

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

Tese de Doutorado

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PROCESSOS  
MECÂNICO E À PLASMA SEQUENCIAL NO AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO ABNT 316L**

Autora: Marcela Rabelo Menezes

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Geralda Cristina Durães de Godoy

Co-orientadora: Mônica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman

Março/2014

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

Marcela Rabelo Menezes

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PROCESSOS  
MECÂNICO E À PLASMA SEQUENCIAL NO AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO ABNT 316L**

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 Superfície

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Geralda Cristina Durães de Godoy

Co-orientadora: Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2014



Dedico essa tese aos meus amados pais Geraldo e Silvânia, ao meu querido irmão Tiago.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

*(Theodore Roosevelt)*

## AGRADECIMENTOS

Não há nada melhor que a sensação de dever cumprido. Esse trabalho certamente seria impossível sem a colaboração de muitas pessoas.

Primeiramente agradeço aos meus pais Geraldo e Silvânia, ao meu irmão Tiago e minha família pelo incentivo durante todo o tempo, pela paciência e pela torcida, vocês são as pessoas mais importantes na minha vida!

À Dra. Cristina Godoy pela orientação, pela amizade, pela confiança, aprendizado e pela oportunidade;

À Dra. Mônica Schwartzman pela coorientação e discussão dos resultados de corrosão,

À amiga Michelle Duarte pelos anos de convivência e amizade,

À amiga Ana Paula Manfridini, além de discutir todos os resultados da tese é uma grande amiga para todas as horas,

Ao eterno e inesquecível amigo Jardel, sei que se estivesse aqui estaria vibrando com mais essa conquista,

À equipe do laboratório em especial Loudiana, Raul, Victor, Guilherme, Miguel e Caio pela imensa ajuda com os ensaios,

À Mariana, pela dedicação, interesse em ajudar,

Aos professores do departamento Dr. Vicente Bueno e Dr. Dagoberto Brandão, pelas várias discussões de resultados, pela ajuda e pelos conselhos, pela amizade, minha eterna gratidão!

Ao Alexandre e Nivaldo do departamento de Física pela colaboração com a DRX;

Ao amigos da Puc Minas pela torcida,

Aos funcionários do departamento, em especial à Patrícia, Andreia e Cida,

Ao grupo do laboratório de corrosão do CDTN, em especial Pedro, Isabela, Fábio e Antônio Edicleto pela ajuda nos ensaios eletroquímicos,

Ao Diego, Wesley, Isadora e Natália pela colaboração com os ensaios de GDOES,

Ao Dr. Wagner Reis, pela colaboração relacionada à metalografia,

À CAPES pela bolsa de estudos e financiamento de projetos,

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, muito obrigada.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	XI
LISTA DE NOTAÇÕES .....	XII
RESUMO .....	XIV
ABSTRACT .....	XVI
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS .....	5
3.2 A ESCOLHA DO SUBSTRATO (AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO) .....	6
3.3. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS .....	7
3.3.1. <i>Encruamento superficial por “Shot Peening”</i> .....	9
3.3.2. <i>Nitretação à plasma</i> .....	25
3.3.3. <i>Cementação à plasma</i> .....	30
3.3.4 <i>Processos híbrido e processo sequencial de cementação e nitretação</i> .....	31
3.4. CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS .....	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	39
4.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS .....	39
4.2 PRODUÇÃO DOS SISTEMAS .....	39
4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS .....	40
4.4 <i>SHOT PEENING</i> .....	40
4.5 CEMENTAÇÃO E NITRETAÇÃO À PLASMA: MÉTODO SEQUENCIAL .....	41
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS .....	42
4.6.1 <i>Microscopia Ótica</i> .....	42
4.6.2. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	42
4.6.3. <i>Difração de raios X</i> .....	43
4.6.4 <i>Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento (GDOES)</i> .....	45
4.6.5 <i>Perfilometria</i> .....	46
4.7. ENSAIOS DE ULTRAMICRODUREZA POR PENETRAÇÃO INSTRUMENTADA .....	47
4.8. ENSAIOS DE DESGASTE POR DESLIZAMENTO NA CONFIGURAÇÃO ESFERA SOBRE DISCO .....	48
4.9. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	50
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	50
5.3. ANÁLISE ESTRUTURAL – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	54
5.4 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR CENTELHAMENTO - GLOW DISCHARGE OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY (GDOES) .....	68
5.5. ANÁLISE DA RUGOSIDADE .....	74

5.6. ULTRAMICRODUREZA POR PENETRAÇÃO INSTRUMENTADA .....	75
5.7. DESGASTE POR DESLIZAMENTO NA CONFIGURAÇÃO ESFERA SOB DISCO.....	82
5.8. POLARIZAÇÃO ANÓDICA POTENCIODINÂMICA.....	90
6. CONCLUSÕES .....	97
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> – Perfil de dureza do aço ABNT 304 com e sem o tratamento mecânico da superfície nitretada à plasma à 400°C por 4 horas.....	11
<b>Figura 3.2</b> – Dureza superficial de amostras nitretada à plasma com e sem o pretratamento mecânico da superfície sob diferentes cargas.....	12
<b>Figura 3.3</b> - Fração volumétrica de transformação de martensita ( $\alpha'$ ) em austenita ( $\gamma$ ) durante a nitretação no aço inoxidável austenítico 304.....	14
<b>Figura 3.4</b> - Esquema de jateamento por <i>shot peening</i> em uma engrenagem.....	15
<b>Figura 3.5</b> - Ilustração esquemática da deformação plástica localizada na superfície da amostra pelo impacto das bolas. ....	15
<b>Figura 3.6</b> - Mecanismo de formação de tensões residuais no processo de jateamento de granalhas .....	16
<b>Figura 3.7</b> - Sistema de medição da intensidade Almen.....	18
<b>Figura 3.8</b> - (a) Superfície parcialmente recoberta; (b) Superfície totalmente recoberta .....	19
<b>Figura 3.9</b> - Relação entre intensidade de jateamento e tempo de exposição.....	20
<b>Figura 3.10</b> - Alteração da intensidade de jateamento em função do ângulo de incidência.....	21
<b>Figura 3.11</b> - Intensidade da tensão residual em função do tipo de esfera .....	23
<b>Figura 3.12</b> - Forma geral das esferas utilizadas no <i>shot peening</i> .....	24
<b>Figura 3.13</b> - Superfícies jateadas por granalhas de formato indesejável (acima) e desejável (abaixo). ....	24
<b>Figura 3.14</b> - Difractograma de raios X de uma amostra de aço inoxidável austenítico 304L com e sem nitretação à plasma .....	29
<b>Figura 3.15</b> - Imagem de MEV mostrando as camadas ricas em nitrogênio e carbono no aço ABNT 321.....	32
<b>Figura 3.16</b> - Perfil de concentração de nitrogênio e carbono após processo híbrido de nitretação e cementação à plasma no aço ABNT 321 realizados por GDOES.....	32
<b>Figura 3.17</b> - Perfil de dureza Knoop medida da seção transversalmente nas camadas produzidas por nitretação, cementação e o tratamento híbrido .....	34
<b>Figura 3.18</b> - Comportamento típico de um metal ativo-passivo. ....	37

<b>Figura 5.1</b> - Micrografia Eletrônica de Varredura da seção transversal dos sistemas: (a) SS; (b) SP (c) CN400; (d) SP400; (e) CN475; (f) SP475 (Imagem retroespalhada). .....	51
<b>Figura 5.2</b> - Espessura das camadas nitretada e cementada nos sistemas estudados medidas por MEV com seus respectivos desvios-padrão.....	53
<b>Figura 5.3</b> - Difratoograma de raios X do aço ABNT 316L como recebido.....	54
<b>Figura 5.4</b> - Difratoograma de raios X do aço ABNT 316L com <i>shot peening</i> .....	55
<b>Figura 5.5</b> – Difratoograma de raios X comparativo entre o aço ABNT 316L antes e após o <i>shot peening</i> .....	56
<b>Figura 5.6</b> - Difratoograma de raios X do sistema CN400.....	57
<b>Figura 5.7</b> - Difratoograma de raios X do sistema CN475.....	59
<b>Figura 5.8</b> – Difratoograma de raios X dos sistema CN475 com duração de 60 horas de medição.....	60
<b>Figura 5.9</b> - Difratoograma de raios X do sistema SP400.....	61
<b>Figura 5.10</b> - Difratoograma de raios X do aço ABNT 316L com <i>shot peening</i> nitretado e cementado à 475 °C.....	62
<b>Figura 5.11</b> - Parâmetro de rede da austenita versus $(\cos 2\theta \sin \theta + \cos 2\theta)$ para os sistemas estudados.....	63
<b>Figura 5.12</b> - Perfil da concentração de carbono (x10) e nitrogênio, via GDOES dos sistemas (a) CN400; (b) SP400; (c) CN475 e (d) SP475.....	69
<b>Figura 5.13</b> - Espectro de GDOES comparativo dos sistemas em diferentes temperaturas: (a) sistemas CN400 e CN475 e, (b) sistemas SP400 e SP475.....	71
<b>Figura 5.14</b> - Espectro de GDOES comparativo dos sistemas enfatizando o preencruamento: (a) sistemas CN400 e SP400 e, (b) sistemas CN475 e SP475....	72
<b>Figura 5.15</b> – Micrografia ótica comparativa do aço (a) antes e (b) após <i>shot peening</i> (aumento 100x).....	74
<b>Figura 5.16</b> – Rugosidade superficial dos sistemas estudados .....	74
<b>Figura 5.17</b> – Ultramicrodureza (HIT) da seção transversal em função da profundidade dos sistemas: (a) SS, (b) SP, (c) CN400, (d) CN475; (e) SP400, (f) SP475. Carga 100 mN. ....	77
<b>Figura 5.18</b> – Ultramicrodureza da seção transversal comparativa entre os sistemas CN400 e CN475 com o valor de 10 % do valor da dureza do aço como recebido. Carga 100 mN.....	78

- Figura 5.19** - Variação da ultramicrodureza versus temperatura de nitretação por 6 horas (a) sem e (b) com predeformação da superfície (Adaptado de JI *et al.*, 2005).  
..... 79
- Figura 5.20** – Ultramicrodureza da seção transversal comparativa entre os sistemas em relação à ao *shot peening*: (a) CN400 e SP400; (b) CN475 e SP475. Carga 100 mN. .... 81
- Figura 5.21** - Mapeamento por raios X do elemento oxigênio na trilha de desgaste dos sistemas: (a) SS; (b) SP; (c) CN400; (d) CN475; (e) SP400; (f) SP475. Distância de 1200 m, Carga 15 N. .... 83
- Figura 5.22** – Micrografia eletrônica de varredura por elétron retroespalhado dos sistemas (a) SS; (b) SP; (c) CN400; (d) SP400; (e) CN475; (f) SP475 após o desgaste. .... 86
- Figura 5.23** – Imagem de MEV dos debrís referentes ao desgaste dos sistemas: (a) CN400; (b) CN475; (c) SP400; (d) SP475. .... 88
- Figura 5.24** - Volume de desgaste comparativo entre os sistemas estudados. .... 89
- Figura 5.25** - Comparação entre curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos sistemas em 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, taxa de varredura de 1 mV/s e temperatura ambiente. .... 91
- Figura 5.26** - Comparação entre curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos sistemas SS e SP em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. .... 92
- Figura 5.27** - Comparação entre curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos sistemas (a) CN400 e CN475 e (b) SP400 e SP475 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. .... 93
- Figura 5.28** - Comparação entre curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos sistemas (a) CN400 e SP400 e (b) CN475 e SP475 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. .... 95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela III.1</b> - Resumo das características de processos à plasma de nitretação e cementação de aços inoxidáveis austenítico .....	31
<b>Tabela IV.1</b> - Detalhes da produção dos sistemas estudados .....	39
<b>Tabela IV.2</b> - Tamanho nominal dos principais tamanhos de esferas .....	40
<b>Tabela V.1</b> - Composição Química do aço ABNT 316L.....	50
<b>Tabela V.2</b> - Parâmetros de rede e a porcentagem de expansão da austenita calculados a partir do método de regressão linear.....	64
<b>Tabela V.3</b> - Parâmetros de rede e a porcentagem de expansão da austenita, calculados a partir do plano de difração (200).....	66
<b>Tabela V.4</b> - Influência do processo de <i>shot peening</i> nos parâmetros de rede da austenita, calculados a partir do plano de difração (200) .....	67
<b>Tabela V.5</b> - Valores de dureza (GPa) realizadas no núcleo dos sistemas com suas médias e desvios padrão. ....	75
<b>Tabela V.6</b> – Profundidade das trilhas de desgaste (Wt) e volume de desgaste .....	89
<b>Tabela V.7</b> - Dados dos ensaios eletroquímicos dos sistemas estudados após a polarização potenciodinâmica anódica: .....	96

## LISTA DE NOTAÇÕES

ABNT	Associação Brasileiras de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
Al	Alumínio
Ar	Argônio
Br <sup>-</sup>	Brometo
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
CN400	Sistema: aço cementado e nitretado à 400 °C
CN475	Sistema: aço cementado e nitretado à 475 °C
Cl <sup>-</sup>	Cloreto
Cr	Cromo
Cr <sub>2</sub> N	Nitreto de cromo II
CrN	Nitreto de cromo
DRX	Difratometria de raios X
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosão
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy – Espectrômetro de Energia Dispersiva
E <sub>pite</sub>	Potencial de pite
E <sub>transp</sub>	Potencial de transpassivação
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto férrico
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Cloreto férrico hexahidratado
GDOES	“Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy – Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
I <sup>-</sup>	Iodeto
I <sub>corr</sub>	Corrente de corrosão
I <sub>crítica</sub>	Corrente de corrosão crítica
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Mo <sup>6+</sup>	Íon molibdênio
N <sub>2</sub>	Nitrogênio

Nb	Nióbio
Sn	Estanho
Se	Selênio
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> – Microscopia Eletrônica de Varredura
SMA	<i>Surface Mechanical Attrition</i> - Atrito Mecânico da Superfície
SS	Sistema: aço ABNT 316L como recebido
SP	Sistema: aço com <i>shot peening</i>
SP400	Sistema: aço com shot peening seguido de cementação e nitretação à 400 °C
SP475	Sistema: aço com shot peening seguido de cementação e nitretação à 400 °C
Ti	Titânio
V	Vanádio
W	Tungstênio
$\gamma$	Austenita
$\gamma_C$	Austenita expandida por carbono
$\gamma_N$	Austenita expandida por nitrogênio
$\alpha'$	Martensita

## RESUMO

Aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados devido às diferentes propriedades que eles apresentam, alta conformabilidade, boa resistência à corrosão. Entretanto, esses aços não apresentam boa resistência ao desgaste e alta dureza.

No intuito de melhorar a resistência ao desgaste e aumentar da dureza superficial foram feitos tratamentos na superfície desses aços. Seis sistemas foram estudados: o aço inoxidável austenítico AISI 316L como recebido, o sistema sequencial à 400 °C (aço inoxidável AISI 316L como recebido cementado à plasma por duas horas seguido de nitretação à plasma por duas horas na temperatura de 400 °C), o sistema sequencial à 475 °C (aço inoxidável AISI 316L como recebido cementado à plasma por 2 horas seguido de nitretação à plasma por duas horas na temperatura de 475 °C), o sistema em que foi realizado um pré-tratamento mecânico de encruamento no aço inoxidável (denominado *shot peening*), o sistema *shot peening* mais tratamento sequencial à 400 °C (aço AISI 316L com *shot peening* seguido de cementado à plasma por duas horas seguido de nitretação à plasma por duas horas na temperatura de 400 °C) e o sistema *shot peening* mais tratamento sequencial à 475 °C (aço AISI 316L com *shot peening* seguido de cementado à plasma por duas horas seguido de nitretação à plasma por duas horas na temperatura de 475 °C).

Os sistemas foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia de emissão óptica por centelhamento (GDOES) e perfilometria. Foram realizados testes de desgaste a seco na configuração esfera sob disco, testes de indentação instrumentada (ultramicrodureza) e também testes de polarização potenciondinâmica anódica.

Os sistemas em que foi realizado o encruamento superficial, *shot peening*, antes do processo sequencial de cementação e nitretação apresentaram melhor resistência ao desgaste que aqueles em que o pré-tratamento não foi realizado. A comparação apenas entre os sistemas sequenciais em temperaturas diferentes mostrou que os sistemas que foram realizados na temperatura de 475 °C apresentaram melhor desempenho ao

desgaste que aqueles que foram realizados à 400 °C mostrando a forte influência da temperatura nos resultados. Todos os sistemas que tiveram algum tipo de tratamento tiveram melhores resultados no que diz respeito à resistência ao desgaste do aço, na condição como recebido.

Os testes de indentação instrumentada mostraram que o *shot peening* provocou um pequeno endurecimento próximo à superfície dos sistemas tratados em ambas as temperaturas e na temperatura de 475 °C, o endurecimento próximo à superfície dos sistemas foi maior e também foi maior a profundidade de endurecimento.

Os testes de polarização potenciodinâmica anódica em ácido sulfúrico 0,5 M indicaram que não houve significativa alteração em relação ao comportamento eletroquímico dos sistemas em relação ao aço AISI 316L sem tratamento, em que o tratamento termoquímico à plasma foi realizado na temperatura de 400 °C com ou sem o *shot peening*. Nos sistemas em que o processo à plasma foi realizado à 475 °C, houve a formação de nitretos de cromo empobrecendo a matriz austenítica em relação ao elemento cromo, o que provocou menor resistência à corrosão desses sistemas. Desta forma, após tratamentos superficiais à 400 °C, o aço inoxidável austenítico AISI 316L pode ser utilizado em condições que necessitem de resistência ao desgaste, maior dureza e resistência à corrosão simultaneamente. Os sistemas em que o tratamento à plasma foi conduzido em 475 °C apresentaram elevada resistência ao desgaste e maior dureza, entretanto, a resistência à corrosão ficou comprometida.



## ABSTRACT

Austenitic stainless steels are widely used due to the different properties they have as high conformability, good corrosion resistance. However, these steels do not exhibit good wear resistance and high hardness.

In order to improve the wear resistance and increased surface hardness of these steels, treatments were made on the surface of them. Six systems were studied: the austenitic stainless steel AISI 316L as received, the sequential system at 400 °C (AISI 316L stainless steel as received cemented by plasma for two hours followed by plasma nitriding for two hours at a temperatura of 400 °C), the sequential system at 475 °C (AISI 316L stainless steel as received cemented by plasma for 2 hours followed by plasma nitriding for two hours at 475 °C), the system wherein a mechanical pre-treatment on stainless steel (called shot peening) was performed, the system shot peening over sequential treatment at 400 °C (AISI 316L stainless steel as received with pre-shot peening cemented by plasma for two hours followed by plasma nitriding for two hours at 400 °C) and shot peening system and sequential treatment to 475 °C (AISI 316L stainless steel with pre-shot peening, cemented by plasma process for two hours followed by plasma nitriding for two hours at 475 °C).

The systems were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray spectroscopy by dispersive energy (EDS), X-ray diffraction (XRD), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) and profilometry. Dry wear pin on disc configuration, instrumented indentation testing and also tests of anodic potentiodynamic polarization tests were performed.

Systems with shot peening before the sequential plasma process of carburizing and nitriding showed better wear resistance than those in which pre treatment were not performed. Comparing just systems at different temperaturas showed that the systems were performed at 475 °C performed better than those that were performed at 400 °C showing the strong influence of temperatura on the results. All systems that had some type of treatment had better results as regards wear resistance compared to steel as received.

The instrumented indentation testing showed that the shot peening caused a higher hardness near the surface of the treated systems at both temperatures 400 and 475 °C. Close to the surface, the hardness was higher and also had a greater depth of hardening .

The anodic potentiodynamic polarization tests in 0.5 M sulfuric acid indicated no modifications on the corrosion resistance of the systems compared to untreated AISI 316L stainless steel, in which the thermochemical plasma treatment was carried out at a temperature of 400 °C with or without the shot peening. In systems where the plasma processes were performed at 475 °C, there was the formation of chromium nitrides impoverishing the austenitic matrix in relation to the element chromium, which caused less corrosion resistance of these systems. Therefore, after the surface treatment 400 °C, austenitic stainless steel AISI 316L can be used in conditions requiring wear resistance, greater hardness and corrosion resistance simultaneously. Systems in which the plasma treatment was conducted at 475 °C showed high wear resistance and a higher hardness, however, the corrosion resistance was impaired.

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados em vários setores como na indústria automotiva, em equipamentos para processos químicos, na indústria farmacêutica, na indústria petroquímica, em componentes expostos à ambientes diversos e em baixas temperaturas. Esta variedade de setores em que se utiliza o aço inoxidável se deve às diferentes propriedades que ele apresenta tais como excelente conformabilidade, elevada resistência à oxidação, corrosão e deformação a elevadas temperaturas.

Apesar de todas essas características, uma classe dos aços inoxidáveis, os austeníticos, apresentam baixa dureza e um comportamento tribológico pouco satisfatório (ROLINSKI, 1987). Essas características reduzem a utilização dessa classe de aços quando é solicitada a resistência ao desgaste.

A área de engenharia de superfície busca resolver esse impasse, envolvendo aplicação de tecnologias antigas e inovadoras de maneira a modificar ou revestir a superfície de materiais buscando uma combinação de propriedades entre a superfície e o núcleo do material de modo a se obter um material composto, com propriedades superficiais diferentes do material base (KRAUSS, 1990, HUCHTINGS, 1992).

Nesse contexto, estão inseridos os tratamentos nos aços inoxidáveis para promover o endurecimento da superfície e uma melhoria na resistência ao desgaste. Um desses processos é realizado por deformação mecânica da superfície, o “*Shot Peening*” que consiste em bombardear de forma controlada a superfície do metal com pequenas esferas de aço, vidro ou material cerâmico. Esse processo acarreta pequenas deformações plásticas da superfície, ocorrendo o encruamento e conseqüentemente melhorando a resistência ao desgaste do metal (TAO *et al.*, 2002).

Os tratamentos termoquímicos à plasma de nitretação, de cementação e ainda o tratamento sequencial de cementação e de nitretação à plasma ou tratamento convencional à gás também melhoram a resistência ao desgaste do metal. O processo à plasma hoje em dia é mais utilizado devido às vantagens em relação aos processos

convencionais à gas tais como redução de tempo e de temperatura de processo, redução de energia, são ambientalmente corretos e livres de gases tóxicos, dentre outros (BELL, 2000). Esses processos têm como objetivo difundir o nitrogênio e o carbono ao longo da superfície do aço dando origem à uma fase metaestável denominada fase S ou austenita expandida que apresenta resistência ao ataque químico e alta dureza. O aumento da dureza é atribuído à distorção anisotrópica causada pelos átomos de carbono e nitrogênio nas posições intersticiais.

O controle da temperatura desses tratamentos termoquímicos é importante para o processo. Nitretação em temperaturas acima de 475 °C, apesar de aumentar a resistência ao desgaste, provoca a formação de nitretos de cromo influenciando de forma negativa diretamente na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.

## 2. OBJETIVOS

### GERAL

- ✓ Produzir aço inoxidável austenítico com a superfície modificada à plasma, em um tratamento denominado sequencial de cementação seguido por nitretação, de modo que este aço apresente melhor desempenho no que se refere às propriedades tribológicas de desgaste por esfera sob disco e dureza da seção transversal sem que haja modificação na resistência à corrosão, que é uma propriedade intrínseca de aços inoxidáveis.
- ✓ Produzir uma superfície diferenciada onde o tratamento da superfície seja o processo à plasma de cementação seguido pelo de nitretação com o tratamento mecânico prévio de deformação plástica, o *shot peening*. Trabalhos anteriores produziram materiais com a superfície modificada por processo mecânico seguido de processo à plasma de nitretação ou de cementação. Entretanto, trabalhos que combinem o processo mecânico de encruamento superficial seguido do processos processos à plasma de cementação seguido de nitretação não são relatados na literatura.

### ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar os sistemas estudados empregando-se as técnicas como difração de raios X, MEV/EDS, GDOES, perfilometria;
- ✓ Produzir deformação superficial do aço por processo mecânico denominado *shot peening*;
- ✓ Produzir camadas nitretada e cementada à plasma em duas diferentes temperaturas (400 e 475 °C) e avaliar a melhor temperatura onde haja somente a formação de austenida expandida, livre de precipitados de nitretos e/ou carbonetos de cromo. Assim, a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico ABNT 316L não fica comprometida;
- ✓ Realizar ensaio de polarização potenciodinâmica anódica para avaliar se houve modificação na resistência à corrosão da liga;

- ✓ Realizar testes de ultramicrodureza da seção transversal e teste de desgaste por esfera sob disco para avaliar o desempenho do aço austenítico.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aços Inoxidáveis

O termo aço inoxidável é usado para designar ligas de ferro que contém um mínimo de 12 % de cromo. Além do cromo, há outros elementos de liga como o nitrogênio e o carbono (PECKNER, 1977). O teor de carbono é mantido em até 0,2 %, exceto em alguns aços com exigência de alta temperabilidade. O cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão. Ele contribui para a formação de uma fina camada de filme passivo na superfície do aço que o protege contra o ataques corrosivos (CARBÓ, 2001; KRAUSS, 1990, WOLYNEC, 2002). Caso esse filme seja rompido por algum motivo, o mesmo tem a capacidade de se recompor ao ar ou em qualquer meio oxidante e novamente ser formado mantendo a sua capacidade de proteção.

Existem ainda outros elementos presentes nos aços inoxidáveis tais como o molibdênio (Mo), nióbio (Nb), titânio (Ti), alumínio (Al), enxofre (S) e selênio (Se). Esses são adicionados para produzir aços com propriedades especiais. A adição de outros elementos resultou na obtenção de um grande número de aços inoxidáveis com faixa de diferentes valores para as propriedades físicas e mecânicas.

Estudos anteriores (PARDO *et al.*, 2008; AMEER *et al.*, 2004; TOBLER *et al.*, 2006; BASTIDAS *et al.*, 2002) mostram que um dos efeitos benéficos da adição de molibdênio, por exemplo, dentre outros, pode ser atribuído a presença do  $\text{Mo}^{6+}$  no filme passivo tornando-o mais estável contra o ataque agressivo de íons cloreto ocorrendo a formação de compostos insolúveis de molibdênio que em ambientes agressivos facilitam a repassivação do pite.

Outro elemento presente nos aços inoxidáveis é o manganês, que é tradicionalmente considerado um formador de austenita e sempre é adicionado para aumentar a solubilidade do nitrogênio. Entretanto, em relação à corrosão, ele exerce um efeito oposto reduzindo a resistência à corrosão devido à presença de inclusões de sulfeto de manganês, locais propícios a iniciação de pites (SUDESH *et al.*, 2007; PARDO *et al.*, 2008). Além das inclusões de sulfeto de manganês, há também outros tipos de inclusões

que são aquelas compostas por óxidos de multielementos (Cr, Mn, Al, Ti, V, etc) e misturas de sulfetos e óxidos que também interferem negativamente na resistência à corrosão (PARDO *et al.*, 2008, SUDESH *et al.*, 2007).

A adição de níquel confere estampabilidade e estrutura austenítica à temperatura ambiente, eleva a resistência ao choque, eleva a resistência à corrosão e facilita a passivação em determinados ambientes não oxidantes. Já o nióbio e o titânio atuam como estabilizadores de carbono, combinando preferencialmente com ele e evitando a formação de carbonetos de cromo e a ocorrência da corrosão intergranular (BRESCIANI, 1988).

Os aços inoxidáveis recebem uma classificação específica de acordo com sua microestrutura. As principais famílias de aços são: martensítica, ferrítica, austenítica, duplex (austeno-ferrítica) e ainda os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação (SEDRIKS, 1996).

### **3.2 A escolha do substrato (aço inoxidável austenítico )**

Os *aços inoxidáveis austeníticos*, representam o mais amplo grupo de aços inoxidáveis em uso sendo 65 a 70 % do total usado nos últimos anos. Eles são compostos por 16 a 25 % de cromo com 8 a 20 % de níquel (o que eleva seu custo de produção) e baixo teor de carbono (menos de 0,2 %). Esses aços contêm, às vezes, molibdênio, nióbio ou titânio. Sua microestrutura é basicamente austenita com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) em todas as temperaturas, não sendo endurecíveis por tratamento térmico (PICKERING, 1976). São paramagnéticos e apresentam altas taxas de endurecimento por deformação. Apresentam, à temperatura ambiente, um baixo limite de escoamento, alto limite de resistência e elevada ductilidade.

Os aços inoxidáveis austeníticos são aplicados na indústria química, alimentícia, de refino de petróleo e diversos outros setores. São considerados um dos melhores aços em relação à resistência à corrosão generalizada (MODENESI, 2001, PICKERING, 1976). Esta elevada resistência está, em geral, relacionada à mudança na estrutura promovida



pela presença de níquel e também o alto teor de cromo. Entretanto, em ambiente marinho, é susceptível à corrosão por pites. Sabe-se pela literatura (PICKERING, 1976) que, dependendo de sua composição química, o aço inoxidável austenítico é metaestável e, portanto, susceptível à formação de fases martensíticas quando deformado o que pode aumentar sua resistência mecânica quando trabalhado a frio.

A adição de nitrogênio aumenta a resistência mecânica à temperatura ambiente e especialmente à temperaturas criogênicas. O nitrogênio é adicionado para evitar a precipitação de carbonetos e, portanto, minimiza o problema de sensitização. Ele é adicionado nas ligas com molibdênio para aumentar a resistência à corrosão por pites. Os altos percentuais de cromo e níquel são usados para aumentar a resistência à oxidação a altas temperaturas. Esses aços são classificados pela série 200 e 300. As formas de fragilidade que mais afetam os aços austeníticos são a sensitização, precipitação de intermetálicos e a transformação martensítica (ASM HANDBOOK, 1994).

### **3.3. Tratamentos superficiais**

Nem sempre os aços atendem à todas as necessidades de aplicação. Às vezes, é necessário realizar um tratamento superficial do mesmo, seja ele para atender as necessidades estéticas, como o caso de polimento da superfície ou coloração do aço inoxidável para utilização em projetos de arquitetura e decoração ou mesmo para melhorar seu desempenho ou evitar problemas de degradação de componentes, que é o caso de endurecimento da superfície dos aços para serem utilizados como material para fabricação de engrenagens e ferramentas.

A realização de processos à plasma da superfície de ligas metálicas (como por exemplo, os processos de nitretação e de cementação) é uma importante área de processamento de materiais que visa melhorar as propriedades superficiais dos mesmos (CEMIN *et al.*, 2010). No caso da nitretação e cementação de aços inoxidáveis austeníticos, a temperatura de tratamento convencional do plasma é cerca de 500 °C no intuito de se obter uma camada nitretada/cementada suficientemente espessa. Entretanto, esses

processos convencionais necessitam de uma longa duração de nitretação/cementação sendo uns dos principais consumidores de energia na indústria manufatureira. Adicionalmente, processos em temperaturas relativamente altas promovem a ocorrência de porosidade, distorção e ao mesmo tempo, a resistência a corrosão pode diminuir devido a precipitação de nitretos de cromo na nitretação e carbonetos de cromo na cementação do substrato do aço inoxidável (TONG *et al.*, 2008).

Para evitar a precipitação de carbonetos, o processo à plasma é realizado em menores temperatura, cerca de 400 °C, e então uma outra fase (austenita expandida, fase S) com maior dureza e melhor resistência a corrosão é obtida na superfície do aço (LIN *et al.*, 2006). Devido à utilização de menores temperaturas, o coeficiente de difusão do nitrogênio no aço diminui consideravelmente, implicando em uma pequena espessura da fase S e geralmente um maior tempo é necessário para a nitretação. Além disso, BELL *et al.*, 1998 demonstraram que a deformação plástica fica concentrada no substrato, quando este substrato é relativamente macio, ou quando o revestimento é relativamente fino.

Uma maneira prática de se resolver esses problemas seria a realização de pré-tratamentos da superfície, melhorando os resultados obtidos nos processos à plasma. Estes pré-tratamentos podem ser divididos em dois grupos principais, dependendo do tamanho da partícula de interação com a superfície. Um deles é definido como atrito atômico (nanoscópico) e envolve processos de bombardeamento iônico na superfície tais como plasma de gases nobres como o argônio e o xenônio. Estudos anteriores utilizando esses pré-tratamentos podem ser encontrados na literatura (ABRASONIS *et al.*, 2005; PRIEST *et al.*, 2001). O outro pretratamento seria a introdução do conceito de atrito mecânico de superfície (Surface Mechanical Attrition, SMA) como um método de pré-tratamento no aço austenítico antes da nitretação/cementação envolvendo alguns processos como o *shot peening*, que será parte do estudo dessa tese (TAO *et al.*, 1999), o *sandblasting* e o *ball milling* (TONG *et al.*, 2003). CEMIN *et al.* (2010) estudaram a influência em ambos os tipos de pré-tratamento (mecânico e atômico) no processo de nitretação à plasma em baixas temperaturas.

### 3.3.1. Encruamento superficial por “*Shot Peening*”

Desde tempos remotos o processo de encruamento de metais já era utilizado, mesmo sem se conhecer sobre o processo. Em Ur (2700 a.C.) o ouro era martelado para aumentar sua dureza. As espadas dos legendários cruzados (1100 a 1400) eram também marteladas até seu esfriamento, obtendo excepcional resistência (ZIRTEC, 2013). Na era moderna, várias empresas pesquisaram seus efeitos, utilizando jateamento em lugar de martelos, como por exemplo o processo conhecido como *shot peening*. Este é um método muito utilizado por melhorar o desempenho de componentes de engenharia em diferentes condições de uso. Fadiga, desgaste e corrosão são situações onde o *shot peening* pode melhorar fortemente a performance de peças mecânicas e elementos estruturais. Na indústria, o *shot peening* é bastante utilizado pelo fato de poder ser realizado em peças de qualquer forma (BAGHERI *et al.*, 2009).

O processo de jateamento por granalha ou esferas conhecido como *shot peening* é usado para modificar as propriedades mecânicas dos materiais. O *shot peening* é um processo de trabalho a frio no qual a superfície do material é bombardeada com pequenas esferas resultando na formação de pequenas indentações ou ondulações na superfície do material (CEMIN *et al.*, 2010, TAO *et al.*, 2002, BAGHERI *et al.*, 2009). Para que essas ondulações possam ser criadas, é desenvolvida uma camada de tensão de compressão residual paralela a superfície do material. Essa região de tensão de compressão pode ser muito maior que qualquer uma imposta pela tensão de tração. De acordo com a literatura (MIL-S-13165C, 1989; PEDROSA, 2007, BAGHERI *et al.*, 2009) o *shot peening* induz tensões de compressão residual com o propósito de melhorar a resistência a fadiga e a corrosão sob tensão, além de diminuir a nucleação e propagação de trincas podendo evitar falhas dos materiais causadas por fraturas ou trincas devido a sobrecargas, aumentando a vida útil do material. Além desses, o processo é empregado com os objetivos de uniformizar as tensões na superfície, compactar a estrutura cristalina para aumentar a resistência à oxidação, ao atrito e eliminar porosidades. Esses objetivos dependerão do controle do processo (TORRES, 2002; GUAGLIANO *et al.*, 2004).

Pesquisas recentes mostram que o *shot peening* é capaz de introduzir uma superfície nanoestruturada com diferentes características (WANG *et al.*, 2006; JI *et al.*, 2005). Observações sobre esse processo revelam um rearranjo das deslocações durante o processo. Elas se movem do interior do grão para regiões próximas ao contorno do grão. A base do método é aumentar a energia livre dos policristais e gerar mais defeitos e interfaces (através do aumento de contornos de grãos) em um processo fora do equilíbrio. O *shot peening* tem capacidade de formar superfície nanocristalizada com características apropriadas, capazes de melhorar o comportamento mecânico dos materiais sob uma ampla gama de materiais (BAGHERI *et al.*, 2009). SHEN *et al.*, 2010 aplicaram a técnica convencional de *shot peening* para produzir uma superfície nanocristalizada antes da nitretação do aço ABNT 304. Eles concluíram que o processo de *shot peening* fez com que diminuísse a energia de ativação no momento da introdução do nitrogênio. Eles atribuíram o aumento da cinética de difusão do nitrogênio à abundância de contornos de grão e aos defeitos em não equilíbrio introduzidos pelo tratamento mecânico da superfície antes da nitretação. Associaram também a maior cinética de difusão do nitrogênio à indução da martensita após o processo mecânico a frio. Na Figura 3.1 são apresentados os resultados encontrados por esses autores.

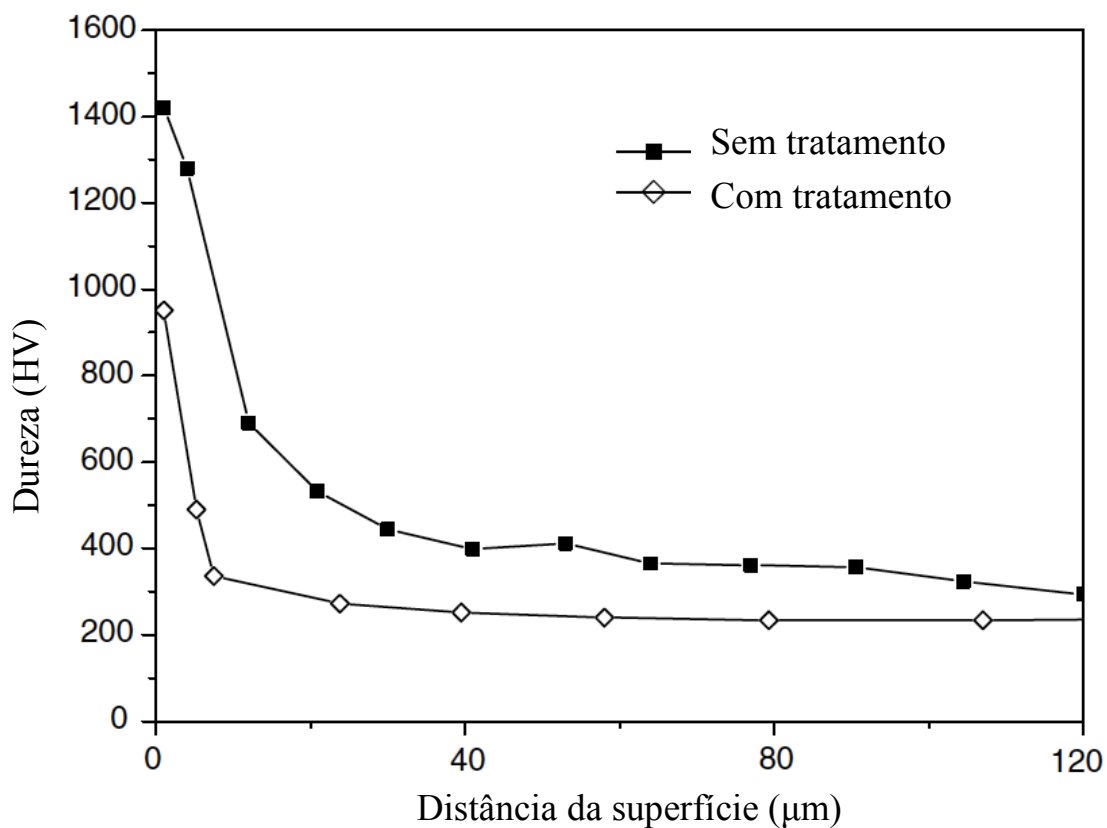


Figura 3.1 – Perfil de dureza do aço ABNT 304 com e sem o tratamento mecânico da superfície nitretada à plasma à 400°C por 4 horas (Adaptado de Shen *et al.*, 2010).

Neste gráfico é apresentado o perfil de dureza da seção transversal do aço ABNT 304. A curva em que a legenda diz “sem tratamento” está relacionada ao aço sem o preencruamento da superfície que provocou a nanocristalização. Percebe-se que a dureza da seção transversal do aço é consideravelmente maior nos aços em que houve o encruamento antes do processo de nitretação. Os resultados relacionados à dureza da superfície desse trabalho de nanocristalização da superfície pode ser analisada pela Figura 3.2.

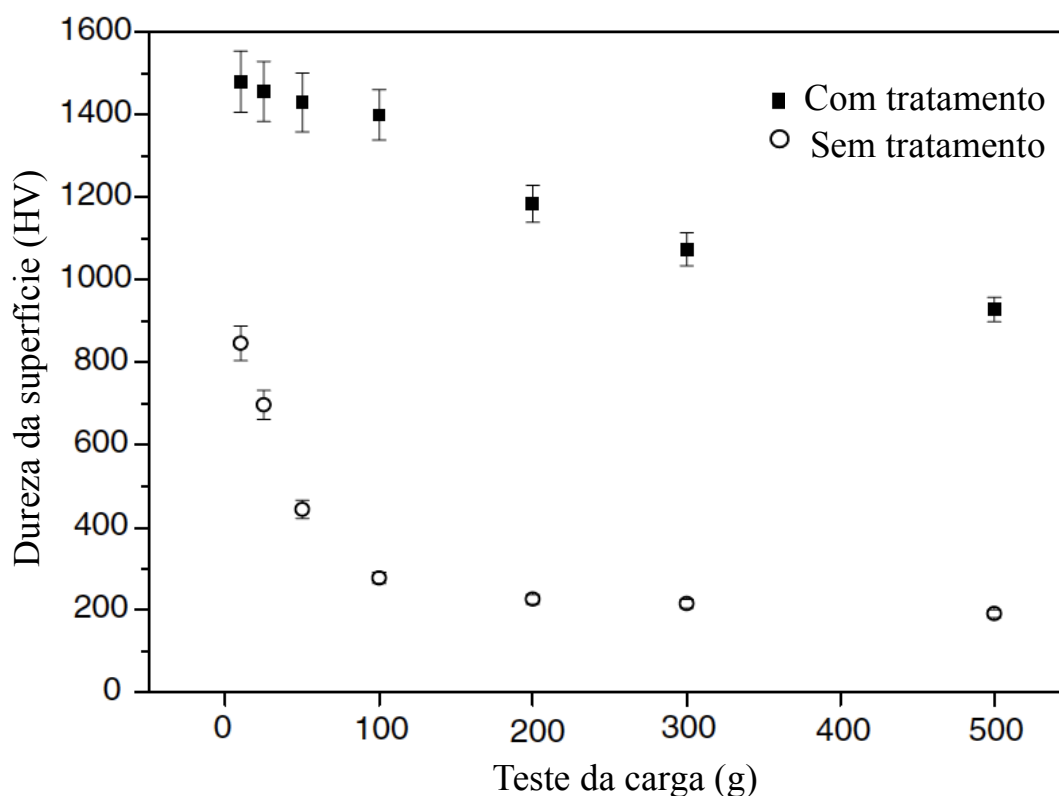


Figura 3.2 – Dureza superficial de amostras nitretada à plasma com e sem o pretratamento mecânico da superfície sob diferentes cargas (Adaptado de Bagheri *et al.*, 2009).

Nesta figura é mostrada claramente a influência do preencruamento nos resultados de dureza de topo em diferentes cargas. LIN *et al.*, 2006 também estudaram o encruamento na superfície. Eles produziram uma superfície nanocristalizada antes do processo à plasma e estudaram o efeito na microestrutura, dureza e propriedades tribológicas do aço ABNT 321. LIU *et al.*, 2000 utilizou o aço ABNT 316L para ser tratado utilizando-se o processo denominado *shot peening* ultrasônico para avaliar a evolução microestrutural do aço. Avaliaram o comportamento do refino do grão e também a deformação imposta por esse processo.

### 3.3.1.1. Transformação da austenita em martensita induzida por trabalho mecânico a frio.

PADILHA *et al.*, 1994 em seu livro explicam que após a deformação a frio como por exemplo o processo de *shot peening*, aproximadamente 10 % da energia utilizada na deformação é armazenada no material. Esta energia é armazenada na forma de defeitos cristalinos, tais como defeitos puntiformes, deslocamentos e defeitos de empilhamento e a

densidade e distribuição desses defeitos, principalmente as deslocções, dependem de vários fatores: do metal, de sua pureza, das fases presentes, da quantidade e maneira de deformação, etc.

Consta na literatura (JI *et al.*, 2005; PADILHA *et al.*, 1994; PICKERING, 1976), que o processo de deformação mecânica à frio em aços austeníticos transforma austenita em martensita, a chamada martensita induzida. De um modo geral, a quantidade de martensita aumenta com o aumento do grau de deformação da estrutura (PADILHA *et al.*, 1994). Ao ser realizado o corte de amostras, já é possível perceber a transformação martensítica. No caso do *shot peening*, o aumento da quantidade de martensita aumenta devido à um maior grau de deformação plástica da superfície.

YU *et al.*, 2002 estudaram a influência da martensita induzida no processo de difusão de nitrogênio no aço inoxidável austenítico 304. De acordo com seus estudos, eles concluíram que a difusão de elementos no aço é maior e mais rápida na martensita, de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) que na austenita, de estrutura cúbica de face centrada. Neste trabalho, os autores, após indução da martensita fizeram o processo de nitretação à plasma em baixa temperatura (400-420 °C) e perceberam que a martensita que foi induzida por deformação à frio, após determinado tempo de nitretação nas mesmas condições, novamente se transforma em austenita, ou seja, após determinado tempo de processo, não haverá mais a contribuição do efeito que a martensita provocaria na difusão dos átomos de nitrogênio. Na Figura 3.4 é ilustrada essa transformação da martensita novamente em austenita após determinado tempo de nitretação à baixa temperatura.

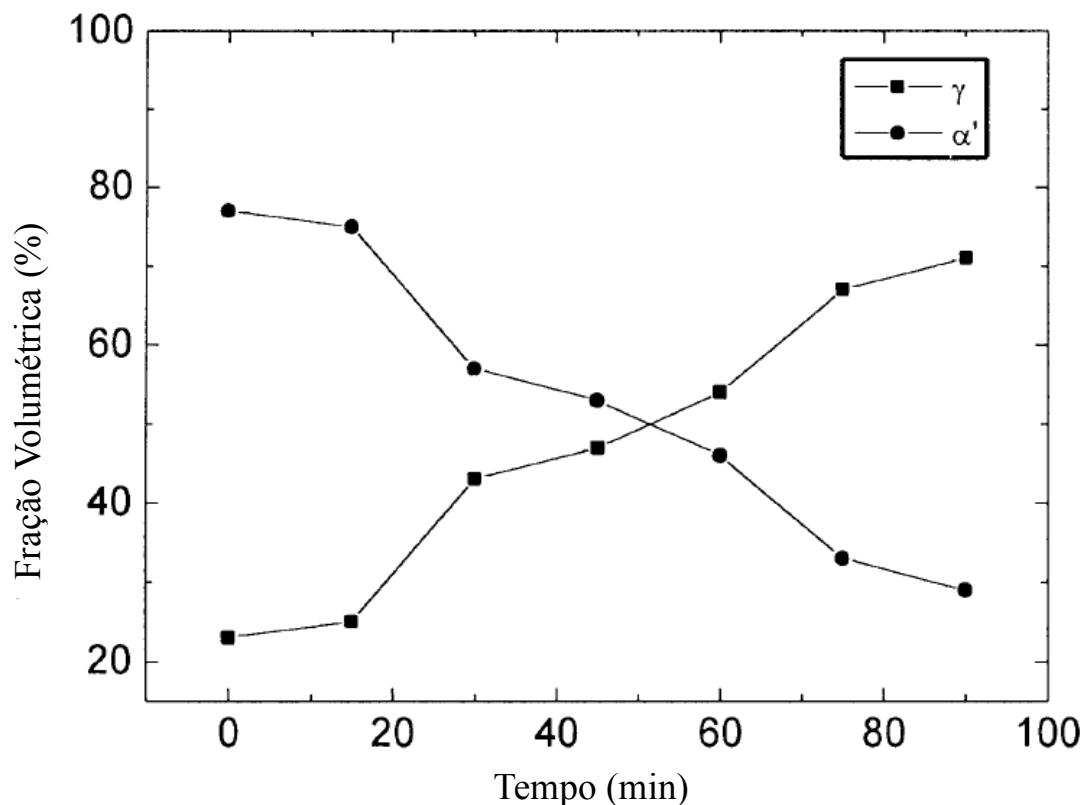


Figura 3.3 - Fração volumétrica de transformação de martensita ( $\alpha'$ ) em austenita ( $\gamma$ ) durante a nitretação no aço inoxidável austenítico 304 (Adaptado de Yu *et al.*, 2012).

As aplicações de *shot peening* são as mais variadas possíveis. Dentre elas destacam-se a utilização em: ferramentas de corte para aumento de vida útil de cada afiação, molas planas de caminhões para aumento da dureza superficial e rugosidade adequada para retenção de lubrificantes, molas espirais para aumento da resistência à fadiga mecânica, aumento da resistência à abrasão em turbinas hidráulicas, para eliminar a porosidade de revestimentos de cromo-duro ou para evitar emplastamento em ferramentas ou estampos, aumentar a resistência à flambagem, em eixos, para aumento da resistência flexão, em virabrequins, para aumento da duração de vida em serviço, em bielas de avião para aumento à resistência tração-compressão, em barras de torção para aumento da resistência à solicitações dinâmicas (TECGAL, 2013).

Na Figura 3.4 é mostrado um esquema de jateamento por *shot peening* em engrenagem.





Figura 3.4 - Esquema de jateamento por *shot peening* em uma engrenagem.

### 3.3.1.2. O processo

O *shot peening* é um processo de trabalho a frio de atrito mecânico que provoca a deformação da superfície em que a superfície de uma peça é bombardeada por pequenas esferas. Cada esfera atinge a superfície do metal como se fossem minúsculos martelos a fim de conferir indentações ou ondulações à superfície criadas devido à deformação plástica superficial do metal. Na Figura 3.5 é apresentada o esquema de deformação plástica da superfície da amostra ao ser chocada pela esfera.

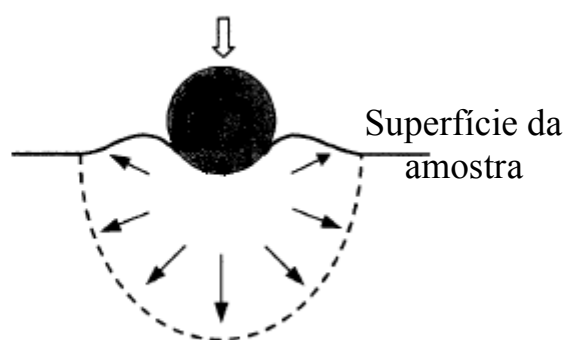


Figura 3.5 - Ilustração esquemática da deformação plástica localizada na superfície da amostra pelo impacto das bolas. (Adaptado de TAO, *et al.*, 2002).

Considerando que o processo de jateamento de granalhas é formado pelo jateamento de uma grande quantidade de esferas, a superfície passa a sofrer uma larga sequência de estiramentos, de forma a criar uma tendência de expansão dimensional na direção

paralela à camada superficial. Por outro lado, essa camada superficial impactada está ligada a um núcleo não afetado pelo processo e rígido que impede a superfície de se movimentar na intensidade que ocorreria se a superfície e o núcleo fossem corpos livres. Analogamente, para a formação geral das tensões residuais, o núcleo está então comprimindo a camada superficial, que por sua vez reage tracionando o núcleo. Na Figura 3.6 é mostrado um esquema da profundidade de deformação e o tipo de tensão introduzida quando uma esfera atinge a superfície a ser jateada.

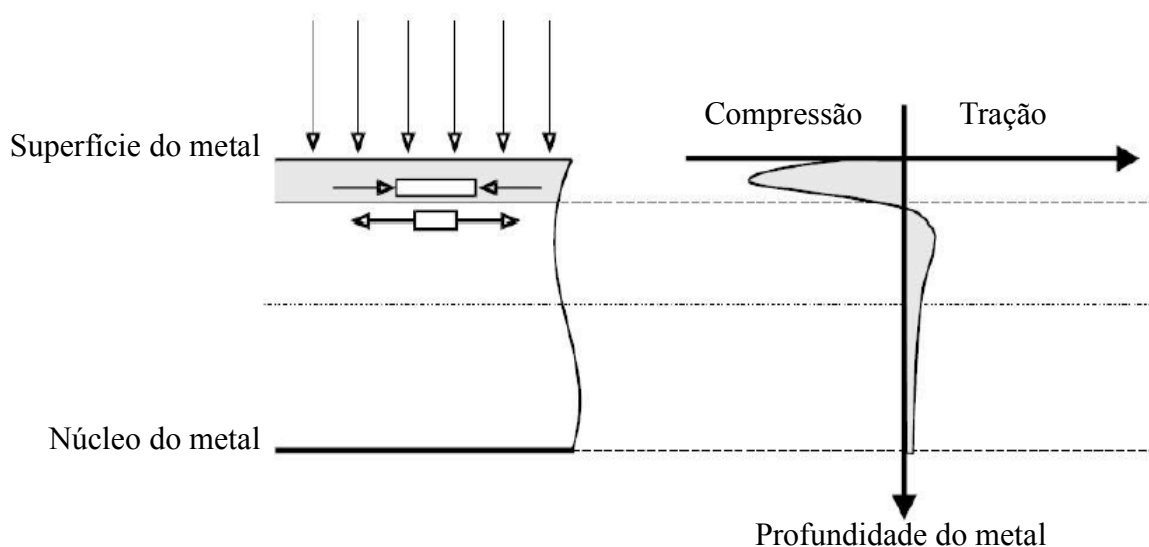


Figura 3.6 - Mecanismo de formação de tensões residuais no processo de jateamento de granalhas (SILVA, 1999 *apud* REGO, 2011).

A profundidade da camada resultante é praticamente proporcional ao diâmetro da impressão e se estende radialmente do centro até uma distância superior ao diâmetro referido (CALICCHIO, 2009). Ela geralmente varia entre 0,03 mm e 2 mm e é dependente dos parâmetros de processo. Essa zona deformada pode ser correlacionada com a equação (3.1)

$$\begin{aligned}
 h_p &= 2,3 \cdot a \\
 a^2 &= 2 \cdot Z \cdot R \\
 h_p/R &= 3,25 \sqrt{Z/R}
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

onde:

$h_p$  = dimensão da zona deformada plasticamente;

R = raio da esfera

Z = profundidade da impressão

No entanto, para uma melhor eficiência e reprodutibilidade do resultado final, é importante haver controle dos parâmetros do processo:

Intensidade do jateamento: A medição da intensidade do jateamento tem o nome Almen e foi elaborado pelo engenheiro John Otto Almen. Este teste baseia-se o fato de uma chapa de metal jateada por esferas em um só lado irá deformar-se devido à esforços compressivos no lado que houve o trabalho a frio. Almen padronizou as chapas de aço utilizadas em dimensões, dureza, planicidade, acabamento variando apenas a espessura e as nomeou “A”, “C” e “N” (Figura 3.7). Padronizou também um bloco de apoio das plaquetas e um dispositivo com micrômetro comparador para medir a flecha de deformação. A plaqueta “N” é usada para pequenas intensidade como as obtidas, em geral com esferas de vidro. As “C” são as mais empregadas e as do tipo “A” para grandes intensidades, geralmente granalha de aço aceleradas com bicos de pressão ou turbinas. A plaqueta selecionada é acoplada ao dispositivo com micrômetro e este zerado, aproveitando-se para inspecionar a planicidade. A plaqueta é fixada, com o lado em que foi feita a primeira medição para baixo. O bloco de apoio é posicionado em gabaritos de modo que a placa a ele fixada fique em posição que coincida com a exata superfície da peça a ser tratada. Jateado o dispositivo, movimentado-se o jato e/ou as peças nas mesmas condições a serem reproduzidas futuramente nas peças reais, a plaqueta é retirada e levada ao micrômetro e então mede-se a flecha no mesmo ponto, no lado não jateado. Essa leitura, em polegadas ou milímetros é o que se denomina Número de Almen, por exemplo: 0,010 A a 0,015 A (polegadas) ou 0,25 A a 0,38 A (mm)

Quer dizer que a intensidade a ser aplicada na peça deve estar compreendida entre os limites que provoquem deformações na plaqueta “A” entre 0,010 e 0,015” (0,25 a 0,38 mm) (ZIRTEC, 2013; LEGHORN , 1957).

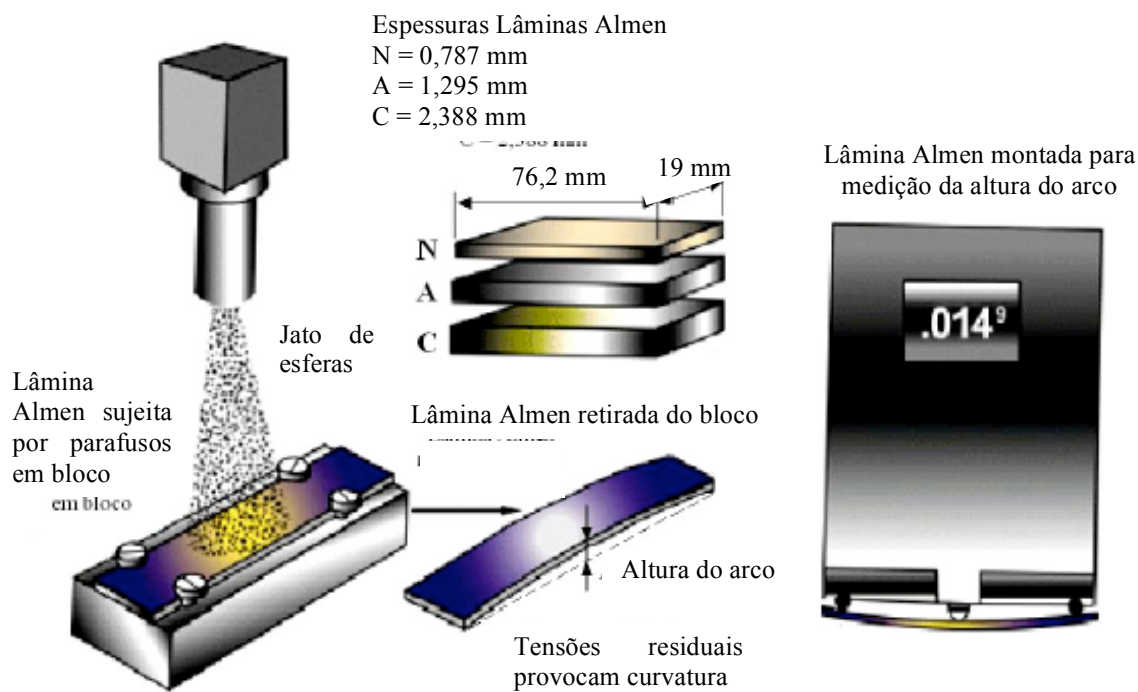


Figura 3.7 - Sistema de medição da intensidade Almen (PROGRESSIVE TECHNOLOGIES, 2013)

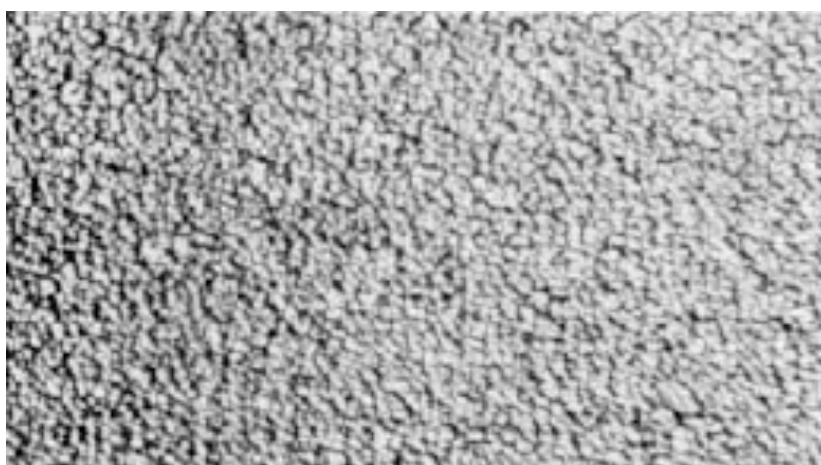
O objetivo da aplicação desse recurso é importante como uma primeira resposta sobre a eficiência do jateamento com a nova proposta, principalmente se comparado com uma chapa referência do processo atual. Imagina-se ainda sua relevância para regular e verificar a necessidade de alteração do tempo de processo a cada vez que um dos parâmetros do processo for alterado. Após o procedimento, mede-se, então a cobertura de saturação.

Cobertura: É uma variável muito importante já que amostras jateadas possuem tensões residuais compressivas elevadas. Caso a cobertura jateada não seja completa, poderá uma trinca nuclear nessa região e sem a tensão de compressão, esta poderá se propagar e causar dano à peça jateada. Assim, espera-se que a cobertura seja completa, ou seja, que a porcentagem da área atingida pelas esferas durante o jateamento obtenha valores próximos à 98 % que são valores máximos obtidos e definidos como cobertura total ou

valores superiores ao valor da cobertura total (CALICCHIO, 2009). Na Figura 3.8 são apresentadas duas imagens com diferentes porcentagens de cobertura de uma amostra.



(a)



(b)

Figura 3.8 - (a) Superfície parcialmente recoberta; (b) Superfície totalmente recoberta (REGO, 2011).

Para o desenvolvimento do processo inicial do cálculo da saturação, a curva de saturação deverá ser gerada para cada local onde a intensidade deve ser verificada. Uma curva é produzida por exposição de placas de teste individuais ao aumento do período de tempo e traçando os resultados (tempo de exposição versus altura do arco). Um mínimo de quatro pontos diferentes de zero serão utilizados para definir a curva, um dos quatro pontos utilizados para indicar saturação deve ser pelo menos o dobro do tempo do ponto de saturação. Saturação é atingida quando a altura do arco não aumenta em

mais de 10 % já que o tempo de exposição para as placas de teste é dobrada, (Figura 3.9). A reutilização das placas de teste não é permitida.

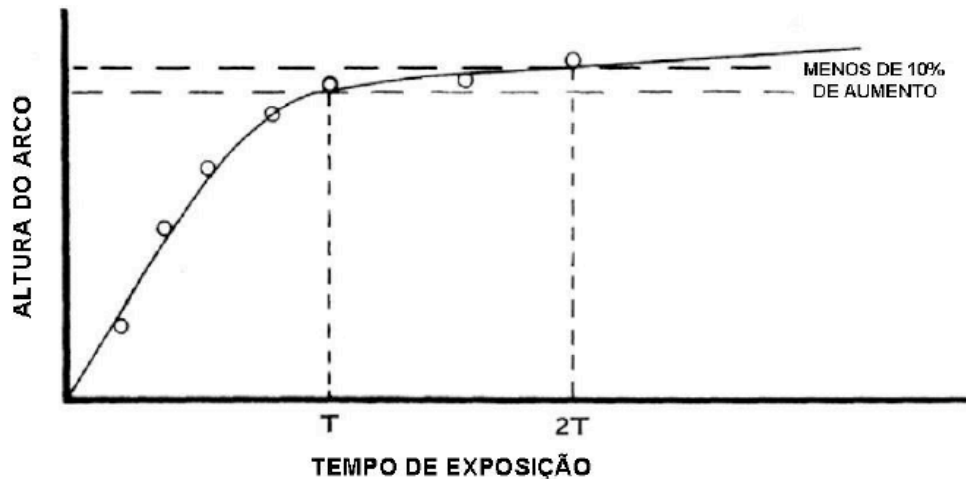


Figura 3.9 - Relação entre intensidade de jateamento e tempo de exposição (SAE, 1997).

Jateamentos com cobertura inferior à 100 % não são comuns já que as pequenas áreas não atingidas pelas indentações poderiam atuar como pontos de iniciação de trincas, prejudicando as propriedades mecânicas. Sendo assim, é comum valores de coberturas iguais ou superiores à 100 %. FATHALLAH, 2004 estudou porcentagem de 100 e 1000 % de cobertura do *shot peening* e descobriu que as tensões residuais introduzidas em ambos foram bem semelhantes. Portanto, a cobertura de 100 % seria suficiente para obter um resultado satisfatório. Dizer que a cobertura é de 1000 % significa que o tempo de exposição da peça foi 10 vezes maior que aquele necessário para a cobertura de 100 %.

Ângulo de incidência: O ângulo de incidência é definido como o ângulo entre o plano da face do material e a direção do jateamento. À medida que se decresce esse ângulo (a partir de 90 °), a intensidade do jateamento decresce também. Isso é explicado uma vez que a componente vertical do esforço normal durante o impacto será menor quanto mais inclinado for o jateamento. Na Figura 3.10 é mostrado como a variação da incidência pode diminuir a intensidade do jateamento em 50% (KRITZLER *et al.*, 2002 *apud* REGO, 2011).

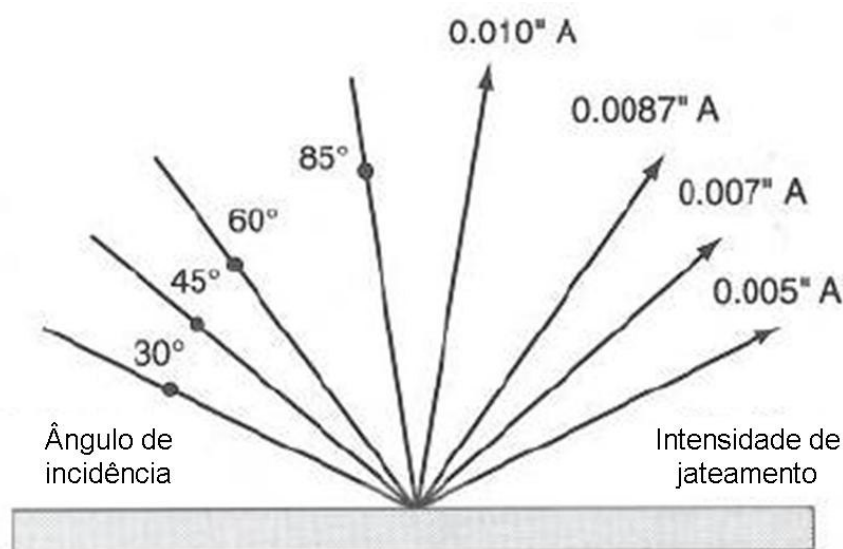


Figura 3.10 - Alteração da intensidade de jateamento em função do ângulo de incidência (Kritzler *et al.*, 2002 *apud* REGO, 2011).

Tamanho das esferas: Alterando o tamanho das esferas, a quantidade de energia das partículas varia. Logo, manter o tamanho do abrasivo constante é essencial para a obtenção de um resultado satisfatório (ROCHA, 2010).

Do ponto de vista da dimensão nominal, as granalhas têm valores controlados classificados pela especificação SAE J444/93, em designação numérica aponta para a dimensão em polegadas em um valor a ser dividido por dez mil. Como exemplo, uma granalha do tamanho S70 terá valor dimensional de 0.007 pol (0,1778 mm).

As esferas devem ser mantidas na máquina de modo que não mais do que 20 % das partículas, em peso, devem passar através da peneira especificada para o tamanho das esferas usadas. As esferas metálicas devem ser verificadas pelo menos a cada oito horas de operação para assegurar que não mais de 10 % das mesmas estejam deformadas ou quebradas enquanto que as esferas de vidro devem ser verificados pelo menos a cada duas horas de operação. Já as esferas de cerâmica devem ser controladas, pelo menos, de quatro em quatro horas, para assegurar que não mais do que 5 % dos grânulos estejam deformados ou quebrados. Em todos os casos, pelo menos, uma determinação deve ser feita no início e outra no final de cada período de operação ou a mudança da peça (SAE, 1997).

Em sua dissertação de mestrado, REGO, 2011 utilizou duas dimensões de esferas diferentes num mesmo processo buscando a combinação dos efeitos de maior tensão residual, obtido pela classe de maior diâmetro das esferas, e homogeneização da superfície, em função da classe de menor diâmetro. BALUSAMY *et al.*, 2010 estudaram o *shot peening* com diferentes diâmetros das esferas e tempos de procedimento no aço inoxidável ferrítico ABNT 409. Concluíram que a resistência a corrosão será ou não afetada, dependendo do diâmetro e tempo de processo.

Tipo de esferas: A esfera utilizada deve ser feita de ferro fundido, aço, arames de aço cortados com bordas arredondadas, de vidro ou de cerâmica, tal como especificado. A dureza deve ser determinada por qualquer um dos vários métodos aplicáveis à pequenas seções de cargas. O tipo de material que são feitas as esferas influencia na profundidade das camadas de tensões residuais e também na rugosidade final. Portanto, as esferas devem preferencialmente possuir dureza igual ou superior à peça a ser tratada. Caso ocorra o contrário, dureza das esferas menor que a dureza da peça, o controle do processo e a análise dos resultados são mais complicados.

Estudos realizados anteriormente (OSK, 2005 *apud* REGO, 2011) mostram a diferença de quantidade de tensão de compressão introduzida na superfície de um metal ao serem utilizados tipos diferentes de matérias das esferas. Na Figura 3.11 é mostrada esta diferença.



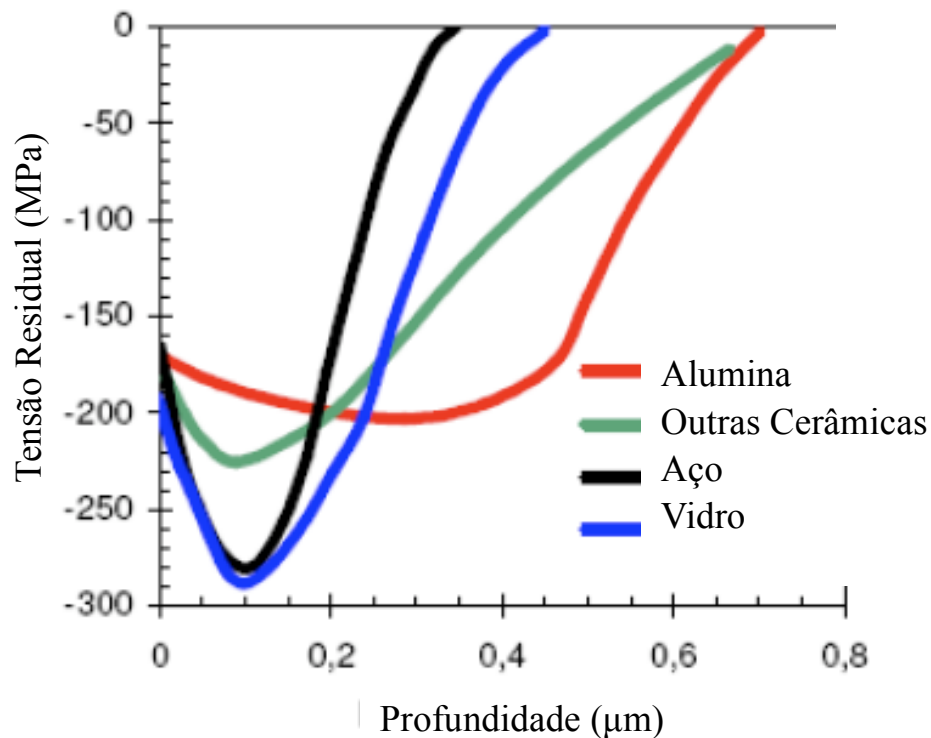


Figura 3.11 - Intensidade da tensão residual em função do tipo de esfera (OSK, 2005 *apud* REGO, 2011)

Percebe-se que quando são realizados procedimentos com os materiais diferentes, como a alumina, a cerâmica, o aço e o vidro, a tensão residual de compressão introduzida no metal é maior ao serem utilizadas esferas de aço ou de vidro.

Forma das esferas: Devem ser livres de arestas cortantes e inspecionadas para evitar que fiquem nas formas deformadas ou quebradas sendo, portanto concentradores de tensões. Na Figura 3.12 são mostradas algumas formas aceitáveis e inaceitáveis de formas de esferas enquanto que a Figura 3.13 mostra imagens de amostras impactadas com esferas de formas aceitáveis e formas inaceitáveis.

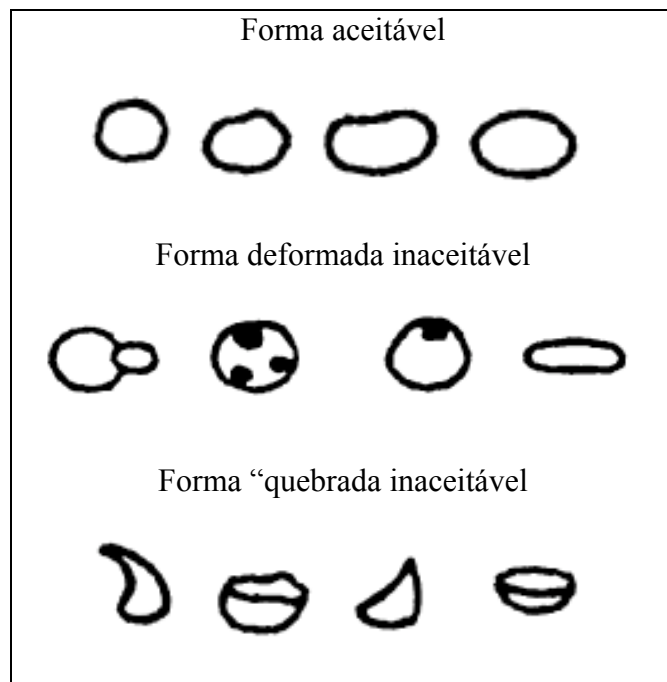


Figura 3.12 - Forma geral das esferas utilizadas no *shot peening* (Adaptado de SAE, 1997)

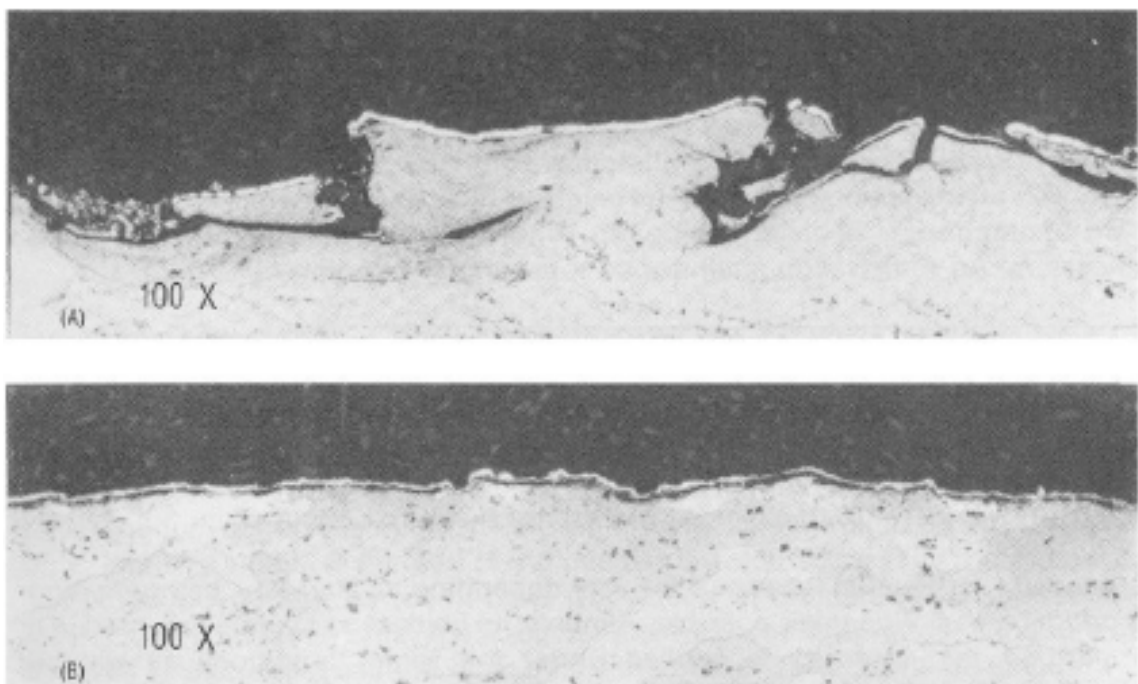


Figura 3.13 - Superfícies jateadas por granalhas de formato indesejável (acima) e desejável (abaixo).

### 3.3.2. Nitretação à plasma

A indústria metal-mecânica busca materiais que apresentem boas propriedades mecânicas e tribológicas. Nesse contexto, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de combinar baixos custos e melhores desempenhos. Uma forma de se obter tais necessidades é através do processo de nitretação à plasma já que este diminui o atrito dos materiais, aumenta a dureza superficial (CEMIN, *et al.*, 2010, LIN *et al.*, 2006). O processo de nitretação à plasma foi desenvolvido por Berghaus no início dos anos 30, não tendo sido continuado em função das restrições tecnológicas encontradas na época em controlar os principais parâmetros do processo. Os avanços tecnológicos, principalmente relacionados à eletrônica, automação e informatização permitiram o pleno desenvolvimento da tecnologia de plasma, a partir do final do século XX.

Inicialmente conhecido como nitretação por descargas elétricas (*glow discharge*) e hoje nitretação iônica ou à plasma, este processo promove o endurecimento superficial de substratos ferrosos e alguns não ferrosos por meio da introdução de nitrogênio na superfície.

Esse processo envolve vários fenômenos: o plasma é constituído por um gás parcialmente ionizado contendo íons e elétrons em equilíbrio dinâmico, sendo que o sistema mantém a neutralidade global. Os íons são acelerados na direção do material devido à aplicação de um campo elétrico negativo nas peças a serem tratadas e então, ocorrem os seguintes eventos: pulverização da superfície (*sputtering*), adsorção gasosa, neutralização dos íons seguida de difusão térmica do nitrogênio no substrato. A difusão ocorre devido à temperatura do catodo (peça) ser elevada o suficiente para promover a difusão do nitrogênio. Este fato ocorre nas condições acima mencionadas com densidade de corrente da ordem de 0,1 a 10 mA/cm<sup>2</sup>. Na interface plasma-metal ocorrem fenômenos que permitem a auto sustentação da descarga elétrica e o transporte do nitrogênio para o interior do substrato (WOLFART JUNIOR, 2002). Este mecanismo de interação é o responsável pela formação da camada nitretada e ocorre da seguinte maneira: a entrada do nitrogênio nos interstícios em concentrações cada vez maiores forma uma camada supersaturada, levando a um forte gradiente de concentração, fazendo com que aumente a força motriz para difusão em direção ao

centro da amostra. Conforme se aumenta a concentração de nitrogênio na rede cristalina do ferro, esta começa a ficar tensionada devido à presença dos átomos intersticiais em solução sólida na matriz chamada austenita expandida ou fase S, e a presença dessa fase S ocasiona expansão do parâmetro de rede conforme será comentado adiante. Como o processo ocorre em temperaturas relativamente baixas (geralmente entre 350 a 500 °C), a difusão no estado sólido é lenta. Com isso a concentração de nitrogênio cresce em uma região estreita, formando uma camada fina e sua espessura é dependente do controle dos parâmetros de processo tais como tipo de processo (à gás convencional ou à plasma), temperatura, tempo de nitretação, composição do gás, etc.

Os processos convencionais de nitretação a gás possuem grande limitação para a aplicação em aços inoxidáveis, associada à presença do filme superficial passivo de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Quando a nitretação de aços inoxidáveis é realizada pelos processos convencionais, há a necessidade de efetuar uma pré-operação de depassivação utilizando métodos químicos ou mecânicos, o que pode comprometer o acabamento superficial da peça e não garante uma nitretação homogênea da superfície, já que a cinética de formação do filme passivo é elevada. Há também problemas com relação a intensa precipitação de nitretos de ferro e cromo durante o ciclo de nitretação, o que influencia na resistência à corrosão do aço inoxidável (MENTHE *et al.*, 2000; CZERWIEC, *et al.* 2000).

O uso do processo de nitretação à plasma é de particular interesse, em virtude da possibilidade de eliminação do filme passivo, presente na superfície, por meio de um bombardeamento prévio sob um plasma de alta intensidade de hidrogênio puro. Como o processo ocorre a vácuo, a ausência de oxigênio impede a repassivação, e o bombardeamento iônico ativa a superfície para a etapa posterior de nitretação, que ocorre de forma homogênea por toda a superfície. Outras vantagens desse método são: o controle metalúrgico do processo é muito mais simples que o da nitretação à gás convencional; aumento do controle da espessura da camada; a nitretação à plasma apresenta tipicamente pequenas distorções; redução do tempo de tratamento na nitretação à plasma; não há danos ambientais uma vez que não se utiliza a amônia já que o gás de processo é uma mistura de  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$  além da vantagem de que a nitretação à

plasma é o único processo capaz de permitir a difusão do nitrogênio em condições cinéticas aceitáveis para processos industriais realizados em torno de 400 °C, temperatura ideal para se evitar a precipitação de nitretos de cromo que iriam reduzir a resistência à corrosão dos aços austeníticos.

Em relação à configuração da descarga, há dois modos: a configuração convencional, DC diodo e a configuração DC triodo. Uma disposição DC triodo é geralmente conseguido por meio de um terceiro eletrodo polarizado positivamente ou uma fonte de elétron termiônica. Os níveis de ionização nas descargas com a configuração DC triodo são significativamente mais elevadas do que as obtidas em uma configuração convencional de D.C diodo. Por isso, são necessárias pressões mais baixas para sustentar as descargas triodo que as descargas diodo. Além disso, a tensão do catodo é mantida a 500-1000 V nos sistemas diodo enquanto que com os sistemas triodo, a tensão é 100-500 V.

A baixas pressões, ou seja, alto vácuo, menos colisões são esperadas de ocorrer no catodo (substrato) e por isso, a maior parte dos íons que o atingem se espera que tenham energias correspondentes à queda de tensão ocorrida. Assim, em configuração triodo, um regime praticamente inexistente de colisões irá operar e a maior parte da energia total é fornecida ao substrato por espécies iônicas ao invés de ser por espécies neutras de alta energia. Por outro lado, em configuração diodo, esperam-se que haja colisões e os íons que atingem o substrato têm energia muito mais baixas do que a queda da tensão catódica.

É evidente que a distribuição de energia de íons e espécies neutras chegando ao substrato irá diferir muito em condições de diodo e triodo levando a diferenças no desempenho da nitretação à plasma. Nitretação em tensões muito baixas (menores que 300 V) é possível sob condições de triodo e parece ser vantajosa para o tratamento de componentes que tenham formas complexas (BATISTA-AVELAR *et al*, 2005).

Os propósitos da nitretação são: obtenção de elevada dureza superficial; aumento da resistência ao desgaste; aumento da resistência à fadiga; melhoria da resistência

superficial ao calor, até temperaturas correspondentes às de nitretação (CHIAVERINI, 1982).

#### *3.3.2.1. Nitretação à plasma à baixas temperaturas de aço inoxidável austenítico*

Na nitretação dos aços inoxidáveis austeníticos, a relação entre endurecimento e manutenção de resistência à corrosão deve ser mantida. A possibilidade de nitretação em torno de 400 °C permite eliminar o efeito de precipitação intensa de nitretos de cromo do tipo CrN e Cr<sub>2</sub>N, que ocorre próximo de 475 °C, decorrente da forte interação entre Cr e N. Essa precipitação promove um elevado endurecimento, mas diminui a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, pela retirada do cromo da solução sólida (LIN *et al.*, 2006; STINVILLE *et al.*, 2010; MENTHE *et al.*, 2000; BORGES, 2000, WOLFART JUNIOR, 2002).

Quando a nitretação é realizada em temperaturas próximas a 400 °C, os mecanismos de mudança microestrutural se modificam e promovem um aumento da dureza superficial, sem comprometer a resistência à corrosão. A precipitação de nitretos é evitada e a camada nitretada é constituída de uma fase denominada austenita expandida ou fase S. A introdução desses átomos intersticiais provoca uma distorção no parâmetro de rede do aço e essa distorção leva a maior dureza do aço (DONG, 2010, BUHAGIAR *et al.*, 2013). Com o auxílio da difratometria de raios X (DRX), é possível detectar esse efeito, onde há um alargamento dos picos da austenita e um deslocamento para a esquerda, indicando que a estrutura cristalina é a mesma com um parâmetro de rede maior (Figura 3.14).

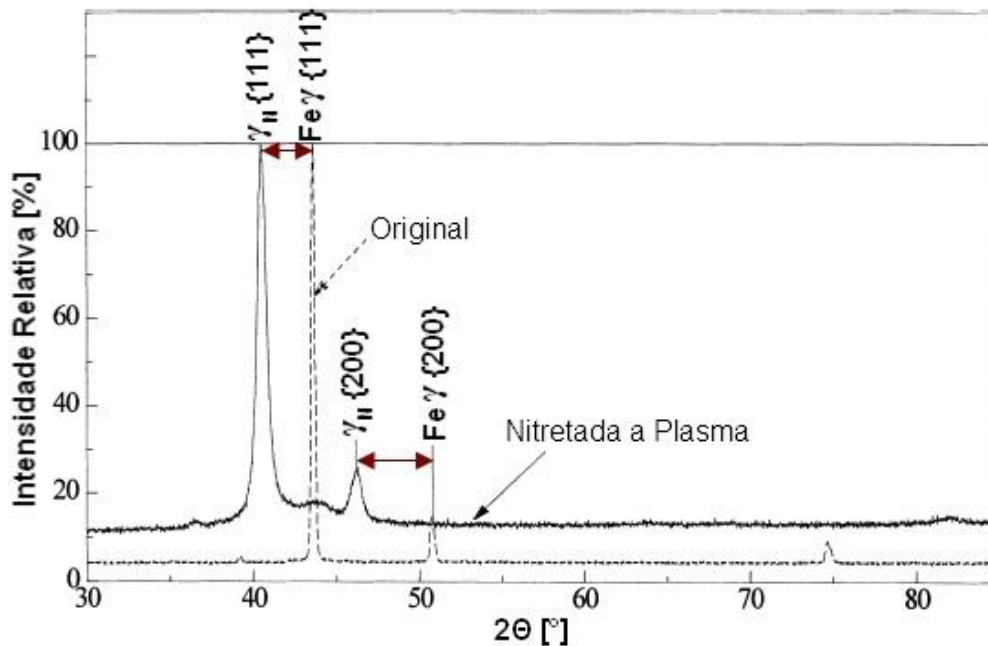


Figura 3.14 - Difratoograma de raios X de uma amostra de aço inoxidável austenítico 304L com e sem nitretação à plasma (Adaptado de MENTHE *et al.*, 2000).

A natureza do alargamento dos picos revela uma condição altamente tensionada da camada nitretada, o que pode explicar o surgimento de micro trincas em algumas dessas camadas (PINEDO, 2000; WOLFART JUNIOR, 2002). De uma forma geral, segundo a literatura (MENTHE *et al.*, 1999), as características estruturais da fase S determinam que a nitretação em baixas temperaturas possua resistência à corrosão superior ao aço não nitretado em aço inoxidável austenítico 304L ao serem realizados testes em solução em meio ácido de 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e solução neutra de NaCl 3,5 % em temperatura ambiente.

Curvas de polarização anódica mostram que, quando a nitretação é realizada a 400 °C, a corrente crítica de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) aumenta levemente em relação ao material não nitretado, mas as características de passivação do aço são mantidas, mostrando que a presença da austenita expandida é capaz de endurecer o material sem deteriorar sua resistência à corrosão. Por outro lado, a nitretação a maiores temperaturas desloca a curva de polarização anódica mais para a direita e suas características de passivação são deterioradas. A causa desse efeito é associada à precipitação dos nitretos de cromo (MENTHE *et al.*, 1999).

### 3.3.3. Cementação à plasma

O processo de cementação à plasma é bastante semelhante ao de nitretação à plasma, é um outro tratamento superficial por processo termoquímico e consiste no endurecimento da superfície do aço através da introdução de átomos de carbono. Este processo irá aumentar a dureza, a resistência ao desgaste e a corrosão devido ao endurecimento da superfície enquanto o núcleo permanecerá dúctil e tenaz, conseqüentemente melhora-se a resistência ao impacto e à fadiga. A profundidade de endurecimento e a dureza alcançada dependem do tempo, da temperatura, da atividade do carbono na superfície e do tipo de processo de cementação. Na cementação à plasma, é utilizada uma descarga luminescente com metano para depositar carbono na superfície do substrato através de um processo difusional (HUCHTINGS, 1992, KRAUSS, 2005).

Nesse processo, da mesma forma que no processo de nitretação à plasma, ocorre a formação da austenita expandida por carbono,  $\gamma_C$ , com a distorção da rede do aço (PRANEVICIUS *et al.*, 2001). Essa distorção implica em maior dureza superficial e resistência ao desgaste quando comparado ao aço sem tratamento (HUCHTINGS, 1992).

A cementação à plasma em baixas temperaturas tem sido realizada para promover o endurecimento da superfície de vários tipos de aços inoxidáveis austenítico com uma camada de endurecimento de até 50  $\mu\text{m}$  de espessura (SUN *et al.*, 1999). A necessidade de se utilizar menores temperaturas de cementação, assim como é para a nitretação, é evitar a formação de precipitados, no caso, carbonetos de cromo. Assim, a resistência à corrosão do aço não ficará comprometida. Na Tabela III.1 é apresentada uma comparação dos processos à plasma de nitretação e cementação em baixas temperaturas em aços inoxidáveis austenítico.



Tabela III.1 - Resumo das características de processos à plasma de nitretação e cementação de aços inoxidáveis austenítico (adaptado de Cheng *et al.*, 2005)

<b>Características e processos</b>	<b>Nitretação</b>	<b>Cementação</b>
Temperatura	300-450°C	300-550°C
Espessura da camada	2-15µm	5-45µm
Uniformidade da camada	pequena	alta
Estrutura da camada	livre de precipitados, estrutura cfc, austenita expandida por nitrogênio	livre de precipitados, estrutura cfc, austenita expandida por carbono
Resistência à corrosão	boa	boa
Dureza superficial	1400-1600HV <sub>0,05</sub>	900-1100HV <sub>0,05</sub>
Perfil de dureza	abrupta	gradual
Resistência ao desgaste	muito boa	boa
Capacidade de suportar carga	baixa	alta

### 3.3.4 Processos híbrido e processo sequencial de cementação e nitretação

Na Figura 3.15 é apresentada uma imagem de um corte em uma amostra de um aço austenítico após processo híbrido de nitretação e cementação onde aparecem duas camadas distintas: uma rica em nitrogênio (austenita expandida por nitrogênio -  $\gamma_N$ ) e outra mais profunda rica em carbono (austenita expandida por carbono -  $\gamma_C$ ).

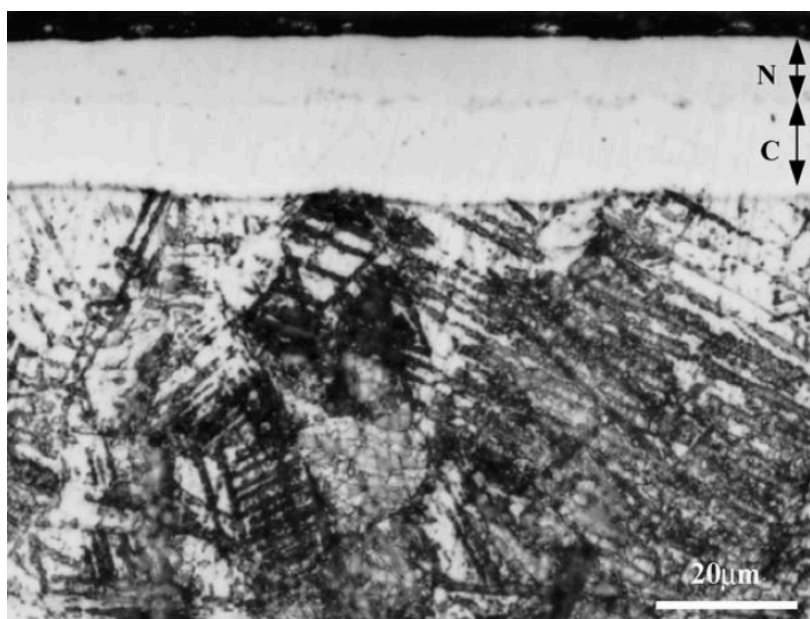


Figura 3.15 - Imagem de MEV mostrando as camadas ricas em nitrogênio e carbono no aço ABNT 321. (SUN *et al.*, 2005).

A amostra foi atacada metalograficamente e percebe-se que as camadas ricas em nitrogênio e carbono foram resistentes a esse ataque. Na Figura 3.16 é possível perceber o perfil de concentração elementar dos átomos de carbono e nitrogênio nesse mesmo trabalho.

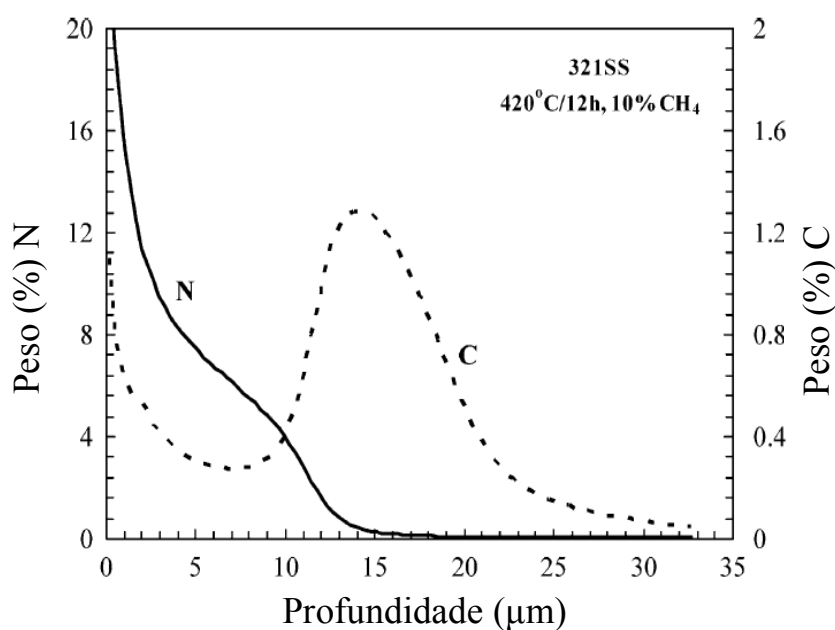


Figura 3.16 - Perfil de concentração de nitrogênio e carbono após processo híbrido de nitretação e cementação à plasma, aço ABNT 321 realizados por GDOES (Adaptado de SUN *et al.*, 2005).

Há três observações sobre o processo apresentado na figura acima: (1) a concentração de nitrogênio é maior que a de carbono na superfície, (2) a espessura da camada rica de carbono é maior e (3) está em maiores profundidades que a camada rica em nitrogênio (que está na superfície do aço).

Na literatura, encontra-se uma concentração típica de nitrogênio de 20 a 30 % atômica enquanto que para o carbono essa concentração típica diminui para cerca de 5 a 12 % atômica. Essa quantidade de átomos introduzidos nos interstícios da matriz austenítica leva à uma expansão no parâmetro de rede do aço de cerca de 10 % para a austenita expandida por nitrogênio (MINGOLO *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2006; FERNANDES, 2012) e cerca de 3 % para a austenita expandida por carbono (FERNANDES, 2012, SUN *et al.*, 2006). Este fato implica em maior dureza da camada nitretada em relação à camada cementada devido a essa menor supersaturação de carbono em solução sólida.

A espessura da camada rica em nitrogênio introduzida na fase S é menor que a de carbono. Este fenômeno tem sido descrito como um modelo de “aprisionamento” (*trap-diffusion*) devido a forte interação entre o N-Cr comparado à interação entre C-Cr. A energia de interação entre N-Cr é de 0,193 eV enquanto que a energia de interação entre C-Cr é de 0,107 eV (MÄNDL *et al.*, 2002). Esta interação faz com que o nitrogênio fique aprisionado nos sítios de cromo (TSUJIKAWA *et al.*, 2005a, WILLIAMSON, 1994). Isto acarreta uma menor espessura da camada nitretada em comparação à camada cementada, além de fazer com que os átomos de nitrogênio fiquem aprisionados em regiões mais superficiais, impedindo sua difusão como acontece com o carbono. Por esse motivo, em um processo híbrido ou sequencial de nitretação e cementação, sempre a primeira camada terá menor espessura e será rica em nitrogênio enquanto que a camada mais interna será aquela de maior espessura e rica em carbono. TSUJIKAWA *et al.*, 2005a, em seu trabalho, mostraram que isto ocorre mesmo em processos sequenciais, independente se foi realizada a cementação seguida da nitretação ou a nitretação seguida da cementação.

Quando se analisa o processo híbrido ou sequencial, há algumas vantagens comparados aos processos isolados de nitretação e cementação. Na Figura 3.17 é apresentado o perfil de dureza da seção transversal de um aço austenítico para sistemas onde ocorreu apenas a nitretação, outro que o tratamento foi a cementação e outro em que o processo foi o tratamento híbrido: uma câmara com uma mistura de gases onde são introduzidos nitrogênio e carbono ao mesmo tempo.

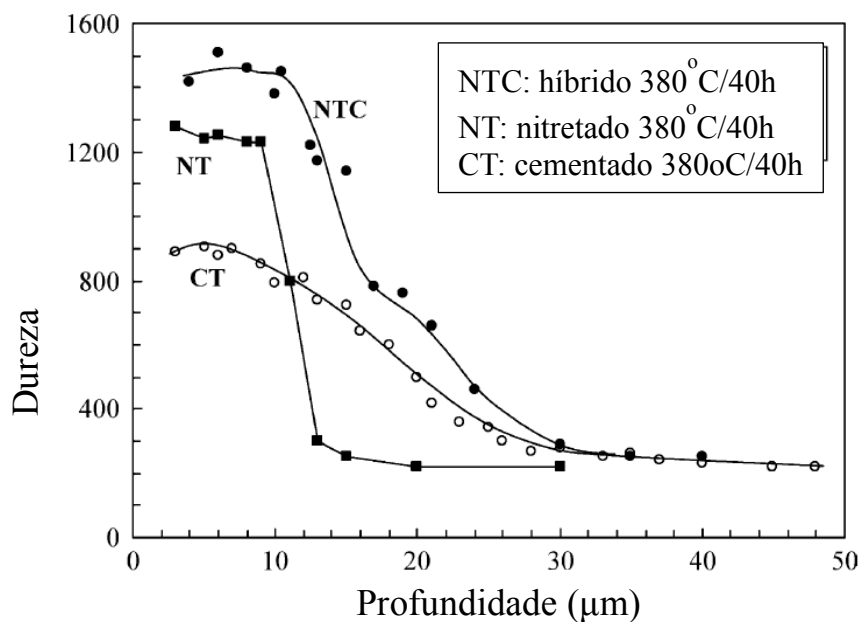


Figura 3.17 - Perfil de dureza Knoop medida da seção transversalmente nas camadas produzidas por nitretação, cementação e o tratamento híbrido (Adaptado de SUN *et al.*, 2005).

A dureza da amostra nitretada é aproximadamente constante e decai abruptamente em uma pequena espessura. A espécie cementada, como anteriormente comentado, possui uma menor dureza superficial entretanto, a dureza decai gradualmente em direção ao núcleo da amostra. Já no caso do processo híbrido ou no processo sequencial, é possível combinar o efeito de maior dureza associado ao processo de nitretação com uma gradual queda da dureza devido ao processo de cementação aumentando, portanto, a aplicabilidade da amostra em questão.

Em relação à resistência à corrosão, desde que o processo não seja em altas temperaturas (para evitar a formação de precipitados de cromo), ambos os processos aumentam a resistência à corrosão. Entretanto, há uma forma de tornar o processo ainda mais vantajoso: é o chamado processo sequencial (SUN *et al.*, 2005).

No processo sequencial, não há mistura dos gases para a introdução dos átomos de nitrogênio e carbono. Primeiro é realizada a introdução de um deles, troca-se o gás do ou a câmara de plasma e em seguida é realizada a introdução do outro tipo de átomo, independente da ordem (nitretação seguida de cementação ou vice-versa). TSUJIKAWA *et al.*, 2005a estudaram esse processo no aço inoxidável 316 e concluíram que o sistema sequencial resulta em um menor volume de desgaste que o sistema híbrido.

Há na literatura trabalhos em que o *shot peening* é utilizado associado à outros processos. CHO *et al.*, 2013 estudaram a influência do *shot peening* antes do processo de nitretação à plasma do aço ferramenta H13 e deduziram que o refino de grão e a alta concentração de nitrogênio agiram como principais fatores para a dureza da superfície do aço, além da distorção da rede do aço provocada pelo alto teor de nitrogênio em solução sólida (provocada pela nitretação) e a abundância de defeitos (provocada pelo *shot peening*). ROLAND *et al.*, 2007 discutem as propriedades mecânicas do aço ABNT 316L com a superfície nanoestruturada juntamente com o refino de grão após processo de deformação mecânica da superfície. Foi apresentado que o refino de grão da superfície em escala nanométrica tem potencial para melhorar as propriedades mecânicas desse aço no qual vem a ser comparável à força da liga de titânio.

LIN *et al.*, 2006 produziram uma superfície deformada plasticamente com grãos nanocristalinos no aço inoxidável austenítico ABNT 321 por tratamentos de deformação mecânica. Os efeitos desse pretratamento na microestrutura e nas propriedades do aço foram investigados e os resultados mostraram que a nitretação à plasma do aço foi melhorada consideravelmente por meios do tratamento mecânico da superfície antes do processo à plasma comparados aos aços em que não houve esse pretratamento. Além do que a resistência ao desgaste e a capacidade de suportar carga do aço com o pretratamento adicional à nitretação foi maior que o aço sem o pretratamento devido a maior espessura da fase S e do gradiente de difusão da camada nitretada.

### 3.4. Corrosão dos aços inoxidáveis

GENTIL, 1996 define corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração do material provoca alterações indesejadas tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais.

A corrosão assume diferentes formas, ou seja, o aspecto visual do metal ou da liga metálica e os prejuízos que sofre quando é atacado pelo processo de corrosão é característico para cada forma de corrosão. Elas são apresentadas de acordo com sua forma de ataque, causas, mecanismos e aparência. As mais conhecidas e importantes segundo CECCHINI, 1990 são: corrosão uniforme, por frestas, intergranular, fragilização pelo hidrogênio, fraturante, galvânica e por pites, que será o tipo de corrosão estudada nesse trabalho.

A corrosão por pites é uma das formas mais estudadas. Ela é um tipo de ataque localizado na superfície passiva do metal em que há interações específicas entre certos ânions agressivos (principalmente  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) da solução (eletrólito) e o filme passivo. Essa interação conduz à formação de pequenas cavidades (pites) no metal, geralmente com diâmetro de menor dimensão do que a profundidade. Ocorre em determinados pontos da superfície do material podendo o restante da área não sofrer alteração alguma. A corrosão por pites pode ser estudada de duas maneiras: por ataque químico em presença de um oxidante e/ou por ensaios eletroquímicos (GEMELLI, 2001). Os ensaios químicos (por imersão) são realizados em função da temperatura e, geralmente, em soluções de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Já os ensaios eletroquímicos de polarização anódica indicam o potencial de pite, que é de grande importância por permitir caracterizar a resistência à corrosão por pites de um material por métodos simples.

A corrosão é um processo espontâneo e se não fosse a formação, através da oxidação da superfície do metal, de uma camada de óxido ou hidróxido ocorreria a destruição completa e rápida de todo do metal. Esse óxido ou hidróxido formado pode agir como uma barreira entre a solução e o metal diminuindo a sua velocidade de corrosão. Esse processo em que ocorre a formação do filme fino, aderente e protetor é chamado

passivação. O processo de passivação depende do material e do meio. Alguns metais e ligas, por exemplo, alumínio, cromo, níquel, molibdênio e aços inoxidáveis se passivam ao ar (GENTIL, 1996). Com a passividade ocorre a diminuição da reatividade do metal. A taxa de corrosão do metal é menor em uma faixa de potencial, de modo que o metal resiste satisfatoriamente em um meio no qual a corrosão é termodinamicamente favorável. Um metal que tem a possibilidade de se passivar, inicialmente se comporta como materiais que não se passivam, ou seja, sofrem oxidação de modo que com o aumento do potencial a taxa de dissolução do metal aumenta a região ativa. Na Figura 3.18 é mostrada a região do gráfico, que tem em toda sua extensão a corrosão do metal em andamento. Em potenciais mais altos, a taxa de dissolução começa a decrescer e continua até que a densidade de corrente de corrosão se mantenha praticamente constante, independente do potencial, em uma considerável faixa dessa grandeza. No gráfico, essa região corresponde a uma curva que se aproxima de uma reta vertical, como pode ser visto na região passiva da figura. Esses valores de potencial, maiores do que os da região ativa, são ditos mais “nobres”. O limite da passivação é alcançado em potenciais mais altos e a taxa de dissolução do material aumenta com o aumento do potencial, caracterizando a região transpassiva.

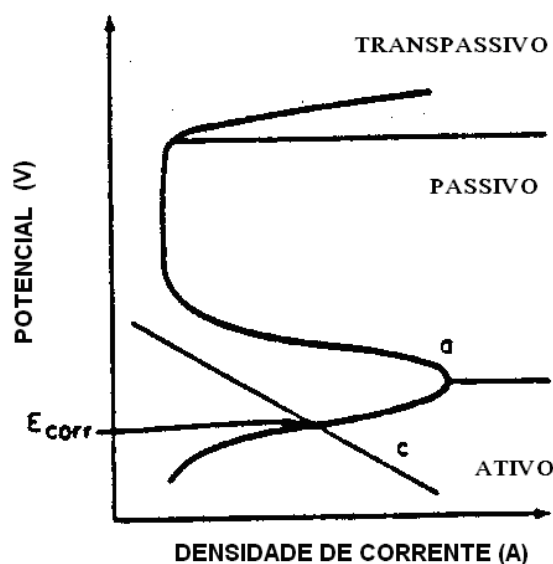


Figura 3.18 - Comportamento típico de um metal ativo-passivo.

O potencial no qual inicia a dissolução do filme passivo é chamado potencial de transpassivação ou de pite (quando pites são formados na superfície do material).

A polarização anódica potenciodinâmica é uma técnica utilizada para avaliar o comportamento eletroquímico de um material em um determinado meio. Ela permite medir variações ocorridas na densidade de corrente em função do potencial, iniciando próximo ao potencial de corrosão até potenciais mais nobres, como os de pite ou de transpassivação. Obtém-se curvas de polarização corrente-potencial da amostra estudada em poucas horas de ensaio onde a partir dessas curvas se retiram parâmetros eletroquímicos importantes para análise do desempenho do material estudado.

Há trabalhos na literatura relacionando tratamentos superficiais à resistência à corrosão. WANG *et al.*, 2006 estudaram a microestrutura da superfície nanocristalizada do aço inoxidável 1Cr18Ni9Ti por *shot peening* e seu efeito na resistência à corrosão em solução contendo cloreto. Eles concluíram que comparado ao aço como recebido, o filme passivo na superfície das amostras com o *shot peening* é mais fácil de ser formado e mais estável. Sendo assim, concluíram ainda que amostras com a superfície nanocristalizadas pelo *shot peening* podem significativamente aumentar a resistência à corrosão do aço.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Produção das amostras

Foram feitas pastilhas de 10 mm de espessura por 38 mm de diâmetro do aço inoxidável austenítico ABNT 316L retiradas de uma barra cilíndrica. A produção dessas pastilhas foi realizada na empresa denominada Soluções UMS em Belo Horizonte. Para o corte e usinagem das amostras foi utilizado torno mecânico. Tentou-se aproximar das condições naturais do aço, ou seja, as amostras foram trabalhadas como recebidas, sem polimento.

### 4.2 Produção dos sistemas

Para o presente estudo, foram produzidos seis sistemas de acordo com a Tabela IV.1. A forma como os sistemas estudados foi preparado está descrito adiante.

Tabela IV.1 - Detalhes da produção dos sistemas estudados

Sistemas	Nomenclatura	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Aço ABNT 316 como recebido	SS	-	-
<i>Shot Peening</i>	SP	-	-
Cementação + Nitretação	CN400	400	2
Cementação + Nitretação	CN475	475	2
<i>Shot Peening</i> + Cementação + Nitretação	SP400	400	2
<i>Shot Peening</i> + Cementação + Nitretação	SP475	475	2

As amostras foram identificadas da seguinte maneira: SP400, SP475, CN400, CN475. O termo SP indica que as amostras foram submetidas ao *shot peening* antes do processo termoquímico à plasma, o termo CN indica que as amostras foram diretamente submetidas ao processo termoquímico, sem o pré-*shot peening*. O número descrito após as letras indica a temperatura (em °C) que o processo termoquímico foi realizado. A identificação SS é do aço ABNT 316L como recebido e SP é do mesmo aço submetido apenas ao processo de *shot peening*, sem posterior tratamento termoquímico.

### 4.3 Composição química das amostras

A análise de composição química foi realizada pelo Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais (Lamat) do Senai/Fiemg de Itaúna. Esta análise foi realizada por Espectrometria Ótica.

### 4.4 Shot Peening

O *shot peening* foi realizado em parte dos sistemas estudados e foi realizado na empresa denominada Zirtec Ltda, localizada em São Paulo. O ensaio foi baseado na norma MIL-S-13165 e os parâmetros utilizados foram os seguintes:

- ✓ Pressão do ar comprimido: 100 Psig;
- ✓ Distância do bico: 100 mm;
- ✓ Cobertura: 100 %;
- ✓ Intensidade Almen: 0,006 ” – 0,009 ”A
- ✓ Material da granalha: aço inoxidável ABNT 316.

Diâmetro da granalha: na Tabela IV.2 abaixo são apresentados alguns tamanhos de esferas com a nomenclatura especificamente utilizada na empresa Zirtec, que realizou o processo de *shot peening* nas amostras deste estudo. Esta nomenclatura é específica da empresa. A granalha utilizada no estudo foi a S-10, de diâmetro entre 0,09 a 0,2 mm.

Tabela IV.2 - Tamanho nominal dos principais tamanhos de esferas (empresa Zirtec).

Grana(mm) Número	3,5	3,0	2,5	2,0	1,7	1,4	1,25	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,14	0,09	<0,09
S 10															5% máx.			90% min.
S 20															5% máx.			90% min.
S 30														5% máx.				90% min.
S 40														5% máx.				90% min.
S 50														5% máx.				90% min.
S 60														5% máx.				90% min.
S 100														5% máx.				90% min.
S 150														5% máx.				90% min.
S 200														5% máx.				90% min.
S 300														5% máx.				90% min.

#### 4.5 Cementação e nitretação à plasma: método sequencial

O processo de cementação e nitretação sequencial consiste em um processo de atomização dos gases inseridos na câmara (carbono e em seguida nitrogênio) e posterior bombardeamento da superfície da amostra (*sputtering*) ocorrendo a difusão para o interior do aço de átomos de carbono seguido da difusão de átomos de nitrogênio respectivamente. Antes do processo sequencial ocorrer, foi realizado um procedimento inicial para remover a camada de óxido da superfície do aço ABNT 316L. Esta camada atua como uma barreira à difusão do carbono e/ou nitrogênio. Esse procedimento ocorreu por aquecimento da câmara à plasma com argônio por uma hora à 400 °C sob tensão de 1000 V.

O processo de nitretação foi realizado em um reator de nitretação à plasma e esse procedimento foi realizado na empresa Tec-Vac Ltd, na Inglaterra usando as seguintes condições comerciais de processo:

- ✓ Pressão:  $4 \times 10^{-3}$  mbar;
- ✓ Composição de gás: 60 % Argônio + 40 % Nitrogênio (N<sub>2</sub>);
- ✓ Voltagem: 200 V;
- ✓ Temperatura: 400 °C e 475 °C;
- ✓ Tempo: 2 h

Os processos de nitretação e cementação foram conduzidos utilizando-se unidade convencional de nitretação à plasma em configuração DC triodo. Nesta configuração ocorre maior ionização do plasma que a configuração DC diodo. A vantagem dessa configuração é que o processo de nitretação pode ser usado em baixa pressão.

Para a cementação à plasma, os parâmetros de processo são semelhantes aos da nitretação. A diferença básica entre a nitretação e a cementação consiste na composição da mistura gasosa. Na cementação, foi introduzido como gás de processo o metano na composição 95 % de argônio (Ar) + 5 % etano (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) para a difusão do carbono. As temperaturas de cementação foram as mesmas que da nitretação: 400 e 475 °C com tempo de duas horas para cada temperatura.

#### **4.6 Caracterização dos sistemas**

A caracterização das amostras foi realizada por diferentes técnicas de análise: por difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), EDS, microscopia ótica, espectroscopia de emissão óptica por centelhamento (GDOES), testes de ultramicr dureza da seção transversal e perfilometria. Em relação aos testes de desempenho, foram realizados testes de polarização potenciodinâmica anódica e desgastes por deslizamento na configuração esfera sob disco.

##### **4.6.1 Microscopia Ótica**

Para visualização das superfícies da amostra foi utilizado um microscópio ótico Leica DM 4500P, com uma câmara DFC 290 também da Leica. O software de captura de imagem é o Leica Application Suite – LAS. Este microscópio está instalado no Laboratório de Metalografia do CDTN.

##### **4.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Foram capturadas imagens por elétrons secundários na seção transversal das amostras dos sistemas no intuito de analisar a profundidade das camadas dos sistemas ricas em

nitrogênio e em carbono. Para geração das imagens, as amostras foram cortadas transversalmente em um equipamento de corte de precisão, a ISOMET, que utiliza uma serra de diamante, pertencente ao Laboratório de Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. O sentido do corte foi a partir da superfície modificada. Após o corte, as amostras foram lixadas seguindo a ordem de 220, 400, 600, 1200 # e polidas em panos de diamante de 9, 3 e 1 micrometros com pasta de diamante específica para cada pano. Posteriormente as amostras foram atacadas com a finalidade de se revelar a microestrutura do aço, da camada nitretada e da camada cementada. A composição do reativo utilizado foi: 40,0 mL de H<sub>2</sub>O + 20,0 mL de HCl + 20,0 mL de HNO<sub>3</sub> + 10,0 mL de HF + 10,0 mL de CH<sub>3</sub>COOH. O tempo de ataque foi de aproximadamente cinco minutos para cada amostra.

Foi utilizado também o MEV/EDS:

- ✓ Após os testes de desgaste esfera sob disco para análise das modificações causadas após desgaste dos sistemas.
- ✓ Realizar o mapeamento por raios X do elemento oxigênio após o ensaio de desgaste e a análise de composição química dos debris também foi estudada após imagens de MEV.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi da marca FEI, modelo Inspect S50, potencial de aceleração de 15 KV. Foi realizado um recobrimento condutor das amostras com uma película de ouro através do equipamento SPI Suplies.

Para buscar as informações sobre a composição química das amostras após nitretação e cementação, a marca do espectrômetro de energia dispersiva utilizado (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS) foi EDAX, modelo Genesis acoplado ao MEV instalados no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

#### **4.6.3. Difração de raios X**

Para a análise das fases cristalinas do substrato, das amostras com *shot peening* e daquelas criadas após o processo sequencial próximas a superfície das amostras foi

utilizado o difratômetro de raios X para policristais (DRX), geometria Bragg-Bretano/teta-2teta; RIGAKU, modelo GEIGERFLEX 2037, com os seguintes parâmetros:

- ✓ Tensão no tubo: 40 kV
- ✓ Detector: cintilador de NaI,
- ✓ Corrente: 30 mA,
- ✓ Radiação: Cu  $k\alpha$ ,  $\lambda_1 = 1,54178 \text{ \AA}$ ,
- ✓ Espaçamento (*Step size*): 0,02 °/s
- ✓ Duração das medidas: 20 horas
- ✓ Faixa de varredura ( $2\theta$ ) de 30 ° a 100 °
- ✓ Temperatura: ambiente
- ✓ Cristal monocromador de grafita [0002],  $2d = 6,708 \text{ \AA}$
- ✓ Tempo de Amostragem: 20 segundos
- ✓ DS (fenda de divergência - "Divergence Slit") = 1 grau
- ✓ SS (fenda de espalhamento - "Scatter Slit") = 1 grau
- ✓ RS (fenda de recebimento - "Receiving Slit") = 0.3 mm
- ✓ RSm (fenda de recebimento do cristal monocromador - "Monochromater Receiving Slit") = 0.45 mm

Para avaliar melhor o processo, foi realizado um ensaio no sistema CN475, com os mesmos parâmetros utilizados para os demais sistemas. A diferença foi na duração do processo (60 horas de duração) e na faixa de varredura (35 à 54 °).

Esse equipamento está instalado no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. Foi utilizado um banco de dados (*International Centre of Diffraction Data - ICDD*) para a identificação das fases e para comparação com os parâmetros de rede.

#### ***Cálculo do parâmetro de rede da austenita e da austenita expandida***

Como o aço inoxidável austenítico possui estrutura cúbica de face centrada (CFC), os cálculos do parâmetro de rede e do nível de expansão da austenita foram realizados em todos os sistemas, incluindo os tratados à plasma. CULLITY, 2001 sugere várias alternativas para um cálculo mais preciso do parâmetro de rede das fases. Um deles, o

gráfico  $a_{hkl}$  versus  $\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$  calculado para cada sistema, deve fornecer uma reta, que apresenta o parâmetro de rede verdadeiro ao interceptar o eixo das ordenadas, onde  $\theta = 90^\circ$ , que é o ângulo que apresenta menor erro associado à medida do parâmetro de rede. O valor do parâmetro de rede de cada plano foi obtido a partir da lei de Bragg que expressa matematicamente o princípio da difração. Ao ser irradiado um feixe de raios X sobre a amostra, há uma difração desses raios em todos os planos e as distâncias interplanares obedecem a seguinte equação:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.1)$$

Onde,  $d$  = distância interplanar,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$  que é correspondente ao comprimento de onda do raio X e  $\theta_{hkl}$  é a metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original em graus. Para o cálculo dos parâmetros de rede das fases cúbicas foram utilizadas as equações derivadas da Lei de Bragg:

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

Onde,  $a$  é o parâmetro de rede e  $h$ ,  $l$  e  $k$  são os índices de Miller dos planos que difratam. Foi realizada uma regressão linear para cada conjunto de dados de cada sistema para a austenita expandida por nitrogênio e para a austenita expandida por carbono e obtido o valor verdadeiro do parâmetro de rede.

#### 4.6.4 Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento (GDOES)

A técnica de GDOES permite identificar as espécies químicas presentes nas amostras. Ela consiste em um bombardeamento (*sputtering*) catódico de íons argônio altamente puro sobre a amostra (anodo). Devido à alta densidade dos átomos de argônio, ele provoca a pulverização da superfície da amostra provocando a erosão da mesma e esta erosão está diretamente relacionada com o tempo de bombardeamento. Os átomos removidos da superfície são excitados por colisões com elétrons e átomos metaestáveis do gás de arraste (argônio). O equilíbrio dessas partículas é obtido pela emissão de fótons de energia específicos para cada elemento e o espectro característico é separado de acordo com a energia de suas linhas espectrais de emissão e as intensidades e quantidades de fótons são medidos no espectrômetro. Como a proporção de fótons

emitidos é proporcional ao número de átomos (10.000 átomos no plasma), detectando-se as energias dos fótons estima-se a quantidade de átomos de cada elemento presente na amostra com a taxa de bombardeamento. Como se tem a quantidade de material removido da superfície e consegue-se calcular a área de remoção do material, é possível traçar um perfil de composição química em função da profundidade da amostra ([www.glow-discharge.com](http://www.glow-discharge.com))

Esta técnica foi utilizada para análise do perfil de profundidade composicional das amostras. Neste trabalho ela foi utilizada para análise do perfil de composição de nitrogênio e carbono ao longo da profundidade da amostra após nitretação e cementação nos sistemas com e sem o *shot peening*.

O equipamento utilizado está instalado no laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. O Espectrômetro utilizado foi da marca Shimadzu GDLS 9950 com os seguintes parâmetros de processo:

- ✓ Fonte de radiofrequência: 13,56 MHz
- ✓ Potência: 20 W
- ✓ Pressão: 0,15 Pa
- ✓ Intervalo de coleta de dados: 0,4 s
- ✓ Linhas espectrais selecionadas para o ensaio: C – 165,8 nm e N – 149,2 nm

Foi selecionada uma região na amostra de raio igual a 4 mm onde ocorreu a erosão. A profundidade de erosão para a geração do gráfico de concentração do átomo foi determinada por perfilometria bidimensional. A partir desses resultados verificaram-se as variações de concentração dos elementos com a profundidade. A partir dos perfis de composição química foi possível estimar a espessura das camadas nitretada e cementada dos sistemas estudados.

#### **4.6.5 Perfilometria**

A técnica de perfilometria foi utilizada com os seguintes objetivos: (1) estimar a profundidade da erosão provocada após testes de GDOES; (2) calcular a rugosidade



superficial dos sistemas estudados; (3) Calcular o perfil bidimensional das trilhas de desgaste para posterior cálculo do volume de desgaste dos sistemas após ensaio de desgaste esfera sob disco.

O perfilômetro utilizado neste trabalho foi o perfilômetro T8000, da Hommelwerke instalado no laboratório de Nanotec-tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG. As varreduras foram realizadas com o auxílio do software Hommel Map Expert 6.2. Para a realização das medidas, os seguintes parâmetros de varredura foram utilizados:

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

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

#### **4.7. Ensaios de Ultramicrodureza por Penetração Instrumentada**

Como os tratamentos superficiais estão em espessuras muito pequenas, cerca de 10  $\mu\text{m}$ , o uso da ultramicrodureza da seção transversal foi necessária para que assim pudesse realizar a penetração com uma maior eficiência dos resultados comparado ao teste de dureza comum.

Para a realização dos ensaios de ultramicrodureza da seção transversal foi realizado o preparo das amostras. Amostras de todos os sistemas estudados foram cortadas transversalmente, embutidas em resina epoxi, lixadas na sequência de lixas de 220, 400, 600 e 1200 #. Posteriormente foram polidas em panos de polimento de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$  com pasta de diamante e lubrificante e em seguida foi realizado o teste no ultramicrodurômetro. Os testes de ultramicrodureza da seção transversal foram realizados nos sistemas para verificar a eficiência dos tratamentos superficiais (*shot peening*, nitretação e cementação) em proporcionar um aumento na dureza próximo à superfície com queda gradual da dureza perpendicularmente à superfície em direção ao

núcleo das amostras. As impressões foram realizadas em uma sessão transversal da amostra sendo a superfície posicionada como valor de 0  $\mu\text{m}$  e houve um aumento perpendicular em direção ao núcleo até uma distância de 100  $\mu\text{m}$ . A distância entre as impressões, na horizontal, equivale a pelo menos três vezes o tamanho da impressão, para evitar influência de uma impressão sobre a outra conforme estabelecido pela norma ABNT NBR NM ISO 6507-1, 2008.

Os testes de ultramicrodureza da seção transversal foram conduzidos no Ultramicrodurômetro Shimadzu, modelo DUH-W201S instalado no Laboratório Nanotec Tribologia do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. O penetrador utilizado foi o Berkovich, com forma piramidal e base triangular, que possui ponta de diamante, ângulo de 65,27 ° entre o eixo central da pirâmide e as faces da mesma. Os demais parâmetros utilizados no ensaio foram:

- ✓ Carga aplicada: 100 mN;
- ✓ Modo de aplicação da carga: Carregamento/descarregamento (Load/unload) com um tempo de permanência de 5 segundos após o carregamento.

De acordo com a norma ISO 14577-1, 2002 quando há penetrações menores que 6  $\mu\text{m}$ , os penetradores pontiagudos (como o Berkovich) apresentam forma teórica diferente da prática uma vez que apresentam ao longo da utilização um certo grau de arredondamento. Para correção da função de área do penetrador foi utilizado o modelo de Oliver-Pharr (OLIVER *et al.*, 2004) e para o tratamento dos dados gerados pela curva carregamento/descarregamento foi utilizado o software “DUREZA”, desenvolvido no CETEC – MG.

#### **4.8. Ensaio de desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco**

Os ensaios de desgaste foram realizados nos seis sistemas estudados. O ensaio foi realizado em configuração esfera sobre disco (sem lubrificação), no equipamento instalado no Laboratório de Desgaste - Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. O equipamento utilizado foi o tribômetro

Microphotonics, modelo SMT-A/0100-MT/60/NI. O programa de aquisição de dados utilizado foi o NANOVEA. Os parâmetros utilizados nos ensaios foram:

- ✓ Raio da trilha: 4 mm;
- ✓ Distância percorrida: 1200 m;
- ✓ Velocidade de rotação: 380 rpm;
- ✓ Tempo de ensaio: aproximadamente 3 horas para cada ensaio
- ✓ Material da esfera: WC/Co;
- ✓ Diâmetro da esfera: 6 mm;
- ✓ Velocidade tangencial: 0,2 m/s
- ✓ Força normal: 15 N

O resultado do teste de desgaste imposto na amostra gerou uma calota esférica que mantém relação geométrica com a esfera que a gerou. Foram obtidos volumes de desgaste de cada sistema após os testes de desgaste.

Para o cálculo do volume de desgaste, a norma ASTM G-99/05 apresenta uma relação geométrica onde se utiliza um contracorpo esférico de raio  $r$  e a condição de que o desgaste ocorre em apenas um dos corpos em contato. O volume de desgaste do material é calculado de acordo com a equação 4.3.

$$V = \pi R e^3 / 6r \quad \text{eq (4.3)}$$

Onde,  $R$  = raio do traço de desgaste,  $r$  = raio do contracorpo esférico e  $e$  = largura do traço de desgaste.

#### 4.9. Avaliação Eletroquímica

Foram realizados ensaios de polarização anódica potenciodinâmica. Para tal, foi utilizada uma célula eletroquímica *Flat-Cell* modelo K0235 (*Princeton Applied Research*), empregando-se como eletrólito uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Como eletrodo de trabalho foram utilizados os sistemas estudados, o eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  1 M e o contra-eletrodo, uma rede de platina. As varreduras foram realizadas a uma taxa de 1mV/s e a faixa de potencial aplicado foi de 0,1 V abaixo do potencial de corrosão até um potencial de 1,2 V. Para estabilização do OCP, deixou-se a amostra em contato com o eletrólito por um período de trinta minutos sem aplicar potencial.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Composição Química

A Tabela V.1 apresenta a análise de composição química percentual (%) do aço ABNT 316L que atende às especificações do aço. Para certificar, a composição química do aço utilizado foi comparada com aquela fornecida pelo catálogo da empresa Aperam.

Tabela V.1 - Composição Química do aço ABNT 316L

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
<b>Aperam</b>	Máx 0,03	Máx 2,00	Máx 0,75	Máx. 0,045	Máx 0,015	16,0 a 18,0	10,0 a 14,0	2,0 a 3,0	Máx 0,10	balanço
<b>Amostra</b>	0,02	1,48	0,48	0,032	0,024	16,19	10	1,89	0,08	balanço

De acordo com a classificação utilizada pela empresa Aperam (conceituada em produção de aço no Brasil) e com o resultado de composição química realizada, o aço tem os elementos dentro do teor esperado para o aço inoxidável austenítico ABNT 316L.

### 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias de MEV estão apresentadas na Figura 5.1. Elas apresentam as imagens da seção transversal de cada um dos sistemas estudados após ataque com reativo metalográfico. É possível visualizar o substrato e a camada constituída pela austenita expandida por nitrogênio e por carbono nas condições de diferentes temperatura, e com e sem o *shot peening* como pretratamento.

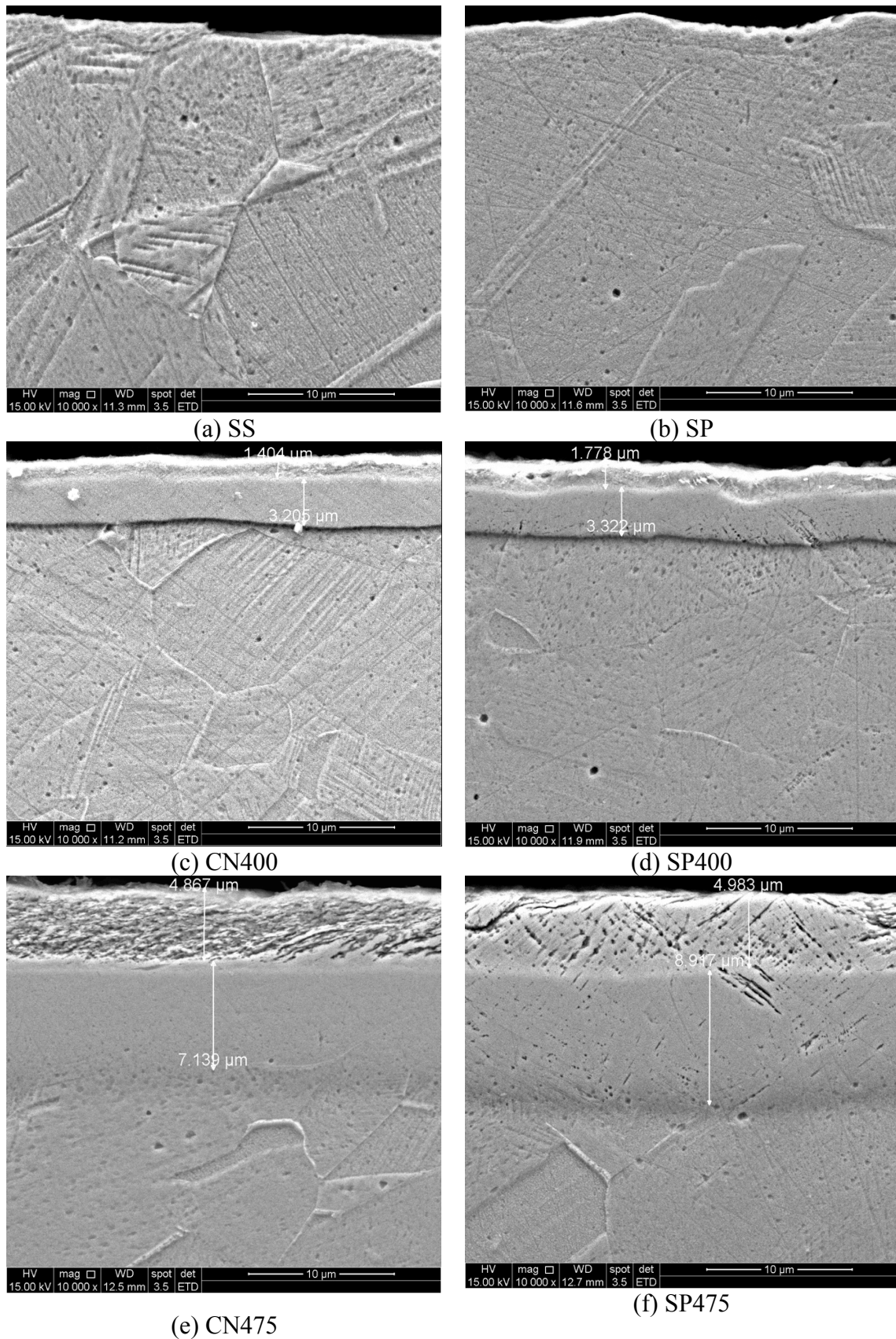


Figura 5.1 - Micrografia Eletrônica de Varredura da seção transversal dos sistemas: (a) SS; (b) SP (c) CN400; (d) SP400; (e) CN475; (f) SP475 (Imagem retroespalhada).

Na Figura 5.1a é apresentada a micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do aço ABNT 316L como recebido. Como não foi realizado nenhum tipo de processo nesta amostra, a imagem revela apenas a microestrutura do aço após ataque metalográfico (grãos austeníticos). A imagem da amostra do sistema em que houve o encruamento por deformação mecânica aço ABNT 316L, pelo processo de *shot peening*, está apresentada na Figura 5.1b, sistema SP. Como o processo de *shot peening* é bastante superficial não é possível perceber modificações expressivas dessa imagem comparada com a micrografia do aço como recebido, apenas a superfície um pouco mais deformada. As imagens transversais dos sistemas CN400 (Figura 5.1c), SP400 (Figura 5.1d), CN475 (Figura 5.1e) e SP475 (Figura 5.1f) mostram claramente as camadas nitretadas no topo das amostras e as camadas cementadas abaixo das nitretadas. As camadas ricas em nitrogênio e carbono são resistentes ao reativo utilizado para revelar a microestrutura do aço. Após a camada cementada encontra-se a matriz austenítica com os grãos revelados.

Observa-se que as amostras (após ataque para revelar sua microestrutura) em que o tratamento à plasma foi realizado na temperatura de 400 °C apresentaram uma fina e homogênea camada com coloração esbranquiçada, significando que não foi atacada pelo reativo utilizado. Já as amostras em que o tratamento foi realizado à temperatura de 475 °C apresentaram uma camada mais espessa, mais escura e atacada pelo reativo, independente se houve ou não o processo de *shot peening*. Esta diferença pode estar associada à precipitação de nitretos de cromo na camada nitretada. Quando há precipitação de nitretos de cromo, há um empobrecimento no teor de cromo em solução sólida na matriz, o que diminui a resistência à corrosão da superfície. Como o ataque metalográfico nada mais é do que um leve ataque à superfície do metal para revelar seus contornos de grão, onde há nitretos de cromo, provavelmente haverá ataque localizado da matriz austenítica próxima à eles, onde houve o empobrecimento de cromo. Sendo assim, de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, espera-se que apenas na temperatura de 475 °C haja formação de nitretos de cromo. Esta suposição será comprovada adiante ao serem analisados os difratogramas de raios X. SHEN *et al.*, 2010 realizaram processo de nitretação no aço austenítico 304 e também associaram os pontos escuros na camada nitretada à formação de nitretos de cromo. Outros trabalhos

na literatura também associam os pontos pretos à precipitados (MENTHE et al., 1995; SUN et al., 1999; SUN et al., 2005; Egawa et al., 2010).

No gráfico em barras da Figura 5.2 é apresentada a comparação das médias das espessuras das camadas tratadas. Nela estão inseridas as barras de erros relacionadas ao desvio-padrão de cada medida. Foram realizadas pelo menos dez medidas de cada camada.

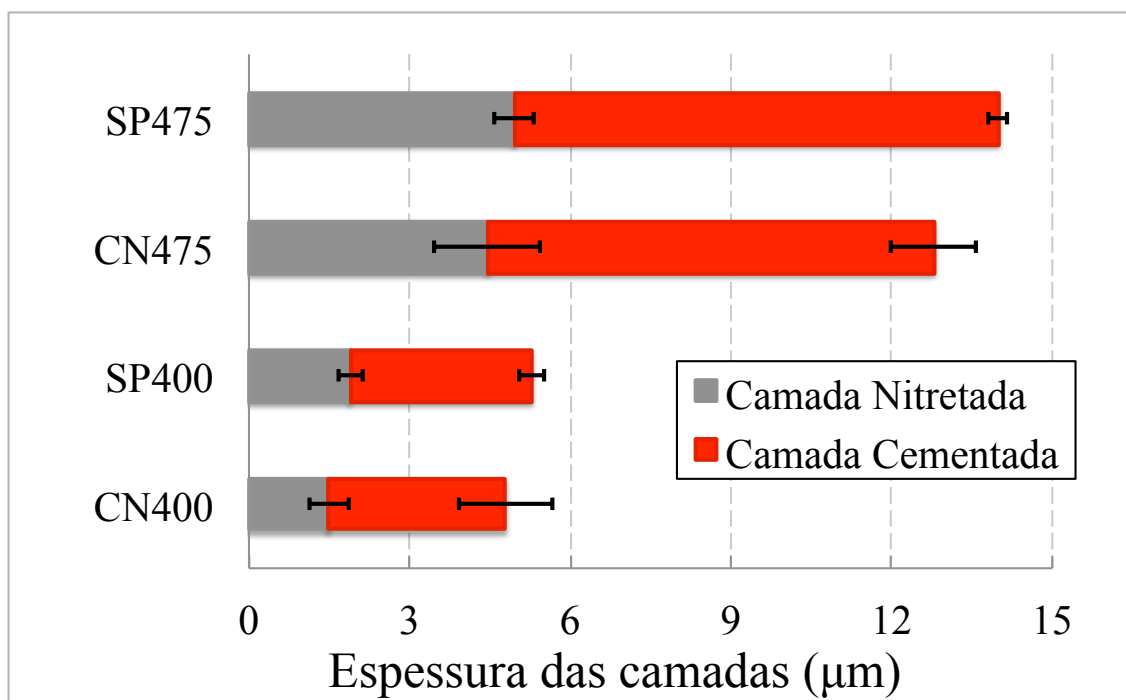


Figura 5.2 - Espessura das camadas nitretada e cementada nos sistemas estudados medidas por MEV com seus respectivos desvios-padrão.

Comparando os valores da espessuras das camadas tratadas do sistema CN400 com os valores do sistema SP400 não foi possível perceber variação significativa da espessura das camadas onde há maior teor de carbono e de nitrogênio. As camadas ricas em carbono e em nitrogênio são mais espessas no sistema CN475 quando comparadas com o sistema CN400. Em relação ao sistema SP475, as camadas apresentam-se semelhantes ao sistema CN475 nas mesmas condições de nitretação e cementação sem o *shot peening*, significando que ao serem comparadas as espessuras das amostras entre os sistemas estudados, as camadas mais espessas são aquelas em que se realizou o

processo sequencial à plasma de cementação e nitretação em maiores temperaturas, independente se houve ou não o encruamento prévio. Logo, a temperatura no processo de nitretação e de cementação é uma variável bastante importante no que diz respeito à difusão do átomos de nitrogênio e de carbono, uma vez que ao aumentar a temperatura do processo à plasma houve um aumento considerável no processo de difusão, implicando em um aumento na espessura das camadas rica em nitrogênio e em carbono.

Deve-se lembrar que os valores encontrados para a espessura das camadas pelo MEV não retratam a difusão total dos átomos de carbono e de nitrogênio, elas revelam a espessura das camadas onde há maior teor de carbono e de nitrogênio. A profundidade de difusão é melhor avaliada nos testes de indentação instrumentada (BLAWERT, *et al.*, 2001).

### 5.3. Análise Estrutural – Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 5.3 à 5.10 são apresentados os difratogramas obtidos dos sistemas estudados comparados ao aço como recebido.

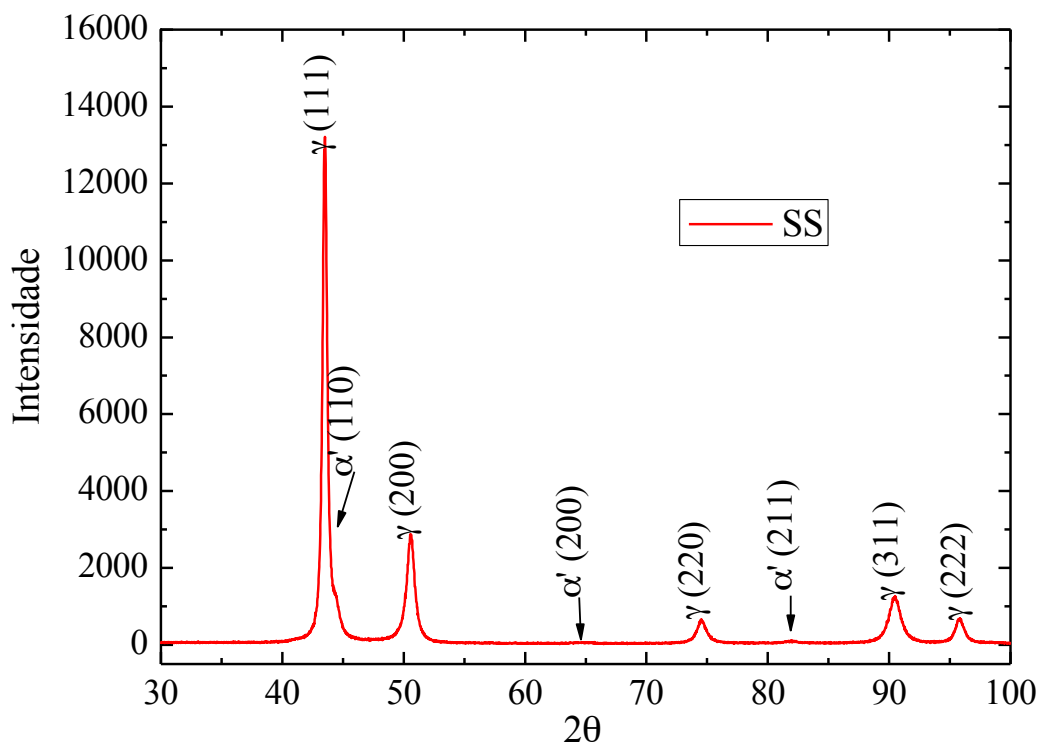


Figura 5.3 - Difratograma de raios X do aço ABNT 316L como recebido.



Verifica-se que os picos de difração apresentam-se estreitos e de grande intensidade referentes à fase austenita, ( $\gamma$ -Fe ou Fe-CFC). Na faixa estudada, são observadas cinco reflexões referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222). Aparecem também picos de difração referentes à fase denominada martensita induzida ( $\alpha'$ ). A presença da fase  $\alpha'$  pode ser atribuída à martensita induzida por deformação no processo de preparo da amostra (WANG *et al.*, 2007, BLAWERT *et al.*, 2001). O aço ABNT 316L é metaestável, apresenta baixa energia de empilhamento e isto favorece a transformação de austenita em martensita por deformação à temperaturas abaixo de  $M_D$ . (ZHANG *et al.*, 2003).

Na Figura 5.4 é apresentado o difratograma do aço ABNT 316L com o tratamento mecânico de *shot peening*.

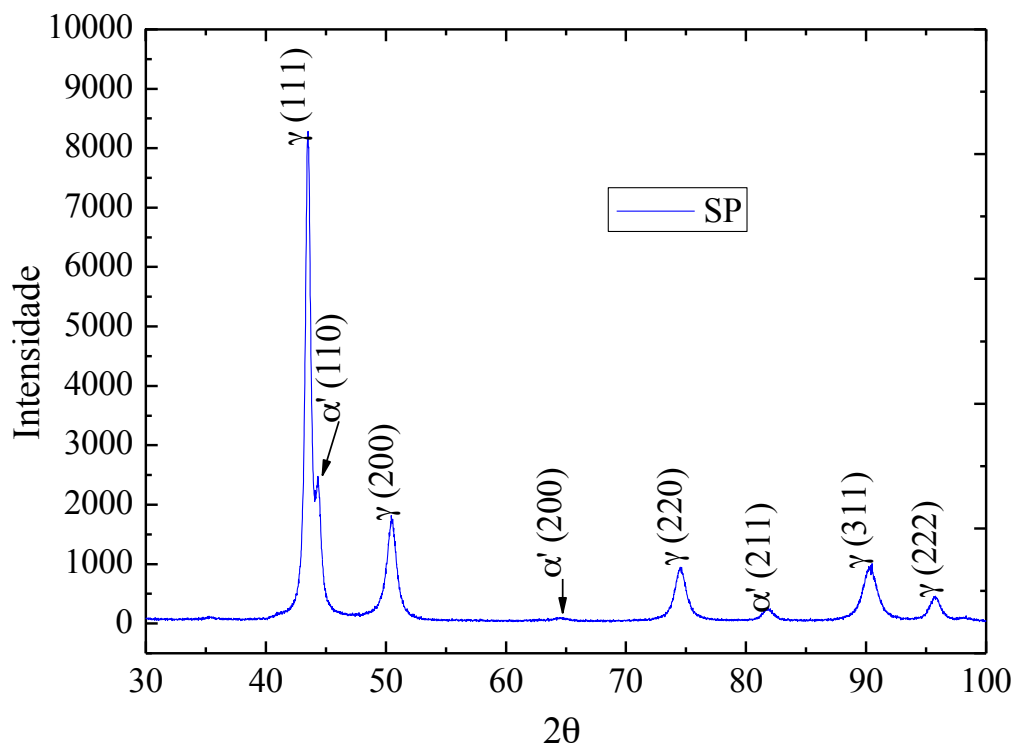


Figura 5.4 - Difratograma de raios X do aço ABNT 316L com *shot peening*

Este difratograma se apresenta semelhante ao difratograma do aço ABNT 316L como recebido. Percebe-se que ao realizar o tratamento superficial de *shot peening* houve a intensificação dos picos relacionados à martensita induzida por deformação devido ao processo de deformação plástica superficial. Segundo LIN *et al.*, 2006, um processo de

deformação plástica severa, além da formação de martensita  $\alpha'$  na superfície, leva a uma diminuição da intensidade dos picos de difração da austenita e a um alargamento dos mesmos, o que pode representar um refinamento de grão na superfície, característico de um processo de nanocrystalização. Esses aspectos podem ser observados nos gráficos da Figura 5.5 onde compara o aço antes e após o *shot peening*.

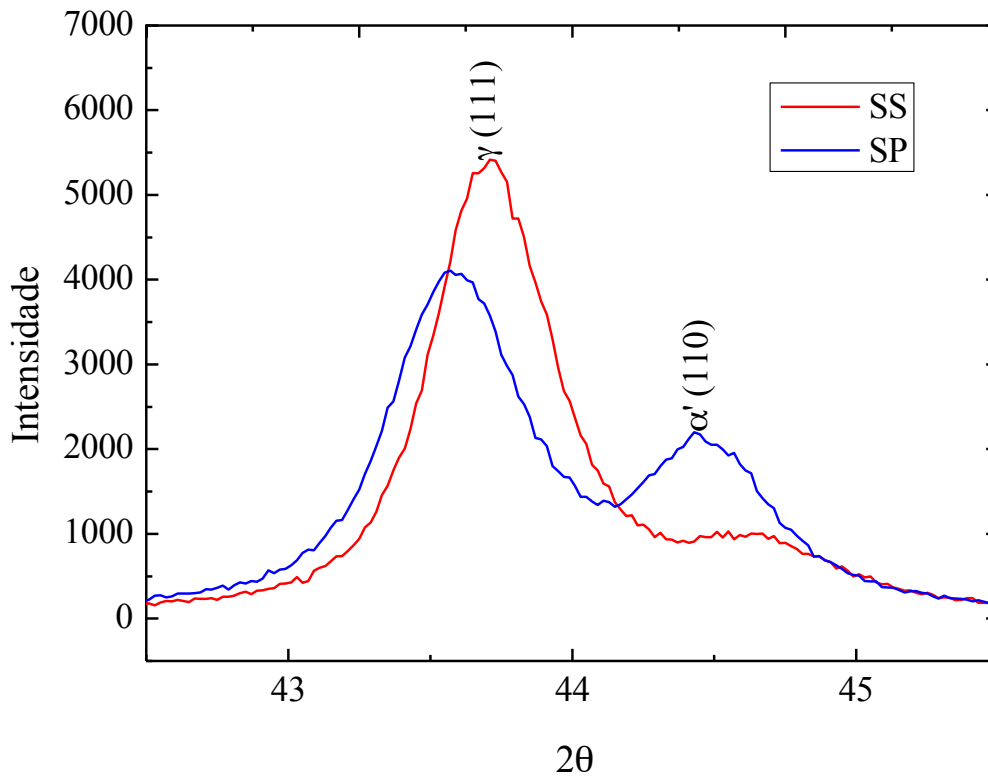


Figura 5.5 – Difratoograma de raios X comparativo entre o aço ABNT 316L antes e após o *shot peening*.

Na Figura 5.6 é apresentado o difratograma do sistema CN400. De acordo com esse difratograma, uma das fases presentes no sistema sequencial cementado e nitretado à 400 °C é a austenita (CFC) (picos dos planos (220), (200), (311) e (222)), que é a mesma do aço como recebido, porém os picos apresentam-se com menor intensidade que os observados para o aço ABNT 316L, sem tratamento à plasma.

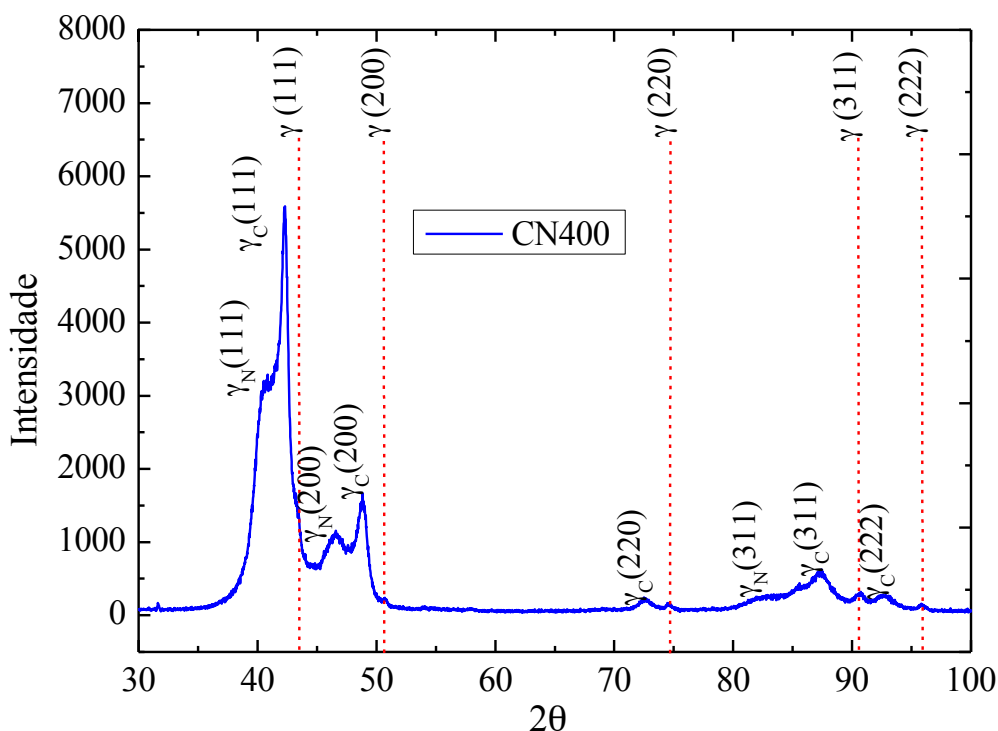


Figura 5.6 - Difratoograma de raios X do sistema CN400.

Observa-se também nesse difratograma a presença de outras duas fases CFC correspondentes a austenita  $S$ , denominada austenita expandida por carbono e austenita expandida por nitrogênio. Há um deslocamento dos picos de difração para a esquerda, relativo a fase CFC oriunda do aço ABNT 316L. O deslocamento desses picos ocorre devido à inserção de grande quantidade de átomos intersticiais de carbono e nitrogênio na fase CFC do aço, muito além da solubilidade esperada para esses aços que contém 0,08 % em peso de nitrogênio e 0,02 % em peso de carbono na sua composição química (Tabela V.1). De acordo com a literatura, (DONG *et al.*, 2010, BUHGIAR *et al.*, 2013) a introdução de alto teor de intersticiais, seja de carbono no tratamento de cementação à plasma, seja de nitrogênio no procedimento de nitretação à plasma, leva a um aumento no espaçamento interplanar na rede CFC, o que resulta nesse deslocamento para a esquerda dos picos de difração no difratograma (diminuindo o ângulo de difração). Percebe-se ainda que os picos do difratograma devido à austenita expandida por nitrogênio sempre estão mais a esquerda que os picos da austenita expandida por carbono. A questão principal é o mecanismo *trap-diffusion* (interação forte Cr-N) que não permite difusibilidade de nitrogênio, acumulando-o na camada mais próxima da

superfície. Como esse é um processo à plasma em baixa temperatura (400 °C), o nitrogênio acumula obtendo como resultados altos teores de nitrogênio em solução sólida na superfície, sem ocorrer precipitação de nitretos. Já o carbono tem baixa interação com o cromo, logo difunde, fornecendo baixas concentrações na austenita e alta profundidade de difusão. Assim, ocorrerá maior expansão do parâmetro de rede da austenita devido aos átomos de nitrogênio que os de carbono (BLAWERT *et al.*, 2001, WILLIAMSON *et al.*, 1994). Os picos relacionados à austenita expandida são sempre mais largos devido a geração de defeitos, microdistorções e tensão residual após a supersaturação da superfície (CHRISTIANSEN *et al.*, 2004, PICARD, 2001, CULLITY, 2001). Os parâmetros de rede da austenita, da austenita expandida por nitrogênio e da austenita expandida por carbono serão calculados adiante. Foram analisados todos os picos do difratograma da Figura 5.6 e não foi constatado nenhum tipo de nitreto nem de carboneto.

Outro fato que deve ser observado no difratograma da Figura 5.6 é que não há mais os picos relacionados à martensita induzida devido ao preparo da amostra nem ao pré-tratamento com *shot peening*. O motivo é que a martensita induzida por deformação no processo de *shot peening* tende a se transformar em austenita e posteriormente em austenita expandida. A temperatura de 400 °C do processo à plasma e o tempo de 2 horas já são suficientes para que ocorra essa transformação. Assim, a martensita se transformou em austenita e está de acordo com observações de vários autores (YU *et al.*, 2002, SHEN *et al.*, 2010, HUMMELSHOJ *et al.*, 2010, PADILHA *et al.*, 1994).

No sistema sequencial de cementação e de nitretação à 475 °C (CN475), Figura 5.7 o difratograma de raios X indicou que também houve expansão da fase CFC produzida pela introdução de nitrogênio e de carbono, resultando também em duas austenitas nomeadas como expandidas,  $\gamma_N$  e  $\gamma_C$ .

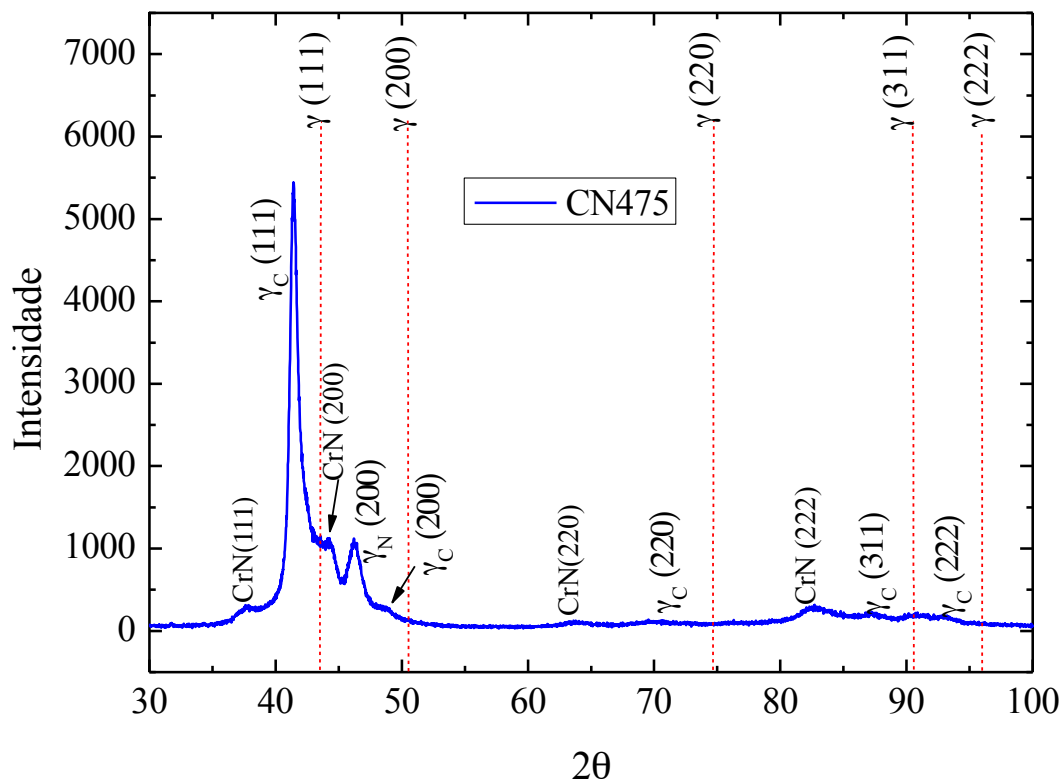


Figura 5.7 - Difratograma de raios X do sistema CN475.

Observa-se que em 475 °C apenas a austenita expandida por carbono está presente nos planos referentes à difração da fase FCC ((111), (200), (220) (311) e (222) ) e que apenas junto ao plano (200) observa-se a presença de  $\gamma_N$ . A precipitação de CrN observada na DRX pressupõe que há a formação de uma austenita menos rica em nitrogênio, confundindo o valor do seu parâmetro de rede com o da austenita expandida por carbono. Além disso, uma camada muito fina desta austenita é formada na superfície o que leva maior dificuldade para ser detectada por DRX. Também não se observam picos da austenita do aço ABNT 316L. Como a espessura das camadas nessa temperatura são maiores, a difração de raios X não conseguiu alcançar efetivamente o substrato, que apresenta a austenita do aço ABNT 316L.

Adicionalmente à presença da fase S, austenita expandida por carbono, é possível visualizar no difratograma picos referentes à precipitação de nitretos de cromo, CrN. Esses nitretos foram formados devido à alta temperatura de nitretação do processo à plasma, 475 °C, resultado este já encontrado por outros autores (HASHEMI *et al.*, 2011; MINGOLO *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2005). Analisando os difratogramas dos sistemas

que foram cementados e nitretados à temperatura de 475 °C, percebe-se a ausência da austenita expandida por nitrogênio (com excessão de  $\gamma_N$ ), fato já explicado anteriormente. Para melhor análise, a Figura 5.8 mostra o difratograma de raios X do sistema CN475 com maior tempo de processo de difração e portanto maior resolução.

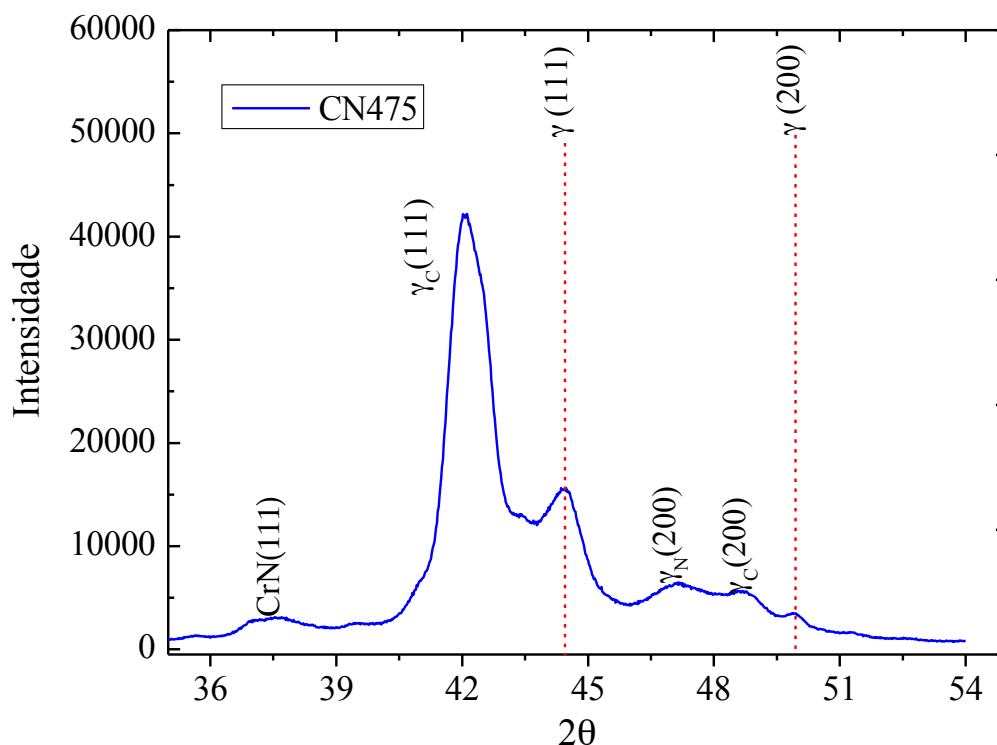


Figura 5.8 – Difratograma de raios X dos sistema CN475 com duração de 60 horas de medição.

Nesse difratograma foi possível verificar que o pico referente a austenita expandida por nitrogênio do plano (111) realmente não aparece. Ao serem realizados os processos de cementação e nitretação à 475 °C, uma quantidade de precipitados de nitretos de cromo retiram o nitrogênio da solução sólida levando a baixa quantidade deste elemento na austenita que corresponderia a austenita expandida por nitrogênio.

A expansão da fase CFC rica em nitrogênio é menor, porque menor concentração de nitrogênio em solução sólida na austenita é alcançada. Portanto, a presença de pico referente a  $\gamma_N$  está apresentada apenas no plano (200). Esses resultados estão de acordo com MINGOLO *et al.*, 2006 que estudaram detalhadamente a difração de raios X das fases formadas durante a nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ABNT 316L.

Eles mostraram que ao serem nitretadas à 550 °C, o nitrogênio que expandiria a rede CFC (aumentando o seu parâmetro de rede) por estar em solução sólida precipitou, provocando uma baixa distorção da rede CFC, mantendo o parâmetro de rede praticamente original. WILLIAMSON *et al.*, 1994, também observaram a presença apenas do pico de difração (200) ligado a austenita expandida por nitrogênio.

O difratograma do sistema com *shot peening*, nitretado e cementado à 400 °C está representado na Figura 5.9.

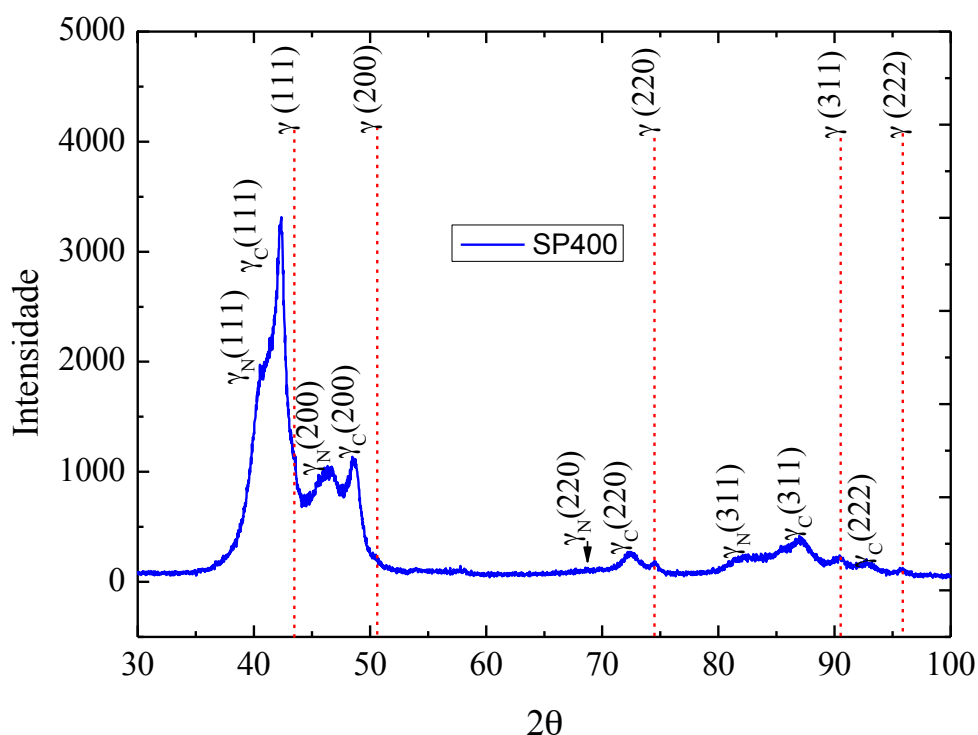


Figura 5.9 - Difratograma de raios X do sistema SP400.

O padrão de difração do sistema com *shot peening*, nitretado e cementado à 400 °C apresentou-se semelhante ao do sistema nas mesmas condições de nitretação e cementação sem o *shot peening*, livre de precipitados.

A Figura 5.10 refere-se ao difratograma do sistema aço ABNT 316L com o *shot peening* seguido de cementação e nitretação à 475 °C .

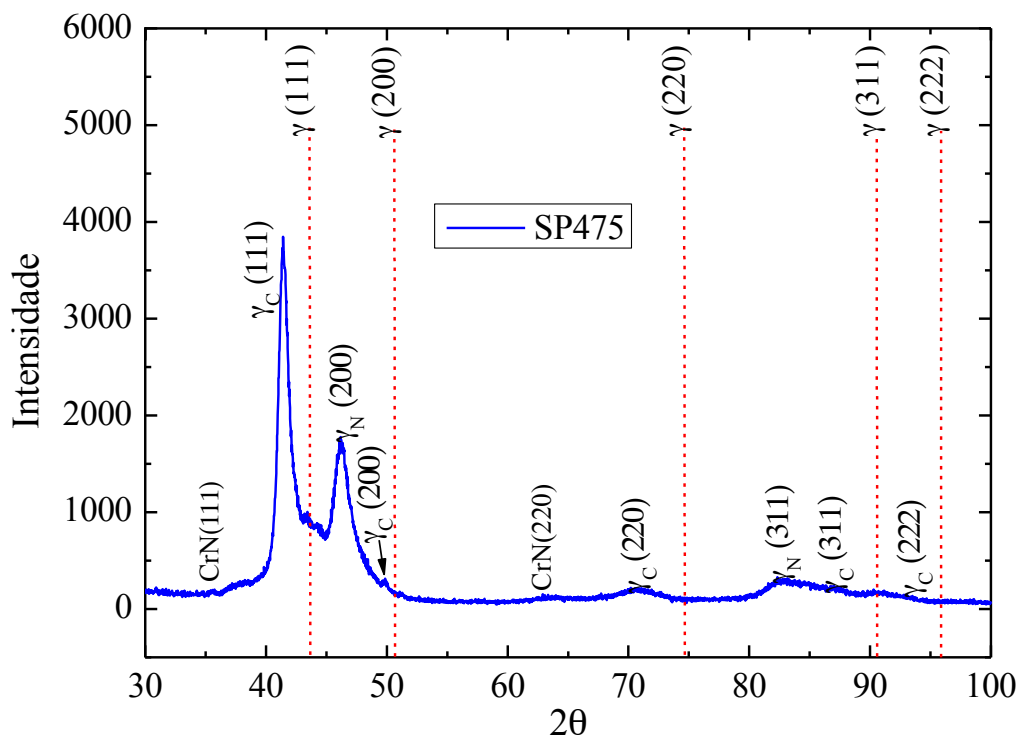


Figura 5.10 - Difratoograma de raios X do aço ABNT 316L com *shot peening* nitretado e cementado à 475 °C.

O difratograma se apresenta semelhante àquele do sistema sem o *shot peening* nas mesmas condições de nitretação e cementação. Novamente é possível visualizar que os picos referentes à austenita expandida por nitrogênio não aparecem para todos os planos e novamente à temperatura de 475 °C devido a precipitação de nitretos de cromo na superfície do aço. No entanto, neste sistema que sofreu encruamento prévio por *shot peening*, o pico (200) aparece mais intenso e aparece o pico (311), com menor intensidade. Este resultado pode estar associado ao fato que o *shot peening* aumentou o caminho livre para a introdução de nitrogênio, aumentando a sua concentração na austenita rica em nitrogênio.

#### ***Cálculo do nível de expansão da austenita pelo método de regressão linear***

O valor de  $\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$  foi calculado para cada plano e plotado na Figura 5.11 e a partir desses dados foi calculado o valor do parâmetro de rede que está apresentado na Tabela V.2. (CULLITY *et al.*, 2001)



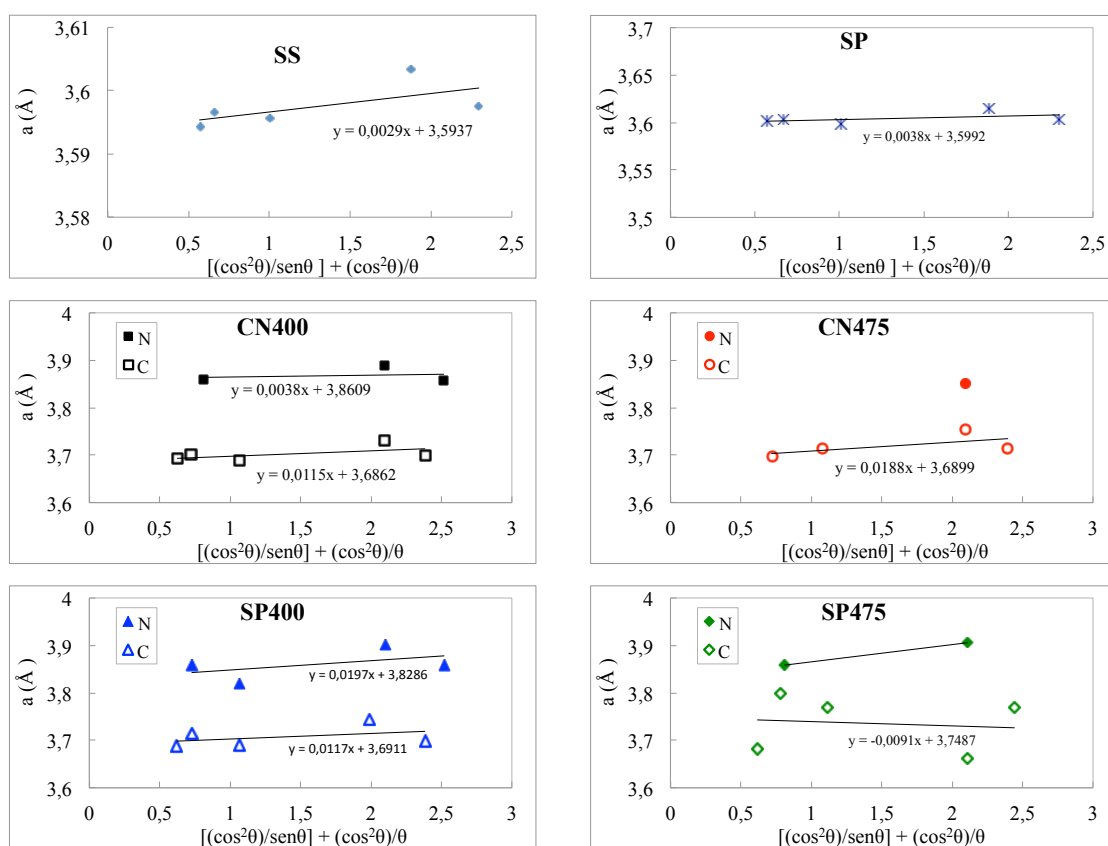


Figura 5.11 - Parâmetro de rede da austenita versus  $\left(\frac{\cos^2\theta}{\text{sen}\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$  para os sistemas estudados.

Na Figura 5.11, no gráfico referente ao sistema CN475, percebe-se que há apenas um ponto para o cálculo do parâmetro de rede da austenita expandida por nitrogênio e dois pontos para sistema SP475. Portanto, não foi calculado o valor do parâmetro de rede da austenita expandida por nitrogênio nesses dois sistemas através de regressão linear, por falta de dados.

No entanto, tomando o plano de difração (200) para CN475, foi encontrado o parâmetro de rede para a austenita expandida por nitrogênio igual a 3,8496 Å e para o sistema SP475 o valor de 3,906 Å associado ao plano (200) e 3,859 Å associado ao plano (311).

Na Tabela V.2 são apresentados os parâmetros de rede determinados pelo método de regressão linear da austenita expandida por nitrogênio e por carbono e da austenita do

aço ABNT 316L não encruado e encruado por *shot peening*. Na tabela também está calculada a porcentagem de expansão do parâmetro de rede quando comparados à austenita do aço ABNT 316L,  $\Delta a/a_\gamma$  (%), onde  $\Delta a = a_{\gamma X} - a_\gamma$ .

Tabela V.2 - Parâmetros de rede e a porcentagem de expansão da austenita calculados a partir do método de regressão linear.

Sistema	a (Å)		Expansão (%)	
SS (como recebido)	3,5937		-	
SP	3,5992		-	
	$\gamma_N$	$\gamma_C$	$\gamma_N$	$\gamma_C$
CN400	3,8609	3,6862	7,4	2,5
CN475	-	3,6899	-	2,7
SP400	3,8286	3,6911	6,5	2,7
SP475	-	3,7487	-	4,3

O parâmetro de rede da austenita do aço ABNT 316L como recebido foi de 3,594 Å (conforme Tabela V.2). De acordo com o valor do parâmetro de rede calculado, não houve variação significativa em relação a fase CFC do ferro puro (que é igual a 3,60 Å).

O processo de *shot peening* é um processo mecânico, não introduz átomos na rede do aço. Um alargamento do pico da fase CFC com diminuição da intensidade dos picos da fase austenita sugere uma diminuição dos grãos na superfície e deformação plástica (LIN *et al.*, 2006 e CULLITY *et al.*, 2001). Esses fatos foram observados e estão apresentados na Figura 5.5.

Comparados ao aço ABNT 316L como recebido, em todos os sistemas houve expansão do parâmetro de rede tanto após a introdução de nitrogênio como de carbono. A expansão do parâmetro de rede austenítico em relação ao nitrogênio foi maior que do carbono e este fato está de acordo com a literatura e já foi mencionado anteriormente. Buscando encontrar mais informações sobre a austenita expandida BLAWERT *et al.*, 2000, em seus estudos utilizou o método de implantação iônica para introduzir simultaneamente carbono e nitrogênio no aço inoxidável austenítico. Dentre outros

estudos, eles avaliaram a expansão do parâmetro de rede após inserção dos átomos intersticiais e obtiveram um aumento de 2,2 e 6,9 % relativos à austenita expandida por carbono e por nitrogênio respectivamente. Estes valores concordam com os valores encontrados por ABD EL-RAHMAN *et al.*, 2009 (2,1 % relativo à austenita expandida por carbono e 7,5 % relativo à austenita expandida por nitrogênio) e com os obtidos neste trabalho, Tabela V.2.

Para que possa concluir sobre a influência da temperatura e do encruamento prévio nos parâmetros de rede das austenitas expandidas por nitrogênio e por carbono, foi construída a Tabela V.3 com parâmetros de rede determinados a partir do plano de difração (200) que apresentou, para todos os sistemas, os picos de difração relativos as austenitas expandidas por carbono e por nitrogênio. Esses resultados foram observados também por MINGOLO *et al.*, 2006 que interpretou em função de uma possível tetragonalidade da célula unitária CFC. Esses autores encontraram os planos da família de planos {200} da austenita expandida por nitrogênio mais largamente espaçados que os outros planos indicando um desvio da célula unitária CFC. Várias propostas foram realizadas para descrição da célula unitária da austenita expandida por nitrogênio, utilizando-se o método de refinamento Rietveld. Segundo os autores (MINGOLO *et al.*, 2006) apenas os picos (111) e (200) justificaram uma célula unitária tetragonal. Concluíram que uma célula unitária triclinica descreveria melhor a distorção observada dos ângulos da rede devido a presença do nitrogênio em solução sólida. Os resultados deste trabalho reforçam que os planos (200) apresentaram maior intensidade de difração.

Tabela V.3 - Parâmetros de rede e a porcentagem de expansão da austenita, calculados a partir do plano de difração (200)

Sistema	a (Å)		Expansão (%)	
SS (como recebido)	3,603		-	
SP	3,614		0,29%	
	$\gamma_N$	$\gamma_C$	$\gamma_N$	$\gamma_C$
CN400	3,8884	3,7306	7,9	3,5
CN475	3,8496	3,7538	6,8	4,2
SP400	3,9010	3,744	8,2	3,9
SP475	3,9058	3,662	8,4	1,63

Novamente observa-se maior expansão da austenita por nitrogênio que por carbono, embora o nitrogênio tenha menor tamanho atômico. Um modelo de difusão com armadilhas (*trap-diffusion*) tem sido proposto para explicar a alta concentração de nitrogênio na fase CFC. Uma forte interação de Cr com nitrogênio funciona como armadilha na difusão do nitrogênio, assim como defeitos podem ter grande efeito na difusão em sólidos de solutos com baixa solubilidade de equilíbrio (SHEWMAN, 1989). O resultado deste processo é uma concentração de solutos intersticiais muito maior que o previsto em equilíbrio, o valor exato depende da densidade de sítios de baixas energias introduzidos na rede por deslocamentos, interfaces, porosidades e inclusões.

TSUJIKAWA *et al.*, 2005b, propõe um processo no qual o nitrogênio é “preso” nas camadas superficiais em função da ligação química com o cromo. Isto justificaria as altas concentrações de nitrogênio na austenita expandida presente na superfície. A energia de ligação do carbono com o cromo é menor levando a uma menor concentração de carbono na austenita expandida.

Relativo à temperatura, observa-se uma maior expansão da austenita expandida por nitrogênio à temperatura mais baixas, a 400 °C que a 475 °C. A presença de nitretos de cromo no sistema CN475 implica em menor quantidade de nitrogênio em solução sólida, e portanto menor expansão da austenita por nitrogênio à alta temperatura.

Em relação ao parâmetro de rede da austenita expandida por carbono, a situação se inverte: o parâmetro de rede da austenita expandida por carbono dos sistemas em maiores temperaturas é maior que dos sistemas em menores temperaturas sem o *shot peening*. A temperatura é um fator que aumenta a difusão dos átomos. Como não houve precipitação de carbonetos nos sistemas em maiores temperaturas, a quantidade de carbono que difundiu na matriz do aço está toda em solução sólida, implicando em um maior parâmetro de rede da austenita expandida por carbono em maiores temperaturas.

A Tabela V.4 apresenta dados do parâmetro de rede da austenita expandida por nitrogênio e por carbono utilizando-se o plano (200) para comparação dos sistemas não encruados com os previamente encruados.

Tabela V.4 - Influência do processo de *shot peening* nos parâmetros de rede da austenita, calculados a partir do plano de difração (200)

Sistema	a (Å)		Expansão (%)	
	$\gamma_N$	$\gamma_C$	$\gamma_N$	$\gamma_C$
CN400	3,8884	3,7306	-	-
SP400	3,9010	3,744	0,32	0,36
CN475	3,8496	3,7538	-	-
SP475	3,9058	3,662	1,42	-0,02

WILLIAMSON *et al.*, 1994, observando detalhadamente a difração de raios X das amostras em relação aos picos dos planos (111) e (200) concluíram que o plano (200), orientado paralelo à superfície, levou o nitrogênio a difundir profundamente nos grãos e por isto acharam a expansão da rede significativamente maior nestes planos. Embora não se conheça a orientação dos grãos relativos a superfície nos sistemas estudados, observa-se que os picos (200) foram presentes em todos os sistemas, por isto neste trabalho foram feitas as análises a partir da Tabela V.3.

Relativo ao processo de *shot peening* anteriormente ao processo sequencial em relação à introdução do carbono, baseando-se nos resultados obtidos pelo método de regressão linear (Tabela V.2), observa-se um aumento significativo do parâmetro de rede do

sistema CN400 para o SP400. Relativo a expansão da austenita por carbono em 475°C devido ao *shot peening*, houve também um leve aumento do parâmetro de rede devido ao preencruamento. No entanto, baseado no plano de difração (200), Tabela V.4 e de acordo com a Figura 5.10 o processo de *shot peening* não alterou significativamente o parâmetro de rede da austenita expandida por carbono (expansão de 0,36 %). Embora toda a martensita- $\alpha'$  presente no processo de encruamento tenha se transformado em austenita expandida por carbono, durante o processo de cementação, processo esse realizado no início do processo sequencial (conforme DRX, Figuras 5.9 e 5.10), os defeitos introduzidos pelo processo de encruamento e a fraca interação cromo e carbono não proporcionaram sítios (*traps*) para concentrar mais carbono na austenita. Este fato pode ser observado na Figura 5.12, que apresenta o perfil elementar por GDOES onde se observa praticamente a mesma concentração de carbono para os sistemas CN400 e SP400 e também nas Figuras 5.1 e 5.2 que indicam que a espessura das camadas de austenita com maior teor de carbono, com e sem preencruamento são bastante similares.

Quanto a introdução do nitrogênio na nitretação à temperatura de 475 °C, observou-se maior expansão da austenita, indicando que o processo de *shot peening* aumentou ligeiramente a concentração de nitrogênio na austenita. Mas a precipitação de nitretos de cromo nesta temperatura não nos permite concluir o efeito exato que um processo de encruamento resultaria na austenita expandida por nitrogênio.

#### **5.4 Espectroscopia de emissão ótica por centelhamento - Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)**

Na Figura 5.12 é apresentado o espectro GDOES dos sistemas cementados e nitretados à plasma, com e sem preencruamento. A curva relacionada à concentração de carbono foi multiplicada por dez para melhor visualização dos resultados.

Análises por GDOES, indicadas na Figura 5.12, confirmam uma menor concentração superficial de nitrogênio no sistema SP475, mas o resultado que o parâmetro de rede da austenita expandida por nitrogênio no sistema SP475 é maior que o do sistema CN475 indica que o preencruamento levou a uma maior concentração de nitrogênio na austenita

do sistema SP475. Diferentes emissividades da fase CFC rica em nitrogênio da fase CrN, também CFC, resultaram em valores de concentração de nitrogênio no sistema com difícil interpretação desses resultados.

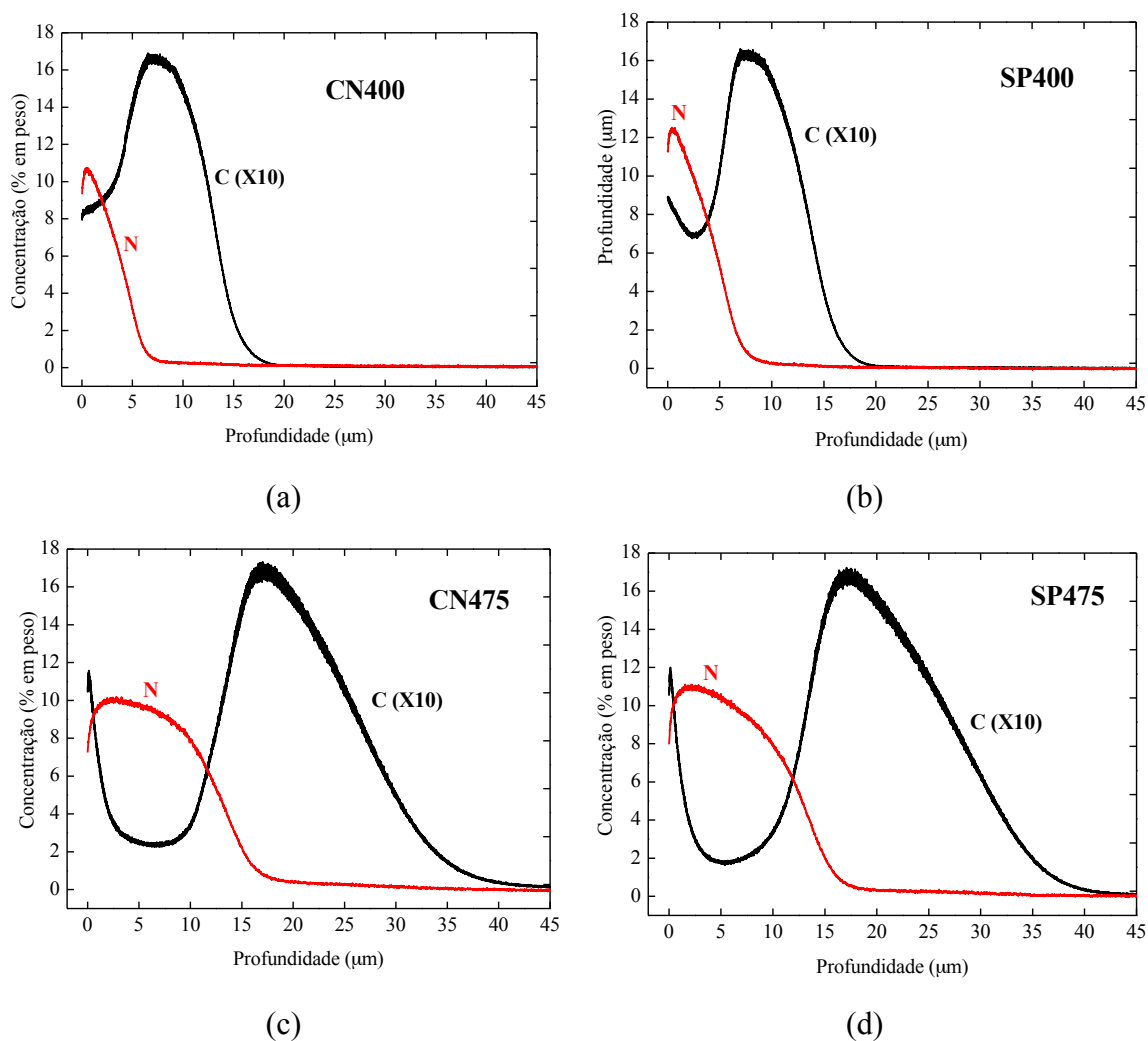


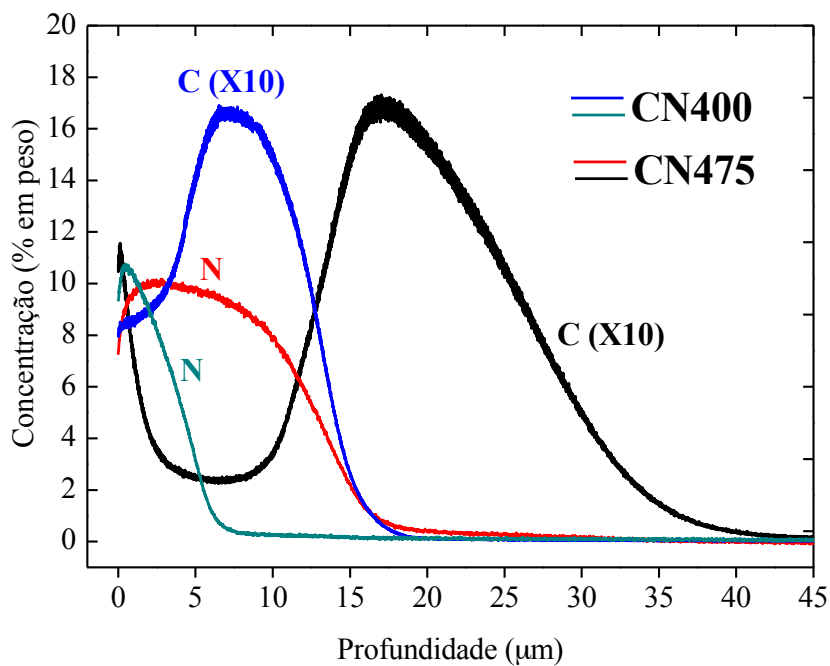
Figura 5.12 - Perfil da concentração de carbono (x10) e nitrogênio, via GDOES dos sistemas (a) CN400; (b) SP400; (c) CN475 e (d) SP475.

Após o processo de cementação seguido do processo de nitretação nas mesmas condições de tempo e de temperatura com ou sem o encruamento prévio (Fig. 5.12), percebe-se uma maior concentração de nitrogênio na superfície que de carbono, além do que a camada rica em carbono está em maiores profundidades que a camada rica em nitrogênio, ou seja, o carbono difunde mais rapidamente que o nitrogênio. O motivo,

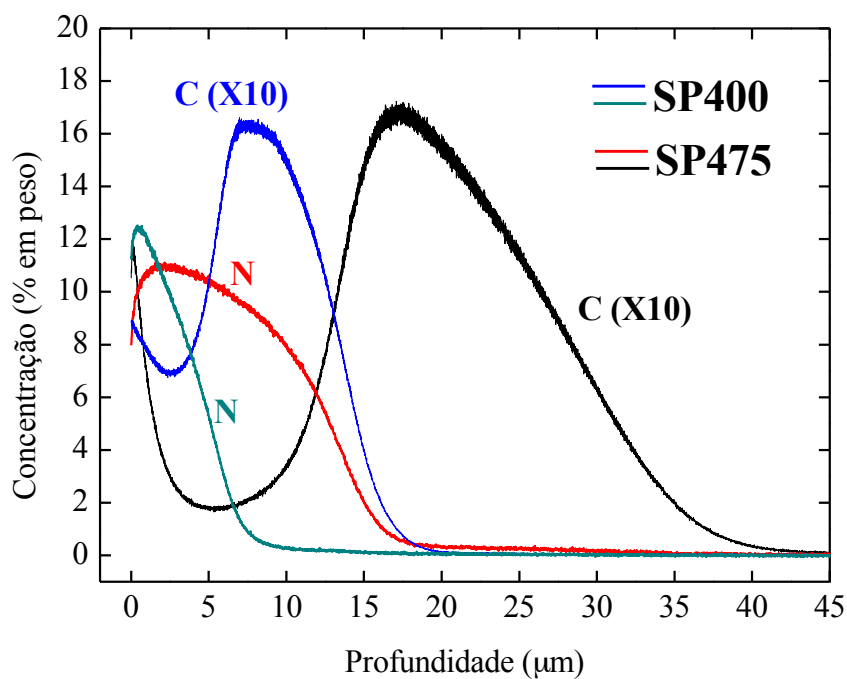
como já foi intensivamente discutido ao longo deste trabalho está relacionado ao modelo de aprisionamento do N pelo Cr. Este comportamento poderá ser percebido em todos os sistemas em que houve cementação seguida de nitretação e está de acordo com a literatura (TSUJIKAWA *et al.*, 2005b, WILLIAMSON, 1994). Observa-se, analisando todos os sistemas, uma expressiva concentração de nitrogênio (10 a 12 % em peso) na superfície das amostras que vai gradualmente diminuindo em direção ao núcleo do aço enquanto a concentração de carbono começa a aumentar e em seguida diminui até alcançar profundidades diferentes de acordo com cada sistema.

Para uma melhor visualização dos resultados, nas Figuras 5.13 a 5.16 são mostrados os perfis comparativos dos sistemas. Na Figura 5.13 são apresentados os espectros de GDOES dos sistemas em diferentes temperaturas, (a) sem o *shot peening*: sistemas CN400 e CN475 e (b) com o *shot peening*: sistemas SP400 e SP475





(a)



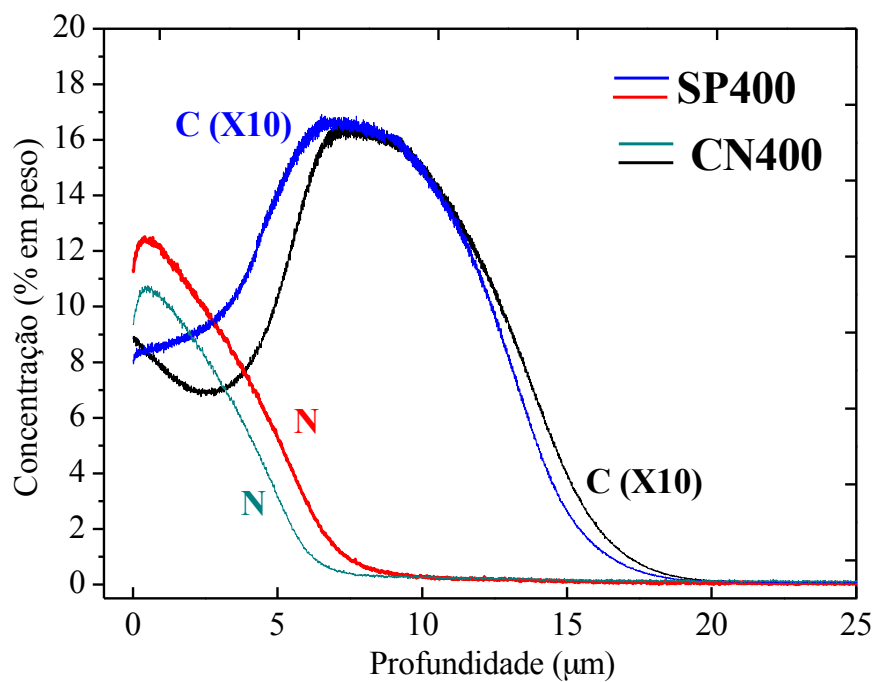
(b)

Figura 5.13 - Espectro de GDOES comparativo dos sistemas em diferentes temperaturas: (a) sistemas CN400 e CN475 e, (b) sistemas SP400 e SP475.

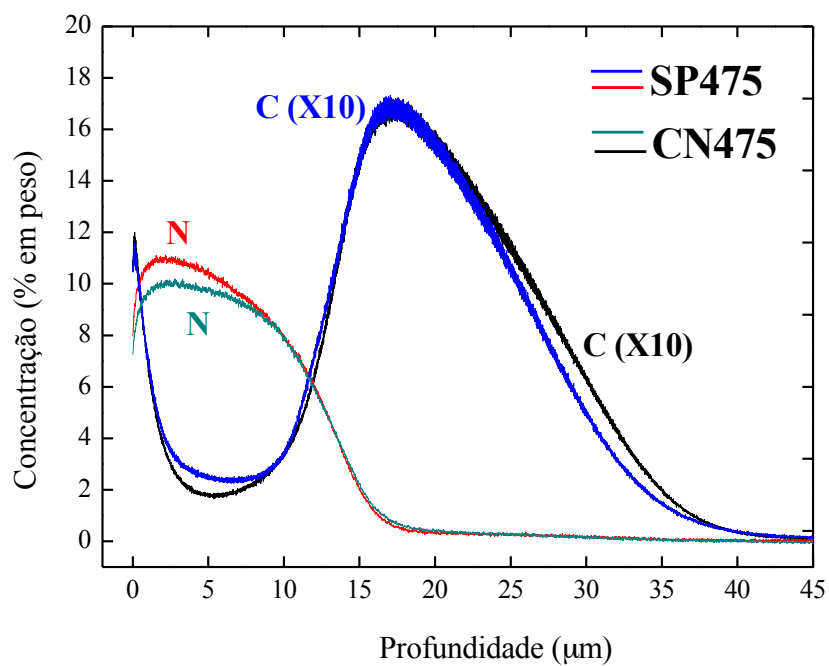
Comparando os sistemas CN400 e CN475 (Figura 5.13a) e os sistema SP400 e SP475 (Figura 5.13b) observa-se que em maiores temperaturas alcançaram-se maiores profundidades das camadas ricas em nitrogênio e em carbono. Conclui-se, a partir

desses resultados, que a temperatura influenciou consideravelmente na profundidade da camada de maior teor de carbono e de nitrogênio.

Na Figura 5.14 são apresentas as imagens de GDOES comparativas entre os sistemas, enfatizando a influência do *shot peening*.



(a)



(b)

Figura 5.14 - Espectro de GDOES comparativo dos sistemas enfatizando o preencruamento: (a) sistemas CN400 e SP400 e, (b) sistemas CN475 e SP475.

Analisando-se a influência do processo de preencruamento por *shot peening*, observa-se na Figura 5.14a que em relação ao nitrogênio, o sistema SP400 em comparação com o sistema CN400 aumentou a profundidade de difusão de aproximadamente 4 para 6  $\mu\text{m}$  e a concentração na superfície aumentou ligeiramente de 11,5 para 12,5  $\mu\text{m}$ . Relativo aos sistemas CN475 e SP475 (Fig. 5.13b), não houve modificações de profundidade de difusão de nitrogênio nem do carbono. Em relação à concentração, próximo à superfície de nitrogênio variou pouco, de 10 a 11  $\mu\text{m}$  e não houve modificação quanto a concentração do carbono. Provavelmente isto se deve a transformação da martensita induzida por deformação durante o *shot peening* em austenita expandida por carbono no processo de cementação (em ambas temperaturas) e devido à precipitação de nitretos de cromo no processo de nitretação na temperatura de 475 °C.

Os espectros comparativos possuem apenas os elementos carbono e nitrogênio, já que estes são os únicos elementos possíveis de haver modificação de concentração após os processos à plasma. Conclui-se através da técnica GDOES que o processo de preencruamento aumentou a concentração de nitrogênio no sistema SP400 (o qual o parâmetro de rede foi maior) e alterou ligeiramente a profundidade de difusão do nitrogênio. E não modificou muito nem a concentração de carbono nem a distância de difusão.

Na temperatura de 475 °C a precipitação de CrN dificultou a interpretação do resultados de GDOES, relativo ao nitrogênio, como já discutido anteriormente. A difusão de carbono não foi muito afetadas pelo processo de preencruamento.

Ao ser feita uma análise comparativa, é possível perceber que as camadas relacionadas ao maior teor de nitrogênio e de carbono obtidas por GDOES são maiores que aquelas obtidas por MEV em todos os sistemas. Este fato é coerente, visto que a técnica de GDOES é uma técnica a nível atômico, analisa a concentração dos elementos a partir da superfície em direção ao núcleo do aço e a técnica de MEV revela a camada microestrutural após ataque metalográfico e, provavelmente não revela a profundidade de difusão dos elementos quando estão em uma concentração muito baixa.

### 5.5. Análise da Rugosidade

Na Figura 5.15 é mostrada a diferença da rugosidade superficial das amostras sem e com o *shot peening*.

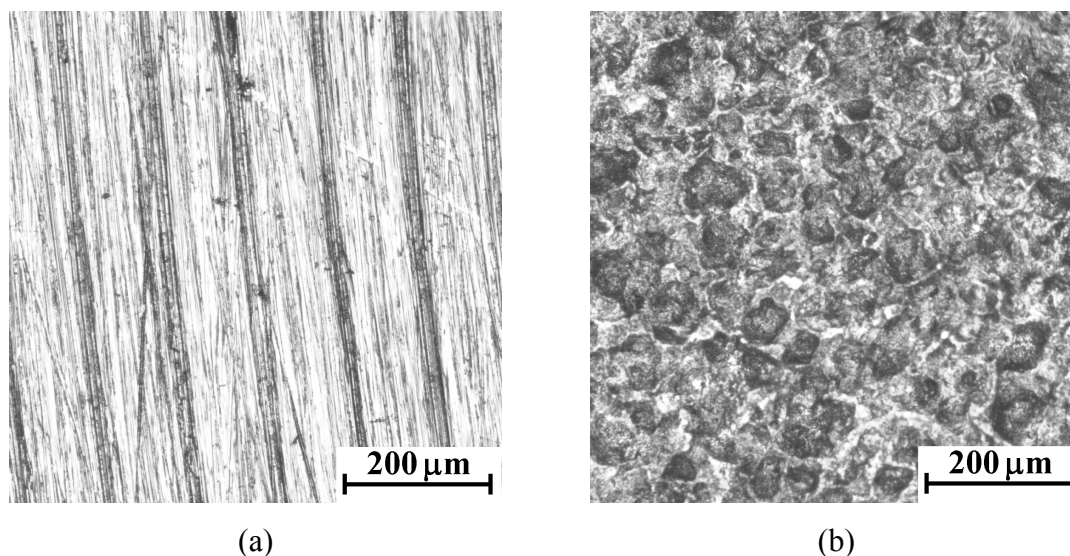


Figura 5.15 – Micrografia ótica comparativa do aço (a) antes e (b) após *shot peening* (aumento 100x).

Na micrografia ótica apresentada na Figura 5.15 é mostrada uma evidente diferença na superfície do aço antes e após o *shot peening*. Para uma melhor avaliação da rugosidade dos sistemas, na Figura 5.16 é apresentado o gráfico comparativo da rugosidade ( $R_a$  e  $R_q$ ) de todos os sistemas.

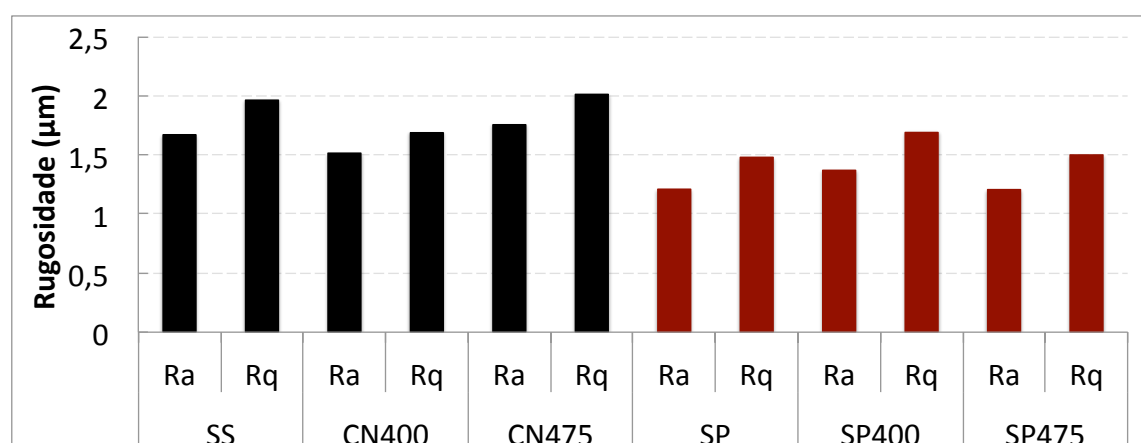


Figura 5.16 – Rugosidade superficial dos sistemas estudados

Em todos os sistemas que houve o *shot peening* (em vermelho no gráfico), houve diminuição da rugosidade quando comparados aos sistemas em que não houve o

encruamento prévio. A rugosidade das amostras era grande devido ao processo de usinagem das mesmas. Após o *shot peening*, aparecem as indentações, mas a rugosidade diminui, de acordo com os resultados de Ra e Rq, que mediram a rugosidade média das amostras.

### 5.6. Ultramicrodureza por Penetração Instrumentada

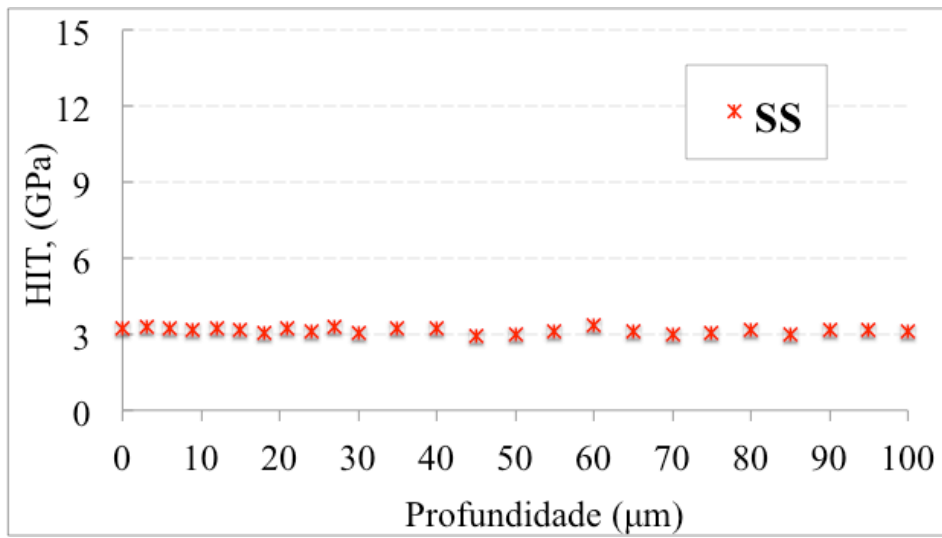
Para certificar sobre a dureza do substrato, foram realizadas indentações no núcleo da amostra, à 5000  $\mu\text{m}$  da superfície e os resultados estão apresentados na tabela V.5.

Tabela V.5 - Valores de dureza (GPa) realizadas no núcleo dos sistemas com suas médias e desvios padrão.

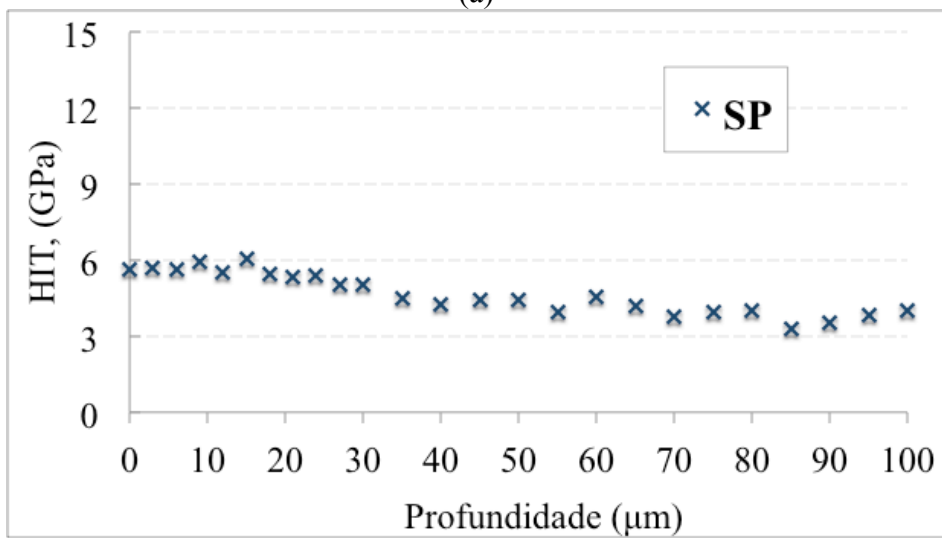
Identificação	SS	SP	CN400	CN475	SP400	SP475
Média (GPa)	3,36	3,24	3,23	3,39	3,37	3,21
Desvio-padrão	0,36	0,17	0,12	0,27	0,32	0,25

De acordo com o teste estatístico ANOVA com intervalo de 95 % de confiança, a dureza do núcleo do aço é a mesma em todos os sistemas trabalhados comprovando que os processos de *shot peening*, nitretação e cementação alteram apenas a superfície, ficando o interior do aço livre de qualquer modificação com relação à dureza.

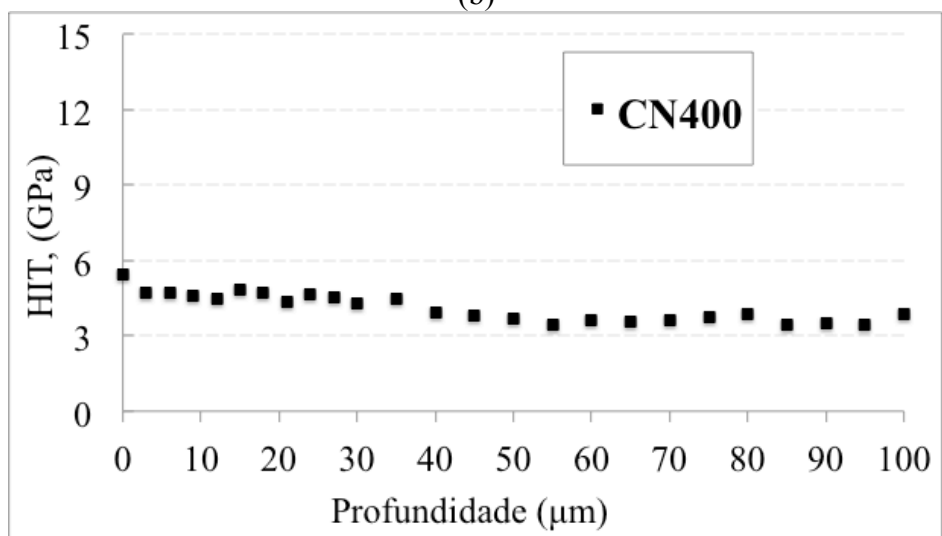
Na Figura 5.17 são apresentados os gráficos de ultramicrodureza instrumentada, produzida em seções transversais em relação à profundidade das camadas.



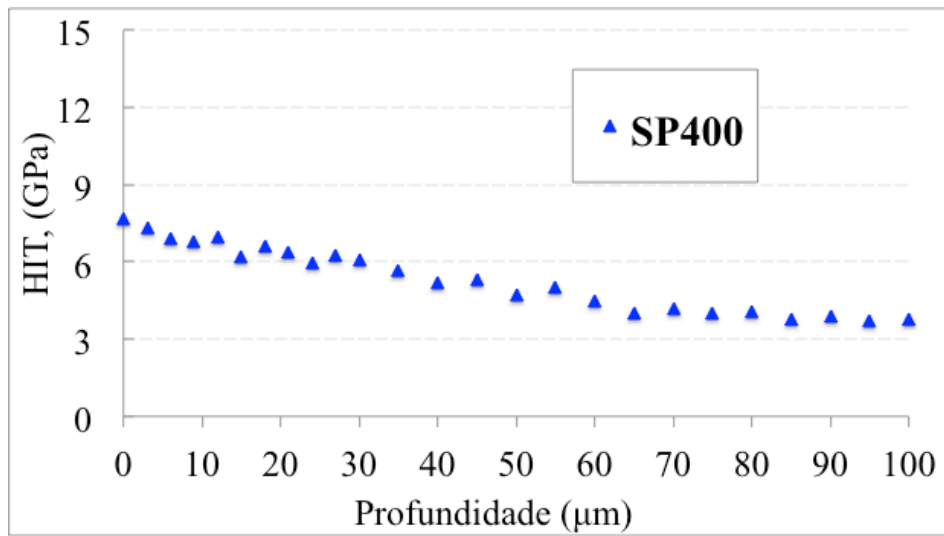
(a)



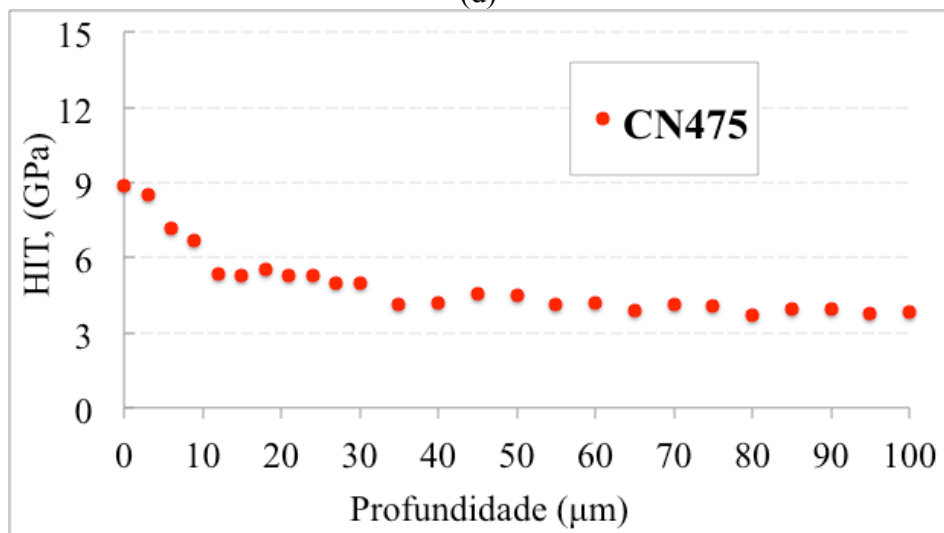
(b)



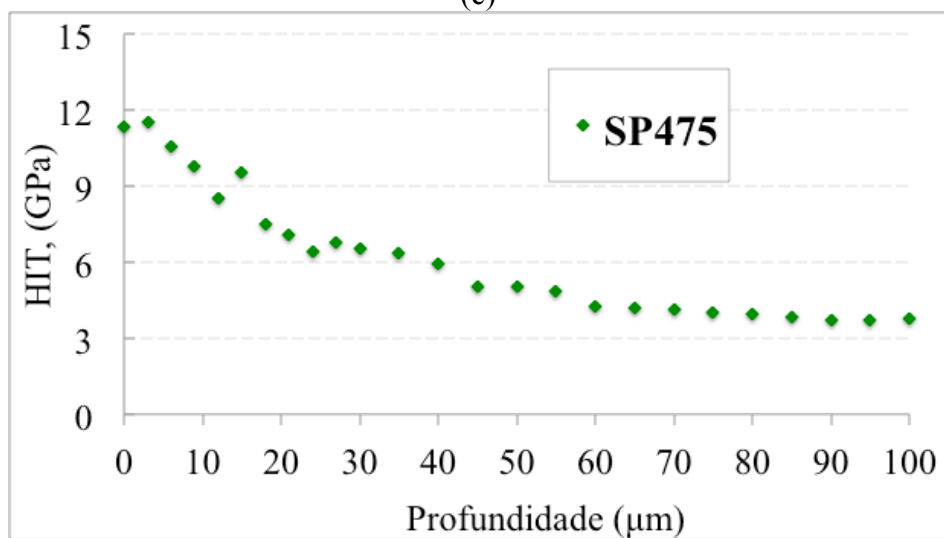
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.17 – Ultramicrodureza (HIT) da seção transversal em função da profundidade dos sistemas: (a) SS, (b) SP, (c) CN400, (d) CN475; (e) SP400, (f) SP475. Carga 100 mN.

De acordo com a Figura 5.17 em todos os sistemas aumentou-se a ultramicrodureza superficial em relação ao substrato não tratado.

Na Figura 5.18 são apresentados os gráficos de dureza comparativos dos sistemas sem o *shot peening* em relação à temperatura.

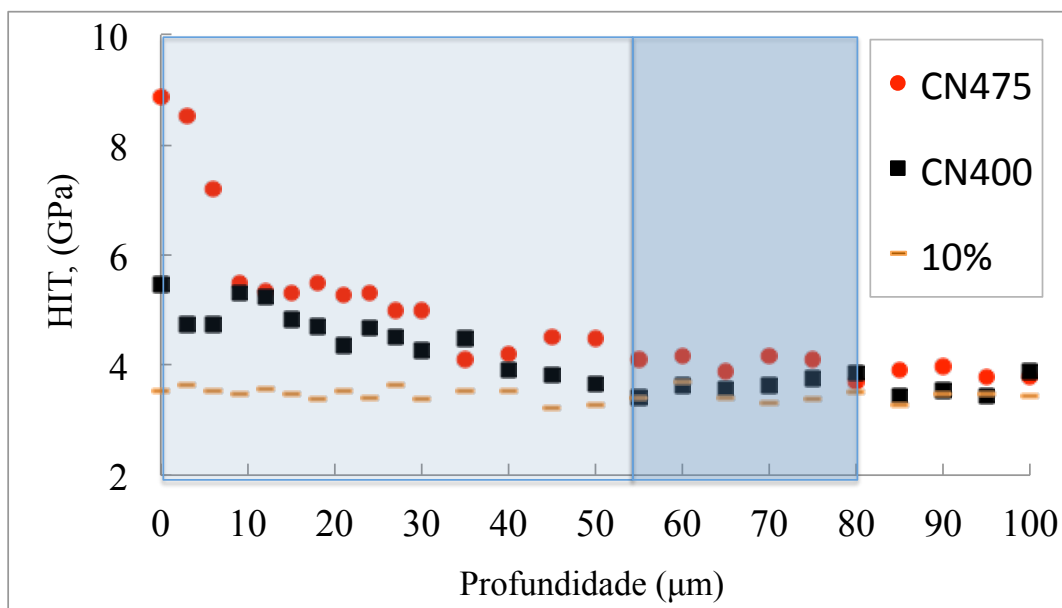


Figura 5.18 – Ultramicrodureza da seção transversal comparativa entre os sistemas CN400 e CN475 com o valor de 10 % do valor da dureza do aço como recebido. Carga 100 mN

No gráfico, estão marcadas duas regiões distintas. A primeira (marcada em tom de azul claro) está delimitando a região da profundidade de endurecimento para o sistema CN400. A segunda região (azul escuro) marca a região relacionada a profundidade de endurecimento total para o sistema CN475. O critério utilizado para o cálculo da profundidade de endurecimento foi de valor de dureza 10 % superior à dureza do substrato, de acordo com trabalhos anteriores (SANTOS, 2009). Este esquema estará apresentado nos demais gráficos comparativos de ultramicrodureza instrumentada.

A maior ultramicrodureza encontrada na região identificada como de presença de austenita expandida por nitrogênio na temperatura de 475 °C em relação a 400 °C (Figura 5.18) não concorda com os valores maiores dos parâmetros de rede de  $\gamma_N$  destes sistemas (CN400 e SP400), nem com a maior concentração de nitrogênio obtida a 400 °C através do GDOES. Uma maior difusão de nitrogênio a 475 °C determinada no



GDOES é refletida no gráfico de ultramicrodureza. Calculando-se a profundidade de endurecimento a partir do valor de 10 % a mais da dureza do substrato, tem-se que a profundidade de endurecimento para CN400 é aproximadamente 55  $\mu\text{m}$  e para o sistema CN475, 80  $\mu\text{m}$ . Esses valores são maiores que as distâncias de difusão determinadas pelo GDOES, porque teores baixos desses elementos não captados pelo GDOES refletem na ultramicrodureza instrumentada (BLAWERT *et al.*, 2001).

A precipitação de nitretos de cromo influenciou a alta dureza encontrada na região nitretada. Mesmo com uma menor concentração de nitrogênio na austenita (GDOES), a presença de CrN pode ter aumentado a dureza na região superficial, onde se tem a presença de austenita expandida por nitrogênio. Ji *et al.*, 2005 estudaram o efeito da variação da temperatura e também o efeito do preencruamento no processo de nitretação à plasma do aço austenítico ABNT 304 e concluíram, de acordo com a Figura 5.19 que há uma melhora na dureza da superfície das amostras com o preencruamento associado à dureza relacionada à maior temperatura de nitretação.

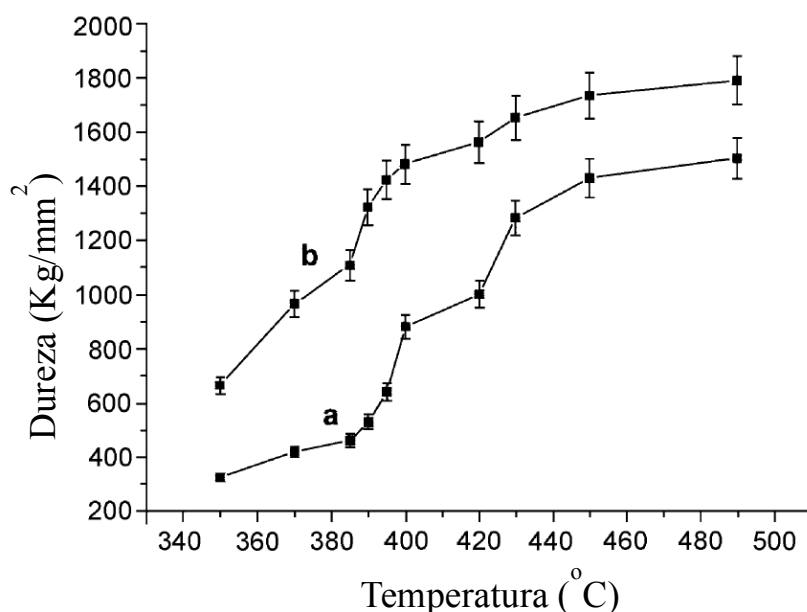
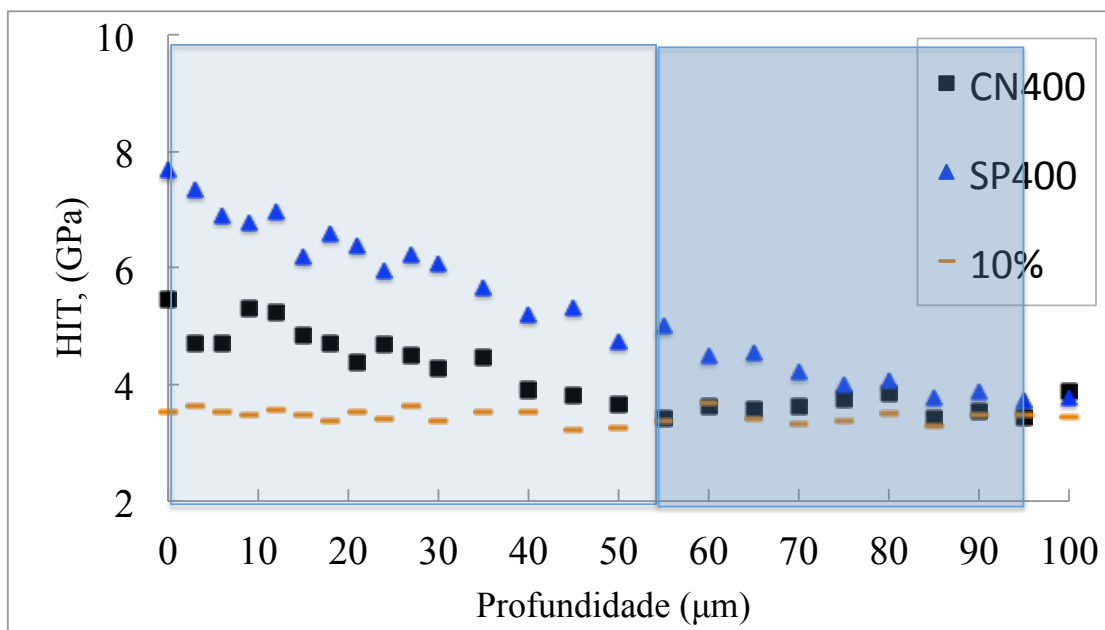


Figura 5.19 - Variação da ultramicrodureza versus temperatura de nitretação por 6 horas (a) sem e (b) com predeformação da superfície (Adaptado de Ji *et al.*, 2005).

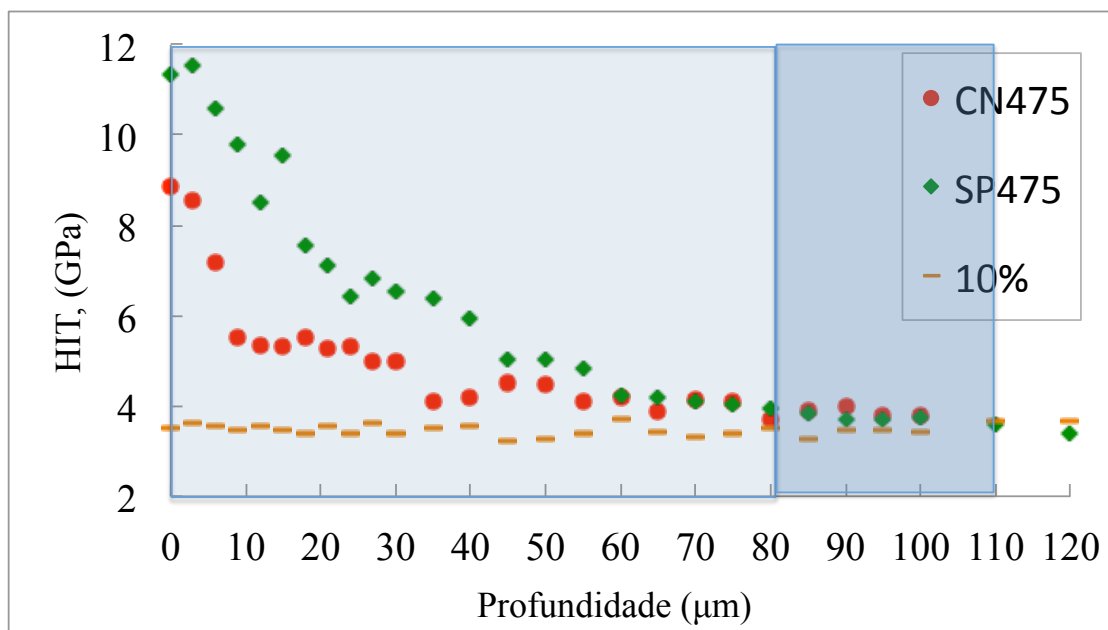
Relativo a dureza na região onde se observa austenita expandida por carbono (Figura 5.18), tanto a temperatura quanto o processo de *shot peening* não afetaram significativamente a dureza. Embora se tenham parâmetros de rede maiores para a

austenita expandida por carbono na temperatura de 475 °C e maior distância de difusão de carbono à 475 °C, a deformação produzida pela introdução do carbono na estrutura é muito pequena resultando em um ligeiro aumento da dureza. O resultado de obtenção de mesma concentração de carbono nas duas temperaturas não condiz com esses resultados.

Na Figura 5.20 são apresentados os gráficos de dureza comparativos dos sistemas com *shot peening*. Na Figura 5.20a, a região azul claro refere-se à profundidade de endurecimento do sistema CN400 enquanto que a segunda região (azul escuro) refere-se à profundidade de endurecimento de SP400. Já na Figura 5.20b, a região azul claro é relacionada ao sistema CN475 e a segunda região, azul escuro, ao sistema SP475.



(a)



(b)

Figura 5.20 – Ultramicrodureza da seção transversal comparativa entre os sistemas em relação à ao *shot peening*: (a) CN400 e SP400; (b) CN475 e SP475. Carga 100 mN.

Ao serem avaliados os resultados de dureza referentes ao encruamento antes dos processos à plasma, Figura 5.20, verificou-se que aqueles sistemas onde foi realizado o *shot peening* obtiveram maiores durezas das camadas ricas em carbono e nitrogênio, que são os sistemas onde se têm maiores parâmetros de rede para os sistemas

preencruados (com excessão da austenita expandida por carbono a 475 °C) e maiores concentrações de nitrogênio embora as concentrações de carbono tenham sido iguais.

Neste estudo, no processo sequencial à plasma, a cementação foi realizada anteriormente ao processo de nitretação. Sendo assim, ao ser introduzido o carbono no aço com o pré *shot peening*, a martensita induzida do processo mecânico foi transformada em austenita e posteriormente em austenita expandida por carbono. Sendo assim, a martensita, ao ser realizado o processo de nitretação não influenciou na difusão do nitrogênio por já não existir mais. Um fator que pode ter influenciado na elevação da dureza próximo à superfície dos aços pode ter sido a questão da precipitação dos nitretos de cromo (para sistemas tratados à 475 °C) associados à nanoestruturação da superfície do aço, facilitando a difusão do nitrogênio e do carbono nos sistemas. Os valores altos de dureza encontrados na superfície, o alargamento dos picos de difração levam a supor que pode ter ocorrido a nanocristalização na superfície, resultando em uma camada nanoestruturada.

### **5.7. Desgaste por deslizamento na configuração esfera sob disco**

A seguir, estão apresentados os conjuntos de dados que permitem estudar o efeito dos tratamentos superficiais na resistência ao desgaste dos sistemas. Para melhor organização dos dados, estes foram agrupados sempre comparando os sistemas.

Na Figura 5.21 é apresentado o mapeamento por raios X do elemento oxigênio comparativo dos sistemas estudados, após o desgaste.

De acordo com o mapeamento por raios X do oxigênio, em todos os sistemas, houve oxidação da trilha. Esse fato pode estar ligado à formação de óxidos na trilha que pode levar a um desgaste oxidativo, que é em geral mais brando, ou seja apresenta taxas de desgaste menores.

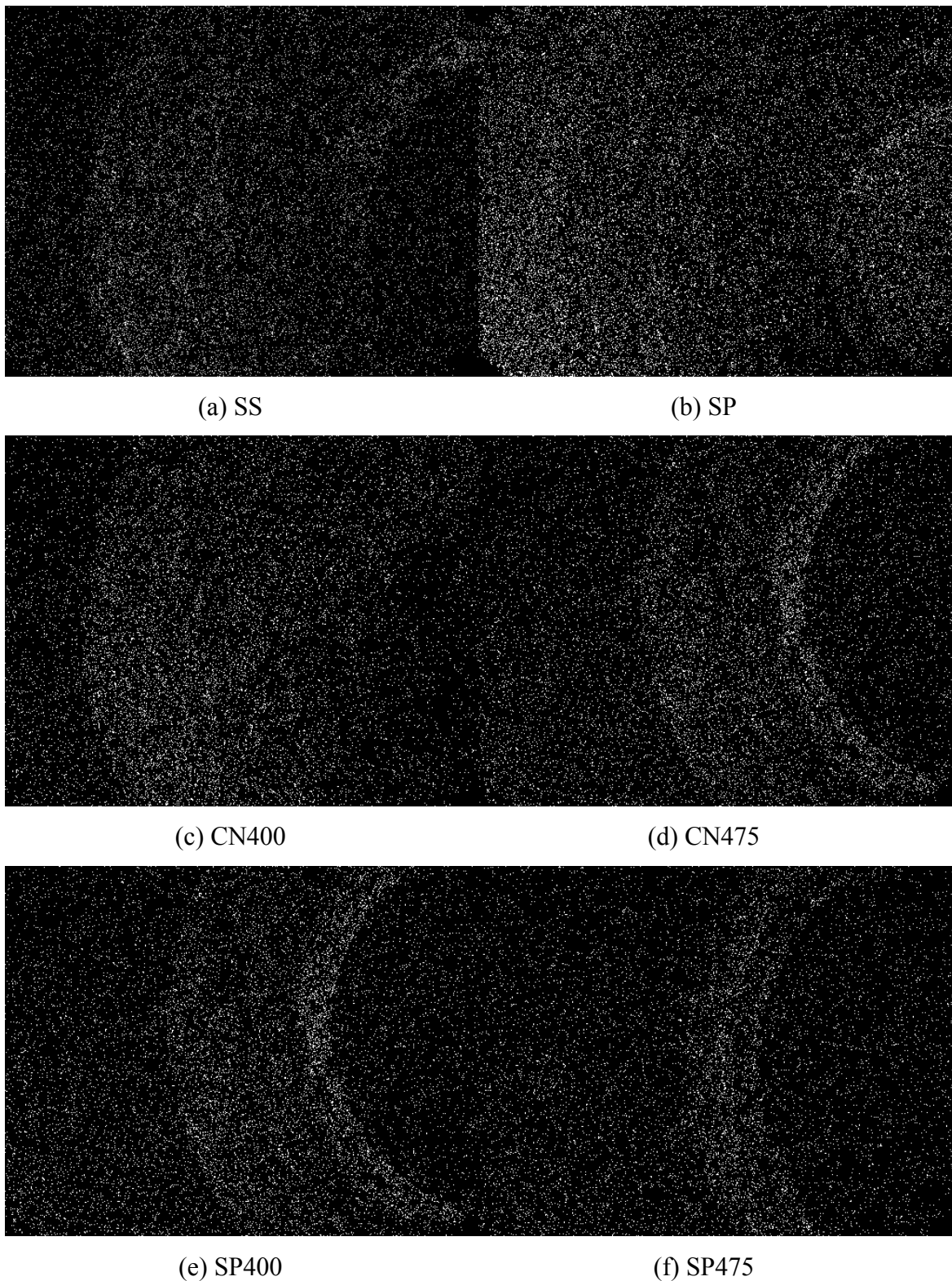
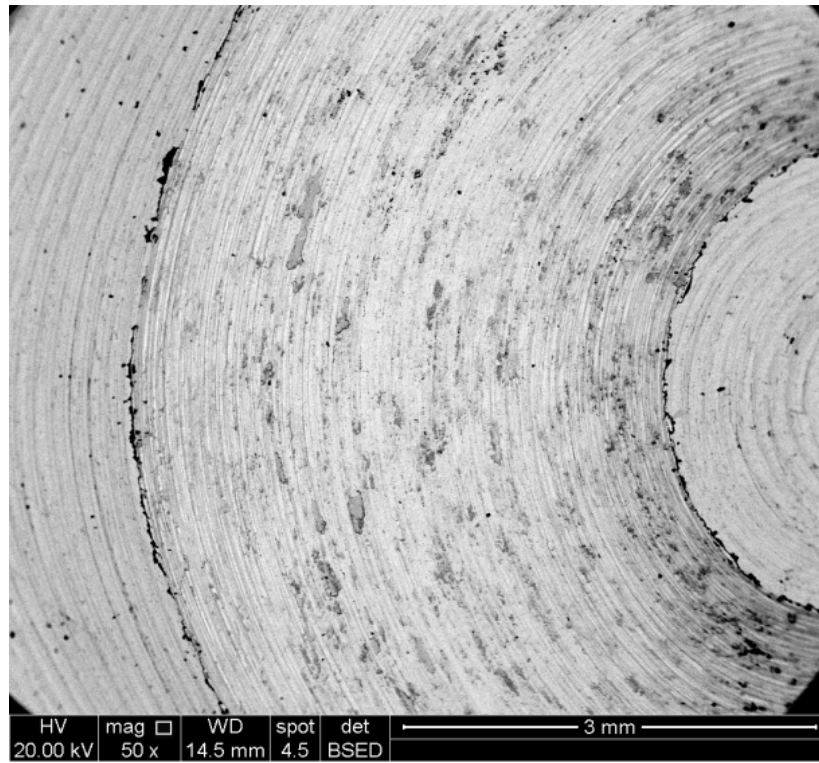
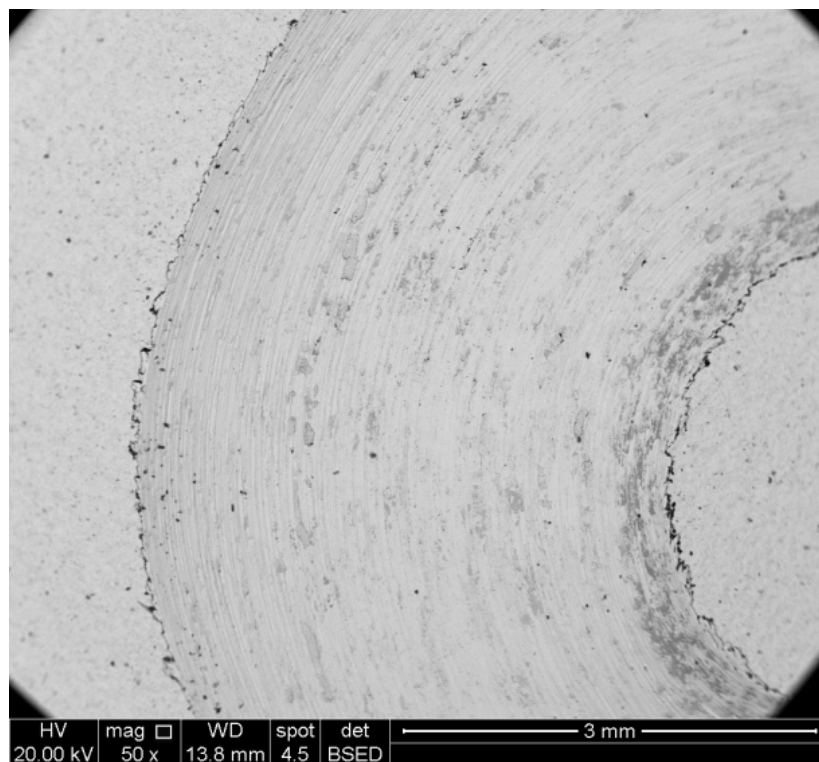


Figura 5.21 - Mapeamento por raios X do elemento oxigênio na trilha de desgaste dos sistemas: (a) SS; (b) SP; (c) CN400; (d) CN475; (e) SP400; (f) SP475. Distância de 1200 m, Carga 15 N.

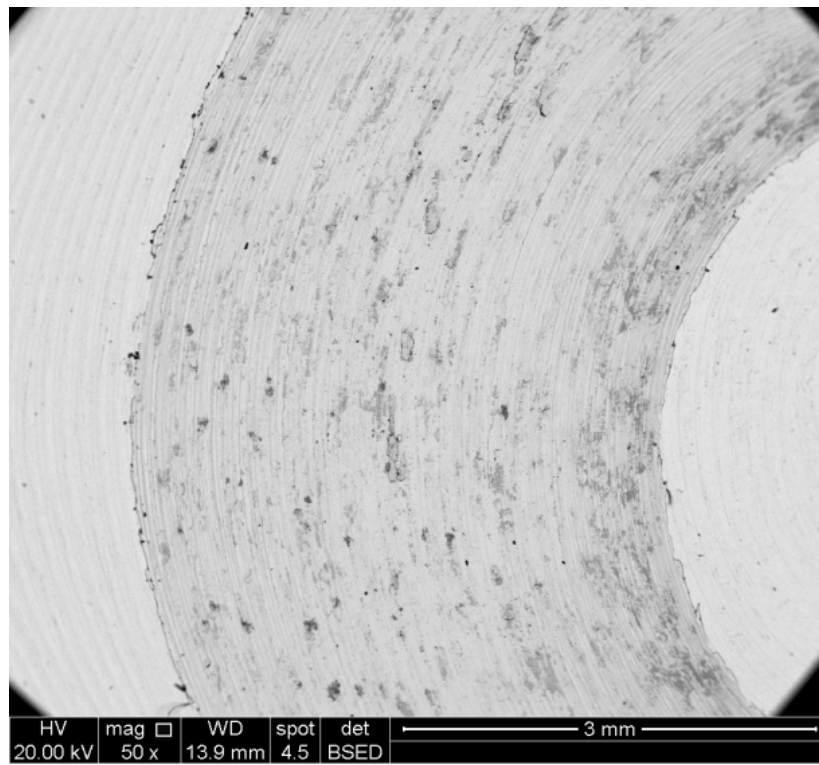
Na Figura 5.22 são apresentadas as imagens de MEV após o desgaste.



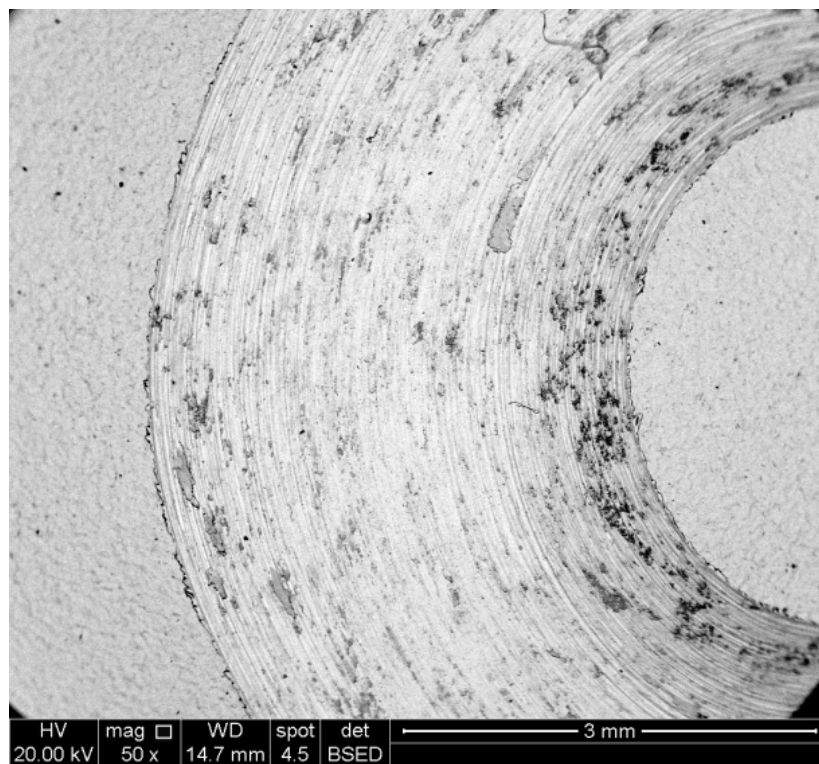
(a) SS



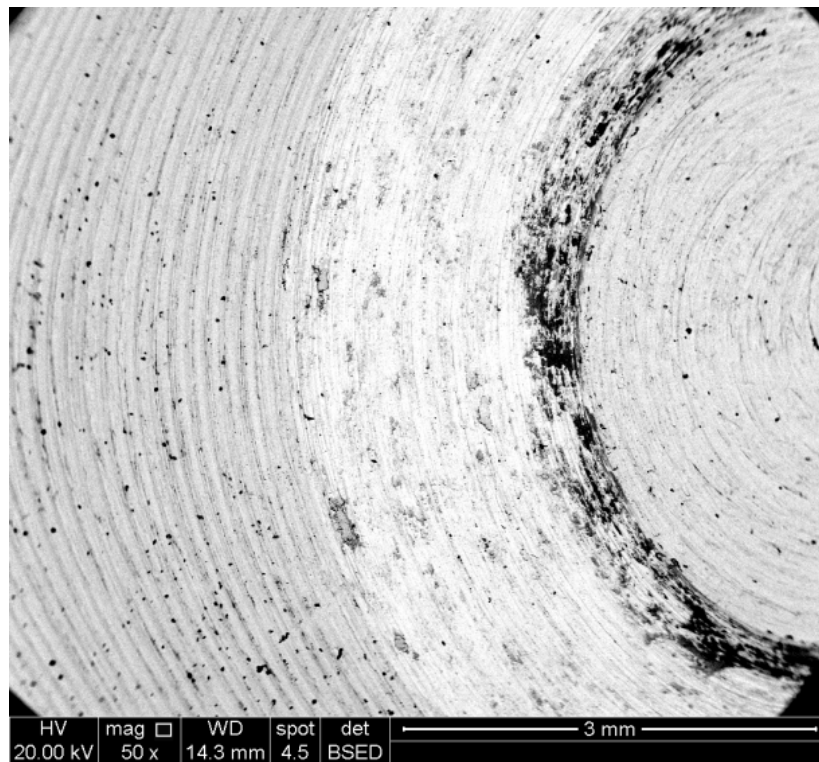
(b) SP



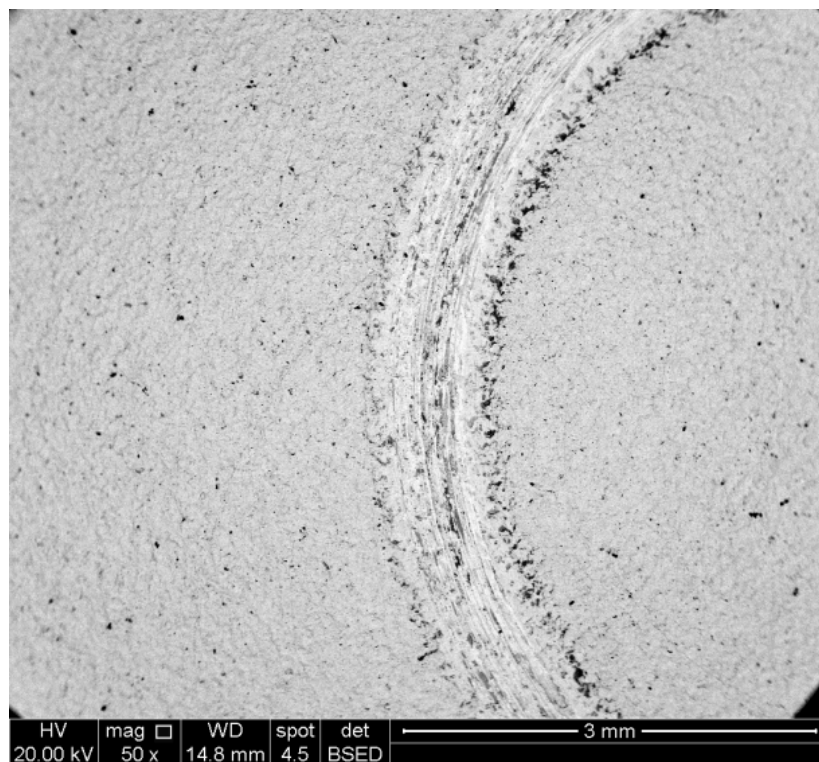
(c) CN400



(d) SP400



(e) CN475



(f) SP475

Figura 5.22 – Micrografia eletrônica de varredura por elétron retroespalhado dos sistemas (a) SS; (b) SP; (c) CN400; (d) SP400; (e) CN475; (f) SP475 após o desgaste.



No teste de desgaste de aços sem lubrificação, dois mecanismos predominantes de desgaste são observados: um adesivo, onde há uma grande interação das asperezas e a deformação plástica, provocando um regime severo de desgaste e o oxidativo, onde há a formação de óxidos na superfície da trilha inibindo o contato metálico direto entre a esfera e a amostra provocando um regime suave de desgaste (VIÁFARA *et al.*, 2009, HUTCHINGS *et al.*, 1992). Na Figura 5.22, é possível perceber uma heterogeneidade na trilha (pontos escuros e pontos claros). A região mais clara pode estar associada ao mecanismo de deformação plástica sofrido durante o desgaste, que caracteriza o desgaste por deformação severa. Já os pontos escuros, podem ser associados à ilhas de óxidos formadas devido ao desgaste oxidativo. Sendo assim, sugere-se que ocorreu um mecanismo misto de desgaste por deformação e oxidativo ao serem realizados os testes de desgaste.

Mais uma evidência desse tipo de desgaste misto pode ser percebido ao ser analisada a Figura 5.23, que são apresentadas imagens de MEV por elétron secundário dos debris após o ensaio dos sistemas.

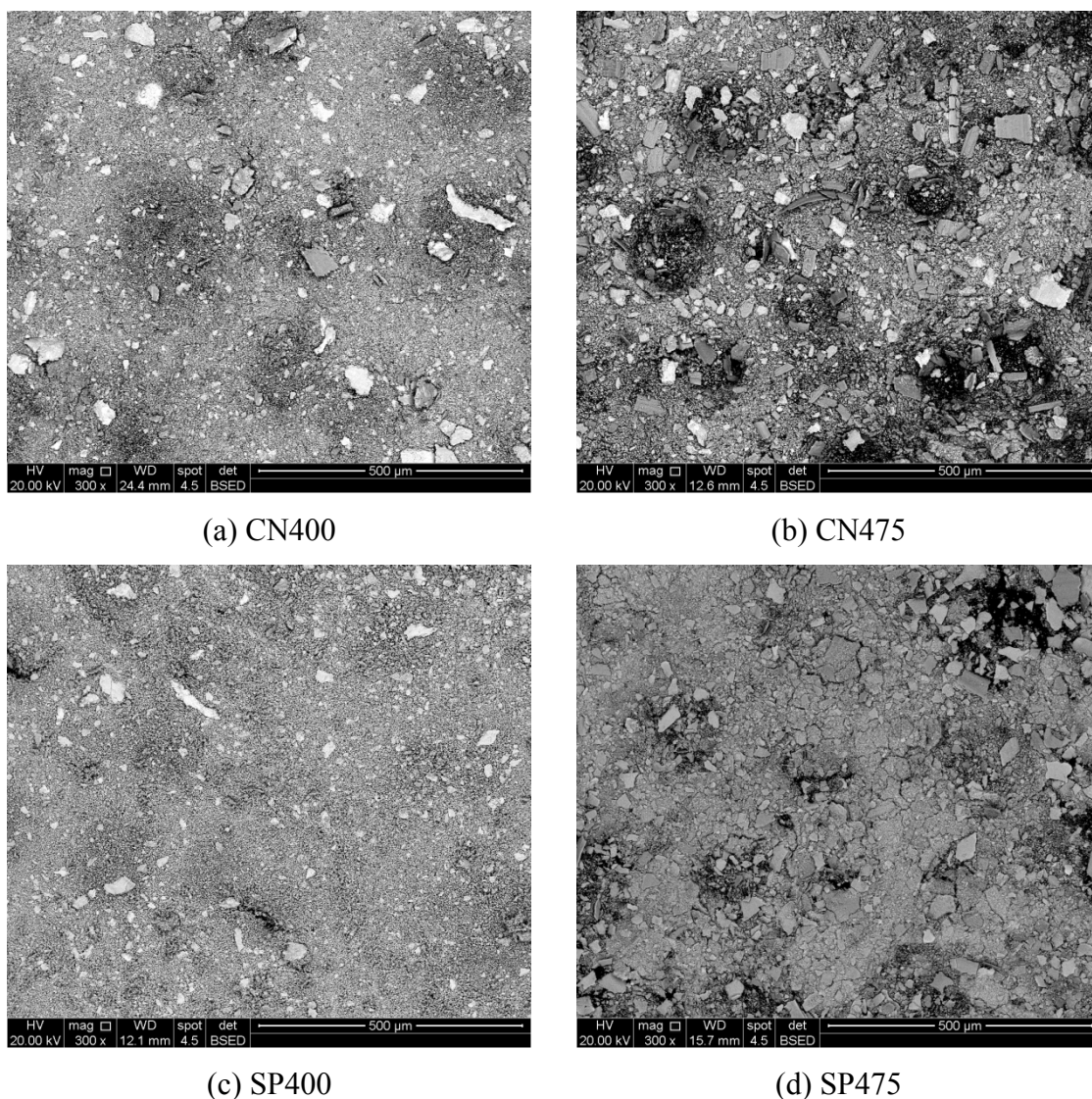


Figura 5.23 – Imagem de MEV dos debrís referentes ao desgaste dos sistemas: (a) CN400; (b) CN475; (c) SP400; (d) SP475. .

Os debrís se apresentaram heterogêneos: há debrís de menores granulometrias e também debrís no formato de placas metálicas. Os debrís em formato de placas caracterizam o regime por deformação plástica que pode levar ao desgaste severo, onde há arrancamento de material, já aqueles de menores granulometrias e mais escuros, caracterizam o regime brando, de mecanismo oxidativo. Os debrís foram coletados ao final de cada ensaio.

Na Tabela V.6 são apresentadas as profundidades das trilhas de desgaste dos sistemas (parâmetro Wt) juntamente com os valores dos volumes de desgaste (calculados através da eq. (4.3)), que também estão apresentados no gráfico em barras da Figura 5.24.

Tabela V.6 – Profundidade das trilhas de desgaste (Wt) e volume de desgaste

Sistema	SS	SP	CN400	SP400	CN475	SP475
Wt ( $\mu\text{m}$ )	291,0	283,3	284,9	259,7	24,7	23,4
V (mm)	19,4	18,5	17,9	16,6	0,6	0,4

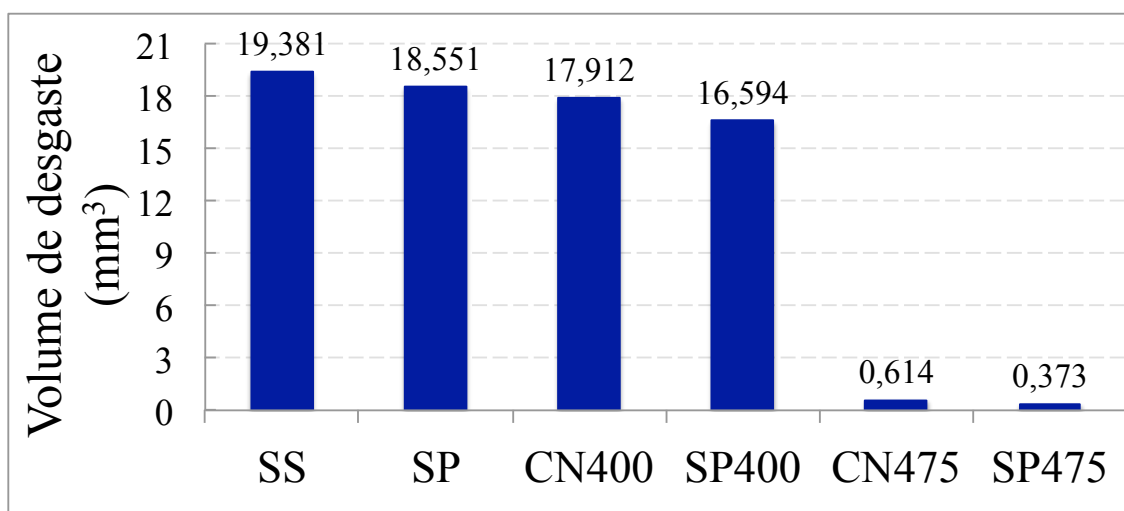


Figura 5.24 - Volume de desgaste comparativo entre os sistemas estudados.

As amostras que foram tratadas à 475 °C apresentaram uma maior resistência ao desgaste que aquelas em que o processo à plasma foi realizado em 400 °C. É possível perceber pela Tabela V.6 que os sistemas que foram tratados à 475 °C tiveram um desgaste menor. Pelo valor da profundidade da trilha de desgaste, o sistema não se desgastou muito, nem sequer chegou a desgastar até o substrato, já que a profundidade de endurecimento dos sistemas é maior que o valor da profundidade de desgaste das mesmas (Figura 5.20). Isto se deve a maior espessura das camadas cementada e nitretada à temperatura de 475 °C, o que confere maior suporte de carga que aqueles sistemas que tem menor espessura. Não foi observada grande diferença no volume de desgaste dos sistemas que tiveram o processo mecânico antes do processo sequencial à plasma tratados à 400 °C. Entretanto, em todos os sistemas o volume de desgaste foi menor que o do aço como recebido.

Os sistemas que apresentaram o menor volume de desgaste foram aqueles em que o processo sequencial à plasma foi realizado em maiores temperaturas: CN475 e SP475. Esse menor volume de desgaste pode estar associado à maior dureza superficial dessas camadas além de serem camadas com maior profundidade de endurecimento, tendo melhor suporte de carga que aqueles tratados à 400 °C. Na Figura 5.20, é indicado que a dureza superficial do sistema CN475 é superior à dureza do sistema CN400, o que concorda com os valores de volume de desgaste. Os sistemas com maior dureza superficial e maior espessura da camada tratada, sistemas CN475 e SP475 apresentaram elevada resistência ao desgaste quando comparados aos demais sistemas. Os sistemas que tiveram o preencruamento tiveram um aumento da dureza superficial, Figura 5.20 e apresentaram-se, levemente mais resistentes ao desgaste. Embora na Figura 5.5 esteja indicado que após o processo de *shot peening* houve alargamento dos picos de difração, o que sugere que provavelmente houve diminuição do tamanho dos grãos na superfície indicando a presença de nanocristalização, observa-se que a elevação acentuada de dureza dos sistemas se deu principalmente em função da temperatura. Os valores altos de dureza instrumentada obtidos após nitretação com e sem prévio encruamento (em torno de 12 GPa no SP475), foi mais elevado devido à formação das austenitas expandidas com alta concentração de nitrogênio e carbono.

### **5.8. Polarização Anódica Potenciodinâmica**

As curvas de polarização anódicas típicas obtidas para os sistemas estudados em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M são apresentadas na Figura 5.25. Foram realizados pelo menos três ensaios de polarização anódica potenciodinâmica para cada sistema e os parâmetros eletroquímicos com os respectivos desvios-padrão estão inseridos na tabela V.7, onde é possível perceber que houve boa reprodutibilidade dos ensaios.

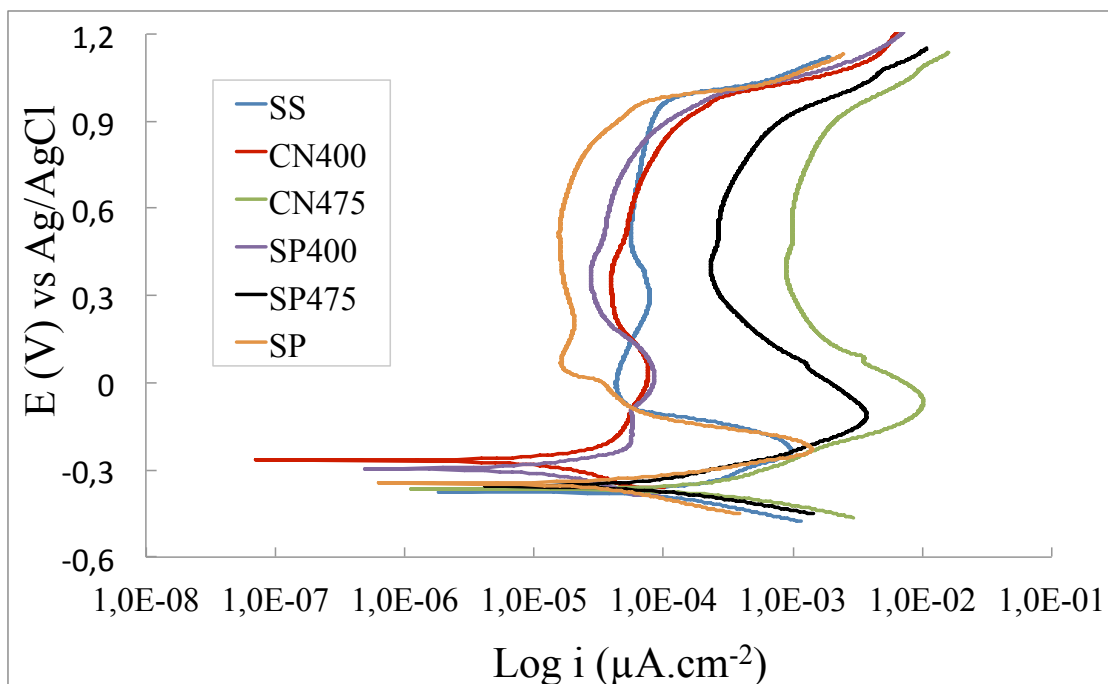


Figura 5.25 - Comparação entre curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos sistemas em 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, taxa de varredura de 1 mV/s e temperatura ambiente.

De acordo com a Figura 5.25 o sistema SS apresentou um comportamento frente à corrosão típico de material passivo apresentando valores de corrente de corrosão e densidade de corrente de passivação e potencial de transpassivação compatíveis com valores encontrados na literatura utilizando-se mesmo eletrólito (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M) (LEI *et al.*, 2007). Após os ensaios eletroquímicos, não foi observada a formação de pites na superfície da amostra.

De acordo com WOLYNEC *et al.*, 1999, a medida de potenciais de transpassivação em altos potenciais (próximos à 1,0 V) pode ser afetada pela reação de evolução de oxigênio, que é a reação catódica de formação de oxigênio a partir da hidroxila:

$$4\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4\text{e}^-$$

Nas Figuras 5.26 a 5.28 são apresentadas sobreposições comparativas das curvas representativas do comportamento das amostras do aço ABNT 316L com e sem os tratamentos superficiais após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica em ácido sulfúrico 0,5 M.

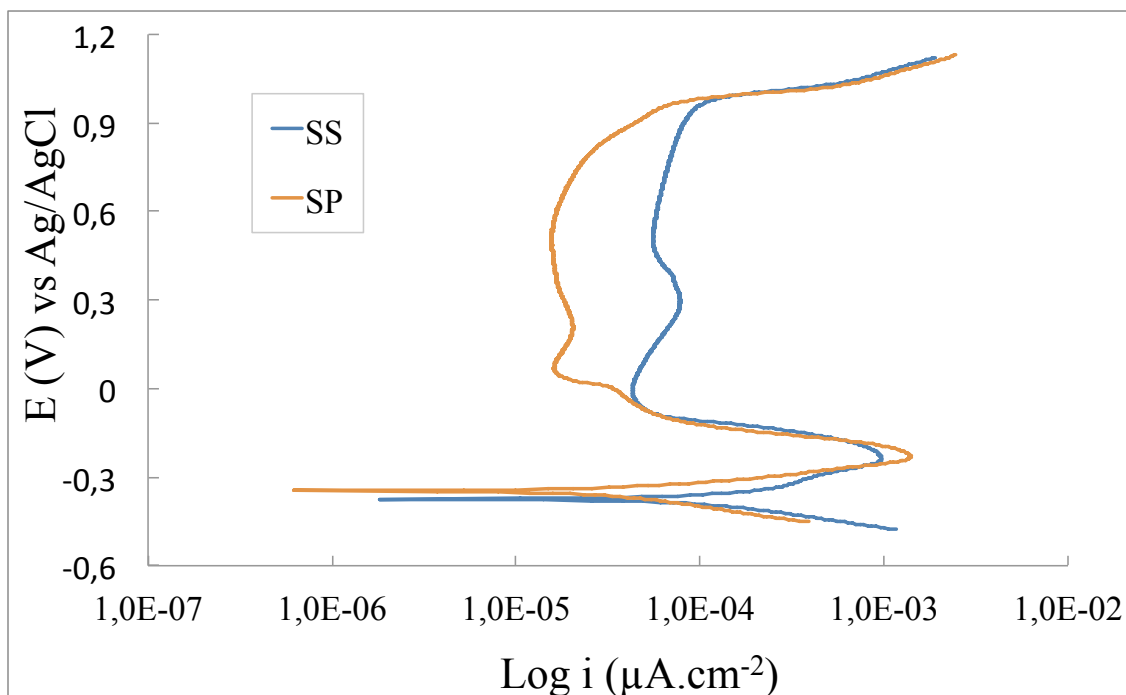
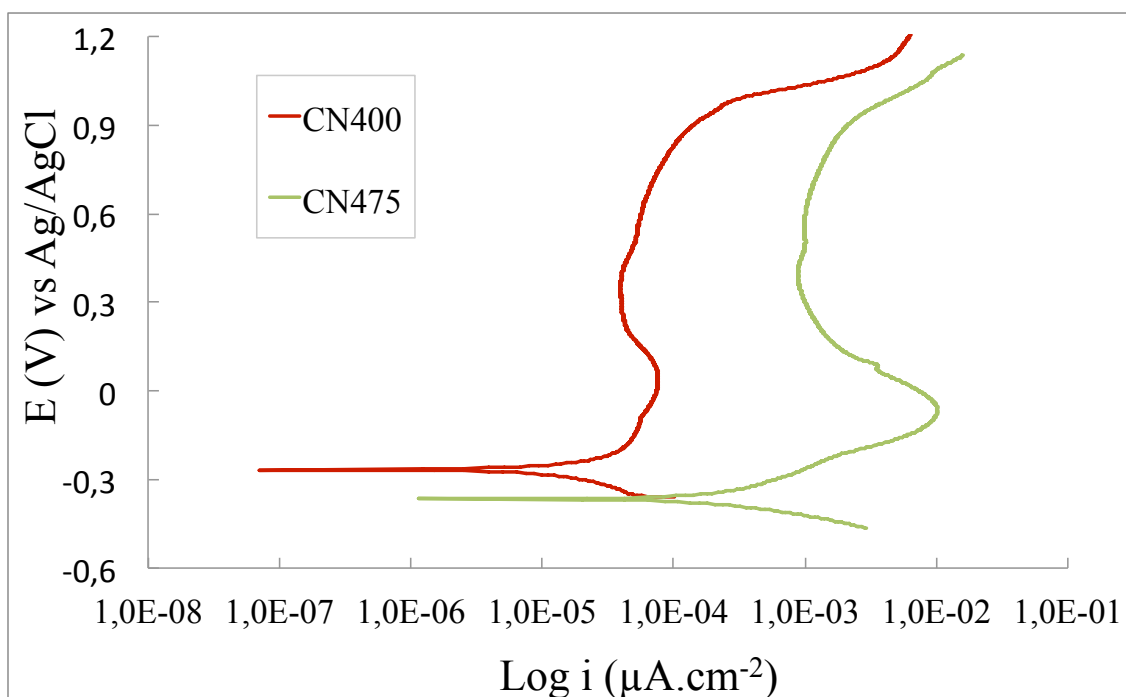


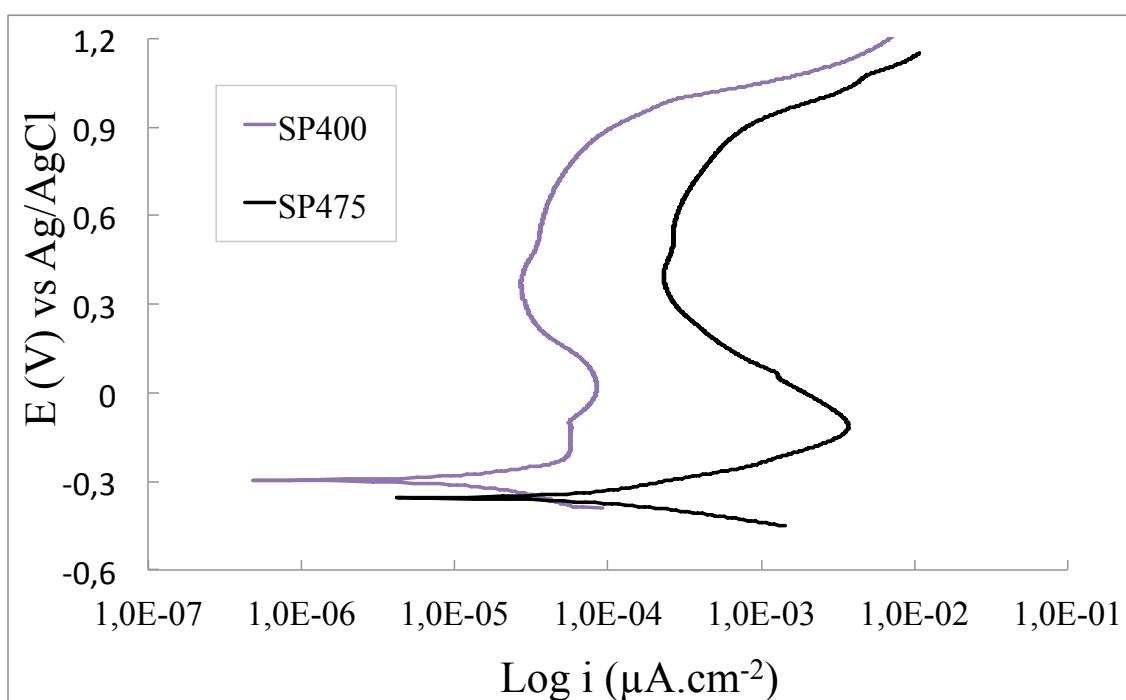
Figura 5.26 - Comparação entre curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos sistemas SS e SP em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

O sistema SP, semelhante ao aço como recebido, apresentou comportamento ativo-passivo com extensão da região passiva de cerca de 350 mV a 920 mV. Este sistema apresentou menor valor da densidade de corrente passiva indicando a formação de uma camada passiva menos porosa, aderente e mais protetora (WANG *et al.*, 2006). Este fato pode também estar associado à menor rugosidade das amostras após o *shot peening*, Figura 5.16.

Os sistemas com e sem *shot peening* com tratamentos de cementação e nitretação à plasma nas temperaturas de 400 e 475 °C estão ilustrados na Figura 5.27.



(a)



(b)

Figura 5.27 - Comparação entre curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos sistemas (a) CN400 e CN475 e (b) SP400 e SP475 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

Na Figura 5.27 é indicado que independente se houve ou não o *shot peening*, os sistemas que foram tratados à 475 °C tiveram comportamento frente à corrosão piores

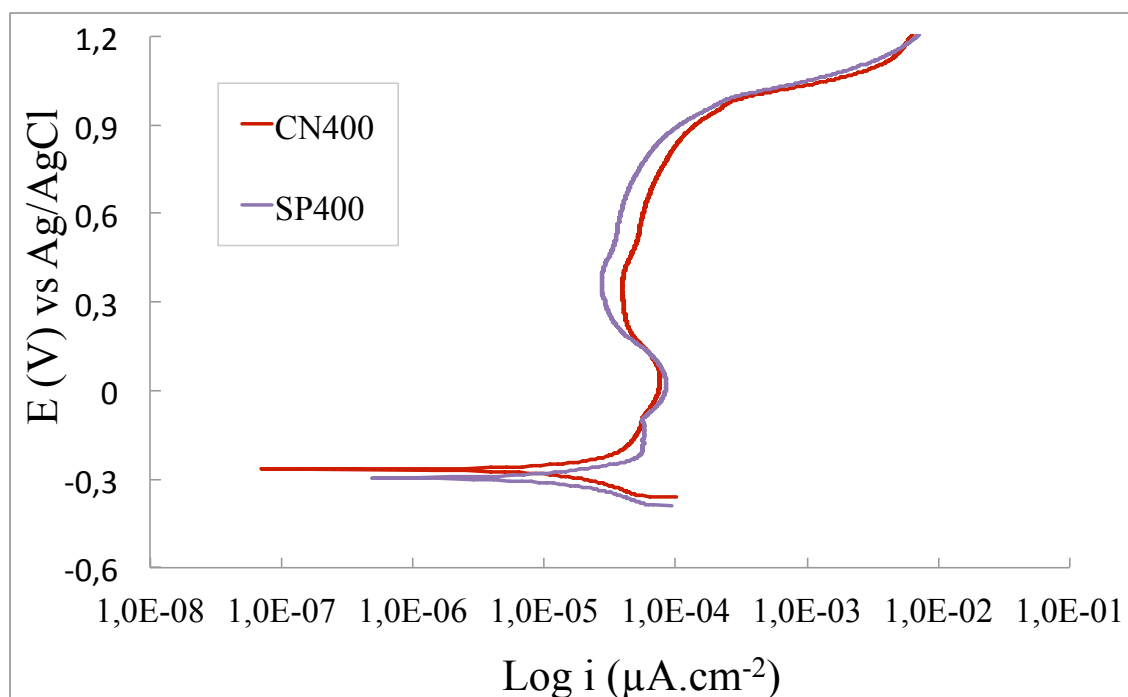
que os sistemas tratados à 400 °C. Nos difratogramas de raios X das Figuras 5.7 e 5.10, observa-se que houve formação de precipitados de nitretos de cromo nos sistemas com e sem *shot peening* tratados na temperatura de 475 °C. Ao serem formados esses precipitados de nitreto de cromo há um empobrecimento da matriz austenítica no que se refere ao cromo. Assim, há menores teores desse elemento disponíveis para a formação da camada passiva no aço fazendo com que haja maior possibilidade de corrosão desses sistemas, como já foi comentado anteriormente. Esse comportamento pode ser melhor observado na Tabela V.7, onde o potencial de corrosão dos sistemas é menor e a corrente crítica é muito alta, mais de dez vezes maior para os sistemas à 475 °C.

Em relação à corrente de corrosão, os sistemas que sofreram nitretação e cementação à temperatura de 475 °C apresentam maiores densidades de corrente quando comparados ao aço como recebido e aqueles cementados e nitretados à temperatura de 400 °C. A densidade de corrente de “passivação” deste sistema tem valores da ordem de  $1,0 \times 10^{-3}$  A. Esse valor de corrente é considerado alto para ligas que sofrem passivação por isso a camada formada não é considerada passiva (MERL *et al.*, 2004, GE, *et al.*, 2003).

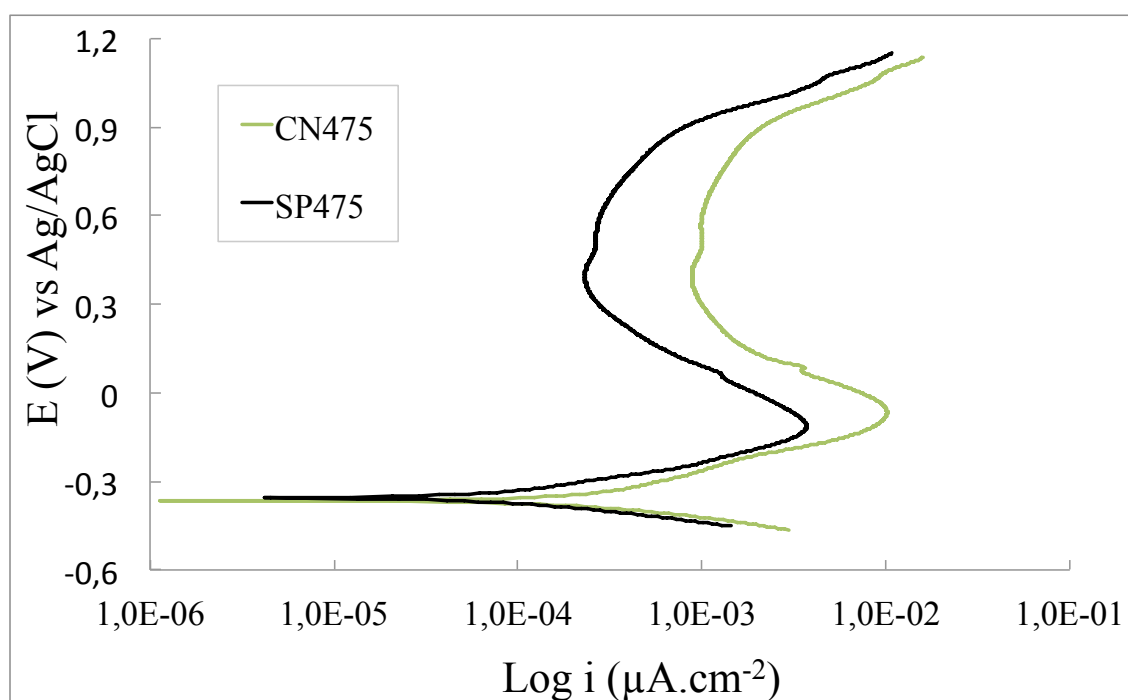
Estas observações vão de encontro àquelas feitas por AMIRI *et al.*, 2007. Eles estudaram a influência da composição do gás do plasma na espessura da camada nitretada de um aço ABNT 316L e perceberam que a quantidade de nitrogênio na austenita expandida não tem influência direta nas propriedades protetoras da camada. Entretanto, quando há fases diferentes, há diferente comportamento frente à corrosão. Eles mostram também que maiores teores de nitrogênio na camada nitretada podem aumentar a tensão interna produzindo trincas na camada protetora, o que levaria a um contato com a solução agressiva durante o teste de polarização e haveria uma queda na resistência à corrosão da amostra. Assim, o aço com melhor resistência à corrosão seria aquele com uma camada nitretada com menor tensão interna possível e que apresenta apenas a fase austenita expandida, livre de precipitado.

Na Figura 5.28 é apresentada a comparação entre os sistemas na mesma temperatura, com e sem o encruamento prévio.





(a)



(b)

Figura 5.28 - Comparação entre curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos sistemas (a) CN400 e SP400 e (b) CN475 e SP475 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

Comparando os sistemas na mesma temperatura com e sem o *shot peening*, Figura 5.28 (a) e (b) observa-se que à 400 °C não houve alteração no comportamento frente à

corrosão e que à 475 °C camada de óxido formada sob o material jateado apresentou-se menos porosa. Um dos motivos que pode ter acontecido para essa melhora é devido à menor rugosidade superficial dos sistemas após o shot peening (Figura 5.16).

Tabela V.7 - Dados dos ensaios eletroquímicos dos sistemas estudados após a polarização potenciodinâmica anódica:

<b>Sistemas</b>	<b>E<sub>corr</sub> (V)</b>	<b>E<sub>transp</sub> (V)</b>	<b>I<sub>corr</sub>(A)</b>	<b>I<sub>crítica</sub>(A)</b>
SS	-0,373 ± 0,003	0,916 ± 0,018	1,19E-06	9,77E-04
SP	-0,356 ± 0,014	0,931 ± 0,010	2,76E-06	0,024E-04
CN400	-0,275 ± 0,011	0,933 ± 0,007	0,16E-06	0,96E-04
CN475	-0,359 ± 0,005	0,864 ± 0,023	4,42E-06	97,40E-04
SP400	-0,301 ± 0,002	0,980 ± 0,012	0,41E-06	0,85E-04
SP475	-0,351 ± 0,006	0,916 ± 0,012	3,31E-06	8,44E-04

## 6. CONCLUSÕES

Diante do trabalho apresentado acima, foi possível fazer as seguintes considerações:

- O tratamento à plasma de cementação seguido do processo à plasma de nitretação aumentou expressivamente a dureza do aço austenítico em ambas as temperaturas de tratamento (400 e 475 °C) além de aumentar o endurecimento em maiores profundidades;
- O encruamento prévio de *shot peening* provocou um maior endurecimento próximo à superfície dos sistemas tratados em ambas as temperaturas. Na temperatura de 475 °C, o endurecimento próximo à superfície foi maior e também foi maior a profundidade de endurecimento nessa temperatura.
- A estrutura da zona de difusão dos sistemas cementados e nitretados à 475 °C tem uma mistura de nitretos de cromo e nitrogênio e carbono em solução sólida na austenita (austenitas expandidas, S), enquanto que a cementação e a nitretação à 400 °C induz a formação de uma austenita homogênea expandida por carbono e nitrogênio, livre de precipitados. A formação dos nitretos de cromo levaram a uma maior dureza da superfície das amostras tratadas à 475 °C.
- O processo de usinagem das amostras provocou deformação à frio da superfície (caracterizada pela transformação da austenita em martensita induzida na amostra de aço como recebido) provocando a transformação de parte da austenita em martensita na superfície. O *shot peening*, aumentou ainda mais a quantidade da fase da martensita induzida por deformação, levando à uma maior difusão do carbono ao ser realizado o processo à plasma de cementação observado pela profundidade de endurecimento.

- O desgaste por deslizamento nos sistemas estudados foi misto, ou seja houve a presença do mecanismo de deformação plástica (marcas de deformação nas trilhas) e do mecanismo oxidativo (presença de óxidos na trilha);
- Os processos à plasma sequencial, sem e com encruamento prévio, em todos os sistemas aumentaram a resistência ao desgaste do aço austenítico estudado;
- O tratamento à plasma na temperatura de 475 °C apresentou o melhor comportamento frente ao desgaste devido à maior dureza desses sistemas;
- Apesar de aumentar a dureza e a resistência ao desgaste, os processos em que a temperatura de cementação e de nitretação foi de 475 °C, a resistência à corrosão ficou comprometida;
- Nos sistemas em que houve encruamento da superfície antes do processo à plasma sequencial, independente da temperatura, houve uma melhoria na resistência à corrosão (passivaram mais rapidamente) em comparação com aqueles que não obtiveram esse encruamento prévio;
- Os resultados, de uma maneira geral, confirmaram a melhoria no que diz respeito ao aumento da dureza e ao aumento da resistência ao desgaste de todos os sistemas estudados, entretanto, os sistemas em que a temperatura dos processos à plasma foi de 400 °C não houve comprometimento da resistência à corrosão, que é uma propriedade intrínseca dos aços inoxidáveis austeníticos.

## 7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer testes por Microscopia Eletrônica de Transmissão para caracterizar se há uma camada nanoestruturada na superfície do aço após o *shot peening*;
- Fazer EBSD para ver se houve nanocristalização
- Usar Mossbauer para obter informações adicionais sobre a superfície das amostras: aproximadamente 0,5 micrometros da superfície.
- Fazer *shot peening* + nitretação + cementação ao invés de *shot peening* + cementação + nitretação
- Fazer um trabalho à 475°C e recobrir CrN com uma boa espessura garantindo alta dureza da camada superficial associada à boa resistência à corrosão.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-RAHMAN, A.M.; MOHAMED, S.H.; AHMED, M.R.; RICHTER, E.; PROKERT, F. Nitrocarburição de AISI 304 Stainless Steel Usando High-Voltage Plasma Immersion Ion Implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.267, p.1792-1796, 2009.

ABNT NBR NM ISO 6507-1. Materiais metálicos - Ensaio de dureza Vickers Parte 1: Método de ensaio, 2008

ABRASONIS, G.; RIVIÈRE, J.P.; TEMPLIER, C.; MUZARD, S.; PRANEVICIUS, L. Influence of Surface Preparation and Ion Flux on the Nitriding Efficiency of Austenitic Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*, v.196, p.279-283, 2005.

ALLONSO-FALLEIROS, N., HAKIM, A., WOLYNIEC, S. Comparison Between Potentiodynamic and Potentiostatic Tests for Pitting Potential Measurement of Duplex Stainless Steels. *Corrosion*, v.55, n5, p.443-448, 1999.

AMEER, M. A., FEKRY, A. M., HEAKAL, F. E.T. Electrochemical Behavior of Passive Films on Molybdenum-containing Austenitic Stainless Steel in Aqueous Solution, *Electrochimica Acta*, v.50, p.43-49, 2004.

AMIRI, S., MORADSHHI, M. Influence of Different Layer Microstructures Induced by Different Gas Compositions on Corrosion Behaviour of Plasma Nitrided Stainless Steel. *Surface and Coating Technology*, v.201, p. 7375-7381, 2007.

*ASM Handbook*, LAWRENCE, J.K. Corrosion. 9.ed., 1994.v.13.

ASTM INTERNATIONAL. G-99; Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-disk apparatus, Estados Unidos, 2005.

BAGHERI, S.; GUAGLIANO, M. Review of Shot Peening Processes to Obtain Nanocrystalline Surfaces in Metal Alloys. *Surface Engeneering*, v.25, p.03-14, 2009.

BAGHERIFARD, S.; GHELICHI, R.; GUAGLIANO, M. Numerical and Experimental Analysis of Surfasse Roughness Generates by *Shot Peening*. *Aplied Surface Science*. v.258, p.6831-6840, 2012.

BALUSAMY, T.; KUMAR, S.; SANKARA, T.S.N.; NARAYANA, S. Effect of Surface Nanocrystallization on the Corrosion Behavior of AISI 409 Stainless Steel. *Corrosion Science*, v.52, p.3826–3834, 2010.

BASTIDAS, J. M., TORRES, C. L., CANO, E., POLO, J. L. Influence of Molybdenum on Passivation of Polarisied Stainless Steels in Chloride Environment. *Corrosion Science*, v.44, p625-633, 2002.

BATISTA-AVELAR, J.C.; SPAIN, E.; HOUSDEN, J.; MATTHEWS, A.; FUENTES, G.G. Plasma Nitriding of Ti6Al4V Alloy and AISI M2 Steel Substrates Using C.C. Glow Discharges Under a Triode Configuration. *Surface and Coatings Technology*. v.200, p.1945-1961, 2005.

BELL, T.; MAO, K.; SUN, Y. Surface Engineering Design: Modelling Surface Engineering Systems for Improved Tribological Performance. *Surface and Coatings Technology* , v.108-109, p.360-368, 1998.

BELL, T.; SU, Y.; SUHADI, A. Environmental and Technical Aspects of Plasma Nitrocarburising. *Vacuum*, v.59, p.14-23, 2000.

BLAWERT, C.; KALVELAGE,H.; MORDIKE, G.A.; COLLINS, G.A.; SHORT, K.T.; JIRÁSKOVÁ, Y.; SCHNEEWEISS, O. Nitrogen and Carbon Expanded Austenite Produced by PI. *Surface and Coatings Technology*, v.136, p.181-187, 2001.

BORGES, C.F.M.; HENNECKE, S.; PFENDER, E. Decreasing Chromium Precipitation in AISI 304 Stainless Steel During the Plasma-nitriding Process. *Surface and Coating Technology*, v.123, p.112-121, 2000.

BRESCIANI, F. E. *Seleção de Materiais*. 2.ed. Campinas: 1988.

BUHAGIAR, J.; JUNG, A.; GOURIU, D.; MALLIA, B.; DONG, H. S-phase Against S-phase Tribopairs for Biomedical Applications. *Wear*.v.301, p.280-289, 2013.

CALICCHIO, L. *Efeito do Shot Peening sobre a Nitretação de Peças de Ferro Produzidas por Metalurgia do Pó*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2009. 96p. (Dissertação, Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais)

CARBÓ, H.M. *Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação*. 4.ed. São Paulo: ACESITA S.A., 2001. 7-17p.

CECCHINI, M.A.G. *Proteção contra Corrosão*. São Paulo:Divisão de Material Didático da Diretoria de Tecnologia Educacional, SENAI, 1990.76p

CEMIN, F.; ECHEVERRIGARAY, F.G.; ROVANI, A.C., AMORIM, C.L. G.; BASSO, R.L. O.; BAUMVOL, I.J.R.; FIGUEIROA, C.A. Influence of Atomic and Mechanical Attrition on Low Temperature plasma Nitriding of Ferrous Alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, p.3206–3209, 2010.

CHENG, Z.; LI, C.X.; DONG, H.; BELL, T. Low Temperature Plasma Nitrocarburising of AISI 316 Austenitic Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*. V.191, p.195-200, 2005.

CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 5ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1982. 518p.



CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. On the Crystallographic Structure of S-phase. *Scripta Materialia*, v.50, p.35-37, 2004.

CHO, K.T.; SONG, K.; OH, S.H.; LEE, Y; LEE, W.B. Surface Hardening of Shot Peened H13 Steel by Enhanced Nitrogen Diffusion. *Surface and Coating Technology*, v.232, p.912-919, 2013.

CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted Nitriding. *Surface and Coatings Technology*. v.131, p.267-277, 2000.

DONG, H. S-phase Surface Engineering of Fe-Cr and Ni-Cr Alloys. *International Materials Reviews*,v.55, p.65-98, 2010.

EGAWA, M.; UEDA, N.; NAKATA, K.; TSUJIKAWA, M.; TANAKA, M. Effect of Additive Alloying Element on Plasma Nitriding and Carburizing Behaviour for Austenitic Stainless Steels. *Surface and Coatings Technology*, v.205, p.S246-S251, 2010.

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

FERNANDES, F. A. P. *Produção de Camadas Nitretadas e Nitrocementadas por Plasma nos Aços UNS S31603, S31254 e S41425*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012. 135p. (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)

GE, H.H., ZHOU, G.D., WU, W.Q. Passivation Model of 316L Stainless Steel in Simulated Cooling Water and the Effect of Sulfide on the Passive Film. *Applied Surface Science*, v.211, p.321-334, 2003.

GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização*. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.183p.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3ed. Rio de Janeiro: LCT Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1996. 373p.

GUAGLIANO, M.; VERGANI, L. An Approach for Prediction of Fatigue Strength of Shot Peened Components. *Engineering Fracture Mechanics*. v.21, p.501-512, 2004.

GLOW DISCHARGE: [www.glow-discharge.com](http://www.glow-discharge.com) Acesso em maio 2013.

HASHEMI. B.; REZAAE YAZDI, M.; AZAR, V. The Wear and Corrosion Resistance of Shot Peened-nitrided 316L Austenitic Stainless Steel. *Materials & Design*. V.32, p. 3287-3292, 2011.

HUMMELSHOJ, T.S.; CHRISTIANSEN, T.L.; SOMERS, M.A.J. Lattice Expansion of Carbon-stabilized Expanded Austenite. *Scripta Materialia*.v.63, p761-763, 2010.

HUTCHINGS, I.M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. London: Edward Arnold, 1992, 273p.

ISO 14577 – 1:2002 – Metallic Materials, Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters – Par 1: Test Method, 2002.

JI, S.J.; WANG, L.; SUN, J.C.; HEI, Z.K. The Effects os Severe Surfae Deformation on Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel. *Surface and Coatind Technology*, v.195, p.81-84, 2005.

KRAUSS, G. *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*. ASM International, 1990. 497p.

LEGHORN, G. *The Story of Shot Peening*. A.S.N.E. Journal. p.653-666, 1957.

LEI, M.K.; ZHU, X.M. Comparative corrosion resistance of plasma-based low-energy nitrogen ion implanted austenitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, v.201, p.6865–6868, 2007.

LIN, Y.; LU, J.; WANG, L.; XU, T.; XUE, Q. Surface Nanocrystallization by Surface Mechanical Attrition Treatment and its Effect on Structure and Properties of Plasma Nitrided AISI 321 Stainless Steel. *Acta Materialia*, v.54, p.5599–5605, 2006.

LIU, G.; LU, J.; LU, K. Surface Nanocrystallization of 316L Stainless Steel Induced by Ultrasonic Shot Peening. *Materials Science and Engineering A*, v.286, p.91-95, 2000.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Concentration Dependent Nitrogen Coefficient in Expanded Austenite Formed by Ion Implantation. *Journal of Applied Physics*. V.91, p.9736-9742, 2002.

MERL, D.K., PENJAM, P., CEKADA, M., MACEK, M., The Corrosion Behavior of Cr-(C,N) PVD Hard Coatings Deposited on Various Substrates. *Electrochimica Acta*, v.49, p.1527, 2004.

MENTHE, E.; BULAK, A.; OLFE, J.; ZIMMERMANN, A.; RIE, K.-T. Improvement of the Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel After Plasma Nitriding. *Surface and Coatings Technology*, v.133-134, p.259-263, 2000.

MENTHE, E.; RIE, K.T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, v.116-119, p.199-204, 1999.

MENTHE, E.; RIE, K.T.; SCHULTZE, J.W.; SIMSON, S. Structure and Properties of Plasma-nitrides Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*, v.74-75, p.412-416, 1995.

*MIL-S-13165C: MILITARY SPECIFICATION. Shot peening of metal parts.* 1989, 20p.

MINGOLO, N., TSCHIPTSCHIN, A.P., PINEDO, C.E. On The Formation of Expanded Austenite during Plasma Nitriding of an AISI 316L Austenitic Stainless Steel. *Surface & Coatings Technology*, v.201, p.4215–4218, 2006.

MODENESI P.J. *Tipos e Características dos Aços Inoxidáveis.* In: SOLDABILIDADE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS: COLEÇÃO TECNOLÓGICA DE SOLDAGEM, 1.v., 2001, São Paulo, SENAI-SP, 100p.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. *Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades*, São Paulo: Editora Hemus. 1994. 171p.

PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels: Combining Effects of Mn and Mo Additions. *Corrosion Science*, v.50, p1796-1806, 2008.

PECKNER, D., BERNSTEIN, I. M. *Handbook of Stainless Steels*. USA: McGraw-Hill Book Company, 1977. 497p.

PEDROSA, P.D.S. *Variação do Estado de Tensões Residuais Introduzidas por Shot Peening em Aço Duplex UNS S 31803 Durante Ciclos de Fadiga.* Rio de Janeiro: Escola de Engenharia da UFRJ, 2007. 188p. (Tese, Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

PICARD, S.; MEMET, J.B.; SABOT, R.; GROSSEAU-POUSSARD, J.L.; RIVIERE, J.P.; MEILLAND, R. Corrosion Behaviour, Microhardness and Surface Characterization of Low Energy, High Current Ion Implanted Austenitic Stainless Steel. *Materials Science and Engineering A*.v303, p.163-172, 2001.

PICKERING, F.B. *Physical Metallurgy of Stainless Steel Developments.* International Metals Reviews, rev. 211, 1976, p. 227-268.

PRANEVICIUS, L.; TEMPLIER, C.; RIVIÈRE, J.P.; MÉHEUST, P.; PRANEVIVIVUS, L.L.; ABRASONIS, G. On the Mechanism of Ion Nitriding of an Austenitic Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*, v.135, p.250-257, 2001.

PRIEST, J.M.; BALDWIN, M.J.; FEWELL, M.P. The Action of Hydrogen in Low Pressure r.f.-Plasma Nitriding. *Surface and Coating Technology*. v.145, p152-163, 2001.

PROGRESSIVE TECHNOLOGIES, Shotmeter. A new tool for evaluating *shot peening* intensity. Disponível em <http://www.progressivesurface.com/>. Acesso em 20 de fevereiro de 2013.

REGO, R.R. *Influência do Uso de Distribuição Bimodal de Classes de Granalhas no Processo de Shot Peening sobre o Perfil de Tensões Residuais de Engrenagens*. Salvador: Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, 2011. 179p. (Dissertação, Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial).

ROCHA, C.L.F. *Desempenho em Fadiga de Arames Submetidos ao Processo de Shot Peening*. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 2010. 87p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais).

ROLAND, T.; RETRAINT, D.; LU, K.; LU, J. Enhanced Mechanical Behavior of a Nanocrystallised Stainless Steel and Its Thermal Stability. *Materials Science and Engineering A*. v.445-446, p. 281-288, 2007.

ROLINSKI, E. Effect of Plasma Nitriding Temperatura on Surface Properties of Austenitic Stainless Steel. *Surface Engineering*, v.3, n1, 1987.

SAE AMS-S13165 - SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS, Estados Unidos, 1997.

SAE J444 - SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS, Estados Unidos, SAE, J444, 1993.

SANTOS, S.G. *Avaliação do Efeito de Modificações à Plasma no Desempenho Frente ao Desgaste de um Aço Baixa Liga: Estudo da Correlação entre Profundidade de Endurecimento e Melhoria de Desempenho*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.137p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas – Engenharia de Superfície)

SEDRIKS, A. J. *Corrosion of Stainless Steel*. Nova York: John Wiley & Sons Inc, 1996.

SHEN, L.; WANG, L.; WANG, Y.; WANG, C. Plasma Nitriding of AISI 304 Austenitic Stainless Steel with Pre-shot Peening. *Surface and Coatings Technology*, v.204, p.3222-3227, 2010.

SHEWMAN, P. *Diffusion in Solids*, 2ed, 1989.

STINVILLE, J.C.; VILLECHAISE, P.; TEMPLIER, C.; RIVIERE, J.P.; DROUET, M. Plasma Nitriding of 316L Austenitic Stainless Steel: Experimental Investigation of Fatigue Life and Surface Evolution, *Surface & Coatings Technology*, v.204, p.1947–1951, 2010.

SUDESH, T.L., WIJESINGHE, L., BLACKWOOD, D.J. Real Time Pit Initiation on Stainless Steels: The Effect of Sulphide Inclusions. *Corrosion Science*, v.49, p1755-1764, 2007.

SUN, Y.; LI, X.Y.; BELL, T. X-ray Diffraction Characterization of Low Temperature plasma Nitrided Austenitic Stainless Steels. *Journal of Materials Science*, v.34, p.4793-4802, 1999.

SUN, Y. Hybrid Plasma Surface Alloying of Austenitic Stainless Steels with Nitrogen and Carbon. *Materials Science and Engineering A*.v.404, p124-129, 2005.

SUN, Y. HARUMAN, E. Effect of Carbon Addition on Low-temperaturà plasma Nitriding Characteristics of Austenitic Stainless Steel. *Vaccum*. v.81, p.114-119, 2006.

TAO, N.R.; SUI, M.L.; LU, J.; LU, K. Surface Nanocrystallization of Iron Induced by Ultrasonic *Shot Peening*. *Acta Materialia*, v.11, n.4, p433-440, 1999.

TAO, N.R.; WANG, Z.B.; TONG, W.P.; SUI, M.L.; LU, J.; LU, K. An Investigation of Surface Nanocrystallization Mechanism in Fe Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment. *Acta Materialia*, França, v.50, p4603–4616, 2002.

TECGAL: Tecnologia Galvânica Ltda. <http://www.tecgal.com/shot.htm>, acesso em outubro 2013.

TOBLER. W. J.; VIRTANEN, S. Effect of Mo Species on Mestable Pitting of Fe18Cr alloys: A Current Transiente Analysis, *Corrosion Science*, v.48, p.1585-1607, 2006.

TONG, W.P.; HA, Z.; WANG, L.M.; LU, J.; LU, K. Low-temperatura Nitriding of 38CrMoAl Steel with a Nanostructures Surface Layer Induced by Mechanical Attrition Treatment. *Surface and Coatings Technology*, v.202, p4957-4963, 2008.

TONG, W.P.; TAO, N.R.; WANG, Z.B.; LU, J.; LU, K. Nitridng Iron at LowTemperatura. *Science*, v.299, p.686-688, 2003.

TORRES, M.A.S.; VOORWALD, H.J.C. An Evaluation of *Shot Peening*, Residual Stress and Stress Relaxation on the Fatigue Life of AISI 4340 Steel. *International Journal of Fatigue*, v.24, p.877–886, 2002.

TSUJIKAWA, M.; YOSHIDA, D.; YAHAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T.; TANAKA, S. Surface Material desing of 316 Stainless Steel by Combination of Low

Temperatura Carburizing and Nitriding. *Surface and Coatings Technology*, v.200, p.507-511, 2005a.

TSUJIKAWA, M.; YAMAUCHI, N., UEDA, N., SONE, T.; HIROSE, Y. Behavior of Carbon in Low Temperature plasma Nitriding Layer of Austenitic Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*, v.193, p.309-313, 2005b.

VIÁFARA, C.C.; SINATORA, A. Influence of Hardness of the Harder Body on Wear Regime Transition in a Sliding Pair of Steels. *Wear*, v.267, p.425-432, 2009.

WANG, T.; YU, J.; DONG, B. Surface Nanocrystallization Induced by Shot Peening and Its Effect on Corrosion Resistance of 1Cr18Ni9Ti Stainless Steel. *Surface and Coating Technology*. V.200, p.4777-4781, 2006.

WANG, T.S; LU, B.; SHANG, M.; HOU, R.J.; ZHANG, F.C. Nanocrystallization and  $\alpha'$  martensite Formation in the Surface Layer of medium-Manganese Austenitic Wear-resistant Steel Caused by Shot Peening. *Material Science Engineering A*, v.458, p.249, 2007.

WILLIAMSON, D.; OZTURK, O.; WEI, R.; WILBUR, P. Metastable Phase Formation and Enhanced Diffusion in f.c.c Alloys under High Dose, High Flux Nitrogen Implantation at High and Low Ions Energies. *Surface and Coatings Technology*. v.65, p.15-23, 1994.

WOLFART JUNIOR, M. *Nitreção à plasma do Aço AISI 316L em Baixas Temperaturas*. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 2002. 94p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais).

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Edusp, 2002. 176p.

YU, Z. XU, X. WANG, L. QUIANG, J. HEI, Z. Structural Characteristics of Low-temperature plasma-nitrided Layers on AISI 304 Stainless Steel with  $\alpha'$ - martensite Layer. *Surface and Coatings Technology*, v.153, p.125-130, 2002.



ZHANG, H.W.; HEI, Z.K.; LIU, G.; LU, J.; LU, K. Formation of Nanostructured Surface Layer on AISI 304 Stainless Steel by Means of Surface Mechanical Attrition Treatment. *Acta Materialia*. V.51, p.1871-1881, 2003.

ZIRTEC INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA: [www.zirtec.com.br](http://www.zirtec.com.br), acesso em janeiro 2013.