumentar [9]. As medidas de EDS e mapeamento por raios X (FIG.(6.52 a 6.54)) confirmaram a presença de oxigênio na trilha de desgaste.

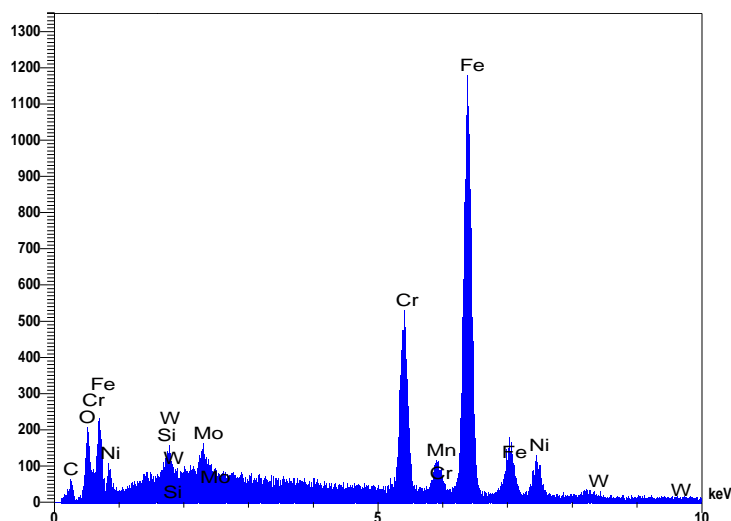
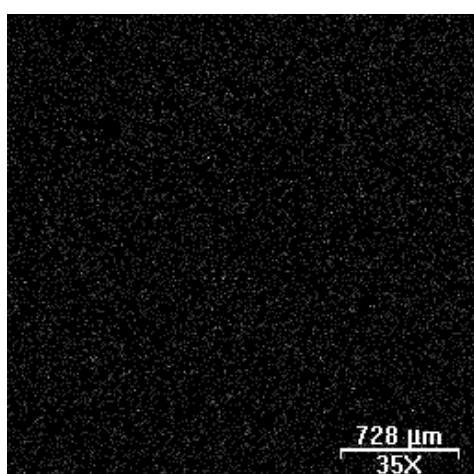


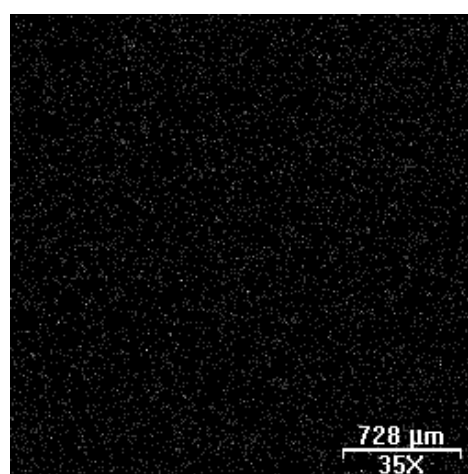
FIGURA 6.52: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema carbonetado.

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
O	Ka	42.0	1.1839	0.0232	0.0226	3.73	12.07	1.6537
Si	Ka	8.9	0.5442	0.0023	0.0022	0.34	0.62	1.4906
Cr	Ka	217.1	2.6904	0.1892	0.1845	16.58	16.49	0.8987
Mn	Ka	9.9	0.5758	0.0103	0.0101	1.01	0.95	1.0006
Fe	Ka	521.5	4.1693	0.6560	0.6398	65.04	60.21	1.0166
Ni	Ka	42.3	1.1870	0.0831	0.0811	8.60	7.58	1.0614
Mo	La	32.2	1.0354	0.0237	0.0232	2.99	1.61	1.2901
W	La	1.2	0.1981	0.0121	0.0118	1.71	0.48	1.4446
				1.0000	0.9752	100.00	100.00	

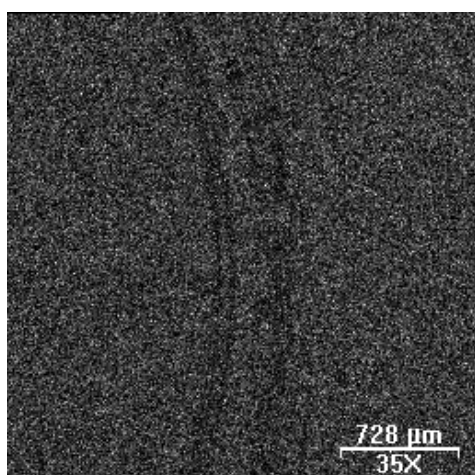
FIGURA 6.53: Análise quantitativa de EDS na trilha de desgaste do sistema carbonetado.



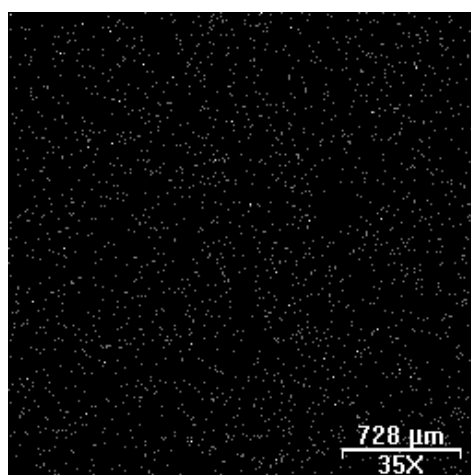
(a) – Alumínio



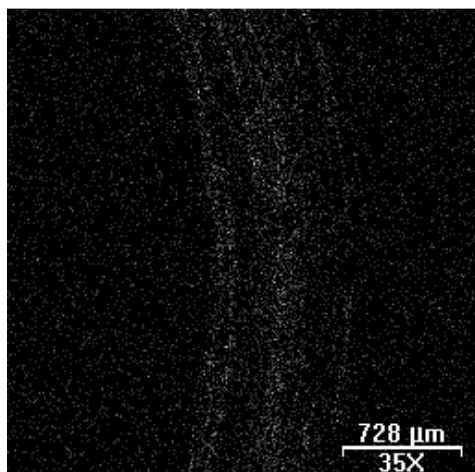
(b) Tungstênio



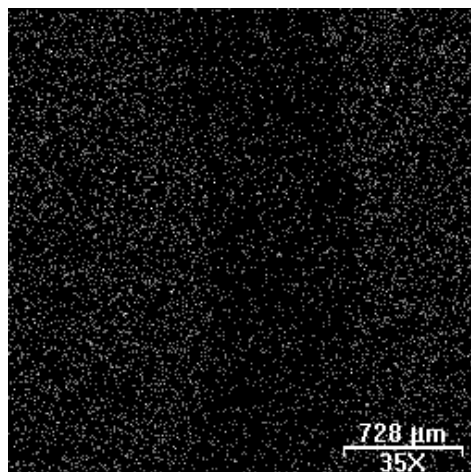
(c) – Ferro



(d) – Nitrogênio



(e) – Oxigênio



(f) - Carbono

FIGURA 6.54: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do sistema carbonetado.

Pelas análises de EDS e mapeamento pode-se afirmar que não houve transferência de material (W) do contracorpo para o sistema carbonetado. Diferentemente do que aconteceu no substrato, aqui se percebe a tendência de concentração de oxigênio na trilha de desgaste, podendo explicar o comportamento oscilatório do coeficiente de atrito durante o ensaio por deslizamento. A concentração de oxigênio na trilha é acompanhada pela diminuição da quantidade de Fe e C, conforme a análise por mapeamento, indicando um desgaste oxidativo da camada carbonetada.

No entanto, segundo Viáfara [229] em estudo de desgaste por deslizamento, as temperaturas subsuperficiais e os modelos teóricos para prever as temperaturas superficiais não justificaram a presença de óxidos no regime de desgaste moderado ou ausência de óxidos no regime de desgaste severo. Ou seja, não houve uma correlação

entre a temperatura medida e a presença dos óxidos nas superfícies de desgaste. Para este autor, a correlação entre a formação dos óxidos e a mudança na natureza da deformação do contato superficial (diminuição da energia de ativação das reações químicas) sugeriu que o efeito responsável pela oxidação é mecânico e não térmico, nas condições estudadas pelo autor. Quando o desgaste é realizado sob baixas velocidades de deslizamento, onde as temperaturas de contato devem ser baixas, as reações triboquímicas devem ser uma consequência de fatores mecânicos amplamente prevalentes. No trabalho de Viáfara utilizou-se uma velocidade tangencial de deslizamento igual a 0,1m/s e neste trabalho utilizou-se a velocidade tangencial de 0,2 m/s. A origem da formação de óxidos pode ser térmica ou mecânica.

O terceiro estágio de desgaste, após 1500 m foi caracterizado inicialmente por uma queda no coeficiente de atrito seguido por aumento crescente contínuo, que apresentou um valor inicial de 0,71. O crescimento contínuo deste valor sugere que se trata de um regime de desgaste correspondente ao substrato não tratado. O desgaste nesta distância de 1600 m com velocidade de 0,2 m/s produziu uma profundidade de danos que atingiu provavelmente o substrato. A FIG.(6.55) mostra um perfil 2D da profundidade da trilha de desgaste que indica que no final do desgaste (distância de 2000 m), há uma profundidade em torno de 35 μm . Vale lembrar que a profundidade da camada carbonetada medida pelo MEV apresentou valor de 14 μm e medida por GDOES apresentou 33 μm . Isto significa que o desgaste alcançou o substrato, consolidando que este estágio de desgaste corresponde ao desgaste do substrato.

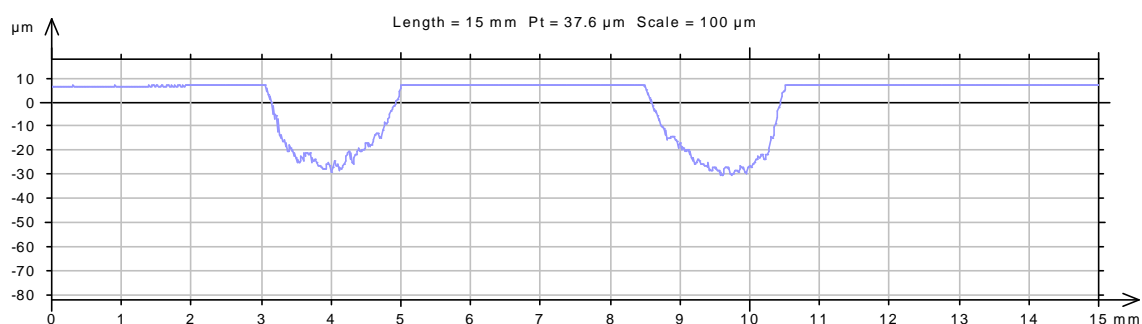


FIGURA 6.55: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema carbonetado.

A profundidade da trilha de desgaste do sistema carbonetado apresentou um valor em torno de $(45,3 \pm 7,8)$ μm . Este valor mostra que a profundidade atingida pelo desgaste ultrapassou a camada modificada e, conseqüentemente, o substrato também se desgastou. Este resultado está coerente com as análises EDS/mapeamento na trilha (FIG.(6.52 e

6.54f)), que mostrou o desgaste da camada carbonetada. Além disso, este resultado reforça a afirmação de que o terceiro estágio de desgaste mostrado na FIG.(6.51) corresponde ao substrato.

Estes resultados sugerem que os dois primeiros estágios são decorrentes da camada carbonetada, enquanto o terceiro está relacionado ao desgaste do substrato. Estes fatos são decorrentes da não homogeneidade de estrutura e propriedades ao longo da profundidade da superfície.

O estudo de desgaste do sistema duplex carbonetado está representado pelas FIG.(6.56 a 6.60):

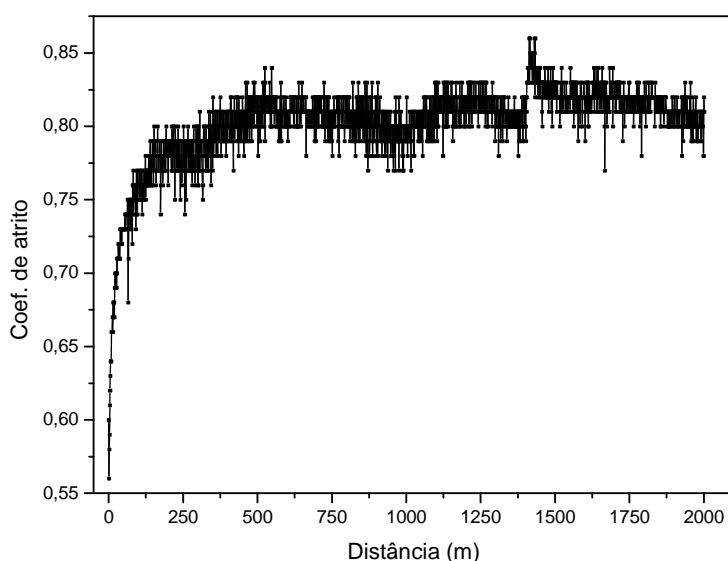


FIGURA 6.56: Coeficiente de atrito do sistema duplex carbonetado.

O sistema duplex carbonetado apresentou *running-in* até aproximadamente 200 m. Pela FIG.(6.56) pode-se visualizar após o período de *running-in* um coeficiente de atrito médio próximo de 0,82. Conforme demonstrado nas FIG.(6.57 a 6.59) o recobrimento não foi removido o suficiente para se alcançar as outras camadas. Desta forma, o valor de 0,82 para o coeficiente de atrito pode ser associado ao recobrimento (Cr,Al)N depositado em um aço austenítico carbonetado a plasma.

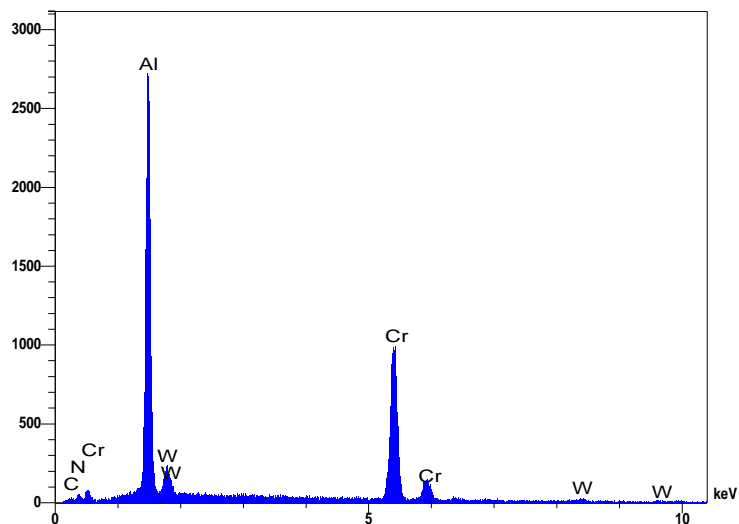
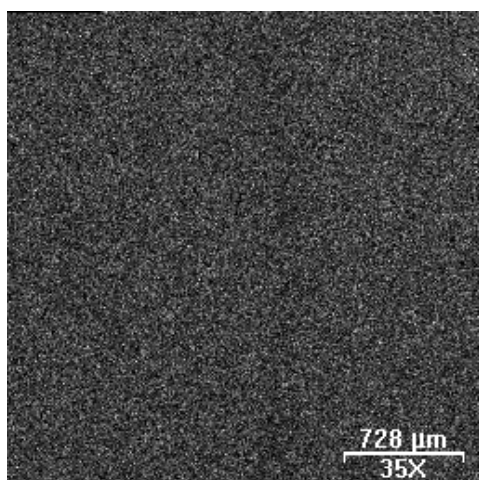


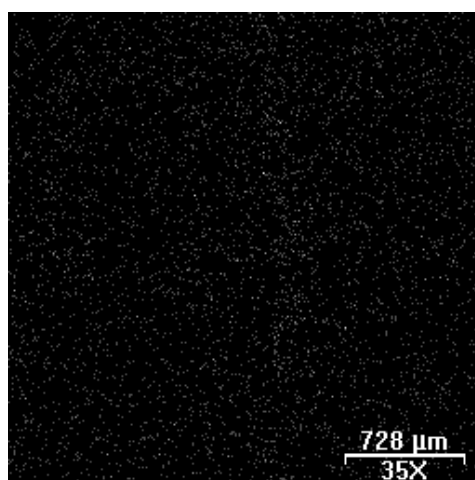
FIGURA 6.57: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
N	Ka	0.0	0.0000	0.0001	0.0001	0.04	0.11	3.1724
O	Ka	17.0	0.7530	0.0145	0.0120	2.39	5.86	1.9809
Al	Ka	788.4	5.1264	0.2999	0.2493	34.91	50.82	1.4004
Si	Ka	12.3	0.6412	0.0049	0.0041	0.64	0.89	1.5512
Cr	Ka	443.1	3.8430	0.5970	0.4962	52.25	39.48	1.0530
Mn	Ka	0.0	0.0000	0.0001	0.0001	0.01	0.01	1.0677
Fe	Ka	5.2	0.4173	0.0102	0.0084	0.94	0.66	1.1092
Ni	Ka	0.6	0.1367	0.0017	0.0014	0.15	0.10	1.0651
Mo	La	8.5	0.5334	0.0097	0.0081	1.14	0.47	1.4019
W	La	3.9	0.3597	0.0618	0.0513	7.55	1.61	1.4699
				1.0000	0.8312	100.00	100.00	

FIGURA 6.58: Análise quantitativa do EDS na trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.



(a) – Alumínio



(b) – Tungstênio

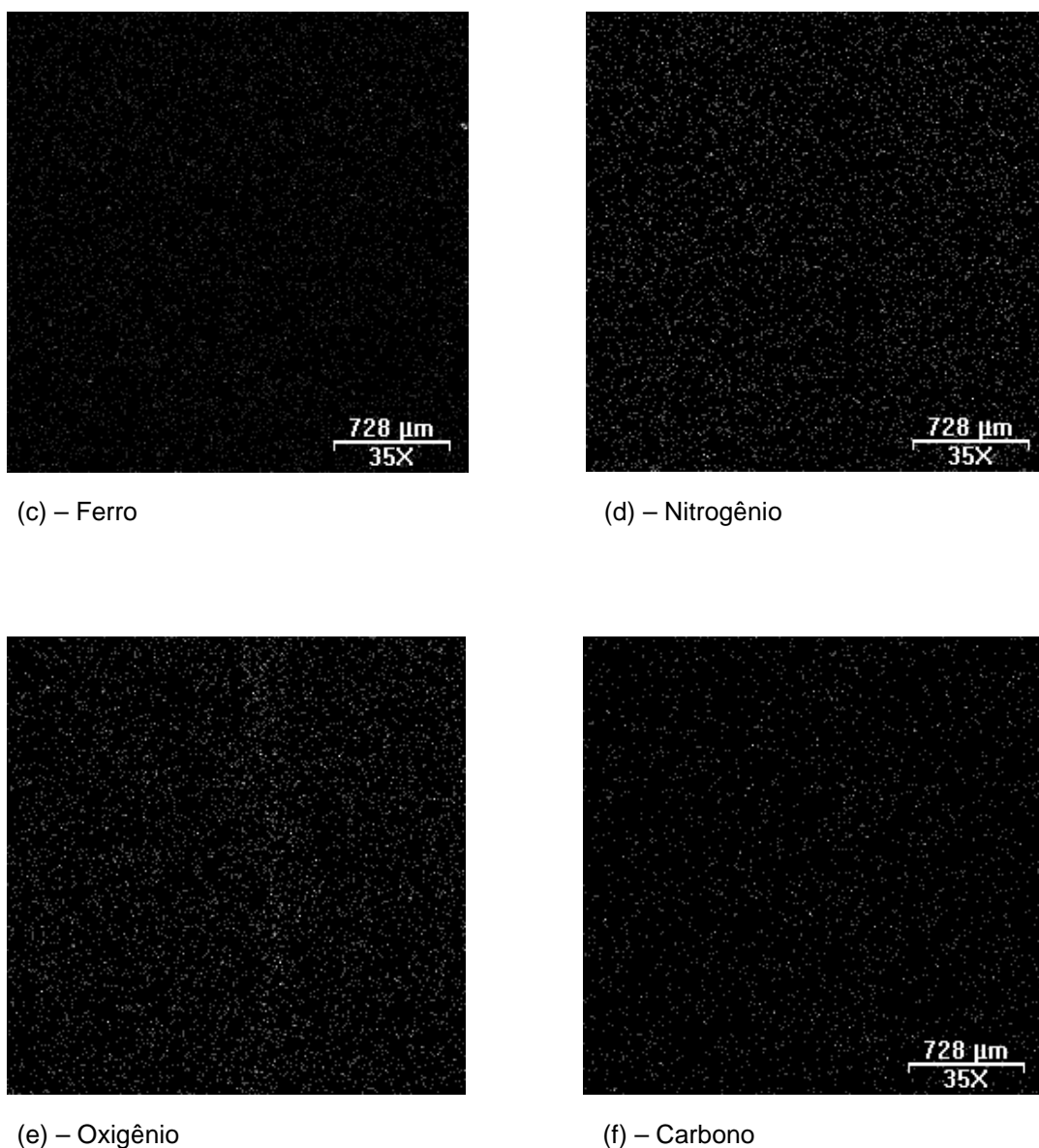


FIGURA 6.59: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.

O desgaste nos dois sistemas duplex, nas condições do ensaio, praticamente não existiu. A profundidade da trilha de desgaste medida por perfilometria indicou um valor máximo em torno de $0,4 \mu\text{m}$ (FIG. (6.60)). Este valor é menor que a espessura do recobrimento estimado por MEV ($\cong 2 \mu\text{m}$, FIG.(6.6)) e por GDOES ($5 \mu\text{m}$, FIG.(6.11)). Estes resultados confirmaram que o coeficiente de atrito indicado na curva, com valores de 0,75 a 0,85 são característicos do recobrimento (Cr,Al)N, nas condições estudadas, depositado sobre um aço inoxidável austenítico carbonetado a plasma por 4 horas.

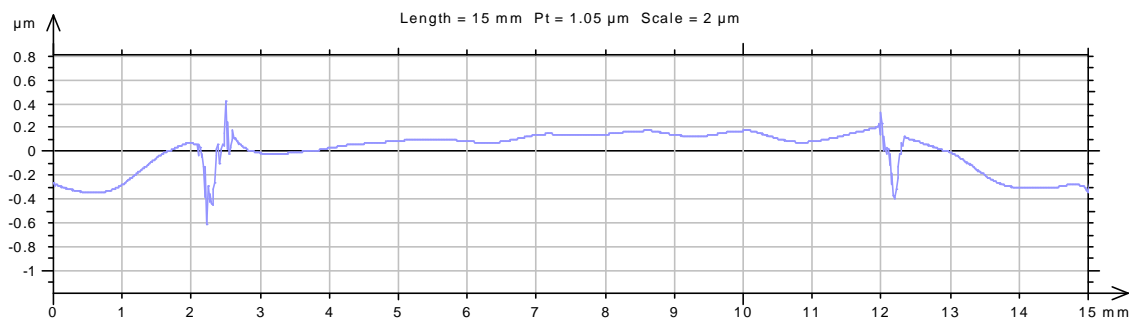


FIGURA 6.60: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.

A profundidade da trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado apresentou um valor de $(0,4 \pm 0,1) \mu\text{m}$, o que comprovou mais uma vez que o revestimento permaneceu sobre a superfície durante todo o ensaio de desgaste. O mapeamento e a quantificação da análise EDS mostraram uma ligeira quantidade de oxigênio na trilha de desgaste.

As FIG.(6.61 a 6.65) correspondem ao estudo de desgaste do sistema sequencial:

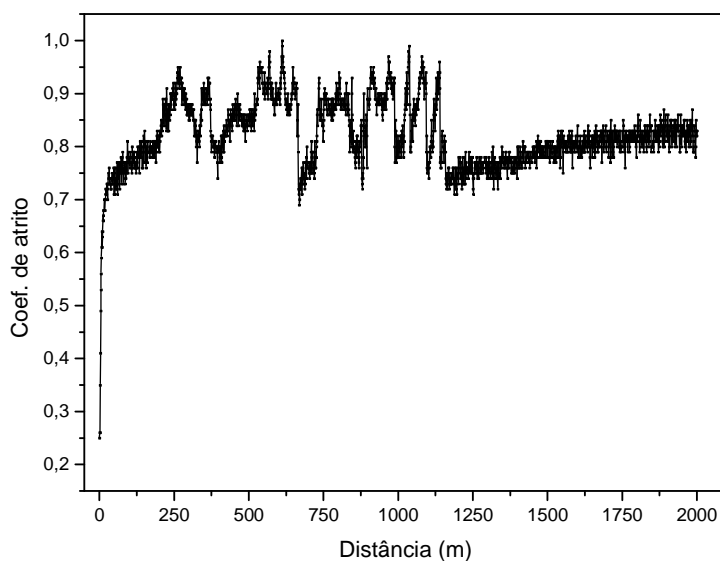


FIGURA 6.61: Coeficiente de atrito do sistema sequencial.

O sistema sequencial apresentou *running-in* até próximo de 170 m e um primeiro estágio até 250 m, com um coeficiente de atrito oscilando entre 0,77 e 0,8. Um segundo estágio foi caracterizado por oscilações no coeficiente de atrito entre 0,69 e 1,0, semelhante ao resultado para o sistema carbonetado. Um terceiro estágio é caracterizado por um

coeficiente de atrito estável e médio de 0,8, semelhante ao resultado para o aço inoxidável AISI 316.

Sabendo que há na superfície uma camada rica em nitrogênio (austenita expandida por nitrogênio supersaturado), conclui-se que o primeiro estágio provavelmente está relacionado com a camada nitretada. A camada nitretada medida por MEV apresentou profundidade de apenas 2 μm , enquanto a medida GDOES apresentou uma profundidade de nitrogênio de 5 μm . Daí, o primeiro estágio é de pequena extensão; em 250 m de distância de deslizamento a profundidade da trilha de desgaste alcançou a camada carbonetada.

As oscilações do coeficiente de atrito presentes no segundo estágio são semelhantes aquelas apresentadas pelo sistema carbonetado, e podem estar relacionadas com a constante formação e quebra de filme de óxido. Os resultados de EDS e mapeamento por raios X (FIG.(6.62 a 6.64)) indicaram uma maior presença de oxigênio na trilha de desgaste (como ocorreu no sistema carbonetado) e praticamente não houve transferência de material do contracorpo. O baixo (insignificante) sinal de nitrogênio e carbono indicou a remoção da camada nitretada (mais superficial) e carbonetada (mais profunda). Este fato reforça a hipótese de que no final do desgaste o substrato, aço AISI 316 não modificado a plasma, foi atingido.

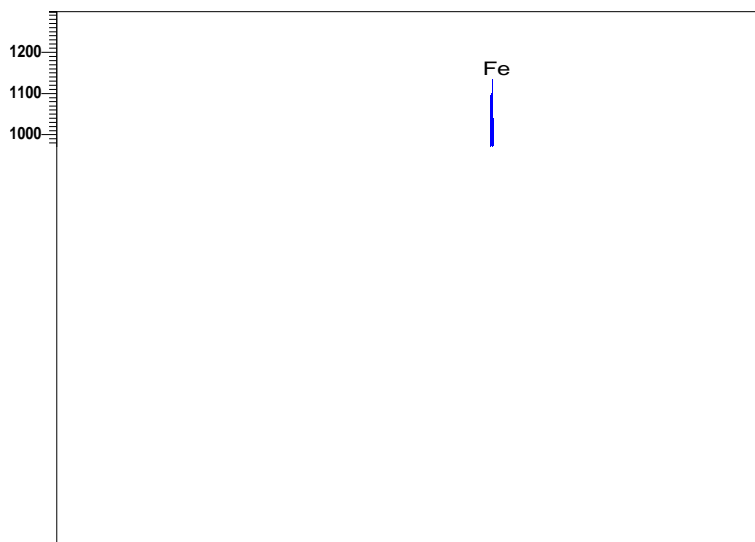
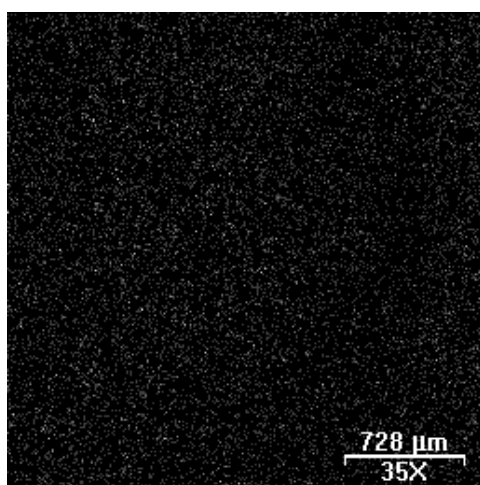


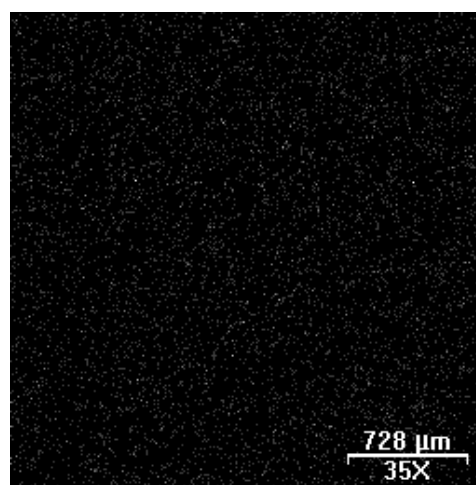
FIGURA 6.62: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema sequencial.

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
N	Ka	0.0	0.0000	0.0001	0.0001	0.02	0.08	2.4663
O	Ka	15.7	0.7236	0.0079	0.0078	1.31	8.46	1.6732
Al	Ka	6.1	0.4521	0.0014	0.0014	0.26	0.13	1.9393
Si	Ka	11.5	0.6197	0.0027	0.0027	0.41	0.59	1.4991
Cr	Ka	236.5	2.8078	0.1886	0.1865	16.65	16.43	0.8926
Mn	Ka	10.6	0.5954	0.0101	0.0100	0.99	0.89	0.9948
Fe	Ka	578.0	4.3893	0.6655	0.6581	66.52	63.85	1.0108
Ni	Ka	49.8	1.2886	0.0897	0.0887	9.37	7.69	1.0572
Mo	La	36.3	1.0997	0.0245	0.0242	3.12	1.67	1.2886
W	La	1.0	0.1830	0.0095	0.0094	1.34	0.40	1.4381
				1.0000	0.9888	100.00	100.00	

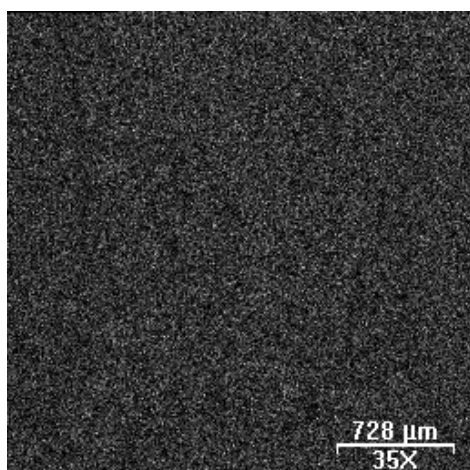
FIGURA 6.63: Análise quantitativa EDS na trilha de desgaste do sistema sequencial.



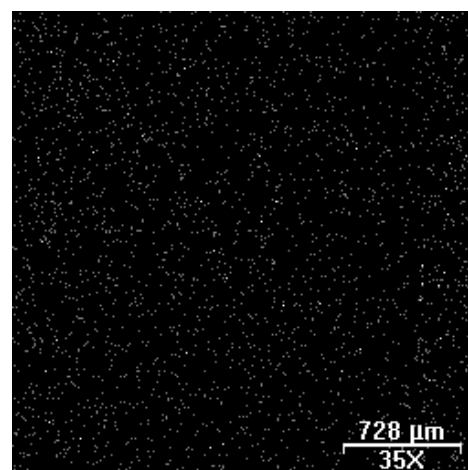
(a) – Alumínio



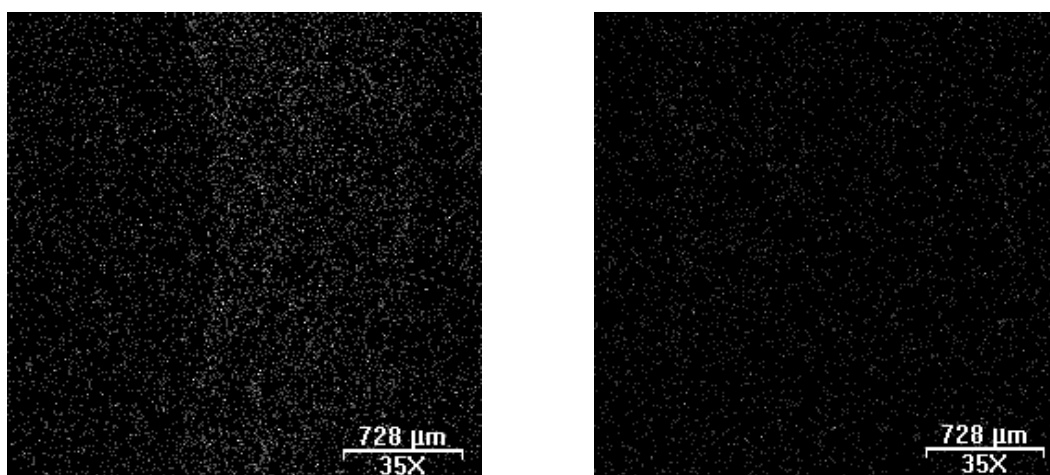
(b) – Tungstênio



(c) – Ferro



(d) – Nitrogênio



(e) – Oxigênio

(f) – Carbono

FIGURA 6.64: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do sistema sequencial.

Observando a profundidade da trilha de desgaste por perfilometria (FIG.(6.65)), encontra-se um valor máximo próximo de 60 μm . O GDOES mediu uma profundidade de penetração de carbono de 10 μm (FIG.(6.12)) e por meio das imagens MEV mediu-se um valor em torno de 6 μm (FIG.(6.7)). A uma profundidade próxima de 60 μm , o substrato foi atingido e daí se justifica a presença de um terceiro estágio (correspondente ao aço inoxidável austenítico AISI 316) na curva de coeficiente de atrito X distância de desgaste.

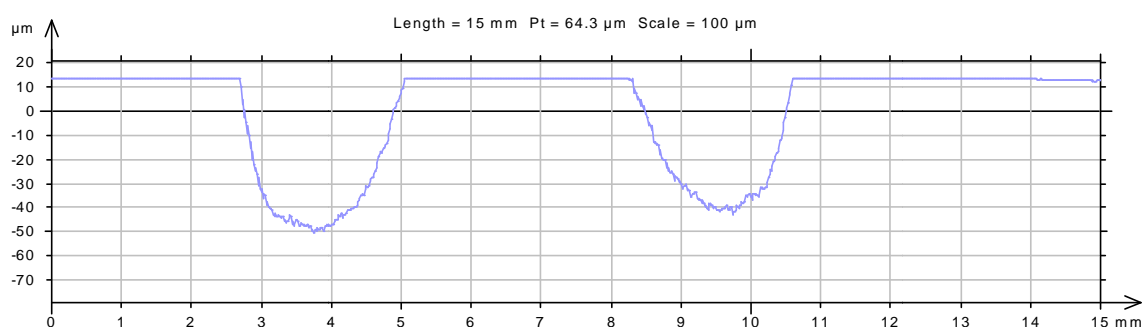


FIGURA 6.65: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema sequencial.

A profundidade da trilha de desgaste do sistema sequencial apresentou um valor de $(54,7 \pm 8,4) \mu\text{m}$. Este valor mostra que o desgaste atingiu o substrato e que, portanto, pode-se atribuir os três estágios de desgaste mostrados na FIG.(6.61) à camada nitretada, carbonetada e substrato. Ao observar as FIG.(6.51 e 6.61) percebe-se que o último estágio de desgaste (equivalente ao substrato) do sistema carbonetado ocorreu a partir de 1570 m e do sistema sequencial ocorreu em 1160 m. Esta diferença reflete a profundidade das

camadas modificadas (austenita expandida), haja vista que o sistema carbonetado apresentou, de acordo com as medidas MEV, GDOES e dureza transversal, maior profundidade de modificação.

As FIG.(6.66 a 6.70) apresentam os resultados obtidos para o sistema duplex sequencial:

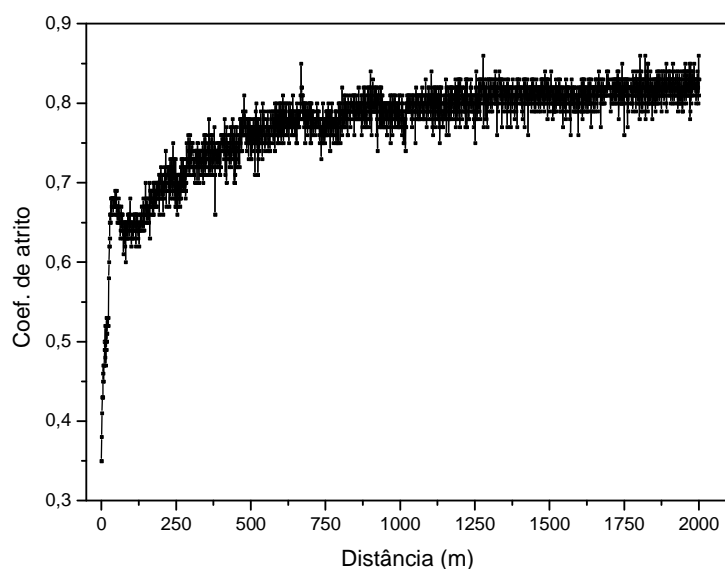


FIGURA 6.66: Coeficiente de atrito do sistema duplex sequencial.

O sistema duplex sequencial apresentou *running-in* até próximo de 300 m. Após este período o coeficiente de atrito se mostrou estável com um valor médio de 0,8. A profundidade da trilha de desgaste medida por perfilometria indicou um valor máximo em torno de 0,6 μm (FIG.(6.67)). Este valor é bem menor que o estimado para a espessura do recobrimento (2 μm por MEV e 5 μm por GDOES – FIG.(6.8 e 6.13)).

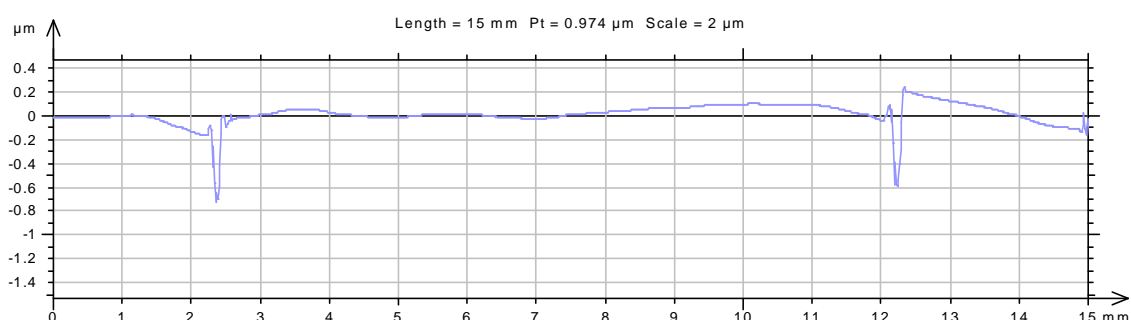


FIGURA 6.67: Perfil 2D de profundidade da trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.

A profundidade medida na trilha do sistema duplex sequencial apresentou um valor de $(0,6 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Da mesma forma que ocorreu no sistema duplex carbonetado, aqui também o revestimento não foi removido, permanecendo sobre a superfície durante todo o experimento, conforme (FIG.(6.68 a 6.70)). A análise EDS indicou a ausência de Fe e C, comprovando que o revestimento não foi removido. Semelhante ao sistema duplex carbonetado, o desgaste praticamente inexistiu.

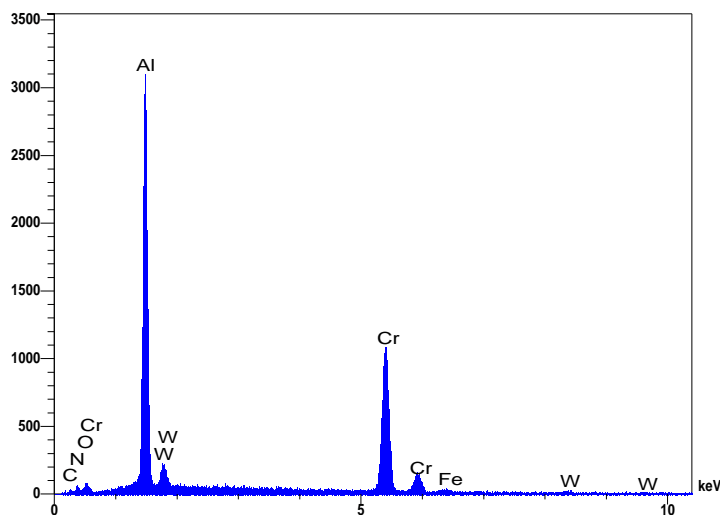
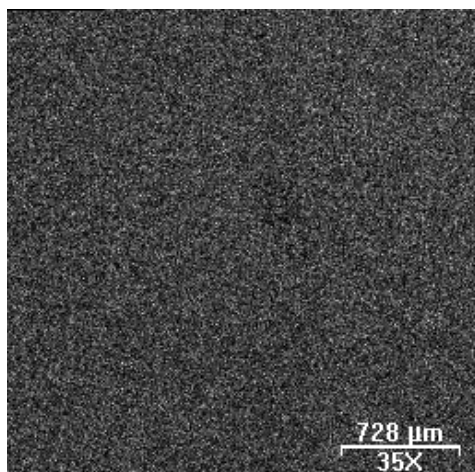


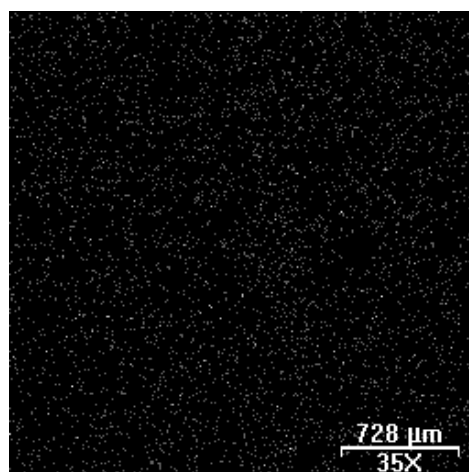
FIGURA 6.68: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
N	Ka	3.6	0.3457	0.0064	0.0053	1.66	4.50	3.1544
O	Ka	15.8	0.7258	0.0124	0.0102	2.09	4.96	2.0542
Al	Ka	873.3	5.3952	0.3063	0.2513	35.27	49.58	1.4035
Si	Ka	11.0	0.6055	0.0041	0.0033	0.52	0.70	1.5609
Cr	Ka	477.4	3.9893	0.5932	0.4867	51.53	37.59	1.0586
Mn	Ka	0.0	0.0000	0.0001	0.0001	0.01	0.01	1.0743
Fe	Ka	6.9	0.4806	0.0124	0.0102	1.14	0.77	1.1156
Ni	Ka	0.7	0.1516	0.0019	0.0016	0.17	0.11	1.0732
Mo	La	9.5	0.5615	0.0100	0.0082	1.14	0.45	1.3986
W	La	3.6	0.3477	0.0532	0.0437	6.47	1.33	1.4809
				1.0000	0.8205	100.00	100.00	

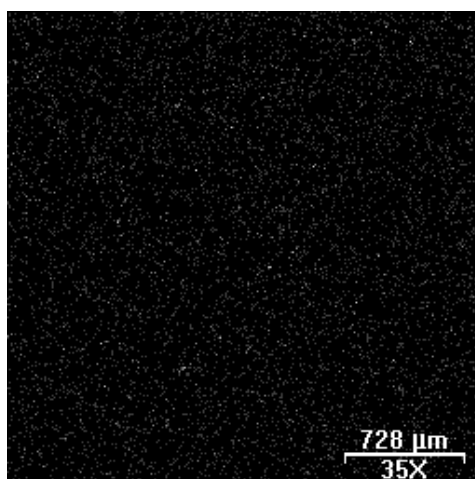
FIGURA 6.69: Análise quantitativa de EDS na trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.



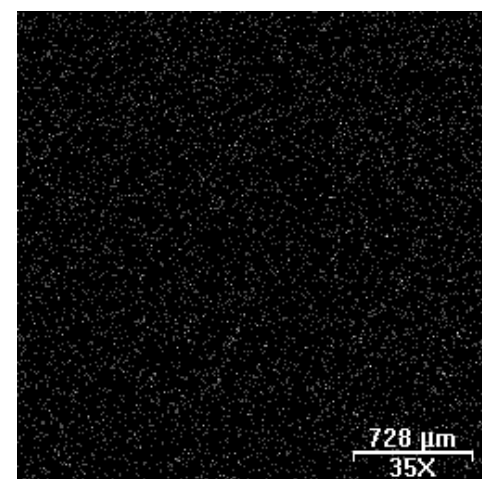
(a) – Alumínio



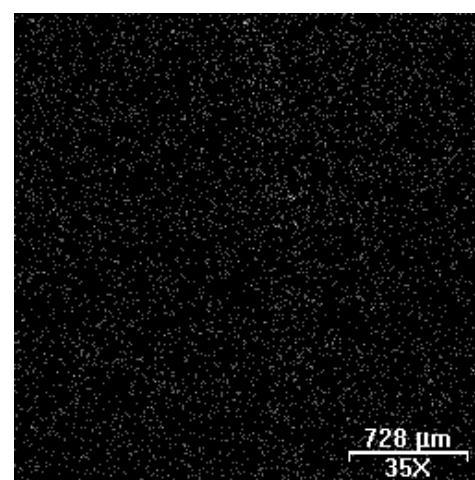
(b) – Tungstênio



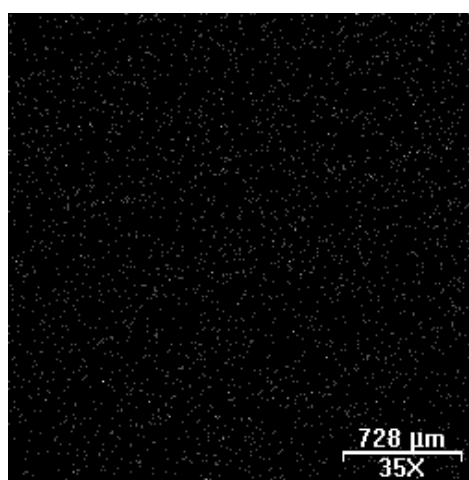
(c) – Ferro



(d) – Nitrogênio



(e) – Oxigênio



(f) – Carbono

FIGURA 6.70: Mapeamento por raios X na trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.

Estes resultados confirmaram que o coeficiente de atrito indicado na curva, com valores de 0,75 a 0,85 são característicos do recobrimento (Cr,Al)N, nas condições estudadas, depositado sobre um aço inoxidável austenítico nitretado e em seguida carbonetado a plasma.

As FIG.(6.71 a 6.75) mostram as imagens MEV por elétrons retroespalhados (BEI) das trilhas de desgaste de todos os sistemas estudados:

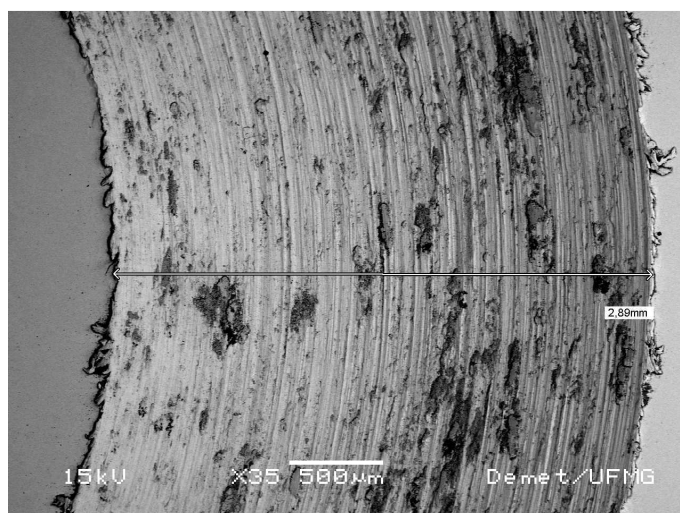


FIGURA 6.71: Trilha de desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316 (35 X – BEI).

A trilha de desgaste do substrato apresentou uma largura média de $(2265 \pm 430) \mu\text{m}$, medido por MEV.

A seguir é mostrada a imagem MEV para o sistema carbonetado, FIG.(6.72).

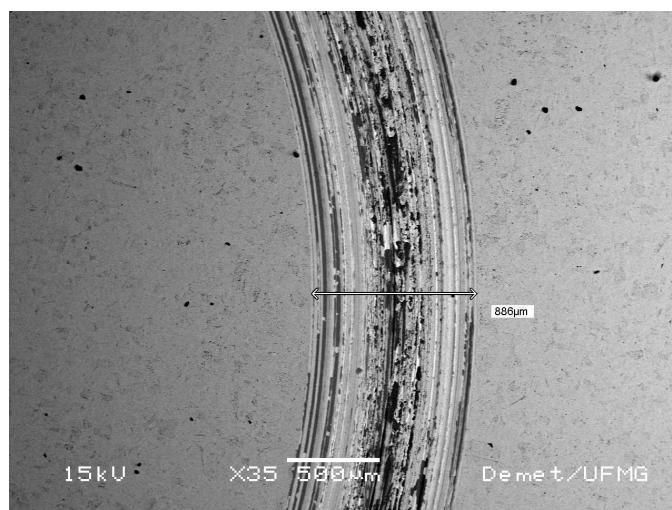


FIGURA 6.72: Trilha de desgaste do sistema carbonetado (35X – BEI).

A trilha de desgaste do sistema carbonetado apresentou uma largura média de $(924 \pm 209) \mu\text{m}$.

A imagem da trilha do sistema duplex carbonetado é apresentada na sequência, FIG.(6.73).

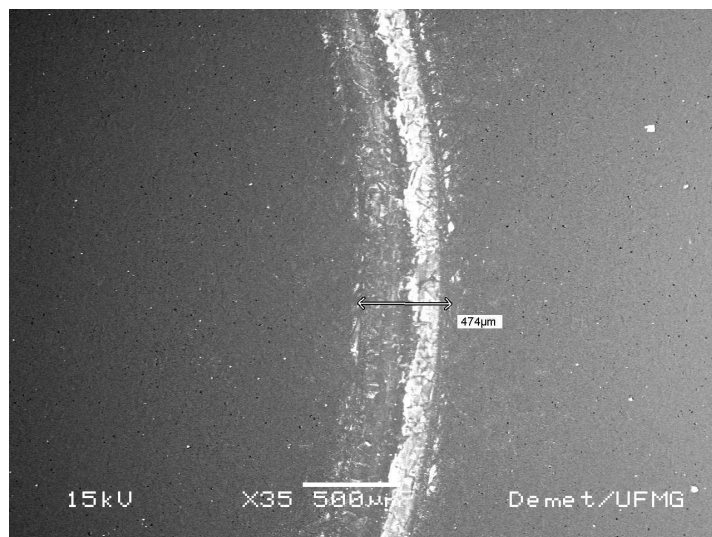


FIGURA 6.73: Trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado (35X – BEI).

A largura média da trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado apresentou um valor de $(425 \pm 116) \mu\text{m}$.

A FIG.(6.74) mostra a imagem obtida para o sistema sequencial:

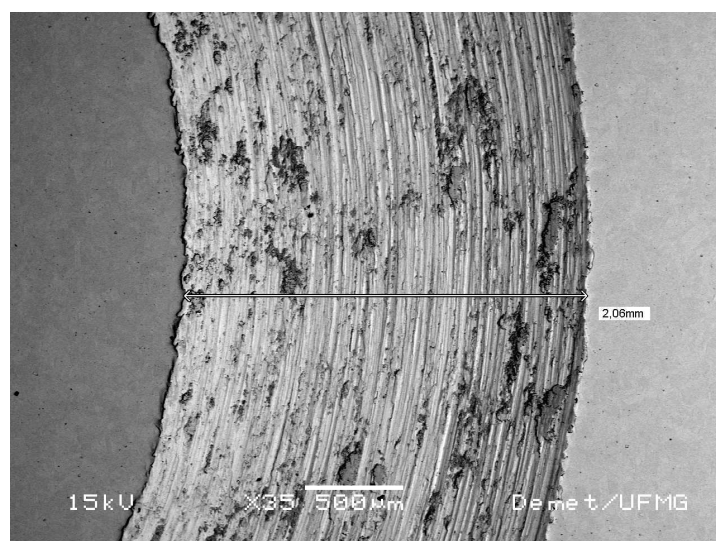


FIGURA 6.74: Trilha de desgaste do sistema sequencial (35X – BEI).

A largura média da trilha de desgaste do sistema sequencial apresentou um valor de $(1145 \pm 415) \mu\text{m}$.

A imagem obtida para o sistema duplex sequencial é apresentada a seguir, FIG.(6.75):



FIGURA 6.75: Trilha de desgaste do sistema duplex sequencial (35X – BEI).

A largura média da trilha de desgaste do sistema duplex sequencial foi $(338 \pm 8) \mu\text{m}$.

Pelo que foi apresentado até aqui nesta seção, pode-se concluir qualitativamente que o tratamento duplex aumentou muito a resistência ao desgaste por deslizamento a seco do material; praticamente não houve desgaste nos dois sistemas duplex (o revestimento permaneceu). Os tratamentos por difusão a plasma também foram extremamente benéficos, pois as trilhas de desgaste tiveram uma largura menor que a metade do valor obtido para o aço inoxidável austenítico AISI 316. As profundidades medidas das trilhas dos sistemas tratados a plasma e duplex foram menores que a profundidade medida na trilha do substrato.

A FIG.(6.76) mostra a visão geral das trilhas de desgaste de todos os sistemas, obtidas por meio de microscópio óptico com ampliação de 9X.



(a) – Substrato



(b) – Sistema Carbonetado



(c) – Duplex Carbonetado



(d) – Sistema Sequencial



(e) – Duplex Sequencial

FIGURA 6.76: Visão geral comparativa das trilhas de desgaste de todos os sistemas.

A largura e profundidade das trilhas podem fornecer uma noção qualitativa da resistência ao desgaste dos sistemas. A fim de quantificar o desgaste, a seguir são apresentadas as imagens (FIG.(6.77 a 6.81)) de perfilometria 3D das trilhas, bem como os

valores do volume desgastado, da taxa de desgaste e do coeficiente de desgaste. A metodologia foi descrita na seção (5.3.4.2). As imagens de perfil 3D dos sistemas duplex foram invertidas, isto é, inverteram-se picos e vales. Isto foi feito a fim de gerar melhor visualização das trilhas, já que os dois sistemas duplex tiveram desgaste muito pequeno.

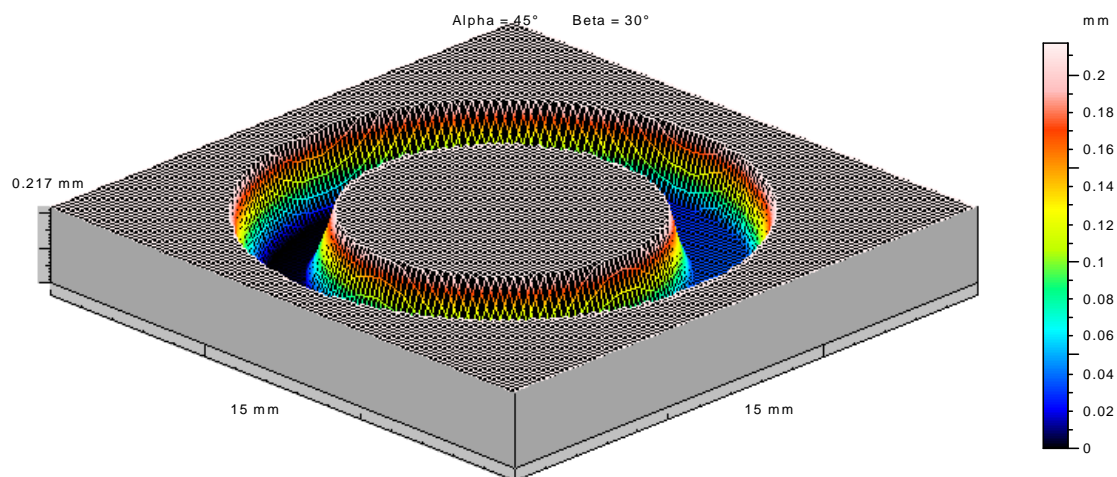


FIGURA 6.77: Perfil 3D da trilha de desgaste do aço inoxidável AISI 316.

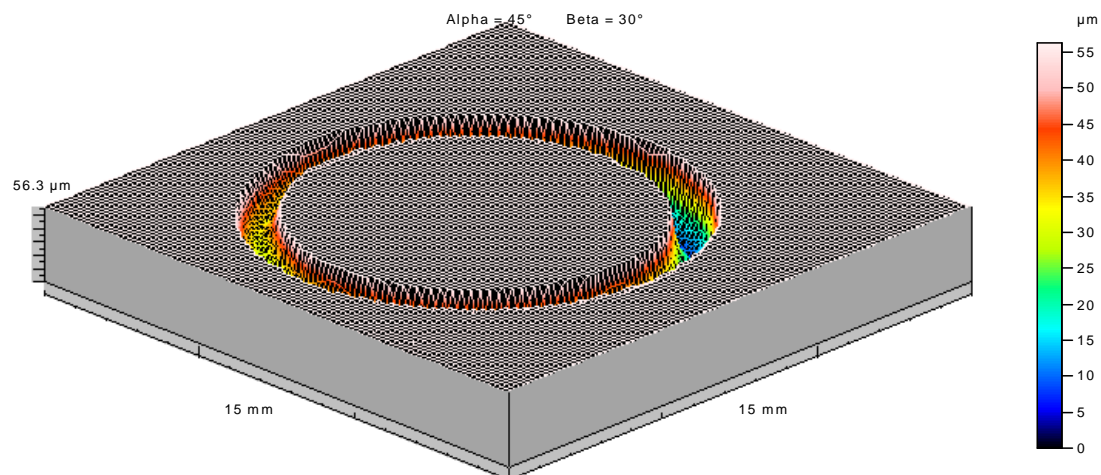


FIGURA 6.78: Perfil 3D da trilha de desgaste do sistema carbonetado.

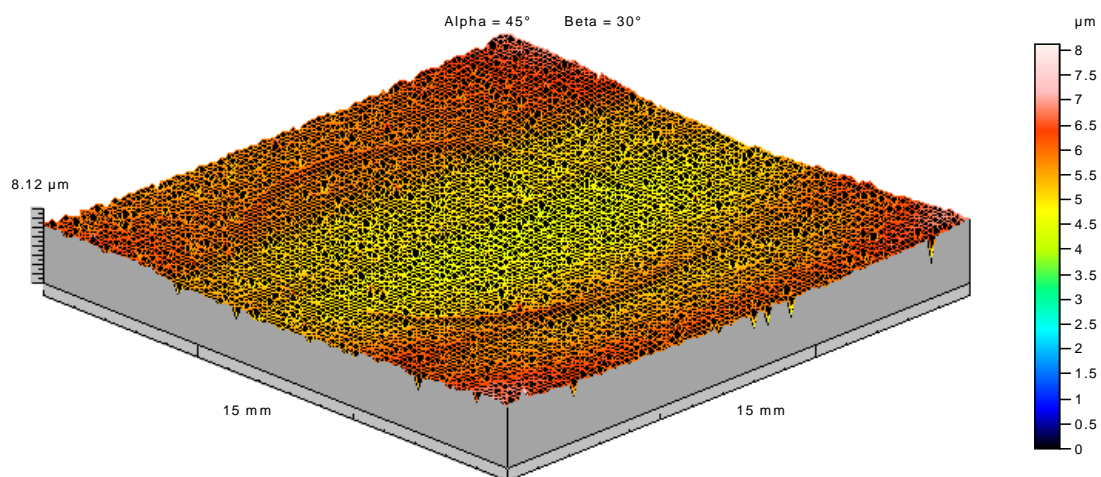


FIGURA 6.79: Perfil 3D da trilha de desgaste invertida do sistema duplex carbonetado.

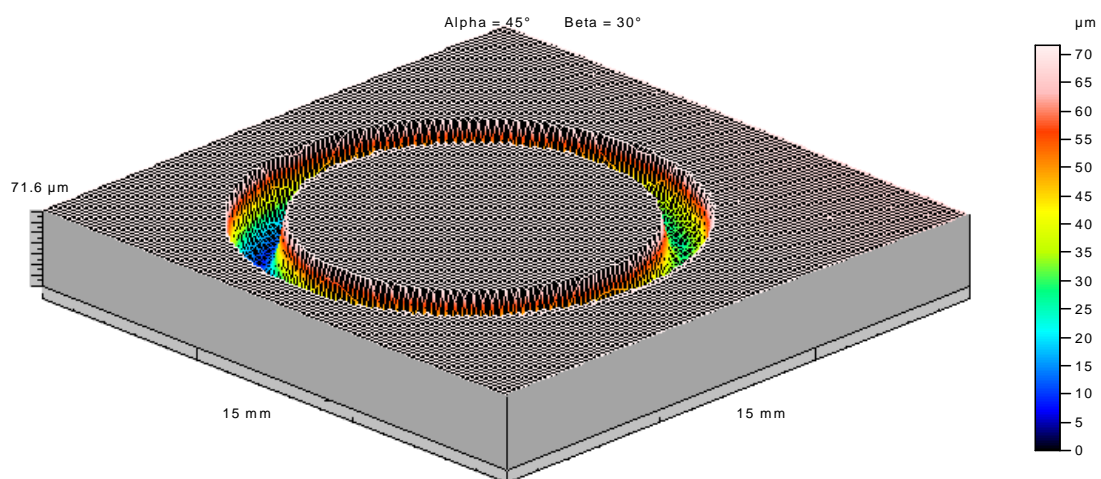


FIGURA 6.80: Perfil 3D da trilha de desgaste do sistema sequencial.

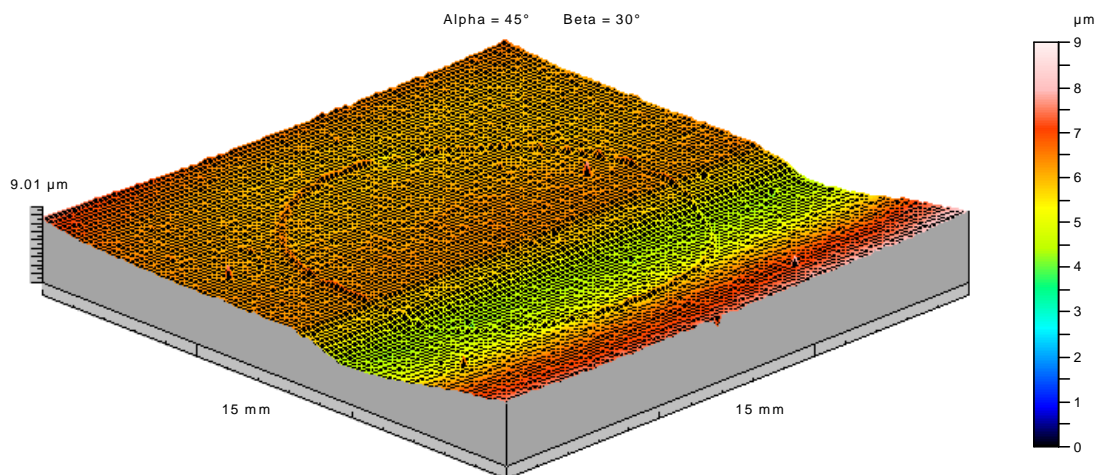


FIGURA 6.81: Perfil 3D da trilha de desgaste invertida do sistema duplex sequencial.

O volume de desgaste foi calculado pelo programa *MountainsMap* utilizando a metodologia descrita na seção (5.3.4.2). Foi calculado a taxa de desgaste e o valor do coeficiente de desgaste dimensional k . Em aplicações de engenharia o coeficiente de desgaste dimensional k é mais usual por comparar as taxas de desgaste em diferentes classes de materiais. Além disso, o valor de k não depende diretamente da dureza (seção 3.1.1.4). A maior resistência ao desgaste por deslizamento corresponde a $1/k$. A TAB.(6.11) apresenta os valores dos parâmetros de desgaste de todos os sistemas:

TABELA 6.11: Valores de volume de desgaste, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste.

Sistema	Volume (mm ³)	Taxa (mm ³ /m)	k (mm ³ /Nm)
Substrato	3,96 ± 0,64	(1,98 ± 0,32) x 10 ⁻³	(1,32 ± 0,21) x 10 ⁻⁴
Carbonetado	0,89 ± 0,01	(4,45 ± 0,05) x 10 ⁻⁴	(2,97 ± 0,03) x 10 ⁻⁵
Duplex Carbonetado	-	-	-
Sequencial	1,32 ± 0,34	(6,60 ± 1,70) x 10 ⁻⁴	(4,40 ± 1,13) x 10 ⁻⁵
Duplex Sequencial	-	-	-

Analisando os valores da TAB.(6.11) chega-se a conclusão de que o tratamento de carbonetação a plasma aumentou o desempenho do material no teste de desgaste por deslizamento a seco na configuração pino sobre disco em relação ao substrato 345%. O tratamento sequencial proporcionou um aumento no desempenho de 200%. Os tratamentos

duplex proporcionaram um desempenho muito além de tais valores. Pode-se dizer que o volume desgastado tendeu a zero nos sistemas duplex. Não foi possível computar o volume desgastado nos sistemas duplex devido ao pequeno valor e a sensibilidade do equipamento. Não foi possível diferenciar (separar) a rugosidade da superfície e a trilha de desgaste.

O bom desempenho dos sistemas carbonetado e sequencial se deve a formação da estrutura “austenita expandida”, confirmada pelos resultados de DRX. A supersaturação de carbono e/ou nitrogênio na rede austenítica e a conseqüente expansão desta leva a um aumento de dureza proporcional, confirmada pelos ensaios de microdureza e indentação instrumentada. O melhor desempenho do sistema carbonetado é explicado pela maior profundidade de modificação superficial. A camada carbonetada é menos dura que a nitretada, porém é mais espessa. Isto assegura maior capacidade de suporte de carga.

Não houve correlação direta entre coeficiente de atrito e taxa de desgaste, isto é, maior coeficiente de atrito não implicou em maior taxa de desgaste. A comparação dos valores de μ e de k entre os sistemas carbonetado e sequencial propiciou tal conclusão.

Com relação aos sistemas duplex, o ótimo desempenho pode ser atribuído a elevada dureza dos revestimentos, a uniformidade da espessura do filme ao longo da superfície em que foi depositado, a boa adesão e a estrutura cristalina CFC do revestimento.

6.10.1.2 – Força Normal de 10 N (Sistemas Carbonetado e Sequencial)

O objetivo dos ensaios sob força normal de 10 N e distância de deslizamento de 2660 m foi tentar diferenciar melhor os sistemas tratados a plasma. Além disso, ao diminuir a força e aumentar a distância buscou-se uma melhor visualização do comportamento do coeficiente de atrito ao longo do desgaste. As FIG.(6.82 e 6.83) mostram a medida do coeficiente de atrito ao longo da distância percorrida dos sistemas carbonetado e sequencial, respectivamente:

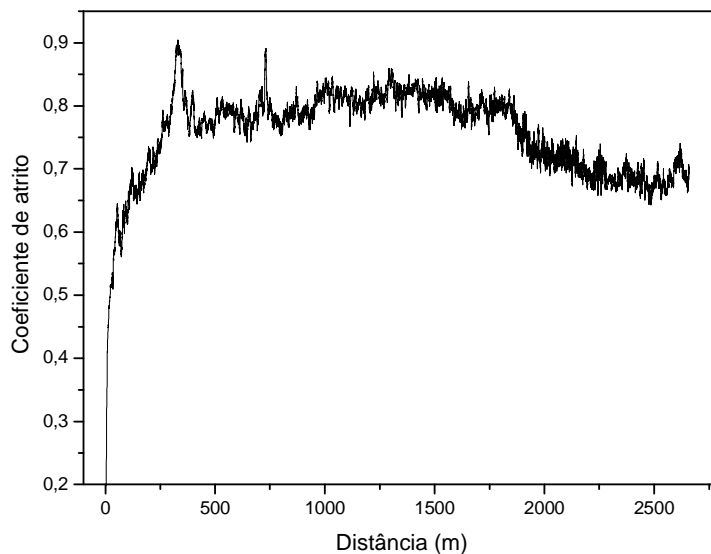


FIGURA 6.82: Coeficiente de atrito do sistema carbonetado.

O sistema carbonetado apresentou o período de *running-in* até 350 m, primeiro estágio de desgaste com pequena amplitude de oscilação no coeficiente de atrito entre 0,77 e 0,82 e o segundo estágio a partir da distância de 1900 m, caracterizado por um valor médio do coeficiente de atrito de 0,70.

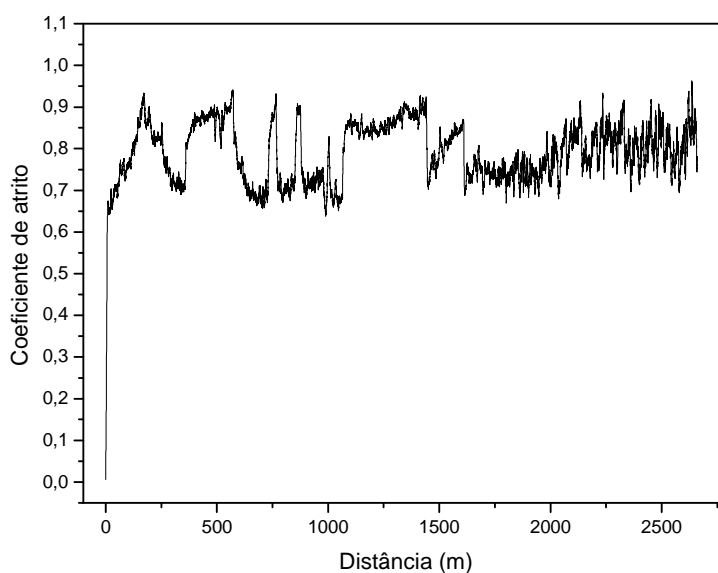


FIGURA 6.83: Coeficiente de atrito do sistema sequencial.

O sistema sequencial apresentou *running-in* até 170 m, primeiro estágio de desgaste caracterizado por oscilação de grande amplitude no coeficiente de atrito entre 0,68 e 0,88 e o segundo estágio a partir da distância de 1600 m, caracterizado por um coeficiente de atrito médio de 0,80.

Da mesma forma que ocorreu nos ensaios sob força normal de 15 N, aqui também se observou comportamento oscilatório no coeficiente de atrito (com menor intensidade) em ambos os sistemas, seguido por um comportamento não oscilatório e com maior ruído ao final do teste. O segundo estágio de desgaste (possivelmente associado à transição camada carbonetada – substrato) no sistema carbonetado ocorreu em maior distância (1900 m) comparado ao sistema sequencial (1600 m) devido à maior profundidade de modificação superficial. As imagens feitas por MEV, análise EDS e mapeamento por raios X das trilhas de desgaste, ao final do teste, são apresentadas a seguir, FIG.(6.84 a 6.89):

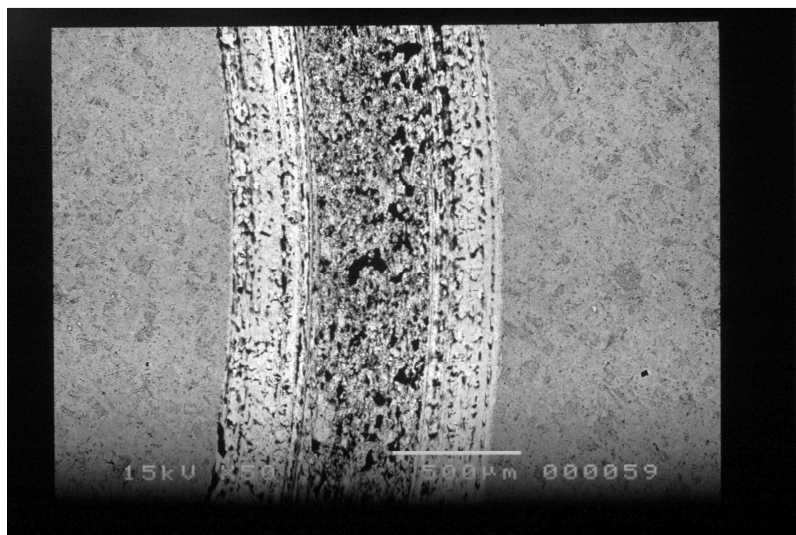


FIGURA 6.84: Trilha de desgaste do sistema carbonetado (50X – BEI).

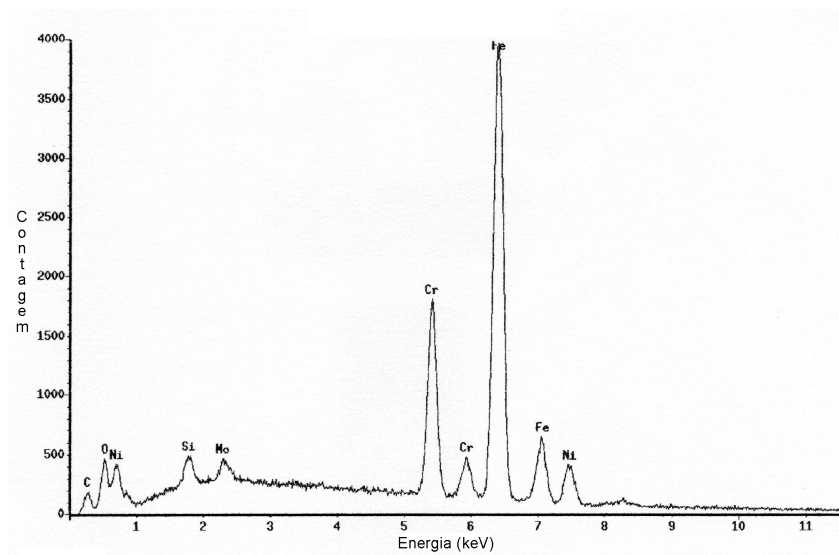


FIGURA 6.85: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema carbonetado.

A quantificação por EDS do oxigênio no interior da trilha do sistema carbonetado forneceu os valores de 6,89% em peso e 15,39% atômico. A profundidade máxima da trilha medida por perfilometria apresentou um valor próximo de 17 μm . A FIG.(6.86) apresenta a imagem de mapeamento por raios X do sinal de oxigênio no interior desta trilha:

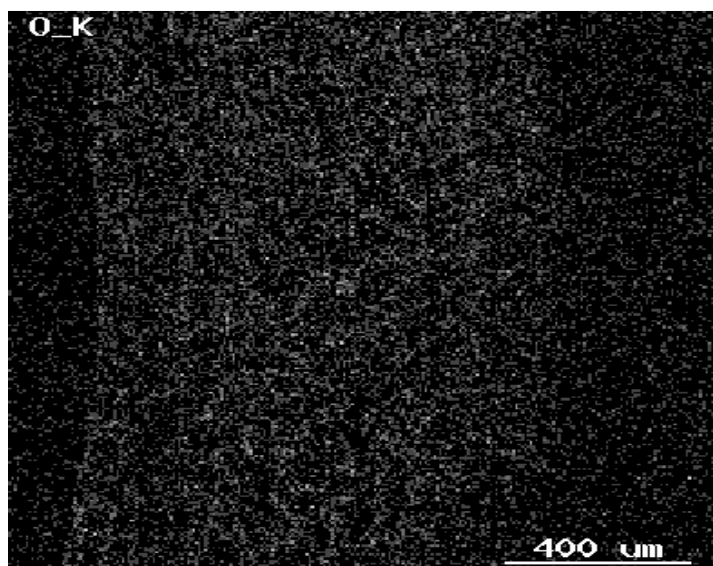


FIGURA 6.86: Mapeamento por raios X para detecção de oxigênio na trilha de desgaste do sistema carbonetado.

Pela análise EDS e imagem de mapeamento, FIG.(6.85 e 6.86) percebe-se uma significativa quantidade de oxigênio na trilha de desgaste do sistema carbonetado. Este alto teor de oxigênio na trilha, de um modo contínuo, sem falhas, é diferente do observado sob

carga de 15N (FIG.(6.54)) que apresentou falhas na distribuição do oxigênio. Esta homogeneidade de oxidação ao longo da trilha indica um desgaste moderado, diferente daquele com aparecimento mais frequente de oscilações na curva (“*oxidation-scrape-reoxidation*”) que indica instabilidade no processo de oxidação [9]. Provavelmente a uma menor carga o filme de óxido suprimiu os mecanismos dominados por plasticidade e levou a debris removidos da camada de óxidos. Esta análise está representada pela FIG.(6.90).

As figuras a seguir representam o sistema sequencial, FIG.(6.87 a 6.89):

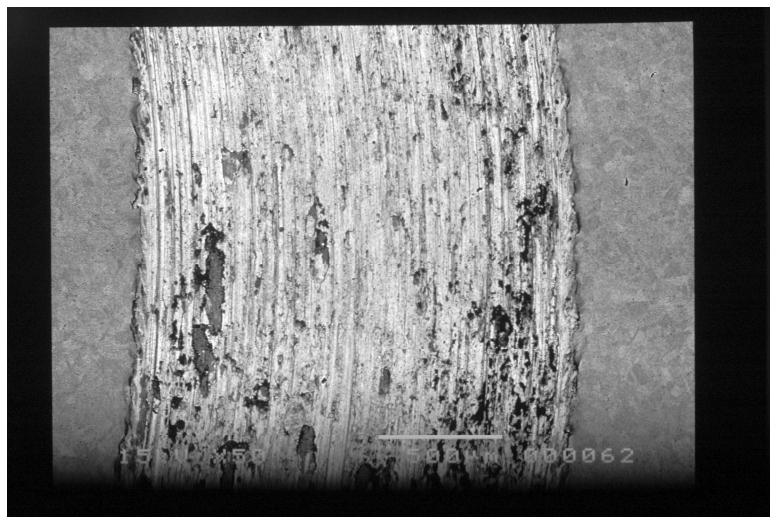


FIGURA 6.87: Trilha de desgaste do sistema sequencial (50 X – BEI).

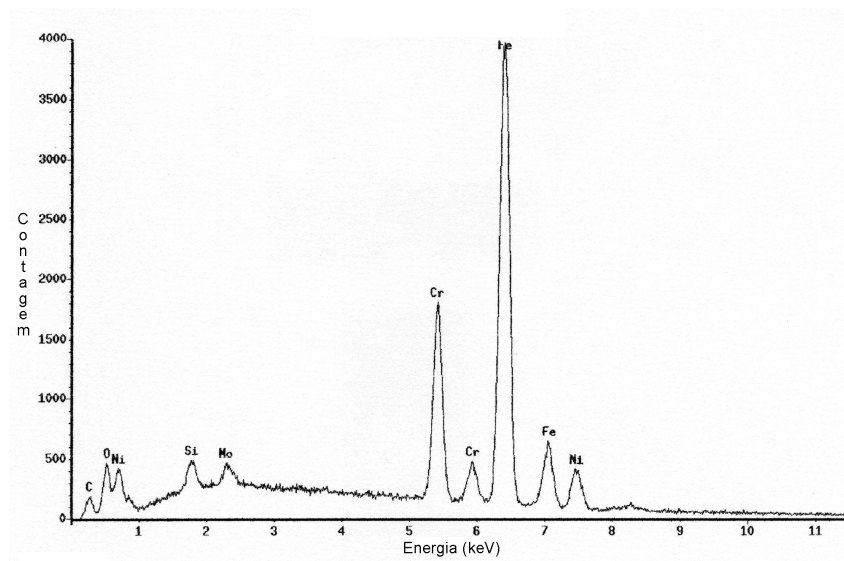


FIGURA 6.88: Espectro EDS na trilha de desgaste do sistema sequencial.

A quantificação por EDS do oxigênio no interior da trilha forneceu os valores de 4,99% em peso e 11,15% atômico. A profundidade máxima da trilha de desgaste medida por perfilometria apresentou um valor de 55 μm . A FIG.(6.89) apresenta a imagem de mapeamento por raios X do sinal de oxigênio no interior da trilha:

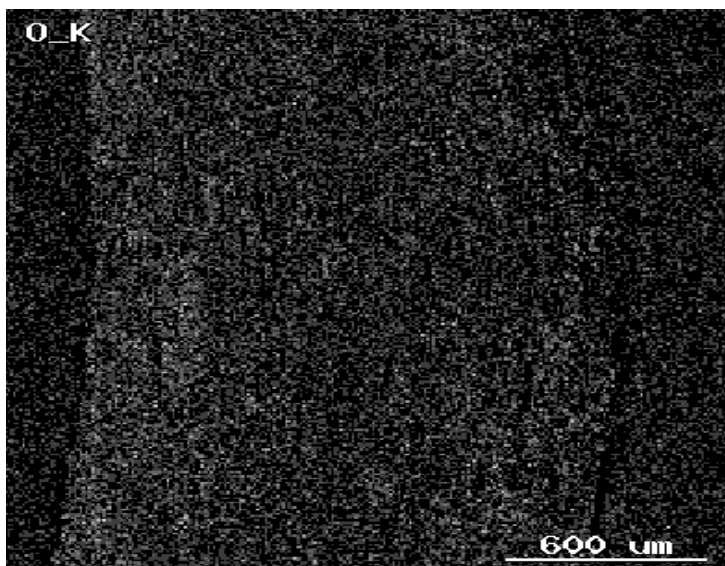


FIGURA 6.89: Mapeamento por raios X para detecção de oxigênio na trilha de desgaste do sistema sequencial.

Do mesmo modo que ocorreu no sistema carbonetado, aqui também se observou a presença significativa de oxigênio na trilha de desgaste. O aspecto da trilha de desgaste obtido em MEV (FIG.(6.87)) tem aparência muito similar ao do aço, substrato AISI 316 (FIG.(6.71)). Como a profundidade de modificação superficial é menor no sistema sequencial, provavelmente atingiu-se o substrato, mesmo em cargas menores. O estágio relativo a camada nitretada não foi detectado na curva, a uma carga menor. O período *running-in* englobou o estágio de desgaste da camada nitretada.

Durante os ensaios em ambos os sistemas foi observado que enquanto ocorria a oscilação do coeficiente de atrito, os debrís possuíam a cor marrom. Quando as oscilações cessavam, os debrís passavam a ter coloração prateada (metálica), FIG.(6.90).



FIGURA 6.90: Debris correspondentes ao primeiro estágio de desgaste - μ oscilatório (esquerda) e segundo estágio de desgaste (direita) (foto digital).

Desta forma, optou-se por fazer a análise dos debris nesses dois estágios com o intuito de esclarecer os mecanismos presentes nos diferentes estágios de desgaste.

As FIG.(6.91 a 6.93) mostram as imagens obtidas por MEV e análise EDS dos debris no primeiro estágio de desgaste (onde ocorreram oscilações na curva de coeficiente de atrito X distância):

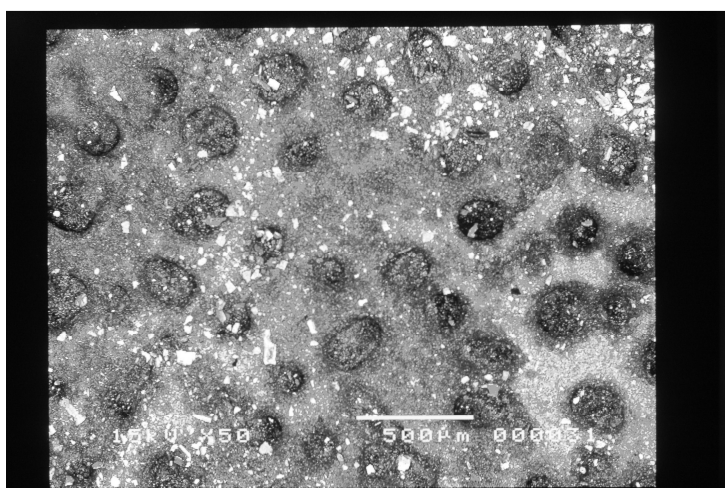


FIGURA 6.91: Debris de coloração marrom referentes ao período de oscilação do coeficiente de atrito (50X – BEI).

Na FIG.(6.91) os debris correspondem aos pontos de tonalidade mais clara. A FIG.(6.92) mostra esses debris com um aumento maior:

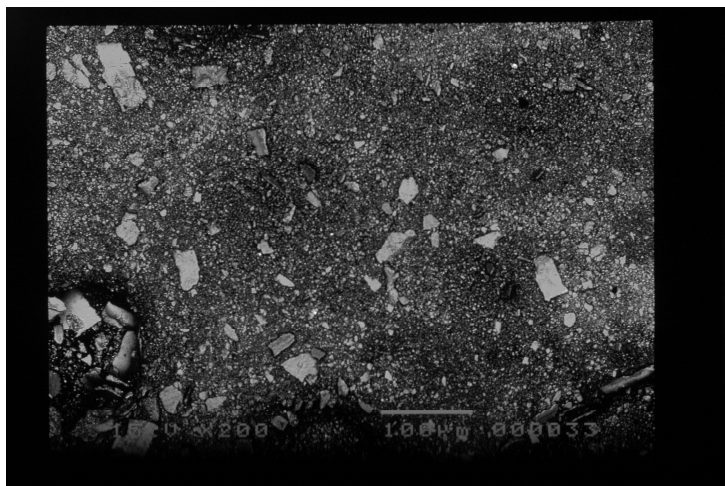


FIGURA 6.92: Debris de coloração marrom referentes ao período de oscilação do coeficiente de atrito (200X – BEI).

A análise EDS, FIG.(6.93), apresentou uma quantificação de 56,63% atômico (27,56% em peso) de oxigênio nos debris referentes ao primeiro estágio de desgaste (estágio com coeficiente de atrito oscilatório).

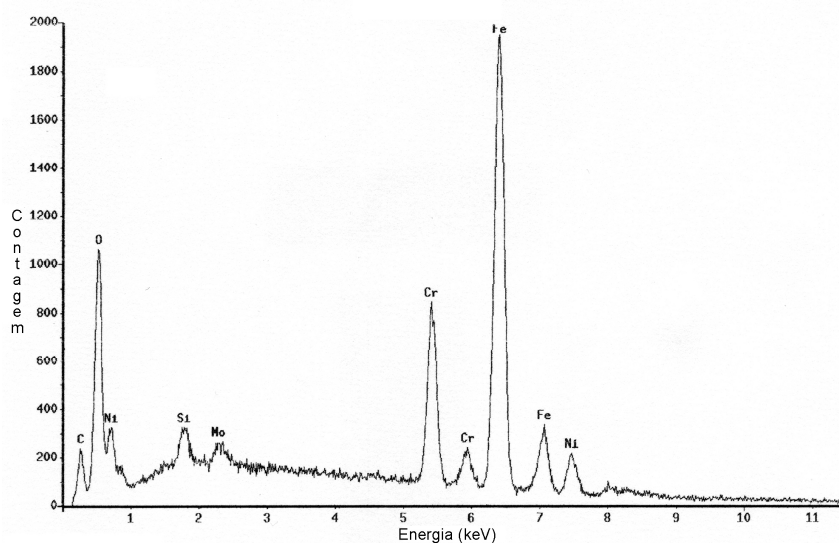


FIGURA 6.93: Espectro EDS sobre os debris correspondentes ao 1º estágio de desgaste (μ oscilatório).

As FIG.(6.94 a 6.96) mostram as imagens MEV e análise EDS dos debris correspondentes ao último estágio de desgaste (sem oscilação no coeficiente de atrito):

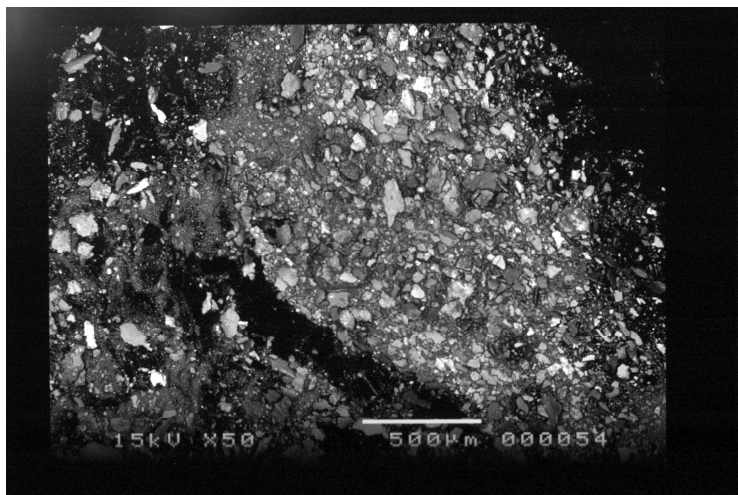


FIGURA 6.94: Debris de coloração cinza referentes ao estágio final de desgaste (50X – BEI).

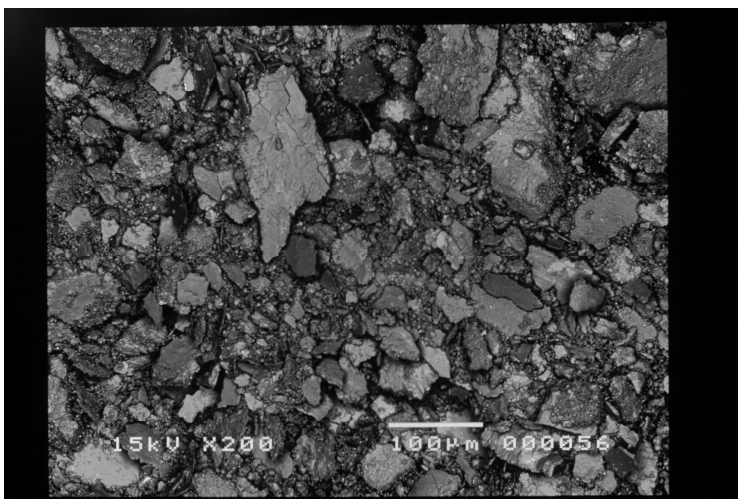


FIGURA 6.95: Debris de coloração cinza referentes ao estágio final de desgaste (200X – BEI).

A análise por EDS, FIG.(6.96) revelou uma concentração de oxigênio de 27% atômico (10% em peso); valor muito menor que o encontrado nos debris referentes ao primeiro estágio de desgaste.

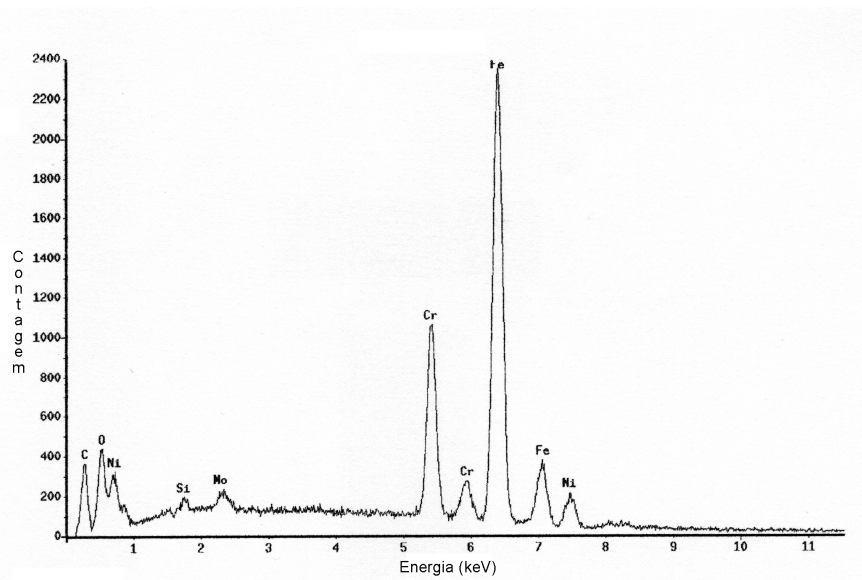


FIGURA 6.96: Espectro EDS sobre os debris correspondentes ao 2º estágio de desgaste.

Estes resultados confirmaram a hipótese de que o estágio oscilatório no coeficiente de atrito está relacionado com a grande quantidade de óxidos formados durante o deslizamento. Comparando as figuras 6.91 X 6.94 e 6.92 X 6.95 percebe-se que os debris referentes ao último estágio de desgaste são significativamente maiores que aqueles correspondentes ao primeiro estágio. Tal fato corrobora a afirmação de que os debris maiores são provenientes do substrato, que tendo uma resistência menor ao desgaste que os sistemas tratados a plasma, gerou debris de tamanhos maiores devido provavelmente a um regime de desgaste mais severo.

A quantificação do volume desgastado por perfilometria 3D e aplicação da equação de Archard para o cálculo da taxa de desgaste e do coeficiente k são mostrados na sequência. A FIG.(6.97) mostra a trilha de desgaste do sistema carbonetado após o tratamento descrito na seção (5.3.4.2).

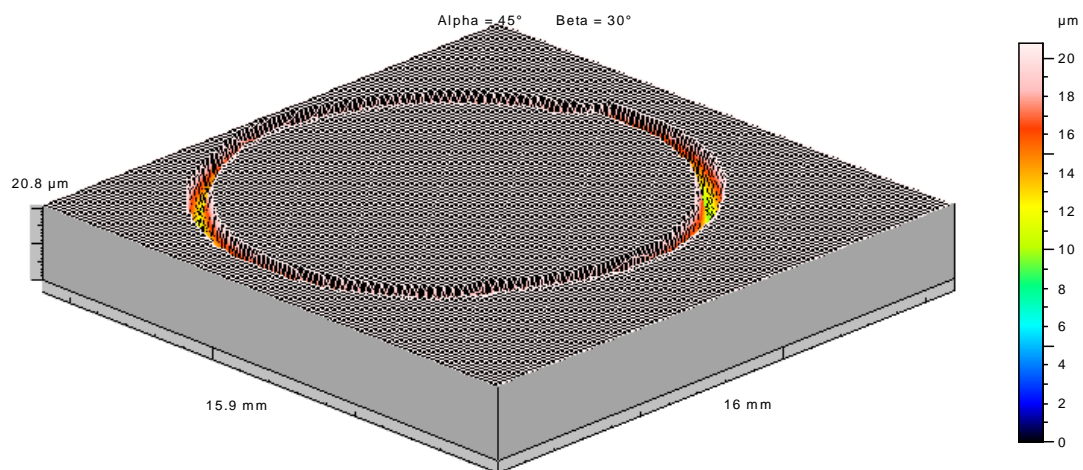


FIGURA 6.97: Perfilometria 3D da trilha de desgaste do sistema carbonetado.

A trilha de desgaste do sistema sequencial é mostrada a seguir, FIG.(6.98):

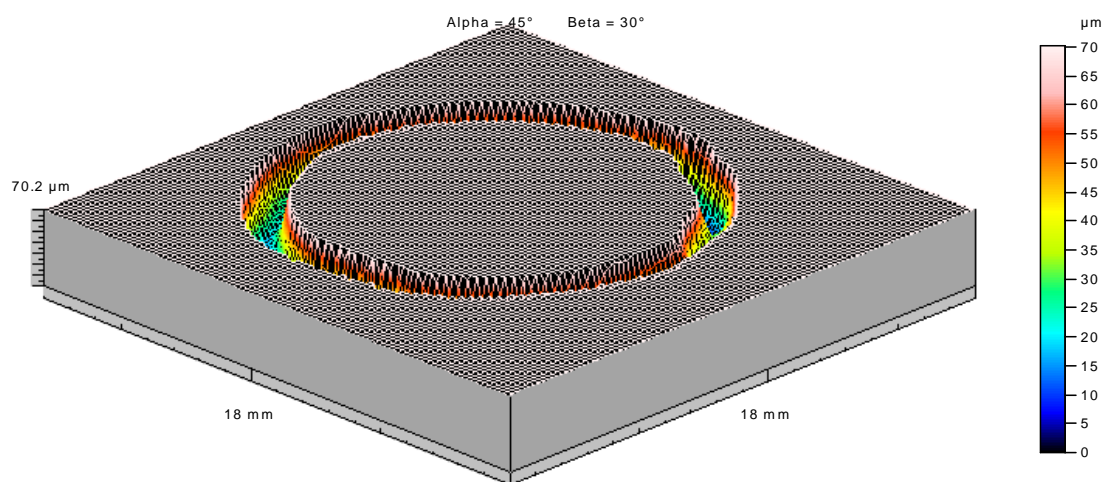


FIGURA 6.98: Perfilometria 3D da trilha de desgaste do sistema sequencial.

A TAB.(6.12) apresenta os valores do volume desgastado, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste k :

TABELA 6.12: Valores de volume de desgaste, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste.

Sistema	Volume (mm ³)	Taxa (mm ³ /m)	k (mm ³ /Nm)
Carbonetado	0,135 ± 0,015	(5,08 ± 0,56) x 10 ⁻⁵	(5,08 ± 0,56) x 10 ⁻⁶
Sequencial	1,79 ± 0,11	(6,72 ± 0,40) x 10 ⁻⁴	(6,72 ± 0,40) x 10 ⁻⁵

Mesmo com a redução da força normal de 15 N para 10 N, o sistema sequencial teve uma taxa de desgaste 13 vezes maior que o sistema carbonetado. Este resultado mostra que uma camada de austenita expandida mais profunda é mais efetiva contra o desgaste do que uma camada superficialmente mais dura, porém, menos profunda. Observando os gráficos do comportamento do coeficiente de atrito ao longo do deslizamento (FIG.(6.82 e 6.83)), percebe-se que no sistema carbonetado o substrato foi atingido em 1900 m, enquanto no sistema sequencial o substrato foi atingido em 1600 m. O tratamento de carbonetação a plasma sobre o aço inoxidável AISI 316 foi mais eficiente na melhoria da resistência ao desgaste do que o tratamento sequencial.

6.10.1.3 – Força Normal de 20 N (Sistemas Duplex Carbonetado e Duplex Sequencial)

Sob 15 N de força normal não houve diferenciação do volume desgastado entre os sistemas duplex, ambos apresentaram desgaste abaixo do limite de detecção do perfilômetro. Desta forma, optou-se por realizar novos testes com o aumento da força para 20 N e aumento da distância de deslizamento de 2000 m para 2500 m. As FIG.(6.99 e 6.100) mostram o comportamento do coeficiente de atrito ao longo do deslizamento dos sistemas duplex carbonetado e duplex sequencial, respectivamente.

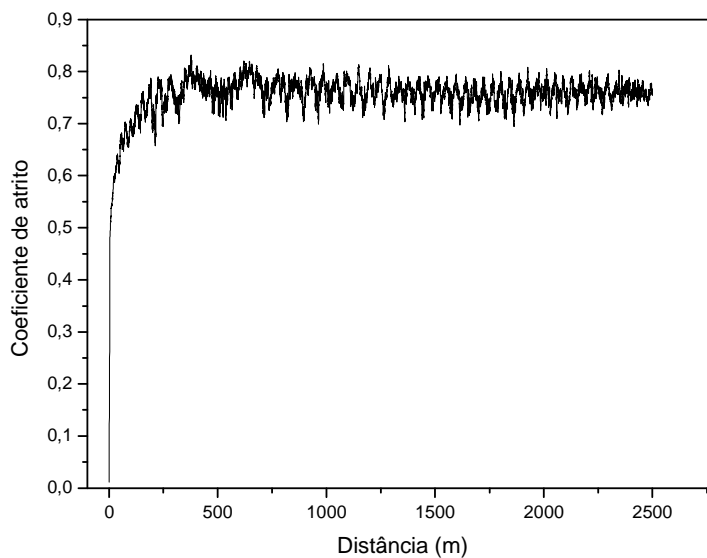


FIGURA 6.99: Coeficiente de atrito do sistema duplex carbonetado.

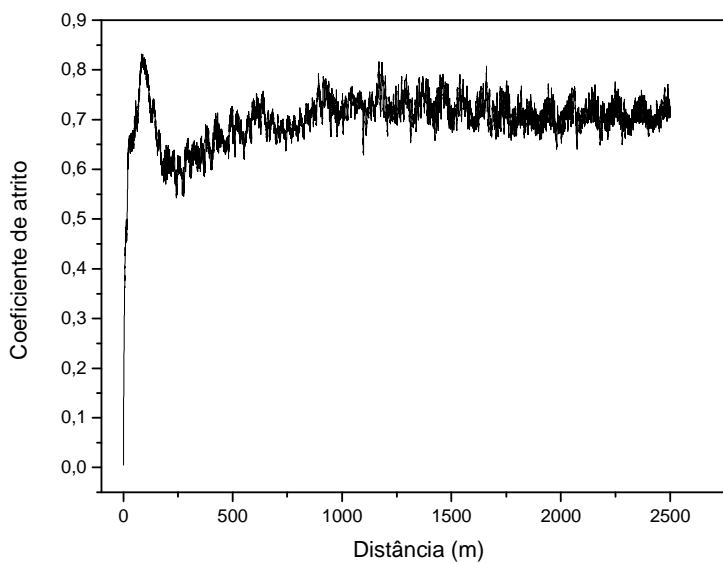


FIGURA 6.100: Coeficiente de atrito do sistema duplex sequencial.

Comparativamente, o comportamento do coeficiente de atrito ao longo do deslizamento foi semelhante, isto é, estável com oscilações de pequena amplitude e período. Ambos os sistemas duplex apresentaram um coeficiente médio de 0,75 nas condições estudadas.

A FIG.(6.101) mostra a imagem feita por MEV da trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado:



FIGURA 6.101: Imagem por MEV da trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado (50X – SEI).

A análise EDS e o mapeamento por raios X para a identificação do alumínio, FIG.(6.102 e 6.103), mostraram que o revestimento não foi removido, ou seja, o substrato não foi atingido mesmo sob força normal de 20 N e distância de deslizamento de 2500 m. A profundidade máxima da trilha medida por perfilometria apresentou um valor de 0,5 μm . Pela análise EDS visualiza-se uma ligeira quantidade de oxigênio e tungstênio (proveniente da esfera) no interior da trilha de desgaste. A FIG.(6.102) também mostra a completa ausência do sinal de Fe no interior da trilha de desgaste.

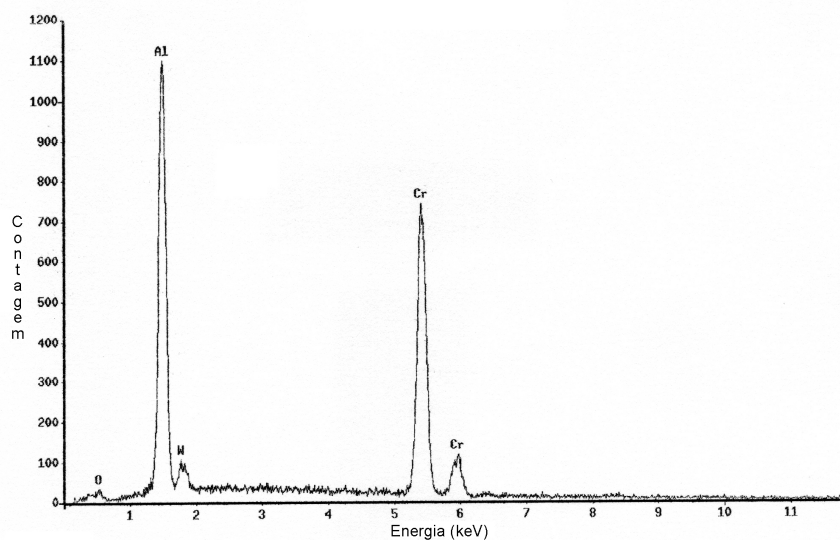


FIGURA 6.102: Espectro EDS da trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.

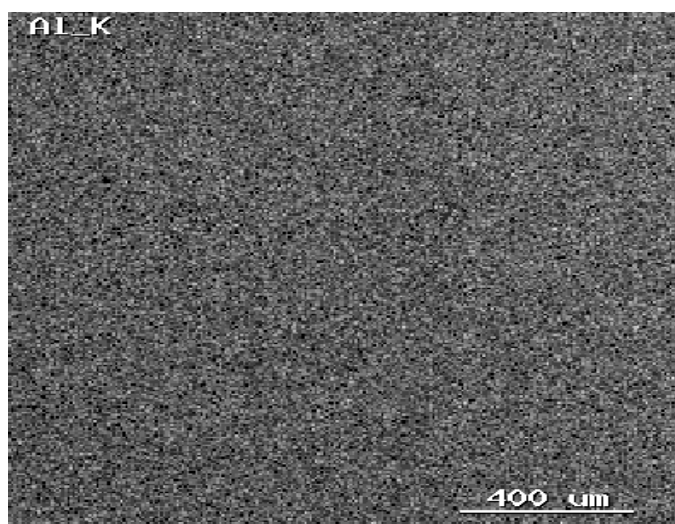


FIGURA 6.103: Mapeamento por raios X sobre a trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado – Elemento alumínio.

A FIG.(6.104) mostra a imagem feita por MEV da trilha de desgaste do sistema duplex sequencial:

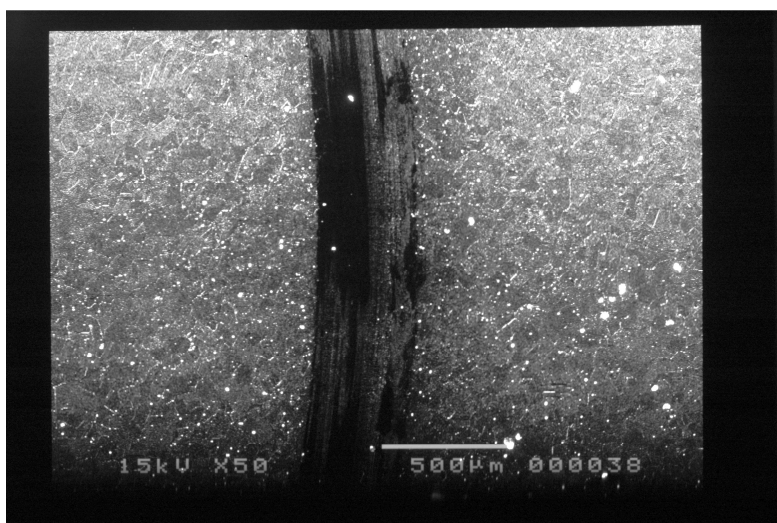


FIGURA 6.104: Imagem por MEV da trilha de desgaste do sistema duplex sequencial (50X – SEI).

Da mesma forma como ocorreu no sistema duplex carbonetado, a análise EDS e o mapeamento por raios X para a identificação do alumínio, FIG.(6.105 e 6.106), mostraram que o revestimento não foi removido, ou seja, o substrato não foi atingido mesmo sob força de 20 N e distância de deslizamento de 2500 m. A profundidade máxima da trilha medida por perfilometria apresentou um valor de 0,7 μm . A análise EDS também mostrou uma

ligeira quantidade de tungstênio no interior da trilha de desgaste e completa ausência do sinal de Fe.

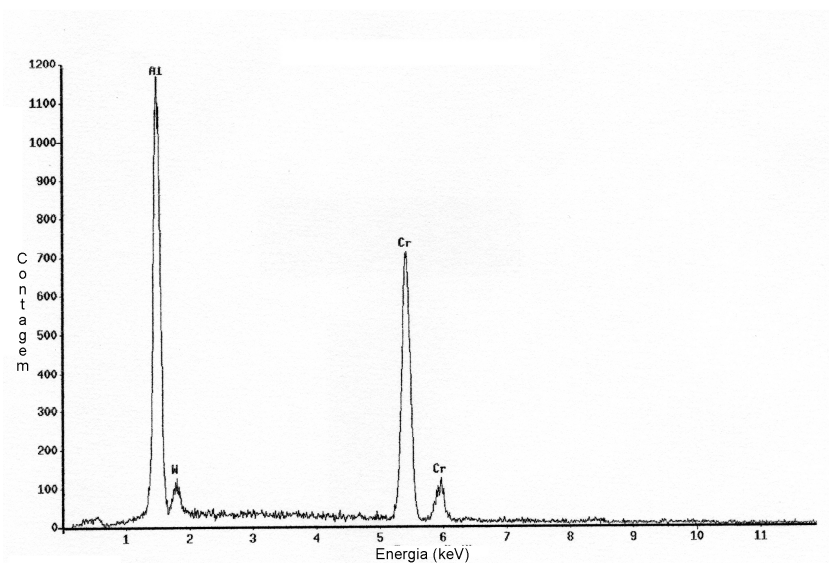


FIGURA 6.105: Espectro EDS da trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.

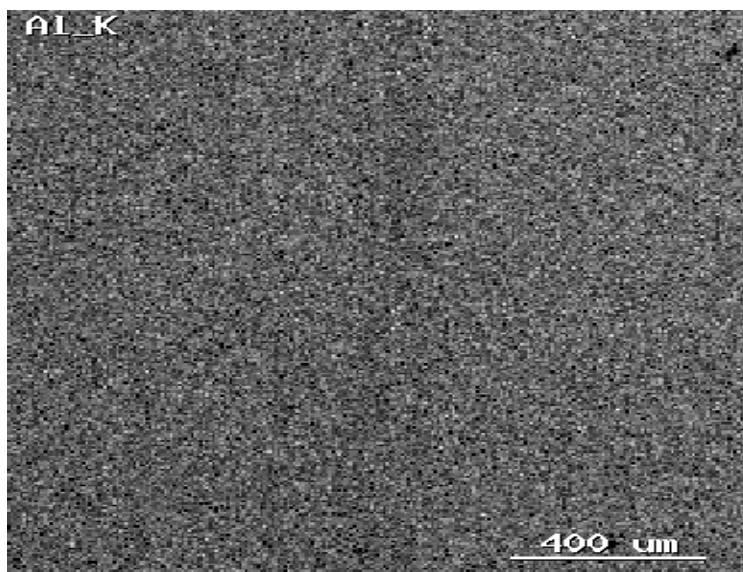


FIGURA 6.106: Mapeamento por raios X sobre a trilha de desgaste do sistema duplex sequencial – Elemento alumínio.

Estes resultados mostraram a eficiência do recobrimento de (Cr,Al)N sobre as camadas tratadas a plasma no processo de desgaste. Para a quantificação desta eficiência, a seguir são mostrados os estudos por perfilometria 3D sobre as trilhas de desgaste para o cálculo do volume desgastado, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste k :

A FIG.(6.107) mostra a imagem obtida por perfilometria 3D sobre a trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado após o tratamento descrito na seção (5.3.4.2):

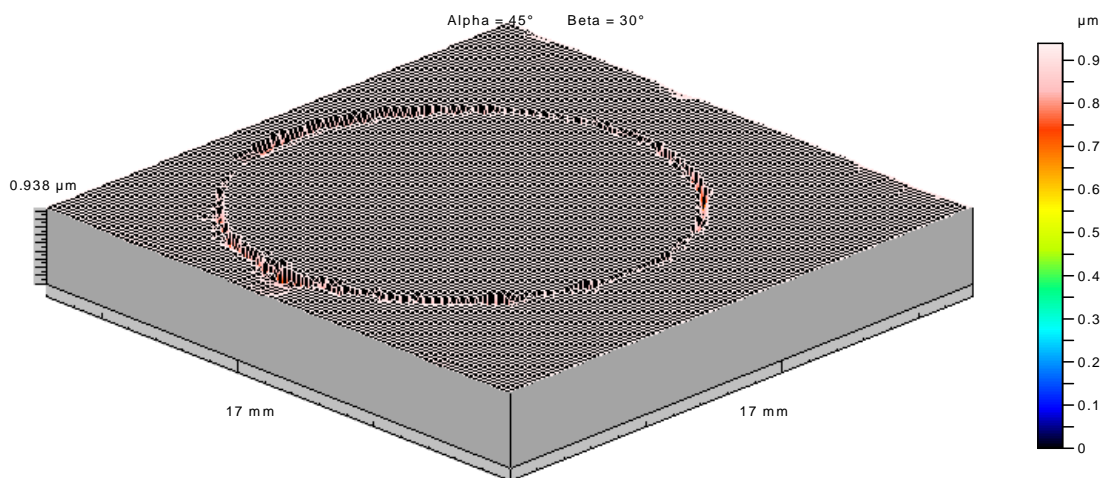


FIGURA 6.107: Imagem de perfilometria 3D sobre a trilha de desgaste do sistema duplex carbonetado.

A FIG.(6.108) apresenta a trilha de desgaste obtida por perfilometria 3D do sistema duplex sequencial:

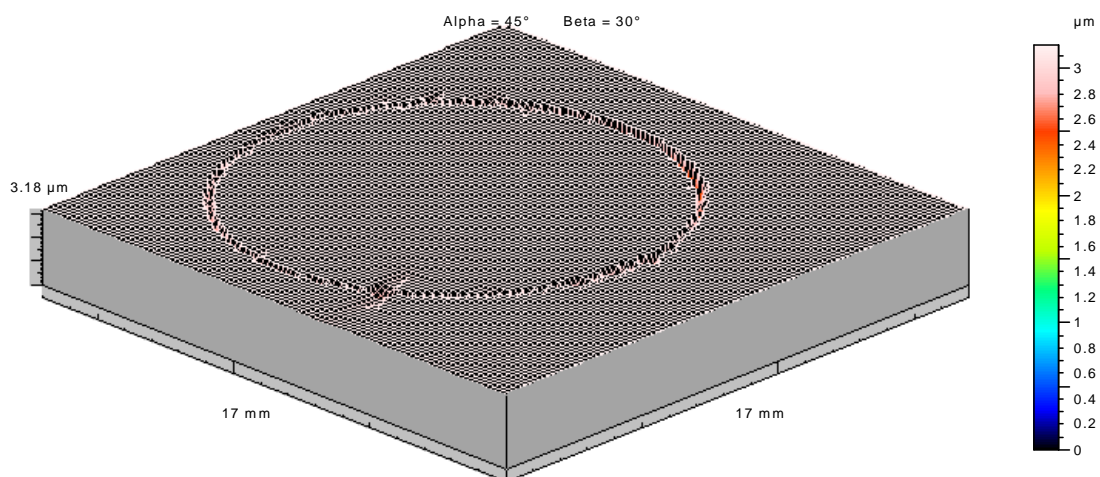


FIGURA 6.108: Imagem de perfilometria 3D sobre a trilha de desgaste do sistema duplex sequencial.

A TAB.(6.13) apresenta os valores do volume desgastado, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste k :

TABELA 6.13: Valores de volume de desgaste, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste.

Sistema	Volume (mm ³)	Taxa (mm ³ /m)	k (mm ³ /Nm)
Duplex Carbonetado	0,0020 ± 0,0001	(8,0 ± 0,4) x 10 ⁻⁷	(4,0 ± 0,2) x 10 ⁻⁸
Duplex Sequencial	0,0050 ± 0,0002	(2,0 ± 0,1) x 10 ⁻⁶	(1,00 ± 0,04) x 10 ⁻⁷

O sistema duplex carbonetado apresentou um desempenho superior ao duplex sequencial. A taxa de desgaste do sistema duplex carbonetado foi 2,5 vezes menor. Pode-se afirmar que o fato do recobrimento no sistema duplex carbonetado estar sobre uma camada de endurecimento mais profunda contribuiu para um melhor desempenho em relação ao duplex sequencial.

6.10.2 – Desgaste por Erosão Cavitação Vibratória

A TAB.(6.14) apresenta os valores do tempo de incubação, da máxima taxa de erosão (MTE) e da perda de massa acumulada (PMA) para um determinado tempo selecionado (2000 minutos). O tempo de incubação nominal (t_{in}) foi calculado seguindo a metodologia descrita na seção (5.5.1) aplicada aos gráficos das FIG.(6.109 a 6.112).

TABELA 6.14: Valores do tempo de incubação, máxima taxa de erosão e perda de massa acumulada em 2000 minutos de todos os sistemas.

Sistema	Tempo de Incubação (min)	MTE (mg/min)	PMA (mg) (2000 min)
Substrato	52,57 ± 4,73	0,109 ± 0,009	212,3 ± 19,1
Carbonetado	750,33 ± 52,50	0,0761 ± 0,0053	95,1 ± 6,7
Duplex Carbonetado	1374,27 ± 72,09	0,0513 ± 0,0026	32,1 ± 1,7
Sequencial	402,17 ± 36,18	0,0736 ± 0,0066	117,6 ± 10,6
Duplex Sequencial	1185,23 ± 70,11	0,0772 ± 0,0046	62,9 ± 3,8

A análise da máxima taxa de erosão (MTE) deve ser feita com cautela, visto que a taxa de erosão (perda de material) não é constante com o tempo, ocorre mudanças de acordo com os vários estágios da erosão, FIG.(6.112). A análise dos dados obtidos torna-se mais complexa devido às diferentes propriedades do material ao longo da espessura. Ao invés de uma comparação direta dos valores do parâmetro MTE, foi fixado o tempo de 2000 minutos e calculado a perda de massa acumulada nesse período de erosão acelerada. As equações 6.3 a 6.7 representam as regressões lineares (período acelerado) realizadas nas curvas de erosão cavitacional vibratória da FIG.(6.112):

$$y = 1,09 \times 10^{-4} X - 5,73 \times 10^{-3}: \text{Substrato} \quad \text{Eq.(6.3)}$$

$$y = 7,61 \times 10^{-5} X - 5,71 \times 10^{-2}: \text{Carbonetado} \quad \text{Eq.(6.4)}$$

$$y = 5,13 \times 10^{-5} X - 7,05 \times 10^{-2}: \text{Duplex Carbonetado} \quad \text{Eq.(6.5)}$$

$$y = 7,36 \times 10^{-5} X - 2,96 \times 10^{-2}: \text{Sequencial} \quad \text{Eq.(6.6)}$$

$$y = 7,72 \times 10^{-5} X - 9,15 \times 10^{-2}: \text{Duplex Sequencial} \quad \text{Eq.(6.7)}$$

Considerando o tempo de 2000 minutos pode-se dizer em relação ao substrato que o sistema carbonetado apresentou perda de massa acumulada 2,23 vezes menor, o duplex carbonetado 6,61 vezes menor, o sequencial 1,81 vezes menor e o duplex sequencial 3,38 vezes menor.

As FIG.(6.109 a 6.112) comparam a perda de massa acumulada (PMA) em função do tempo de erosão cavitacional entre os sistemas. Primeiramente foi feita a comparação entre os sistemas substrato, carbonetado e sequencial para averiguar os efeitos dos tratamentos a plasma sobre o tempo de incubação. Em seguida ocorreu a comparação entre os sistemas carbonetado e duplex carbonetado e entre o sequencial e duplex sequencial, para verificar o efeito do revestimento de (Cr,Al)N. Finalmente é feita a comparação de todos os sistemas com o intuito de se ter uma visão geral dos comportamentos frente a erosão cavitacional.

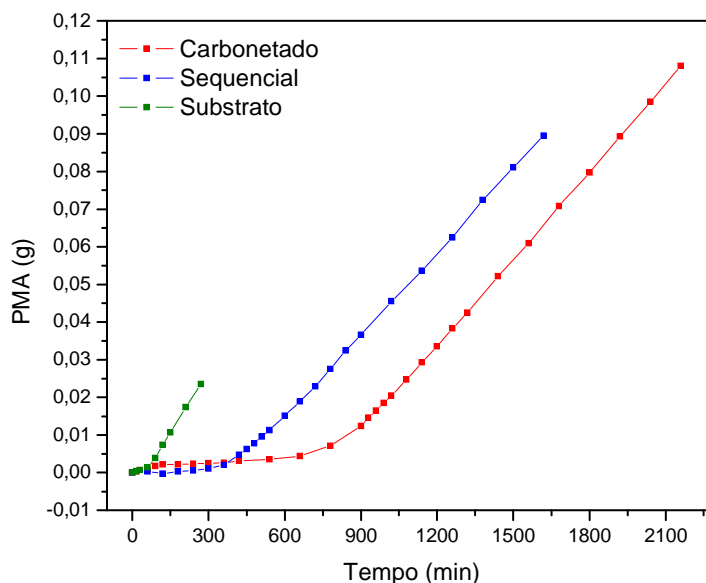


FIGURA 6.109: Perda de massa acumulada por tempo de cavitação dos sistemas substrato, carbonetado e sequencial.

Ambos os tratamentos a plasma propiciaram melhor desempenho na resistência a cavitação. O tempo de incubação do sistema carbonetado teve um aumento de 1326% e do sequencial 666% em relação ao aço inoxidável austenítico AISI 316 (TAB.(6.14)). Não foi possível prolongar o teste do aço inoxidável AISI 316 devido à deterioração da amostra. A partir desta análise inicial pode-se fazer algumas observações:

O tempo de incubação do sistema carbonetado foi significativamente maior (86%) que o do sistema sequencial. Sabe-se que um menor tempo de incubação muitas vezes é associado com uma maior rugosidade superficial inicial do sistema [212]. A maior rugosidade superficial favorece a nucleação e o colapso de bolhas/cavidades formadas durante o teste de erosão cavitacional, e, conseqüentemente, aumenta a velocidade da perda de massa nesse período. No entanto, o sistema carbonetado se apresentou mais rugoso que o sistema sequencial e mesmo assim suportou um maior tempo de incubação (menor perda de massa para um dado tempo). Este resultado mostra que não somente a rugosidade, mas também a profundidade da camada modificada juntamente com o nível de endurecimento obtido, exerce um papel importante na determinação do tempo de incubação. Vale lembrar, de acordo com os resultados de MEV/GDOES/dureza transversal, que a profundidade total de camada modificada do sistema carbonetado é maior que do sistema sequencial. Porém, os valores de profundidade de modificação de ambos os sistemas tratados a plasma associados com os valores de dureza foram suficientes e convenientes para promover muito melhor desempenho em relação ao aço inoxidável AISI

316. Os resultados de erosão cavitacional foram análogos aos resultados de desgaste por deslizamento, isto é, o sistema carbonetado teve melhor desempenho que o sistema sequencial.

A FIG.(6.110) faz a comparação entre o sistema carbonetado e o sistema duplex carbonetado:

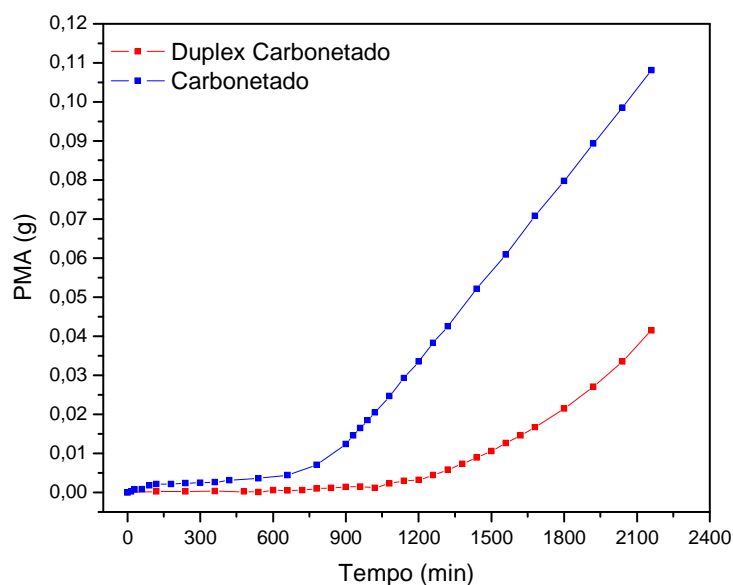


FIGURA 6.110: Perda de massa acumulada por tempo de cavitação dos sistemas carbonetado e duplex carbonetado.

A comparação entre o sistema carbonetado e o respectivo sistema duplex permite afirmar que a deposição de revestimento de (Cr,Al)N contribuiu para o aumento do tempo de incubação. Com a deposição do revestimento, o tempo de incubação aumentou 2542% em relação ao substrato e 83% em relação ao sistema carbonetado (TAB.(6.14)). Pode-se afirmar que o revestimento se mostrou muito eficiente quando depositado sobre uma camada carbonetada de alta dureza e profundidade modificada.

A FIG.(6.111) faz a comparação entre o sistema sequencial e o sistema duplex sequencial:

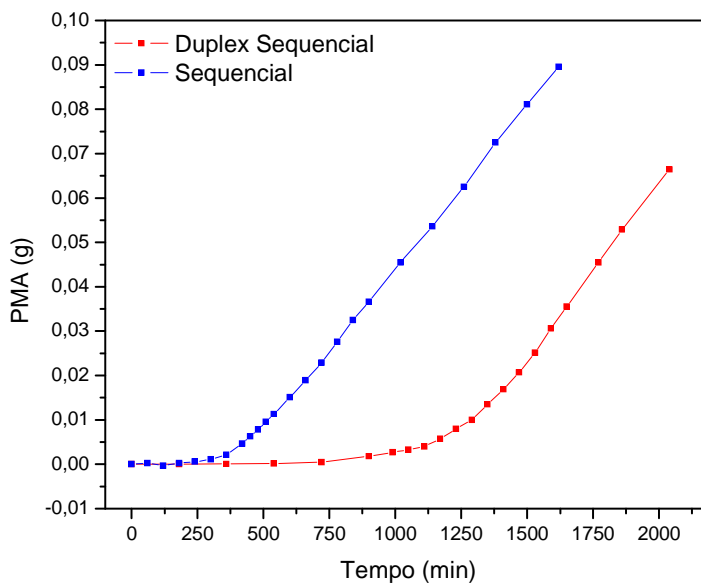


FIGURA 6.111: Perda de massa acumulada por tempo de cavitação dos sistemas sequencial e duplex sequencial.

A comparação entre o sistema sequencial e o respectivo sistema duplex permite afirmar que a deposição do revestimento de (Cr,Al)N aumentou significativamente o tempo de incubação. O tempo de incubação aumentou 2150% em relação ao substrato e 194% em relação ao sistema sequencial (TAB.(6.14)). A FIG.(6.112) faz a comparação entre todos os sistemas:

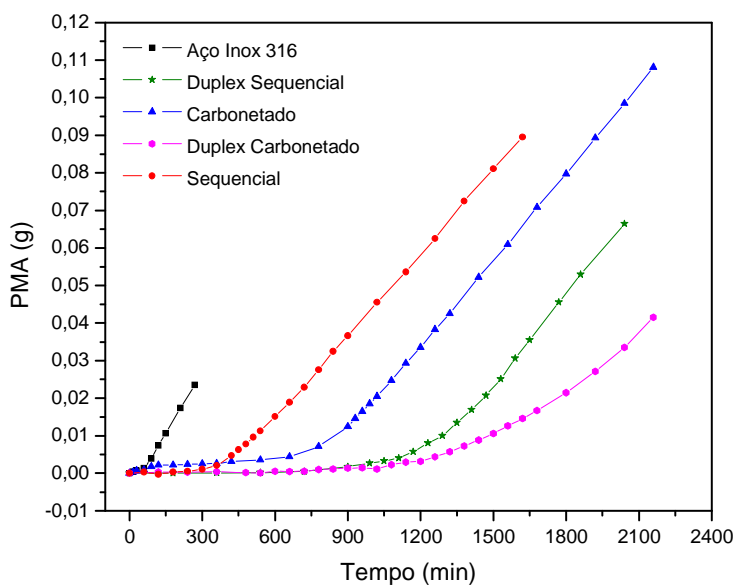


FIGURA 6.112: Comparação da perda de massa acumulada por tempo de cavitação entre todos os sistemas.

Diante do exposto até aqui nesta seção pode-se afirmar que: O tratamento de carbonetação foi mais eficaz na melhoria de desempenho frente à erosão cavitacional que o sequencial. O sistema carbonetado possui maior profundidade de modificação que o sistema sequencial e maior dureza sob maiores níveis de carga. Isso mostra que a determinação do tempo de incubação em superfícies modificadas a plasma está relacionada com a profundidade da camada modificada e com a dureza em maiores níveis de carga, isto é, a dureza do conjugado (substrato + camada modificada). Daí, o sistema duplex carbonetado apresentou melhor desempenho que o duplex sequencial.

O recobrimento se mostrou bastante eficaz no aumento do tempo de incubação. A alta dureza do revestimento e a espessura foram benéficas para o aumento do tempo de incubação. A alta dureza aliada a uma grande profundidade de modificação também é benéfica para o aumento do tempo de incubação, confirmado pelo desempenho do sistema duplex carbonetado. Goulart [212] depositou filmes de (Cr,Al)N por PAPVD sobre substrato de aço ABNT 4140 sem tratamento por difusão a plasma, e verificou que quanto mais espesso o revestimento, maior foi o tempo de incubação. Mancosu [18] ao depositar filmes de CrN por PAPVD sobre aço ABNT 1045 comprovou somente uma limitada melhoria no desempenho em erosão cavitacional. Além disso, Mancosu mostrou que a nitretação a plasma sobre o aço ABNT 1045 foi mais eficiente em aumentar a resistência à erosão cavitacional, comprovando que não somente camadas duras, mas também a produção de um endurecimento com a profundidade são fatores para reduzir o desgaste promovido pelo processo de erosão cavitacional.

Em resumo, a dureza do conjugado juntamente com a profundidade de modificação é determinante para aumentar a resistência à erosão cavitacional.

Visando ao melhor entendimento dos mecanismos de erosão atuantes durante o ensaio de erosão cavitacional dos sistemas estudados foram feitas inicialmente imagens por perfilometria 3D correspondentes a 80% do tempo de incubação. Após a finalização dos testes, foram feitas imagens via MEV, perfilometria 3D e análises EDS para verificar o nível de remoção dos revestimentos. É importante saber não só os valores da perda de massa, mas como ela ocorre, isto é, perda de massa uniforme ou localizada. A FIG.(6.113) apresenta a imagem da superfície do substrato correspondente a 80% de t_{in} (42 min.). As imagens do perfil de rugosidade foram invertidas para facilitar a visualização dos vales/crateras.

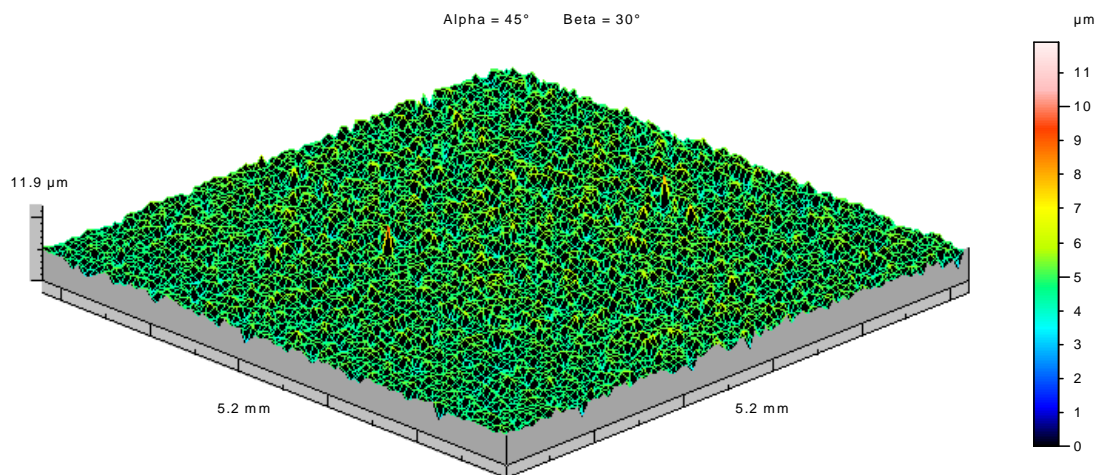


FIGURA 6.113: Perfil de rugosidade da superfície do substrato em 80% t_{in} (42 min.).

Observa-se uma superfície uniforme e sem formação de vales ou picos discrepantes.

As FIG.(6.114 e 6.115) apresentam os perfis de ondulação e rugosidade do sistema carbonetado correspondentes a 80% t_{in} (600 min.):

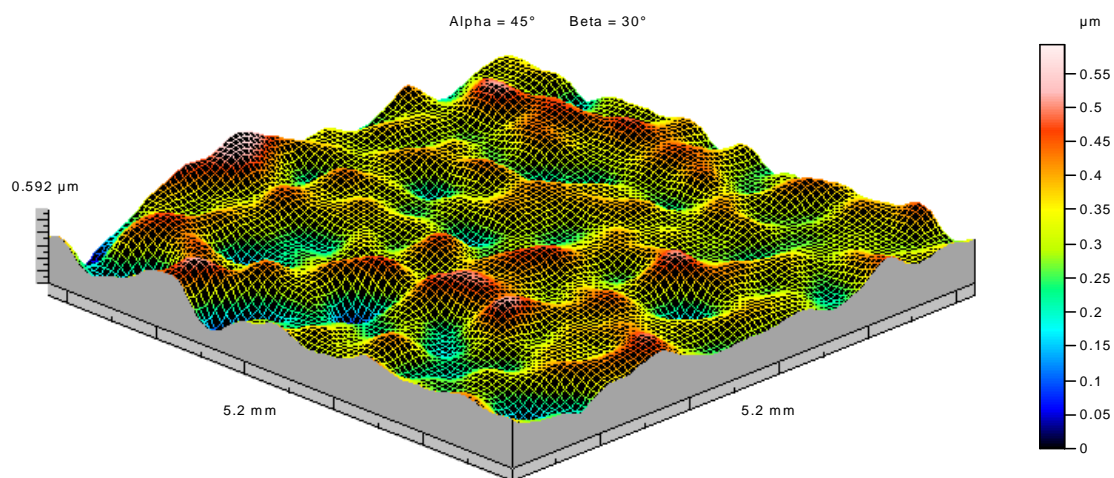


FIGURA 6.114: Perfil de ondulação do sistema carbonetado correspondente a 80% t_{in} (600 min.).

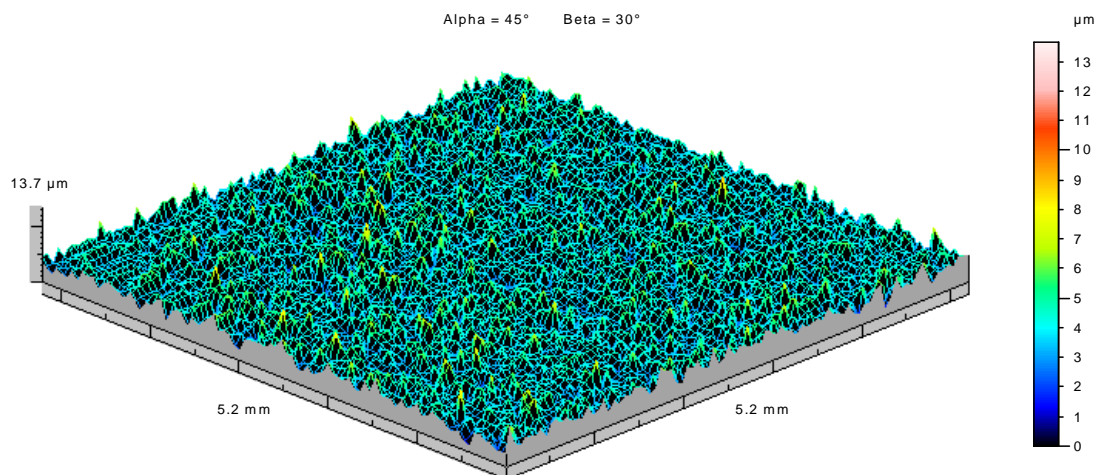


FIGURA 6.115: Perfil de rugosidade do sistema carbonetado correspondente a $80\%t_{in}$ (600 min.).

Pelas FIG.(6.114 e 6.115) pode-se afirmar que não houve formação de crateras; o perfil de ondulação mostrou uma amplitude menor que $0,6 \mu\text{m}$.

Os perfis de ondulação e rugosidade correspondentes a $80\%t_{in}$ (1099 min.) do sistema duplex carbonetado são apresentadas a seguir, FIG.(6.116 e 6.117):

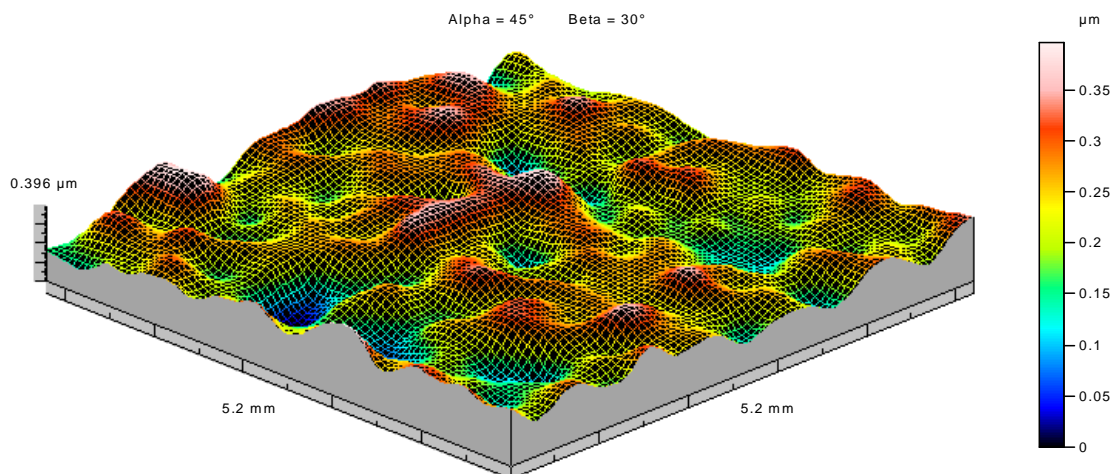


FIGURA 6.116: Perfil de ondulação do sistema duplex carbonetado correspondente a $80\%t_{in}$ (1099 min.).

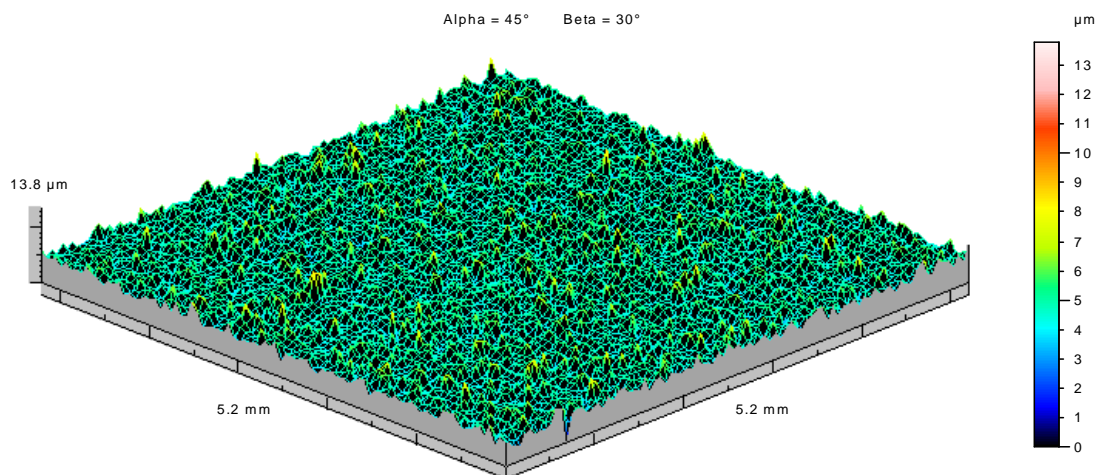


FIGURA 6.117: Perfil de rugosidade do sistema duplex carbonetado correspondente a 80% t_{in} (1099 min.).

Observa-se que não houve formação de crateras e o perfil de ondulação mostrou uma amplitude menor que 0,4 μm . Ou seja, ao longo de 80% t_{in} o revestimento depositado sobre a camada carbonetada contribuiu para a preservação da superfície; a amplitude do perfil de ondulação diminuiu em comparação com o sistema carbonetado.

As FIG.(6.118 e 6.119) mostram os perfis de ondulação e rugosidade do sistema sequencial correspondente a 80% t_{in} (322 min.):

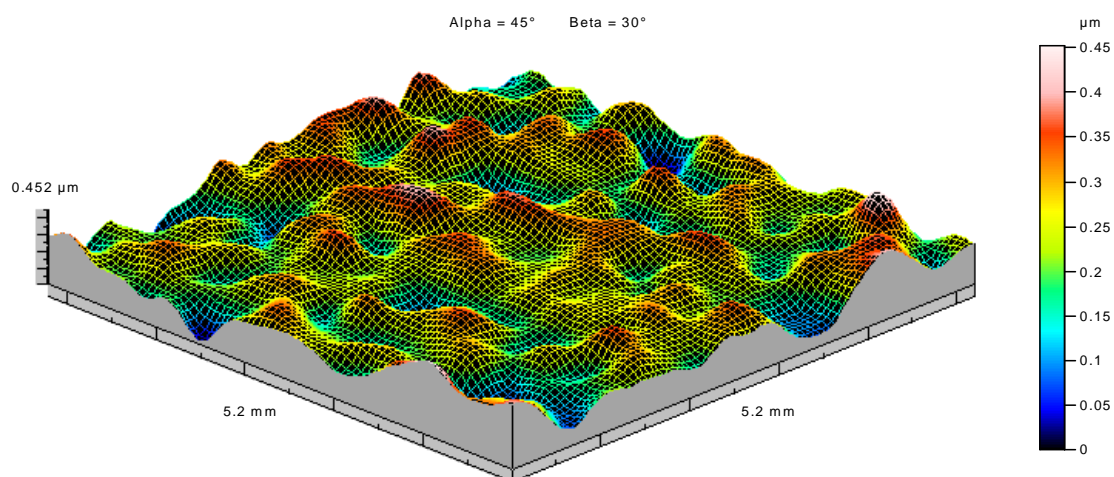


FIGURA 6.118: Perfil de ondulação do sistema sequencial correspondente a 80% t_{in} (322 min.).

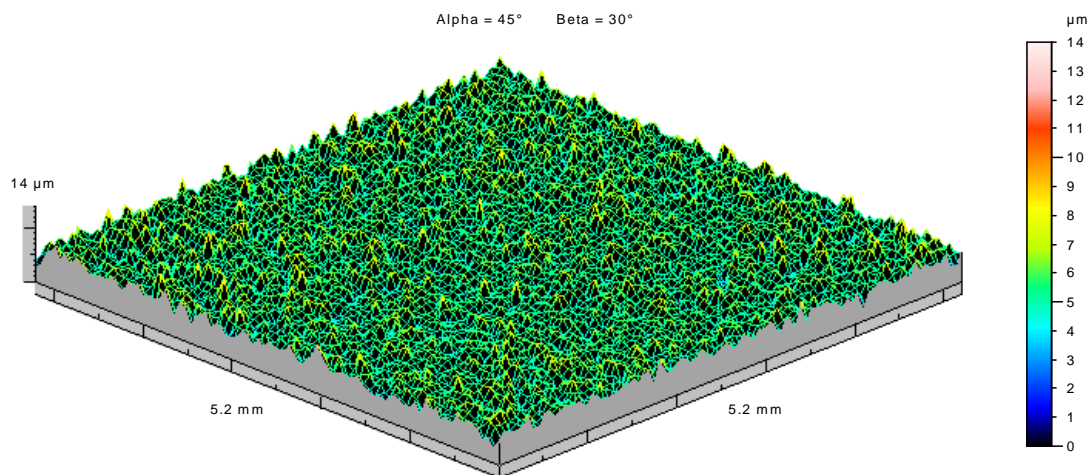


FIGURA 6.119: Perfil de rugosidade do sistema sequencial correspondente a $80\%t_{in}$ (322 min.).

O perfil de ondulação mostrou uma amplitude pequena ($< 0,5 \mu\text{m}$); juntamente com a análise da FIG.(6.119) pode-se afirmar que não houve formação de cratera.

Os perfis de ondulação e rugosidade correspondentes a $80\%t_{in}$ (948 min.) do sistema duplex sequencial são apresentadas a seguir, FIG.(6.120 e 6.121):

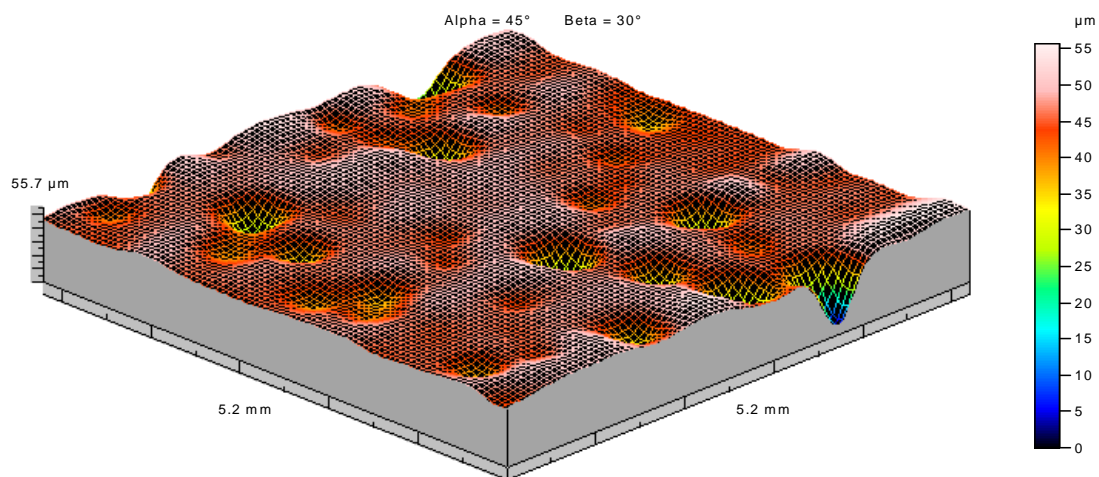


FIGURA 6.120: Perfil de ondulação do sistema duplex sequencial correspondente a $80\%t_{in}$ (948 min.).

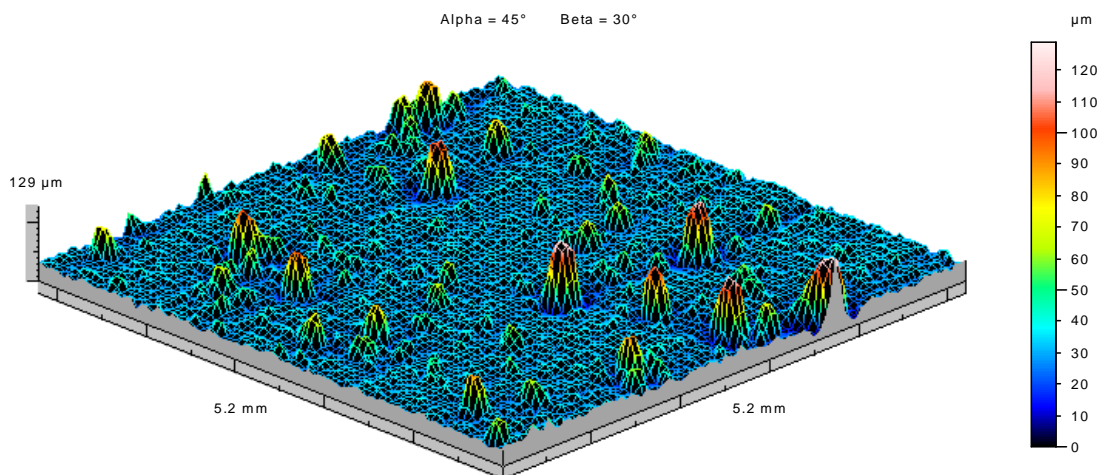


FIGURA 6.121: Perfil de rugosidade do sistema duplex sequencial correspondente a $80\%t_{in}$ (948 min.).

Diferentemente dos resultados dos demais sistemas, aqui houve formação de crateras ao longo do tempo de incubação. Observa-se um perfil de ondulação com amplitude maior que $50 \mu\text{m}$. Este resultado foi inesperado; esperava-se comportamento próximo ao do sistema duplex carbonetado devido ao recobrimento de $(\text{Cr,Al})\text{N}$. Provavelmente, devido à pequena profundidade de modificação a plasma (camada sequencial) não houve suporte mecânico suficiente para o recobrimento. A erosão localizada ocorreu sobre o recobrimento e gerou canais para a propagação da erosão. Mesmo não havendo perda significativa de massa, ocorreram danos localizados. De qualquer forma, tal resultado merece investigações adicionais.

As imagens obtidas via MEV, perfilometria 3D (perfil de ondulação e rugosidade) e análises EDS após o término do teste de erosão cavitação são apresentadas na sequência. As FIG.(6.122 a 6.124) representam a superfície do substrato. As imagens dos perfis de rugosidade foram invertidas para melhor visualização da geração de crateras. Após a apresentação das imagens de todos os sistemas é mostrada a tabela com os valores dos parâmetros de rugosidade.

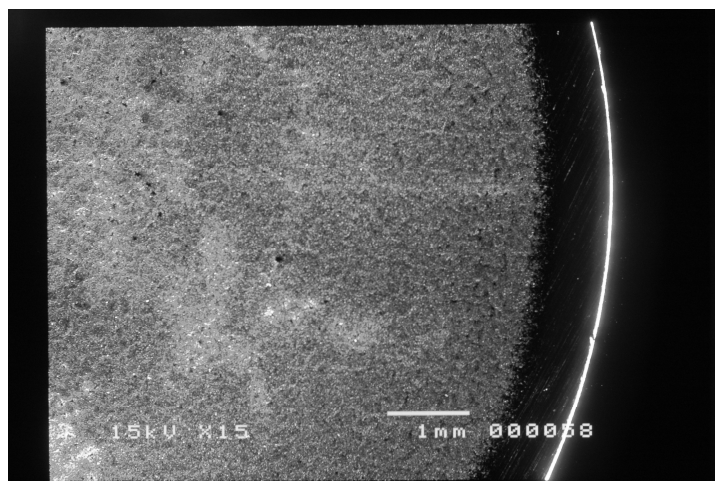


FIGURA 6.122: Imagem MEV do aço inoxidável AISI 316 após cavitação (270 min.)(15X).

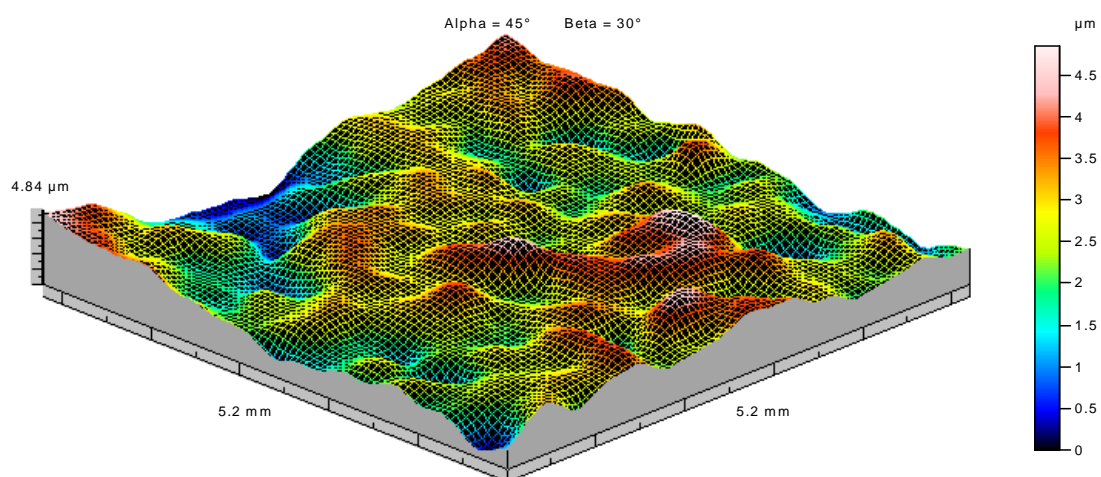


FIGURA 6.123: Perfil de ondulação do aço AISI 316 após a cavitação (270 min.).

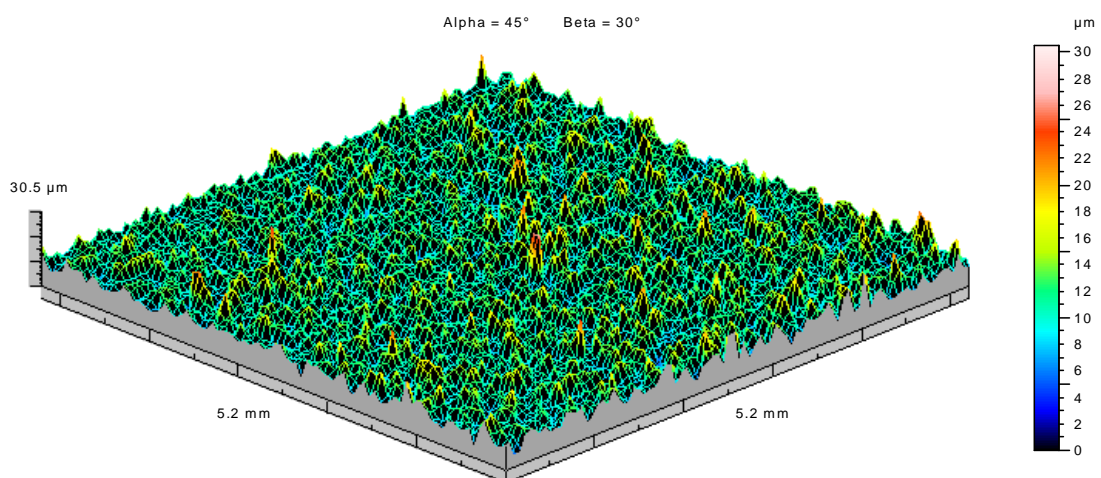


FIGURA 6.124: Perfil de rugosidade do aço AISI 316 após a cavitação (270 min.).

No sistema aço inoxidável AISI 316 notou-se uma uniformidade na erosão, ou seja, uma característica homogênea dos defeitos na superfície. Este comportamento é característico de um material homogêneo em relação às suas propriedades mecânicas (estrutura homogênea) ao longo da profundidade, ou seja, que não possui nenhum tipo de revestimento ou tratamento superficial, e, portanto espera-se uma resistência à erosão cavitacional homogênea ao longo da profundidade. Isso refletiu também nos valores dos parâmetros de amplitude e simetria; o baixo valor de S_a conjugado com S_{sk} muito próximo de zero e S_{ku} próximo a três é decorrente do desgaste homogêneo (TAB.(6.15)). O S_{ku} igual a três, significa uma superfície gaussiana, ou seja, distribuição normal de amplitudes. O fato da erosão ter sido homogênea implicou que não houve geração de vales ou picos discrepantes. O valor de S_{sk} negativo indica uma concentração de material próximo à superfície, que significa predominância de vales ou pites. Todos os sistemas apresentaram S_{sk} negativo e S_v maior que S_p , decorrente da geração de crateras pela erosão.

As FIG.(6.125 a 6.127) representam a superfície do sistema carbonetado após a erosão cavitacional (2160 min.):

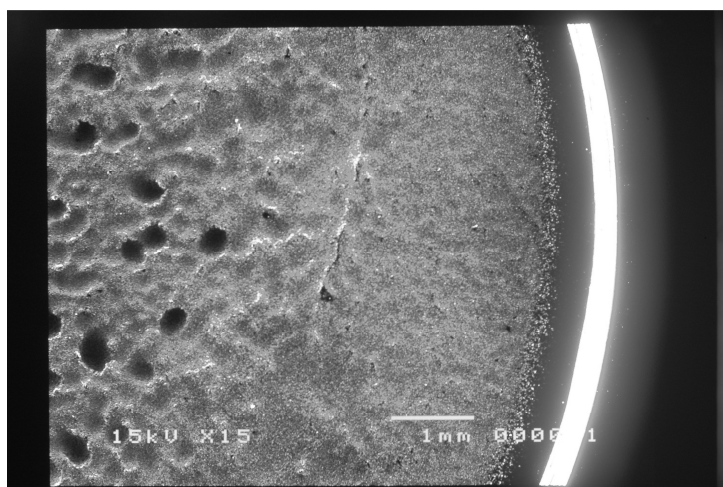


FIGURA 6.125: Imagem MEV do sistema carbonetado após cavitação (2160 min.) (15X).

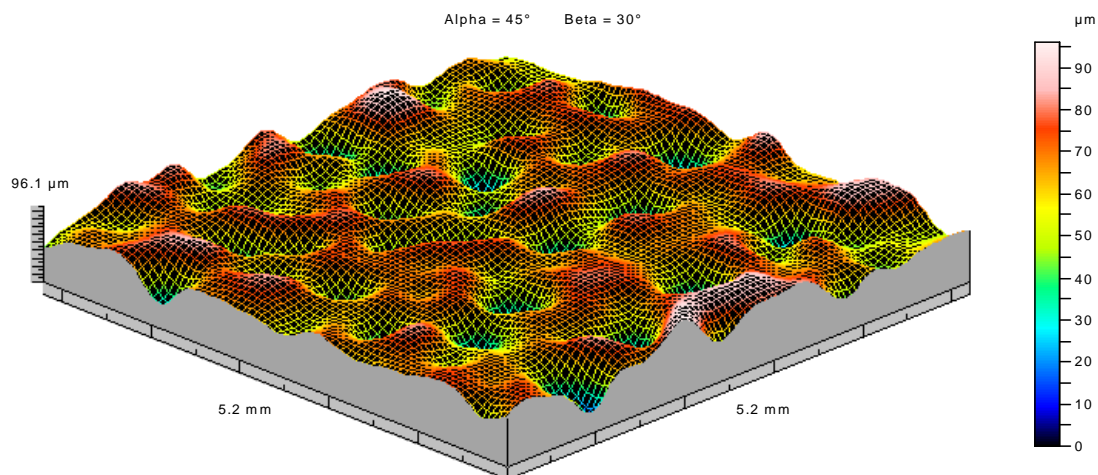


FIGURA 6.126: Perfil de ondulação do sistema carbonetado após a cavitação (2160 min.).

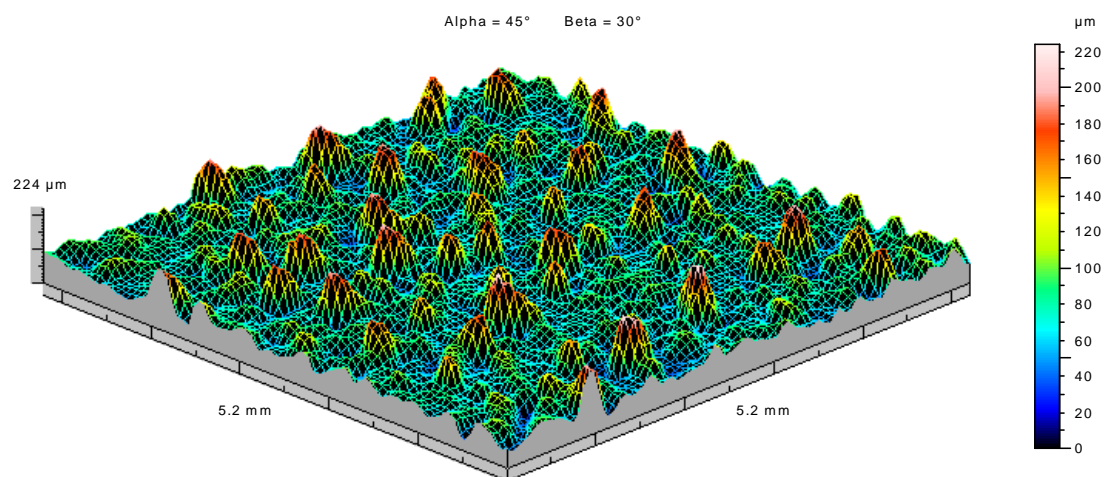


FIGURA 6.127: Perfil de rugosidade do sistema carbonetado após a cavitação (2160 min.).

O sistema carbonetado apresentou perda de material (crateras) no centro e desgaste uniforme na borda (FIG.(6.125)). Pela amplitude dos perfis de ondulação e rugosidade, juntamente com o valor de S_v ($146 \mu\text{m}$ – TAB.(6.15)) pode-se afirmar que a profundidade das crateras atingiu o substrato.

As FIG.(6.128 a 6.130) representam a superfície do sistema duplex carbonetado após a erosão cavitacional (2160 min.):

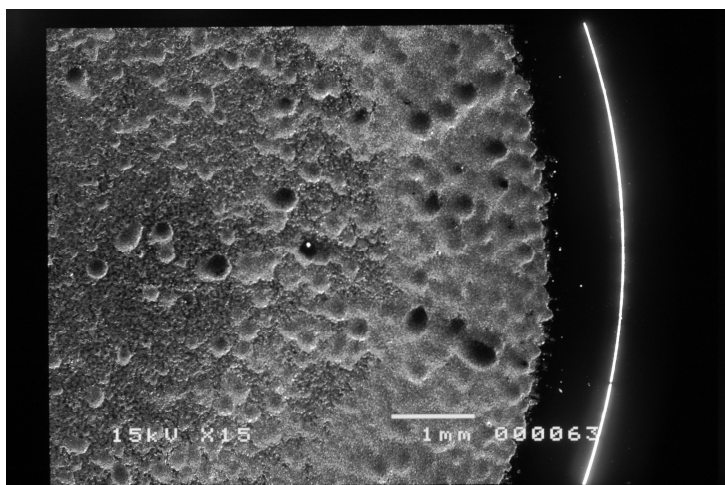


FIGURA 6.128: Imagem MEV do sistema duplex carbonetado após cavitação (2160 min.) (15X).

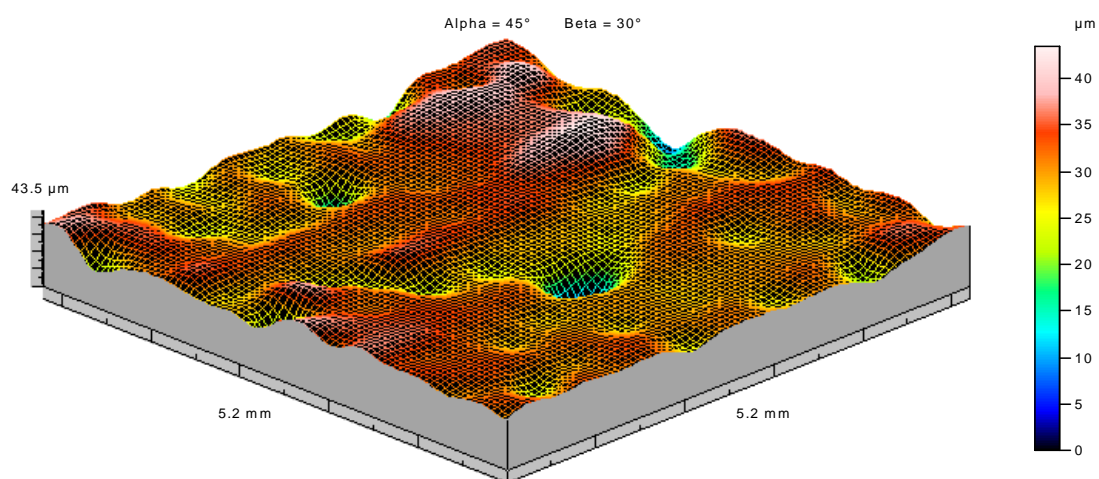


FIGURA 6.129: Perfil de ondulação do sistema duplex carbonetado após a cavitação (2160 min.).

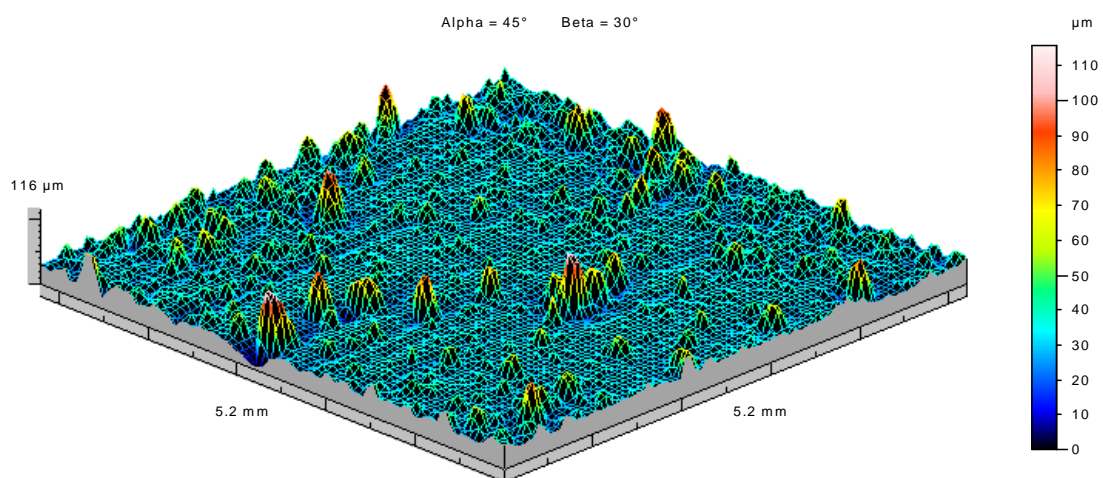


FIGURA 6.130: Perfil de rugosidade do sistema duplex carbonetado após a cavitação (2160 min.).

Comparado ao sistema carbonetado, o sistema duplex carbonetado apresentou crateras menores com aparência menos profunda e desgaste maior na borda, FIG.(6.128). O revestimento contribuiu para a resistência à erosão cavitacional, além do maior tempo de incubação também houve diminuição da amplitude nos perfis de ondulação e rugosidade. A FIG.(6.131) mostra o espectro EDS realizado sobre a superfície do sistema duplex carbonetado. As análises foram realizadas nas regiões do centro e da borda do corpo de prova. Os resultados foram semelhantes.

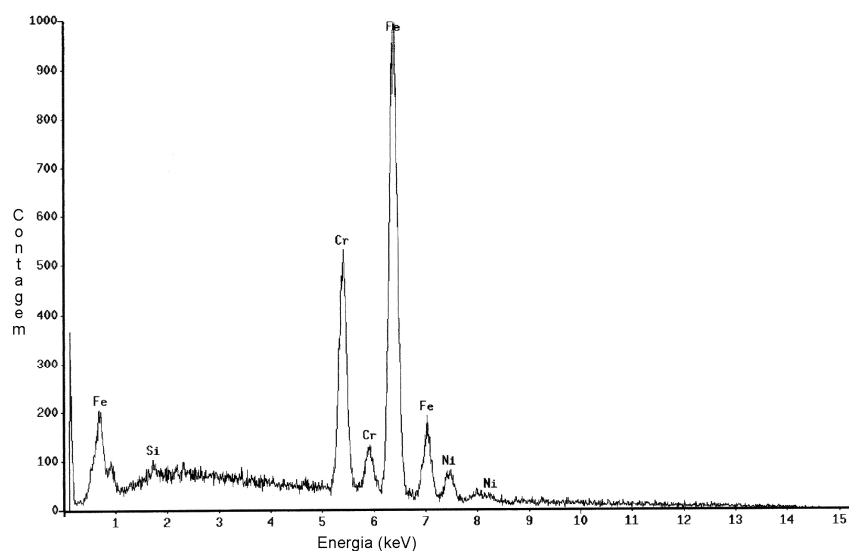


FIGURA 6.131: Espectro EDS do sistema duplex carbonetado após o ensaio de cavitação (2160 min.).

Percebe-se a ausência de alumínio no sistema duplex carbonetado, indicando que praticamente todo revestimento foi removido. O resultado de EDS juntamente com a análise da amplitude dos perfis de ondulação e rugosidade mostraram que o substrato foi atingido.

As FIG.(6.132 a 6.134) representam a superfície do sistema sequencial após a erosão cavitacional (1620 min.):

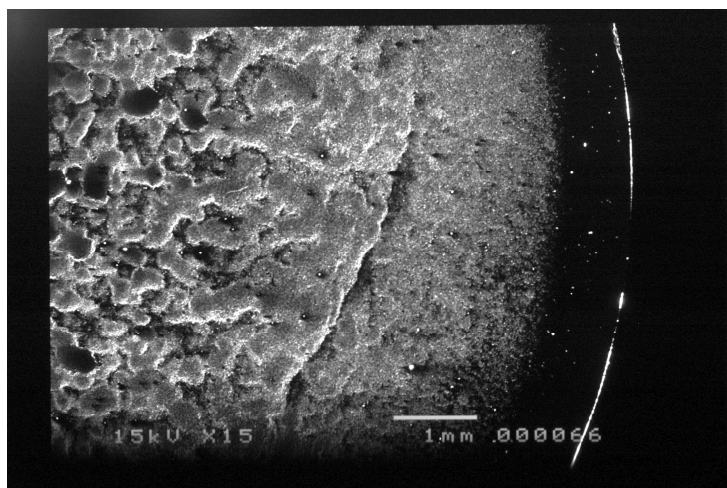


FIGURA 6.132: Imagem MEV do sistema sequencial após cavitação (1620 min.) (15X).

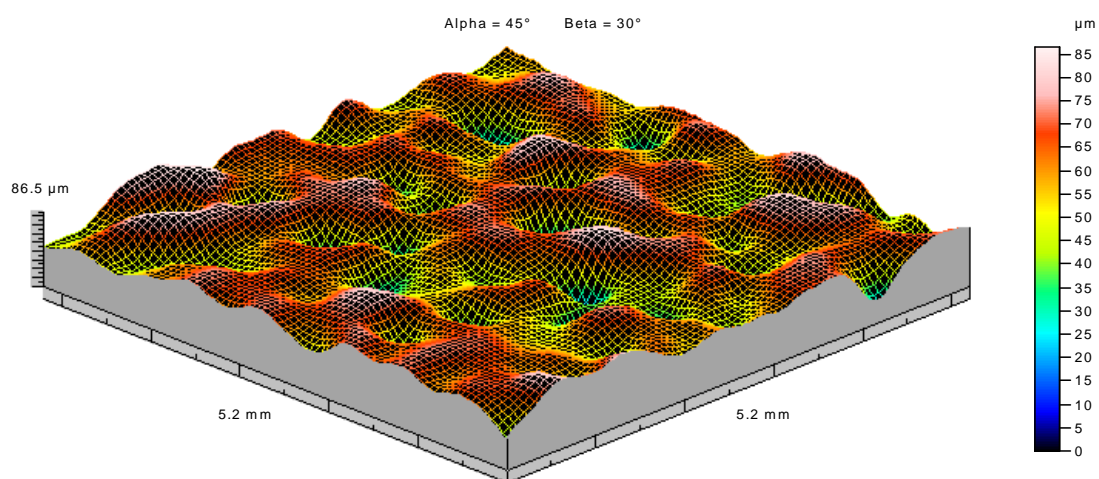


FIGURA 6.133: Perfil de ondulação do sistema sequencial após a cavitação (1620 min.).

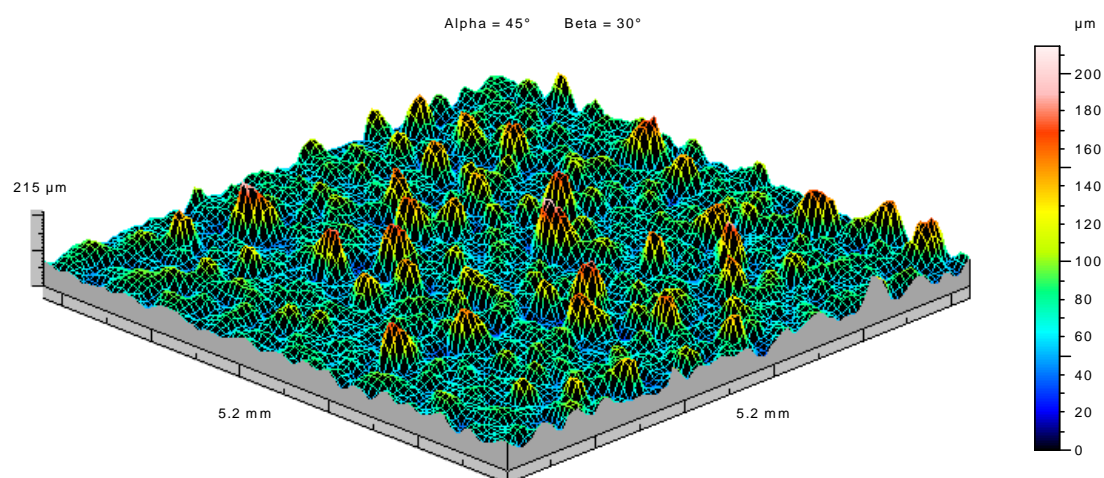


FIGURA 6.134: Perfil de rugosidade do sistema sequencial após a cavitação (1620 min.).

O sistema sequencial apresentou grande deterioração em toda a extensão, principalmente no centro (FIG.(6.132)). Este fato pode explicar o menor tempo de incubação do sistema sequencial em comparação ao sistema carbonetado (TAB.(6.14)). O sistema sequencial possui a primeira camada (camada nitretada) pouco profunda, além de ter menor profundidade total de modificação superficial. Isto refletiu em maior desgaste cavitacional relativo ao sistema carbonetado a plasma. Pelos valores das amplitudes dos perfis de rugosidade e ondulação, pode-se afirmar que o substrato foi atingido.

As FIG.(6.135 a 6.137) representam a superfície do sistema duplex sequencial após a erosão cavitacional (2040 min.):

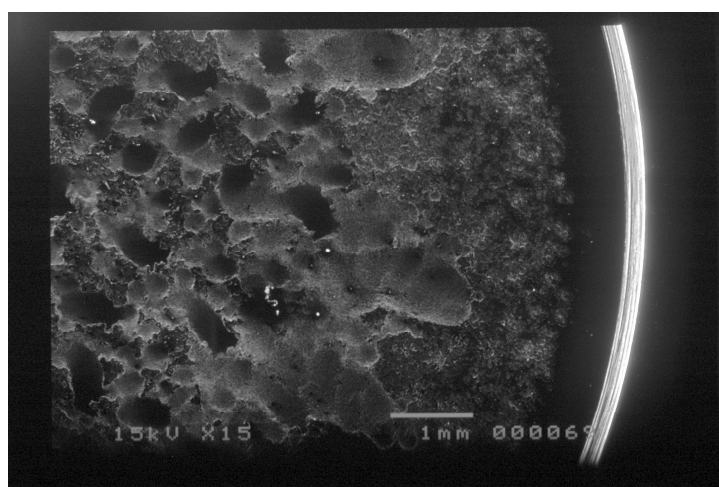


FIGURA 6.135: Imagem MEV do sistema duplex sequencial após cavitação (2040 min.) (15X).

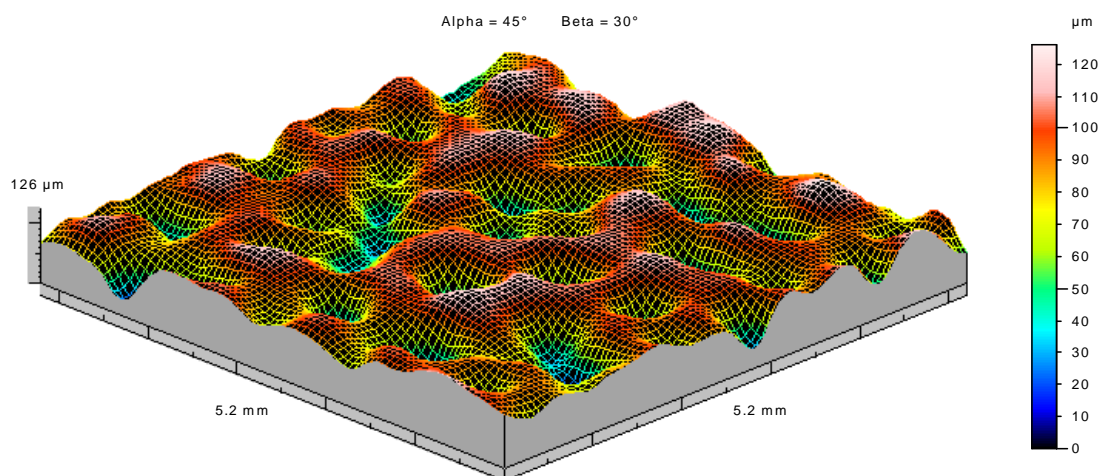


FIGURA 6.136: Perfil de ondulação do sistema duplex sequencial após a cavitação (2040 min.).

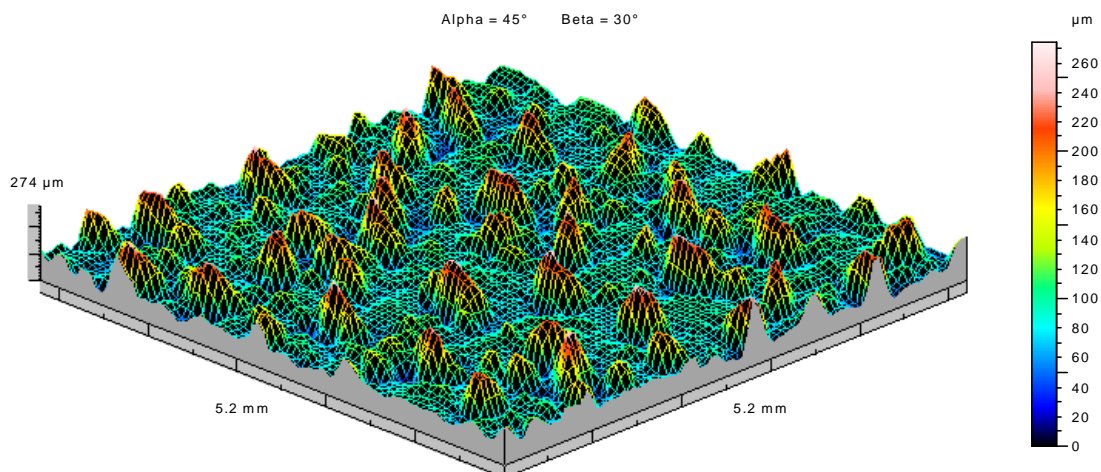


FIGURA 6.137: Perfil de rugosidade do sistema duplex sequencial após a cavitação (2040 min.).

O sistema duplex sequencial apresentou grandes crateras em toda a extensão, FIG.(6.135). Como consequência, o parâmetro S_v do sistema duplex sequencial foi maior que do sistema duplex carbonetado (TAB.(6.15)). As amplitudes dos perfis de ondulação e rugosidade do sistema duplex sequencial foram maiores que do sistema duplex carbonetado, indicando maior erosão. A rugosidade (após o final do teste) do sistema duplex carbonetado foi bem menor (FIG.(6.139 e 6.140) e TAB.(6.15)), devido ao fato da erosão ter sido menos agressiva. A comparação das características de erosão e tempo de incubação (TAB.(6.14)) entre os dois sistemas duplex é análoga aos respectivos sistemas tratados, isto reflete o efeito da camada tratada sob o recobrimento. Observando a análise EDS (FIG.(6.138)) percebe-se a ausência de alumínio no sistema duplex sequencial (fato que também aconteceu no sistema duplex carbonetado), indicando que praticamente todo revestimento foi removido e o substrato atingido. As análises EDS foram realizadas no centro e na periferia dos corpos de prova e os resultados foram similares.

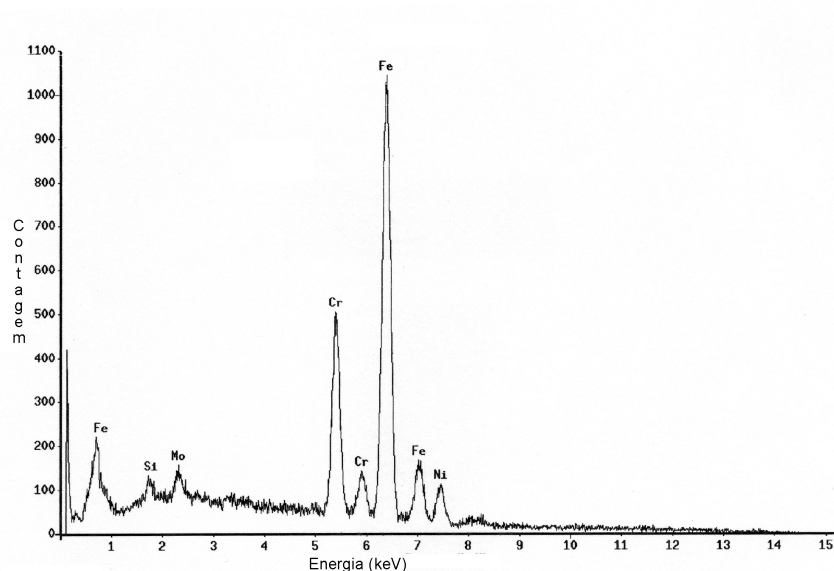


FIGURA 6.138: Espectro EDS do sistema duplex sequencial após o ensaio de cavitação (2040 min.).

A seguir são mostrados os parâmetros de amplitude e simetria de cada sistema, obtidos pela análise de perfilometria 3D após o ensaio de erosão cavitacional vibratória; TAB. (6.15) e FIG.(6.139 e 6.140):

TABELA 6.15: Parâmetros de textura superficial dos sistemas após a erosão cavitacional vibratória.

Parâmetros/ Sistemas	Substrato	Carbonetado	Duplex Carbonetado	Sequencial	Duplex Sequencial
Sa (μm)	$2,08 \pm 0,10$	$18,3 \pm 1,1$	$4,65 \pm 0,28$	$16,5 \pm 0,9$	$24,9 \pm 1,7$
Sq (μm)	$2,63 \pm 0,13$	$24,8 \pm 1,5$	$7,07 \pm 0,42$	$22,0 \pm 1,3$	$34,5 \pm 2,4$
Sp (μm)	$10,4 \pm 0,2$	$78,1 \pm 4,7$	$33,2 \pm 1,9$	$69,5 \pm 4,2$	$97,2 \pm 6,8$
Sv (μm)	$20,1 \pm 0,5$	$146 \pm 8,8$	$82,7 \pm 4,9$	145 ± 9	177 ± 12
St (μm)	$30,5 \pm 0,8$	224 ± 13	116 ± 7	215 ± 13	274 ± 19
Ssk	$-0,51 \pm 0,01$	$-1,63 \pm 0,09$	$-2,95 \pm 0,18$	$-1,48 \pm 0,09$	$-1,56 \pm 0,11$
Sku	$3,86 \pm 0,19$	$6,8 \pm 0,4$	$19,1 \pm 1,1$	$6,68 \pm 0,40$	$5,83 \pm 0,41$

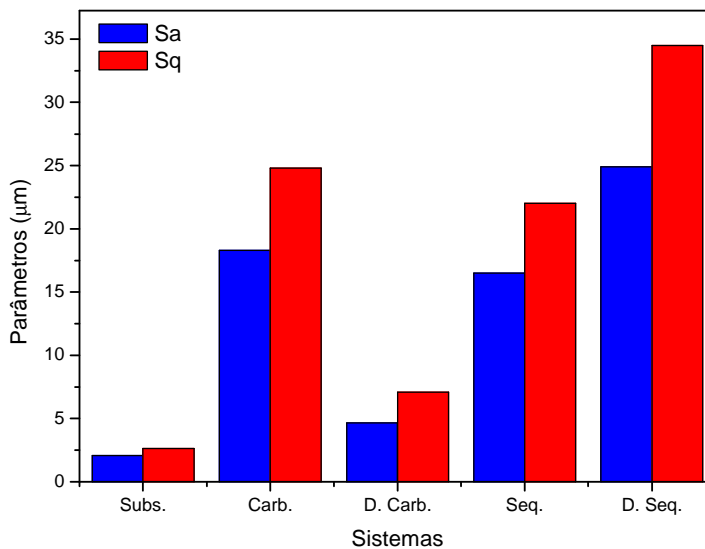


FIGURA 6.139: Parâmetros de amplitude Sa e Sq de todos os sistemas após o ensaio de erosão cavitacional vibratória.

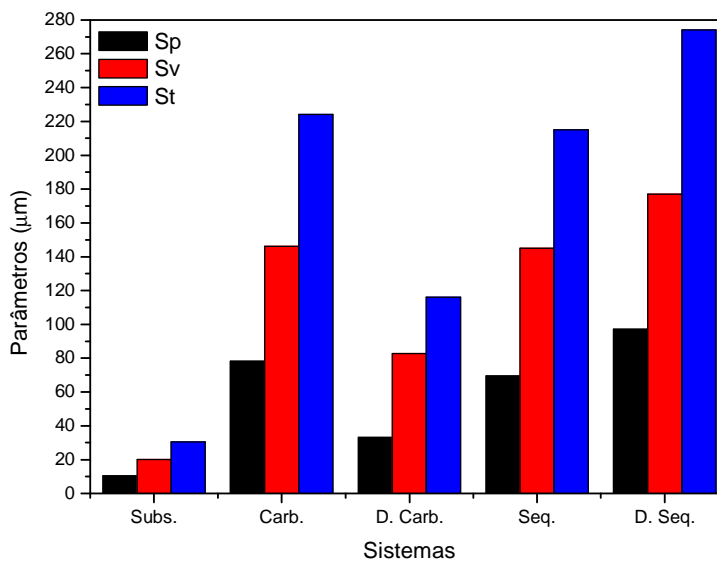


FIGURA 6.140: Parâmetros de amplitude Sp, Sv e St de todos os sistemas após o ensaio de erosão cavitacional vibratória.

De uma forma geral, nota-se que as respostas frente à erosão cavitacional vibratória para os cinco sistemas estudados foram diferentes entre si e que os danos são diferenciados em cada região dos corpos de prova.

Com exceção do aço AISI 316, os demais sistemas apresentaram característica diferente para os danos, com regiões localizadas onde a erosão foi mais profunda. Este comportamento surge por causa das diferentes camadas com diferentes propriedades mecânicas que são oriundas dos tratamentos superficiais e da deposição de revestimento. Os maiores valores de amplitudes são decorrentes da não homogeneidade do desgaste, que também refletiu no valor de S_{ku} . Altos valores de S_{ku} (> 3) são característicos de curvas de distribuição de amplitude com formato mais “pontiado”, indicando maior frequência de amplitudes (picos e vales) próximas do valor médio da distribuição. Associado ao S_{sk} negativo indica a presença de vales profundos no perfil de rugosidade da superfície.

Mesmo a deposição de recobrimento contribuindo para o grande aumento no tempo de incubação, ela não impediu a perda de massa localizada. Nos estágios iniciais da erosão, ao ser removido em determinadas regiões, é gerado um canal que propicia a erosão mais acentuada das camadas menos resistentes (camadas tratadas e substrato). Como consequência há uma perda de massa localizada com a geração de vales muito profundos. O sistema duplex sequencial apresentou o maior valor de S_v entre todos os sistemas. Provavelmente, o fato da camada sequencial ser pouco profunda contribuiu para o pior resultado do sistema duplex sequencial em relação ao duplex carbonetado. As crateras do sistema duplex carbonetado foram menores que do sistema carbonetado, indicando, neste caso, que o recobrimento sobre a camada carbonetada foi mais eficiente que sobre a camada sequencial.

Em todos os sistemas os parâmetros de amplitude (TAB.(6.15) e FIG.(6.139 e 6.140)) foram maiores que os iniciais (TAB.(6.5), FIG.(6.26 e 6.27) - seção 6.7). A mudança na textura superficial se deu principalmente pela formação e crescimento de vales ou crateras, conforme explicitado pelas imagens MEV e pelos parâmetros S_{sk} , S_{ku} e pelo aumento de S_v .

6.10.3 – Corrosão: Polarização Anódica Potenciodinâmica

Esta seção é dedicada à descrição dos resultados de desempenho de todos os sistemas frente à corrosão. São mostrados os resultados de polarização anódica potenciodinâmica (PA) em meios de H_2SO_4 0,1M e NaCl 3,5%.

6.10.3.1 – Corrosão em H_2SO_4

A FIG. (6.141) apresenta as curvas de polarização anódica em meio de H_2SO_4 0,1M de todos os sistemas.

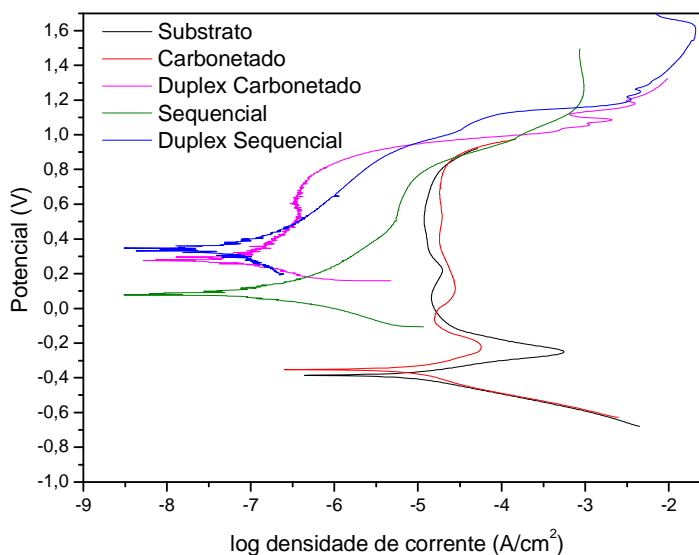


FIGURA 6.141: Polarização anódica em H_2SO_4 0,1M de todos os sistemas.

Percebe-se que o potencial de corrosão de todos os sistemas foram maiores que o do substrato, indicando um comportamento mais nobre no meio estudado e menor tendência à corrosão. O sistema carbonetado apresentou um valor de potencial de corrosão muito próximo ao do substrato e o comportamento da curva de polarização foi bastante semelhante, ambos os sistemas apresentaram comportamento ativo-passivo no meio estudado. Os dois sistemas apresentaram densidade de corrente passiva similar e o comportamento passivo foi mantido até o potencial de cerca de 900 mV. Desta forma, pode-se dizer que a carbonetação não modificou de forma significativa o processo de corrosão do substrato devido aos valores de densidade de corrente de corrosão muito próximos.

Os outros tratamentos realizados modificaram o comportamento eletroquímico do aço AISI 316 no meio estudado, não apresentando o caráter ativo-passivo característico do material neste meio. Observa-se um aumento muito rápido na densidade de corrente de corrosão em potenciais acima de aproximadamente + 800 mV, indicativo de formação de pites de corrosão nas amostras.

O sistema sequencial teve maior potencial de corrosão que o carbonetado. Os sistemas duplex apresentaram potencial de corrosão significativamente maior em

comparação aos demais sistemas. Não foi observada diferença significativa no comportamento eletroquímico dos sistemas duplex carbonetado e duplex sequencial no meio estudado. Aparentemente, a amostra duplex sequencial apresentou uma maior região de dissolução ativa (FIG.(6.141)) e a formação de um filme passivo de maior condutividade elétrica, podendo ser consequência da presença de defeitos no recobrimento decorrentes do processo de deposição.

A TAB.(6.16) apresenta os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da corrente de corrosão (i_{corr}) de todos os sistemas:

TABELA 6.16: Valores de potencial de corrosão e corrente de corrosão em meio de H_2SO_4 0,1M.

Sistema	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Substrato	$-0,3862 \pm 0,0077$	$(7,24 \pm 0,14) \times 10^{-6}$
Carbonetado	$-0,3526 \pm 0,0141$	$(7,59 \pm 0,23) \times 10^{-6}$
Duplex Carbonetado	$0,2753 \pm 0,0193$	$(5,62 \pm 0,56) \times 10^{-8}$
Sequencial	$0,0776 \pm 0,0031$	$(2,82 \pm 0,14) \times 10^{-7}$
Duplex Sequencial	$0,3464 \pm 0,0277$	$(4,68 \pm 0,43) \times 10^{-8}$

O benefício dos tratamentos a plasma e da deposição de recobrimento por PAPVD também pode ser observado pela redução na densidade de corrente anódica em comparação ao aço AISI 316 (substrato) indicando melhor resistência à corrosão. Após os tratamentos, as curvas de polarização se deslocaram para regiões de menores densidades de corrente anódica, com a diferença de mais de uma ordem de grandeza, quando comparados com o substrato e com o aço individualmente carbonetado. Isto mostra um aumento significativo na resistência à corrosão e uma diminuição na velocidade de corrosão.

De acordo com Blawert *et al.* [81], embora a passivação em meio de H_2SO_4 é mais difícil ocorrer sobre a austenita expandida por nitrogênio, esta tem menor densidade de corrente que a austenita expandida por carbono. Valores de potencial de corrosão entre 0 e – 400 mV foram medidos para sistemas nitretado, carbonetado e substrato de aço AISI 304. Singh *et al.* [217] mediram potencial de corrosão próximo de 250 mV em aço AISI 316 nitretado a plasma.

Vale lembrar que durante os ensaios de desgaste pino sobre disco realizados neste trabalho foram observadas oscilações no coeficiente de atrito decorrente da grande

presença de oxigênio na trilha de desgaste referente à camada carbonetada. Este resultado pode explicar o fato do sistema carbonetado ter apresentado passivação e o sequencial não. A camada carbonetada é mais propensa à formação de óxidos.

O maior potencial de corrosão do sistema sequencial em relação ao sistema carbonetado em meio de H_2SO_4 pode ser explicado pelo aumento do efeito benéfico do nitrogênio na presença de molibdênio, devido ao sinergismo entre N-Mo. Algumas explicações encontradas na literatura são: O molibdênio pode agir inibindo o efeito do MO^{2-}_4 , retardando a dissolução devido ao Mo metálico segregado na superfície. Também pode ocorrer a formação de finos sais que contribuem para o aumento de potencial de corrosão [197].

Rudnja *et al.* [218] encontraram valores de potencial de corrosão próximos de 400 mV em sistemas duplex de aço AISI 304 (nitretação + deposição de recobrimentos de nitretos de metais de transição) em meio de H_2SO_4 . Tais resultados se mostram coerentes com aqueles apresentados na TAB.(6.16).

As FIG.(6.142 a 6.144) mostram as imagens MEV por elétrons secundários do substrato e dos sistemas tratados a plasma após o ensaio de PA em H_2SO_4 0,1M:

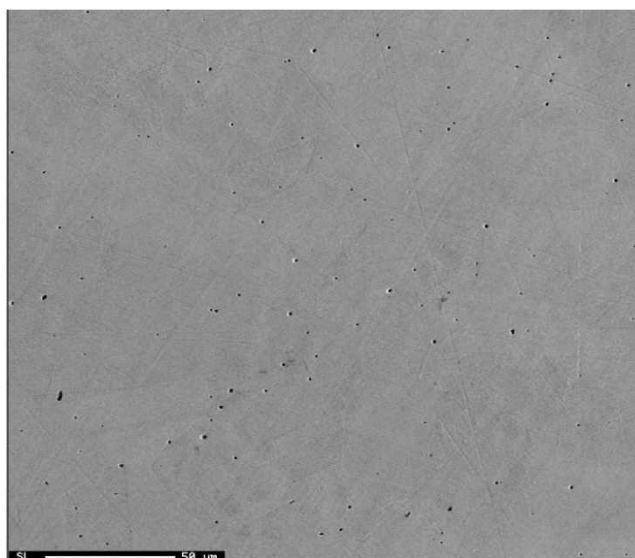


FIGURA 6.142: Superfície do substrato após corrosão em H_2SO_4 .

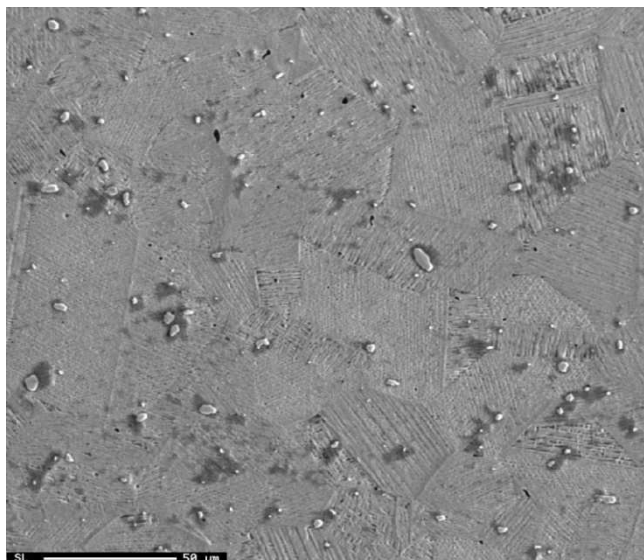


FIGURA 6.143: Superfície do sistema carbonetado após corrosão em H₂SO₄.

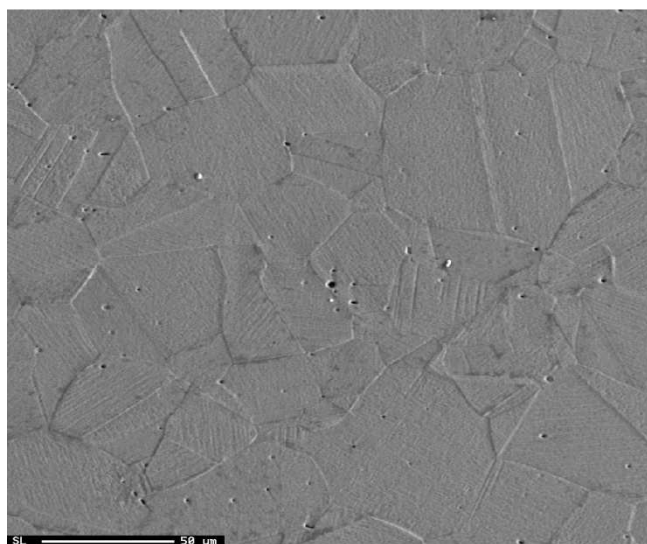


FIGURA 6.144: Superfície do sistema sequencial após corrosão em H₂SO₄.

No sistema carbonetado não foi constatada a presença significativa de defeitos semelhantes a pites. Mesmo a varredura de potencial nos sistemas carbonetado e sequencial ter alcançado valores altos (próximos de 1,4 V) e maiores que o utilizado no substrato, percebe-se que a superfície desses sistemas permaneceu razoavelmente semelhante à superfície do substrato, evidenciando a eficiência dos tratamentos a plasma frente à corrosão em meio de H₂SO₄ 0,1M.

As FIG.(6.145 e 6.146) mostram a imagem MEV e espectro EDS da superfície do sistema duplex carbonetado após o ensaio em H₂SO₄:

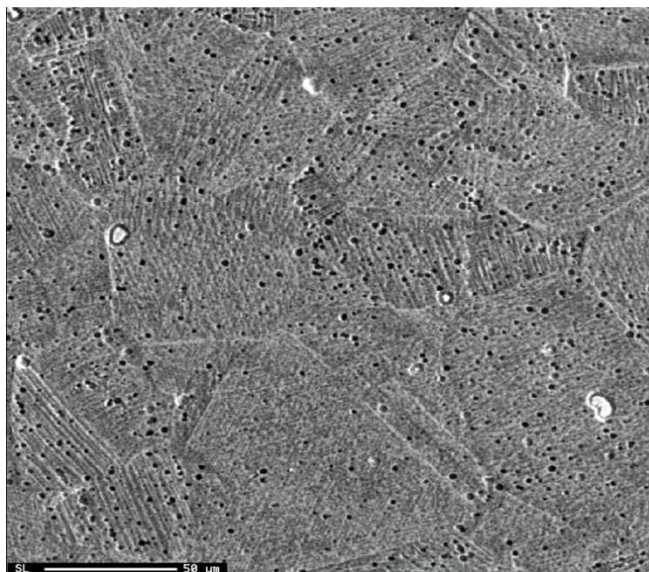


FIGURA 6.145: Superfície do sistema duplex carbonetado após corrosão em H_2SO_4 .

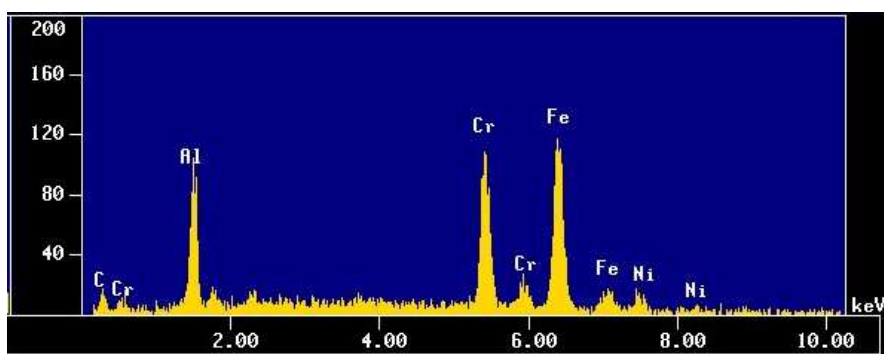


FIGURA 6.146: EDS da superfície do sistema duplex carbonetado após corrosão em H_2SO_4 .

O revestimento do sistema duplex carbonetado apresentou intensa formação de pites, decorrente do início do processo de deterioração do revestimento, haja vista que o EDS feito sobre os pites revelou a presença de ferro (material do substrato), conforme FIG.(6.146).

As FIG.(6.147 e 6.148) mostram a imagem MEV e espectro EDS da superfície do sistema duplex sequencial após o ensaio em H_2SO_4 :

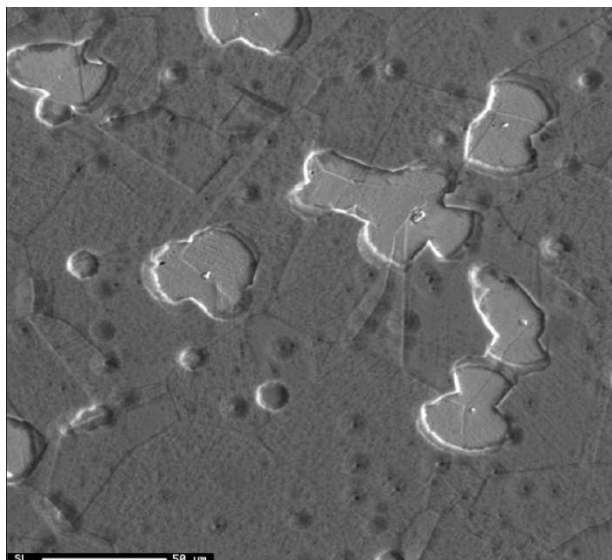


FIGURA 6.147: Superfície do sistema duplex sequencial após corrosão em H_2SO_4 .

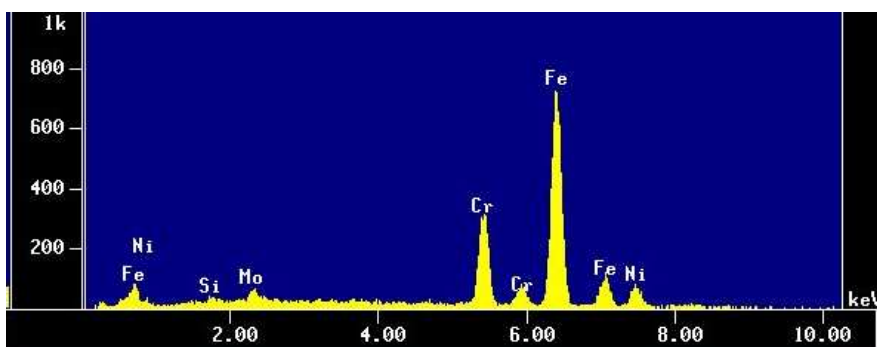


FIGURA 6.148: EDS da superfície do sistema duplex sequencial após corrosão em H_2SO_4 .

Diferentemente do sistema duplex carbonetado, aqui parte do revestimento foi nitidamente removido (arrancamento de placas). No entanto, o potencial de varredura alcançou valores 400 mV superior ao usado no sistema duplex carbonetado, daí, o revestimento foi mais atacado. O EDS realizado sobre a região de cratera revelou grande quantidade de ferro e completa ausência de alumínio (elemento pertencente ao recobrimento).

Revestimentos produzidos pelos processos PVD podem melhorar ou não a resistência à corrosão dos aços AISI 316. A resistência à corrosão de filmes gerados pelo processo PVD depende significativamente dos defeitos (poros, descontinuidades e trincas) que podem surgir durante ou após o processo de deposição. Estes defeitos estruturais, comuns em revestimentos PVD, podem afetar negativamente a resistência à corrosão pela formação de uma célula de corrosão galvânica. Neste caso, duas situações podem ocorrer:

quando o recobrimento é mais nobre que o substrato, o substrato pode sofrer uma elevada corrosão localizada; quando o revestimento é menos nobre, ele pode atuar como um anodo de sacrifício, protegendo o substrato contra a corrosão.

6.10.3.2 – Corrosão em NaCl

Os gráficos comparativos de polarização anódica potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% são mostrados na FIG.(6.149).

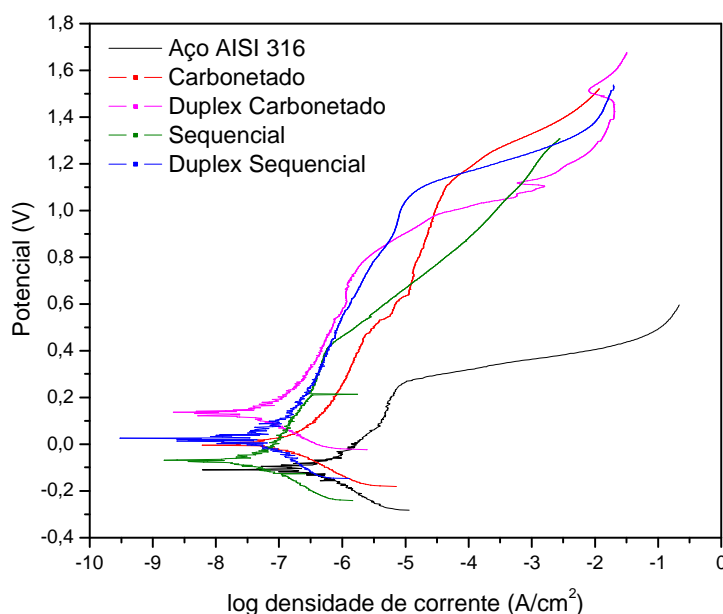


FIGURA 6.149: Polarização anódica em NaCl 3,5% do sistemas estudados.

Ambos os tratamentos a plasma e a deposição de recobrimento mantiveram a boa resistência à corrosão do aço AISI 316 em meio de NaCl. Como esperado, o aço AISI 316 apresentou um comportamento típico de um material que se passiva e sofre corrosão localizada (corrosão por pites) em meio contendo cloreto. As imagens MEV confirmaram a corrosão por pites, FIG.(6.150).

Comparando-se o comportamento eletroquímico do substrato com os demais sistemas verifica-se que, no meio estudado, os demais sistemas apresentaram potenciais de corrosão superiores e menores densidade de corrente de corrosão, indicando um caráter mais protetor dos filmes passivos formados e uma maior resistência à corrosão.

Avaliando-se individualmente as curvas de polarização anódica, observa-se que o sistema sequencial apresentou o comportamento menos nobre dos sistemas tratados,

ocorrendo o início da degradação do filme passivo em um potencial inferior ao dos demais. Este desempenho sugere que o caráter protetor da camada nitretada é influenciado pela sua morfologia/profundidade.

Os sistemas carbonetado, duplex carbonetado e duplex sequencial apresentaram um comportamento caracterizado pela estabilização da densidade de corrente em valores baixos em uma ampla faixa de potencial (até potenciais próximos de 1V) indicando a formação de um filme estável e protetor sobre a superfície do substrato. Observa-se na curva de polarização anódica que o potencial de corrosão do sistema duplex carbonetado é superior, indicando um comportamento mais nobre deste material quando comparado aos demais. No entanto, verifica-se que a degradação do filme protetor formado sobre a superfície se inicia em um potencial inferior ao dos sistemas carbonetado e duplex sequencial.

A TAB.(6.17) apresenta os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da corrente de corrosão (i_{corr}) de todos os sistemas:

TABELA 6.17: Valores de potencial de corrosão e corrente de corrosão em meio de NaCl 3,5%.

Sistema	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Substrato	$-0,1101 \pm 0,0033$	$(3,89 \pm 0,12) \times 10^{-7}$
Carbonetado	$-0,0050 \pm 1\%$	$(1,18 \pm 0,01) \times 10^{-7}$
Duplex Carbonetado	$0,1370 \pm 0,0069$	$(3,26 \pm 0,16) \times 10^{-8}$
Sequencial	$-0,0688 \pm 0,0014$	$(4,57 \pm 0,09) \times 10^{-8}$
Duplex Sequencial	$0,0249 \pm 0,0013$	$(4,53 \pm 0,24) \times 10^{-8}$

A seguir são apresentadas as imagens feitas por MEV da superfície do substrato e dos sistemas modificados a plasma após os ensaios de polarização anódica em NaCl 3,5%, FIG.(6.150 a 6.152):

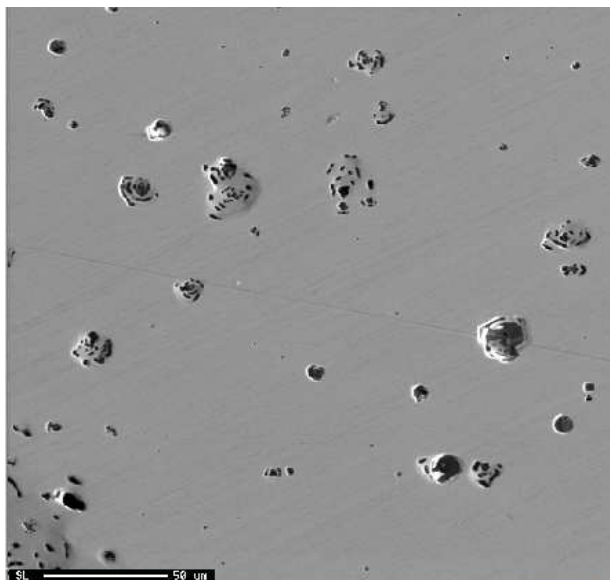


FIGURA 6.150: Imagem MEV da superfície do substrato após corrosão em NaCl 3,5%.

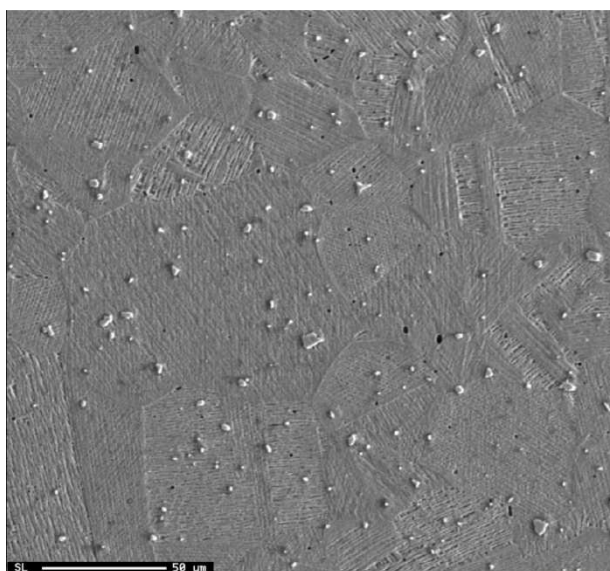


FIGURA 6.151: Imagem MEV da superfície do sistema carbonetado após corrosão em NaCl 3,5%.

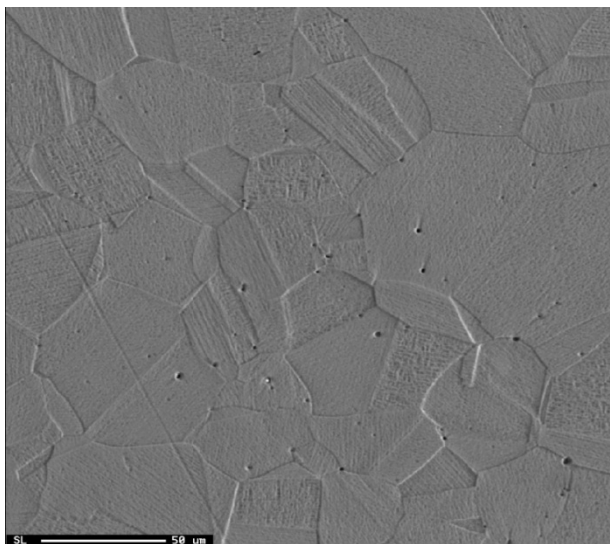


FIGURA 6.152: Imagem MEV da superfície do sistema sequencial após corrosão em NaCl 3,5%.

Após os tratamentos a plasma, a ocorrência de pites foi extremamente reduzida, mesmo em potenciais de varredura atingindo valores em torno de 1,4 V. As propriedades anti-corrosivas do aço inoxidável austenítico AISI 316 são provenientes da formação de um filme passivo (camada de óxido de cromo) sobre a superfície do aço que protege a matriz de ataques corrosivos em vários meios. No entanto, o filme passivo é susceptível a quebra localizada, particularmente em ambientes que contenham íons cloreto, resultando em dissolução acelerada do metal abaixo desta camada. Os aços inoxidáveis austeníticos são muito sensíveis a corrosão localizada, tal como a corrosão por pites. Os pites, mesmo pequenos, podem penetrar em um componente de paredes finas ou agirem como concentradores de tensão em um componente sob carga. Em qualquer um dos casos, pode haver falha acelerada do sistema como um todo [50].

O aumento da resistência à corrosão nos sistemas tratados a plasma é decorrente da formação da austenita expandida e a não precipitação de nitretos/carbonetos de cromo, conforme os resultados de DRX. A austenita expandida proporciona ao material maior dureza, resistência ao desgaste e em muitos casos, maior resistência à corrosão [7,10,37,47,53,54,64,85,86,88,90,111,114,118]. S. Thaiwatthana *et al.* [209] estudaram as propriedades de corrosão do aço AISI 316 submetido aos processos de nitretação e carbonetação a plasma. O objetivo foi comparar o desempenho da austenita expandida por N (γ_N) com a austenita expandida por C (γ_C). Ambas apresentaram superior resistência à corrosão em meio de NaCl 1% comparada ao aço AISI 316. Y. Sun e E. Haruman [107] realizaram processo híbrido (plasma constituído de N_2 , H_2 e CH_4) sobre o aço AISI 321. Entre os vários experimentos realizados sobre o aço tratado, também foram feitos ensaios de polarização anódica em NaCl 3% com eletrodo de referência SCE. Após o tratamento híbrido (80 % N_2 + 5 % CH_4 + 15 % H_2), a curva de polarização anódica foi deslocada em

direção a menores valores de densidade de corrente; várias ordens de magnitude mais baixa comparado ao substrato. A superfície tratada permaneceu no estado passivo mesmo em potenciais da ordem de 1200 mV. Y. Sun [110] realizou o processo híbrido (implantação simultânea de N e C) a plasma sobre os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, 316 e 321. A comparação frente à corrosão em NaCl 3% entre as superfícies dos aços tratados pelo processo híbrido mostraram um comportamento bastante semelhante e desempenho superior ao substrato, evidenciando que a incorporação de N e C na rede austenítica dos aços inoxidáveis contribui para um grande aumento na resistência à corrosão.

Embora o comportamento à corrosão de aços inoxidáveis nitretados e/ou carbonetados a plasma tenha sido investigado por vários autores [7,10,35,37,47,53,54,64,85,86,88,90,111,114,118,219], a razão para o aumento da resistência à corrosão devido à supersaturação de nitrogênio ou carbono na austenita ainda não é bem entendida. Um possível mecanismo é que a supersaturação de nitrogênio e carbono na austenita contribuiria para melhorar a habilidade de passivação da austenita, e este efeito benéfico aumentaria com o aumento do grau de supersaturação [219]. Explicações mais detalhadas e teorias sobre o papel do nitrogênio, carbono e molibdênio nas propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis podem ser encontradas nas referências [50,197].

É nítida a observação (FIG.(6.149)) de que a deposição de revestimento de (Cr,Al)N sobre a austenita expandida aumentou o potencial de corrosão medido por polarização anódica potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5%. Os nitretos de metais de transição são eletroquimicamente nobres e estáveis do ponto de vista químico e conseqüentemente podem oferecer uma boa resistência à corrosão.

Hurkmans *et al.* [226] mostraram que revestimentos simples de CrN com cerca de 3 µm de espessura não obtinham tão bom comportamento relativamente à corrosão como os revestimentos de cromo duro com 25 µm de espessura, depositados sobre o aço inoxidável AISI 304. A razão deveu-se essencialmente ao problema da porosidade de revestimentos PVD. A deposição de uma intercamada metálica entre o substrato e o filme se justifica também por esta razão [227,228]. Os revestimentos com camadas cerâmicas alternando com camadas metálicas podem, além de diminuir a tensão residual dos revestimentos, contribuir para uma melhoria da proteção à corrosão.

A seguir são mostradas as imagens MEV da superfície dos sistemas duplex após o ensaio de polarização anódica potenciodinâmica em NaCl 3,5%, FIG.(6.153 e 6.154):

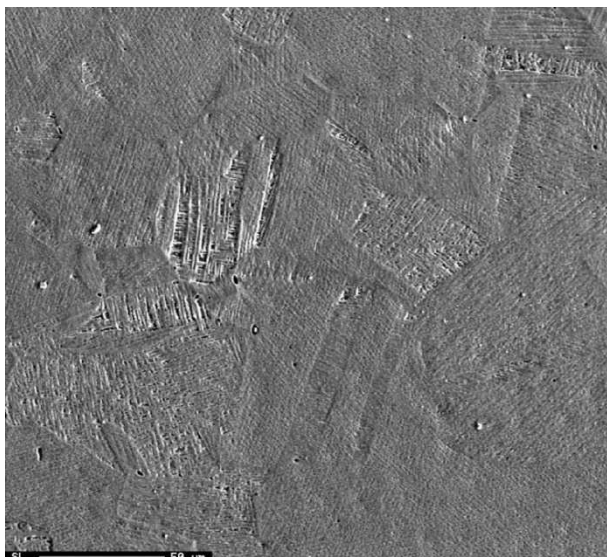


FIGURA 6.153: Imagem MEV da superfície do sistema duplex carbonetado após corrosão em NaCl 3,5%.

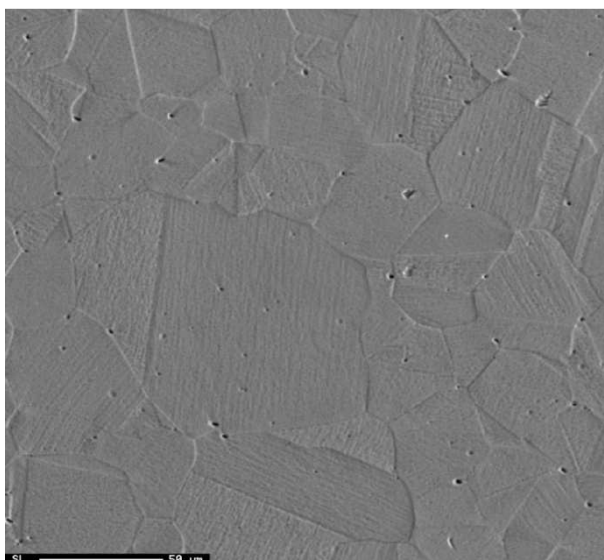


FIGURA 6.154: Imagem MEV da superfície do sistema duplex sequencial após corrosão em NaCl 3,5%.

Percebe-se pelas FIG.(6.153 e 6.154) que em ambos os sistemas duplex, todo o revestimento foi removido, diferentemente do que ocorreu nos ensaios em H_2SO_4 . As análises EDS feitas em várias regiões da superfície confirmaram a remoção do revestimento de (Cr,Al)N dos sistemas duplex, FIG.(6.155 e 6.156). Pode-se observar a ausência de alumínio em ambas as análises.

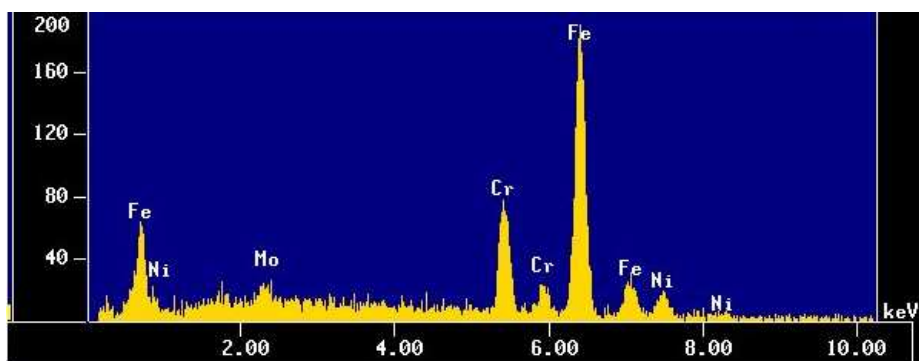


FIGURA 6.155: Espectro EDS da superfície do sistema duplex carbonetado após corrosão em NaCl 3,5%.

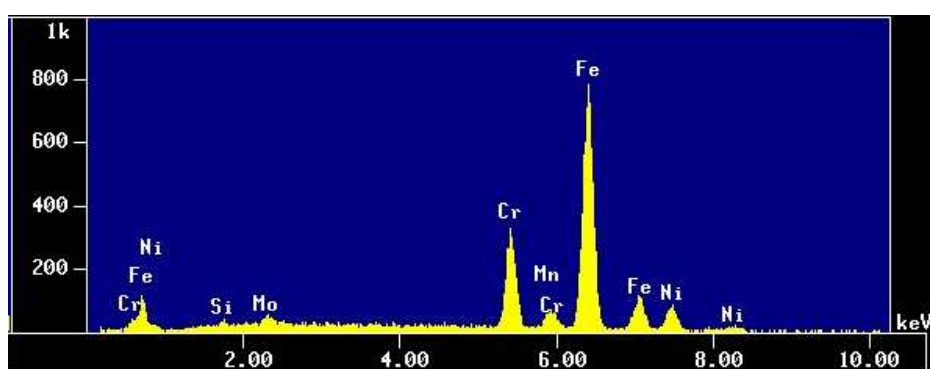


FIGURA 6.156: Espectro EDS da superfície do sistema duplex sequencial após corrosão em NaCl 3,5%.

Porém, mesmo com a remoção do revestimento, houve melhoria significativa da resistência à corrosão em meio de NaCl 3,5% em relação ao aço AISI 316 e aos sistemas tratados a plasma. Os sistemas duplex mostraram um potencial de corrosão maior que os demais sistemas. Além disso, não houve significativa formação de pites após o revestimento ser removido, mesmo alcançando potenciais de varredura próximos de 1,7 V.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

- 1) Substratos de aço inoxidável austenítico AISI 316 foram modificados superficialmente por difusão termoquímica a plasma (carbonetação e nitretação). Foram produzidos sistemas carbonetado e sequencial (carbonetado + nitretado). Também foram produzidos sistemas recobertos com (Cr,Al)N (sistemas duplex) sobre os substratos modificados. Os parâmetros selecionados para a produção dos sistemas garantiram que os elementos químicos introduzidos (Nitrogênio e Carbono) permanecessem em solução sólida de modo a não comprometer a resistência à corrosão dos sistemas.
- 2) Os resultados de GDOES para o sistema carbonetado a plasma mostraram uma camada de austenita expandida (austenita supersaturada) com 32 μm de profundidade. Para o sistema sequencial, sem recobrimento, a profundidade obtida para a camada nitretada e carbonetada foi 6 μm e 10 μm , respectivamente. Para o sistema que sofreu o tratamento sequencial e deposição de recobrimento, a profundidade total de carbono e nitrogênio foi em torno de 20 μm , valor este menor que o obtido apenas com a carbonetação. A espessura medida dos recobrimentos de (Cr,Al)N nos sistemas duplex foi, por meio desta técnica, em torno de 5 μm .
- 3) As análises MEV indicaram no sistema carbonetado uma camada de 14 μm de profundidade. Para o sistema sequencial foi medida uma profundidade de 2 μm e 6 μm da camada nitretada e carbonetada, respectivamente. A espessura dos recobrimentos nos sistemas duplex foi próxima de 2 μm . As diferenças das medidas entre as técnicas GDOES e MEV são oriundas do fato que o GDOES mede a penetração difusional dos elementos químicos, enquanto o MEV registra as mudanças microestruturais ocorridas.
- 4) As medidas de dureza transversal forneceram uma profundidade de endurecimento em torno de 45 μm e 33 μm para os sistemas carbonetado e sequencial, respectivamente. Esses valores são mais próximos dos obtidos por GDOES, refletindo o endurecimento por solução sólida.
- 5) Os difratogramas de raios X indicaram a estrutura “austenita expandida” sem a precipitação de nitretos e/ou carbonetos de Cr e Fe nos sistemas modificados a

plasma e duplex. A única fase encontrada no substrato (aço AISI 316 sem modificação) foi a γ (Fe-CFC) com parâmetro de rede igual a 3,574 Å.

- 6) De acordo com a técnica de DRX, o sistema carbonetado apresentou uma fase austenita CFC com uma expansão do parâmetro de rede igual 2,71% em relação à fase austenítica do substrato. A supersaturação de carbono na austenita foi de 1,37% em peso (\cong 5% atômica). Observou-se também a presença de uma segunda fase austenítica em menor intensidade, em ângulos de difração com valores maiores correspondendo a um menor parâmetro de rede. Esta fase provavelmente corresponde ao substrato austenítico abaixo da camada austenítica revelada pelo MEV (com maior concentração de carbono). De fato, são várias as fases austeníticas presentes no sistema desde que o teor de carbono sofre modificações ao longo da profundidade chegando ao teor correspondente ao aço AISI 316. O conjugado duplex carbonetado apresentou também picos de difração correspondente a fase austenítica (Cr,Al)N, proveniente do recobrimento.
- 7) No sistema sequencial, são várias as fases austeníticas esperadas a serem observadas. Inicialmente temos as fases austeníticas esperadas em função da introdução do nitrogênio: a fase austenítica supersaturada com nitrogênio (γ_N) e a fase austenítica com nitrogênio abaixo do limite de solubilidade. Além dessas fases, temos as fases CFC oriundas da introdução do carbono: a fase austenítica supersaturada com carbono (γ_C) e a fase austenítica com carbono abaixo do limite de solubilidade. Além dessas é esperado a detecção da fase austenítica oriunda do substrato aço AISI 316. A intensidade dos picos depende muito da profundidade em que são encontradas. No difratograma do sistema tratado sequencialmente sem revestimento foram observados os picos de difração das fases γ_N e γ_C correspondente a difração dos planos (111) e (200). As outras fases CFC corresponderam a picos de muito baixa intensidade.
- 8) A camada nitretada do sistema sequencial, γ_N , apresentou expansão do parâmetro de rede de 7,39% em relação ao parâmetro de rede da fase CFC do substrato aço AISI 316 e supersaturação de 33,1% atômica. O conjugado duplex sequencial apresentou picos de difração correspondente também a fase austenítica (Cr,Al)N, proveniente do recobrimento.
- 9) As imagens de MEV superficial revelaram de forma qualitativa mudanças na rugosidade comparada ao substrato decorrente dos tratamentos de difusão termoquímica a plasma. As medidas de perfilometria 3D confirmaram o aumento da

rugosidade na superfície de todos os sistemas em relação ao substrato. O sistema carbonetado apresentou rugosidade média 45% maior em comparação ao aço AISI 316; o sistema sequencial apresentou rugosidade média 15% maior. A rugosidade média do recobrimento de (Cr,Al)N foi muito próxima do valor da rugosidade da superfície em que foi depositado, ou seja, o sistema duplex carbonetado apresentou rugosidade média semelhante ao sistema carbonetado, e o sistema duplex sequencial apresentou rugosidade média semelhante ao sistema sequencial.

- 10) Todos os sistemas, exceto o duplex carbonetado, apresentaram distribuição aproximadamente simétrica de amplitude, indicando uma superfície gaussiana.
- 11) Os recobrimentos apresentaram boa adesão às superfícies em que foram depositados. Não se constatou delaminação dos recobrimentos sob carga de 1470 N nos testes de adesão Rockwell C.
- 12) Os resultados de dureza topo (penetrador Vickers e Knoop) revelaram que o sistema carbonetado possui dureza conjugada (dureza sob maiores cargas) maior que a do sistema sequencial. A dureza conjugada do sistema duplex carbonetado foi maior que a do sistema duplex sequencial. Em relação ao aço AISI 316, o tratamento de carbonetação gerou aumento de dureza de 43%, o duplex carbonetado gerou 72%, o sequencial 32% e o duplex sequencial 52%, considerando a maior carga aplicada (9,8 N). A maior dureza encontrada para os sistemas carbonetados pode ser atribuída ao fato da camada carbonetada ser mais profunda que a camada sequencial.
- 13) Sob baixas cargas (pequena profundidade de penetração do indentador) as medidas de indentação instrumentada permitiram afirmar que o sistema sequencial possui maior dureza que o sistema carbonetado. Observou-se também, por meio de DRX, uma maior expansão do parâmetro de rede, o que gerou maior aumento de dureza. Os sistemas duplex apresentaram dureza de 34 – 37 Gpa.
- 14) Em desgaste por deslizamento a seco na configuração pino sobre disco sob força normal de 15 N e distância de deslizamento de 2000 m, realizado em todos os sistemas, pode-se concluir que: Em relação ao aço AISI 316, o sistema carbonetado apresentou maior resistência ao desgaste 345% e o sequencial 200%, baseado no cálculo do volume desgastado por perfilmetria 3D. Os sistemas duplex tiveram desempenho muito superior; praticamente não houve desgaste e não foi possível calcular o volume das trilhas de desgaste. O melhor desempenho dos sistemas tratados a plasma foi atribuído à presença da fase “austenita expandida”. O sistema

carbonetado, apesar de menos duro superficialmente, foi mais resistente que o sequencial devido à maior profundidade de modificação a plasma, o que implicou maior profundidade de endurecimento. O excelente desempenho dos sistemas duplex foi atribuído à elevada dureza do recobrimento, uniformidade da espessura, boa adesão, estrutura CFC e principalmente ao fato de que o recobrimento foi depositado sobre um substrato tratado a plasma, o que permitiu um maior suporte de carga.

- 15) Com relação ao comportamento do coeficiente de atrito, pode-se concluir que: o substrato apresentou um coeficiente de atrito constante próximo de 0,8; comportamento característico de materiais homogêneos ao longo da espessura. O comportamento oscilatório do coeficiente de atrito dos sistemas tratados a plasma foi decorrente da presença de oxigênio nas trilhas e a conseqüente formação e quebra da camada de óxido. As análises dos debris permitiram a confirmação de que a oscilação no coeficiente de atrito está relacionada à constante formação e quebra de camada de óxido sobre a trilha. Os debris referentes ao estágio oscilatório do coeficiente de atrito apresentaram grande quantidade de oxigênio e tamanho muito menor que os debris relacionados ao último estágio de desgaste (desgaste relativo ao substrato).
- 16) As mudanças no comportamento do coeficiente de atrito ao longo da distância de deslizamento refletiram as diferentes propriedades (camadas) ao longo da profundidade do material. Os sistemas duplex apresentaram coeficiente de atrito constante próximo de 0,82; correspondente ao par recobrimento de (Cr,Al)N depositado sobre aço inoxidável austenítico AISI 316 modificado a plasma e o contracorpo WC-Co.
- 17) Em desgaste por deslizamento a seco, na configuração pino sobre disco sob força normal de 10 N e distância de deslizamento de 2660 m, realizado nos sistemas tratados a plasma, pode-se concluir que: o sistema sequencial teve uma taxa de desgaste 13 vezes maior que o sistema carbonetado. Este resultado mostra que uma profundidade maior de endurecimento é mais efetiva contra o desgaste do que uma camada superficialmente mais dura, porém, menos profunda.
- 18) Em desgaste por deslizamento a seco na configuração pino sobre disco sob força normal de 20 N e distância de deslizamento de 2500 m, realizado nos sistemas duplex, pode-se concluir que: a taxa de desgaste do sistema duplex carbonetado foi 2,5 vezes menor que do sistema duplex sequencial. Ambos os sistemas apresentaram coeficiente de atrito estável em torno de 0,75 ao longo de toda a

distância de deslizamento. O fato de o recobrimento estar sobre uma camada endurecida mais profunda no sistema duplex carbonetado contribuiu para o melhor desempenho em relação ao sistema duplex sequencial.

- 19) Os testes de erosão cavitacional vibratória permitiram concluir que: a erosão no aço AISI 316 foi uniforme, característico de um material homogêneo ao longo da espessura. Os demais sistemas apresentaram sobre a superfície regiões com diferentes aparências de danos. Em todos os sistemas a mudança na textura superficial se deu principalmente pela formação e crescimento de vales ou crateras decorrente das diferentes propriedades mecânicas ao longo da espessura do material.
- 20) Com relação à resistência à cavitação conclui-se que: ambos os sistemas tratados a plasma (sequencial e carbonetado) apresentaram melhor desempenho em relação ao aço AISI 316 (menor perda de massa em função do tempo de erosão). O tempo de incubação do sistema carbonetado teve um aumento de 14 vezes e do sequencial 7,7 vezes em relação ao aço inoxidável austenítico AISI 316. O tempo de incubação do sistema carbonetado foi 1,86 vezes maior que do sistema sequencial. Isto se deve provavelmente à maior profundidade de modificação superficial do sistema carbonetado, além da maior dureza conjugada (dureza sob maiores níveis de carga). A deposição de recobrimento de (Cr,Al)N sobre as superfícies modificadas a plasma aumentou em muito a resistência à cavitação; o sistema duplex carbonetado apresentou um tempo de incubação 26 vezes maior que o aço AISI 316 e 1,8 vezes maior que o sistema carbonetado. O sistema duplex sequencial apresentou um tempo de incubação 22,5 vezes maior que o aço AISI 316 e 2,9 vezes maior que o sistema sequencial. A comparação entre os sistemas duplex mostrou que o tempo de incubação do sistema duplex carbonetado foi 1,2 vezes maior que do sistema duplex sequencial. Este resultado também reflete a importância de se ter sob o recobrimento uma grande profundidade de endurecimento, haja vista que a espessura e a dureza dos recobrimentos nos dois sistemas duplex sob baixas cargas são praticamente iguais.
- 21) A perfilometria indicou que a perda de massa nos sistemas tratados e duplex foi localizada e geraram-se crateras a uma profundidade suficiente para atingir o aço AISI 316. Este resultado é conflitante com o resultado de perda de massa por erosão cavitacional. Os sistemas que perderam pouca massa com a erosão falharam por apresentarem crateras profundas, mais profundas que a camada endurecida.

- 22) O potencial de corrosão de todos os sistemas tratados a plasma e duplex foi maior que o valor encontrado para o aço AISI 316, em meio de H_2SO_4 . O sistema carbonetado apresentou um valor de potencial de corrosão muito próximo ao do aço AISI 316 e o comportamento da curva de polarização foi bastante semelhante, ambos apresentando um comportamento ativo-passivo. O sistema sequencial apresentou potencial de corrosão 4,5 vezes maior que o sistema carbonetado, no entanto, não apresentou uma região ativo-passivo.
- 23) O duplex sequencial apresentou potencial de corrosão ligeiramente maior que o duplex carbonetado. Os maiores potenciais de corrosão foram encontrados nos sistemas duplex. Este resultado sugere que o revestimento (Cr,Al)N se mostrou mais catódico em relação ao aço AISI 316 e mais eletroquimicamente similar aos aços tratados a plasma.
- 24) O benefício dos tratamentos a plasma e da deposição de revestimento por PAPVD também foi observado pela redução na densidade de corrente anódica em comparação ao aço AISI 316. As curvas de polarização se deslocaram para regiões de menores densidades de corrente anódica, com a diferença de mais de uma ordem de grandeza, quando comparados com o aço AISI 316 e com o sistema carbonetado.
- 25) Em meio de NaCl 3,5%, após os tratamentos superficiais, a típica corrosão localizada sofrida pelo aço inoxidável praticamente inexistiu e as curvas de polarização anódica foram deslocadas para a região de menor densidade de corrente e maior potencial de corrosão. A diminuição da taxa de corrosão dos sistemas modificados a plasma e duplex comparados ao aço AISI 316 apontou uma superioridade do comportamento destes materiais frente à corrosão. A corrosão por pites, neste meio, foi observada intensamente no aço AISI 316, e a presença de alguns pites foram observados nos sistemas tratados a plasma, embora estes sistemas tenham sido submetidos a um potencial mais alto que o aço AISI 316. Nos sistemas duplex, mesmo após a corrosão do revestimento, não foi observado pites no substrato.

CAPÍTULO 8

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho vislumbrou-se a possibilidade de aprofundamento deste estudo nos seguintes trabalhos futuros:

- 1) Fazer o processo apenas de nitretação a plasma em configuração triodo a 450°C sobre o aço inoxidável austenítico AISI 316 por um tempo que resultará em uma camada nitretada com a mesma profundidade da camada carbonetada ($\cong 30 \mu\text{m}$). Desta forma, o fator “profundidade de modificação” não será uma variável nos testes de desempenho, permitindo assim, uma comparação mais nítida entre camadas nitretadas e carbonetadas.
- 2) Produzir o sistema duplex nitretado para fazer a comparação de desempenho com os outros sistemas duplex estudados nesta tese.
- 3) Realizar testes de desgaste por micro-abrasão em todos os sistemas produzidos nesta tese.
- 4) Ampliar os testes e análises de corrosão para verificar a porosidade dos revestimentos e a influência desta na resposta à corrosão.

CAPÍTULO 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Bell, H. Dong, Y. Sun, *Tribology International* **31**, 127 (1998).
- [2] M. Zlatanovic, ASM's 2nd International Conference on Ion Nitriding/Ion Carburizing, 99-104 (1989), Cincinnati, Ohio, USA.
- [3] A.S Kohonen, E.H. Sirvio, M.S. Sulonen, *Thin Solids Films* **107**, 387 (1983).
- [4] A. Leyland, K.S. Fancey, A. Matthews, *Surface Engineering* **7**, 207 (1991).
- [5] A.Wilson, A. Matthews, J. Housden, R. Turner, B.A. Garside, *Surf. Coat. Technol.* **62**, 600 (1993).
- [6] M.J. Park, A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* **43-44**, 481 (1990).
- [7] Y. Sun, X. Li, T. Bell, *Surf. Eng.* **15**, 49-54 (1999).
- [8] K.T. Rie, E. Broszeit, *Surf. Coat. Technol.* **76-77**, 425 (1995).
- [9] I.M. Hutchings. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. London: Edward Arnold, 1992. 273p.
- [10] Y.Sun, T. Bell, *Wear* **253**, 689 (2002).
- [11] ASM Handbook; *Surface Engineering*. 2.ed. Ohio: ASM International, 1996. Vol.5, 1039p.
- [12] K. Holmberg, A. Matthews. *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [13] E. Rabinowicz. *Friction and Wear of Materials*. 2 ed. Nova Iorque: John Wiley e Sons Inc.1995. 315p.
- [14] M.C. Shaw. *Metal Cutting Principles*, Oxford University Press, 1984, ISBN 0-19859002-4,1984, 594 p.
- [15] Tiago França Cançado Souza. *Correlação entre Dureza Resistência ao Desgaste Abrasivo de Conjugados Dúplex e Monocamada de $Ti(C_xN_{1-x})$ e $(Cr,Al)_{1-x}N_x$ Processados por PAPVD*. 2005. 56 f. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: Geralda Cristina Durães de Godoy.
- [16] K. Kato. *Wear in relation to friction – a review*, *Wear* **241**, 151-157 (2000).
- [17] K. Bose, R.J.K. Wood. *Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings*. *Wear* **258**, 322–332 (2005).
- [18] R.D. Mancosu. *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 – Departamento de Engenharia Metalúrgica UFMG (2005).
- [19] ASTM – American Society For Testing and Materials. Norma G 32-03 Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus. 2003.

- [20] C.M. Hansson, I.L.H. Hansson. Cavitation erosion, Friction, lubrication and Wear Technology, ASM Handbook 18, 214-220 (1992).
- [21] M.M. Lima. Recobrimentos tribológicos para aplicação em meios mecânica e quimicamente agressivos. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002. (Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- [22] P.T. Knaap, J.W. Daily, F.G. Hamitt. Cavitation. New York: McGraw-Hill, 1970. A.S. Korhonen, E.H. Sirvio. A new low pressure plasma nitriding method. Thin Solid Films 96, 103-108, (1982).
- [23] P.V. Marques. Dano cavitacional em revestimentos depositados por aspersão térmica. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1996. (tese de doutorado em Engenharia Mecânica).
- [24] F.J. Heymann. Liquid impingement erosion, Friction; Lubrification and Wear Technology, ASM Handbook 18, 221-232 (1992).
- [25] ASTM G 32-85, Standard method of vibratory cavitation erosion test. 1985, p.116-121.
- [26] Y. Meged. Modeling of the initial stage in vibratory cavitation erosion tests by use of a Weibull distribution. Wear 253, 914-923 (2002).
- [27] C. Godoy, R.D. Mancosu, M.M. Lima, D. Brandão, J. Housden, J.C.A. Batista. Influence of plasma nitriding and PAPVD Cr1-xNx coating on the cavitation erosion resistance of AISI 1045 steel. Surface and Coating Technology 200, 5370-5378 (2006).
- [28] S. Munsterer, K. Kohlhof. Cavitation protection by low temperature TiCN coatings. Surface and Coatings Technology, 74-75, 642-647 (1995).
- [29] X.F. Zhang, I. Fang. The effect of stacking fault energy on the cavitation erosion resistance of phase aluminium bronzes. Wear 253, 1105-1110 (2002).
- [30] http://www.tede.udesc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=433. Acessado em 13/04/2011.
- [31] Eurico Fernando de Miranda. Comportamento quanto à corrosão de aço inoxidável na produção do biodiesel. Dissertação de Mestrado, Instituto Mauá de Tecnologia – São Caetano do Sul (2009).
- [32] K.L. Hsu, T.M. Ahn, D.A. Rigney, Wear 60, 13 (1980).
- [33] R.D. Whittle, V.D. Scott, Met. Technol. 11, 231 (1984).
- [34] K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase, Netsu Shori 25, 191 (1985).
- [35] Z.L. Zhang, T. Bell, Surf. Eng. 1, 131-136 (1985).
- [36] N. Yamauchi, N. Ueda, K. Demizu, A. Okamoto, T. Sone, K. Oku, T. Kouda, K. Ichii, K. Akamatzu, Proc. Int. Curr. Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel, 2001, p. 247.
- [37] M. Tsujikawa, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone, Surf. Coat. Technol. 200/1-4, 507 (2005).
- [38] M. Tsujikawa. D. Yoshida, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone, Mater. Trans. 46, 863 (2005).

- [39] M. Tsujikawa, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone, Y. Hirose, Surf. Coat. Technol. 193/1-3, 309 (2005).
- [40] Y. Sun, X. Li, T. Bell, Proc. Int. Curr. Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel, 2001, p. 51.
- [41] T. Bell, Y. Sun, Proc. Int. Curr. Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel, 2001, p. 275.
- [42] Y. Sun, X.Y. Li, T. Bell, Mater. Sci. Technol. 15, 1171 (1999).
- [43] K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase, Proc. Int. Curr. Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel, 2001, p. 13.
- [44] J.R. Davis, ASM Handbook, vol. 5, ASM International, Materials Park, Ohio, 1994, p. 741-761.
- [45] E. Rolinski, Surf. Eng. 3, 35 (1987).
- [46] K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase, Tech. Rep. Kansai Univ. 27, 135 (1986).
- [47] E. Menthe, K.T. Rie, J.W. Schultze, S. Simson, Surf. Coat. Technol. 74-75, 412-416 (1995).
- [48] J. Baranowska, Surf. Coat. Technol. 180-181, 145 (2004).
- [49] J. Baranowska, B. Arnold, Surf. Coat. Technol. 200, 6623 (2006).
- [50] C.X. Li, T. Bell, Corrosion Science 46, 1527-1547 (2004).
- [51] M. Tsujikawa, S. Noguchi, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone, Surf. Coat. Technol. 201, 5102 (2007).
- [52] Y. Sun, J. Mater. Proc. Technol. 168, 189 (2005).
- [53] Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary, J. Flis, Heat Treat. Met. 26 (1), 9 (1999).
- [54] B. Larisch, U. Brusky, H.J. Spies, Surf. Coat. Technol. 116-119, 205 (1999).
- [55] T. Czerwicz, N. Renevier, H. Michel, Surf. Coat. Technol. 131, 267 (2000).
- [56] K. Venkatesan, C. Subramanian, L.K. Green, K.N. Strafford, Corrosion 53, 507 (1993).
- [57] W. Liang, X. Bin, Y. Zhwiei, S. Yaquin, Surf. Coat. Technol. 130, 304 (2000).
- [58] E. Menthe, K.T. Rie, Surf. Coat. Technol. 116-119, 199 (1999).
- [59] L. Pranevicius, C. Templier, J.P. Riviere, Surf. Coat. Technol. 135, 250 (2001).
- [60] S. Picard, J.B. Memet, R. Sabot, Mater. Sci. Eng. A303, 163 (2001).
- [61] M. Samandi, B.A. Sheddou, D.I. Smith, G.A. Collins, R. Hutchings, J. Tendys, Surf. Coat. Technol. 59, 261 (1993).
- [62] L.C. Gontijo, R. Machado, E.J. Miola, L.C. Casteletti, N.G. Alcântara, P.A.P. Nascente, Mater. Sci. Eng. A431, 315 (2006).
- [63] M.P. Fewell, D.R.G. Mitchell, J.M. Priest, K.T. Short, G.A. Collins, Surf. Coat. Technol. 131, 300 (2000).
- [64] S. Amiri, M. Moradshahi, Surf. Coat. Technol. 201, 7375 (2007).

- [65] S. Mändl, Plasma Processes and Polymers 4, 239 (2007).
- [66] G.P. Singh, J. Alphonsa, P.K. Barhai, P.A. Rayjada, P.M. Raole, S. Mukherjee, Surf. Coat. Technol. 200, 5807 (2006).
- [67] C. Blawert, F.M Knoop, B.L. Mordike, Metall 49 (1), 45 (1995).
- [68] P.A. Dearnley, A. Namvar, G.G.A. Hibberd, T. Bell, Proc. 1st Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, DGM Oberusel 219-226 (1989).
- [69] E. Menthe, U.A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, K.T. Rie, Surf. Coat. Technol. 133-134, 259 (2000).
- [70] T. Bacci, F. Borgioli, E. Galvanetto, G. Pradelli, Surf. Coat. Technol. 139, 251 (2001).
- [71] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, Surf. Coat. Technol. 200, 2474 (2005).
- [72] E. Angelini, A. Burdese, B. Debenedetti, Metall. Sci. Technol. 6, 33 (1988).
- [73] R. Wei, b. Shogrin, P.J. Wilbur, O. Öztürk, D.L. Williamson, I. Ivanov, E. Metin, J. Tribol. Trans. ASME 116, 870 (1994).
- [74] D.L. Williamson, O. Öztürk, R. Wei, P.J. Wilbur, Surf. Coat. Technol. 65, 15 (1994).
- [75] R. Wei, Surf. Coat. Technol. 83, 218 (1996).
- [76] A. Saker, Ch. Leroy, H. Michel, C. Frantz, Mater. Sci. Eng. A 140, 702 (1991).
- [77] G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, X. Li, M. Samandi, Surf. Coat. Technol. 74, 417 (1995).
- [78] Y. Chen, Y. Shi, H. Xie, Z. Wu, X. Jiang, Surf. Eng. 12 (2), 137 (1996).
- [79] M. Samandi, Surf. Eng. 11 (2), 156 (1995).
- [80] N. Mingolo, A.P. Tschiptschin, C.E. Pinedo, Surf. Coat. Technol. 201, 4215 (2006).
- [81] C. Blawert, H. Kalvelage, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jirásková, O. Schneeweiss, Surf. Coat. Technol. 136, 181-187 (2001).
- [82] T. Spalvins, Proceedings of ASM's 2nd International Conference on Ion Nitriding/Ion Carburizing, Ohio, 1990, 1-4.
- [83] D. Kakas, M. Zlatanovic, Proceedings of ASM's 2nd International Conference on Ion Nitriding/Ion Carburizing, Ohio, 1990, 141-146.
- [84] W. Rembges, J. Lühr, Proceedings of ASM's 2nd International Conference on Ion Nitriding/Ion Carburizing, Ohio, 1990, 147-156.
- [85] J.M. O'Brien, ASM Handbook, Heat Treatment 2nd ed. Ohio, ASM International, 1996, vol. 4, p. 420-424.
- [86] R. Grün, H.J. Günther, Mater. Sci. Eng. A 140, 435 (1991).
- [87] S. Dressler, Proceedings of ASM's 2nd International Conference on Ion Nitriding/Ion Carburizing, Ohio, 1990, 183-193.
- [88] K. Sato, Y.I. Takahashi, T. Yamazaki, Y. Nitoh, J. Mater. Sci. 23, 4445 (1988).
- [89] W. Möller, S. Parascandola, T. Telbizova, R. Günzel, E. Richter, Surf. Coat. Technol. 136, 73 (2001).

- [90] W. Gräfen, B. Edenhofer, Surf. Coat. Technol. 200, 1831 (2005).
- [91] J.P. Lebrun, L. Poirier, ATS Congrees, Paris la Vilette (2002).
- [92] ASM Handbook, Surf. Eng. 2nd Ohio, ASM International, 1996, vol. 5, p. 1039.
- [93] D.S. Rickerby, A. Matthews, Advanced Surface Coatings; A Handbook of Surface Engineering, New York: Blackie & Son Ltd, 1991, p. 368.
- [94] J.C.A Batista, Tese de Doutorado, Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG (2001).
- [95] O.T. Inal, K. Ozbayzal, E.S. Metin, N.Y. Pehlinvanturk, Proceedings of ASM's 2nd International Conference on Ion Nitriding/Ion Carburizing, Ohio, 1990, 57-66.
- [96] T. Bell, Surf. Eng. 18, 45 (2002).
- [97] L. Wang, S. Ji, J. Sun, Surf. Coat. Technol. 200, 5067 (2006).
- [98] C. Blawert, B.L. Mordike, Y. Jiraskova, O. Shcneeweiss, Surf. Coat. Technol. 116-119, 189 (1999).
- [99] N. Renevier, P. Collignon, H. Michel, T. Czerwiec, Surf. Coat. Technol. 111, 128 (1999).
- [100] J. Feugeas, B. Gomez, A. Craievich, Surf. Coat. Technol. 154, 167 (2002).
- [101] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, G. Pradelli, Surf. Coat. Technol. 200, 5505 (2006).
- [102] D. Manova, S. Mändl, H. Neumann, B. Rauschenbach, Surf. Coat. Technol. 201, 6686 (2007).
- [103] W.P. Tong, N.R. Tao, Z.B. Wang, J. Lu, K. Lu, Science 299, 686 (2003).
- [104] S. Mändl, B. Rauschenbach, J. Appl. Phys. 91, 9737 (2002).
- [105] A. Matthews, J. Vac. Sci. Technol. A3, 2354 (1985).
- [106] A. Matthews, K.S. Fancey, A.S. James, A. Leyland, Surf. Coat. Technol. 61, 121 (1993).
- [107] Y.Sun, E. Haruman, Vacuum 81, 114 (2006).
- [108] Y.Sun, T. Bell, Wear 218, 34 (1998).
- [109] N. Yasumaru, Mater. Trans. JIM 39, 1046 (1998).
- [110] Y. Sun, Materials Letters 59, 3410 (2005); Mater. Sci. Eng. A 404, 124 (2005).
- [111] A. Matthews, A. Leyland, Surf. Coat. Technol. 71, 88 (1995).
- [112] A. Suhadi, C.X. Li, T. Bell, Surf. Coat. Technol. 200, 4397 (2006).
- [113] C. Blawert, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss, V. Perina, Surf. Coat. Technol. 128-129, 219 (2000).
- [114] I.E. Saklakoglu, N. Saklakoglu, K.T. Short, G.A. Collins, Materials and Design 28, 1657 (2007).
- [115] Rick K.Y. Fu, D.L. Tang, G.J. Wan, Paul K. Chu, Surf. Coat. Technol. 201, 4879 (2007).
- [116] S.I. Ford, P.R. Munroe, D.J. Young, Micron 32, 817 (2001).

- [117] T. Bell, Y. Sun, A. Suhadi, *Vacuum* 59, 14 (2000).
- [118] K.J. Stevens, A. Parbhu, J.Soltis, *Current Applied Physics* 4, 304 (2004).
- [119] W. Möller, S. Parascandola, O. Kruse, R. Günzel, E. Richter, *Surf. Coat. Technol.* 116-119, 1 (1999).
- [120] S. Mändl, B. Rauschenbach, *J. Appl. Phys.* 88, 3329 (2000).
- [121] X.Y. Li, S. Thaiwatthana, H. Dong, T. Bell, *Surf. Eng.* 18, 448-452 (2002).
- [122] B. Million, J. Kucera, A. Rek, K. Stránský, M. Hajduga, *Metallography* 100, 362 (1995).
- [123] K. Marchev, M. Landis, R. Vallerio, C.V. Cooper, B.C. Giessen, *Surf. Coat. Technol.* 116-119, 184 (1999).
- [124] S. Thaiwatthana, X.Y. Li, H. Dong, T. Bell, *Surf. Eng.* 18, 433 (2002).
- [125] S. Thaiwatthana, X.Y. Li, H. Dong, T. Bell, *Surf. Eng.* 18, 140 (2002).
- [126] X.Y. Li, *Surf. Eng.* 17, 147 (2001).
- [127] K. Holmberg, A. Matthews, *Thin Solids Films* 253, 173 (1994).
- [128] Y. Sun, Y.H. Wang, H.P. Seow, *J. Mater. Sci.* 39, 7369 (2004).
- [129] S. Ulrich, H. Holleck, J. Ye, H. Leiste, R. Loos, M. Stüber, P. Pesch, S. Sattel, *Thin Solids Films* 437, 164 (2003).
- [130] M.A. Baker, P.J. Kench, M.C. Joseph, C. Tsotsos, A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 162, 222 (2003).
- [131] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa, *Surf. Coat. Technol.* 177-178, 627 (2004).
- [132] A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa, T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.* 169-170, 367 (2003).
- [133] E. Lugscheider, K. Bobzin, K. Lackner, *Surf. Coat. Technol.* 174, 681 (2003).
- [134] M.A. Baker, C. Rebholz, A. Leyland, A. Matthews, *Vacuum* 67, 471 (2002).
- [135] T. Ikeda, H. Satoh, *Thin Solid Films* 195, 99 (1991).
- [136] K. Yamamoto, T. Sato, K. Takahara, K. Hanaguri, *Surf. Coat. Technol.* 174-175, 620 (2003).
- [137] S. Hofmann, H.A. Jehn, *Werkst. Korros.* 41, 756 (1990).
- [138] B. Navinsek, P. Panjan, *Surf. Coat. Technol.* 59, 244 (1993).
- [139] W.P. Hsieh, W.C. Wang, C.C. Wang, F.S. Shieu, *J. Vac. Sci. Technol.* A19, 2235 (2001).
- [140] M. Cekada, P. Panjan, M. Macek, P. Smid, *Surf. Coat. Technol.* 151, 31 (2002).
- [141] C. Leyens, M. Peters, P. Eh. Hovsepian, D.B. Lewis, Q. Luo, W.D. Münz, *Surf. Coat. Technol.* 155, 103 (2002).
- [142] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K.S. Rajam, *Surf. Coat. Technol.* 201, 2193-2201 (2006).

- [143] Xing-zhao Ding, A.L.K. Tan, X.T. Zeng, C. Wang, T. Yue, C.Q. Sun, *Thin Solids Films* 516, 5716-5720 (2008).
- [144] J.C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, M. Brizuela, A. Garcia-Luis, J.I. Oñate, *J. Vac. Sci. Technol.* A 23 (4), 681 (2005).
- [145] O. Banakh, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 163-164, 57 (2003).
- [146] M. Brizuela, A. Garcia-Luis, I. Braceras, J.I. Oñate, J.C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, *Surf. Coat. Technol.* 200, 192 (2005).
- [147] A. Sugishima, H. Kajioaka, Y. Makino, *Surf. Coat. Technol.* 97, 590 (1997).
- [148] Y. Makino, K. Nogi, *Surf. Coat. Technol.* 98, 1008 (1998).
- [149] T. Suzuki, M. Hirai, H. Suematu, W. Jiang, K. Yatsui.
- [150] H. Hasegawa, T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.* 188-189, 234 (2004).
- [151] A.S. Kohonen, E.H. Sirvio, *Thin Solid Films* 96, 103 (1982).
- [152] J.L. He, K.C. Chen, A. Davison, *Surf. Coat. Technol.* 200, 1464 (2005).
- [153] Y. Sun, T. Bell, *Mater. Sci. Eng.* A140, 419 (1991).
- [154] Y. Sun, T. Bell, *Trans. Inst. Metal Finish* 70, 38 (1992).
- [155] Van Stappen, M. Malliet, B. Stals, L. Schepper, L. Roos, J.R. Celis, *Mater. Sci. Eng.* A 140, 554 (1991).
- [156] Y. Anjing, L. Yufei, G. Xiang, L. Pengxing, *Heat Treatment and Surface Engineering*, Ohio, ASM International, p. 43-48 (1989).
- [157] T. Gredic, M. Zlatanovic, N. Popovic, Z. Bogdanov, *Surf. Coat. Technol.* 54-55, 502 (1992).
- [158] Van Stappen, M. Kerkhofs, C. Quaeyhaegens, L. Stals, *Surf. Coat. Technol.* 62, 655 (1993).
- [159] J. D'Haen, C. Quaeyhaegens, L.M. Stals, M. Van Stappen, *Surf. Coat. Technol.* 61, 194 (1993).
- [160] C. Quaeyhaegens, M. Van Stappen, L.M. Stals, F. Bodart, G. Terwagne, R. Vlaeminck, *Surf. Coat. Technol.* 54, 279 (1992).
- [161] J.C.A. Batista, C. Godoy, A. Matthews, A. Leyland, *Surf. Eng.* 19, 37 (2003).
- [162] E. Dingremont, A. Pianelli, E. Bergmann, H. Michel, *Surf. Coat. Technol.* 61, 187 (1993).
- [163] R.L. Silva, C. Godoy, M.M. Lima, R.D. Mancosu, P.J. Modenesi, *Anais do 61º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, Rio de Janeiro, 2006.
- [164] G. Krauss, S.W. Thompson, *Metallurgical Transactions A. Phys. Met. Mater. Sci.* 20, 2279 (1989).
- [165] K.J. Stout, L. Blunt. *Three-dimensional surface topography*. 2.ed. London: Penton Press, 2000. 285p.

- [166] L. Mummery. Surface Texture Analysis; The Hand Book. 1.ed. West Germany: Hommelwerke GmbH, 1992. 105p.
- [167] K.J. Stout. Development of methods for the characterization of roughness in three dimensions. London: Penton Press, 1993.
- [168] Standard test for microhardness of Materials, ASTM Standard Test Method, E-384, Annual Book of Standards 3.01, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 469 (1989).
- [169] L.A.C. Gachineiro da Cunha. Estudo dos Mecanismos de Degradação em Revestimentos PVD Baseados em Nitretos Metálicos no Processamento de Materiais Plásticos. Tese de Doutorado. Universidade do Minho – Braga/Portugal (2000).
- [170] D. Tabor, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 192, 247 (1948).
- [171] N. A. Stillwell, D. Tabor, Proc. Phys. Soc. London, 78, 169 (1961).
- [172] I. N. Sneddon, Int. J. Eng. Sci., 3, 47 (1965).
- [173] G. M. Pharr, W. C. Oliver, MRS Bulletin, Vol. 17, Number 7, 28 (1992).
- [174] G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen, J. Mater. Res., 7 (1992).
- [175] W.C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7, 1564 (1992).
- [176] M. F. Dorner, W. D. Nix, J. Mater. Res. 1 (4), 601 (1986).
- [177] Paulo Roberto G. Brandão. Apostila “Métodos de Instrumentação e Análise”. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas (2007).
- [178] Thomas Melis and Richard Payling, Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide, Series editor Neil W. Barnett.
- [179] D. K. Bowen, C. R. Hall, “Microscopy of Materials”, The Mcmillan Press Ltd., London (1975).
- [180] R. Jenkins, R. L. Snyder, “Introduction to X-ray Powder Diffractometry”, John Wiley & Sons, New York (1996).
- [181] V.P. Nascimento. Dissertação de Mestrado. Estudo das Propriedades Estrutural e Magnética das Ligas Nanocristalinas Fe₂CO Obtidas por Moagem de Altas Energias – Universidade Federal do Espírito Santo – UFES (2000).
- [182] N.W. Ascroft, N.D. Mermin. Solid State Physics, Saunders College Publishing (1976).
- [183] D.R. Askeland, The Science and Engineering of Materials, 3rd ed. PWS Publishing, 1994.
- [184] W.C. Oliver, G.M. Pharr. Measurements of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in the understanding and refinements to methodology. Journal of Materials Research, v. 19, p. 3-20, 2004.
- [185] Am. Soc. Test. Mater., Stand. Test Method for Cavitation Eros. Using Vibratory Appar., ASTM G 32-03, 2003.
- [186] B.D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley, 1978, p.350-352.

- [187] W. Hübner, *Tribology International* 34, 231-236 (2001).
- [188] C.M. Lepienski, F.C. Nascimento, C.E. Foerster, S.L.R. da Silva, C.J. de M. Siqueira, C. Alves Jr., *Mater. Sci. Eng. A* 489, 201-206 (2008).
- [189] T. Bell and Y. Sun: Proc. Int. Conf. on 'Surface science and relationship between the c/a ratio and carbon content engineering', (ed. Zhu Rizhang), 9; 1995, Beijing, International Academic Publishers.
- [190] J.P. Lebrun, H. Michel, M. Gantois: *Mém. Étud. Sci. Rev. Métall.* 69, 727 (1972).
- [191] M. Tsujikawa, S. Noguchi, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone, *Surf. Coat. Technol.* 201, 5102-5107 (2007).
- [192] O. Banakh, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 163-164, 57-61 (2003).
- [193] F.C. Nascimento *et al.*, *J. Mater. Sci.* 44, 1045-1053 (2009).
- [194] P.H. Mayrhofer, H. Willmann, A.E. Reiter, *Surf. Coat. Technol.* 202, 4935-4938 (2008).
- [195] X. Ding, X.T. Zeng, Y.C. Liu, F.Z. Fang, G.C. Lim, *Thin Solid Films* 516, 1710-1715 (2008).
- [196] C. Rebholz, H. Ziegelel, A. Leyland, A. Matthews, *Surface and Coating Technology* 115, 222-229 (1999).
- [197] M. Kuczynska-Wydorska, J. Flis, *Corrosion Science* 50, 523-533 (2008).
- [198] M.O. Dionysio, S.D. de Souza, R.L.O. Basso, S. de Souza, *Surf. Coat. Technol.* 202, 3607-3614 (2008).
- [199] S.D. de Souza, M.O. Dionysio, E.J. Miola, C.O. Paiva-Santos, *Surf. Coat. Technol.* 184, 176-181 (2004).
- [200] L.C. Gontijo, R. Machado *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A* 431, 315-321 (2006).
- [201] L. Cheng, A. Bottger, Th.H. de Keijser, E.J. Mitterneijer, *Scripta Metall.Mater.* 24, 509 (1990).
- [202] D. Manova, D. Hirsch, E. Richter, S. Mändl, H. Neumann, B. Rauschenbach, *Surf. Coat. Technol.* 201, 8329-8333 (2007).
- [203] S. Taktak, H. Akbulut, *Surf. Coat. Technol.* 40, 423-432 (2007).
- [204] I.E. Saklakoglu, N. Saklakoglu, K.T. Short, G.A. Collins, *Materials & Design* 28, 1657-1663 (2007).
- [205] C. Ruset, S. Ciuca, E. Grigore, *Surf. Coat. Technol.* 174-175, 1201 (2003).
- [206] L.A. Piana, E.A. Pérez, R.M. Souza *et al.*, *Thin Solid Films* 491, 1020-1027 (2005).
- [207] S. Goulart-Santos, R.L. Silva, R.D. Mancosu, G.C. Godoy. Estudo dos padrões de trincamento de sistemas aço ABNT 1045/Cr-N submetidos a teste de adesão Rockwell C. In: 62º Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória - ES. Anais do 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. v. único. p. 4341-4351.

- [208] H. Dong, P.Y. Qi, X.Y. Li, R.J. Llewellyn, Mater. Sci. Eng. A 431, 137-145 (2006).
- [209] S. Thaiwatthana, X.Y. Li, H. Dong, T. Bell, Surf. Eng. 19, 211 (2003).
- [210] C. Blawert, B.L. Mordike, Surf. Coat. Technol. 116-119, 352 (1999).
- [211] A.C. Fischer-Cripps. A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. Vacuum 58, 569-585 (2000).
- [212] Sandra Goulart Santos. Avaliação do Efeito de Modificações Superficiais a Plasma no Desempenho Frente ao Desgaste de um Aço Baixa Liga: Estudo da Correlação Entre Profundidade de Endurecimento e Melhoria de Desempenho. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgica – UFMG (2009).
- [213] J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul, Surf. Coat. Technol. 202, 3272-3283 (2008).
- [214] J.L. Mo, M.H. Zhu, B. Lei, Y.X. Leng, N. Huang, Wear 263, 1423-1429 (2007).
- [215] C.E. Foerster, F.C. Serbena, S.L.R. da Silva, C.M. Lepiński, C.J. de M. Siqueira, M. Ueda, NIM B 257, 732-736 (2007).
- [216] A. Leyland, A. Matthews, Wear 246, 1-11 (2000).
- [217] V. Singh, K. Marchev, C.V. Cooper, E.I. Meletis, Surf. Coat. Technol. 160, 249-258 (2002).
- [218] S. Rudenja, C. Leygraf, J. Pan, P. Kulu, E. Talimets, V. Mikli, Surf. Coat. Technol. 114, 129-136 (1999).
- [219] D. Munter, H.J. Species, H. Biermann, Trans. Mater. Heat Treat. 25 (5), 311-315 (2004).
- [220] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.P. Annala, A. Leyland, A. Matthews, Surface & Coatings Technology 49, 489 (1991).
- [221] I. M. Notter, D. R. Gabe, Corros. Rev. 10, 217 (1992).
- [222] J. Munemasa, T. Kumakiri, Surface & Coatings Technology 49, 496 (1991).
- [223] I. M. Penttinen, A. S. Korhonen, E. Harju, M. A. Turkia, O. Forsén, E. O. Ristolainen, Surface & Coatings Technology 50, 161 (1992).
- [224] C. Lui, A. Leyland, S. Lyon, A. Matthews, Surface & Coatings Technology 76-77, 615 (1995).
- [225] A. Leyland, M. Bin-Sudin, A. S. James, M. R. Kalantary, P. B. Wells, A. Matthews, J. Housden, B. Garside, Surface & Coatings Technology 60, 474 (1993).
- [226] T. Hurkmans, D. B. Lewis, H. Paritong, J. S. Brooks, W. D. Münz, Surface & Coatings Technology 114, 52 (1999).
- [227] O. Knotek, F. Löffler, A. Schrey, J. C. Verhoef, Surface Modifications Technologies V, 217 (1992).
- [228] Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, J. P. Crousier, Thin Solid Films 217, 31 (1992).

[229] Cristian Camilo Viáfara Arango. Transição no Regime de Desgaste por Deslizamento dos Aços: Uma Abordagem Termodinâmica. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Mecânica – USP (2010).