

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

**BRUNA CORINA EMANUELY SCHIBICHESKI KURELO**

**NITRETAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS: AUSTENÍTICO (AISI 316),  
SUPERMARTENSÍTICO (HP13CR) E MARTENSÍTICO (AISI 420) POR  
DESCARGA LUMINOSA E DESCARGA LUMINOSA COM GAIOLA CATÓDICA**

**PONTA GROSSA  
2013**

**BRUNA CORINA EMANUELY SCHIBICHESKI KURELO**

**NITRETAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS: AUSTENÍTICO (AISI 316),  
MARTENSÍTICO (AISI 420) E SUPERMARTENSÍTICO (HP13CR) POR  
DESCARGA LUMINOSA E DESCARGA LUMINOSA COM GAIOLA CATÓDICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós  
Graduação em Ciências – Área de concentração  
Física – da Universidade Estadual de Ponta  
Grossa como requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Luiz Rutz da Silva  
Co-orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de  
Souza

**PONTA GROSSA  
2013**

**Ficha Catalográfica**  
**Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG**

K95 Kurelo, Bruna Corina Emanuely Schibicheski  
Nitretação de aços inoxidáveis:  
austenítico (AISI 316), martensítico (AISI  
420) e supermartensítico (HP13CR) por  
descarga luminosa e descarga luminosa com  
gaiola catódica/ Bruna Corina Emanuely  
Schibicheski Kurelo. Ponta Grossa, 2013.  
140f.

Dissertação (Mestrado em Ciências -  
Área de Concentração: Física),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Orientador: Prof. Dr. Silvío Luiz Rutz  
da Silva.  
Co-Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia  
de Souza.

1.Descarga Luminosa. 2.Gaiola Catódica.  
3.Aços Inoxidáveis. 4.Propriedades  
Mecânicas. 5.Nanorisco. I.Silva, Silvío  
Luiz Rutz da. II. Souza, Gelson Biscaia  
de. III. Universidade Estadual de Ponta  
Grossa. Mestrado em Ciências. IV. T.

CDD: 530.44

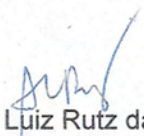
## TERMO DE APROVAÇÃO

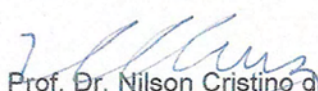
**BRUNA CORINA EMANUELY SCHIBICHESKI KURELO**


**“NITRETAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS: AUSTENÍTICO (AISI 316), MARTENSÍTICO (AISI 420)” E SUPERMARTENSÍTICO (HP13CR) POR DESCARGA LUMINOSA E DESCARGA LUMINOSA COM GAIOLA CATÓDICA”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:

  
Prof. Dr. Sílvio Luiz Rutz da Silva  
Departamento de Física, UEPG/PR

  
Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz  
Departamento de Física, UNESP – Sorocaba/SP

  
Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena  
Departamento de Física – UEPG/PR

Ponta Grossa, 30 de abril de 2013.

*Dedico este trabalho a minha avó Leonor Schibicheski, que me ensinou desde a infância o valor do conhecimento.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por estar sempre a meu lado me guiando e protegendo;

Ao meu esposo Anderson Rosa Kurelo, pela ajuda, apoio e incentivo durante todo o decorrer do Mestrado;

A minha tia Tânia do Rocio Schibicheski que sempre me auxiliou, apoiou e incentivou;

Aos professores Dr. Silvio Luiz Rutz da Silva e Dr. Gelson Biscaia de Souza, pelas orientações e conhecimentos transmitidos durante o mestrado;

Aos professores Dr. Carlos Eugênio Foerster, Dr. Francisco Serbenna, Dr. André Maurício Brinatti; pelos conhecimentos transmitidos;

Ao Dr. Clodomiro Alves Júnior e aos alunos do LabPlasma, pelo auxílio no tratamento das amostras (UFRN) e pelas discussões sobre a técnica de Descarga Luminosa com Gaiola Catódica;

Ao Ms. André Assmann, pelas discussões sobre as técnicas de nitretação e de análise de superfície e pelo auxílio bibliográfico;

Ao Dr. Carlos Maurício Lepiensi, pelo uso do nanoindentador (Labnano/UFPR);

Ao centro de microscopia da UFPR, pela utilização do MEV;

Ao Dr. Gerson da Cruz, pela utilização dos equipamentos no laboratório de Usinagem (UEPG);

A Paulo Ricardo Protachevicz e Wendell Pereira Machado, pelo auxílio na preparação das amostras;

A Bruno Alves da Silva, pelo auxílio na preparação das amostras e na análise da rigidez de contato das amostras tratadas por DL;

Ao Ms. Nilson Biagini Sabino, técnico do LabMu, pelas discussões de DRX e MFA, pela eficiência na análise das amostras e pela amizade (UEPG);

A Josecler da Conceição Kapp Lepiensi, secretária de Pós-Graduação em Ciências/Física, por todos os auxílios prestados e pela amizade (UEPG);

Ao Dr. Pedro Rodriguez Júnior, pela utilização da máquina de corte, forno e politriz do Laboratório de Materiais Supercondutores;

A todos os colegas de pós graduação e integrantes do Laboratório de Propriedades Mecânicas de Superfície (UEPG), pela amizade;

A Capes, pelo auxílio financeiro;

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, muito obrigado.

## RESUMO

Dentre as várias técnicas empregadas na atualidade para tratamento de superfícies, destaca-se a nitretação por Descarga Luminosa (DL) e uma nova técnica denominada nitretação iônica por DL com Gaiola Catódica (DLGC). No presente trabalho investiga-se as propriedades tribo-mecânicas em nanoescala de três classes de aços inoxidáveis: austenítico (AISI 316), martensítico (AISI 420) e supermartensítico (HP13Cr) submetidos a tratamentos pelas técnicas de DL e DLGC. Os aços martensíticos foram previamente tratados termicamente em 1025 °C (AISI 420) e 1100 °C (HP13Cr) com posterior resfriamento rápido em óleo. Os três aços foram nitretados nas seguintes condições de temperatura/tempo: 350 °C/6 h, 400 °C/6 h e 450 °C/6 h (DL e DLGC). As nitretações foram realizadas em atmosferas de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> nas proporções de 20 %-80 % para DL e 80 %-20 % para DLGC. As superfícies foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). As propriedades mecânicas foram avaliadas por indentação instrumentada (II), e, com o mesmo equipamento, realizaram-se os ensaios de nanorisco. Na técnica de DL ocorre influência da temperatura de tratamento na formação das diferentes fases ( $\gamma_N$  ou  $\alpha_N$ ,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N, CrN); nos tratamentos realizados a baixa temperatura (350 °C) predomina a formação da fase  $\gamma_N$  para o aço austenítico AISI 316 e das fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  para os aços HP13Cr e AISI 420, de estrutura martensítica, devido a diferença de solubilidade e difusividade de nitrogênio nas diferentes fases austenita e martensita. Os tratamentos de nitretação por DL causam o efeito da depleção do cromo em quaisquer dos aços na temperatura de 450 °C. Nos tratamentos por DLGC ocorre a formação da fase  $\epsilon$  independentemente da temperatura. Entretanto temperaturas mais altas propiciam a formação das fases  $\gamma_N$  e  $\alpha_N$ . Nos tratamentos por DLGC, a dureza da camada depositada medida por II permaneceu, independentemente do aço, próxima à da amostra de referência. A dureza das camadas modificadas existentes abaixo dos filmes produzidos por DLGC é próxima a dureza das camadas produzidas por DL mas sem efeito de borda e com baixa rugosidade. Nos tratamentos por DL, a dureza elevou-se de ~2,5 GPa a até ~ 15,5 GPa para o aço AISI 316. As espessuras estimadas para as camadas modificadas de amostras tratadas por DL são superiores às das camadas depositadas e modificadas de amostras tratadas por DLGC nos mesmos parâmetros. A resistência ao risco das superfícies modificadas por DL aumenta para quaisquer condições de tratamento. O maior valor de carga crítica de resistência ao risco (126,7 ± 32,1 mN) obtido para as camadas depositadas por DLGC é um valor muito baixo para as aplicações típicas esperadas desses aços. No entanto, são necessárias análises complementares na camada modificada para verificar a aplicabilidade dessa técnica para estes aços. As condições de excelência encontradas para a técnica de DL podem proporcionar um aumento da vida útil das peças tratadas nos meios onde são empregadas que exigem boas propriedades mecânicas e tribológicas.

**Palavras chave:** Descarga Luminosa; Gaiola Catódica; Aços Inoxidáveis; Propriedades Mecânicas; Nanorisco.



## ABSTRACT

Nitriding by glow discharge (DL) and a new technique called luminous glow discharge with cathodic cage (DLGC) were techniques widely employed today for surface treatment. In the present work were investigated nanoscale tribo-mechanical properties of three grades: austenitic stainless steel (AISI 316), Martensitic (AISI 420) and supermartensitic (HP13Cr) subjected to treatments by DL and DLGC techniques. Martensitic steels have been previously heat-treated in 1025 °C (AISI 420) and 1100°C (HP13Cr) with subsequent rapid cooling in oil. The three classes of steels have been nitrided using the following parameters of temperature – time : 350 °C/6 h, 400 °C/6 h e 450 °C/6 h (to DL and DLGC). The nitriding treatments were held in atmospheres of N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in the proportions of 20 %-80 % (in volume) to DL and 80 %-20 % (in volume) to DLGC. For the characterization of the samples were employed the techniques of x-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), atomic force microscopy (AFM) and Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS). The mechanical properties were evaluated by instrumented indentation (II), and, with the same equipment, the nano scratch tests. In the samples treated by DL the temperature influence the formation of different stages ( $\gamma_N$  or  $\alpha_N$ ,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N, CrN). In the treatments carried out at low temperature (350 °C) the predominant phase formed is  $\gamma_N$  to austenitic steel AISI 316 and phases  $\gamma'$  and  $\epsilon$  for martensitic steels HP13Cr and AISI 420, due to difference in solubility and diffusivity of nitrogen in the austenite and martensite phases. Nitriding treatments by DL cause the effect of chromium depletion to all steels in the temperature of 450°C. To DLGC treatments occurs the formation of  $\epsilon$  phase regardless of temperature. By this way higher temperatures favor the formation of the phases  $\gamma_N$  and  $\alpha_N$ . In treatments by DLGC, hardness of the deposited layer measured by II remained, regardless of steel, next to that of the reference sample. The hardness of the modified layers existing below the films produced by DLGC is next the hardness of the layers produced by DL but no border effect and low roughness. In treatments by DL, the hardness increased from ~ 2,5 GPa up to ~ 15,5 GPa for steel AISI 316. The estimated thicknesses of modified surfaces treated by DL are superior to those of the layers deposited and modified by DLGC at same parameters. The scratch resistance of modified surfaces by DL increases to any conditions of treatment. The greatest value of critical load of scratch resistance obtained ( $126.7 \pm 32.1$  mN) for the layers deposited by DLGC is too low for typical applications expected of these steels. However, further analyzes are necessary in the modified layer to check the applicability of this technique for these steels. The conditions of excellence found for DL technique can provide an increase in the useful life of the parts treated in the media, where they are employed that require good mechanical and tribological properties.

**Keywords:** glow discharge; cathodic cage; austenitic stainless steel; mechanical properties; nano scratch.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área
$A_a$	Área aparente
MFA	Microscopia de força atômica
$A_r$	Área real
AISI	American Iron and Steel Institute
ASPN	Active screen plasma nitriding
C	Concentração
C.C.	Camada de compostos
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
CSA	Contact stiffness analysis
D	Coeficiente de difusividade
Defis	Departamento de Física
DL	Descarga Luminosa
DLGC	Descarga Luminosa com gaiola catódica
DRX	Difração de raios X
E	Módulo de elasticidade
EDS	Energy dispersive x-ray spectroscopy
$E_r$	Módulo de elasticidade reduzido
$E_i$	Módulo de elasticidade do indentador
$F_A$	Força de atrito
$F_N$	Força normal
GSC	Laboratório de supercondutividade

GPMS	Laboratório de Propriedades Mecânicas de Superfície
H	Dureza
h	Deslocamento total do indentador
$h_c$	Profundidade de contato
$h_e$	Deformação elástica
$h_f$	Deformação plástica
$h_{máx}$	Profundidade total de penetração do indentador
HRC	Dureza Rockwell C
$h_s$	Deflexão da superfície
HV	Dureza Vickers
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
II	Indentação instrumentada
J	Fluxo de matéria/massa
Labnano	Laboratório de propriedades nanomecânicas
C-LabMu	Complexo de Laboratórios Multiusuário
LabPlasma	Laboratório de processamento de materiais por plasma
M	Quantidade de matéria
M	átomo metálico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P	Carga aplicada
$P_{máx}$	Carga máxima aplicada
Q	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases
$R_a$	Rugosidade média

$R_q$	Rugosidade média quadrática
S	Rigidez de contato
t	Tempo
T	Temperatura
TCC	Estrutura tetragonal de corpo centrada
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
x	Profundidade de nitretação
Z.D.	Zona de difusão

## LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$	Ferrita
$\alpha'$	Martensita
$\alpha_C$	Martensita expandida por carbono
$\alpha_N$	Martensita expandida por nitrogênio
$\alpha''$	Nitreto de ferro do tipo $Fe_{16}N_2$ com estrutura tetragonal de corpo centrado
$\gamma$	Austenita
$\gamma_C$	Austenita expandida por carbono
$\gamma_N$	Austenita expandida por nitrogênio
$\gamma'$	Nitreto de ferro do tipo $Fe_4N$ com estrutura cúbica de face centrada
$\sigma$	Fase com estrutura tetragonal
$\sigma$	Deformação
$\varepsilon$	Nitreto de ferro do tipo $Fe_{2+x}N$ (com x entre 0 e 1) com estrutura hexagonal
$\varepsilon$	Tensão
$\theta$	Ângulo de difração
$\mu$	Coefficiente de atrito
$\zeta$	Nitreto de ferro do tipo $Fe_2N$ de estrutura cristalina ortorrômbica
$\nu$	Razão de Poisson
$\nu_i$	Razão de Poisson do indentador
$\emptyset$	Diâmetro de furo

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Sítios intersticiais da ferrita: (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos.....	26
Figura 2.2 - Sítios intersticiais da austenita: (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos.....	27
Figura 2.3 - Sítios intersticiais da martensita: (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos.....	28
Figura 2.4 - Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Fe-Cr.....	30
Figura 2.5 - Diagrama pseudobinário Fe-13Cr com o conteúdo de carbono do aço inoxidável AISI 420 sobreposto.....	31
Figura 2.6 - Diagrama Fe-Cr-Ni com 70 % (peso) Fe.....	33
Figura 2.7 - Diagrama Fe-N.....	36
Figura 3.1- Esquema básico de um equipamento para DL.....	40
Figura 3.2 - Descrição esquemática das interações íon superfície durante tratamento por DL.....	40
Figura 3.3 - Vista em corte do reator de tratamento de DLGC e detalhe da gaiola catódica.....	43
Figura 3.4- a) efeito de cátodo oco em pressão diferente da pressão de trabalho b) efeito de cátodo oco em pressão de trabalho.....	44
Figura 3.5 - Esquema sugestivo para o mecanismo de nitretação em gaiola catódica.....	44
Figura 4.1- Representação esquemática do perfil da superfície (a) durante e (b) após a indentação com uma ponta Berkovich.....	49
Figura 4.2 - Gráfico da carga aplicada em função da profundidade de penetração.....	50

Figura 4.3- Indentador Berkovich: (a) representação esquemática (adaptado de MTS, 2002; ilustração: Sandra Nadal), (b) imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	53
Figura 4.4 - Representação esquemática dos estágios em fratura por nanoindentação para um sistema filme/substrato.....	54
Figura 5.1- Representação esquemática de uma interface, mostrando a aparente ( $A_a$ ) e reais ( $A_r$ ) áreas de contato.....	57
Figura 5.2 - Micrografia de MEV utilizando elétrons-retroespalhados para nanorisco em carga crescente em amostra de aço HP13Cr nitretada por DLGC.....	60
Figura 6.1 - Representação Esquemática do sistema de Nitretação Iônica.....	63
Figura 6.2 - Micrografia obtida por MEV de matriz 5x5 de nanoindentações com penetrador Berkovich da amostra referência de aço AISI 316.....	68
Figura 6.3 - Curvas de carregamento-descarregamento típica de ensaio de indentação realizado sobre amostra referência de aço AISI 316.....	68
Figura 6.4 - Perfil transversal do nanorisco da amostra de aço AISI 316 referência.....	69
Figura 7.1 - Difratomogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço AISI 316 sem tratamento e nitretados por DL durante 6 h em diferentes temperaturas.....	72
Figura 7.2 - Difratomogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço AISI 316 sem tratamento e nitretados por DLGC durante 6 h em diferentes temperaturas.....	73
Figura 7.3 - Difratomogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para a amostra 316/GC/450/6 da camada de nitretos e na região sob a camada depositada de nitretos.....	74
Figura 7.4 - Micrografias das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL obtidas por MEV.....	76
Figura 7.5 - Micrografias das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DLGC obtidas por MEV (a,b,c e d).....	77
Figura 7.6 - Perfis de dureza das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL.....	78

Figura 7.7 - Perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL.....	80
Figura 7.8 – a) Perfis de dureza das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DLGC e b) curvas de carregamento da amostra tratada a 450 °C durante 6 h.....	82
Figura 7.9 - Perfis de dureza das amostras de aço AISI 316 referência e tratada por DLGC (316/GC/450/6) na região sob a camada de nitretos.....	83
Figura 7.10 – Gráficos de perfis e micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados.....	86
Figura 7.11 – Micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 316 referência e algumas das tratadas por DLGC obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados .....	87
Figura 7.12 – Gráfico de perfil e micrografia de nanorisco obtida por MEV com elétrons retro-espalhados da amostra de aço AISI 316 tratado a 400°C durante 6 h por DLGC .....	88
Figura 7.13 - Difratoogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço HP13Cr sem tratamento térmico e temperado em várias temperaturas a) em óleo e b) em água.....	91
Figura 7.14 - Difratoogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço HP13Cr de referência e nitretado por DL durante 6 h em diferentes temperaturas.....	93
Figura 7.15 - Difratoogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço HP13Cr de referência e nitretado por DLGC durante 6 h em diferentes temperaturas.....	94
Figura 7.16 – Micrografias de MFA da superfície das amostras de aço HP13Cr: a) referência, b) HP/GC/450/6 e c) HP/450/GC/6.....	97
Figura 7.17 – Micrografias obtidas por MFA das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DL.....	98
Figura 7.18 – Micrografias obtidas por MFA das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DLGC .....	99



Figura 7.19 – Micrografias (2D) de impressão produzida por indentação com ponta Berkovich na amostra de aço HP13Cr tratada a 450°C durante 6h por DLGC obtidas por a) MFA e b) MeV com elétrons retro-espalhados e c) seção GH da indentação obtida por MFA.....	100
Figura 7.20 – Perfis de dureza das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DL....	101
Figura 7.21 - Perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DL.....	102
Figura 7.22 - Perfis de dureza (a) e micrografias obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados (b,c,d,e) das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DLGC em diferentes temperaturas.....	103
Figura 7.23 - Perfis de dureza das amostras de aço HP13Cr referência e tratada por DLGC (HP/GC/450/6) emã sob regia camada de nitretos.....	104
Figura 7.24 – Gráfico de perfil de nanorisco da amostra HP/DL/350/6 e referência (a) e micrografias de regiões centrais de nanoriscos de amostras de aço HP13Cr referência (b), HP/DL/350/6 (c), HP/DL/450/6 (d), HP/DL/450/6 (e) obtidas por MEV.....	106
Figura 7.25 - Micrografias obtidas por MEV convencional e com elétrons retro-espalhados de nanoriscos de amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DLGC (à direita) e exibindo regiões centrais dos nanoriscos (à esquerda) .....	107
Figura 7.26 - Difratomogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço AISI 420 sem tratamento térmico e temperado a 1025 °C em óleo.....	110
Figura 7.28 - Difratomogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço AISI 420 de referência e nitretado por DL durante 6 h em diferentes temperaturas.....	111
Figura 7.29 - Difratomogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o AISI 420 de referência e nitretado por DLGC durante 6 h em diferentes temperaturas.....	112
Figura 7.30 - Micrografias da superfície das amostras de aço AISI 420: a) referência, b) 420/DL/450/6 e c) 420/GC/450/6 obtidas por MFA.....	115
Figura 7.31 - Micrografias obtidas por MFA das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL .....	116

Figura 7.32 - Micrografias obtidas por MFA das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DLGC .....	117
Figura 7.33 - Perfis de dureza das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas.....	119
Figura 7.34 - Perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas.....	120
Figura 7.35 – Perfis de dureza (a) e micrografias obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados (b,c,d,e) das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DLGC em diferentes temperaturas.....	121
Figura 7.36 – Perfis de dureza das amostras de aço AISI 420 referência e tratada por DLGC (420/GC/450/6) em região sob a camada de nitretos.....	122
Figura 7.37 – Gráficos de perfis e micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL (a,b) e micrografias das amostras de referência (c) e da amostra 420/DL/400/6 (d) obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados.....	124
Figura 7.38 - Micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DLGC obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados.....	125

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composições aproximadas de baixa, média e alta liga de aços inoxidáveis supermartensíticos .....	32
Tabela 6.1- Composições dos aços AISI 316, AISI 420 e HP13Cr (% em peso).....	61
Tabela 6.2 - Nomenclatura das amostras tratadas.....	65
Tabela 7.1 - Fases Identificadas por difração de raios-X na geometria Bragg-Brentanno em amostras de aço AISI 316 nitretados por DL e DLGC .....	75
Tabela 7.2 - Espessura das camadas modificadas e depositadas e dureza medida por II (medidas à 200 nm de profundidade) das amostras de aço AISI 316 tratadas por DL e por DLGC.....	85
Tabela 7.3 - Carga crítica de resistência ao risco, profundidade máxima e recuperação elástica (sob carga de 200 mN) em amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL e por DLGC .....	89
Tabela 7.4- Fases Identificadas por difração de raios X na geometria Bragg-Brentanno nas amostras de aço HP13Cr de referência e nitretadas.....	95
Tabela 7.5 - Rugosidade média ( $R_a$ ) das amostras de aço HP13Cr.....	96
Tabela 7.6 – Espessura das camadas modificadas e depositadas e dureza medida por II das amostras de aço HP13Cr tratadas por DL e por DLGC.....	105
Tabela 7.7- Carga crítica de riscamento, profundidade máxima e recuperação elástica de aço HP13Cr referência e tratadas por DL e por DLGC.....	108
Tabela 7.8- Fases identificadas por difração de raios X na geometria Bragg-Brentanno nas amostras de aço AISI 420 de referência e nitretadas.....	113
Tabela 7.9 - Rugosidade média ( $R_a$ ) das amostras de aço AISI 420.....	113

Tabela 7.10 - Espessura das camadas modificadas e depositadas e dureza medida por II das amostras de aço AISI 420 tratadas por DL e por DLGC.....123

Tabela 7.11 - Carga crítica de riscamento, profundidade máxima e recuperação elástica das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL e por DLGC.....126

## SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	8
LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS.....	11
LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABELAS.....	17
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO.....	22
1.1 Objetivos.....	24
1.2 Organização do Trabalho.....	24
CAPÍTULO 2 - AÇOS INOXIDÁVEIS.....	25
2.1 Estruturas cristalinas da ferrita, da austenita e da martensita.....	26
2.2 Aços inoxidáveis martensíticos.....	29
2.3 Aços inoxidáveis supermartensíticos.....	32
2.5 Aços inoxidáveis austeníticos.....	33
2.5 Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis.....	35
2.7 Formação de fases durante a nitretação.....	36
CAPÍTULO 3 - TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE.....	39
3.1 Tratamento de nitretação por Descarga Luminosa (DL).....	39
3.2 Tratamento de nitretação por Descarga Luminosa com Gaiola Catódica (DLGC).....	42

CAPÍTULO 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS E NANOINDENTAÇÃO.....	47
4.1 Dureza.....	47
4.2 Módulo de elasticidade.....	48
4.3 Nanoindentação e Método Oliver e Pharr.....	49
4.4 Indentador.....	52
4.5 Fraturas durante a indentação.....	53
CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS.....	56
5.1 Coeficiente de atrito.....	56
5.2- Desgaste.....	57
5.2.1- Desgaste adesivo.....	58
5.2.2- Desgaste abrasivo.....	58
5.3 – Tribologia em nanoescala.....	58
CAPÍTULO 6 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
6.1 Material .....	61
6.2 Tratamento térmico.....	61
6.3 Polimento metalográfico e limpeza.....	62
6.4 Tratamentos superficiais com descarga luminosa (DL) .....	63
6.5 Descarga luminosa com gaiola catódica (DLGC) .....	64
6.6 Nomenclatura das amostras tratadas.....	65
6.7 Difractometria de raios-X (DRX) .....	65
6.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA).....	66

6.9 Indentação instrumentada.....	67
6.10 Nanorisco.....	69
6.11 Perfilometria.....	69
<b>CAPÍTULO 7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>70</b>
7.1 AÇO AISI 316.....	70
7.1.1 Características microestruturais.....	70
7.1.2 Propriedades mecânicas.....	75
7.1.3 Nanorisco.....	85
7.2 AÇO HP13Cr.....	90
7.2.1 Características microestruturais.....	90
7.2.2 Características morfológicas.....	95
7.2.3 Propriedades Mecânicas.....	97
7.2.4 Nanorisco.....	105
7.3 AÇO AISI 420.....	109
7.3.1 Características microestruturais.....	109
7.3.2 Características morfológicas.....	113
7.3.3 Propriedades Mecânicas.....	115
7.3.4 Nanorisco.....	123
7.4 Considerações gerais.....	127
<b>CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>131</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>134</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>135</b>

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO**

O primeiro relato de resistência à corrosão em ligas ferro-cromo é atribuído ao francês Berthier, que em 1821 descreveu a resistência à corrosão de uma liga por ele desenvolvida com 1,5 % em peso de Cr, recomendando o uso desta liga na cutelaria. Porém Berthier observou que com o aumento do teor de cromo na liga, a conformabilidade do aço se deteriorava drasticamente devido ao alto teor de carbono nestas ligas, então o interesse nessa pesquisa diminuiu (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Somente no início do século XX quando surgem novas técnicas de produção de ligas de baixo carbono é que há a retomada de interesse na pesquisa com ligas ferro-cromo. Nessa época o inglês Harry Brearly ao analisar uma liga ferro-cromo com aproximadamente 13 % de cromo, fez algumas observações metalográficas constatando que esta resistia à maior parte dos reagentes frequentemente usados em metalografia. Como não era atacada ou manchada quando submetida a procedimentos metalográficos da época, essa liga foi denominada por Brearly como "rustless steel", a qual posteriormente passou a ser denominada aço inoxidável (SCHEUER, 2011).

Desde então devido às suas propriedades em especial a de resistência à corrosão, a utilização dos aços inoxidáveis difundiu-se nas indústrias química, alimentícia, automotiva, petroquímica, entre outras (CALLISTER JR, 2002).

De modo concomitante existiam pesquisas relacionadas às propriedades mecânicas e tribológicas desses materiais, visando à adequação de tais propriedades às atividades onde eram empregados com o objetivo de aumentar a durabilidade das peças, o que levou a uma busca por técnicas de tratamentos de superfície.

Dentre as várias técnicas empregadas na atualidade, destaca-se a Nitretação Iônica por Descarga Luminosa (DL) que é um processo tecnológico caracterizado por: emprego de baixas temperaturas; de pequenos tempos de tratamento; facilidade de automação do processo; pelo menor consumo de energia; pela ampla possibilidade de composição de atmosferas de tratamento; pela obtenção de camadas modificadas com diversas possibilidades de conformação de espessuras e de composição química e morfológicas resultantes. (SUCHENTRUNK, 1997; ALVES JR, 2001).



Na caracterização do revestimento observa-se que o processo DL para o tratamento de peças com geometria complexa pode algumas vezes levar ao surgimento de efeitos indesejáveis, tais como o efeito de borda ou efeito de cátodo oco ou mesmo produzir um aumento na rugosidade superficial. Como procedimento para a redução de tais efeitos indesejáveis existe o relato do emprego da gaiola catódica na configuração da nitretação iônica por DL como uma nova técnica denominada Nitretação Iônica por Descarga Luminosa com Gaiola Catódica patenteada por Dr. Clodomiro Alves Júnior e colaboradores (patente número PI0603213-3, ALVES JR, et. al., 2006). O equipamento para esta nova técnica é basicamente o mesmo da DL convencional, porém com a inserção de uma gaiola metálica posicionada ao redor de um disco cerâmico que serve de suporte para a amostra que deve ficar isolada do cátodo no interior da gaiola. Neste arranjo, o plasma atua sobre a gaiola e não sobre a superfície da amostra. Por consequência os íons bombardeiam as paredes dos furos da gaiola arrancando átomos que se recombinam e são depositados na superfície da amostra ou difundem para o interior da do volume da amostra (DAUDT, 2012). Na técnica de DLGC, de acordo com a literatura, a rugosidade das amostras tratadas é bastante inferior das tratadas por DL nos mesmos parâmetros (DE SOUSA, 2007; RIBEIRO et. al., 2008).

Do que se tem conhecimento e, se pode verificar na literatura não existem trabalhos publicados sobre nitretação em aço HP13Cr e trabalhos que utilizem nanoindentação em aços nitretados por DLGC; e, ainda, existem muito poucos trabalhos publicados sobre nitretação em AISI 420, existe a necessidade de estudos acerca desses temas. Neste contexto, este trabalho visa o entendimento das características estruturais e morfológicas, bem como das propriedades mecânicas e relacionadas à nanotribologia das amostras nitretadas por DL e DLGC. Através deste entendimento, este trabalho oferece contribuições relacionadas às características e propriedades dos aços nitretados. Poderá também contribuir tecnologicamente, pois através deste estudo os três aços analisados poderão ter algumas de suas características e propriedades maximizadas para a finalidade a qual se destinam pela indústria com o auxílio das técnicas de DL e DLGC. A técnica de nanoindentação utilizada na determinação das propriedades mecânicas possui grande influência da rugosidade. E, como não foram encontrados trabalhos na literatura sobre rugosidade de amostras de aços martensíticos e supermartensíticos tratados por DL e DLGC, realizou-se um estudo visando estudar a variação da rugosidade de acordo com os parâmetros de tratamento para melhor entendimento da influência da rugosidade nos ensaios de nanoindentação.

No presente trabalho investigam-se em nanoescala as propriedades mecânicas e tribológicas de três classes de aços inoxidáveis: austenítico (AISI 316), martensítico (AISI 420) e supermartensítico (HP13Cr) submetidos a tratamentos nas técnicas de DL Convencional e DL com Gaiola Catódica (DLGC).

## **1.1 Objetivos**

### **Objetivo Geral**

- Caracterizar propriedades mecânicas e tribológicas dos aços inoxidáveis AISI 316, AISI 420 e HP13Cr submetidos a nitretação por DL ou DLGC;

### **Objetivos Específicos**

- Nitretar amostras de aços inoxidáveis AISI 316, AISI 420 e HP13Cr por DL ou DLGC;
- Caracterizar a microestrutura das amostras por meio da análise de difração de raios X (DRX);
- Caracterizar a morfologia das superfícies amostras por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterizar as amostras quanto às propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) por indentação instrumentada;
- Caracterizar as amostras quanto à resistência ao risco pela técnica de nanorisco;
- Identificar quais das técnicas empregadas neste trabalho, no que diz respeito ao comportamento tribo-mecânico, é mais adequada para o tratamento das superfícies dos aços estudados, de acordo com seu emprego tecnológico.

## **1.2 Organização do Trabalho**

No capítulo 2, são descritas as principais características e propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos, martensíticos e supermartensíticos. No capítulo 3, as técnicas de tratamento utilizadas no trabalho: DL e DLGC são descritas. No capítulo 4, descreve-se as propriedades mecânicas e no capítulo 5 as propriedades tribológicas dos aços inoxidáveis. No capítulo 6 são apresentados os materiais e métodos empregados no trabalho. No capítulo 7 são apresentados os resultados e as discussões acerca dos mesmos. No capítulo 8 apresenta-se as conclusões. A seguir apresenta-se as referências utilizadas neste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis baseiam-se em sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni constituindo-se em um grupo de aços de alta liga onde o cromo é considerado o elemento constituinte mais importante, pois tem fundamental importância no seu caráter inoxidável. Para ser considerado inoxidável o aço deve ter um mínimo de 10,5 % em peso de cromo, que é a menor porcentagem de cromo necessária para a formação de uma camada superficial, estável e passiva de óxidos de cromo, que protege as camadas superficiais da corrosão (CHIAVERINI, 1990; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Devido a resistência à corrosão e ao alto potencial para aplicações tecnológicas foram desenvolvidos aços inoxidáveis com diferentes composições químicas que são usualmente classificados, de acordo com a microestrutura que apresentam em temperatura ambiente, como: martensíticos ; ferríticos; e austeníticos. Existem ainda os aços inoxidáveis: endurecíveis por precipitação, duplex, superduplex, superausteníticos, superferríticos e supermartensíticos. Os aços inoxidáveis duplex contêm ~50 % de fase austenita e ~50 % de fase ferrita e os endurecíveis por precipitação são assim chamados devido à formação de precipitados e ao endurecimento obtido pelo tratamento térmico de envelhecimento (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Cada tipo de aço anteriormente citado possui diferentes aplicações de acordo com suas características. O aço duplex, por exemplo, é utilizado na extração de petróleo e gás em oleodutos e gasodutos, porém os elevados teores de níquel comprometem seu uso do ponto de vista econômico. Então, como alternativa de menor custo para substituição dos aços duplex na extração de petróleo e gás foram introduzidos nos anos 90 os aços inoxidáveis supermartensíticos. Estes possuem ainda propriedades comparáveis aos duplex e soldabilidade superior à classe padrão mantensítica. Estas propriedades são consequência de melhoramentos, mas principalmente da redução do teor de carbono a 0,02 % em peso ou menos (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

A seguir, apresenta-se as estruturas cristalinas da ferrita, austenita e martensita e uma descrição dos aços inoxidáveis martensíticos, supermartensíticos e austeníticos que são objeto de estudo neste trabalho. A descrição sobre a influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis encerra o capítulo.

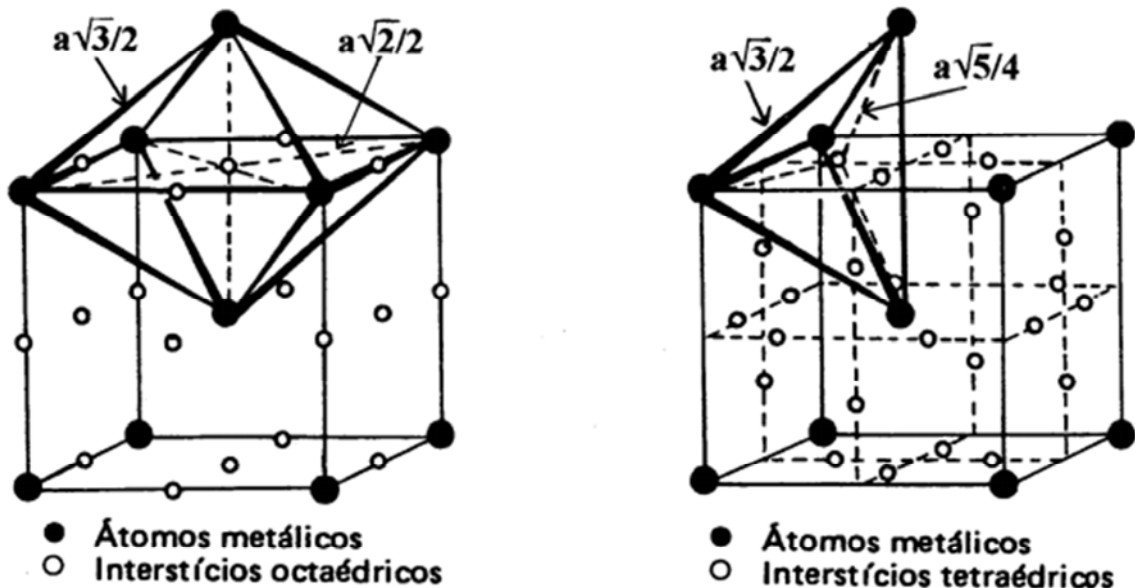
## 2.1 Estruturas cristalinas da ferrita, austenita e martensita

Os aços inoxidáveis podem apresentar as seguintes fases: a austenita (fase  $\gamma$ ), a ferrita (fase  $\alpha$ ) e a martensita (fase  $\alpha'$ ).

A ferrita de estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) possui interstícios tetraédricos e octaédricos sendo os maiores os tetraédricos. Os interstícios octaédricos encontram-se nos centros das faces e das arestas do cubo (Figura 2.1 a) e, são menores que os interstícios tetraédricos posicionados entre dois átomos de aresta e dois átomos centrais de cela unitária (Figura 2.1 b) (PADILHA, 1997; ALVES JR, 2001,).

Embora o interstício tetraédrico seja maior que o octaédrico na estrutura CCC, os interstícios octaédrais são energeticamente mais favoráveis a introdução de átomos intersticiais. Isto ocorre, pois nos interstícios octaédricos é necessário o deslocamento de dois átomos vizinhos de ferro para a introdução de átomos intersticiais, enquanto que, nos interstícios tetraedrais, é necessário o movimento de quatro átomos.

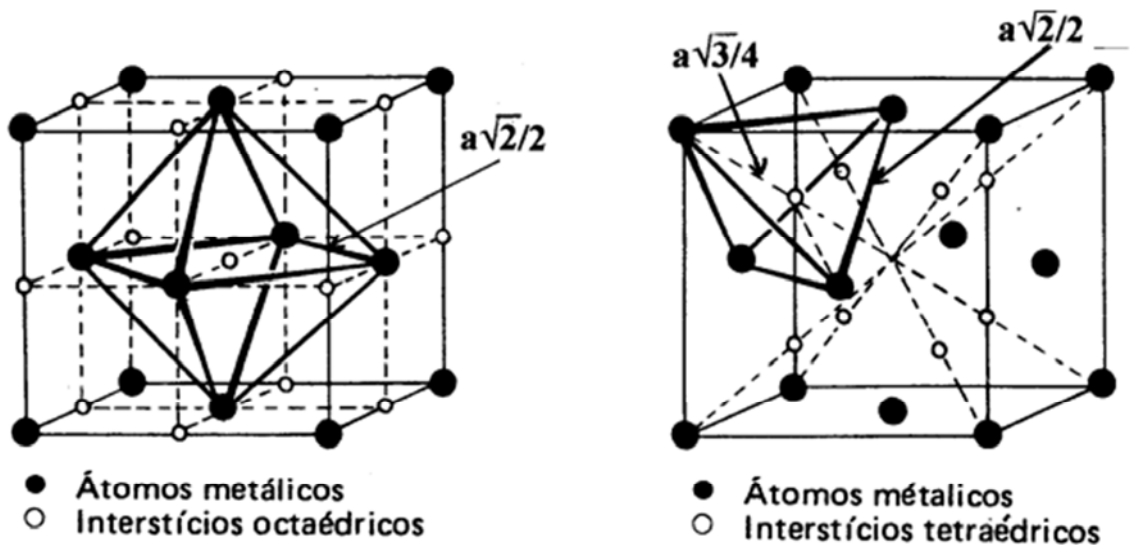
Figura 2.1 - Sítios intersticiais da ferrita: (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos



Fonte: Adaptado de PADILHA, 1997, p. 113.

A estrutura CFC (cúbica de face centrada) da austenita, embora mais compacta que a estrutura CCC da ferrita, possui sítios octaédrais maiores que os encontrados na ferrita. Os interstícios octaédricos da austenita encontram-se no centro do cubo e no centro das arestas (Figura 2.2 a). Os interstícios tetraédricos estão posicionados entre o centro do cubo e os vértices (Figura 2.2 b) (PADILHA, 1997; ALVES JR, 2001).

Figura 2.2 - Sítios intersticiais da austenita: (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos

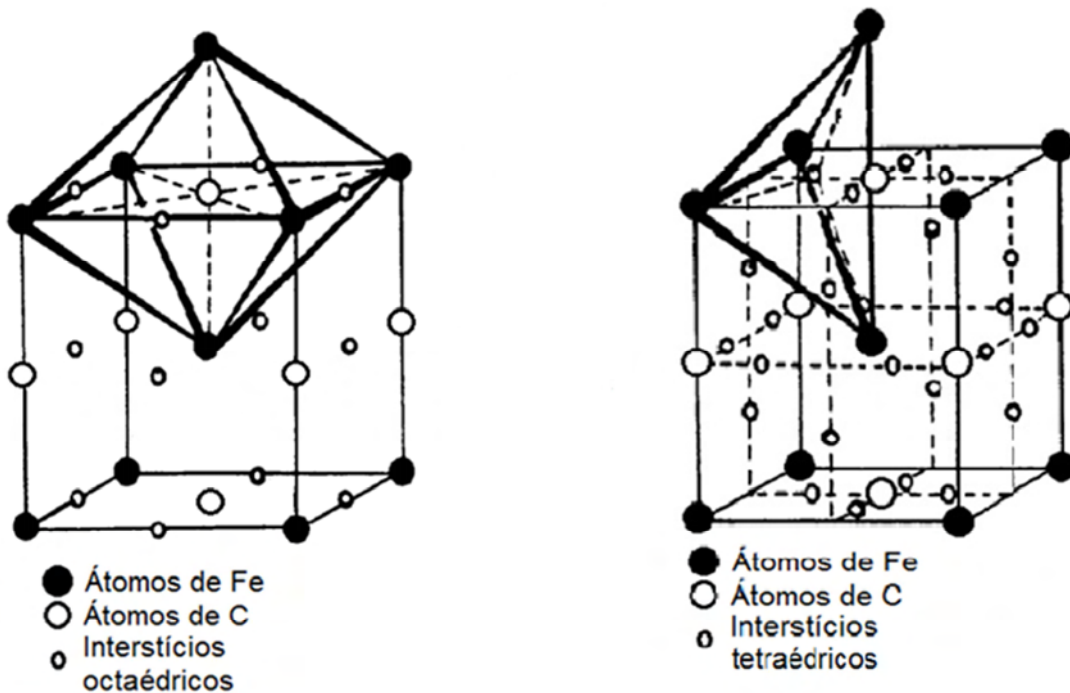


Fonte: Adaptado de PADILHA, 1997, p. 112.

Por meio do tratamento térmico de têmpera<sup>1</sup> da austenita em aços contendo carbono até a temperatura ambiente obtém-se a formação de martensita, uma estrutura tetragonal de corpo centrada (TCC) muito dura na qual o carbono, inicialmente ocupava posições intersticiais na austenita, ou seja, em solução sólida e, permanece em solução na nova fase (HONEYCOMBE, 1981). A martensita possui interstícios tetraédricos e octaédricos em posições semelhantes as da estrutura CCC da ferrita sendo que o carbono ocupa os interstícios octaédricos na direção do eixo  $z$  como mostrado na Figura 2.3.

<sup>1</sup> Tratamento térmico que promove a solubilização do aço. A amostra é aquecida até a temperatura de estabilidade da austenita, permanecendo nessa temperatura por determinado tempo e, em seguida é resfriada rapidamente. Os meios de resfriamento comumente utilizados são ar, água e óleo mineral (CALLISTER, 2002).

Figura 2.3 - Sítios intersticiais da martensita: (a) interstícios octaédricos e (b) interstícios tetraédricos



Fonte: Adaptado de HONEYCOMBE, 1981, p. 121.

As dimensões dos átomos de carbono e nitrogênio são bastante pequenas em relação dos átomos de ferro e, deste modo podem formar uma solução sólida intersticial (soluto intersticial) na rede cristalina. A solubilidade destes elementos é maior na estrutura CFC da austenita do que na estrutura CCC da ferrita em virtude dos maiores interstícios octaédricos. As solubilidades de nitrogênio na ferrita e na austenita, por exemplo, a 590 °C são de 0,10 % e 2,35 % em peso, respectivamente. E, as solubilidades de carbono nas estruturas da ferrita e da austenita são de 0,02 % e 0,80 em peso respectivamente a 723 °C (PADILHA, 2000; ALVES JR, 2001; HONEYCOMBE, 1981). Como a estrutura cristalina da martensita é similar a da ferrita, espera-se que a solubilidade de elementos nessas estruturas deve ser próxima, deste modo a solubilidade de nitrogênio na martensita é inferior a da austenita.

Elementos como o manganês, níquel, cromo e outros constituintes de aços possuem átomos com dimensões muito maiores e próximas das do ferro e, conseqüentemente formam solução sólida substitucional (soluto substitucional) (PADILHA, 2000; ALVES JR, 2001; HONEYCOMBE, 1981).

## 2.2 Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas ferro-cromo com teor de Cr entre 11,5 % e 18,0 % em peso e alto teor de C (0,06 à 1,20 % em peso) e são assim denominados por possuírem microestrutura martensítica (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990).

Possuem ainda elevada temperabilidade, característica esta que permite a muitos aços desta classe ser temperados ao ar, porém sendo necessário um tratamento de revenimento<sup>2</sup> posterior para produzir uma boa combinação entre as propriedades de resistência, tenacidade e ductilidade (CHIAVERINI, 1990). São ligas ferromagnéticas que podem ser trabalhadas tanto a quente quanto a frio, sobretudo quando o teor de carbono for baixo. Não possuem tão boa resistência à corrosão quando comparado a outras classes de aços inoxidáveis. Isto se deve à quantidade relativamente baixa de Cr e alta quantidade de C em liga (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Esses aços podem ser agrupados em três grupos de acordo sua susceptibilidade à fratura a frio, e à fratura induzida por hidrogênio. Como o carbono nos aços martensíticos é em maior escala responsável pela dureza, que influencia diretamente a susceptibilidade à fratura a frio, estes aços são agrupados pelo seus teores de carbono. O primeiro grupo de menor teor de carbono com composição igual ou menor a 0,06 % em peso limita a dureza a um valor máximo de 35 HRC (HCR = dureza Rockwell-C). O segundo grupo consiste em aços com teor médio de carbono entre 0,06 a 0,3 % em peso e a dureza desse grupo de aços, após têmpera, varia de 35 a 55 HRC, e que apresenta grande risco de fratura. O terceiro grupo é composto por aços de alto teor de carbono acima de 0,3 % em peso e dureza após tempera de 55 a 65 HRC (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990).

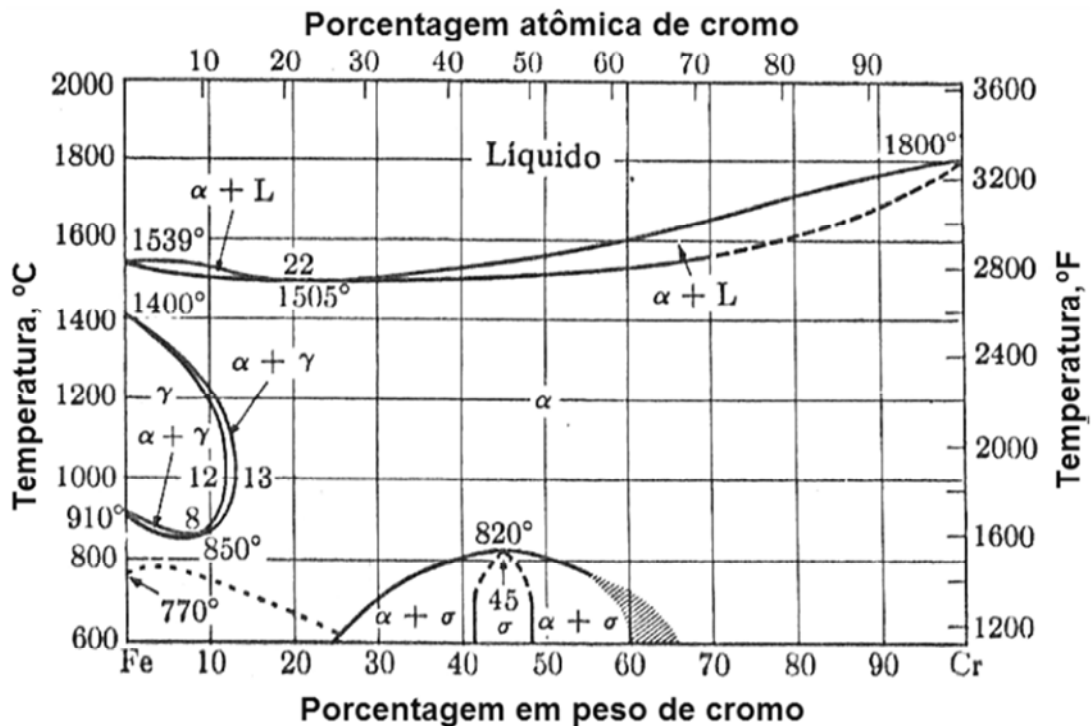
No estado recozido aços martensíticos podem apresentar microestrutura ferrítica e precipitados de carbonetos de cromo devido a temperaturas de recozimento menores que 800 °C. Dessa forma, muitos desses aços no estado recozido têm grande parte de seu conteúdo de cromo precipitado, e retirado da solução sólida substitucional. Como nesta condição não há um mínimo de 10,5 % em peso de solução sólida substitucional de cromo, esses aços não possuem boa resistência à corrosão atmosférica. Para possuírem boa resistência a corrosão estes aços devem passar pelo tratamento térmico de têmpera, onde a ferrita se transforma em austenita e os carbonetos são solubilizados. Em seguida a austenita se transforma em martensita durante o resfriamento rápido (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

---

<sup>2</sup> Tratamento térmico realizado após a têmpera que tem o objetivo de aliviar as tensões induzidas no material por esse processo (CALLISTER JR, 2001).

No diagrama de fase do sistema Fe-Cr (Figura 2.4) podemos observar um campo monofásico austenítico à esquerda de 0 a 12 % *em* peso de Cr e entre as temperaturas de 850 a 1400 °C, onde a austenita é estável, possibilitando a têmpera. Em condições de resfriamento lento a austenita formada nesse campo se transformará em ferrita e quando resfriada rapidamente essa austenita poderá formar martensita (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Figura 2.4 - Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Fe-Cr



Fonte :Adaptado por SCHEUER, 2011, p. 25 de LIPPOLD e KOTECKI, 2005, p. 9.

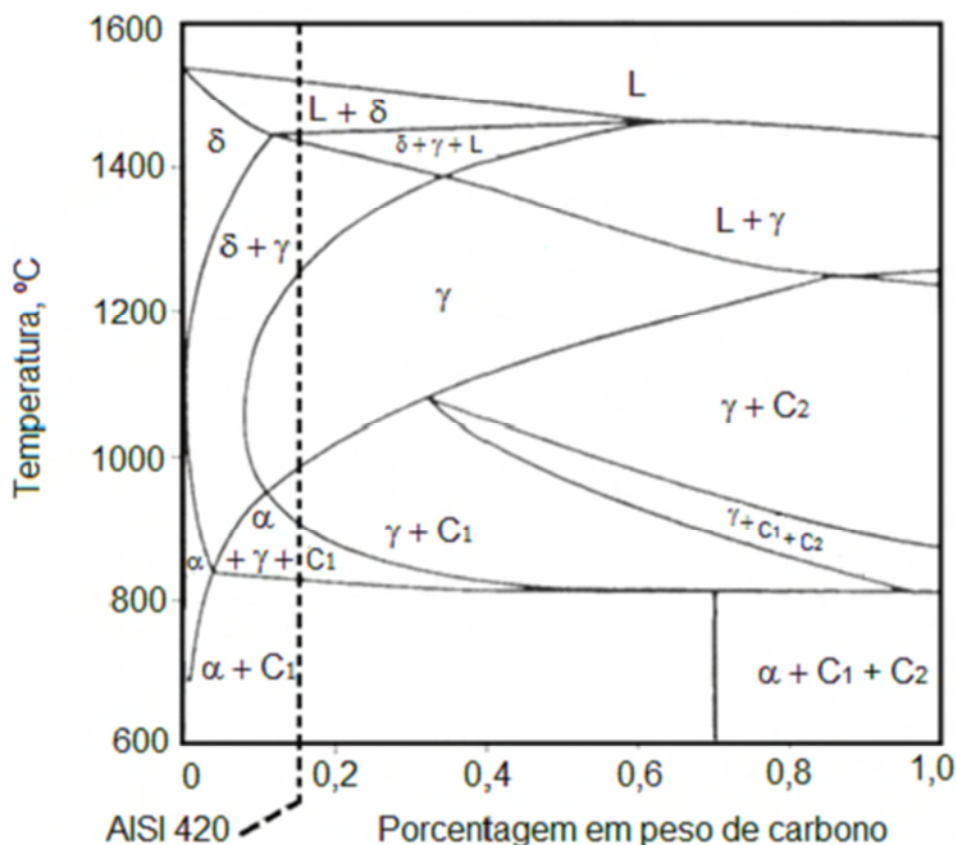
Nesse sistema Fe-Cr, a introdução de elementos de liga modifica características de transformações de fase. Por exemplo a expansão e ou contração do campo de estabilidade da austenita e da ferrita, deslocamento das curvas de transformação sob resfriamento contínuo, formação de novas fases/intermetálicas, etc (SCHEUER, 2011). É necessário conhecer estas modificações para o entendimento da microestrutura de aços, de suas características de tratamento térmico e da relação entre a microestrutura e suas propriedades. Ao se adicionar, por exemplo, carbono ao sistema Fe-Cr ocorre a formação de carbonetos complexos como elementos de liga (PINEDO, 2000; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

A Figura 2.5 apresenta uma seção pseudobinária do diagrama de sistema Fe-Cr para a composição fixa de 13,0 % *em* peso de cromo. No aço AISI 420 a solidificação inicia-se pela formação da fase ferrita, em seguida observa-se a formação de austenita ou de uma mistura desta com ferrita ao término da solidificação. Posteriormente observa-se que no resfriamento toda a ferrita transforma-se em austenita. Em temperaturas abaixo de 800 °C, as



fases de equilíbrio são ferrita e carboneto ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). Para o aço AISI 420, é possível obter a fase austenita em temperaturas entre  $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$ , essa é a faixa de temperatura onde é possível realizar a têmpera neste aço (LIPPOLD e KOTECKI, 2005, SCHEUER, 2011).

Figura 2.5 – Diagrama pseudobinário Fe-13Cr com o conteúdo de carbono do aço inoxidável AISI 420 sobreposto



Fonte: Adaptado por SCHEUER, 2011, p. 26 de LIPPOLD e KOTECKI, 2005, p. 60.

Nota:  $\text{C}_1$  e  $\text{C}_2$  referem-se à  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_7\text{C}_3$  respectivamente.

A martensita no estado temperado não pode ser utilizada para a maioria das aplicações, pois tensões internas são introduzidas durante a têmpera tornando o aço muito duro e ao mesmo tempo muito frágil. A ductilidade e a tenacidade da martensita podem ser melhoradas através de um tratamento de alívio de tensões internas conhecido como revenimento (revenido), realizado a baixa temperatura e que consiste em tratamento térmico em que a amostra é aquecida até à temperatura recomendada, em tempo suficiente para atingir uma temperatura uniforme, sendo finalmente arrefecida até à temperatura ambiente ao ar (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990).

### 2.3 Aços inoxidáveis supermartensíticos

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são ligas essencialmente baseadas nas ligas ferrosas contendo cromo, níquel e molibdênio. Seu nome é baseado na sua microestrutura martensítica obtida após resfriamento até a temperatura ambiente (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Devido ao seu teor de liga relativamente baixo, são menos dispendiosos que as ligas austeníticas e duplex. São usados atualmente na indústria petroquímica em oleodutos e gasodutos de coleta, que contêm produtos com alto teor de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), antes da separação e tratamento do petróleo (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Esses aços têm propriedades comparáveis e soldabilidade superior às classes padrão martensíticas. Essa melhoria em relação à soldabilidade é conseguida principalmente por meio da redução de carbono a 0,02 % em peso ou menos permitindo a formação de uma martensita "mole" de baixo carbono (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Para compensar a redução em carbono, níquel é adicionado para promover a formação de austenita e expandir a região de estabilização da austenita melhorando a capacidade de endurecimento do material. Molibdênio é adicionado para melhorar a resistência à corrosão, enquanto titânio pode ser utilizado para estabilizar o carbono através da formação de TiC e também atua como um refinador de grão. A Tabela 2.1 mostra composições aproximadas dessas três categorias de aços inoxidáveis supermartensíticos. Pode-se subdividir estes aços em três categorias: baixa, média e alta liga. Observa-se que a principal diferença entre as categorias é a concentração de Ni (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Tabela 2.1 – Composições aproximadas de baixa, média e alta liga de aços inoxidáveis supermartensíticos

Nível de liga	Composição nominal (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Outros
Baixa	0,01	1,5	0,2	11	1,5	-	0,5	<0,01	-
Média	0,01	0,5	0,2	13	4,5	1	0,5	0,05 <sup>a</sup>	Ti <sup>b</sup>
Alta	0,01	0,5	0,2	12	6	2,5	0,2	0,05 <sup>a</sup>	Ti ou V <sup>b</sup>

Fonte: MARSHALL, A. W., AND FARRAR, J. C. M. Welding of ferritic and martensitic 11-14 % Cr steels, Welding in the World, 45, p. 32-55, 2001

Nota: <sup>a</sup>Alguns contêm <0,01 %, outros tanto quanto 0,08 %.

<sup>b</sup> Detectado até 0,3 %.

Os elementos estão em balanço com Fe.

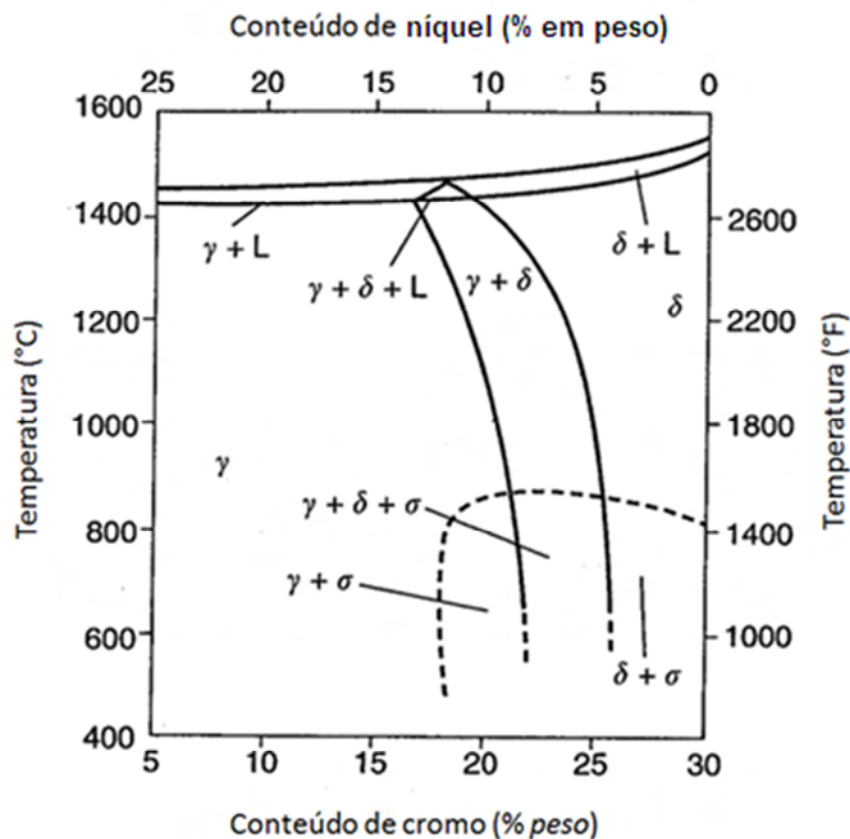
As propriedades mecânicas destes aços são comparáveis às do padrão de aços inoxidáveis martensíticos. Na condição de temperado e revenido, estes aços possuem dureza geralmente abaixo de aproximadamente 3 GPa (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

## 2.4 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais utilizados, tendo esta posição de destaque principalmente devido à sua alta resistência à corrosão em meios agressivos como atmosfera litorânea e indústrias químicas. São ligas Fe-Cr-Ni com teores de cromo e níquel de 16 a 28 % em peso e 3,5 a 37 % em peso respectivamente (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

No diagrama Fe-Cr (Figura 2.4) nota-se que a região de estabilidade da austenita compreende a faixa de temperatura entre 910 e 1400 °C com teor de cromo de até 12 % e que essa região diminui com o aumento do teor de cromo. Para expandir o campo da fase austenítica tornando-a estável a temperaturas mais baixas em teores de cromo maiores que 13 % em peso é necessário acrescentar níquel ao sistema Fe-Cr como ilustrado na Figura 2.6. Dessa forma podemos ter aços austeníticos a temperatura ambiente.

Figura 2.6 – Diagrama Fe-Cr-Ni com 70 % (peso) Fe



Fonte: Adaptado de LIPPOLD e KOTECKI, p.149.

Esses aços austeníticos podem ser divididos em dois grupos: aços cromo-níquel e aços cromo-manganês-níquel, sendo que a maior parte dos aços comumente empregados pertence ao primeiro grupo. No primeiro grupo, os mais conhecidos são os 18-8 (onde o teor

médio de cromo é 18 % e de níquel 8 %). O segundo grupo foi desenvolvido durante a Segunda Guerra Mundial e, em razão da menor disponibilidade de níquel, parte do níquel (cerca de 4 %) era substituído por outros elementos de tendência austenitizante, como o manganês (em torno de 7 %) e o nitrogênio (em teores não superiores a 0,25 %) (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990; PADILHA e GUEDES, 1994).

Um fenômeno indejável que pode ocorrer nestes aços é a corrosão intergranular devido a precipitação de carbeto de cromo. Para evitá-la podem ser adicionados ao aço elementos tais como titânio e nióbio, pois estes fixam o carbono na forma de carbetos de titânio e nióbio (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; PADILHA e GUEDES, 1994).

Os aços inoxidáveis austeníticos têm como propriedades não serem magnéticos e endurecíveis e, quando encruados, o aumento da dureza que se verifica é bem superior ao que se encontraria, sob mesma deformação, em outros aços. Esse aumento da dureza nesta condição ocorre devido à instabilidade da austenita que, mediante o efeito das tensões do encruamento transforma-se parcialmente em ferrita supersaturada de carbono, nas mesmas condições que uma martensita. Podendo-se ainda classificar os aços austeníticos pelos níveis de resistência que se consegue pelo encruamento, desde o tipo recozido mole até o tipo inteiramente duro (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; HONEYCOMBE, 1981; CHIAVERINI, 1990; PADILHA e GUEDES, 1994).

Nestes aços, à medida que o teor de níquel aumenta, o efeito do encruamento é menos pronunciado devido à ação estabilizadora desse elemento. O reaquecimento a temperaturas moderadas do aço encruado (que se encontrará no estado ferrítico) restaura a austenita (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990; PADILHA e GUEDES, 1994).

As propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos dependem da condição do material, ou seja, se ele se encontra no estado recozido ou encruado (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990; PADILHA e GUEDES, 1994).

As propriedades mecânicas também são influenciadas pela forma do produto acabado ou semi-acabado (barras, fios, tiras, chapas, etc) (CHIAVERINI, 1990).

## 2.5 Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis

Apresenta-se a seguir a função de cada elemento constituinte dos aços inoxidáveis (PADILHA e GUEDES, 1994; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; DONG, 2010; CHIAVERINI, 1990, ASSMANN, 2011; HONEYCOMBE, 1981).

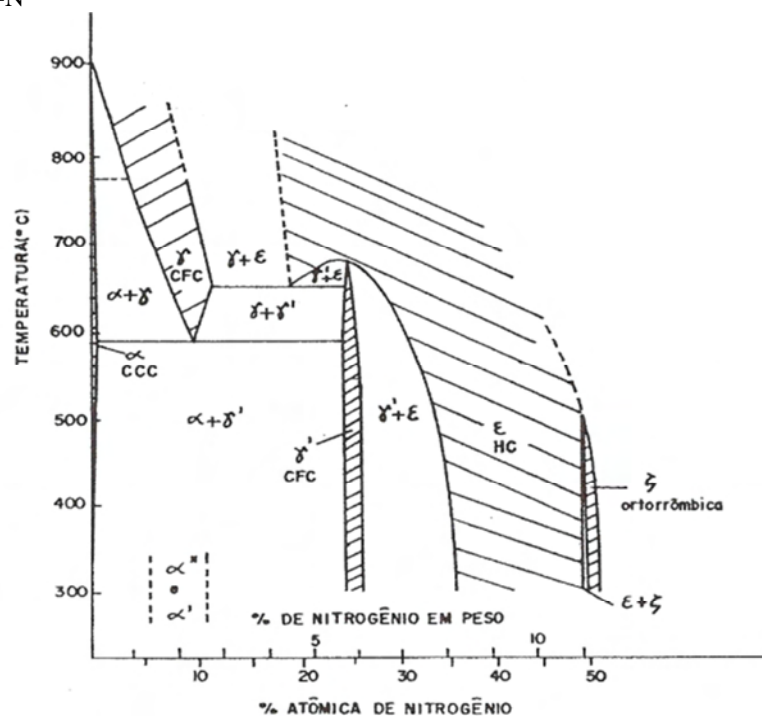
- **Cromo:** É o elemento estabilizador da ferrita e forma um filme de óxidos resistente à corrosão e oxidação em percentuais mínimos de 10,5 % em peso deste elemento na liga. É ainda um forte formador de carbeto e favorece a formação das fases intermetálicas  $\sigma$  e  $\chi$  e aumenta a dureza da ferrita por solução sólida.
- **Níquel:** Elemento estabilizante de austenita atua na diminuição da solubilidade de carbono e nitrogênio.
- **Molibdênio:** Adições de molibdênio nas diferentes classes de aços inoxidáveis possuem diferentes finalidades: nos aços austenítico, ferrítico, e duplex, o Mo é adicionado em quantidades de até 6 % ou mais. Em super-austeníticos, é adicionado a fim de melhorar a resistência à corrosão. Em aços martensíticos é formador de carbeto sendo que o molibdênio é ainda um elemento estabilizante de ferrita.
- **Manganês:** Elemento eficaz na estabilização da austenita aumenta a solubilidade de N e C e tem pouco efeito sobre a fragilização.
- **Silício:** Esta presente na maioria dos aços inoxidáveis e tem função desoxidante durante a fusão, quando presente em níveis de 4 a 5 % em peso melhora a capacidade de resistência à corrosão, atua na melhora da fluidez de aços fundidos e na estabilização da austenita.
- **Titânio:** Formador de carbeto/nitreto promove a solubilidade de C e N, reduz a corrosão intergranular e estabiliza a ferrita na microestrutura.
- **Vanádio:** Estabiliza a ferrita na microestrutura e forma carbeto/nitreto, além de aumentar a solubilidade de C e N.
- **Cobre:** Promove uma reação de precipitação que endurece a liga. Elemento estabilizante de austenita.
- **Fósforo:** Aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste, mas diminui a resistência ao choque aumentando a fragilidade do material.
- **Enxofre:** Melhora a usinabilidade do aço, porém diminui a resistência a corrosão. Sua presença torna o aço mais frágil durante trabalhos a quente.

- **Nitrogênio:** Nos aços inoxidáveis duplex, o nitrogênio é adicionado para aumentar a resistência à corrosão. Em solução sólida aumenta a resistência mecânica e promove a formação de austenita.
- **Carbono:** Promove a formação de austenita e possibilita a transformação de austenita em martensita. Em solução sólida aumenta a resistência mecânica.

## 2.6 Formação de fases durante a nitretação

Como comentado anteriormente, na seção 2.1, a solubilidade de nitrogênio na ferrita a 590 °C é de 0,1% em peso; quando o teor de nitrogênio ultrapassa esse limite de solubilidade ocorre a formação de precipitados denominados nitretos. No diagrama Fe-N (Figura 2.7) observa-se que, quando é excedido o teor de nitrogênio, o primeiro nitreto a se formar é denominado de  $\gamma'$  (de estequiometria  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) com estrutura cristalina cúbica de face centrada, estável até a temperatura de 680 °C. Caso o teor de nitrogênio exceda 6,1 % em peso, ocorre precipitação simultânea do nitreto  $\varepsilon$  (de estequiometria  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ), de estrutura cristalina hexagonal compacta. No ferro pode ocorrer a precipitação do nitreto  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\text{-}\alpha''$  de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, que evolui para a fase  $\gamma'$  quando em aquecimento. Ocorre ainda a precipitação da fase  $\text{Fe}_2\text{N-}\zeta$  de estrutura cristalina ortorrômbica que se transforma em fase  $\varepsilon$  durante o aquecimento (PINEDO, 2000; ALLENSTEIN, 2007).

Figura 2.7 –Diagrama Fe-N



Fonte: ALLENSTEIN, 2007, p. 32.

Durante o processo de nitretação ocorre geralmente a formação de duas camadas distintas conhecidas como (i) camada ou zona de compostos (C.C.), formada das fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N em uma matriz de ferro ou nitretos dos elementos de liga presentes no aço e que se situa na superfície mais externa do material e (ii) zona de difusão (Z.D.), formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz e alguns precipitados dispersos de nitretos de ferro ou nitretos dos elementos de liga presentes no aço (ALVES JR, 2001).

O fenômeno da difusão possui tratamento matemático pelas duas leis de Fick da difusão (CALLISTER JR, 2002; HONEYCOMBE, 1981; PADILHA, 1997). Aplicando as leis de Fick da difusão podemos obter uma relação entre a profundidade de nitretação ( $x$  em m), o tempo de nitretação ( $t$  em s) e o coeficiente de difusão ou difusividade ( $D$  em m<sup>2</sup>/s) (PINEDO, 2000).

$$x \propto \sqrt{D \cdot t} \quad (2.1)$$

Onde, a difusividade  $D$  é dada pela seguinte equação:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.2)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $D_0$  é uma constante,  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $Q$  é a energia de ativação.

O coeficiente de difusão dos solutos intersticiais é várias ordens de grandeza menor do que os dos solutos substitucionais de modo que o movimento de elementos substitucionais é muito mais lento do que os intersticiais, tanto na ferrita como na austenita. Comparando os coeficientes de difusão de solutos intersticiais e substitucionais nas estruturas da ferrita e da austenita, observa-se que os coeficientes de difusão em todos os casos são sempre maiores na estrutura da ferrita. Isto ocorre porque a ferrita tem uma estrutura menos compacta que a austenita respondendo mais facilmente a ativação térmica permitindo uma maior facilidade de movimento através da estrutura de lacunas e átomos de soluto a ela associados. As energias de ativação de um dado elemento também são sempre menores quando ele se difunde na ferrita do que na austenita (HONEYCOMBE, 1981).

Pinedo (2000) calculou o coeficiente de difusão de nitrogênio no aço AISI 420 e obteve um valor próximo e um pouco inferior ao reportado para o ferro  $\alpha$  puro cuja estrutura

crystalina é a CCC (ferrita). Pinedo, utilizando dados da literatura, calculou os coeficientes de difusão para outros aços martensíticos e, mostrando que os resultados obtidos para o aço AISI 420 estão em concordância com os resultados obtidos para outros aços martensíticos. Deste modo, o coeficiente de difusão de nitrogênio na martensita é sempre próximo e ligeiramente inferior ao reportado para o ferro  $\alpha$  puro. As energias de ativação em temperaturas em torno de 400 °C para difusão do carbono em tratamentos de cementação no aço AISI 316 são de 56,7 KJmol<sup>-1</sup> (DONG, 2010) enquanto que no aço AISI 420 é menor, de 28,38 KJmol<sup>-1</sup> (SCHEUER, 2011). De modo semelhante, a energia de ativação para difusão de nitrogênio em tratamentos de nitretação é maior para o aço AISI 316 quando comparado com o aço AISI 420, de modo que o processo de difusão é mais eficiente neste último do que nos austeníticos.



## **CAPÍTULO 3**

### **TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE**

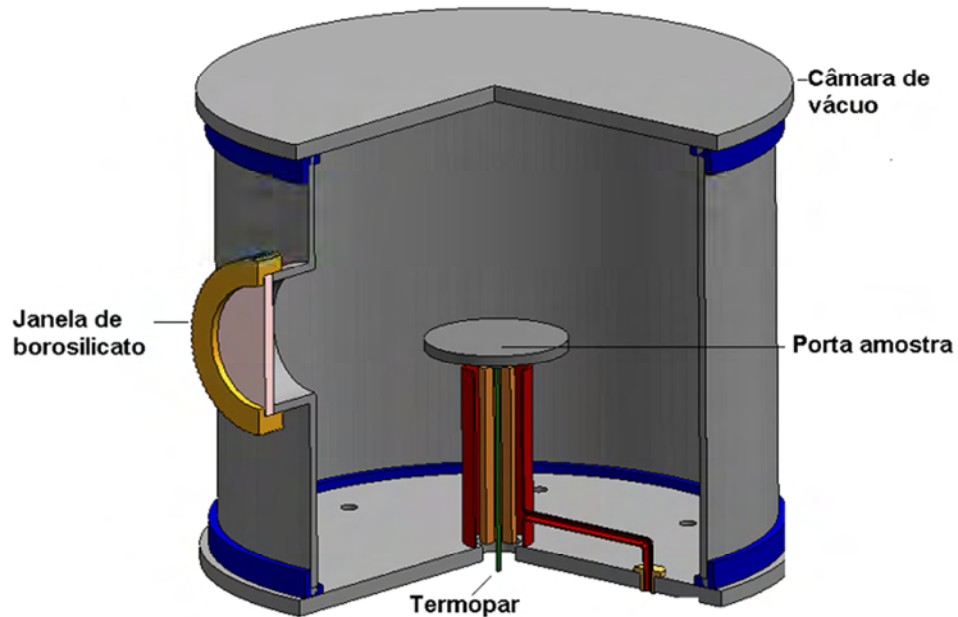
Quando espécies ionizadas são usadas para a modificação da superfície, elas podem ser empregadas de dois diferentes modos: implantação iônica e deposição assistida por plasma. Esses processos oferecem a possibilidade de variar amplamente as propriedades das camadas superficiais através do controle dos parâmetros do plasma e as possíveis combinações desses parâmetros dão origem às mais diversas técnicas de processamento de camadas superficiais por plasma (ALVES JR, 2001). Dentre as técnicas assistidas por plasma neste trabalho são investigadas a Descarga Luminosa Convencional (DL) e a Descarga Luminosa com Gaiola Catódica (DLGC).

#### **3.1 Tratamento de nitretação por Descarga Luminosa (DL)**

A técnica de Descarga Luminosa (DL), também conhecida como nitretação iônica ou nitretação por plasma e, ficou assim conhecida por operar nesse regime de descarga luminosa no qual a quantidade de excitação do gás é grande o suficiente para que o plasma seja visível a olho nu. A técnica foi patenteada em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial (ALVES JR, 2001).

O equipamento utilizado para DL consiste basicamente de uma câmara, uma fonte de tensão, um sistema de vácuo e um medidor de temperatura. A Figura 3.1, mostra um esquema básico de um equipamento para DL. A diferença de potencial é aplicada entre o porta amostra (cátodo) e a câmara (ânodo).

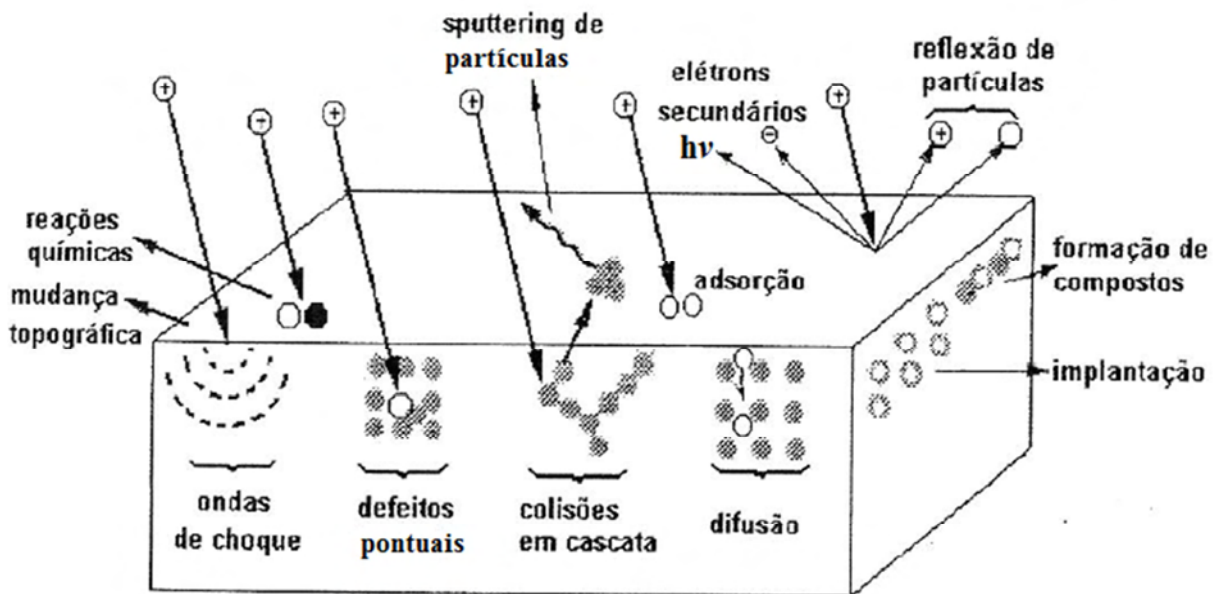
Figura 3.1- Esquema básico de um equipamento para DL



Fonte: BRAZ, 2010, p.26.

Na nitretação por DL os eventos que ocorrem durante a interação do íon com a superfície a ser tratada, exposta ao plasma, possui efeito significativo nos resultados do tratamento. Na Figura 3.2 são mostrados esquematicamente os fenômenos mais relevantes que podem ocorrer durante a interação íon-superfície como implantação iônica, defeitos induzidos por radiação, adsorção de espécies de N, decapagem (do inglês sputtering) de partículas induzidas por íons e difusão de átomos de N.

Figura 3.2 – Descrição esquemática das interações íon superfície durante tratamento por DL



Fonte: ASSMANN, 2011, p.52.

Na nitretação, a energia necessária para implantar um íon num sólido é superior a 1 keV, muito acima da energia disponível em DL, deste modo a eficiência de implantação no processo de nitretação por DL é bastante baixa (RIBEIRO, 2007; ASSMANN, 2011).

O nível de energia utilizado em DL ( $< 1\text{keV}$ ) permite que os íons  $\text{N}_2^+$  e  $\text{N}^+$  penetrem até 0,9 nm e 1,8 nm, respectivamente, em um substrato de ferro criando defeitos superficiais e sub-superficiais na microestrutura. O limiar de energia para criação de defeitos num substrato de ferro é 23,59 eV para o íon  $\text{N}_2^+$  e 32,8 eV para o íon  $\text{N}^+$  (DE SOUSA, 2006).

A adsorção de átomos e moléculas de nitrogênio na superfície ocorre pelo bombardeamento dos íons que podem ser adsorvidos tanto quimicamente quanto fisicamente. Nesses processos, os níveis de energias envolvidos são baixos; na adsorção física, a energia envolvida é tipicamente de 0,1 eV e na adsorção química a energia envolvida é de  $\sim 1$  eV (DE SOUSA, 2006).

Quando um íon energético colide com a superfície da amostra, ele produzirá, além de elétrons secundários, a decaagem (do inglês sputtering) dos átomos contaminantes ou da superfície. O “sputtering” da superfície ocorre quando a energia do íon é maior que a energia de ligação dos átomos da superfície (aproximadamente 50 eV para a maioria dos metais e ligas). Esse processo pode provocar também a ejeção de átomos adsorvidos na superfície. Ao colidir, o íon pode também ser refletido pela superfície como íon de alta energia (colisão elástica) ou como uma partícula neutra (ALVES JR, 2001; ASSMANN, 2011).

Durante o processo de difusão dos íons de N, as estruturas das fases criadas na superfície da nitretação por plasma estão condicionadas à velocidade de difusão, ou seja, independe do mecanismo envolvido (vacância, interstício ou outro) sendo ativado somente pela temperatura do substrato (RIBEIRO, 2007).

A técnica de DL pode proporcionar uma melhora nas propriedades superficiais de amostras tratadas como aumento na dureza, melhora nas propriedades tribológicas e acréscimo na resistência a corrosão. Nas amostras nitretadas por DL verifica-se a formação das fases como martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha_N$ ), austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma_N$ ), fase epsilon ( $\epsilon\text{-Fe}_{2-x}\text{N}$ ), fase gama linha ( $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ) e fases de nitretos de cromo dependendo da temperatura de tratamento.

As fases  $\alpha_N$  e  $\gamma_N$  são fases metaestáveis, livres de precipitados, supersaturadas intersticialmente, com alta dureza e formam-se pela introdução intersticial de N (DONG, 2010). Essas fases possuem boa combinação entre propriedades mecânicas, comportamento

tribológico e resistência à corrosão (ASSMANN, 2011; SCHEUER, 2011). Sabe-se que a fase CrN forma-se somente em temperaturas acima de 420 °C (ASSMANN, 2011; LEPIENSKI, et. al.; 2008; NASCIMENTO, et. al., 2009; FOERSTER, et. al.; 2007; ALLENSTEIN et. al.; 2012).

No entanto, as amostras tratadas por DL sujeitas a um potencial catódico apresentam variações significativas de intensidade de campo elétrico durante o tratamento em regiões distintas como do centro para a borda da amostra apresentando o chamado ‘efeito de borda’ onde a espessura da camada modificada aumenta do centro para a borda da amostra (DE SOUSA, 2006; OYARZABAL, 2012, ASSMANN, 2011). E, como este efeito torna-se mais pronunciado em ‘cantos vivos’ e mesmo em pontas, torna-se pouco viável a aplicação da técnica de Descarga Luminosa no tratamento de peças onde se faz necessária uniformidade nas propriedades mecânicas e tribológicas como em engrenagens e facas (RIBEIRO, 2007).

Ainda na nitretação de peças com geometrias complexas pode ocorrer outro efeito denominado efeito de ‘cátodo oco’, este ocorre quando duas superfícies catodicamente polarizadas encontram-se distanciadas a valores ligeiramente maiores que duas vezes a espessura da bainha catódica (região escura próxima ao cátodo), ou seja, quando ocorre a sobreposição de regiões luminescentes do plasma. Entre essas duas superfícies, haverá uma região estreita e luminosa com uma concentração de íons resultantes da colisão de elétrons confinados que são continuamente repelidos pelas superfícies. Quando este efeito se inicia, uma elevada densidade de partículas pulverizadas e evaporadas são produzidas e ejetadas da cavidade devido ao fluxo do gás (ALVES JR, 2001; DE ARAÚJO, 2006; BARBOSA, 2007, DAUDT, 2012).

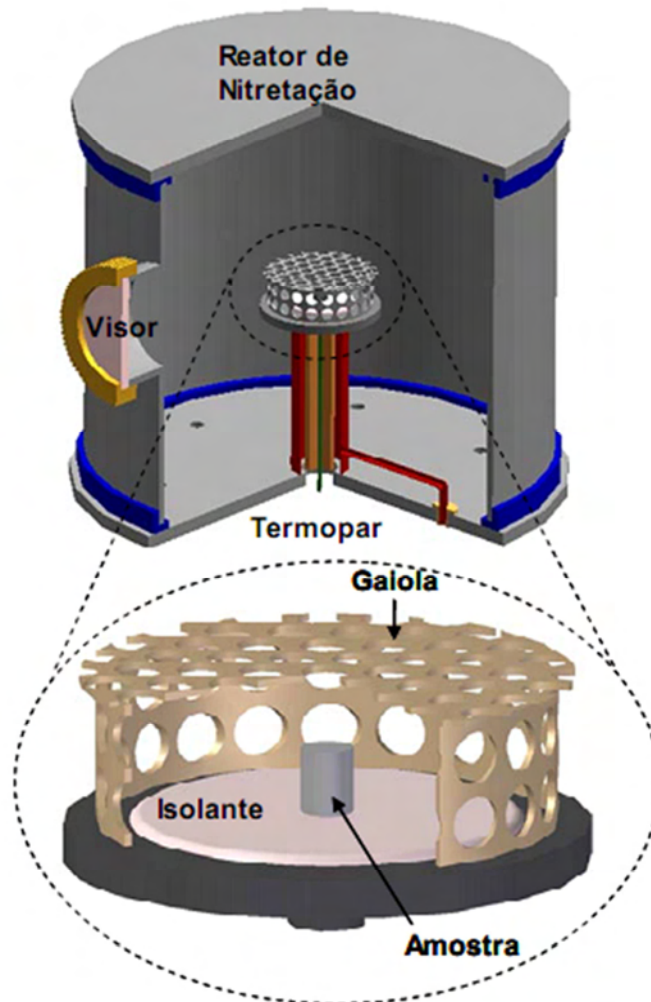
Em DL, o efeito de ‘cátodo oco’ pode ocorrer em regiões como furos ou concavidades da amostra afetando a temperatura e a taxa de “*sputtering*” na superfície próxima a esta região. Num tratamento de peças com pequenos furos ( $\varnothing \sim 5$  mm), a diferença da temperatura entre as partes planas e o fundo do furo pode chegar a mais que 100 °C (ALVES JR, 2001).

### **3.2 Tratamento de nitretação por Descarga Luminosa com Gaiola Catódica (DLGC)**

O equipamento para DLGC é o mesmo utilizado na técnica de DL com a inserção da gaiola catódica. Na Figura 3.3, podemos observar o mecanismo para a técnica de DLGC. As amostras são colocadas sobre um disco de alumina, permanecendo eletricamente isoladas.

Nessa nova configuração, a gaiola funciona como cátodo, na qual é aplicada a diferença de potencial.

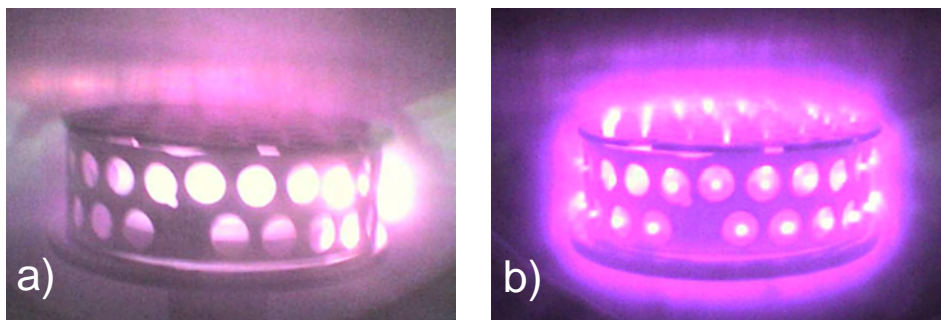
Figura 3.3 – Vista em corte do reator de tratamento de DLGC e detalhe da gaiola catódica



Fonte: DE ARAÚJO, et. al., 2008, p.150.

Na Figura 3.4 é possível observar o aspecto visual do plasma formado sobre a gaiola e, que em (b) ocorre uma intensificação luminosa do plasma em cada furo da gaiola e o efeito de cátodo oco se distribui homogeneamente pelos furos da gaiola com o sistema operando na pressão de trabalho. Na Figura 3.4 (a) podemos ver a imagem da gaiola em pressão diferente da pressão de trabalho, nesta imagem pode-se notar que o efeito de cátodo oco concentrado na lateral direita da gaiola. Este efeito, típico de cátodo oco apresenta um direcionamento do plasma para fora dos furos da gaiola, devido a diferença de potencial entre essas regiões. Esse efeito possui dependência com o diâmetro do furo e com a pressão de trabalho; ocorrendo em uma pressão específica para cada diâmetro de furo (DE SOUSA, 2007; DAUDT,2012).

Figura 3.4- a) efeito de cátodo oco em pressão diferente da pressão de trabalho b) efeito de cátodo oco em pressão de trabalho

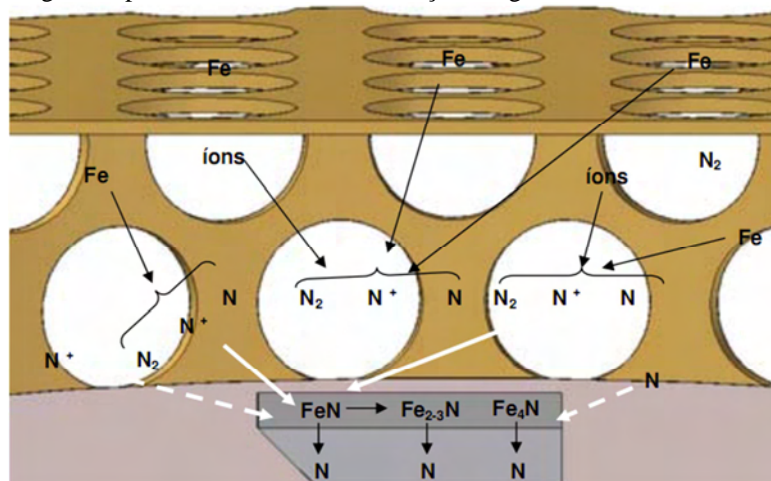


Fonte: A autora

Daudt (2012) descreve o efeito luminescente direcionado para fora dos furos da gaiola como sendo efeito de multi-cátodos cilíndricos e que este indica que o sputtering se dá sobre a gaiola evitando danos superficiais as amostras que se encontram em potencial flutuante isoladas do cátodo. Na nitretação nessa configuração de DLGC são minimizados os efeitos indesejáveis produzidos nas amostras tratadas por DL como efeito de cátodo oco, abertura de arcos e efeito de borda permitindo o tratamento de amostras com geometrias complexas.

Na técnica DLGC, os átomos arrancados da gaiola podem se combinar com o gás reativo do plasma, formando compostos de nitretos que se depositam na superfície da amostra. Segundo Ribeiro (2007), as espécies ativas no plasma que chegam à superfície da amostra não têm energia suficiente para realizar sputtering na mesma, e ainda, os nitretos de ferro (FeN) formados, ao se depositarem na superfície da amostra, decompõem-se liberando nitrogênio que difunde para o substrato. O esquema sugestivo para o mecanismo de nitretação em gaiola catódica proposto por Ribeiro está demonstrado na Figura 3.5.

Figura 3.5- Esquema sugestivo para o mecanismo de nitretação em gaiola catódica



Fonte: RIBEIRO, 2007, p. 38.

O processo de “sputtering” na técnica de DLGC atua sobre a gaiola e sua função principal é remover a camada de óxidos superficiais para que os átomos da gaiola a serem depositados durante a nitretação sejam mais facilmente arrancados. Desse modo, a gaiola deve ser confeccionada no material que se deseja depositar.

Como o processo de nitretação por DLGC baseia-se num mecanismo de deposição, é possível depositar camadas de nitretos em substratos isolantes, como vidro. Variando os parâmetros de tratamento (tempo, temperatura e atmosfera nitretante) em tratamentos de DLGC em amostras de vidro, Araújo et. al. (2008) verificaram que houve deposição de camadas de nitretos  $\epsilon$ -Fe<sub>2-x</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N em todas as condições de tratamento por eles estudadas.

De Sousa et. al. (2007) trataram amostras cilíndricas de aço SAE 1020 com dimensões de 1, 3, 5, 8 e 10 mm de altura à 400, 500 e 570 °C em atmosfera de 80 %N<sub>2</sub> -20 %H<sub>2</sub> (em volume) por DLGC durante 3 horas. Eles obtiveram camadas com espessura constante e apresentando as mesmas fases formadas e microdureza semelhante em todas as amostras para dada temperatura de tratamento independente da altura da amostra. O que indica que a proximidade da superfície da amostra com a tampa da gaiola não é um fator predominante nos tratamentos de DLGC.

No aço da classe AISI 420, De Sousa et. al. (2008) em tratamentos de DLGC com variação somente do parâmetro de temperatura de 350, 400 e 500 °C verificaram que a microdureza das amostras aumentou de 480 HV (dureza Vickers) no estado temperado e revenido a até 1440 HV no tratamento de DLGC a 400 °C. A amostra nitretada à 500 °C apresentou baixos níveis de microdureza, segundo de Sousa et. al. (2008) isto ocorreu por que a temperatura de revenimento desse aço deve ser inferior a 420 °C, o uso de temperaturas superiores a esse valor leva a resultados igualmente deletérios para a nitretação. Identificaram a formação de martensita expandida e, concluíram ainda, que as fases formadas ( $\epsilon$ ,  $\gamma'$ ,  $\alpha_N$  e CrN) foram as mesmas independentemente da temperatura de tratamento.

De Sousa et. al. (2009) trataram amostras de aço AISI 316 por DLGC variando os parâmetros de posição da amostra dentro da gaiola catódica e pressão (120 e 250 Pa). Verificaram que as amostras nitretadas a pressão mais baixa (120 Pa) apresentaram camadas nitretadas mais espessas e de menor dureza do que as amostras nitretadas a 250 Pa. E, que para as amostras nitretadas sob a mesma pressão, mas colocadas em diferentes posições no interior da gaiola catódica, as camadas nitretadas são mais espessas para as amostras mais próximas da gaiola.

Variando o tempo de tratamento de 1 à 5 horas para o aço AISI 316, De Sousa et. al. (2008) identificaram a formação de austenita expandida somente a partir de 2,5 horas de tratamento; segundo eles a formação de  $\gamma_N$  promoveu significativo aumento na espessura da camada formada.



## CAPÍTULO 4

### PROPRIEDADES MECÂNICAS E NANOINDENTAÇÃO

O estudo das propriedades mecânicas tem fundamental importância para determinação de qual aplicação é adequada para um dado material. Algumas das propriedades mecânicas mais importantes e frequentemente reportadas na literatura são o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) (CALLISTER JR, 2002; BROTZEN, et. al., 1998).

Para materiais, como filmes depositados por plasma, que têm como característica possuir espessuras que variam de décimos de  $\mu\text{m}$  até vários  $\mu\text{m}$ , o estudo de sua dureza se torna mais complexo levando em consideração que as propriedades mecânicas do substrato podem interferir nas medidas e afetar os resultados. E, segundo Saha e Nix (2002), para estudar as propriedades mecânicas dos filmes sem influência do substrato, deve-se restringir a máxima penetração do filme a não mais de 10 % de sua espessura. Isto resulta em penetrações de algumas dezenas de nanômetros, o que é, por exemplo, o caso dos filmes produzidos por DLGC (BROTZEN, et. al., 1998; FISCHER-CRIPPS, 2004.). Dessa forma, a técnica mais adequada a ser empregada para esta finalidade é a indentação instrumentada (II) ou nanoindentação, que é capaz de realizar tais medidas através de sensores de carga e profundidade da ordem de  $\mu\text{N}$  e  $\text{nm}$ , respectivamente. Uma abordagem geral das propriedades mecânicas e sua determinação em nanoescala pode ser encontrada na referência (de SOUZA, 2010).

#### 4.1 Dureza

A dureza pode ser definida como a propriedade mecânica que expressa a resistência de um material à deformação plástica localizada, causada, por exemplo, pela penetração de uma ponta de diamante ou por riscamento. Contudo, não é possível considerar a dureza como uma propriedade física fundamental, mas apenas como um teste empírico e comparativo entre materiais (CALLISTER JR, 2002; MEYERS e CHAWLA, 1999).

A maneira mais comumente utilizada para calibrar medidas de dureza é através da determinação da resistência oferecida pelo material à penetração de uma ponta (ou indentador), que pode ser esférica, piramidal ou cônica. Nestes tipos de ensaio a dureza  $H$  pode ser obtida através da razão entre a carga aplicada  $P$  e a área  $A$  da impressão deixada no material (MEYERS e CHAWLA, 1999):

$$H = \frac{P}{A} \quad (4.1)$$

Analisando a expressão acima vemos que a área é um parâmetro fundamental, pois esta varia com a geometria do indentedor e da perspectiva, podendo ser projetada ou de contato. A área projetada é a vista superior da impressão de uma indentação, e a de contato corresponde à área interna da impressão deixada (FISCHER-CRIPPS, 2004).

Existem vários fatores microestruturais que interferem na medida da dureza em materiais dúcteis como metais: tamanho de grão, elementos em solução sólida, precipitados, defeitos na estrutura cristalina, dentre outros. Por outro lado, nos materiais frágeis como cerâmicas a deformação ocorre preferencialmente por geração e propagação de trincas (MEYERS e CHAWLA, 1999).

## 4.2 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade ou módulo de “Young” é definido como sendo a medida da rigidez do material: quanto maior o módulo de elasticidade de determinado material, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão no mesmo, e mais rígido será o material (MEYERS e CHAWLA, 1999; CALLISTER JR, 2002). Assim, quando uma força é exercida sobre um corpo, ele se deforma, e se essa tensão não for grande o suficiente para deformá-lo permanentemente, o corpo recupera sua forma original; nesta última situação o regime de deformação é dito elástico (MEYERS e CHAWLA, 1999; CALLISTER JR, 2002). Em 1678, Robert Hooke demonstrou empiricamente que para este regime elástico a relação entre a tensão  $\sigma$  e a deformação  $\varepsilon$  (equação 4.2.1), é:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.2)$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade ou módulo de Young,  $\sigma$  é a razão entre a força aplicada e a área transversal da amostra, e  $\varepsilon$  é a razão entre o acréscimo (ou decréscimo) do comprimento da amostra submetida à força, pelo valor original de sua dimensão.

O módulo de elasticidade  $E$  depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalográfica, sendo então uma propriedade intrínseca dos materiais. Dessa forma, tratamentos térmicos, conformações

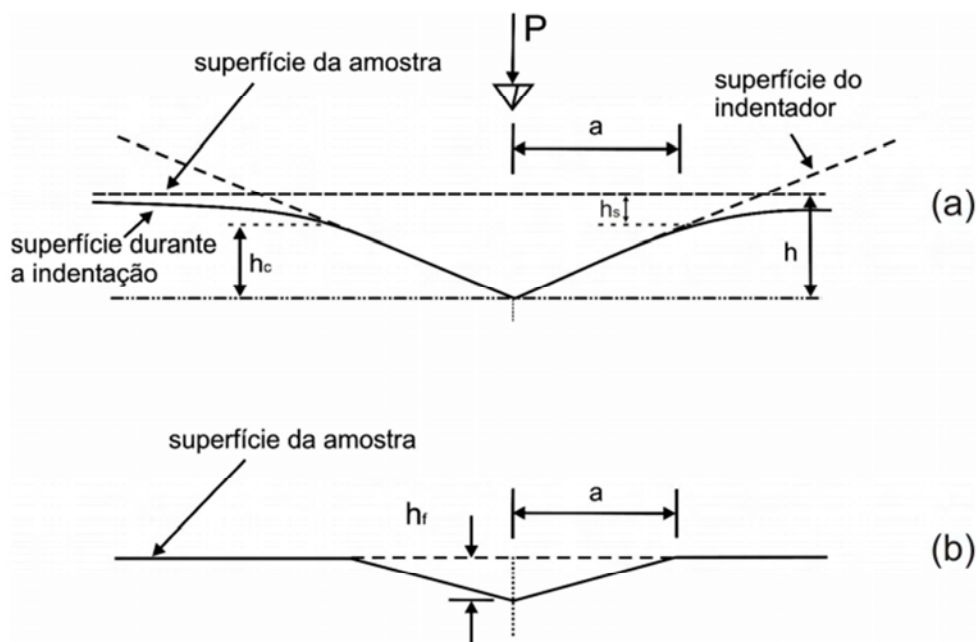
mecânicas, adições de elementos de liga e grau de porosidade também interferem no valor de  $E$  (MEYERS e CHAWLA, 1999; CALLISTER JR, 2002).

O módulo de elasticidade pode ser obtido experimentalmente por diferentes técnicas: medida de deformação em ensaio de tração e flexão, medida da velocidade do som no material, medida da frequência natural de vibração de uma barra e medida da rigidez elástica em um ensaio de indentação instrumentada (CALLISTER JR, 2002).

### 4.3 Nanoindentação e Método Oliver e Pharr

A indentação instrumentada (II), ou nanoindentação, em razão das escalas de força e de profundidade aplicadas (da ordem de nano-newtons e nanômetros) é a técnica apropriada para se determinar as propriedades mecânicas, elásticas e plásticas, de filmes finos e revestimentos. A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material (carregamento), controlando e registrando os valores de tempo, carga aplicada e profundidade de penetração. A carga máxima é mantida constante por alguns segundos e, posteriormente é aliviada (descarregamento) (BROTZEN, et. al., 1998; FISCHER-CRIPPS, 2004, OLIVER e PHARR, 1992). A Figura 4.1 mostra uma representação esquemática do perfil de um material na superfície, antes, durante e após a penetração de um indentedor carregado por uma carga  $P$ .

Figura 4.1- Representação esquemática do perfil da superfície (a) durante e (b) após a indentação com uma ponta Berkovich



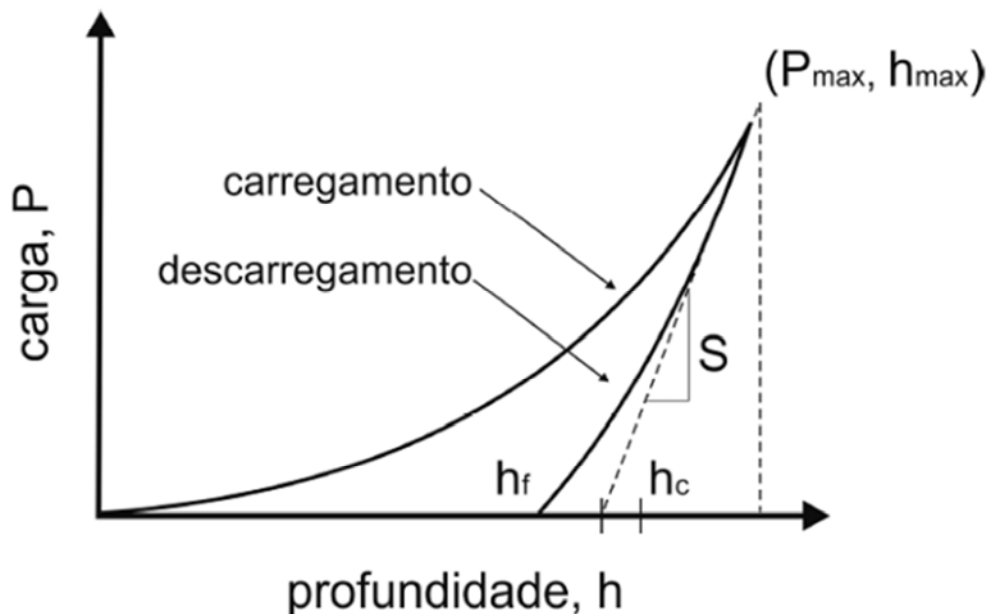
Fonte: Adaptada de OLIVER E PHARR, 1992, p. 1573; por MIKOWSKI, 2008, p. 12.

Na Figura 4.1, o deslocamento total do indentador é dado por:

Onde  $h_c$  é a profundidade de contato e  $h_s$  o deslocamento da superfície na região de contato.

Num ensaio de II, a carga  $P$  e a profundidade de penetração  $h$  são registradas em função do tempo  $t$ , de modo a fornecer curvas de carga em função da profundidade. A Figura 4.2 mostra uma curva de carregamento-descarregamento de um material de comportamento elasto-plástico. Durante o carregamento até a carga  $P_{máx}$  a penetração aumenta até um valor  $h_{máx}$ . No descarregamento o material recupera a deformação elástica  $h_e$  permanecendo somente a deformação plástica  $h_f$  (FISCHER-CRIPPS, 2004; OLIVER e PHARR, 1992). Assim, a profundidade máxima alcançada pelo indentador será:

Figura 4.2 – Gráfico da carga aplicada em função da profundidade de penetração.



Fonte: Adaptada de OLIVER E PHARR, 1992, p. 1565; por MIKOWSKI, 2008, p. 13.

A ponta do indentador mesmo sendo confeccionada em diamante deforma-se, e estas deformações mesmo que pequenas devem ser consideradas no comportamento da curva

carga versus deslocamento pela definição de módulo reduzido  $E_r$  do conjunto indentador-amostra (FISCHER-CRIPPS, 2004):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (4.5)$$

Onde  $E$  é o módulo de elasticidade,  $\nu$  a razão de Poisson da amostra e as grandezas com índice  $i$  se referem ao penetrador.

Abaixo do ponto de carga máxima mostrado na Figura 4.3.2, calcula-se a rigidez de contato  $S$  como sendo a inclinação da porção linear da curva de descarregamento nos primeiros estágios de recuperação elástica, dada por (FISCHER-CRIPPS, 2004; OLIVER e PHARR, 1992):

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (4.6)$$

E esta, segundo OLIVER e PHARR (1992), relaciona-se com o módulo reduzido por:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (4.7)$$

Onde  $A$  é a área de contato projetada para a carga máxima. Admitindo-se que a ponta não se deforma significativamente,  $A$  é função da profundidade de contato entre o indentador e a amostra e, é obtida durante a calibragem da ponta (OLIVER e PHARR, 1992):

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (4.8)$$

Onde os coeficientes  $C_0$  à  $C_8$  são constantes determinadas por procedimentos de ajuste de curva durante a calibração da ponta.

Para um indentador Berkovich ideal:

$$A = 24,5 h_c^2 \quad (4.9)$$

Onde  $h_c$  é a profundidade de contato dada pela equação 4.4:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - h_s \quad (4.10)$$

O parâmetro  $h_s$  pode variar dentro de uma faixa de valores para um mesmo material, pois a deflexão da superfície  $h_s$  varia com a mudança do indentador:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \quad (4.11)$$

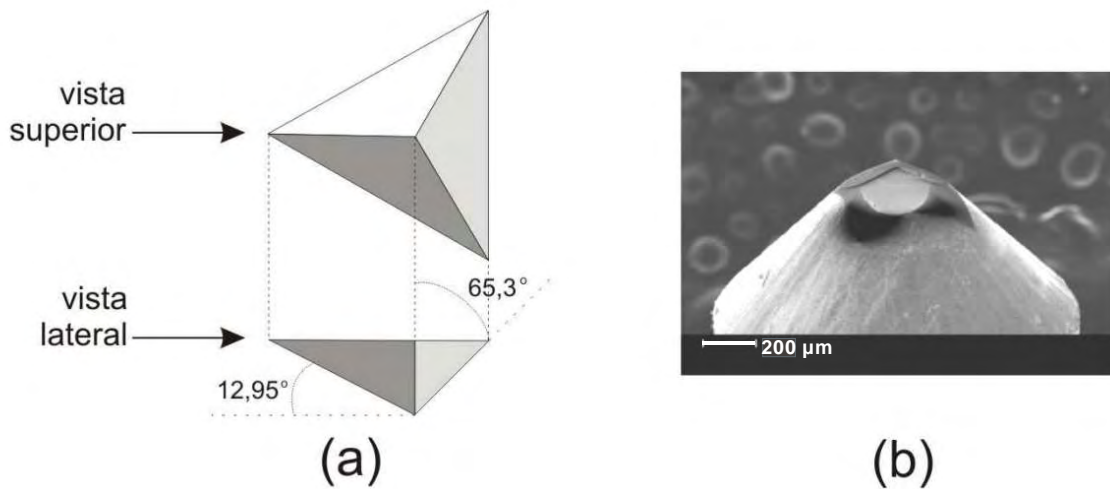
O parâmetro  $\varepsilon$  é uma constante com valor 1 para pontas planas, 0,75 para parabolóides de revolução e 0,72 para cônicas e  $P_{m\acute{a}x}$  é a carga máxima aplicada. Para o indentador Berkovich,  $\varepsilon = 0,75$  (OLIVER e PHARR, 1992).

Combinando as equações anteriores (4.1 até 4.11), podemos obter a dureza e o módulo de elasticidade.

#### 4.4 Indentador

Os indentadores agudos não são perfeitos, isto é, em sua extremidade ainda persiste um desencontro de arestas ou um arredondamento de algumas micras. Isto se deve principalmente aos processos de fabricação e lapidação, e pela anisotropia cristalina do diamante. Neste trabalho, o indentador escolhido para realizar os ensaios de II foi do tipo Berkovich (Fig. 4.3 a), com geometria piramidal de base triangular. A Figura 4.3 (b) apresenta uma micrografia de uma ponta Berkovich utilizada nos ensaios do trabalho de Mikowski (2008), onde é possível visualizar o efeito de arredondamento da ponta. O arredondamento da ponta de um indentador é mais importante no ensaio de filmes finos principalmente naqueles com espessuras inferiores a 500 nm que exigem  $h_{m\acute{a}x}$  menores que 50 nm. O indentador Berkovich apresenta menor efeito de arredondamento quando comparado aos demais indentadores, possuindo raio de curvatura da ordem de 100 nm (FISCHER-CRIPPS, 2004).

Figura 4.3- Indentador Berkovich: (a) representação esquemática (adaptado de MTS, 2002; ilustração: Sandra Nadal), (b) imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura



Fonte: de SOUZA, 2010, p. 189.

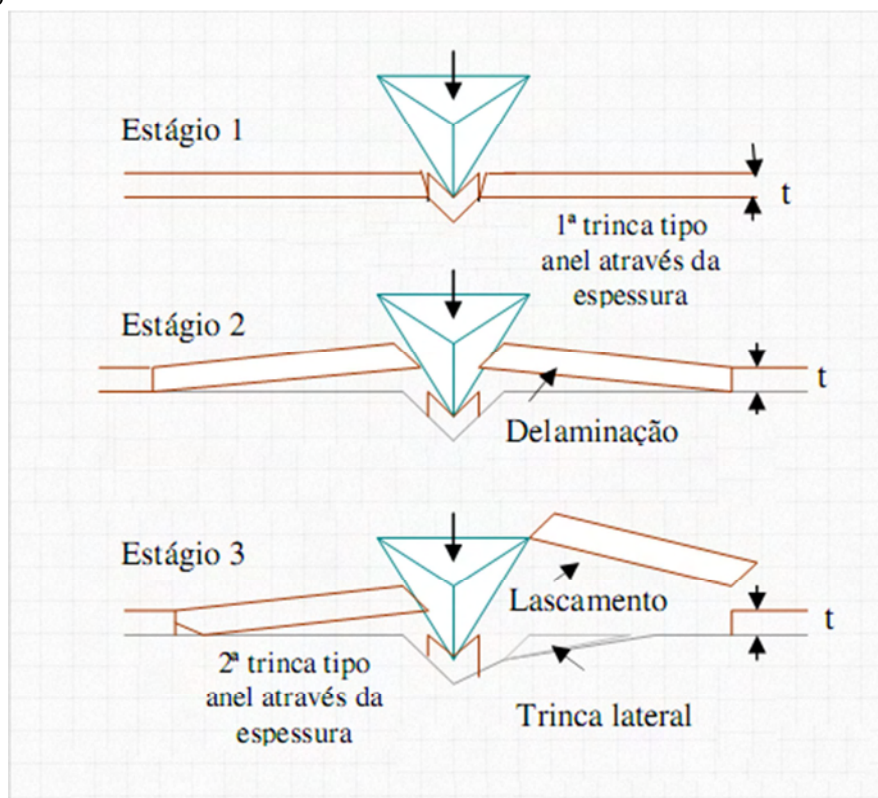
Nota: A Figura b foi obtida por MIKOWSKI, 2008, p.35. Essa ponta não é a mesma utilizada neste trabalho.

O efeito do arredondamento da ponta é muitas vezes acomodado pela correção da função de área do penetrador (equação 4.8) que é feita regularmente durante a calibração da ponta. A calibração é feita a partir dos dados gerados de um ensaio de II realizado com a ponta Berkovich no padrão de sílica amorfa, para os quais os valores de dureza e o módulo de elasticidade são bem conhecidos da literatura (MIKOWSKI, 2008; de SOUZA, 2010).

#### 4.5 Fraturas durante a indentação

Um problema que é observado na produção de camadas por DLGC é o surgimento de trincas nas indentações. Verifica-se ainda que estas podem se propagar de maneira a produzir delaminação e lascamento (Figura 4.4).

Figura 4.4 - Representação esquemática dos estágios em fratura por nanoindentação para um sistema filme/substrato



Fonte: Adaptado de LI et. al., 1998, p. 214 por MICHÉL, 2005,p.27.

A Figura 4.4 é uma representação esquemática do processo de formação de trincas e delaminação de um filme duro sobre substrato mole. No primeiro estágio de indentação, ocorre a formação da trinca em torno do indentador devido a tensão trativa elevada presente na área de contato, em especial nos cantos do indentador. Quando o filme abaixo do indentador é separado do corpo do filme, na formação da primeira trinca, surge um degrau na curva de carregamento (não apresentada). No segundo estágio, o filme apresenta delaminação e arqueamento, causados principalmente quando a expansão lateral e a tensão compressiva residual atingem um valor crítico. Nesse estágio aparece somente uma pequena mudança de inclinação na curva de carregamento. No terceiro estágio ocorre o lascamento do filme, que é regido principalmente pela alta tensão de curvatura que age na região do filme presa ao substrato. Neste estágio, o lascamento origina na curva de carregamento uma penetração rápida do indentador em direção ao substrato, de modo a formar um degrau na curva (MICHÉL, 2005).

No âmbito deste trabalho, não vamos nos ater à dinâmica de geração e propagação de trincas, mas apenas na influência das fraturas na determinação de propriedades mecânicas e na qualidade de superfície dos aços nitretados. As trincas surgem quando a carga sobre o



indentador for maior ou igual à energia necessária para nuclear e propagar trincas. Com o aparecimento das trincas pode ocorrer um aumento abrupto na área de contato sem que para isso haja um incremento de carga, o que corresponde à valores menores de dureza sem o envolvimento de deformações plásticas ( MIKOWSKI, 2008; de SOUZA, 2010).

## CAPÍTULO 5

### PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS

A palavra tribologia vem do grego “tribos” que significa fricção. Deste modo, ela pode ser definida como a ciência de interação de superfícies em movimento relativo, e também a assuntos e práticas relacionadas como todos os tipos de atrito, desgaste e lubrificação. Os fenômenos considerados em tribologia são bastante comuns no cotidiano das pessoas. Muitas manifestações da tribologia são benéficas como os atos de andar, segurar objetos e produzir rolamento. Muitos outros efeitos da tribologia, no entanto, constituem perturbações graves, e um projeto cuidadoso é necessário para superar os inconvenientes decorrentes de atrito excessivo ou desgaste. Em termos globais, o atrito consome uma quantidade substancial da energia gerada pela humanidade, enquanto que uma grande quantidade de capacidade produtiva é dedicada à substituição de objetos inutilizados pelo desgaste (BHUSHAN, 2002).

Este capítulo apresenta algumas características do atrito, do desgaste adesivo e abrasivo, e da tribologia em nanoescala.

#### 5.1 Coeficiente de atrito

Atrito ou fricção é a resistência ao movimento durante o deslizamento ou rolamento que é experimentada quando um corpo se move tangencialmente sobre o outro, com o qual está em contato. Foi o engenheiro e artista renascentista Leonardo da Vinci que primeiro postulou uma abordagem científica ao atrito, introduzindo, pela primeira vez, o conceito de coeficiente de atrito. Existem duas leis do atrito, conhecidas hoje como leis de Amontons. A primeira lei de atrito descreve que a força de atrito  $F_A$  necessária para iniciar ou sustentar o movimento relativo entre dois corpos é proporcional a força normal  $F_N$  que pressiona as superfícies em contato (BHUSHAN, 2002):

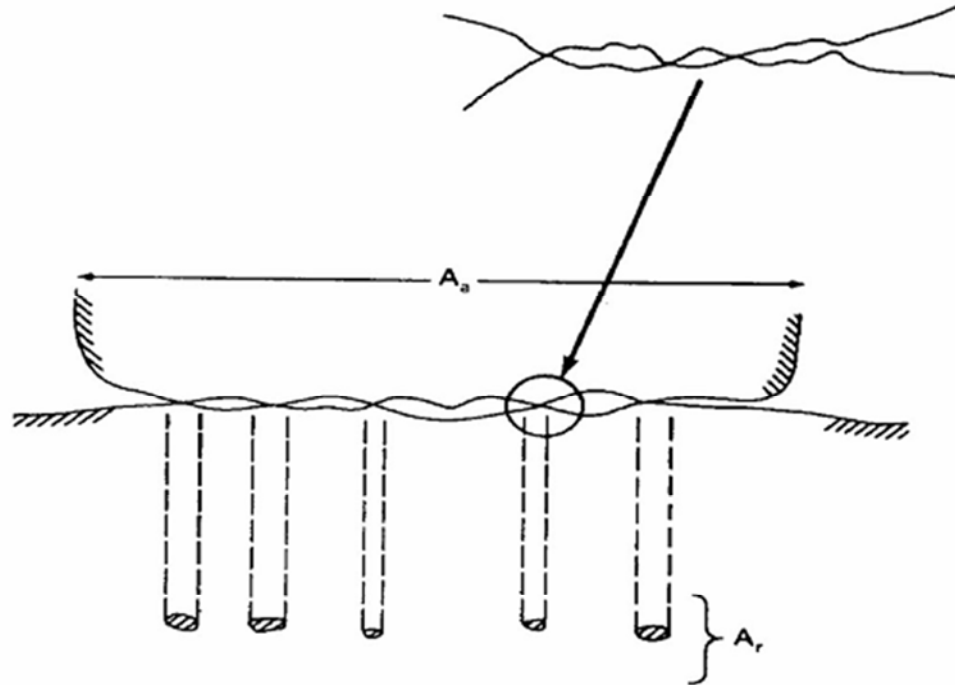
$$F_A \propto F_N \rightarrow F_A = \mu F_N \quad (5.1)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito para um dado par de materiais.

A segunda lei diz que a força de atrito  $F_A$  é independente da área de contato aparente  $A_a$  entre os corpos em contato; isso se deve ao fato de que, por mais polidos que estejam os corpos, as superfícies apresentam asperidades a nível microscópico de modo que a área real

de contato  $A_r$ , que é a soma de todas as áreas de contato real, é muito menor que a área aparente  $A_a$  conforme ilustrado na Figura 5.1 (BHUSHAN, 2002).

Figura 5.1- Representação esquemática de uma interface, mostrando a aparente ( $A_a$ ) e reais ( $A_r$ ) áreas de contato



Fonte: BHUSHAN, 2002, p.100.

Nota: Inserção mostra os detalhes de um contato numa escala submicron.

Existe ainda uma terceira lei de atrito, a qual estabelece que a força de atrito é independente da velocidade, mas esta geralmente não é válida (BHUSHAN, 2002). É importante salientar que as duas primeiras leis são geralmente obedecidas em muitos casos e, que  $\mu$  é estritamente constante apenas para um determinado par de materiais de deslizamento sob um dado conjunto de condições de operação (temperatura, umidade, pressão normal e velocidade de deslizamento). Muitos materiais mostram a dependência da força normal, velocidade de deslizamento e área aparente sobre os coeficientes de atrito estático e cinético em contatos secos e lubrificados (BHUSHAN, 2002).

## 5.2- Desgaste

O desgaste é a remoção de material de uma ou ambas as duas superfícies sólidas devido a ação mecânica. Os principais tipos de desgaste são: adesivo, abrasivo, por fadiga, por erosão, corrosivo, e por cavitação (BHUSHAN, 2002). No presente trabalho, os tipos adesivo e abrasivo, que operam por contato mecânico, são de maior interesse.

### **5.2.1- Desgaste adesivo**

Este tipo de desgaste ocorre quando dois corpos sólidos planos estão em contato de fricção, quer lubrificadas ou não. Ocorre quando contatos de asperezas são cortados por deslizamento e um pequeno fragmento de uma ou outra superfície torna-se ligado à outra superfície. Como o deslizamento continua, o fragmento constitui uma nova aspereza que se torna ligada, uma vez mais para a superfície original. Este elemento de transferência é repetidamente passado de uma superfície para a outra e cresce rapidamente para um tamanho maior, absorvendo elementos de transferência de ambas as superfícies de fricção. O rápido crescimento desta partícula transferida é responsável pela sua remoção, como uma partícula de desgaste (BHUSHAN; 2002).

### **5.2.2- Desgaste abrasivo**

O desgaste abrasivo ocorre quando uma superfície rugosa e dura desliza sobre uma superfície menos dura. As asperezas do material mais duro penetram e deformam plasticamente fazendo sulcos na superfície do material menos duro; essa deformação pode ocorrer sem remoção de material. Existem duas situações gerais para este tipo de desgaste. No primeiro caso, ocorre o contato entre duas superfícies, sendo chamado desgaste a dois corpos. No segundo caso, a superfície dura é um terceiro corpo, em geral, uma pequena partícula de grão abrasivo ou, presa entre as duas outras superfícies. Em muitos casos, o mecanismo de desgaste inicial é adesivo, sendo que resíduos de desgaste são gerados e ficam presos na interface, o que resulta num desgaste abrasivo de três corpos (BHUSHAN; 2002).

## **5.3 – Tribologia em nanoescala**

Muitos equipamentos de nanoindentação podem ser configurados para operarem no modo de teste de nanorisco. Neste modo de operação, o indentador aplica uma carga constante ou em rampa (linear) sobre a amostra, enquanto que esta se desloca por uma dada distância (tipicamente centenas de  $\mu\text{m}$ ). Como o controle da carga e a profundidade alcançada no ensaio é de nN e nm respectivamente, esta técnica é muito utilizada para o estudo de filmes finos e superfícies modificadas. Em alguns instrumentos, um transdutor de força opcional pode ser usado para medir a força ou coeficiente de atrito (de SOUZA, 2010, FISCHER-CRIPPS, 2000).

O coeficiente de atrito por nanorisco é estimado pela relação:

$$\frac{F}{P} = \mu_{adesivo} + \mu_{abrasivo} \quad (5.2)$$

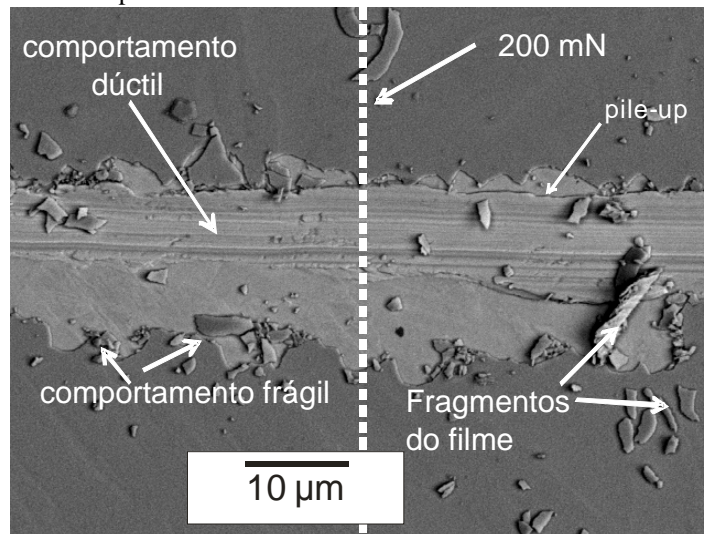
onde F é a força de atrito, P é a carga aplicada e  $\mu_{adesivo}$  e  $\mu_{abrasivo}$  são os coeficientes de atrito adesivo e abrasivo respectivamente (de SOUZA, 2010).

Como no teste de risco convencional, a carga crítica na qual o filme começa a delaminar é usada como uma medida de adesão. Essa carga pode ser estimada através da análise das curvas de carregamento (deslocamento resultante de um ensaio de risco) permitindo avaliar a qualidade de um filme ou substrato (de SOUZA, 2010).

A resistência ao risco é normalmente expressa em termos da sua capacidade para resistir a abrasão. Um teste de risco típico em um filme fino envolve uma carga gradualmente aumentada e a medida de resistência ao risco é a carga crítica na qual o filme é removido. No entanto, vários modos de danos a superfície podem ser gerados em cargas diferentes, com formas diferentes de penetrador (BHUSHAN, 2002; FISCHER-CRIPPS, 2000). Após o teste de risco, a morfologia da região risco é observada por métodos de imagem. Com base na combinação de alterações na força de atrito em função da carga e observações pelos métodos de imagem, a carga crítica é determinada e o modo de deformação é identificado.

Qualquer dano à superfície do material, como resultado de riscamento em um ensaio, acarreta em variações na força de atrito. O material pode se deformar plasticamente ou por fratura. Materiais dúcteis em ensaios com carga crescente se deformam plasticamente, existindo abrasão significativa durante o riscamento; e, largura, profundidade e coeficiente de atrito aumentam com o aumento da carga. Nesses materiais dúcteis, os fragmentos são liberados geralmente em formato de fita ou ondulados. Os materiais frágeis se deformam principalmente por fratura frágil com alguma deformação plástica. No modo de ruptura frágil, o coeficiente de atrito aumenta muito pouco, até que uma carga crítica é alcançada em que o material sofre fratura e produz fragmentos pequenos, e o coeficiente de atrito aumenta rapidamente (BHUSHAN, 2002). A Figura 5.2 mostra micrografias de microscopia eletrônica de varredura, no modo de elétrons retro-espalhados, de riscos em carga crescente para amostra de aço HP13Cr nitretada por DLGC. A camada de nitretos aparece em tons de cinza escuro, e o substrato de aço em tons claros. Pode-se observar o comportamento frágil da camada, que foi removida e fragmentada pela passagem do indentador Berkovich se propagando em aresta da esquerda para a direita, e o comportamento dúctil do substrato.

Figura 5.2 – Micrografia de MEV utilizando elétrons retro-espalhados para nanorisco em carga crescente em amostra de aço HP13Cr nitretada por DLGC



Fonte: A autora.

Nota: A linha pontilhada indica a região sob carga de 200 mN.

Outra propriedade que pode ser analisada por nanorisco é a taxa de desgaste específico que é uma definição útil para fins comparativos, sendo definida como o volume removido pelo riscamento por unidade de carga e por unidade de comprimento da trilha (de SOUZA, 2010).

## CAPÍTULO 6

### MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contempla os materiais e métodos de análise empregados no decorrer da pesquisa em aços inoxidáveis (AISI 316, HP13Cr e AISI 420) nitretados por DL e DLGC.

#### 6.1 Material

Amostras comerciais de aços inoxidáveis austenítico AISI 316, martensítico AISI 420 e supermartensítico HP13Cr foram cortadas com dimensões laterais de (15x15) mm de aresta e 2 mm de espessura. As composições destes aços inoxidáveis são apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Composições dos aços AISI 316, AISI 420 e HP13Cr (% em peso)

Aço	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	C	S	P
AISI 316 <sup>1</sup>	15,7	11,6	1,7	1,9	0,3	0,1	0,03	0,03
AISI 420 <sup>2</sup>	12,5	--	1	--	1	0,15	0,03	
HP13Cr <sup>2</sup>	13	5	0,45	2		0,025		

Fonte: <sup>1</sup> NASCIMENTO, et. al. 2009, p. 173. <sup>2</sup> ASM HANDBOOK, 2008, p. 124.

Nota: Os elementos acima estão em balanço com Fe.

#### 6.2 Tratamento térmico

No aço supermartensítico, do mesmo modo como será apresentado para o aço martensítico, submetemos as amostras a um processo prévio de homogenização das fases, para então proceder aos métodos de nitretação. A homogenização se fez necessária porque, embora seja possível, do ponto de vista termodinâmico, que tais aços se apresentem na estrutura austenítica na faixa de temperaturas investigada, eles são oriundos de peças cuja história prévia ignoramos. De fato, como veremos a seguir, nas peças que dispúnhamos a fase austenítica coexistia com a martensítica. Um modo de reverter o aço exclusivamente para a fase martensítica é através dos processos sucessivos de têmpera e revenimento (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 1990), ou, também denominados, solubilização e precipitação (CALLISTER JR., 2002). No primeiro processo, eleva-se a temperatura da peça acima da transição de fases, que neste caso é ~950 °C para se atingir a região austenítica no diagrama de fases (KONDO et. al., 2002). Em seguida a peça é submetida a um choque térmico (do inglês “quenching”) em temperaturas baixas. No processo de revenimento o aço é aquecido por tempos longos em temperaturas relativamente baixas em relação à temperatura

de têmpera, de modo a, principalmente, reduzir-se as tensões internas causadas pelo resfriamento. Na investigação das melhores condições de têmpera para o aço supermartensítico, resfriamos as amostras em dois diferentes meios, óleo (do tipo mineral) e água destilada a 0 °C. A têmpera neste aço foi realizada nas temperaturas de 975, 1000, 1025 e 1100 °C.

A análise preliminar por difratometria de raios X (DRX) do aço AISI 420 revelou que este é composto por carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , onde M pode ser qualquer átomo metálico do material, dispersos numa matriz ferrítica. Baseando-se nos trabalhos de Pinedo (2000) e SCHEUER (2011), a têmpera neste aço foi realizada a 1025 °C em óleo mineral, pois segundo esses autores esta condição maximiza as propriedades mecânicas desse material.

Os tratamentos de têmpera foram realizados em forno tipo mufla no Laboratório de Materiais Supercondutores do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa (GSC/Defis/UEPG). Para realização da têmpera primeiramente as amostras foram limpas em duas seções de banhos de ultrassom com acetona durante 15 min, sendo então colocadas dentro de um cadinho de alumina, posicionado dentro de um tubo de quartzo pré aquecido em ar durante 30 minutos. A temperatura foi controlada por um termopar.

Neste trabalho, o processo complementar de revenimento foi realizado concomitante à nitretação, tanto no caso da descarga luminosa quanto da gaiola catódica. Optamos por esta simplificação seguindo sugestões do trabalho de Scheuer (2011), pois a nitretação é um processo de superfície, embora todo o volume da peça seja aquecido em temperaturas e tempos que correspondem às faixas indicadas de revenimento para estes aços.

### **6.3 Polimento metalográfico e limpeza**

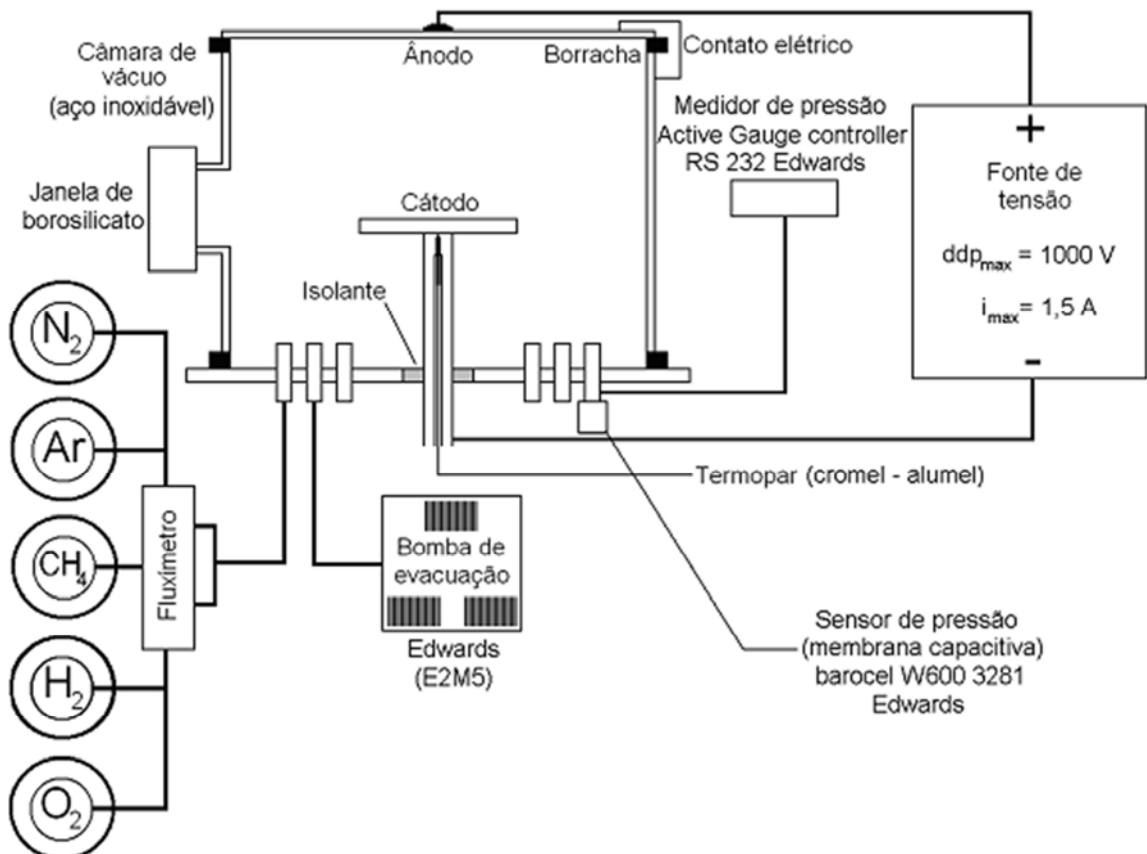
As amostras dos aços AISI 316, AISI 420 e HP13Cr foram polidas mecanicamente com lixas de carborundum (SiC) nas granulações 80, 220, 400, 600, 800 e 1200 e em seguida, com pasta diamantada de granulometria 15, 9, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Posteriormente as amostras foram polidas em solução de sílica coloidal (OP-S, Struers; o tamanho médio das partículas é igual ou inferior a 1  $\mu\text{m}$ ) diluída em  $\text{H}_2\text{O}_2$  na concentração de 85 % em volume. Após o polimento as amostras foram limpas em duas seções de banhos de ultrassom com acetona durante 15 min. Estes procedimentos permitiram obter amostras planas (com baixo nível de rugosidades), limpas e especulares.



## 6.4 Tratamentos superficiais com descarga luminosa (DL)

Os tratamentos de DL foram realizados no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (LabPlasma/UFRN). O equipamento utilizado para DL consiste basicamente de uma câmara de vácuo, um sistema de exaustão, um sistema de alimentação de gases, uma fonte de tensão e sensores eletrônicos. A Figura 6.1 ilustra esquematicamente o sistema de nitretação por DL do LabPlasma/UFRN. A atmosfera de tratamento foi controlada por um fluxímetro e a temperatura por um termopar (cromel-alumel) conectado ao centro do porta amostra (cátodo). A voltagem e a corrente foram monitoradas por um voltímetro e um amperímetro integrados na fonte de tensão. A pressão interna da câmara foi aferida pelo medidor de pressão modelo Active Gauge controller RS 232 Edwards. A pressão interna da câmara foi aferida pelo medidor de pressão modelo Active Gauge controller RS 232 Edwards.

Figura 6.1 – Representação Esquemática do sistema de Nitretação Iônica



Fonte: BARBOSA, 2011, p. 54.

As amostras foram submetidas à decapamento (pré-sputtering) com  $H_2$  a  $(150 \pm 10)$  °C durante uma hora para remoção da camada superficial de óxidos melhorando a eficiência do tratamento por DL. A pressão interna da câmara manteve-se na ordem de 300 Pa.

As amostras foram nitretadas em atmosfera de  $N_2/H_2$  de 20 %/80 % (em volume) com pressão da câmara em torno de 300 Pa e fluxo de gás de  $N_2/H_2$  de 4/16 sccm em equipamento de DL cujos parâmetros (temperatura e tempo) foram: 350 °C-6h, 400 °C-6h, 450 °C-6h (com flutuações máximas de  $\pm 10$  °C). A tensão aplicada variou de 370 e 407 V de acordo com a temperatura de tratamento.

A estequiometria de atmosfera escolhida de  $N_2/H_2$  de 20 %/80 % permite a formação de diferentes fases ( $\gamma_N$ ,  $\gamma'$ -  $Fe_4N$  e  $\epsilon$ -  $Fe_{2+x}N$ ) e possui  $H_2$  em quantidade suficiente para remoção da camada de óxidos da superfície (ASSMANN, 2011).

### **6.5 Descarga luminosa com gaiola catódica (DLGC)**

Os tratamentos DLGC foram realizados no LabPlasma/UFRN e o equipamento utilizado foi o mesmo empregado para a técnica de DL com a inserção de uma gaiola catódica. A gaiola catódica foi confeccionada em aço carbono AISI 1008 de composição química comercial de 0,1 % em peso de C, 0,5 % em peso de Mn, 0,04 % em peso de P, 0,05 % em peso de S em balanço com Fe.

A gaiola tem dimensões de 112 mm x 25 mm (diâmetro x altura) e suas paredes possuem espessura de 0,8 mm. O diâmetro dos furos da gaiola é de 8 mm e a distância entre os centros de furos adjacentes é de 9,2 mm.

As amostras foram colocadas sobre dois discos de alumina de 32,7 mm e 55,8 mm de diâmetro com 1 mm e 1,6 mm de espessura respectivamente. Os discos de alumina juntamente com as amostras foram posicionados no cátodo. A gaiola foi posicionada acima do cátodo de maneira a envolver o conjunto discos de alumina e amostra. Nesse arranjo as amostras permanecem eletricamente isoladas e a gaiola funciona como cátodo.

Durante o tratamento das amostras, procedeu-se a “sputtering” com  $H_2$  a  $200 \pm 5$  °C durante uma hora. A pressão na câmara durante o “sputtering” foi da ordem de 30 Pa.

Logo após as amostras foram nitretadas em atmosfera de  $N_2/H_2$  de 80 %/20 % (em volume) com pressão interna da ordem de 80 Pa e fluxo de gás de  $N_2/H_2$  de 16/4 sccm pela técnica de DLGC cujos parâmetros (temperatura e tempo) foram 350 °C-6 h, 400 °C-6 h e 450 °C-6 h (com variação máxima de  $\pm 5$  °C). A tensão variou de 464 e 588 V durante a nitretação de acordo com a temperatura de tratamento.

A escolha da atmosfera nitretante de  $N_2/H_2$  : 80 %/20 % (em volume) está de acordo com trabalhos anteriores que mostram que para a configuração de DLGC esta atmosfera

permite a obtenção de camadas mais espessas e de maior dureza quando comparada a outras atmosferas a base de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (DE SOUSA, 2007).

## 6.6 Nomenclatura das amostras nitretadas

As nomenclaturas das amostras são indicadas na Tabela 6.2; onde estas resumem os parâmetros de tratamento em tipo de aço/técnica de tratamento/temperatura de tratamento/tempo de tratamento. A título de exemplificação: a amostra de aço AISI 316 tratada por DL na temperatura de 350 °C em 6 horas recebeu a nomenclatura 316/DL/350/6.

Para fins de compactação das nomenclaturas a técnica de Descarga Luminosa Convencional será abreviada por DL e a técnica de Descarga Luminosa com Gaiola Catódica receberá abreviação de GC e ainda os símbolos de °C e h não farão parte das nomenclaturas.

Tabela 6.2 – Nomenclatura das amostras tratadas

<b>Tipo de aço</b>	<b>Fluxo de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (scm)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Nomenclatura da amostra</b>
AISI 316	4/16	350	6	316/DL/350/6
AISI 316	4/16	400	6	316/DL/400/6
AISI 316	4/16	450	6	316/DL/450/6
AISI 316	16/4	350	6	316/GC/350/6
AISI 316	16/4	400	6	316/GC/400/6
AISI 316	16/4	450	6	316/GC/450/6
AISI 420	4/16	350	6	420/DL/350/6
AISI 420	4/16	400	6	420/DL/400/6
AISI 420	4/16	450	6	420/DL/450/6
AISI 420	16/4	350	6	420/GC/350/6
AISI 420	16/4	400	6	420/GC/400/6
AISI 420	16/4	450	6	420/GC/450/6
HP13Cr	4/16	350	6	HP/DL/350/6
HP13Cr	4/16	400	6	HP/ DL/400/6
HP13Cr	4/16	450	6	HP/DL/450/6
HP13Cr	16/4	350	6	HP/GC/350/6
HP13Cr	16/4	400	6	HP/GC/400/6
HP13Cr	16/4	450	6	HP/GC/450/6

Fonte: A autora.

Em cada condição de tratamento foram colocadas três amostras dentro da câmara, sendo uma de cada tipo de aço.

## 6.7 Difractometria de raios X (DRX)

As coletas de dados de Difração de raios X (DRX) foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuário (CLabmu) da UEPG pelo difratômetro de raios X marca Rigaku

modelo Ultima IV. Os padrões de DRX foram obtidos com radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=0,15406$  nm) utilizando a geometria Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) coletado entre 30 e 90° em modo “StepScan” com passo de 0,02° e tempo de contagem por passo de 4s.

Escolhemos utilizar a geometria Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) para todas as amostras nitretadas, após comparar tais resultados com difratogramas obtidos com ângulo rasante de 1° a 5° em amostras de aço AISI 316. A geometria Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) nas condições de contagem empregadas apresentam mais informações relevantes do que os difratogramas obtidos com ângulo rasante.

As difratometrias foram realizadas em regiões centrais das amostras e os picos de difração foram identificados utilizando as fichas cristalográficas da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e dados da literatura (PINEDO, 2000; PINEDO, et. al, 2004; DE SOUSA, 2007, DE SOUSA, et. al., 2008, ALVES JR, et. al. 2006; DE SOUSA, et. al., 2009; ASSMANN, 2011, DONG, 2010, LEPIENSKI, et. al., 2008, NASCIMENTO, et. al., 2009; NASCIMENTO, FOERSTER, et. al., 2009; FOERSTER, et. al. 2007; CARROUGE et. al., 2004; CORENGIA, et. al., 2004).

## **6.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA)**

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME/UFPR) com Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol modelo JSM-6360LV .

Por meio da microscopia eletrônica de varredura, é possível proceder a análise da composição química da superfície pelo uso do equipamento de Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS- “energy dispersive x-ray spectroscopy”), associado ao MEV. No EDS, feixes acelerados pelo MEV em direção a superfície são desacelerados devido a interações com os núcleos dos átomos. O átomo alvo é ionizado em suas duas camadas eletrônicas mais internas e as transições de elétrons até que o átomo retorne a seu estado fundamental causam a emissão de raios X característicos do átomo alvo permitindo a análise dos elementos químicos presentes na superfície (de SOUZA, 2010; ZAIKA, 2007).

As imagens de Microscopia de Força Atômica (MFA) foram realizadas no CLabmu/UEPG com microscópio da Shimadzu modelo SPM 9600. Neste tipo de ensaio uma ponta de prova montada sobre uma ponteira aproxima-se da superfície da amostra; então surgem interações entre a ponta e a amostra que fazem com que a ponteira sofra deflexão. A deflexão é medida por um sistema de detecção de deflexão ótico que envia um sinal para o

circuito de realimentação do microscópio que corrige a distância ponta-amostra pela mudança na posição de um scanner piezoelétrico, de modo a manter constante a força medida pela ponteira. As variações de posição são calibradas com padrões de altura; deste modo, o mapa destas variações nos fornece a topografia da superfície (MOREAU, 2011).

A análise de MFA foi feita em modo contato, neste modo de operação, a ponta do MFA exerce um contato físico com a superfície da amostra. A intensidade da força envolvida nesse modo é suficientemente baixa para que não ocorram deformações permanentes nas amostras (MOREAU, 2011). As micrografias foram obtidas nas regiões centrais das amostras de referência e nitretadas dos aços HP13Cr e AISI 420.

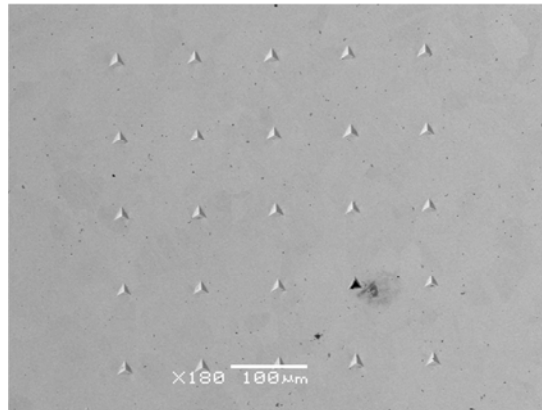
Através do MFA podemos obter a rugosidade média ( $R_a$ ) e o desvio padrão da rugosidade ou rugosidade média quadrática ( $R_q$ ). A  $R_a$ , considerando uma linha central dividindo o perfil de uma superfície de modo que a área superior seja igual a inferior, é a média aritmética dos desvios verticais da linha central. A  $R_q$  representa uma escala de altura referência para a superfície rugosa e, quanto menor o valor de  $R_q$  as alturas das asperidades serão mais homogêneas (de SOUZA, 2010).

## **6.9 Indentação instrumentada**

Para medida da dureza e módulo de elasticidade foi utilizado o método de Oliver e Pharr (seção 4.3) e o programa Test Works 4 da MTS Systems Corporation. O equipamento utilizado nos ensaios foi um NanoIndenter<sup>®</sup> XP da MTS Systems Corporation, instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas, do Departamento de Física da UFPR (Labnano/Defis/UFPR) (OLIVER e PHARR, 1992, TESTWORKS<sup>®</sup> 4, 1995).

Para cada medida foram realizadas em média quarenta indentações com penetrador Berkovich dispostas numa matriz com espaçamento de 100  $\mu\text{m}$  entre as indentações conforme mostrado na Figura 6.2. Os ensaios foram realizados em região central da amostra com carga máxima de 400 mN com 8 ciclos de carregamento-descarregamento em todas as amostras nitretadas e em amostras somente polidas que serviram como referência.

Figura 6.2- Micrografia obtida por MEV de matriz 5x5 de nanoindentações com penetrador Berkovich da amostra referência de aço AISI 316

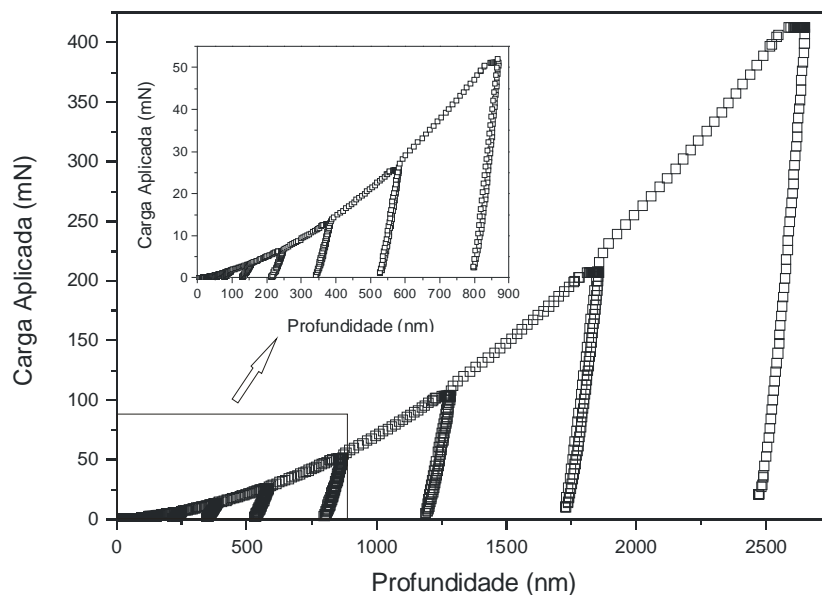


Fonte: A autora.

A calibração foi feita a partir dos dados gerados de um ensaio de II realizado com a ponta em sílica amorfa; onde da literatura são conhecidas a dureza e o módulo de elasticidade dos mesmos então os coeficientes da equação 4.3.6 são obtidos e a função de área é ajustada.

Como a técnica de II sofre grande influência da rugosidade, pois se baseia em medidas de área de contato projetada optou-se por empregar a técnica de análise da rigidez de contato (contact stiffness analysis - CSA) para minimização do efeito da rugosidade. A técnica de análise da rigidez de contato foi desenvolvida para análise de superfícies rugosas produzidas por DL e consiste basicamente em corrigir o zero da superfície nas curvas de carregamento (Figura 6.3) e reaplicar o método de Oliver e Pharr (de SOUZA, 2006; de SOUZA, 2010; OLIVER e PHARR, 1992).

Figura 6.3 – Curvas de carregamento-descarregamento típica de ensaio de indentação realizado sobre amostra referência de aço AISI 316



Fonte: A autora.

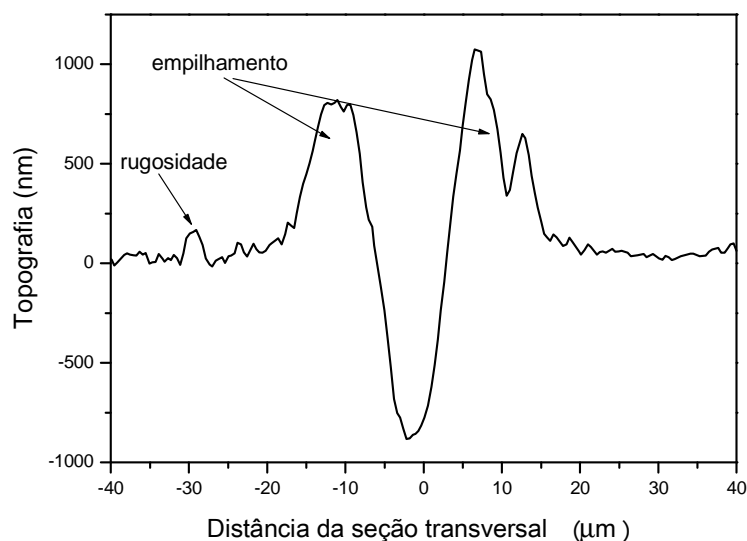
## 6.10 Nanorisco

Os ensaios de nanorisco foram realizados no Labnano/Defis/UFPR em um Nano Indenter XP. Foram realizados com a ponta Berkovich, com deslocamento em direção de um dos vértices, carregamento em rampa (linear a partir de zero) e carga máxima de 400 mN. A velocidade de deslizamento foi de 10  $\mu\text{m/s}$  e o comprimento da trilha de 600  $\mu\text{m}$ . Nos ensaios de nanorisco são gerados perfis da superfície antes, durante e após o carregamento; sendo que os dois últimos são determinados excluindo-se a topografia original (perfil antes do carregamento) dos perfis de deslocamento (BHUSHAN, 2010). O coeficiente de atrito não pode ser obtido pelo Nano Indenter instalado na UFPR, no entanto para superfícies que possuem camadas modificadas como as produzidas por DL pode-se avaliar a profundidade máxima de penetração e a recuperação elástica. E, em camadas como as produzidas por DLGC é possível avaliar a carga crítica de resistência ao risco pelas curvas de penetração e por microscopia (de SOUZA, 2010).

## 6.11 Perfilometria

O Nanoindenter XP foi utilizado para estimar o perfil dos nanoriscos; neste modo a ponta (Berkovich) percorre a região central dos nanoriscos com uma carga de 20  $\mu\text{N}$  gerando um perfil de profundidade. Na Figura 6.4 apresenta-se o perfil da região central de um nanorisco da amostra referência de AISI 316. Em cada amostra foram realizados três perfis sendo um para cada risco.

Figura 6.4 – Perfil transversal do nanorisco da amostra de aço AISI 316 referência



Fonte: A autora

## **CAPÍTULO 7**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo, apresentam-se os resultados experimentais obtidos por meio das técnicas de DRX, II, nanorisco, MEV e MFA para aços das classes AISI 316, AISI 420 e HP13Cr nitretados em diferentes condições. As técnicas de tratamento foram a DL e a DLGC, conforme descrito no Capítulo 6. As discussões referentes aos resultados serão colocadas à medida que eles forem apresentados.

As amostras apresentadas neste capítulo são identificadas conforme indicado na Tabela 6.2. A nomenclatura das amostras indica o tipo de aço e parâmetros de tratamento, do seguinte modo: aço/técnica/temperatura/tempo.

#### **7.1 AÇO AISI 316**

Conforme abordamos no Capítulo 1, na literatura existem informações referentes a tratamentos de superfície por plasma no aço AISI 316 aqui estudados, porém as informações ainda são escassas no que diz respeito aos aços das classes martensítico e supermartensítico. Desse modo, iniciamos este estudo com o aço austenítico AISI 316, cujos resultados serão tomados como referência para comparação com os demais materiais. Para cada técnica de análise empregada, os resultados e discussões obtidos para o aço AISI 316 serão apresentados primeiramente para a nitretação por DL e, em seguida para DLGC.

##### **7.1.1 Características microestruturais**

As fases e precipitados formados após a nitretação foram identificados por DRX conforme descrito no capítulo 6. A Figura 7.1 apresenta os difratogramas de raios X para a amostra referência e para as amostras nitretadas por DL durante 6 horas. Observa-se que a amostra de referência possui somente os picos esperados de austenita ( $\gamma$ ).

Após os tratamentos, os difratogramas das amostras tratadas a 350 e 400 °C passam a apresentar a fase  $\gamma_N$ , denominada austenita expandida por nitrogênio, que corresponde à presença de nitrogênio em solução sólida na estrutura cristalina do aço. A quantidade de nitrogênio em solução sólida na austenita provoca uma distorção na rede cristalina, aumentando os parâmetros de rede e introduzindo tensões de modo que os picos relativos a

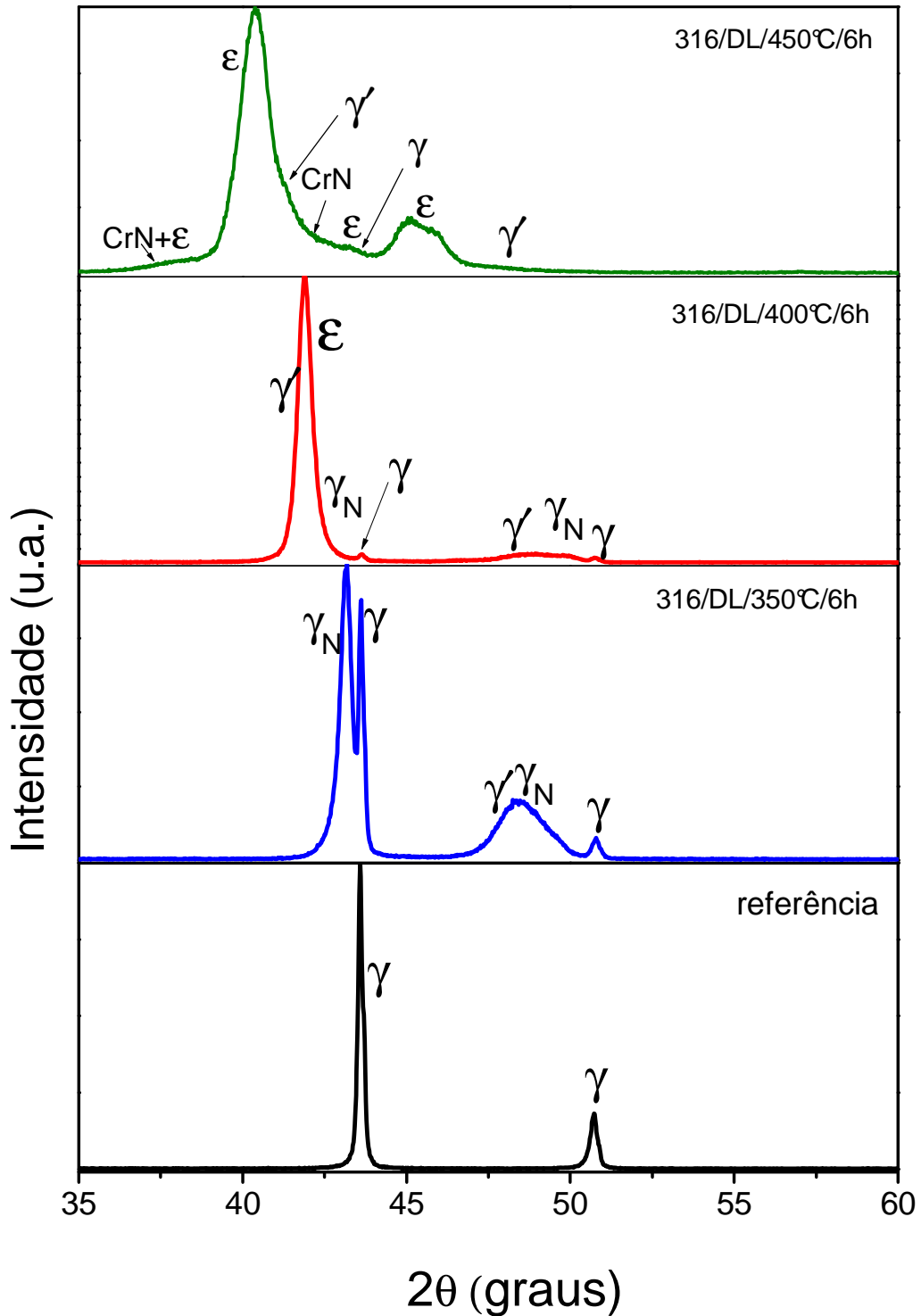


fase  $\gamma_N$  são deslocados à esquerda em relação aos picos de austenita. Em 350 °C o pico  $\gamma_N$  que aparece em  $\sim 49^\circ$  é largo, pois esta fase corresponde a sobreposição de diversas subestequiometrias Fe(N) da solução sólida de nitrogênio. Nesta temperatura, é possível identificar também a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N em  $\sim 48^\circ$ . A formação da fase  $\gamma'$  indica que esta temperatura e tempo de tratamento é suficiente para causar a supersaturação de nitrogênio em solução sólida intersticial na austenita para que ocorra a formação dos precipitados (DONG, 2010). Após essa supersaturação ocorre primeiramente a formação de fases de nitretos mais pobres em nitrogênio como a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, com razão N/Fe igual a 0,25. Com o aumento da temperatura de tratamento, torna-se propícia a formação da fase  $\epsilon$  que é mais rica em nitrogênio que a fase  $\gamma'$  (a razão N/Fe fica entre 0,3 e 0,5); isto é o que se verifica a partir de 400 °C como veremos a seguir.

Acima de 400 °C é possível identificar a formação de nitretos de ferro do tipo  $\epsilon$  - Fe<sub>2+x</sub>N (com x entre 0 e 1) e a drástica redução dos picos correspondentes à austenita. Com o aumento da temperatura de 350 °C para 400 °C, a substituição de  $\gamma_N$  por  $\gamma'$  e  $\epsilon$  é esperada em razão do aumento de temperatura fornecer condições mais favoráveis à difusão de nitrogênio no aço. Esse aumento da temperatura leva então à formação de uma camada modificada mais espessa, com maior quantidade de precipitados (LEPIENSKI, et. al., 2008; NASCIMENTO, 2009; ASSMANN, 2011).

Na temperatura de 450 °C é possível também atribuir contribuições relativas ao nitreto de cromo CrN nos difratogramas. Este último ocorre devido à depleção de cromo nos aços inoxidáveis aquecidos acima de 420 °C, o que permite a precipitação de nitretos de cromo (DONG, 2010; NASCIMENTO, 2009; LEPIENSKI, 2008). É importante ressaltar que este fenômeno é indesejável, uma vez que a presença de Cr na matriz austenítica é um dos fatores determinantes para a característica “inoxidável” do aço. O pico intenso e largo na posição de  $40,5^\circ$  possui contribuições de  $\gamma'$  e  $\epsilon$  e o pico com meia altura e meia largura em  $45,5^\circ$  corresponde também à fase  $\epsilon$  (ASSMANN, 2011). Os picos relacionados à fase  $\epsilon$  são largos, pois esta fase corresponde a nitretos do tipo  $\epsilon$  - Fe<sub>2+x</sub>N (com x entre 0 e 1) e, portanto, compreende, além dos nitretos Fe<sub>3</sub>N e Fe<sub>2</sub>N, várias a subestequiometrias desta família de compostos.

Figura 7.1 – Difratoformas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço AISI 316 sem tratamento e nitretados por DL durante 6 h em diferentes temperaturas



Fonte: A autora.

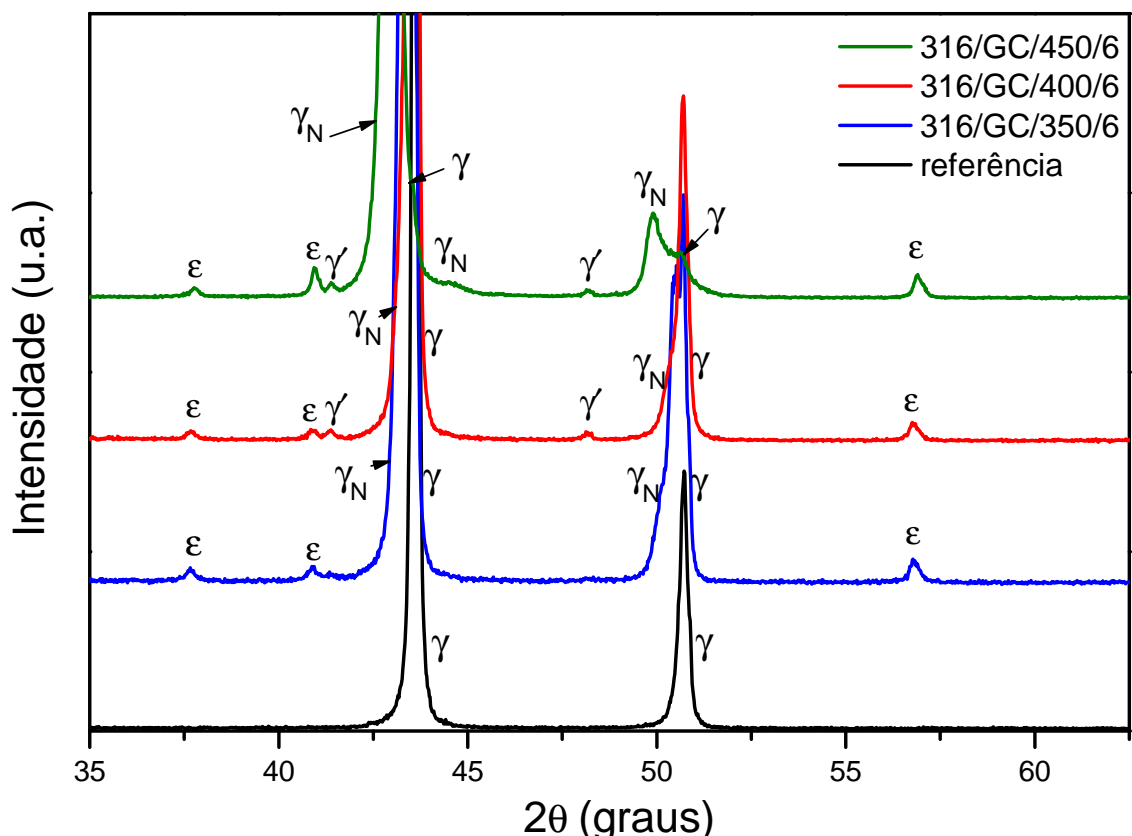
Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\gamma_N$  = austenita expandida;  $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$ ;  $\epsilon = \text{Fe}_{2+x}\text{N}$ ; CrN = nitreto de cromo.

A Figura 7.2 apresenta os difratogramas para a amostra de referência e as nitretadas por DLGC durante 6 h. Para as amostras nitretadas, observa-se que, independentemente da

temperatura de tratamento, houve formação de fase  $\varepsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N (com x entre 0 e 1). A análise realizada a partir das fichas cristalográficas revela que esta fase é predominantemente da estequiometria Fe<sub>2</sub>N. A fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N se tornou mais evidente nos difratogramas a partir de 400 °C. A fase austenita expandida ( $\gamma_N$ ) está também presente em todas as condições de tratamento. O pico em  $\sim 43^\circ$  nas temperaturas de 350 °C e 400 °C, e o pico em  $\sim 42,5^\circ$  na amostra nitretada em 450 °C são largos, pois possuem contribuição das fases  $\gamma$  e  $\gamma_N$ . As fases acima identificadas estão de acordo com resultados da literatura para esse aço austenítico tratados por DLGC (DE SOUSA, 2007; DE SOUSA et. al., 2009).

No processo de DLGC predomina o fenômeno da deposição em relação à difusão e, assim, os nitretos depositados se formam na atmosfera. Portanto, as fases de nitretos de ferro podem ser formadas e depositadas, independentemente da temperatura de tratamento.

Figura 7.2 – Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço AISI 316 sem tratamento e nitretados por DLGC durante 6 h em diferentes temperaturas



Fonte: A autora.

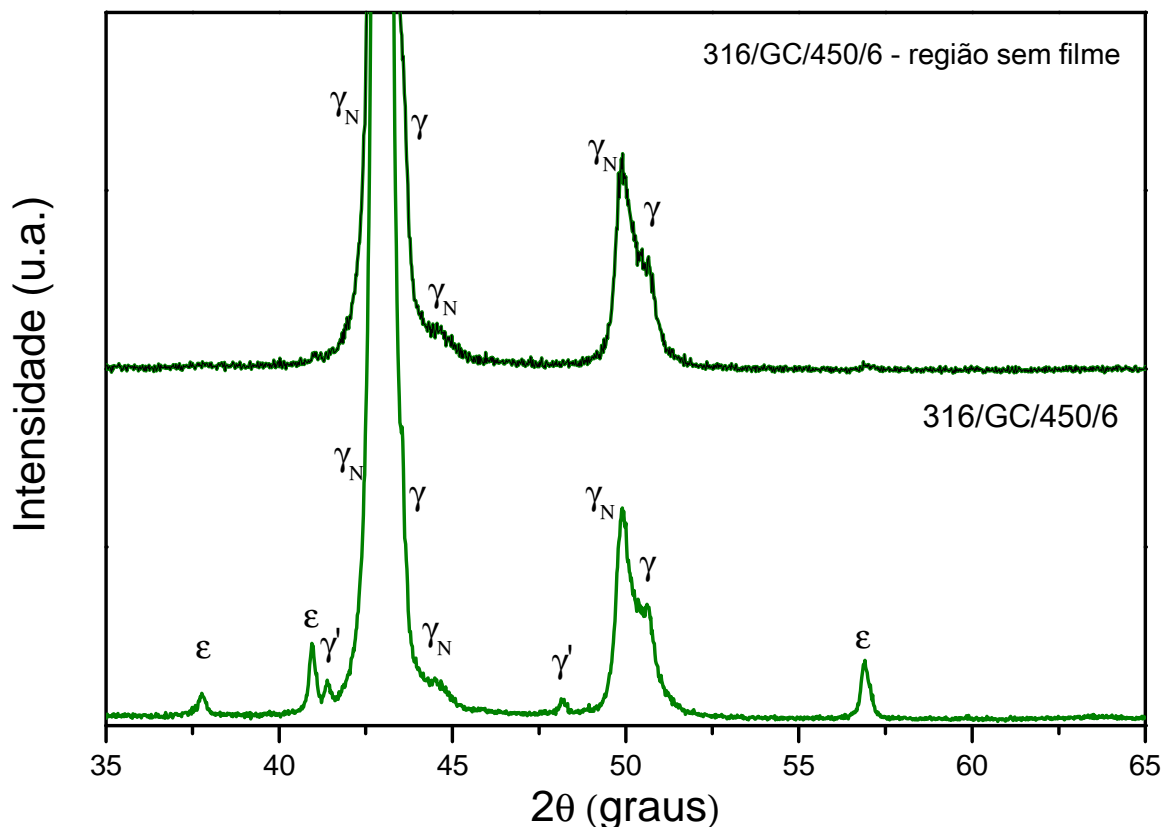
Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\gamma_N$  = austenita expandida;  $\gamma'$  = Fe<sub>4</sub>N;  $\varepsilon$  = Fe<sub>2+x</sub>N.

Na camada abaixo da camada depositada, existe uma camada modificada, onde o processo de formação das fases é mediado por difusão. Para determinação das fases formadas

abaixo da camada depositada é necessária a retirada da camada depositada. Realizamos esse procedimento para a amostra tratada em 450 °C utilizando uma espátula, no entanto, não é possível afirmar com certeza que o substrato foi exposto podendo ainda restar produtos da deposição.

Podemos ver na Figura 7.3 que com a remoção do filme as fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  deixam de existir e identifica-se somente a fase  $\gamma_N$ . Na amostra 316/GC/450/6, a austenita não atingiu a supersaturação de nitrogênio em solução sólida na camada modificada, de modo que não houve a formação das fases  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  nem de fases de nitretos de cromo nessa camada localizada abaixo da camada depositada. Esse resultado comprova que forma-se abaixo da camada depositada, também uma camada modificada apesar da amostra na técnica de DLGC estar eletricamente isolada do cátodo. Essa difusão de nitrogênio na matriz pode se dar pela liberação de N a partir de fases instáveis da deposição, como o FeN (RIBEIRO, 2007).

Figura 7.3 - Difratoogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para a amostra 316/GC/450/6 da camada de nitretos e na região sob a camada depositada de nitretos



Fonte: A autora

Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\gamma_N$  = austenita expandida;  $\gamma'$  =  $\text{Fe}_4\text{N}$ ;  $\epsilon$  =  $\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ .

A Tabela 7.1 apresenta uma relação das fases identificadas por difração de raios-X em amostras tratadas por DL e DLGC. Comparando as duas técnicas, as fases formadas por temperatura de tratamento são muito parecidas, no entanto na DL em 350 °C não se identificou da fase  $\epsilon$ , presente na mesma temperatura para DLGC. Na técnica de DLGC em tratamentos realizados a 350 °C não identificou-se a fase  $\gamma'$  identificada no tratamento de DL realizado a mesma temperatura. E ainda, a fase CrN se formou acima de 400 °C somente para a técnica de DL. Mesmo em temperaturas acima da temperatura de depleção do cromo em aços inoxidáveis ( $> 420$  °C), nos processos de DLGC não há formação de nitretos de cromo porque esse elemento está ausente do material da gaiola (aço AISI 1008) de modo que não há deposição de nitretos deste elemento. E, de acordo com a Figura 7.3, a quantidade de nitrogênio transferida para o substrato (em região sob a camada depositada) não é suficiente para que ocorra formação de precipitados na camada modificada nem em 450 °C.

Tabela 7.1 - Fases Identificadas por difração de raios X na geometria Bragg-Brentano em amostras de aço AISI 316 nitretados por DL e DLGC

Amostra	Fases Identificadas				
referência	$\gamma$				
316/DL/350/6	$\gamma$	$\gamma_N$	$\gamma'$		
316/DL/400/6	$\gamma$	$\gamma_N$	$\gamma'$	$\epsilon$	
316/DL/450/6	$\gamma$		$\gamma'$	$\epsilon$	CrN
316/GC/350/6	$\gamma$	$\gamma_N$		$\epsilon$	
316/GC/400/6	$\gamma$	$\gamma_N$	$\gamma'$	$\epsilon$	
316/GC/450/6	$\gamma$	$\gamma_N$	$\gamma'$	$\epsilon$	

Fonte: A autora.

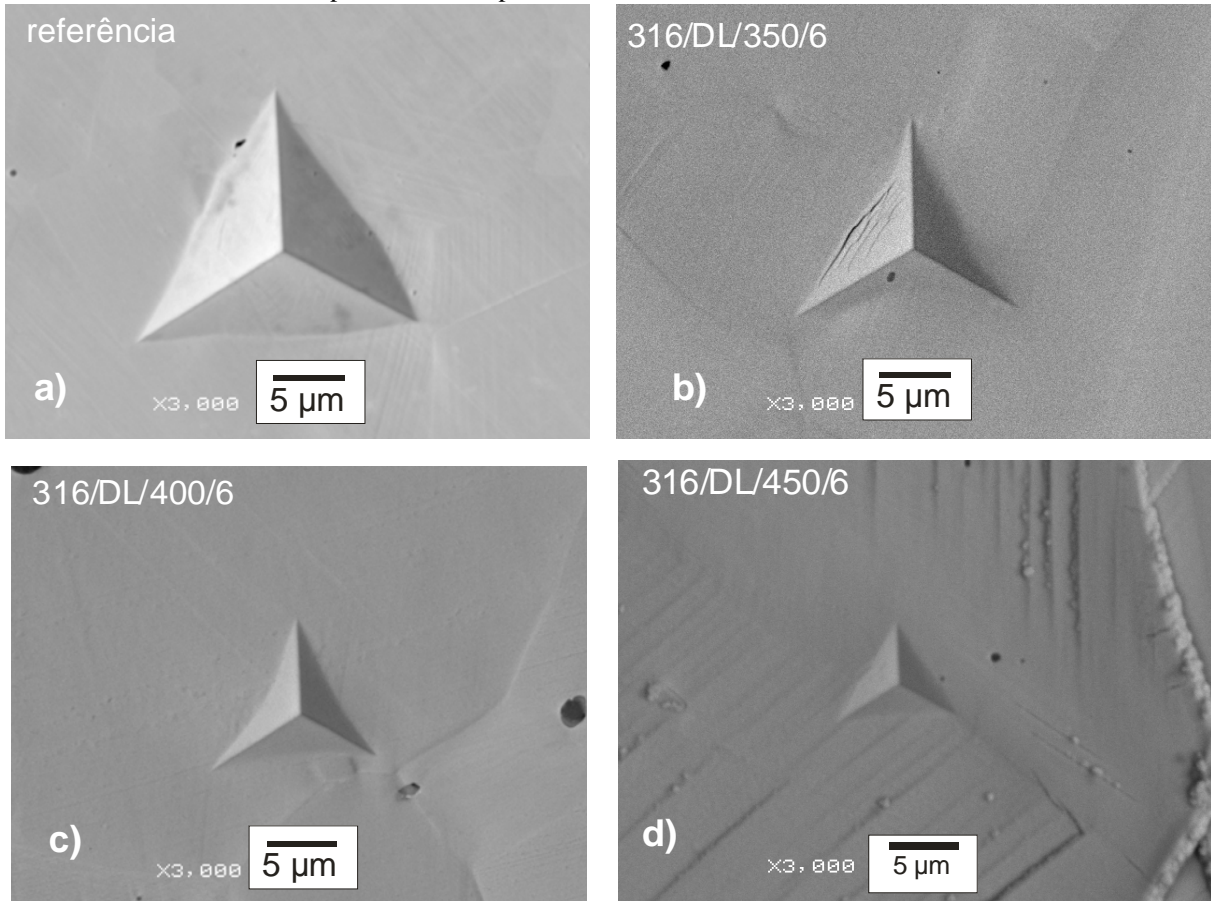
Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\gamma_N$  = austenita expandida;  $\gamma'$  =  $Fe_4N$ ;  $\epsilon$  =  $Fe_{2+x}N$ ; CrN = nitreto de cromo.

### 7.1.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram investigadas pela técnica de II conforme descrito no capítulo 6. A figura 7.4 apresenta micrografias das impressões típicas produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. Algumas trincas paralelas à aresta da impressão podem ser visualizadas para a nitretação em 350 °C. Porém, não há trincas radiais nos vértices das impressões de indentação. Nas amostras tratadas, há uma redução nos tamanhos de impressão residual em comparação com a impressão da amostra de referência. A amostra nitretada em 450 °C apresentou maior redução de tamanho de impressão residual. A morfologia superficial das amostras tratadas em 350 °C e 400 °C se assemelham à da amostra de referência. Na figura

7.4-d as estruturas verticais em torno da indentação podem ser atribuídas a maclas de deformação.

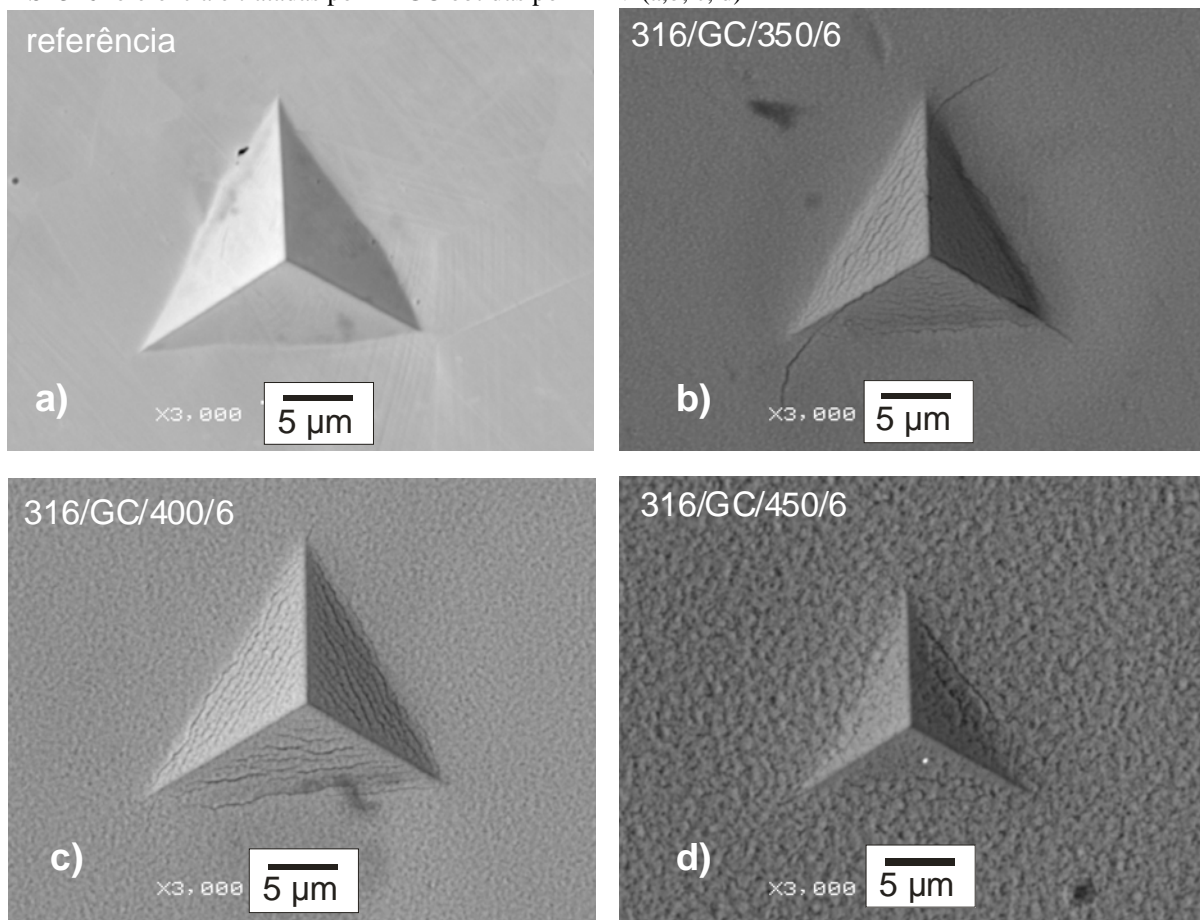
Figura 7.4 - Micrografias das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL obtidas por MEV



Fonte: A autora.

Nos tratamentos por DLGC, no entanto, a morfologia da superfície difere consideravelmente da superfície original, a partir da formação de uma camada que apresenta aspecto granuloso, mas que reveste a superfície uniformemente. Esta característica pode ser observada na figura 7.5, que apresenta micrografias das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras referência e tratadas por DLGC em diferentes temperaturas e tempos de tratamento. As camadas de nitretos apresentam trincas para quase todas as temperaturas de tratamento, o que é um indicativo da fragilidade dessas camadas. Observa-se a mesma morfologia da camada depositada dentro da indentação, o que indica que a camada não foi lascada. Na amostra tratada em 400 °C observa-se na parte inferior da indentação uma possível delaminação da camada ao redor da indentação.

Figura 7.5 - Micrografias das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DLGC obtidas por MEV (a,b, c, d)

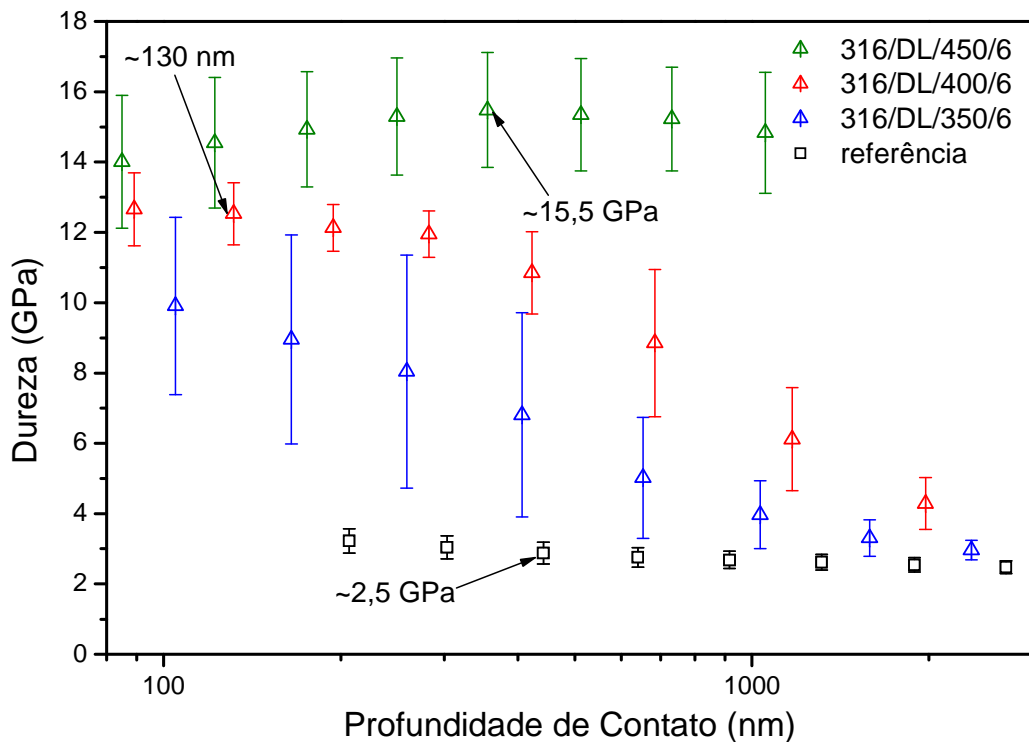


Fonte: A autora.

A figura 7.6 apresenta perfis de dureza das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. O perfil de dureza para a amostra referência não é constante; próximo à superfície o valor é de  $3,7 \pm 0,4$  GPa, enquanto que para maiores profundidades o valor de dureza converge para  $2,5 \pm 0,2$  GPa. O valor mais alto de dureza na superfície deve-se ao efeito de tensões residuais induzidas (encruamento) durante o processo de polimento e pela presença de óxidos e outros contaminantes na superfície (FISCHER-CRIPPS, 2004). A amostra 316/DL/350/6 possui dureza elevada apenas na superfície, decaindo até atingir os valores do substrato na profundidade de aproximadamente 1100 nm, enquanto que a amostra 316/DL/400/6 apresenta perfil inicial em forma de “platô” (valores constantes ou contidos no desvio) até aproximadamente 280 nm, para então decair até os valores do substrato. Por outro lado, o perfil de dureza para a amostra 316/DL/450/6 é aproximadamente constante em toda a faixa de profundidades analisada, convergindo para  $15,2 \pm 1,5$  GPa em 730 nm de profundidade. Os valores médios obtidos para este perfil são, de fato, menores na superfície ( $\sim 13$  GPa) do que em profundidades maiores ( $\sim 15,5$  GPa), o

que pode ser um efeito da rugosidade elevada dessas amostras mesmo após a correção da rigidez de contato. Os perfis de dureza da amostra tratada a 350 °C apresentam ainda grande dispersão, o que pode, além do efeito de rugosidade, dever-se à formação de trincas paralelas a aresta de impressão (Figura 7.4) nos primeiros estágios de carregamento. De acordo com Mikowski et. al. (2007), nos processos de fratura ocorre liberação da energia interna acumulada, o que se reflete, no carregamento normal pela ponta de diamante, em um aumento da profundidade sem que haja um incremento de carga. Este fenômeno introduz artifícios no cálculo da dureza pelo método de Oliver e Pharr (1992), utilizado neste trabalho. No entanto, o efeito de fraturas nos perfis de dureza de metais nitretados por DL (em que os precipitados estão dispersos em uma matriz dúctil) é, provavelmente, menos significativo do que os erros causados pela interação da ponta com as asperidades na superfície.

Figura 7.6 - Perfis de dureza das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL



Fonte: A autora.

A amostra tratada em 350 °C, possui perfil de dureza na superfície que é inferior às demais, devido à formação predominante da fase  $\gamma_N$ . Desse modo o principal mecanismo de endurecimento dessa amostra é por formação de solução sólida, no qual os átomos intersticiais podem migrar para sítios nas discordâncias. Este fenômeno, conhecido como “atmosfera de Cottrell”, impede o movimento de discordâncias, e, portanto, eleva a resistência do material à deformação plástica. Em outro processo que envolve o nitrogênio intersticial, a



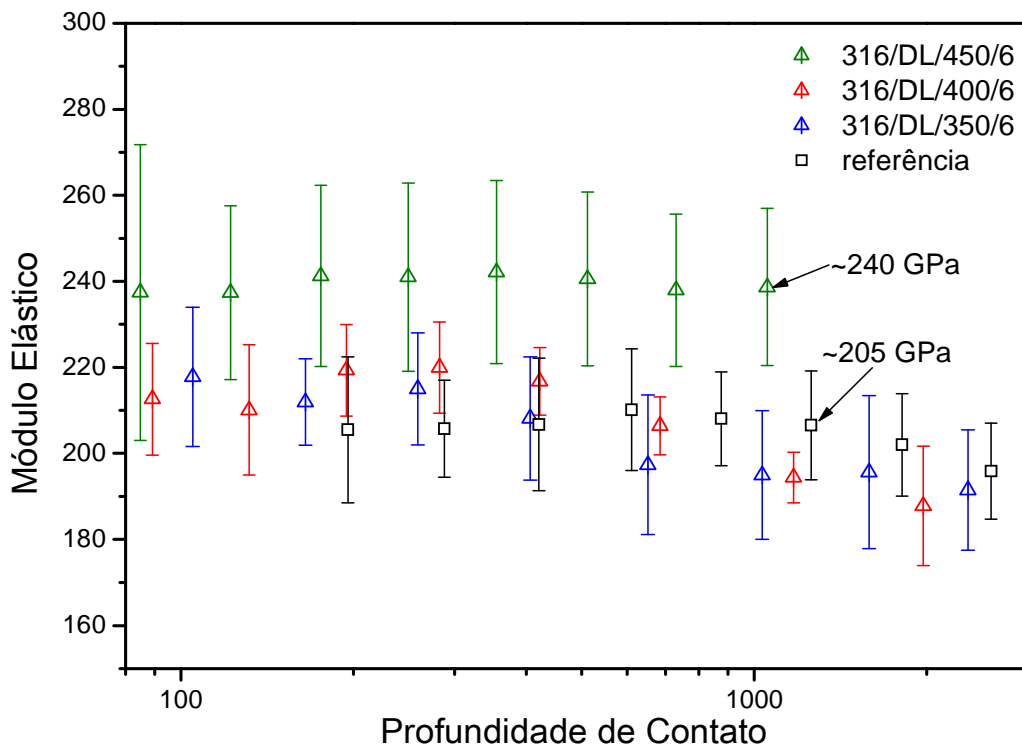
distorção da rede cristalina devido a presença de solução sólida pode reduzir o número de sistemas de deslizamento, aumentando a eficiência do bloqueio do movimento das discordâncias (MEYERS e CHAWLA, 1999). As amostras tratadas em 400 e 450 °C possuem valores de dureza superficiais médios muito próximos devido a predominância da formação de fase  $\epsilon$  nessas temperaturas (Figura 7.1). Acima de 350 °C, o mecanismo de endurecimento predominante é o de endurecimento por precipitação e dispersão. Neste mecanismo, precipitados pequenos e duros ( $\epsilon$  e  $\gamma'$ ) atuam como obstáculos ao movimento de discordâncias, aumentando a resistência do material (MEYERS e CHAWLA, 1999). Esses resultados estão de acordo com a literatura (NASCIMENTO et. al., 2009).

Outro fator importante que pode ser estimado a partir dos perfis de dureza é a “espessura” da região modificada pela nitretação, ou seja, qual a profundidade média até a qual se pode encontrar nitretos e nitrogênio em solução sólida introduzidos pelo processo. A nitretação por plasma produz camadas estratificadas, de modo que os nitretos se situam predominantemente na superfície, e a estrutura cristalina do ferro com nitrogênio em solução sólida está abaixo dessa região (ALVES JR., 2001). Assim, um perfil decrescente de dureza é esperado, porque estas regiões respondem de modos diferentes à deformação plástica localizada. No entanto, de acordo com o trabalho minucioso de Saha e Nix (2002) sabe-se que os valores de dureza não são influenciados pelo substrato até aproximadamente a profundidade de 10 % da espessura da camada modificada. Essa regra ficou conhecida como “regra dos 10 %” e vale para filmes duros sobre substratos moles (FICHER-CRIPPS, 2004; SAHA e NIX, 2002, OLIVER e PHARR, 2004). Assim, podemos estimar o alcance da região modificada nos aços considerando que ela corresponde a aproximadamente dez vezes a largura do platô nos perfis de dureza. Na Figura 7.6, é possível afirmar que a região modificada na amostra AISI 316 tratada em 400 °C é de  $\sim 1,3 \mu\text{m}$ , e no tratamento de 450 °C, é superior a  $10 \mu\text{m}$ . A camada modificada é mais espessa em 450 °C, pois esta é a condição de maior temperatura e mais propícia a difusão do que as demais, de menor temperatura.

A figura 7.7 apresenta os perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. As três amostras apresentam maior dispersão nos valores em até aproximadamente 100 nm de profundidade devido aos efeitos de rugosidade e das diferentes fases que se encontram na microestrutura das amostras (FOERSTER et. al., 2007). As amostras 316/DL/350/6 e 316/DL/400/6 apresentam comportamentos similares entre si; estas amostras possuem módulo de elasticidade superior ao da amostra referência até aproximadamente 400 nm e, após essa profundidade apresentam

valores médios um pouco menores que os da referência. Porém, considerando-se a dispersão nos valores calculados, os resultados para essas amostras são estatisticamente semelhantes, em torno de 200 GPa. A amostra tratada em 450 °C possui valores de módulo de elasticidade maiores que os da referência em todo o perfil de profundidades, situando-se em ~240 GPa, correspondendo a uma elevação de ~17 %. Diferentemente da dureza, o módulo de elasticidade é uma propriedade que, quando determinada por II, é influenciada pelo substrato em todas as profundidades de penetração (SAHA e NIX, 2002). No processo de DL, os precipitados rígidos de nitretos  $\epsilon$  e  $\gamma'$  são muito pequenos e formados no interior dos grãos de austenita. Sendo o módulo uma medida da deformação elástica do material, associada à ligação entre átomos/moléculas adjacentes (FISCHER-CRIPPS, 2004), os valores para a superfície nitretada possuem contribuição muito mais significativa da matriz do que dos precipitados de nitretos. Deste modo, o módulo de elasticidade medido por II das amostras nitretadas é próximo do obtido para a amostra sem tratamento.

Figura 7.7 - Perfis de módulo de elásticidade das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL



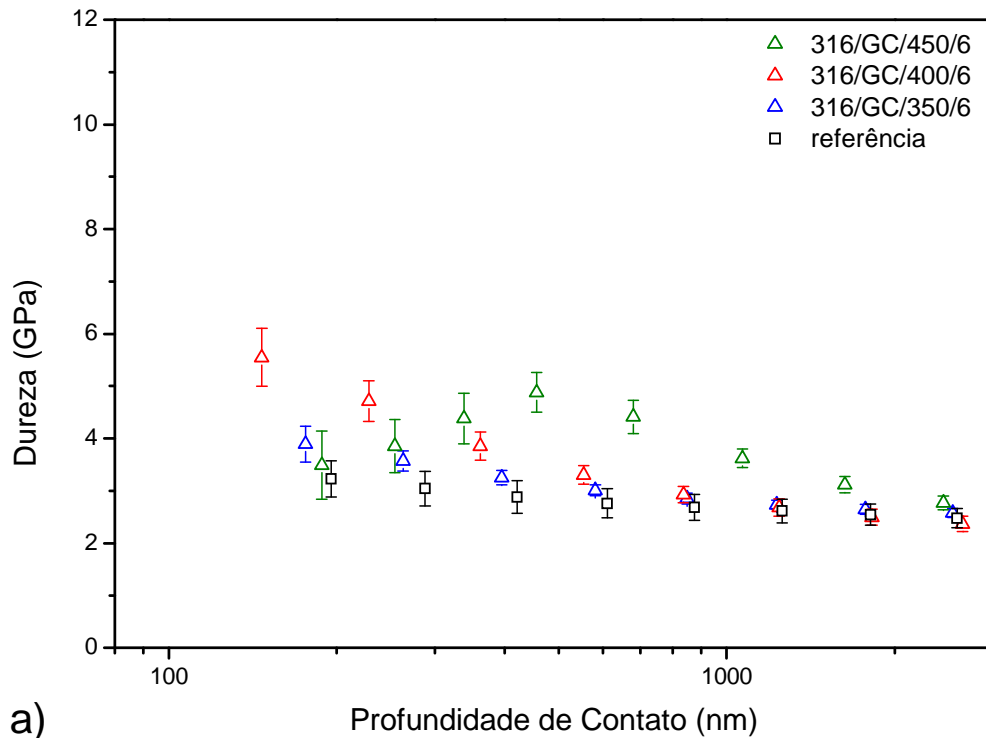
Fonte: A autora.

O gráfico mostrado na figura 7.8-a apresenta os perfis de dureza das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DLGC em diferentes temperaturas. Os perfis das amostras tratadas a 350 e 450 °C são próximos ao da amostra de referência até ~200 nm. A amostra tratada a 400 °C apresentou elevação nos perfis de dureza de  $3,3 \pm 0,3$  GPa para  $5,5 \pm 0,5$

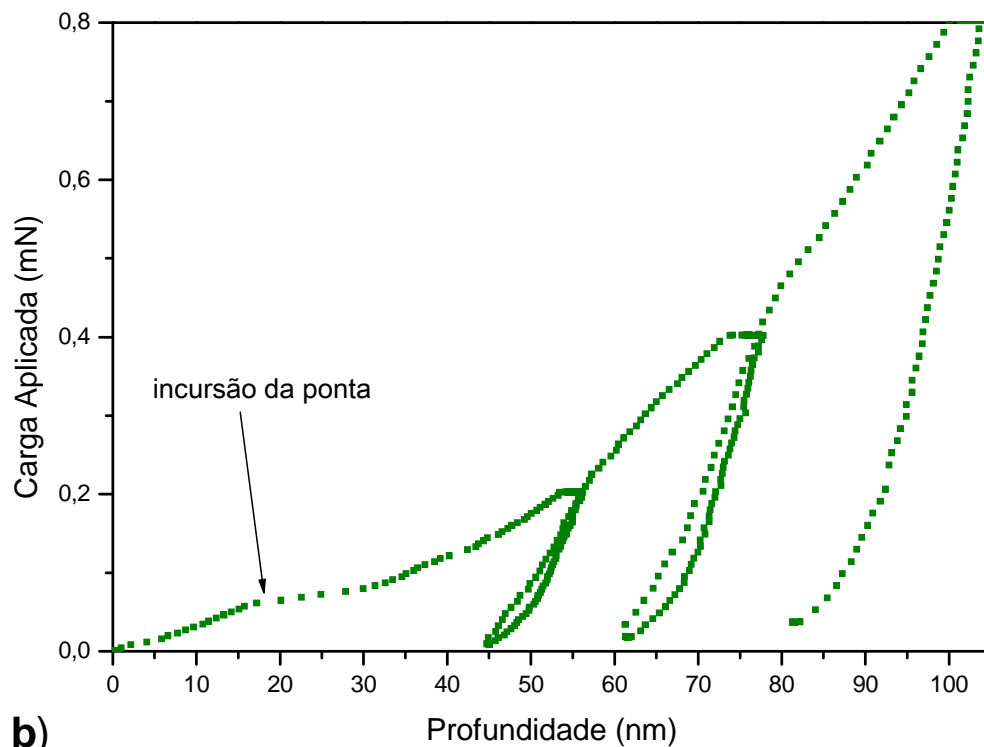
GPa. Porém, a curva da amostra 316/GC/450/6 apresenta primeiramente uma elevação, e depois redução no perfil de dureza após ~600 nm; este fenômeno pode estar relacionado à intensa fragilização da camada produzida pelo método de DLGC durante o carregamento normal, como se pode observar nas impressões de indentação mostradas na Figura 7.5. Existem trincas radiais e/ou laterais no interior das impressões, que, conforme discutido na seção anterior, causam erros no cálculo dos valores de dureza (MIKOWSKI et al., 2007). Analisando-se as curvas de carregamento da amostra tratada em 450 °C (Figura 7.8-b), observa-se que ocorre variação de inclinação nos primeiros estágios de carregamento, que, neste caso, podem ser atribuídas à formação de fraturas. Nos demais aços analisados neste trabalho, será possível verificar que a indentação pode levar até mesmo à delaminação e fragmentação da camada de nitretos produzida por DLGC. A camada cede sob o indentador, levando-o a incursões para dentro do material sem o acréscimo proporcional de carga, o que, consequentemente, faz o algoritmo do equipamento subestimar os valores de dureza obtidos pelo método de Oliver e Pharr ( $H \propto 1/h_c^2$ ). No caso da amostra 316/DL/450/6, tal anomalia ocorre até o terceiro ponto do perfil. Nos demais pontos do perfil, a camada modificada (existente abaixo da camada depositada) integra passa a contribuir mais significativamente para o cálculo da área de contato do que a camada frágil.

Todas as curvas convergem para valores de substrato (amostra referência) em ~2600 nm de profundidade. Os resultados de avaliação de amostras produzidas por DLGC por II é, até onde se sabe, inédito na literatura. No entanto, existem resultados publicados utilizando a técnica de microdureza. Da literatura, resultados de microdureza obtidos por indentação no corte de perfil transversal da amostra para esse aço após 5 h de tratamento por DLGC nas temperaturas de 350 °C e 450 °C são respectivamente 12 GPa e ~8,5 GPa, sendo superiores aos encontrados neste trabalho (DE SOUSA, 2007; DE SOUSA et. al., 2008). Vale ressaltar que o revestimento de aços visa à sua utilização em condições de trabalho envolvendo cargas normais e tangenciais à superfície, o que corrobora com a análise que aqui realizamos.

Figura 7.8 – a) Perfis de dureza das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DLGC e b) curvas de carregamento da amostra tratada a 450 °C durante 6 h



a)



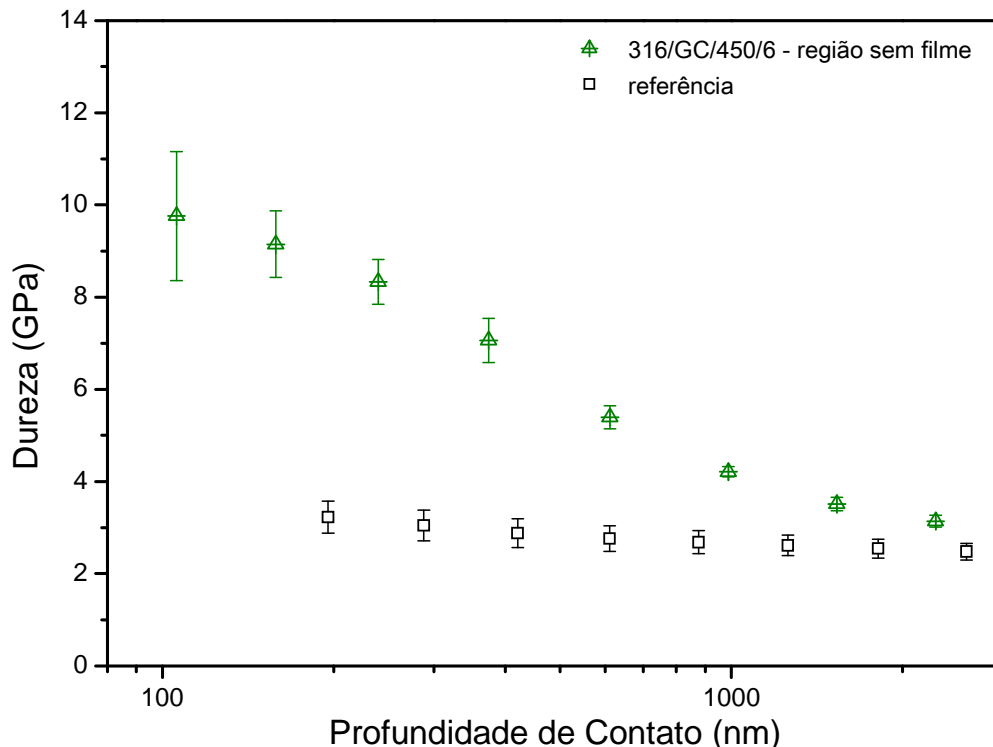
b)

Fonte: A autora.

Removemos a camada da amostra 316/GC/450/6 em uma pequena região, e nela realizamos ensaios de II para verificar se, abaixo da camada, existem alterações devidas à zona de difusão de nitrogênio, identificada por DRX (Figura 7.3). A Figura 7.9 mostra o

perfil de dureza da região sob a camada. Como podemos observar, o perfil de dureza deixa de ter o comportamento anômalo mostrado na figura anterior e passa a ter comportamento de camada modificada semelhante aos tratamentos por DL, Figura 7.6. A dureza na profundidade de ~200 nm é de  $9,2 \pm 0,7$  GPa, ou seja, superior a dureza de  $3,6 \pm 0,3$  GPa obtida para essa mesma amostra em região com camada, e da mesma ordem dos valores medidos por microdureza com indentação no corte de perfil transversal da amostra (DE SOUSA, 2007; DE SOUSA et. al., 2008). A dureza obtida é ainda muito próxima a obtida para a amostra 316/DL/350/6 (Figura 7.6), que dentre as tratadas por DL apresentou maior formação de  $\gamma_N$  (Figura 7.1). Na ausência de platô nos perfis e levando em conta a regra dos 10 % podemos estimar que essa camada modificada possui espessura de ~1  $\mu\text{m}$ . Conforme já mencionamos, a origem desta zona de difusão de nitrogênio em amostras isoladas eletricamente na câmara de plasma pode estar relacionada à deposição e subsequente dissociação de espécies instáveis de nitretos, (FeN), e sua difusão por efeitos térmicos. A contribuição do FeN no mecanismo de formação da camada catódica é sugerida por Ribeiro (2007).

Figura 7.9 - Perfis de dureza das amostras de aço AISI 316 referência e tratada por DLGC (316/GC/450/6) na região sob a camada de nitretos



Fonte: A autora.

Nota: Os ensaios foram realizados normalmente à superfície após a remoção da camada.

Os resultados acima reforçam a sugestão de que os perfis de dureza anômalos e baixos (em comparação com tratamentos por DL em condições semelhantes) são de fato relacionados à fragilidade da camada de nitretos produzida por gaiola catódica. A dureza da camada pode mesmo ser elevada, na ordem dos valores observados para os tratamentos por plasma convencional (Fig. 7.6), uma vez que ela é constituída de nitretos de ferro (Fig. 7.2). No entanto, a geração de trincas impede a correta determinação de sua dureza por carregamento normal (MIKOWSKI et al., 2007). Os artifícios induzidos pela fragilização da camada de nitretos são ainda mais significativos para os perfis de módulo de elasticidade. No método de Oliver e Pharr (1992), esta propriedade também é dependente da área de contato durante a indentação, e esta última, por sua vez, não pode ser corretamente determinada para estas camadas frágeis. Assim, optamos por não apresentar os resultados de módulo de elasticidade para as amostras nitretadas por gaiola catódica, procedimento este que vamos adotar para os três aços avaliados neste trabalho.

Como veremos adiante, nos ensaios de nanorisco (figura 7.11), a camada depositada foi totalmente removida na região central das amostras tratadas por DLGC. Assim, realizamos perfilometria na região transversal dos nanoriscos para estimar o valor máximo de espessura das camadas, onde a profundidade representa o valor máximo de espessura. A Tabela 7.2 apresenta a espessura das camadas modificadas e depositadas e a dureza medida por II (medidas em 200 nm de profundidade) das amostras de aço AISI 316.

A camada modificada da amostra tratada em 350 °C é menor do que 1000 nm devido a ausência de platô até 100 nm de profundidade. Os desvios nas espessuras das camadas foram calculados através dos valores de dispersão da profundidade de contato máxima do platô. Nos quesitos espessura de camada e dureza, as amostras tratadas por DL apresentam resultados superiores das amostras tratadas por DLGC nas mesmas condições. É interessante observar que estes resultados para dureza são contrários aos valores disponíveis na literatura (DE SOUSA, 2007; DE SOUSA et. al., 2008). No entanto, ressaltamos que a metodologia aqui empregada difere daquela citada nos trabalhos da literatura. Utilizamos indentador com controle de carga e profundidade, aplicando a carga normalmente à superfície (e não na seção transversal da amostra). Vale ainda ressaltar que as indentações obtidas por II sob carga máxima de 400 mN possuem arestas maiores que 5 µm e, somente obtivemos uma visualização destas com boa resolução no MEV com um aumento de 3000 vezes. Desse modo, se usássemos essa mesma carga em um ensaio de microdureza na seção transversal uma parcela considerável da indentação estaria fora da região modificada (com espessura de

~800 nm). E, o microscópio ótico não tem resolução suficiente para fazermos uma medição confiável da área projetada com cargas baixas, acarretando em grandes erros. Assim não poderíamos obter medidas confiáveis por microdureza na região modificada de nossas amostras produzidas por DLGC. E, como citado, a condição de trabalho deste aço envolve cargas normais e tangenciais à superfície, o que corrobora com a análise que aqui realizamos por II.

Tabela 7.2 - Espessura das camadas modificadas e depositadas e dureza medida por II (medidas à 200 nm de profundidade) das amostras de aço AISI 316 tratadas por DL e por DLGC

<b>Amostra</b>	<b>Espessura da camada (nm)</b>	<b>Dureza (GPa)</b>
referência	---	3,3 ± 0,3
316/DL/350/6	<1000*	8,5 ± 2,9
316/DL/400/6	2800 ± 800 <sup>1</sup>	12 ± 0,7
316/DL/450/6	7300 ± 400 <sup>1</sup>	15,1 ± 1,6
316/GC/350/6	**	3,8 ± 0,3
316/GC/400/6	≤ 840 ± 140 <sup>2</sup>	4,9 ± 0,4
316/GC/450/6	≤ 860 ± 30 <sup>2</sup>	3,6 ± 0,3

Fonte: A autora.

Nota: <sup>1</sup> Obtidas pela regra dos 10 % (FICHER CRIPPS, 2004; SAHA e NIX, 2002).

<sup>2</sup> Obtidas pela combinação de seção transversal de nanorisco e MEV com elétrons retro-espalhados.

\*não foi possível obter o desvio ou o valor mais preciso devido a ausência de platô na curva de dureza (Figura 7.6).

\*\*não foi possível determinar.

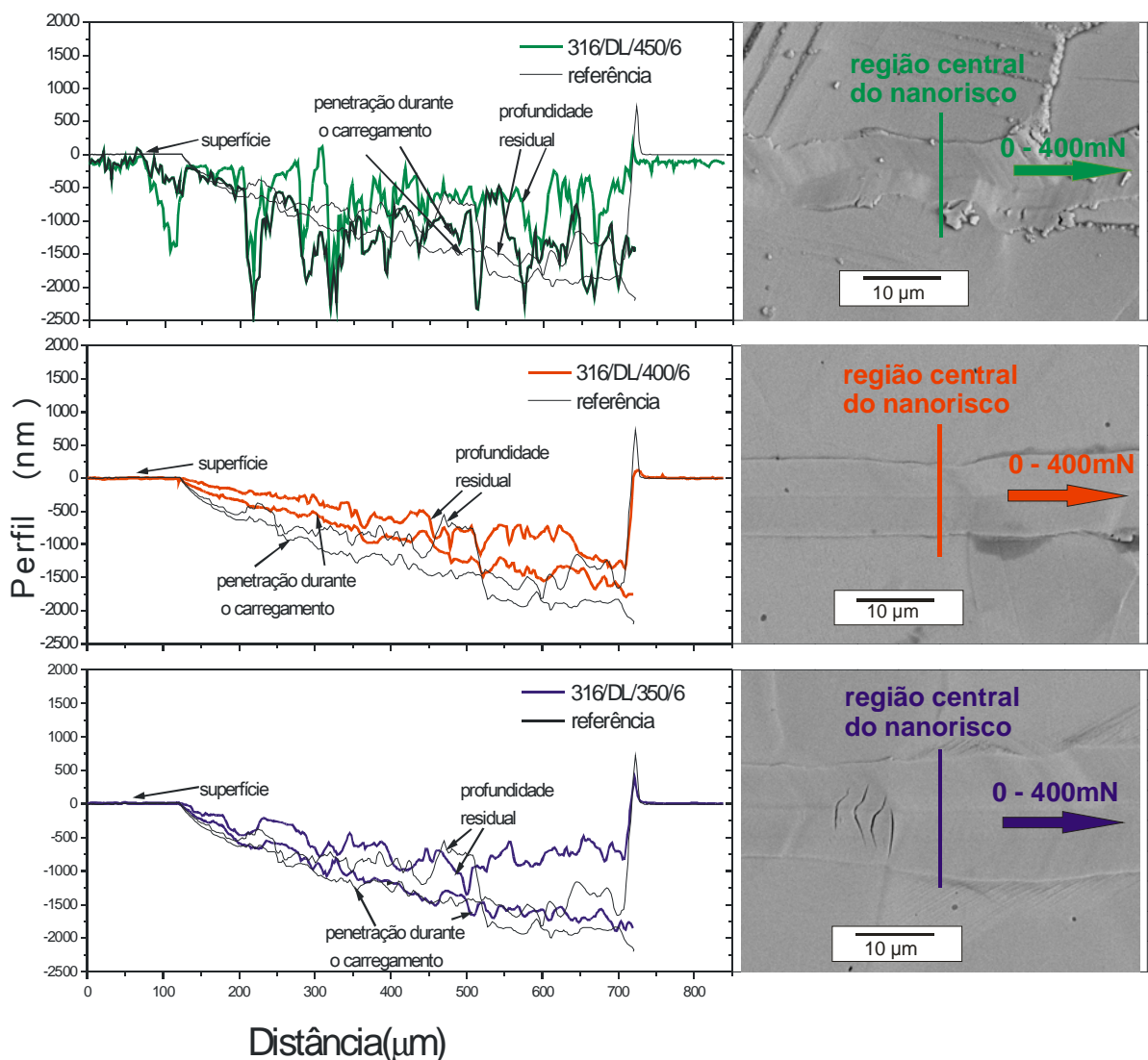
### 7.1.3 Nanorisco

Os ensaios de Nanorisco foram realizados no mesmo equipamento de II utilizado para ensaios de propriedades mecânicas conforme descrito no capítulo 6.

A Figura 7.10 apresenta gráficos de perfis obtidos durante e após o riscamento, e micrografias da região central das trilhas nas amostras de aço AISI 316 de referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. Os perfis de profundidade de penetração durante o carregamento e de profundidade residual das trilhas de nanoriscos das amostras nitretadas, assim como a largura das trilhas, são menores que as da amostra referência (não mostrada). Estas características são indicativas de aumento da dureza superficial dessas amostras. Na superfície nitretada em 450 °C, a morfologia influencia o trajeto do nanorisco, de modo que a ponta se desvia do curso devido à presença de estruturas que podem ser contornos de grão. Para essa mesma temperatura, observa-se que o interior da trilha conserva um aspecto de degraus produzidos durante o riscamento, o que se reflete no aspecto “rugoso” do perfil do risco. Em todas as amostras nitretadas, a recuperação elástica da superfície após a remoção da

carga é maior do que ocorre para a amostra referência. A profundidade máxima do risco nas amostras tratadas em 400 e 450 °C está dentro da faixa avaliada para espessura da camada ( $\geq 2,8 \mu\text{m}$ ). No entanto, o comportamento geral dos perfis dos riscos não difere significativamente da amostra de referência, apesar do incremento de  $\sim 4$  vezes na dureza. Este fato pode estar associado à ação abrasiva dos precipitados duros de nitretos que são removidos e deslocados pelo movimento tangencial da ponta (BUSHAN, 2002). Os valores de profundidade máxima e recuperação elástica serão quantificados adiante, na Tabela 7.3.

Figura 7.10 – Gráficos de perfis e micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados



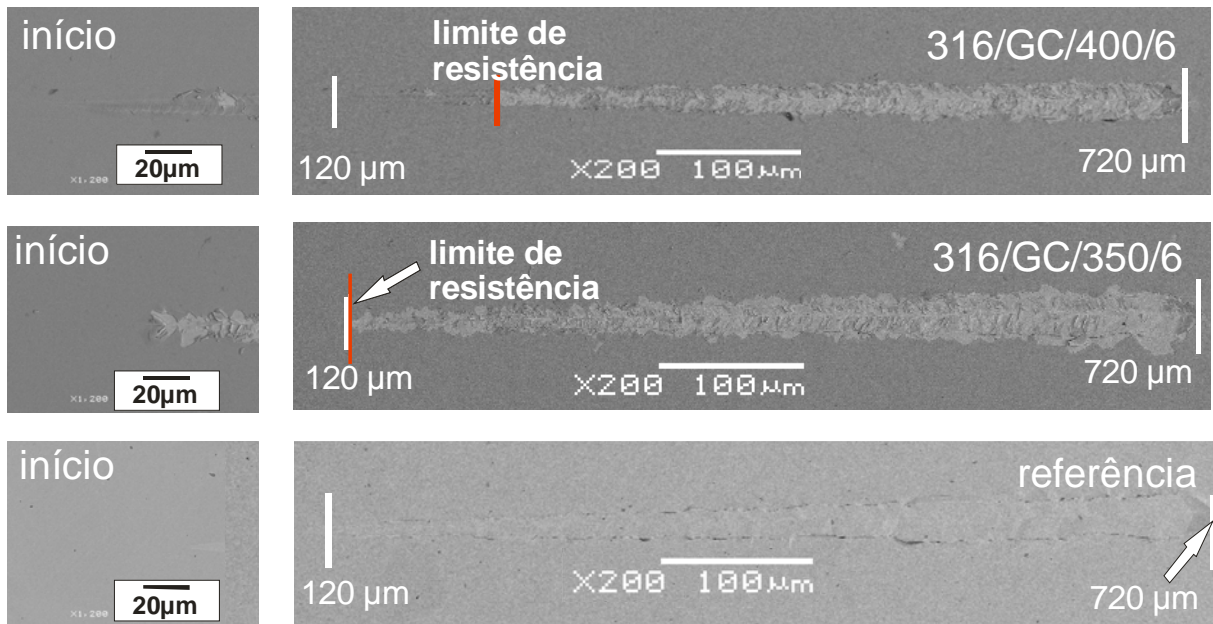
Fonte: A autora.

Nota: Nas micrografias: as setas indicam o sentido de riscamento e os traços indicam a região central dos nanoriscos que corresponde a distância percorrida de 420 μm, distância de riscamento de 300 μm e carga aplicada de 200 mN.



A Figura 7.11 apresenta micrografias de elétrons retro-espalhados da trilha de nanoriscos de amostras de aço AISI 316 referência e algumas das tratadas por DLGC. Nas amostras tratadas é possível observar um contraste entre regiões do risco e o restante da amostra, ocasionado pela fragmentação e desprendimento da camada pelo riscamento. Tratando-se de micrografia obtida por elétrons retro-espalhados, o contraste indica que as duas regiões são distintas, com composições químicas diferentes. Pode-se admitir que a região mais clara nas micrografias da Figura 7.11 corresponde ao substrato, exposto pela remoção da camada de nitretos (mais escura).

Figura 7.11 – Micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 316 referência e algumas das tratadas por DLGC obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados



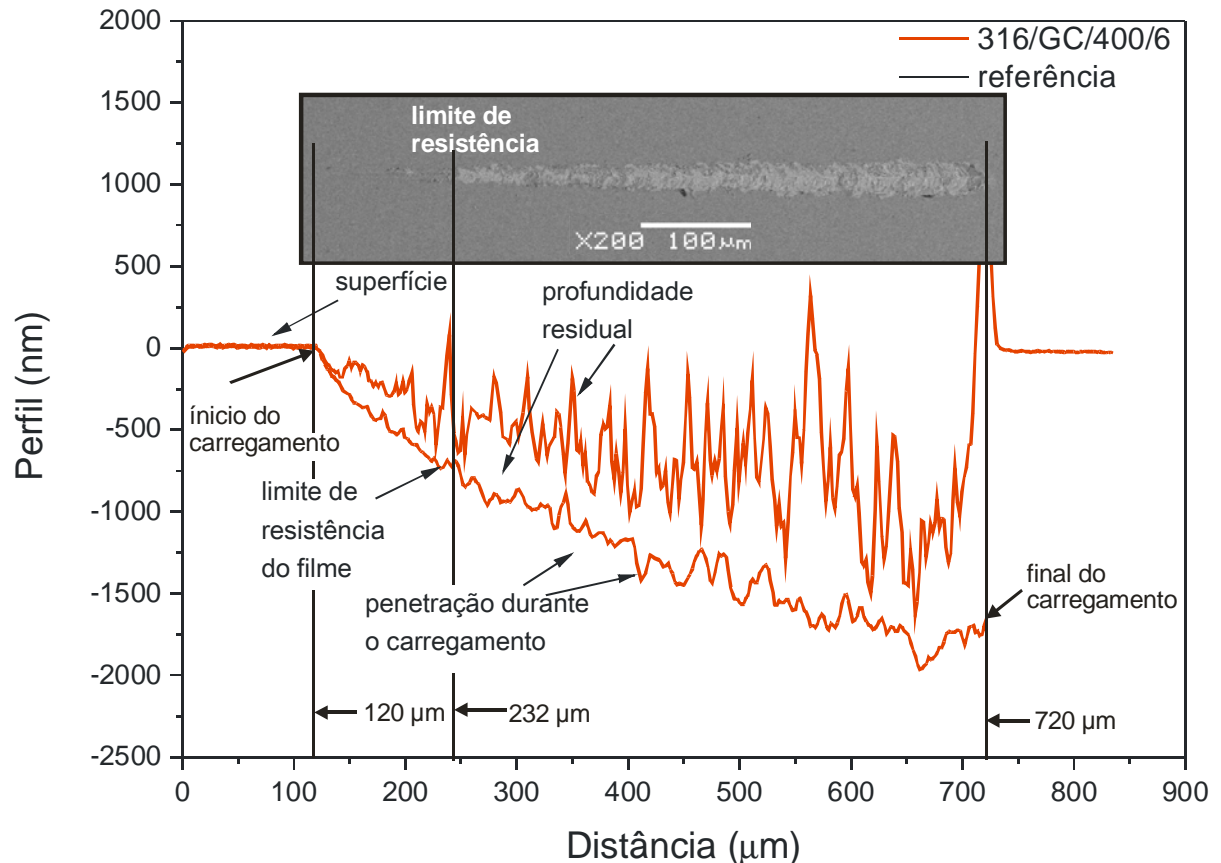
Fonte: A autora.

Nota: Os traços em vermelho indicam a região onde o filme começa a ser arrancado.

A carga crítica sob a qual a camada depositada ainda permanece aderida ao substrato pode ser tomada como quantidade de comparação entre as diferentes condições de tratamento por DLGC. Na Figura 7.12 apresenta-se o gráfico de perfil e micrografia de nanorisco da amostra de aço AISI 316 tratado em 400 °C durante 6 h. Através da análise da imagem é possível identificar que, na amostra 316/GC/400/6, a distância a partir da qual ocorre o lascamento da camada é de aproximadamente 232 µm, ou seja, ocorre lascamento na distância de riscamento de 112 µm. Nessa distância o comportamento da curva de penetração (inclinação e rugosidade) durante o carregamento no gráfico mudam, e, como discutido anteriormente, podemos observar na micrografia de MEV o aparecimento de um contraste na

trilha, indicando que a partir daí a camada depositada é arrancada. Neste caso a carga crítica de resistência ao risco tem valor de 63 mN. A partir dessa metodologia, obtivemos os valores de carga crítica de resistência ao risco das amostras nitretadas por DLGC, que estão sumarizados na Tabela 7.3.

Figura 7.12 – Gráfico de perfil e micrografia de nanorisco obtida por MEV com elétrons retro-espalhados da amostra de aço AISI 316 tratada a 400 °C durante 6 h por DLGC



Fonte: A autora.

Nota: Os traços indicam as regiões percorridas de 120 μm, 232 μm e 720 μm no gráfico do perfil e na micrografia do nanorisco.

A Tabela 7.3 apresenta a carga crítica de resistência ao risco, a profundidade máxima, a recuperação elástica e o desgaste das amostras de aço AISI 316 referência e tratadas pelas técnicas de DL e DLGC. Dentre os tratamentos com gaiola catódica, a amostra 316/GC/400/6 apresentou maior valor médio de carga crítica de resistência ao risco, com valor médio de  $63 \pm 13$  mN, ou seja, a camada cede com menos de um quarto da carga máxima aplicada. Os aços que são submetidos a processos de nitretação serão, tipicamente, empregados sob condições de desgaste e abrasão severos. Logo, a camada depositada para essas aplicações deveria resistir a cargas superiores das empregadas neste ensaio (400 mN = 40 gf), de modo que as camadas depositadas das amostras tratadas por DLGC não

apresentaram bom desempenho tribológico. No entanto, para avaliar o comportamento tribológico das amostras tratadas por DLGC e verificar a aplicabilidade da técnica para este material é necessário analisar também a camada modificada. Dentre as nitreções por DL, as amostras 316/DL/350/6 e 316/DL/450/6 apresentaram profundidade máxima de penetração e recuperação elástica próximas às da amostra referência e a amostra 316/DL/400/6 apresentou uma profundidade máxima de penetração de nanorisco de aproximadamente metade do valor da amostra de referência. A amostra tratada por DL a 400 °C também apresentou recuperação elástica superior às demais de aproximadamente o dobro do valor da amostra de referência. Esses resultados obtidos para a amostra tratada a 400 °C são superiores aos obtidos para as amostras tratadas por DLGC e mostram que o tratamento por DL nesta temperatura, dentre as condições aqui estudadas, é o mais eficiente para melhoria nas propriedades tribológicas de acordo com as aplicações típicas deste aço.

Tabela 7.3 - Carga crítica de resistência ao risco, profundidade máxima e recuperação elástica (sob carga de 200 mN) em amostras de aço AISI 316 referência e tratadas por DL e por DLGC

<b>Amostra</b>	<b>Carga crítica de resistência ao risco (mN)</b>	<b>Profundidade máxima (nm)</b>	<b>Recuperação elástica (%)</b>
referência	---	1375 ± 64	22 ± 8
316/DL/350/6	---	1281 ± 66	33 ± 5
316/DL/400/6	---	698 ± 67	55 ± 6
316/DL/450/6	---	1254 ± 35	35 ± 3
316/GC/350/6	9 ± 1	---	---
316/GC/400/6	63 ± 13	---	---
316/GC/450/6	24 ± 2	---	---

Fonte: A autora.

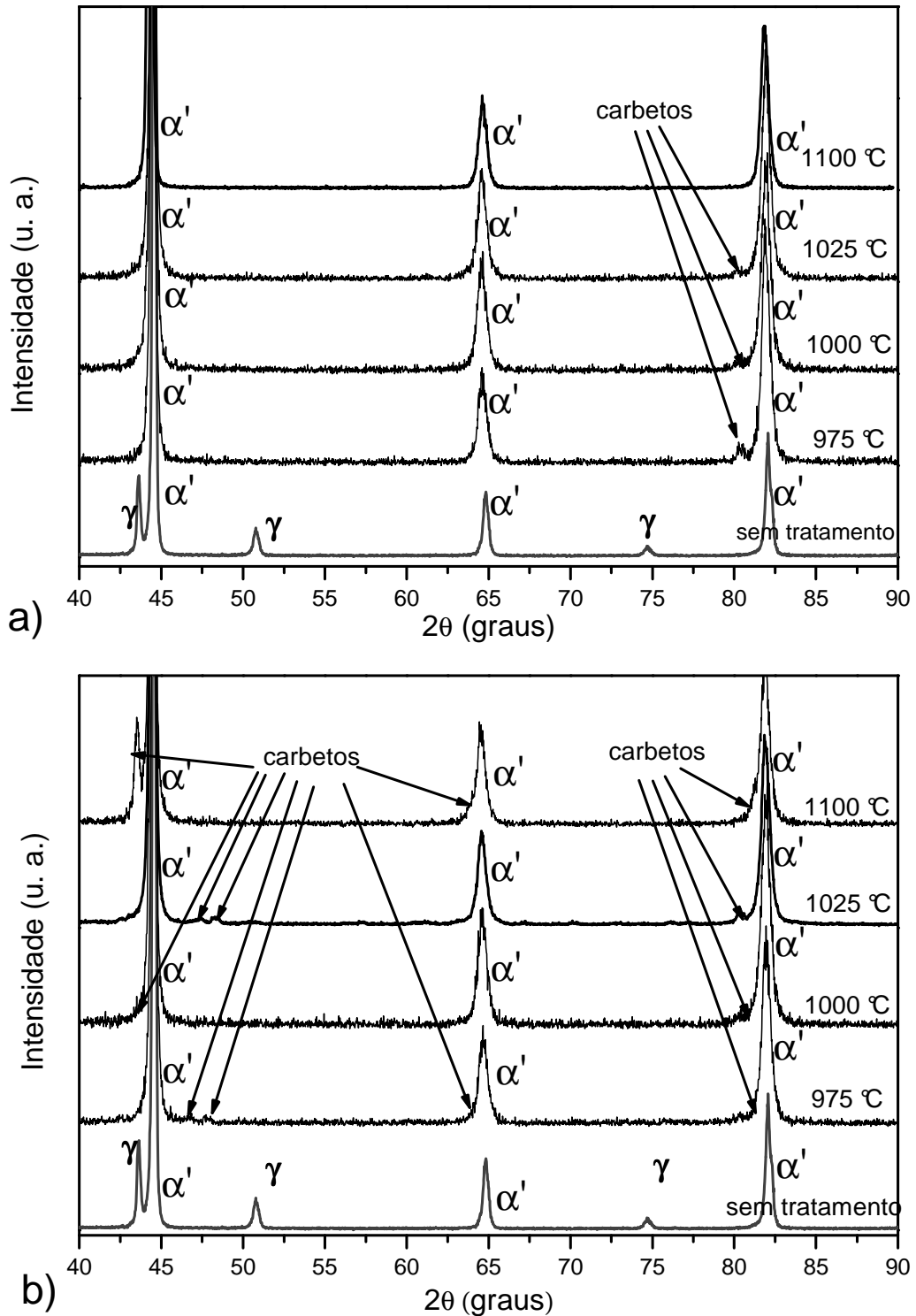
## 7.2 AÇO HP13Cr

A seguir apresentam-se os resultados e discussões obtidos para amostras de aço supermartensítico HP13Cr nitretadas pela técnica de DL e, em seguida, para a técnica de DLGC. Os resultados aqui apresentados, em especial de propriedades tribo-mecânicas, são contribuições originais para estes aços nitretados.

### 7.2.1 Características microestruturais

As fases e precipitados formados foram identificados por DRX conforme descrito no capítulo 6. Inicialmente, apresentaremos os resultados relativos à homogeneização de fases das amostras, por meio de têmpera e resfriamento rápido em água ou óleo mineral. A Figura 7.13-a apresenta difratogramas de amostras de aço HP13Cr sem tratamento e de amostras temperadas em ar e resfriadas em óleo em diversas temperaturas. A amostra sem tratamento apresenta picos de martensita ( $\alpha'$ ) e austenita ( $\gamma$ ), esta última advinda das condições de trabalho prévias da amostra (que foi extraída de um oleoduto de petróleo). Nas temperaturas de 975 °C a 1025 °C, além da eliminação da fase  $\gamma$ , pode-se ainda identificar a presença de carbeto devido ao tratamento térmico. Na temperatura de 1100 °C, onde o campo de instabilidade da austenita é maior do que nas outras temperaturas (KONDO, et. al., 2002) não houve a formação de carbeto. Na Figura 7.13-b, apresenta-se os difratogramas das amostras temperadas em ar e resfriadas em água. Observa-se que, ocorre a eliminação da fase  $\gamma$ , mas também a precipitação de carbeto, independentemente da temperatura de tratamento, devido a menor capacidade térmica da água, e, portanto sua eficiência em resfriar rapidamente as amostras. Os carbeto formados são dos tipos  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_3C$ , onde M pode ser qualquer átomo metálico presente na amostra e fazem parte do diagrama de fases para esse tipo de aço (KONDO, et. al., 2002). Atribui-se a origem destes carbeto ao carbono disponível no próprio aço, embora sua porcentagem em massa seja baixa (~0,01 % em peso), pois estas amostras foram novamente lixadas e polidas até a remoção completa da camada escura produzida pelo aquecimento/resfriamento (CARROUGE et. al., 2004).

Figura 7.13 - Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para o aço HP13Cr sem tratamento térmico e sob tratamento térmico de têmpera em várias temperaturas a) em óleo e b) em água



Fonte: A autora.

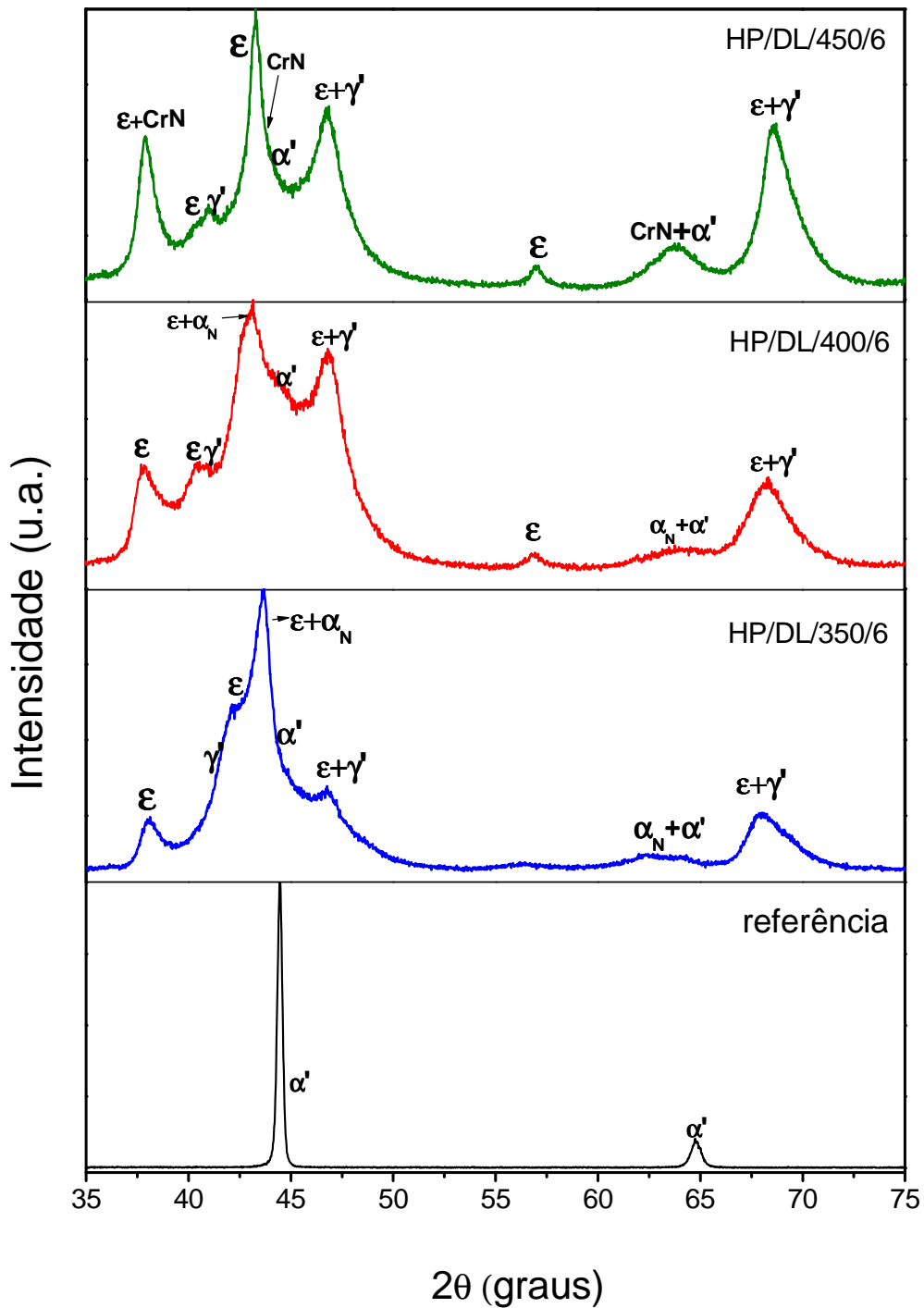
Nota:  $\gamma$  = austenita;  $\alpha'$  = martensita.

A condição de têmpera a 1100 °C em óleo apresentou melhor eficiência para a homogeneização das amostras na fase martensítica, sem formação de carbeto (de qualquer átomo metálico, incluindo o Cr, o que diminuiria a propriedade de resistência à corrosão do

aço). Todas as amostras nitretadas cujos resultados serão apresentados a seguir passaram por tratamento térmico prévio nas condições acima citadas.

Passaremos agora aos resultados dos aços supermartensíticos após têmpera, e submetidos aos processos de nitretação por plasma. A Figura 7.14 apresenta os difratogramas para a amostra referência e para as amostras nitretadas por DL durante 6 horas. As alterações no difratograma deste aço são bem mais significativas do que o observado para os tratamentos similares em DL no aço austenítico, seção 7.1. A fase martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha_N$ ) se forma a partir de 350 °C e, é identificada também em 400 °C. Os picos da fase  $\alpha_N$  que aparecem nas regiões de  $\sim 43^\circ$  e  $\sim 64^\circ$  são largos, pois esta fase, como a austenita expandida para o aço AISI 316, também corresponde à sobreposição de diversas subestequiometrias Fe(N) da solução sólida de nitrogênio (DONG, 2010). A identificação de  $\alpha_N$  na região de  $\sim 43^\circ$  é dificultada devido à presença de picos de fase  $\epsilon$  também nessa região. Em 350 °C, os picos das fases  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ ) são bastante intensos, tornando-se mais pronunciados em 400 e 450 °C. Em aços austeníticos, como o AISI 316 (Figura 7.1), a fase  $\epsilon$  foi indentificada em temperaturas acima de 350 °C. Porém, nos aços martensíticos e supermartensíticos, a solubilidade do nitrogênio é inferior à de aços austeníticos, permitindo a precipitação de nitretos em condições em que existe menos nitrogênio incorporado na matriz (DONG, 2010). Concomitantemente, a difusibilidade de nitrogênio na matriz martensítica é superior à da austenítica, o que também favorece a precipitação de fases ricas em nitrogênio ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ ) em temperaturas mais baixas. A fase  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$  (com x entre 0 e 1), como citado anteriormente, contempla desde o nitreto  $\text{Fe}_3\text{N}$  até o nitreto  $\text{Fe}_2\text{N}$ , de modo que os picos relativos a fase  $\epsilon$  se tornam largos devido à sobreposição das diversas subestequiometrias. Em 450 °C identifica-se o nitreto CrN devido ao fenômeno da depleção de cromo (DONG, 2010).

Figura 7.14 - Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para o aço HP13Cr de referência e nitretado por DL durante 6 h em diferentes temperaturas



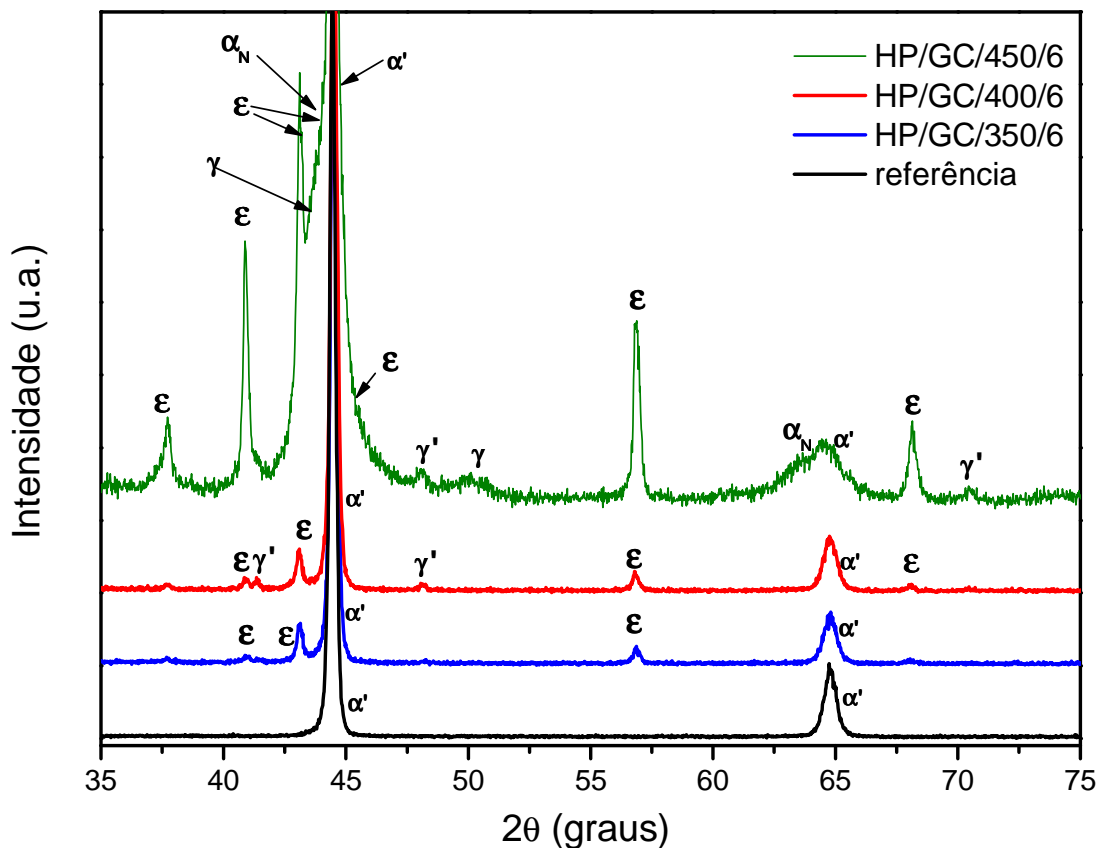
Fonte: A autora.

Nota:  $\alpha'$  = martensita;  $\alpha'_N$  = martensita expandida;  $\gamma'$  =  $\text{Fe}_4\text{N}$ ;  $\epsilon$  =  $\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ ; CrN = nitreto de cromo.

Passaremos agora aos tratamentos com gaiola catódica. Assim como verificado para o aço austenítico, seção 7.1.1, os difratogramas das amostras tratadas por DLGC têm picos

mais estreitos e predominância de fases de nitretos sobre o nitrogênio em solução sólida, em comparação com os tratamentos por DL. A Figura 7.15 apresenta os difratogramas para a amostra referência e para as amostras nitretadas por DLGC durante 6 h. Independentemente da temperatura de tratamento houve formação das fases  $\epsilon$ . Os picos  $\epsilon$  são claramente mais definidos do que o observado na Fig. 7.14, pois, neste caso, que se trata de deposição, eles devem envolver uma gama menor de subestequiometrias de nitretos entre  $\text{Fe}_2\text{N}$  e  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Em temperaturas maiores ou iguais em  $400\text{ }^\circ\text{C}$  houve formação da fase  $\gamma'$ . Em  $450\text{ }^\circ\text{C}$  é possível identificar a fase  $\alpha_N$  a qual, conforme discutido para o aço austenítico, pode estar situada abaixo da camada depositada, e dever-se à dissolução de fases instáveis de nitretos  $\text{FeN}$  produzidas na gaiola. Em  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre também formação da fase  $\gamma$  (austenita). O reaparecimento da austenita, que havia sido revertida em martensita após a têmpera, pode ser consequência do tempo e temperatura de revenimento durante a nitretação (LIU, et. al., 2011). As fases de nitretos ( $\epsilon$  e  $\gamma'$ ) formadas por temperatura de tratamento são as mesmas observadas para o aço AISI 316; isso ocorreu, pois, estas fases se formam na atmosfera e independem do material sobre o qual serão depositadas.

Figura 7.15 - Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para o aço HP13Cr de referência e nitretado por DLGC durante 6 h em diferentes temperaturas



Fonte: A autora.

Nota:  $\alpha'$  = martensita;  $\alpha_N$  = martensita expandida;  $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$ ;  $\epsilon = \text{Fe}_{2+x}\text{N}$ ;  $\gamma$  = austenita.



A Tabela 7.4 apresenta as fases identificadas por difração de raios X nas amostras de aço HP13Cr de referência e nitretadas por DL e DLGC. A principal diferença entre as fases formadas nas duas técnicas está na formação dos carbeto nas amostras tratadas por DL. A amostra tratada por DLGC em 350 °C não apresentou a fase  $\gamma'$ , contrariamente à amostra tratada por DL na mesma temperatura. Na amostra tratada por DLGC em 450 °C durante 6 h houve a formação da fase  $\gamma$ , embora ela não seja indentificada na mesma temperatura em DL. A conversão parcial da matriz martensítica em austenítica em 450 °C pode ter ocorrido em ambas às condições de tratamento (DL e DLGC), no entanto, na primeira, a região modificada é mais espessa (como será visto adiante), o que limita o alcance do raio X ao substrato. O alcance de raios X em metais, para ângulos de incidência na faixa que utilizamos (30°-80°), varia de alguns  $\mu\text{m}$  a  $\sim 20 \mu\text{m}$  (CULLITY, 2001). A diferença da formação dos precipitados de nitretos está como citado anteriormente na diferença entre os processos de DL que é mediado por difusão e, portanto, possui grande dependência da temperatura e DLGC que é mediado principalmente por deposição, mas no qual ocorre também difusão (DE SOUSA, 2007).

Tabela 7.4- Fases Identificadas por difração de raios X na geometria Bragg-Brentanno nas amostras de aço HP13Cr de referência e nitretadas

Amostra	Fases Identificadas				
referência	$\alpha'$				
HP/DL/350/6	$\alpha'$	$\alpha_N$	$\gamma'$	$\epsilon$	
HP/DL/400/6	$\alpha'$	$\alpha_N$	$\gamma'$	$\epsilon$	
HP/DL/450/6	$\alpha'$	$\alpha_N$	$\gamma'$	$\epsilon$	CrN
HP/GC/350/6	$\alpha'$			$\epsilon$	
HP/GC/400/6	$\alpha'$		$\gamma'$	$\epsilon$	
HP/GC/450/6	$\alpha'$	$\alpha_N$	$\gamma'$	$\epsilon$	$\gamma$

Fonte: A autora.

Nota:  $\alpha'$  = martensita;  $\alpha_N$  = martensita expandida;  $\gamma'$  =  $\text{Fe}_4\text{N}$ ;  $\epsilon$  =  $\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ ;  $\gamma$  = austenita; CrN = nitreto de cromo.

## 7.2.2 Características morfológicas

A técnica de MFA foi utilizada para a análise da rugosidade superficial conforme descrito no capítulo 6.

A Tabela 7.5, apresenta as rugosidades médias ( $R_a$ ) das amostras de aço HP13Cr referência e nitretadas por DL e DLGC. Na técnica de DL, a rugosidade ( $R_a$ ) se eleva com o aumento da temperatura de tratamento. Nas amostras tratadas por DLGC não é possível identificar um comportamento regular da rugosidade em função da temperatura. A rugosidade em amostras tratadas por DLGC é bastante inferior à rugosidade de amostras tratadas por DL

nos mesmos parâmetros, o que está de acordo com a literatura (DE SOUSA, 2007). Isto ocorre devido ao processo de decapagem promovido na superfície pela técnica de DL e pelo recobrimento das irregularidades que ocorre na técnica de DLGC.

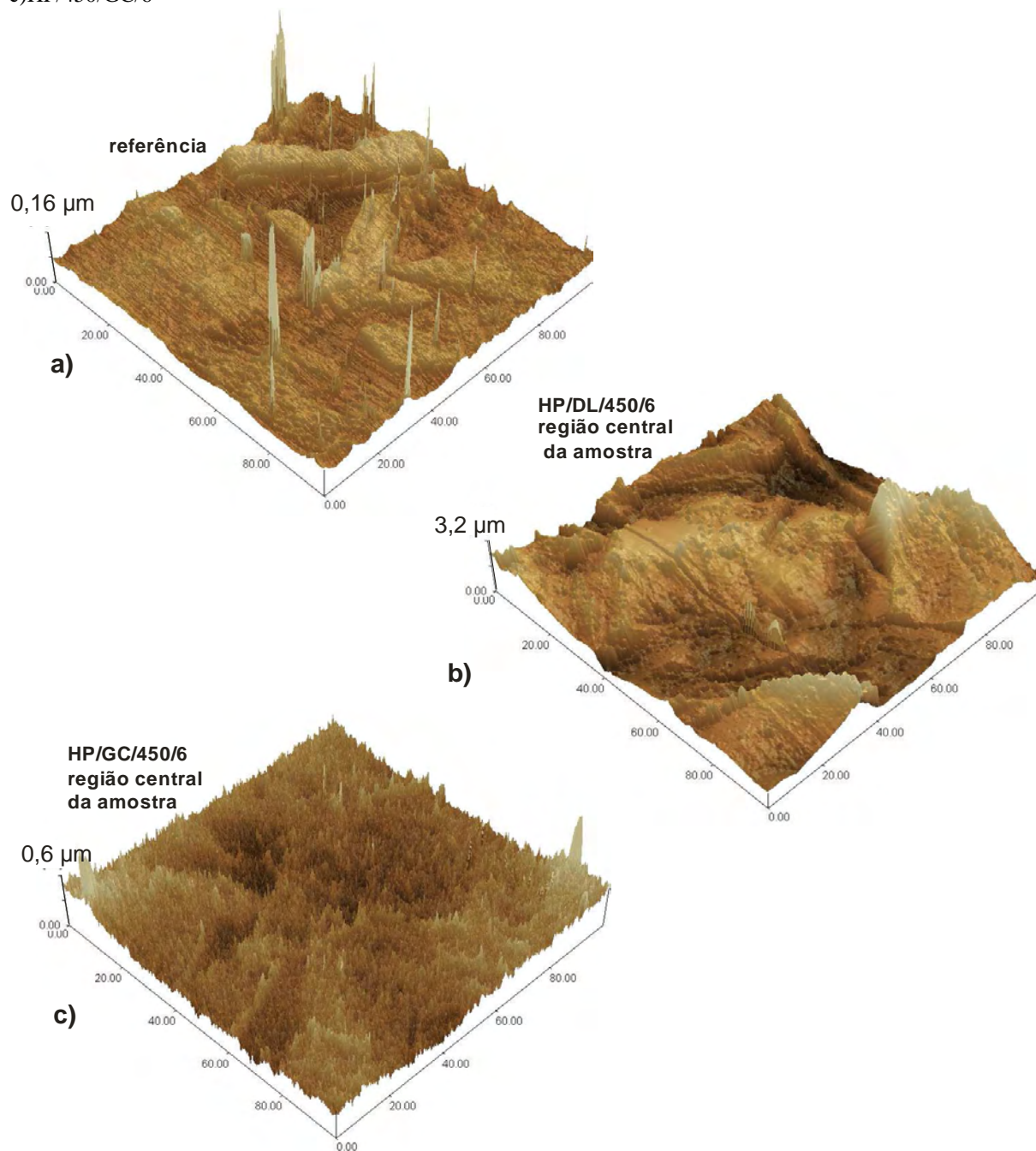
Tabela 7.5 - Rugosidade média ( $R_a$ ) das amostras de aço HP13Cr

<b>Amostra</b>	<b><math>R_a</math> (nm)</b>
referência	14
HP/DL/350/6	87
HP/DL/400/6	372
HP/DL/450/6	443
HP/GC/350/6	28
HP/GC/400/6	21
HP/GC/450/6	68

Fonte: A autora.

A Figura 7.16 apresenta micrografias da superfície das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas a 450 °C durante 6 h por DL e por DLGC, na região central. Na amostra referência é possível observar vales cuja distância entre o ponto mais baixo e o mais alto é de 0,16  $\mu\text{m}$ . Na amostra nitretada por DL observa-se grandes vales cuja distância do ponto mais baixo ao ponto mais alto é de 3,2  $\mu\text{m}$ . A amostra nitretada por DLGC possui pequenos vales e a distância do ponto mais baixo ao ponto mais alto desta região é de 0,6  $\mu\text{m}$ . Esta última possui ainda pequenos picos agudos muito próximos uns aos outros, o que produz um aspecto superficial diferenciado. Como o tipo de topografia obtida em cada tratamento é distinta, podemos prever que haverá influência em graus diferentes destas asperidades nos ensaios de nanoindentação, como será apresentado adiante na seção 7.2.3.

Figura 7.16 – Micrografias de MFA da superfície das amostras de aço HP13Cr: a) referência, b)HP/GC/450/6 e c)HP/450/GC/6



Fonte: A autora.

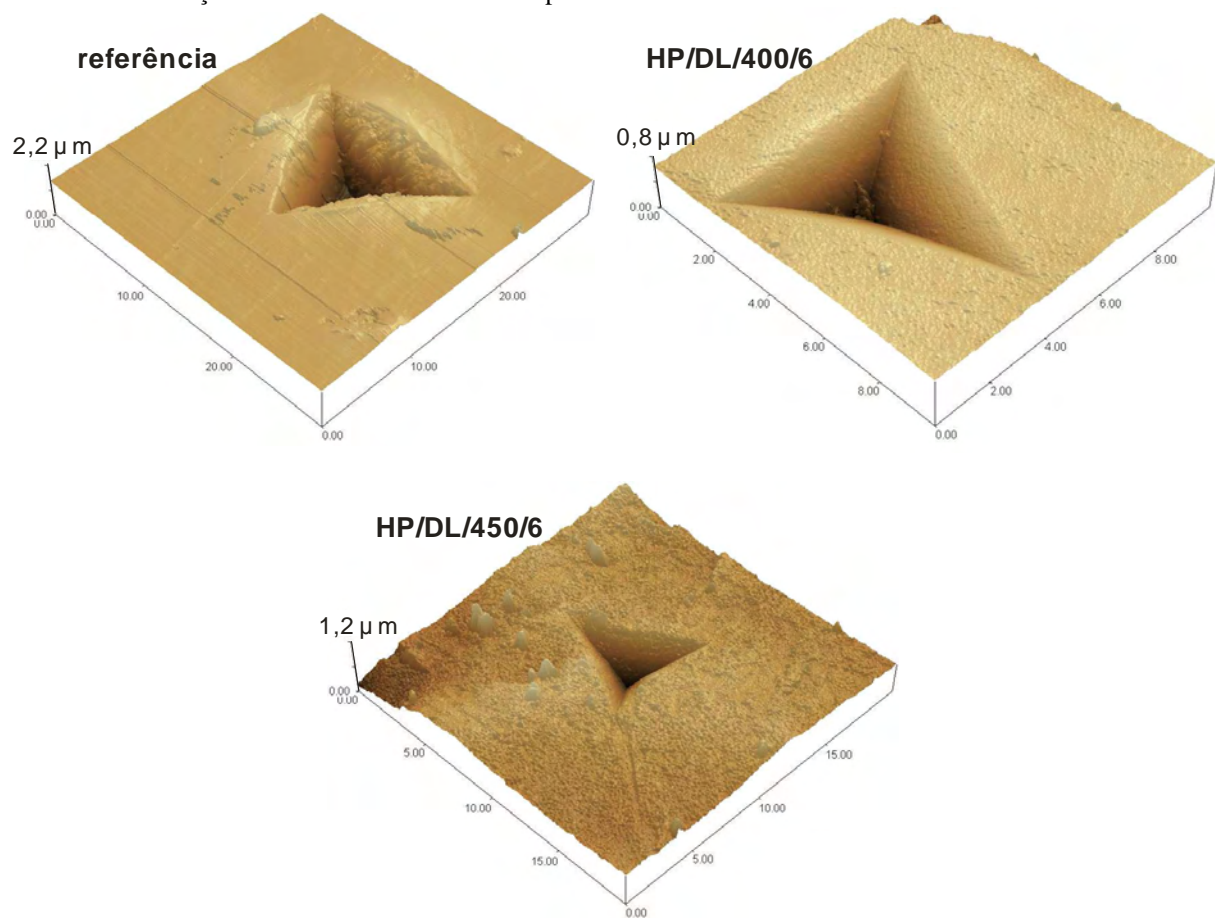
Nota: As escalas das micrografias são da ordem de μm.

### 7.2.3 Propriedades Mecânicas

Na investigação das propriedades mecânicas utilizou-se a técnica de II conforme descrito no capítulo 6.

A Figura 7.17 apresenta micrografias de indentações das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DL. Não se observam trincas evidentes em torno das indentações nestas micrografias de MFA. É importante ressaltar que as escalas das imagens são diferentes, sendo (30 x 30)  $\mu\text{m}$  para a referência, (10 x 10)  $\mu\text{m}$  para 400 °C e (20 x 20)  $\mu\text{m}$  para 450 °C. Observando as micrografias é possível perceber que as amostras tratadas possuem impressões residuais menores quando comparadas com a impressão residual da amostra referência, indicando um aumento da dureza devido ao tratamento de nitretação.

Figura 7.17 – Micrografias obtidas por MFA das impressões produzidas por indentações com ponta Berkovich nas amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DL



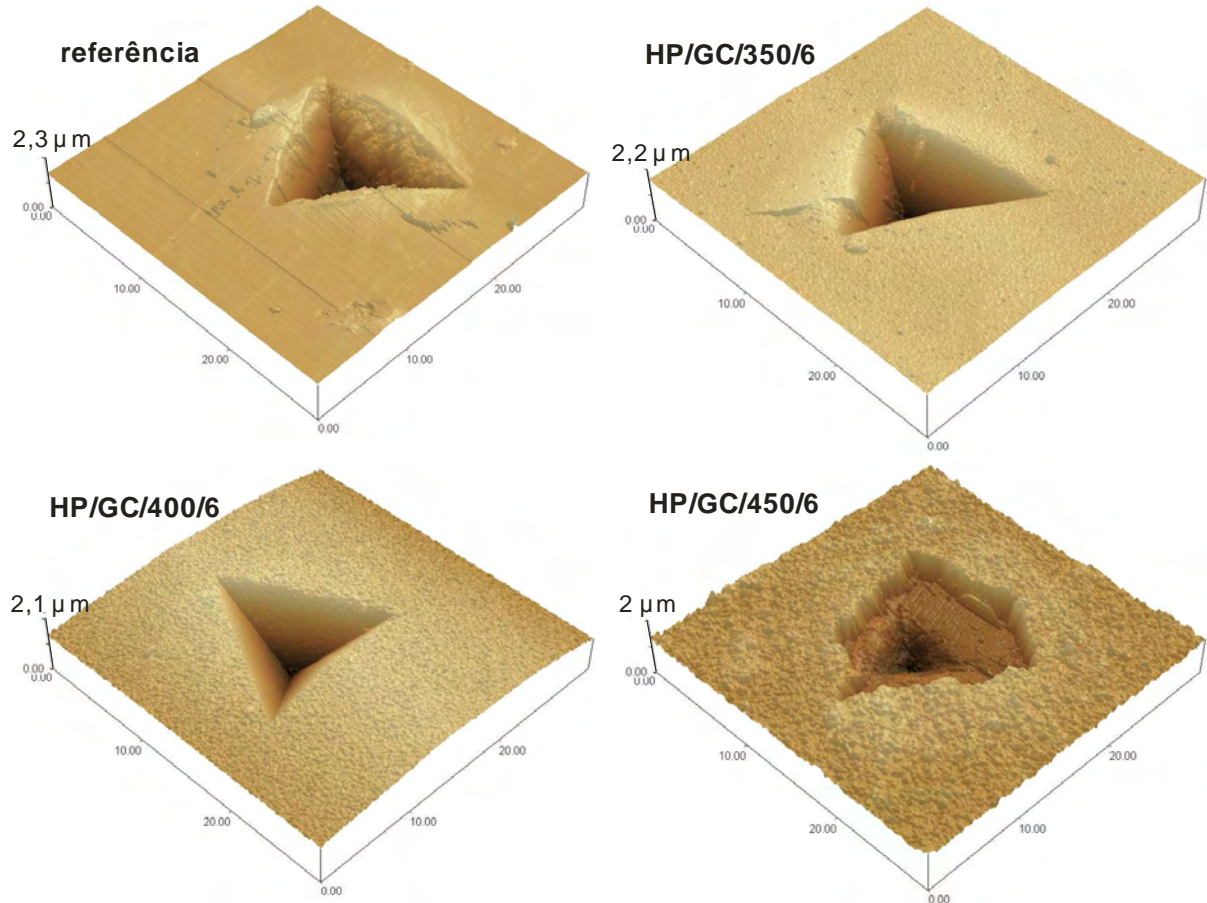
Fonte: A autora.

Nota: As escalas das micrografias são da ordem de  $\mu\text{m}$ .

A Figura 7.18 apresenta micrografias de indentações das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DLGC. As amostras tratadas por DLGC apresentam a camada com aspecto granuloso produzida pelo método de gaiola catódica, semelhante ao que foi observado para o aço austenítico (Figura 7.5). O tratamento em 350 °C apresenta uma alteração na

morfologia que se assemelha a uma trinca, e a amostra produzida em 450 °C apresenta também lascamento da camada depositada.

Figura 7.18 – Micrografias obtidas por MFA das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DLGC



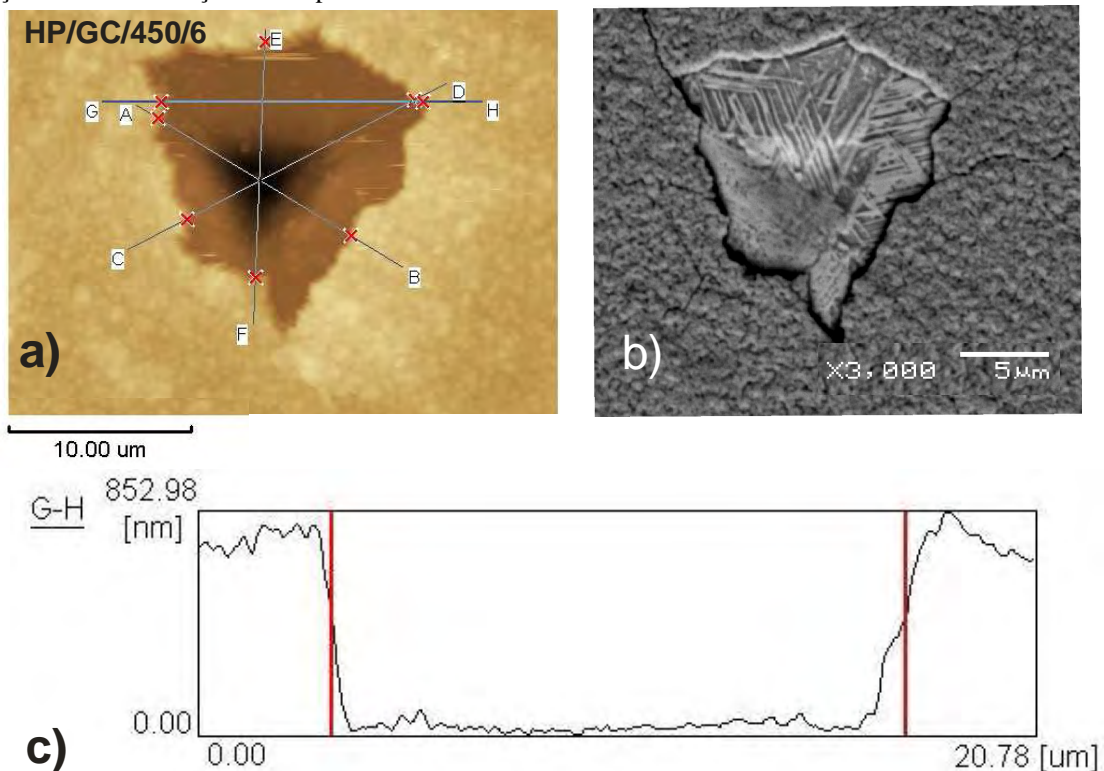
Fonte: A autora.

Nota: As escalas das micrografias são da ordem de  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 7.19 (a) temos a mesma micrografia (em 2D) de MFA do tratamento em 450 °C, apresentada na Figura anterior, com algumas regiões de perfis transversais selecionados. Na Figura 7.19 (b) apresenta-se a micrografia obtida por MEV no modo de elétrons retro-espalhados desta mesma impressão de indentação. Nesta última, é possível visualizar o contraste entre a região da indentação (região mais clara) onde se observam grãos com texturas diferentes no interior da impressão, e também a superfície granulosa que caracteriza a camada de nitretos. Este contraste indica que a camada depositada foi totalmente arrancada na região em torno da indentação, pois os diferentes tons de cinza correspondem a regiões com diferentes composições químicas. Nas indentações localizadas pelo MFA onde houve lascamento, foi possível estimar a espessura da camada através do perfil transversal da

indentação pela técnica de MFA. Em 7.19 (c) vemos o perfil transversal sob a reta GH obtido por MFA onde se pode estimar a espessura da camada em  $\sim 850$  nm para essa seção da camada. A espessura foi calculada em vários perfis transversais e em diferentes impressões, em todos os tratamentos. Os resultados são sumarizados na Tabela 7.6. Especificamente na amostra nitretada em  $450$  °C, a maior parte das indentações apresentaram lascamento da camada de nitretos.

Figura 7.19 – Micrografias (2D) de impressão produzida por indentação com ponta Berkovich na amostra de aço HP13Cr tratada a  $450$  °C durante 6h por DLGC obtidas por a) MFA e b) MeV com elétrons retro-espalhados e c) seção GH da indentação obtida por MFA

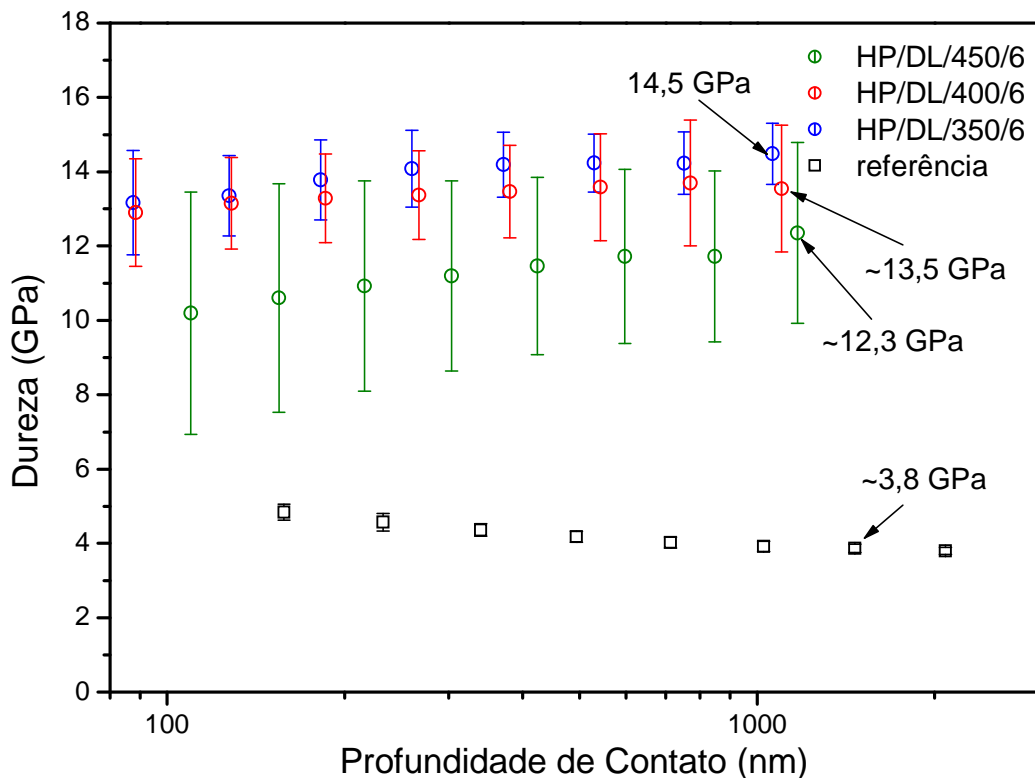


Fonte: A autora.

Na Figura 7.20 apresenta-se o gráfico de dureza das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. A amostra referência não possui um valor de dureza constante; próximo à superfície, o valor é de  $5,3 \pm 0,2$  GPa, enquanto que para maiores profundidades o valor de dureza converge para  $3,8 \pm 0,1$  GPa. Esse valor elevado de dureza na superfície se deve ao efeito de tensões residuais induzidas na superfície durante o processo de polimento (FISCHER-CRIPPS, 2004). No entanto, após a nitretação, o comportamento dos perfis é diferente, ou seja, as médias de dureza são menores na superfície, aumentando com a profundidade, o que pode corresponder, apesar da correção da rigidez de contato, a efeitos de rugosidade (LEPIENSKI et. al., 2008; ASSMANN, 2011). As barras de

erro são maiores na temperatura de 450 °C devido também à sua elevada rugosidade (Figura 7.16 b). As curvas tendem a um platô indicando que as profundidades máximas nas quais o perfil de dureza se mantém constante correspondem a no mínimo 10 % da espessura da camada (SAHA E NIX, 2002; FICHER-CRIPPS, 2004). Diferentemente do que ocorreu para o aço austenítico AISI 316 (Figura 7.6), o aço HP13Cr de estrutura martensítica apresentou maiores valores médios de dureza nas temperaturas de 350 e 400 °C, com valores entre aproximadamente 14,5 e 13,5 GPa, onde houve produção de fase expandida intersticialmente por solução sólida e livre de precipitados, neste caso a fase  $\alpha_N$  (Figura 7.14). Por outro lado, os perfis para as três temperaturas de tratamento são estatisticamente semelhantes, considerando-se as barras de erro. Isto ocorre porque, conforme verificado por DRX (Figura 7.14) formaram-se praticamente as mesmas fases de precipitados nas superfícies, independentemente da temperatura de tratamento. Deste modo, devido essa predominância de formação de fases de nitretos, o mecanismo de endurecimento preferencial nas três temperaturas de tratamento foi o de endurecimento por precipitação e dispersão. Neste mecanismo, os precipitados pequenos e duros ( $\epsilon$  e  $\gamma'$ ) atuam como obstáculos ao movimento de discordâncias, aumentando a resistência do material (MEYERS e CHAWLA, 1999).

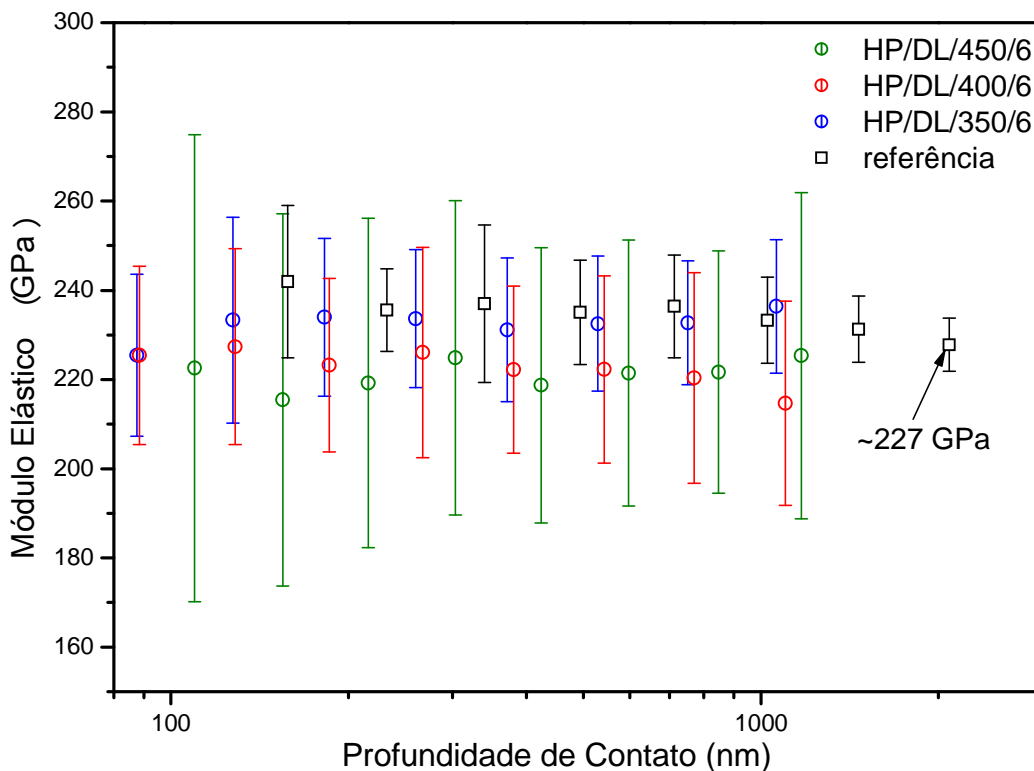
Figura 7.20 – Perfis de dureza das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DL



Fonte: A autora.

A Figura 7.21 apresenta os perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. A amostra tratada a 450 °C apresenta dispersão nos resultados que é superior às demais. Tais incertezas na medida do módulo de elasticidade podem também ser atribuídas à elevada rugosidade dessas amostras, o que influencia o cálculo desta propriedade nos ensaios de II. Porém, nas amostras nitretadas, os precipitados formados  $\epsilon$  e  $\gamma'$  são muito pequenos e contidos no interior dos grãos de martensita. Desse modo, os perfis de módulo de elasticidade dessas amostras se mantêm próximos da amostra de referência e são estatisticamente parecidas, de modo semelhante ao que foi observado para o aço AISI 316 (Figura 7.8).

Figura 7.21 - Perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DL



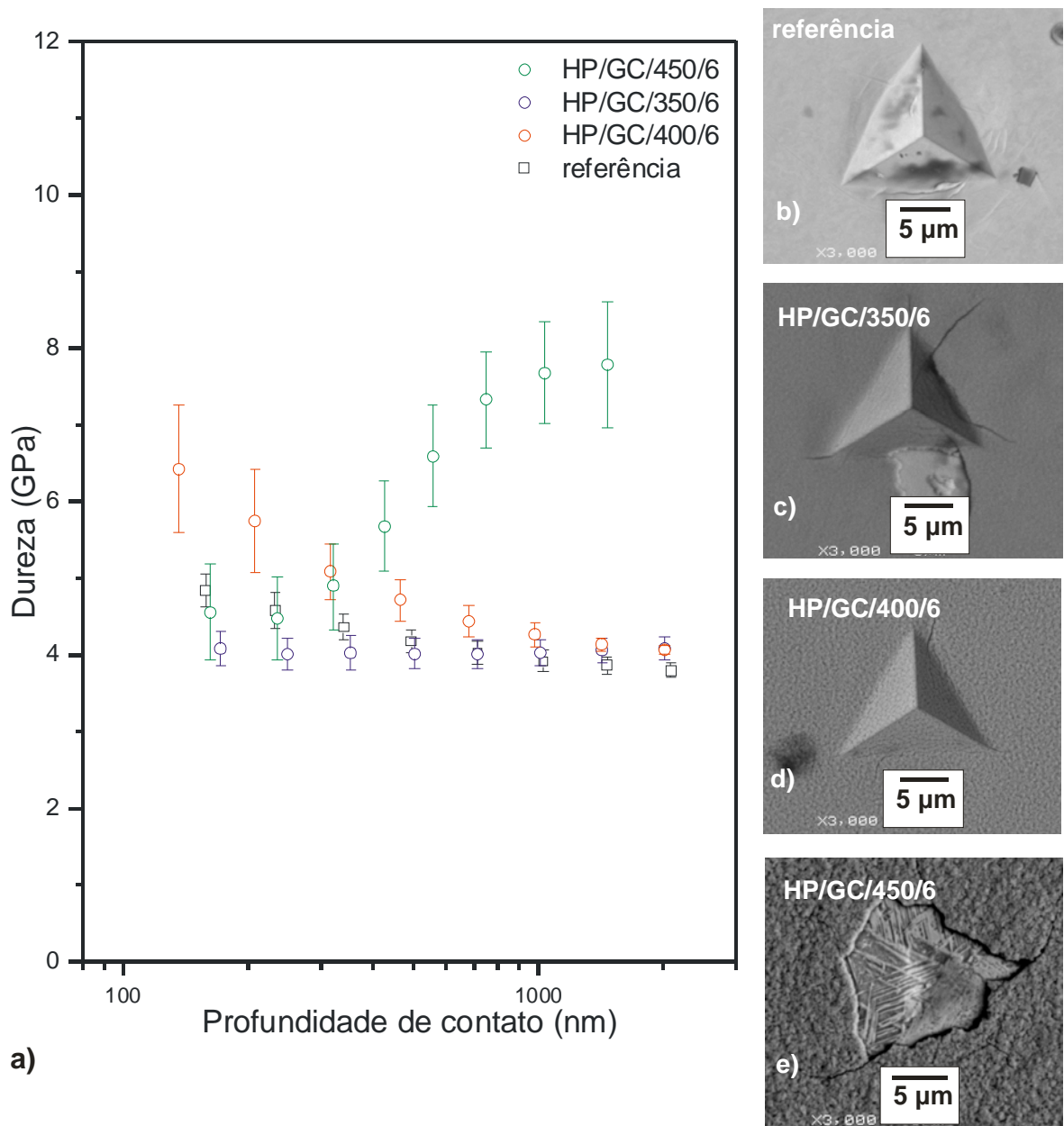
Fonte: A autora.

O gráfico mostrado na Figura 7.22-a apresenta os perfis de dureza das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DLGC em diferentes temperaturas. Os perfis de dureza das amostras HP/GC/350/6 e HP/GC/450/6 apresentam comportamento anômalo devido ao processo de fragilização da camada. Este fenômeno foi observado também nas camadas produzidas por gaiola catódica sobre aço AISI 316, e, conforme sugerimos na seção 7.1.2, os resultados aqui apresentados podem derivar da propagação de trincas. Neste caso, não apenas há nucleação de trincas radiais e laterais, mas ocorre lascamento da camada depositada no



entorno da indentação (Fig. 7.18, 7.19, 7.22 c) e 7.22 e)). Apesar dessas dificuldades, os perfis da Figura 7.22 a) trazem alguma informação sobre o comportamento da superfície submetida à DLGC. Embora a camada seja frágil e se desprenda sob carregamento normal, após este processo drástico o perfil de dureza da amostra HP/GC/450/6 é maior do que a referência atingindo  $7,8 \pm 0,8$  GPa em  $\sim 1450$  nm.

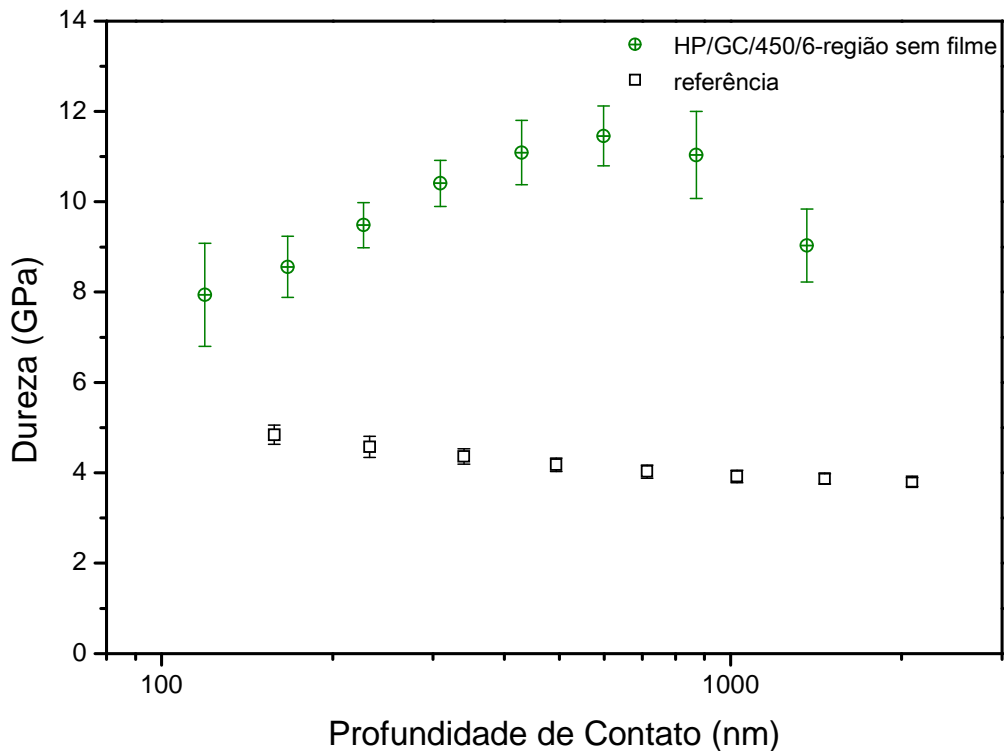
Figura 7.22 - Perfis de dureza (a) e micrografias obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados (b,c,d,e) das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DLGC em diferentes temperaturas



Fonte: A autora.

Da mesma forma como procedemos para o aço AISI 316, removemos a camada da amostra HP/GC/450/6 em uma pequena região, e nela realizamos ensaios de II visando identificar se, abaixo da camada, existem alterações do processo como zona de difusão de nitrogênio. O gráfico da Figura 7.23 mostra os perfis de dureza obtidos para essa região. Como podemos observar, o perfil de dureza apresenta o mesmo tipo de comportamento anômalo mostrado na figura anterior, pois possivelmente não houve remoção completa da camada na região onde foram feitas as indentações. No entanto, o perfil de dureza apresenta elevação indicando que a dureza é maior abaixo da camada depositada, atingindo  $11,4 \pm 0,7$  GPa em  $\sim 700$  nm. Assim, podemos também inferir a existência de uma região com nitrogênio em solução sólida na matriz martensítica  $\alpha_N$ , conforme identificado por DRX (Figura 7.15).

Figura 7.23 - Perfis de dureza das amostras de aço HP13Cr referência e tratada por DLGC (HP/GC/450/6) em região sob a camada de nitretos



Fonte: A autora.

Nota: Os ensaios foram realizados normalmente à superfície após a remoção da camada.

A Tabela 7.6 apresenta a espessura das camadas modificadas e depositadas e a dureza medida por II (medidas a 200 nm de profundidade) para as amostras de aço HP13Cr. A espessura das camadas modificadas produzidas por DL foram obtidas pela “regra dos 10 %” (FICHER-CRIPPS, 2004; SAHA e NIX, 2002). As espessuras médias das camadas depositadas produzidas por DLGC foram obtidas por MFA (ver Figura 7.21). A espessura da camada e a dureza das amostras de aço HP13Cr tratadas por DL, do mesmo modo que os

resultados obtidos para o aço AISI 316, são superiores às das amostras tratadas por DLGC nas mesmas condições. As espessuras da camada do aço HP13Cr tratado por DL são também superiores às obtidas para o aço AISI 316 nitretado nas mesmas condições; isso ocorre devido à maior difusividade de nitrogênio na estrutura cristalina da martensita do que na da austenita. Como já mencionado, esse resultado é contrário a literatura ao que diz respeito à comparação entre as duas técnicas, DL e DLGC, que afirma ser possível, pela última, obter valores maiores de espessura de camada e dureza para aço AISI 316 (DE SOUSA, 2007; DE SOUSA et. al., 2008).

Tabela 7.6 – Espessura das camadas modificadas e depositadas e dureza medida por II das amostras de aço HP13Cr tratadas por DL e por DLGC

Amostra	Espessura da camada (nm)	Dureza (GPa)
referência	---	4,6 ± 0,2
HP/DL/350/6	≥ 10600 ± 300 <sup>1</sup>	13,8 ± 1,1
HP/DL/400/6	≥ 11000 ± 700 <sup>1</sup>	13,3 ± 1,2
HP/DL/450/6	≥ 11700 ± 1100 <sup>1</sup>	10,8 ± 2,8
HP/GC/350/6	316 ± 2 <sup>2</sup>	4,0 ± 0,2
HP/GC/400/6	*	5,9 ± 0,7
HP/GC/450/6	830 ± 20 <sup>2</sup>	4,5 ± 0,6

Fonte: A autora.

Nota: <sup>1</sup> Obtidas pela “regra dos 10 %” (FICHER CRIPPS, 2004; SAHA e NIX, 2002).

<sup>2</sup> Obtidas por MFA (ver Figura 7.2.3.3).

\*não foi possível determinar.

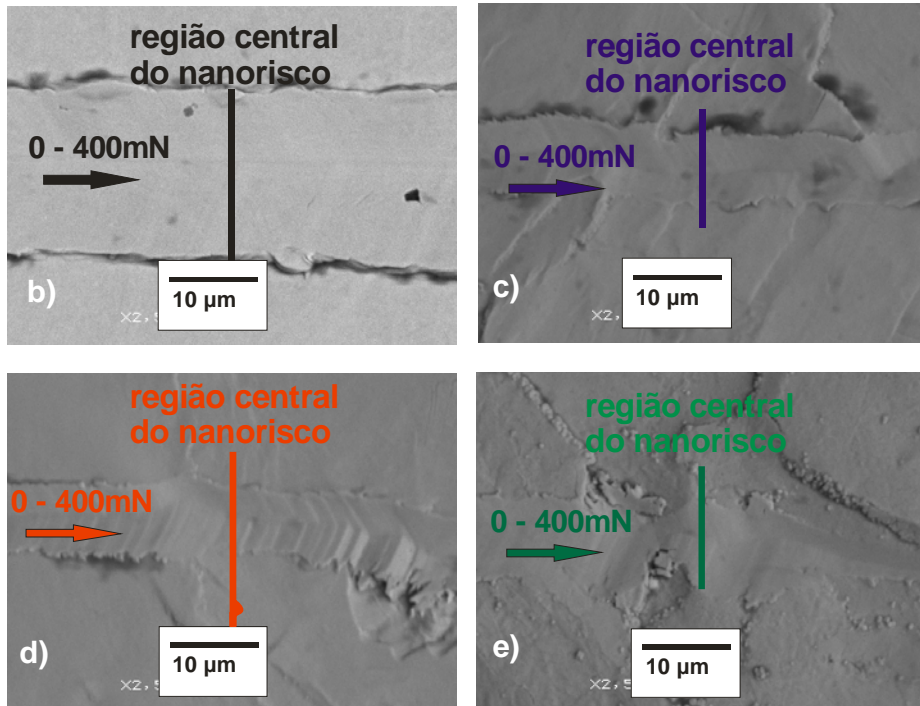
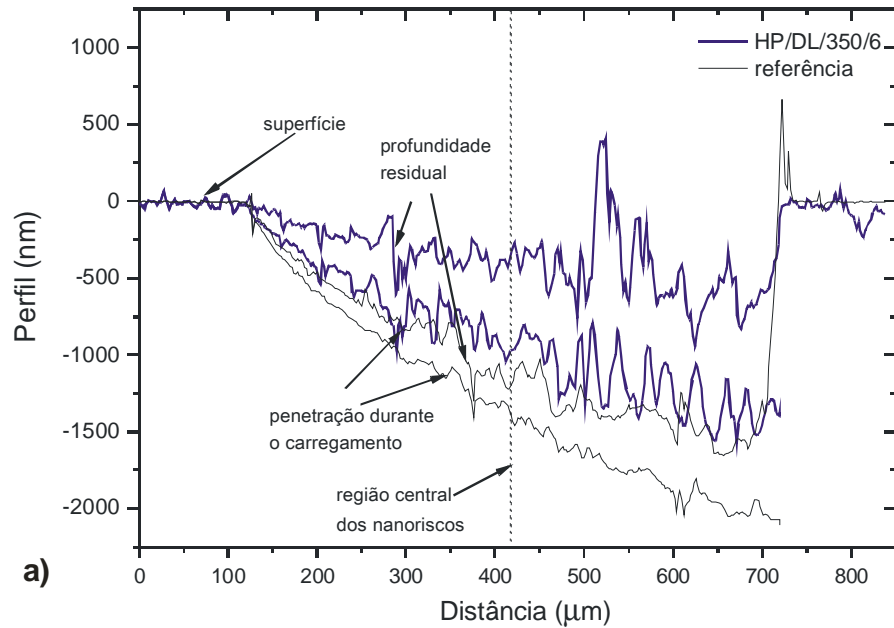
## 7.2.4 Nanorisco

Os ensaios de nanorisco foram realizados com ponta Berkovich conforme descrito no capítulo 6.

A Figura 7.24-a apresenta gráficos de perfil de nanorisco de amostras de aço HP13Cr referência e tratada por DL a 350 °C. É possível observar que a profundidade de penetração durante o carregamento e profundidade residual sob carga máxima são menores do que a da amostra referência em todo o perfil do risco. Nas Figuras 7.24-b,c,d,e é possível observar que as largura das trilhas são menores que as da amostra referência. Estes resultados são indicativos de aumento da dureza superficial dessas amostras. A profundidade máxima do risco da amostra HP/DL/350/6 está dentro da faixa avaliada para espessura da camada (≥10,6 μm). Os valores serão apresentados a seguir. Diferentemente dos perfis dos riscos das amostras tratadas de aço AISI 316, o comportamento dos perfis dos riscos das amostras tratadas de aço AISI 420 apresentam uma mudança significativa ao da amostra de referência. Isso ocorreu devido à maior difusividade nos aços martensíticos do que nos austeníticos, o

que possibilita além da formação de camadas mais espessas para o aço martensítico, a formação de um maior número de precipitados aumentando a resistência superficial. Os valores de profundidade máxima e recuperação elástica estão dispostos na Tabela 7.7.

Figura 7.24 – Gráfico de perfil de nanorisco da amostra HP/DL/350/6 e referência (a) e micrografias de regiões centrais de nanoriscos de amostras de aço HP13Cr referência (b), HP/DL/350/6 (c), HP/DL/400/6 (d), HP/DL/450/6 (e) obtidas por MEV

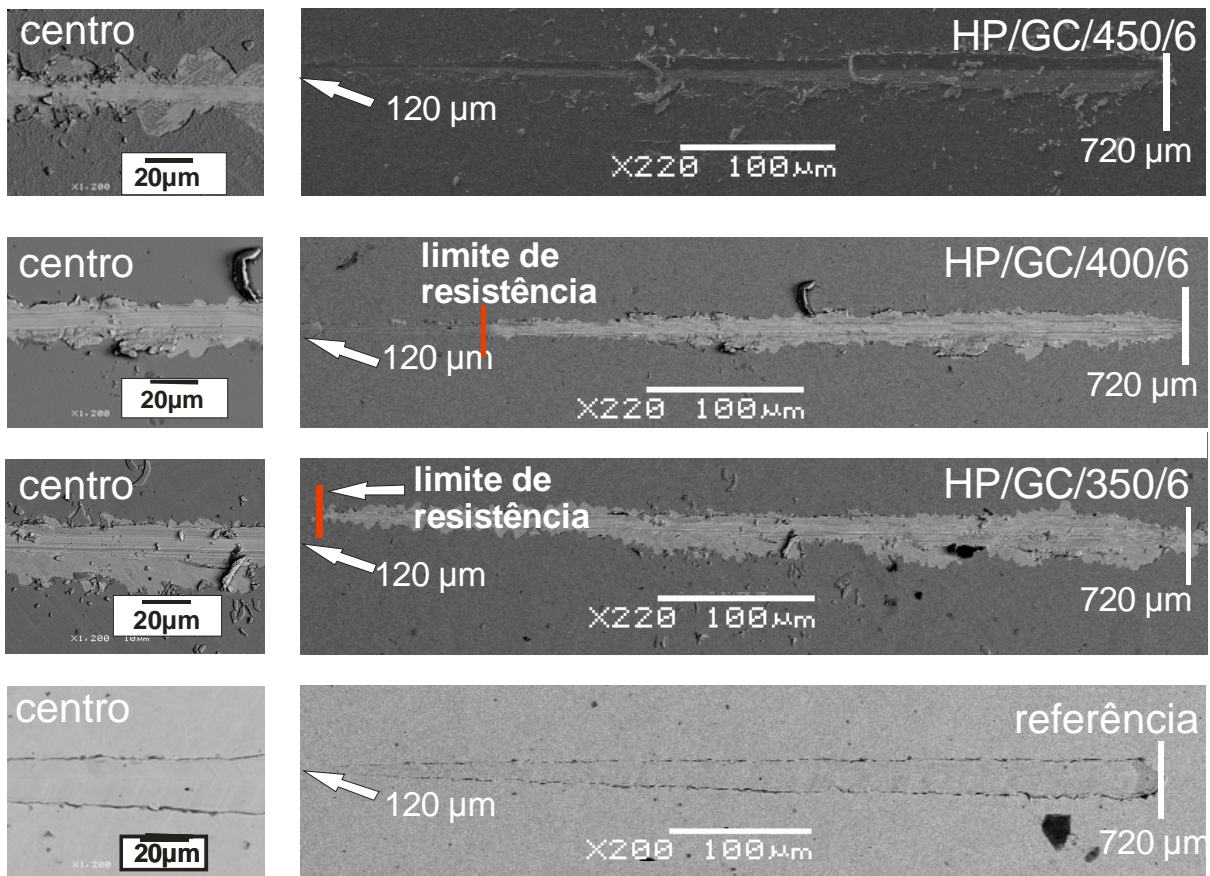


Fonte: A autora.

Nota: Nas micrografias: as setas indicam o sentido de riscamento e os traços indicam a região central dos nanoriscos que corresponde a distância percorrida de 420 μm, distância de riscamento de 300 μm e carga aplicada de 200 mN.

Na Figura 7.25 apresenta-se micrografias de nanoriscos de amostras de aço HP13Cr referência e nitretadas por DLGC. Nas regiões onde há contraste é possível observar que a camada foi totalmente desprendida. Observa-se ainda que o limite de resistência ao risco varia de amostra para amostra e, do mesmo modo que para o aço AISI 316, é menor do que 200 mN (metade da distância de riscamento de 600  $\mu\text{m}$ ) que corresponde à região central mostrada nas micrografias à esquerda. A carga tangencial até a qual a camada resiste sobre o substrato será tomada como a carga crítica de resistência ao risco, o que será apresentado adiante na Tabela 7.7.

Figura 7.25 - Micrografias obtidas por MEV convencional e com elétrons retro-espalhados de nanoriscos de amostras de aço HP13Cr referência e tratadas por DLGC (à direita) e exibindo regiões centrais dos nanoriscos (à esquerda)



Fonte: A autora.

Nota: Os traços em vermelho indicam a região onde o filme começa a ser arrancado.

A Tabela 7.7 apresenta a carga crítica de resistência ao risco, a profundidade máxima e a recuperação elástica de aço HP13Cr referência e tratadas pelas técnicas de DL e DLGC. Entre os tratamentos com gaiola catódica, que produzem uma camada sobre o aço, do mesmo

modo que para o aço AISI 316, a amostra tratada a 400 °C apresentou maior valor médio de carga crítica de resistência ao risco, com valor médio de  $127 \pm 32$  mN. E, a resistência ao risco dessas camadas depositadas é ainda pequena para as aplicações típicas desses materiais. Porém, como citado anteriormente, para verificação da aplicabilidade da técnica de DLGC é necessário fazer uma avaliação do comportamento tribológico da camada modificada existente abaixo da camada depositada. Analisando as profundidades máximas de penetração dos nanoriscos sob carga de 200 mN, a amostra HP/DL/450/6 apresentou uma menor profundidade máxima de penetração de nanorisco de aproximadamente metade do valor da amostra referência. A amostra tratada por DL em 350 °C apresentou recuperação elástica superior às demais.

Tabela 7.7- Carga crítica de riscamento, profundidade máxima e recuperação elástica de aço HP13Cr referência e tratadas por DL e por DLGC

<b>Amostra</b>	<b>Carga crítica de resistência ao risco (mN)</b>	<b>Profundidade máxima (nm)</b>	<b>Recuperação elástica (%)</b>
referência	---	1365	20
HP/DL/350/6	---	825	74
HP/DL/400/6	---	**	**
HP/DL/450/6	---	$674 \pm 310$	$53 \pm 11$
HP/GC/350/6	$33 \pm 10$	---	---
HP/GC/400/6	$127 \pm 32$	---	---
HP/GC/450/6	$41 \pm 11$	---	---

Fonte: A autora.

Nota: \*\* Não foi possível determinar.

### 7.3 AÇO AISI 420

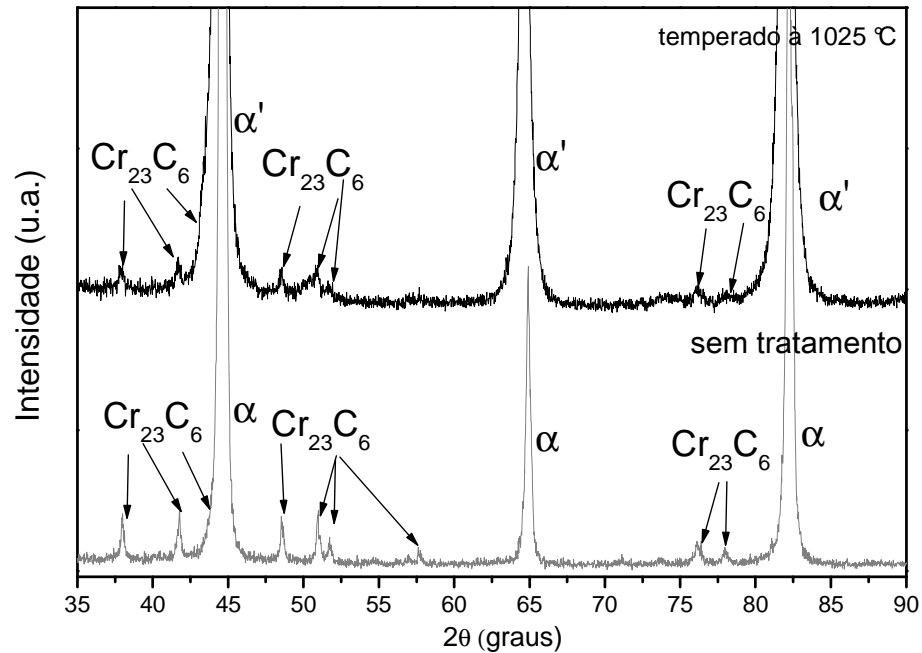
A seguir apresentam-se os resultados e discussões obtidos para o aço martensítico AISI 420 nitretado, primeiramente pela técnica de DL e, em seguida os resultados e discussões obtidos pela técnica de DLGC.

#### 7.3.1 Características microestruturais

As fases e precipitados formados foram identificados por DRX conforme descrito no capítulo 6.

A Figura 7.26 apresenta os difratogramas de raios X para o aço AISI 420 sem tratamento térmico e temperado a 1025 °C em óleo. Antes do tratamento térmico, identifica-se que a amostra sem tratamento possui picos de ferrita ( $\alpha$ ) e carbeto do tipo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Estudos realizados por Pinedo (2000) e Scheuer (2011) indicam que a temperatura mais adequada para converter a ferrita na fase martensítica é de 1025 °C. Como mostra a Figura 7.26, após o tratamento térmico a 1025 °C a amostra passa a apresentar picos mais largos e relativos a martensita ( $\alpha'$ ), porém mantendo os traços de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . As fases acima identificadas estão de acordo com resultados da literatura para tratamentos nessas condições (PINEDO, 2000; DE SOUSA, 2007; SCHEUER, 2011). Ainda, segundo esses mesmos autores, ocorre uma dissolução dos carbeto de cromo devido ao tratamento, o que acarreta uma elevação da dureza devido a aumento do grau de supersaturação da martensita pelo carbono. Ocorre também um aumento na resistência à corrosão (BRÜHL, et. al., 2010). O alargamento dos picos após têmpera pode estar relacionado à presença de carbono em solução sólida na martensita e a tensões induzidas pelo tratamento térmico (PINEDO, 2000; SCHEUER, 2011).

Figura 7.26 - Difratomogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço AISI 420 sem tratamento térmico e temperado a 1025 °C em óleo



Fonte: A autora.

Nota:  $\alpha$  = ferrita;  $\alpha'$  = martensita;  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  = carbeto de cromo.

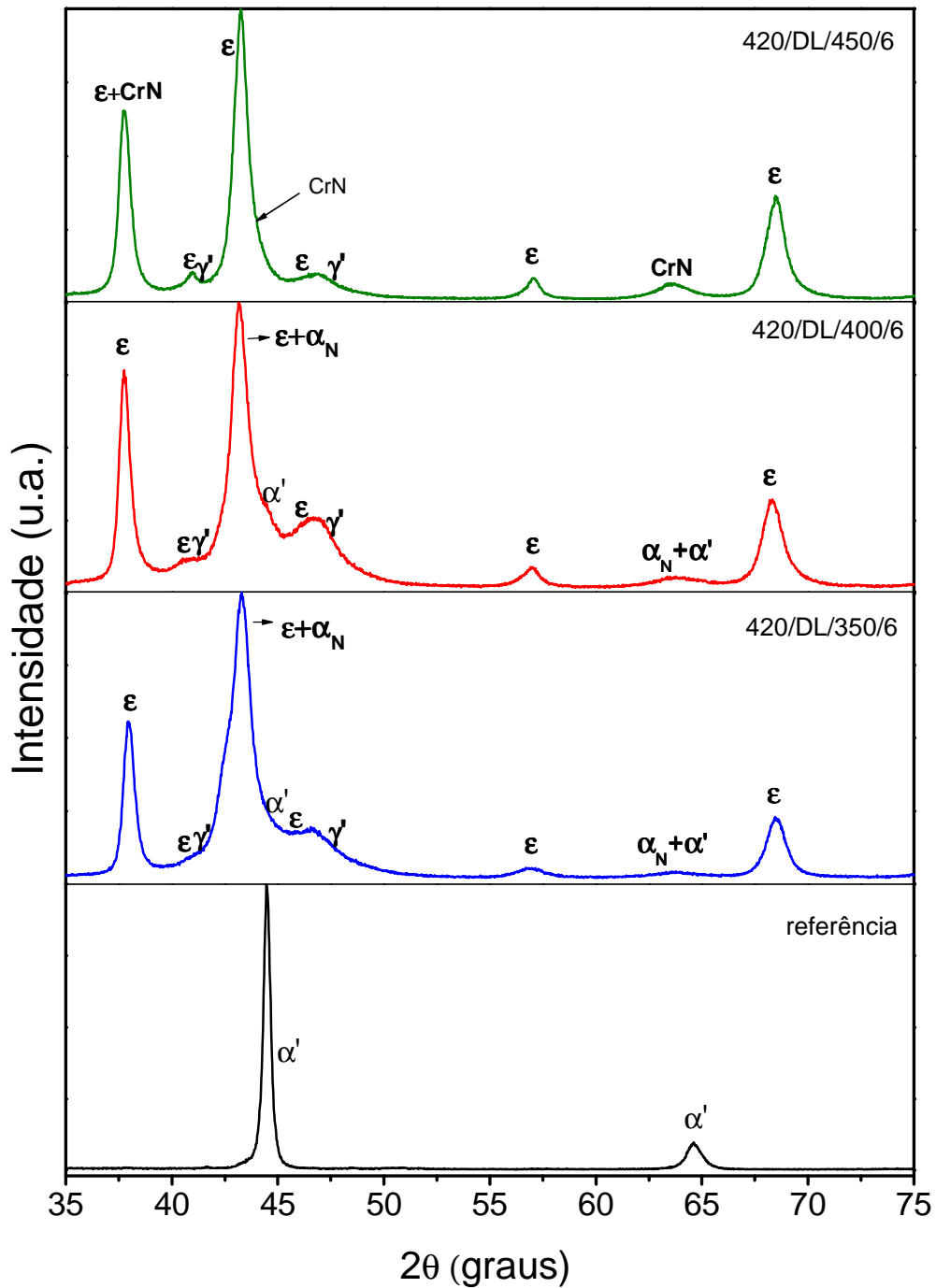
Após a têmpera, as amostras agora martensíticas foram submetidas à nitretação por DL e DLGC. A Figura 7.27 apresenta os difratogramas para a amostra referência e para as amostras nitretadas por DL durante 6 horas. Em 350 e 400 °C verifica-se a formação de  $\alpha_N$  (martensita expandida). Independentemente da temperatura de tratamento identifica-se as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . Para este aço, de modo semelhante ao aço HP13Cr, a precipitação de nitretos ricos em nitrogênio como a fase  $\epsilon$  em baixas temperaturas, fenômeno que não ocorreu para o aço austenítico AISI 316, ocorre principalmente devido a difusividade de N ser superior na martensita do que na austenita. Em 450 °C identifica-se o nitreto CrN devido ao fenômeno da depleção de cromo. Após o processo de DL, no aço AISI 420 não é mais possível identificar com precisão os carbetos do tipo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , pois a indentificação desses picos é dificultada devido a sobreposição de picos nos ângulos onde deveriam aparecer os picos desta fase e, como esses picos possuem baixa intensidade eles podem estar sobrepostos aos demais picos.

Em estudo realizado sobre nitretação em aço martensítico AISI 410 por Corengia et al. (2004), em temperaturas próximas a 350 °C predominava a formação da fase  $\alpha_N$ , e em temperaturas superiores mais propícias à difusão de N deveriam predominar as fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . Isto não se observa, pois independentemente da temperatura de tratamento existe um predomínio da fase  $\epsilon$ . Os picos relativos à fase  $\epsilon$  para este aço, como para os demais, são largos, pois compreendem uma família de nitretos desde  $\text{Fe}_3\text{N}$  até  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Este resultado é



similar ao obtido para o aço HP13Cr também de estrutura martensítica e, como comentado anteriormente, isto se deve principalmente a baixa solubilidade e alta difusividade de nitrogênio na martensita.

Figura 7.28 - Difratoogramas de raios X na geometria Bragg-Brentanno para o aço AISI 420 de referência e nitretado por DL durante 6 h em diferentes temperaturas

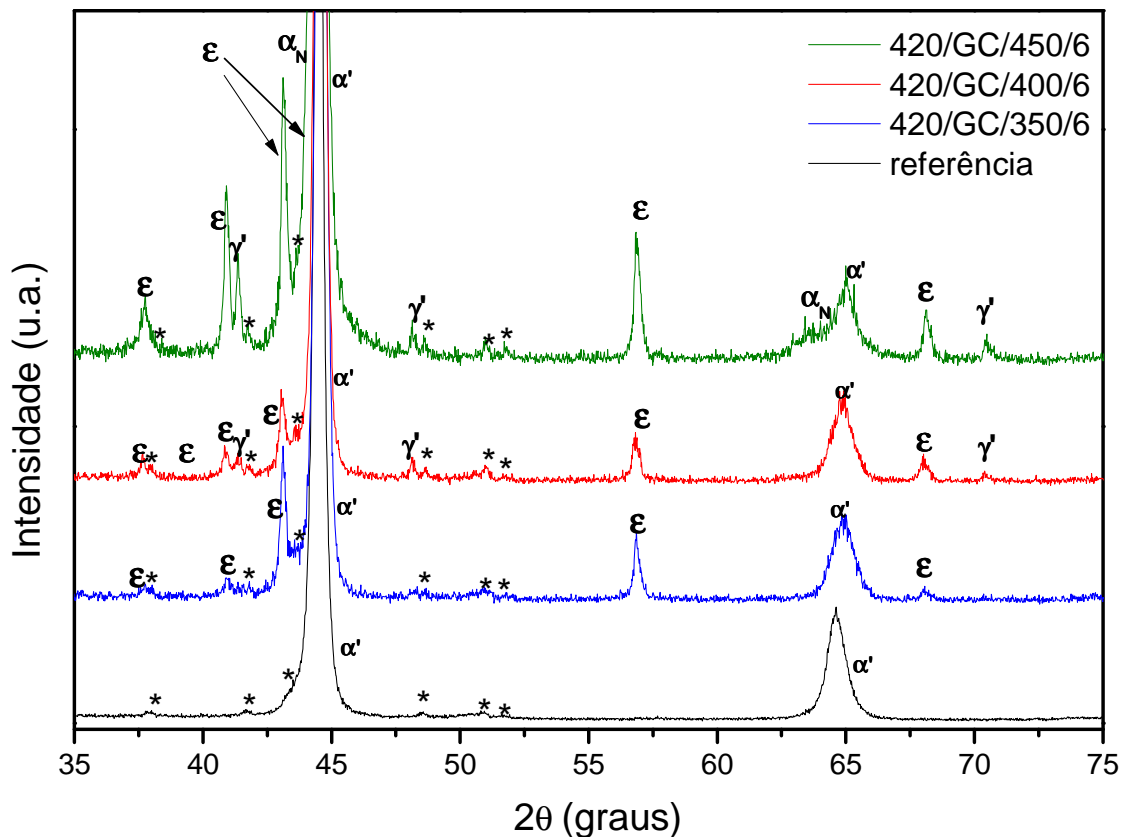


Fonte: A autora.

Nota:  $\alpha'$  = martensita;  $\alpha_N$  = martensita expandida;  $\gamma' = \text{Fe}_4\text{N}$ ;  $\epsilon = \text{Fe}_{2+x}\text{N}$ ;  $\text{CrN}$  = nitreto de cromo. A amostra de referência possui também picos de carbeto de cromo do tipo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  de baixa intensidade.

A Figura 7.29 apresenta os difratogramas para a amostra referência e para as amostras nitretadas por DLGC durante 6 h. Observa-se que independentemente da temperatura de tratamento, houve formação da fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N. A formação da fase  $\epsilon$  em temperaturas próximas as estudadas neste trabalho foi também observada em análises do aço AISI 420 nitretado por DLGC por De Sousa (2007). Para este aço, do mesmo modo que para o aço HP13Cr, a fase  $\alpha_N$  foi identificada somente em 450 °C. E, assim como para os aços AISI 316 e HP13Cr, somente a partir de 400 °C houve formação da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. As fases acima identificadas não estão de acordo com resultados da literatura para este aço tratado por DLGC (DE SOUSA, 2007; DE SOUSA, et. al.; 2008). De Sousa (2008) em análises de DRX do aço AISI 420 nitretado por DLGC nas temperaturas de 350, 400 e 500 °C identificou a formação das fases  $\alpha_N$  e  $\gamma'$  em todas as temperaturas de tratamento.

Figura 7.29 - Difratogramas de raios X na geometria Bragg-Brentano para o AISI 420 de referência e nitretado por DLGC durante 6 h em diferentes temperaturas



Fonte: A autora.

Nota:  $\alpha'$  = martensita; Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>= carbeto de cromo;  $\alpha_N$  = martensita expandida;  $\gamma'$  = Fe<sub>4</sub>N;  $\epsilon$  = Fe<sub>2+x</sub>N. O símbolo \* está representando o carbeto Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

A Tabela 7.8 apresenta uma relação das fases identificadas por difração de raios X em amostras tratadas por DL e DLGC. Do mesmo modo que os demais aços analisados, em 350°C na amostra tratada por DLGC não houve formação da fase  $\gamma'$  contrariamente a amostra tratada por DL na mesma temperatura. Para este aço, de modo semelhante ao aço HP13Cr, a fase  $\alpha_N$  formou-se somente em 450 °C nas amostras tratadas por DLGC.

Tabela 7.8- Fases identificadas por difração de raios X na geometria Bragg-Brentanno nas amostras de aço AISI 420 de referência e nitretadas

Nomenclatura das amostras	Fases Identificadas				
referência	$\alpha'$	$Cr_{23}C_6$			
420/DL/350/6	$\alpha'$		$\alpha_N$	$\gamma'$	$\epsilon$
420/DL/400/6	$\alpha'$		$\alpha_N$	$\gamma'$	$\epsilon$
420/DL/450/6	$\alpha'$			$\gamma'$	$\epsilon$
420/GC/350/6	$\alpha'$	$Cr_{23}C_6$			$\epsilon$
420/GC/400/6	$\alpha'$	$Cr_{23}C_6$		$\gamma'$	$\epsilon$
420/GC/450/6	$\alpha'$	$Cr_{23}C_6$	$\alpha_N$	$\gamma'$	$\epsilon$

Fonte: A autora.

Nota:  $\alpha'$  = martensita;  $Cr_{23}C_6$  = carbeto de cromo;  $\alpha_N$  = martensita expandida;  $\gamma'$  =  $Fe_4N$ ;  $\epsilon$  =  $Fe_{2+x}N$ , CrN = nitreto de cromo.

### 7.3.2 Características morfológicas

A técnica de MFA foi utilizada para a análise da rugosidade superficial conforme descrito no capítulo 6.

A Tabela 7.9, apresenta as rugosidades médias ( $R_a$ ) das amostras de aço AISI 420 referência e nitretadas por DL e DLGC. Nas técnicas de DL e DLGC, a rugosidade ( $R_a$ ) aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. A rugosidade em amostras tratadas por DLGC é bastante inferior à rugosidade de amostras tratadas por DL nos mesmos parâmetros, o que está de acordo com a literatura (DE SOUSA, 2007; RIBEIRO et. al., 2008). Isto ocorre devido ao processo de 'sputtering' promovido na superfície na técnica de DL. A rugosidade da amostras tratadas pelas duas técnicas aumenta com o aumento da temperatura de tratamento; sendo que este incremento da rugosidade ocorre em maior proporção para as amostras tratadas por DL.

Tabela 7.9 - Rugosidade média ( $R_a$ ) das amostras de aço AISI 420

(continua)

Amostra	$R_a$ (nm)
referência	8
420/DL/350/6	79
420/DL/400/6	121
420/DL/450/6	218
420/GC/350/6	12

Fonte: A autora.

Tabela 7.9 - Rugosidade média ( $R_a$ ) das amostras de aço AISI 420

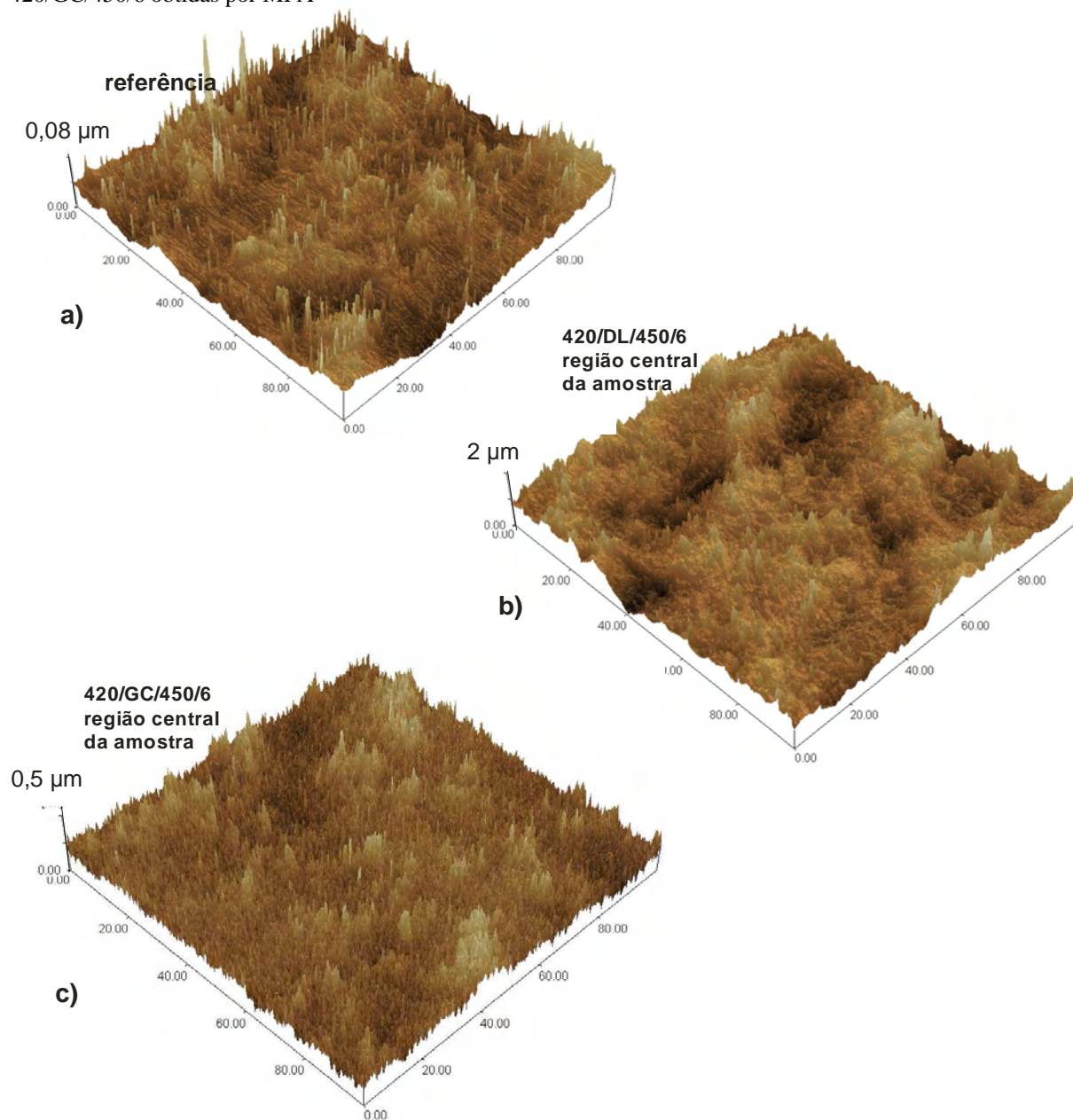
(conclusão)

<b>Amostra</b>	<b><math>R_a</math> (nm)</b>
420/GC/400/6	14
420/GC/450/6	47

Fonte: A autora.

Na Figura 7.30 apresenta-se micrografias da superfície das amostras de aço HP13Cr referência e tratadas a 450 °C durante 6h por DL e por DLGC. Quando comparadas entre si as três amostras é possível observar na amostra referência vales de tamanho mediano pouco profundos e a distância do ponto mais baixo ao ponto mais alto desta região é de 80 nm. Na amostra nitretada por DL observa-se grandes vales cuja distância do ponto mais baixo ao ponto mais alto desta região é de 2  $\mu\text{m}$ . A amostra nitretada por DLGC possui pequenos vales e a distância do ponto mais baixo ao ponto mais alto desta região é de 0,5  $\mu\text{m}$ . Todas as amostras possuem pequenos picos agudos que parecem aumentar em quantidade da amostra referência para a amostra nitretada por DL e, desta para a amostra nitretada por DLGC. Nesta última esses picos agudos encontram-se muito próximos uns aos outros, o que produz um aspecto superficial diferenciado. Como, da mesma forma que para o aço HP13Cr, o tipo de topografia obtida em cada tratamento para este aço também é diferenciada, podemos prever que haverá influência em graus diferentes destas asperidades nos ensaios de nanoindentação, como será apresentado adiante na seção 7.3.3.

Figura 7.30 - Micrografias da superfície das amostras de aço AISI 420: a) referência, b) 420/DL/450/6 e c) 420/GC/450/6 obtidas por MFA



Fonte: A autora.

Nota: As escalas das micrografias são da ordem de μm.

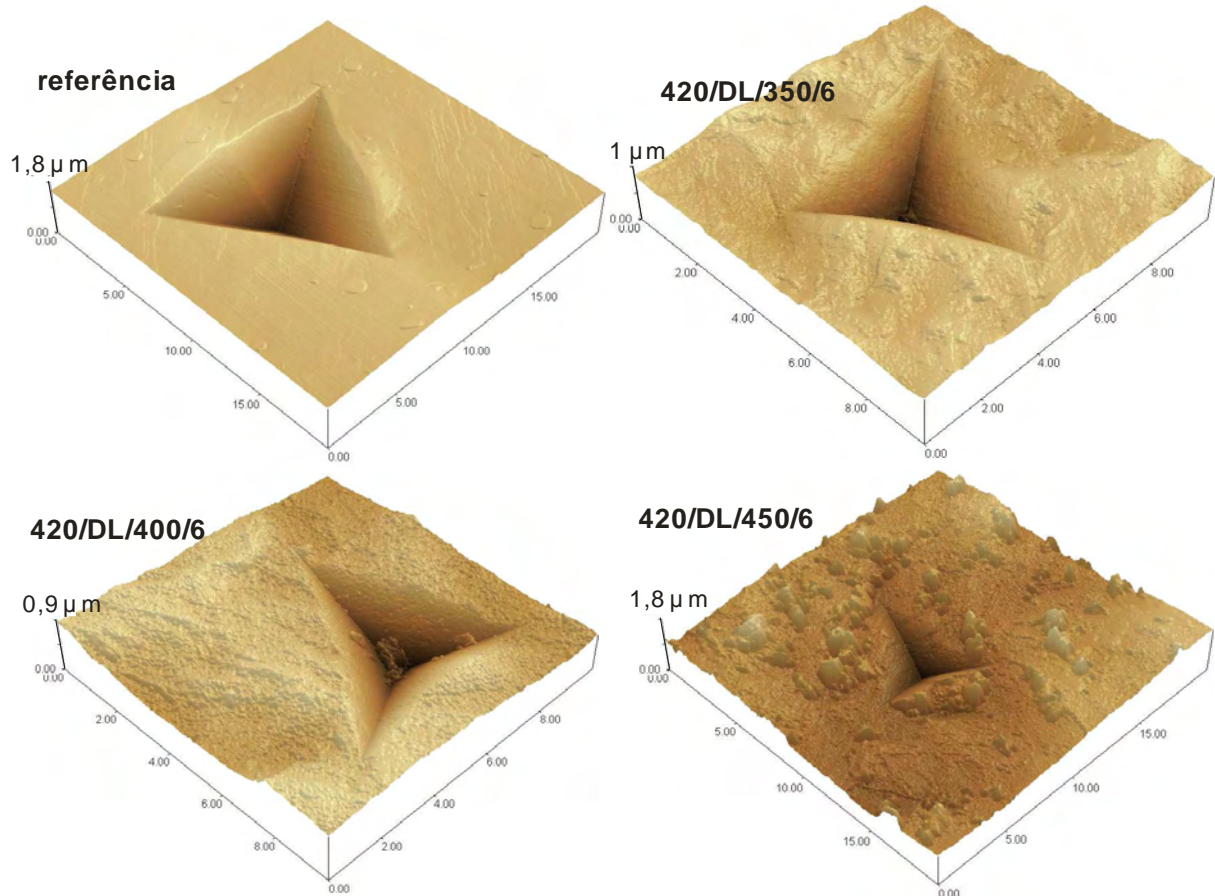
### 7.3.3 Propriedades Mecânicas

Para a investigação das propriedades mecânicas utilizou-se a técnica de II conforme descrito no capítulo 6.

A Figura 7.31 apresenta micrografias de indentações das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL. Observa-se que as topografias das amostras mudam conforme a

temperatura de tratamento. Não se observa a formação de trincas em torno da indentação, em nenhuma das amostras. As micrografias abrangem áreas diferentes, no entanto, é possível perceber que as impressões residuais das amostras tratadas são menores quando comparadas com a impressão residual da amostra referência, indicando um aumento da dureza devido à nitretação.

Figura 7.31 - Micrografias obtidas por MFA das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL

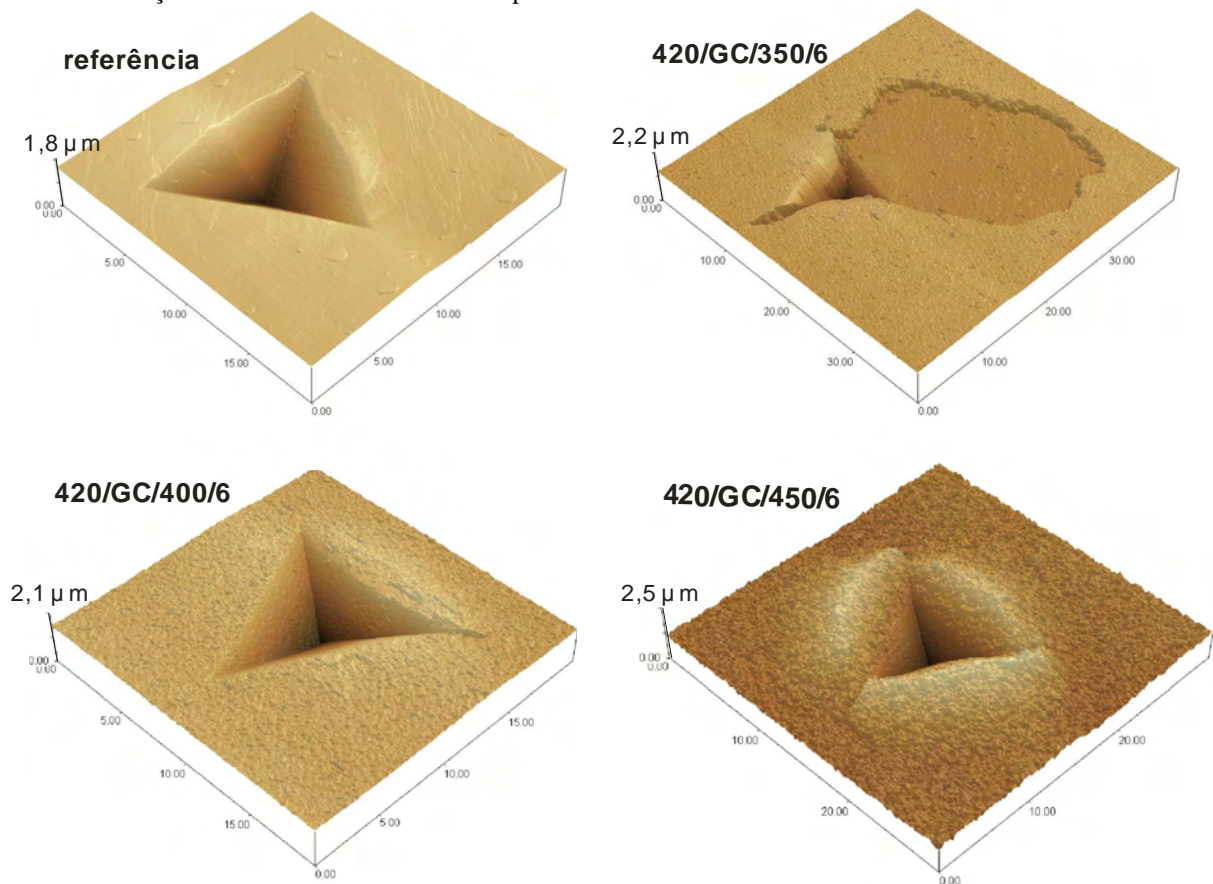


Fonte: A autora.

Nota: As escalas das micrografias são da ordem de  $\mu\text{m}$ .

A Figura 7.32 apresenta micrografias de indentações das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DLGC. As amostras tratadas por DLGC apresentam superfície porosa. Todas as indentações das amostras tratadas apresentaram trincas. A indentação da amostra tratada a 450 °C durante 6 h apresentou delaminação. As indentações das amostras tratadas a 350 °C apresentou lascamento.

Figura 7.32 - Micrografias obtidas por MFA das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich nas amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DLGC



Fonte: A autora.

Nota: As escalas das micrografias são da ordem de  $\mu\text{m}$ .

O MFA dispõe de um microscópio óptico para que se possa determinar a região a ser analisada. No entanto este não possui resolução suficiente para que as indentações possam ter uma boa visualização e, é necessário um tempo grande de obtenção para cada micrografia. Deste modo nem sempre é possível fazer a micrografia da indentação que representa o comportamento médio da matriz. Através do MEV, foi possível observar que grande parte das indentações da amostra 420/GC/450/6 apresentam lascamento. A Figura 7.35 apresentará uma micrografia obtida por MEV de indentação dessa amostra onde é possível observar a ocorrência de lascamento.

A Figura 7.33 apresenta o gráfico de dureza das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. A dureza da amostra referência converge para  $\sim 5,4$  GPa. Embora maiores que a referência, observa-se que os perfis de dureza das amostras aumentam com o aumento da profundidade. De acordo com Lepienski et al. (2008) e

Assmann (2011), isto pode ser atribuído ao efeito da elevada rugosidade dessas amostras. Lembramos que, neste caso, as curvas obtidas por II foram corrigidas pela análise da rigidez de contato (de SOUZA et al., 2010). A II é o método mais adequado para se caracterizar filmes e superfícies modificadas (FISCHER-CRIPPS, 2004), porém ainda não existe uma solução definitiva para a questão da influência das asperidades nos resultados (de SOUZA, 2010). Vamos analisar mais detalhadamente os nossos perfis de dureza com base nas caracterizações de superfície que dispomos.

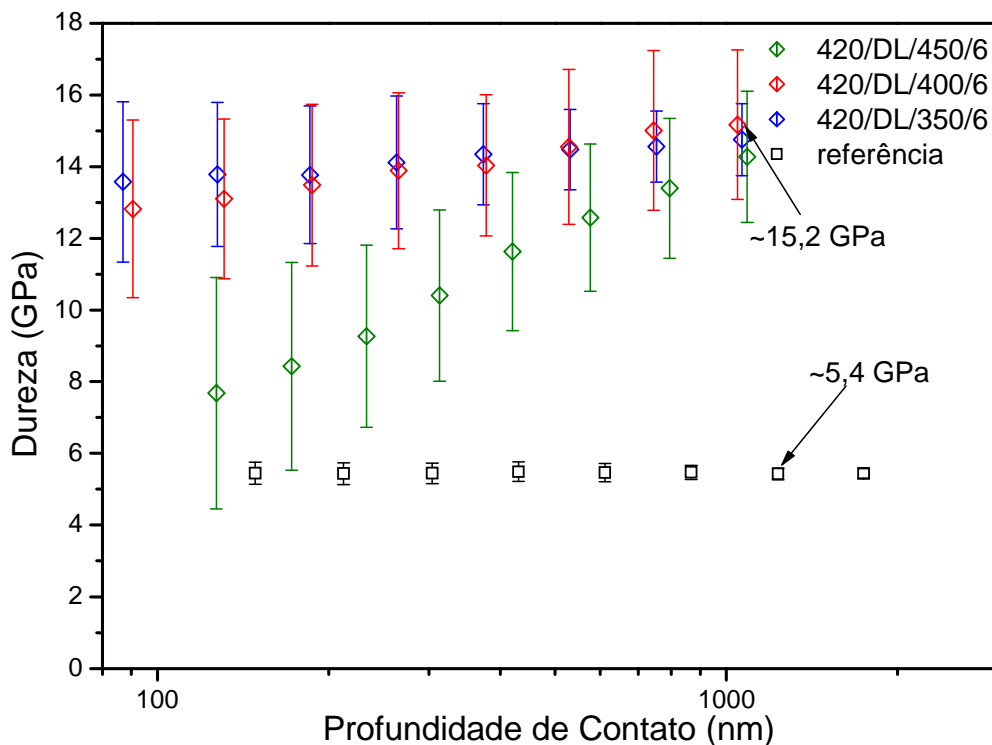
Neste trabalho obtivemos a rugosidade média  $R_a$ , que é uma medida padronizada por normas técnicas. Os efeitos da morfologia da superfície nos perfis de dureza foram mais significativos para este caso, aço AISI 420, do que para o aço HP13Cr, Figura 7.20, em especial nas temperaturas de 350 °C e 400 °C. As barras de erro são maiores para o primeiro caso, e os perfis de dureza crescem com a profundidade. Este aumento da dureza com a profundidade, que é o oposto do esperado para uma superfície nitretada, não pode ser atribuído à geração de trincas, pois estas não foram visualizadas por MFA ou MEV. Porém, os valores de rugosidade média  $R_a$  calculados por MFA foram menores para o aço AISI 420 (Tabela 7.9) do que para o aço HP13Cr (Tabela 7.5). Apesar desta aparente incompatibilidade (ou seja,  $R_a$  diminui, mas a influência na dureza é maior), as morfologias de superfície nesses materiais diferem significativamente. Como se pode observar nas micrografias de MFA das Figuras 7.31 e 7.16 para os dois tipos de aços, no presente caso (AISI 420) o indentador piramidal encontrará uma superfície mais uniforme, porém com asperidades cujo diâmetro e altura são mais próximos dos valores de penetração nos ensaios de indentação. Esta situação está bem ilustrada na micrografia da Figura 7.31 para a amostra 420/DL/450/6. O aço HP13Cr nitretado, por sua vez, apresenta maior irregularidade na superfície, porém com picos e vales de maior diâmetro, que interferem de modo menos significativo em penetrações da ordem de  $10^1 - 10^2$  nm. Estas observações envolvendo morfologias diversas vão ao encontro dos estudos realizados por de Souza et. al. (2006) para o titânio nitretado por DL em diferentes temperaturas.

Ainda na Figura 7.33, as curvas de 350 °C e 400 °C tendem a um platô indicando que as profundidades máximas alcançadas correspondem a no mínimo 10 % da espessura da camada (SAHA e NIX, 2002; FISCHER-CRIPPS, 2004). Os perfis de dureza em profundidades a partir de 500 nm, onde a influência da rugosidade é menor, são próximos e estatisticamente semelhantes, pois da mesma forma que para o aço HP13Cr (supermartensítico) formaram-se praticamente as mesmas fases de precipitados



independentemente da temperatura de tratamento. Para este aço, o mecanismo de endurecimento predominante também foi o de endurecimento por precipitação e dispersão (MEYERS e CHAWLA, 1999). Os perfis de dureza apresentaram em profundidade máxima de penetração uma elevação de até ~2,8x o valor da amostra de referência que corresponde a ~15,2 GPa.

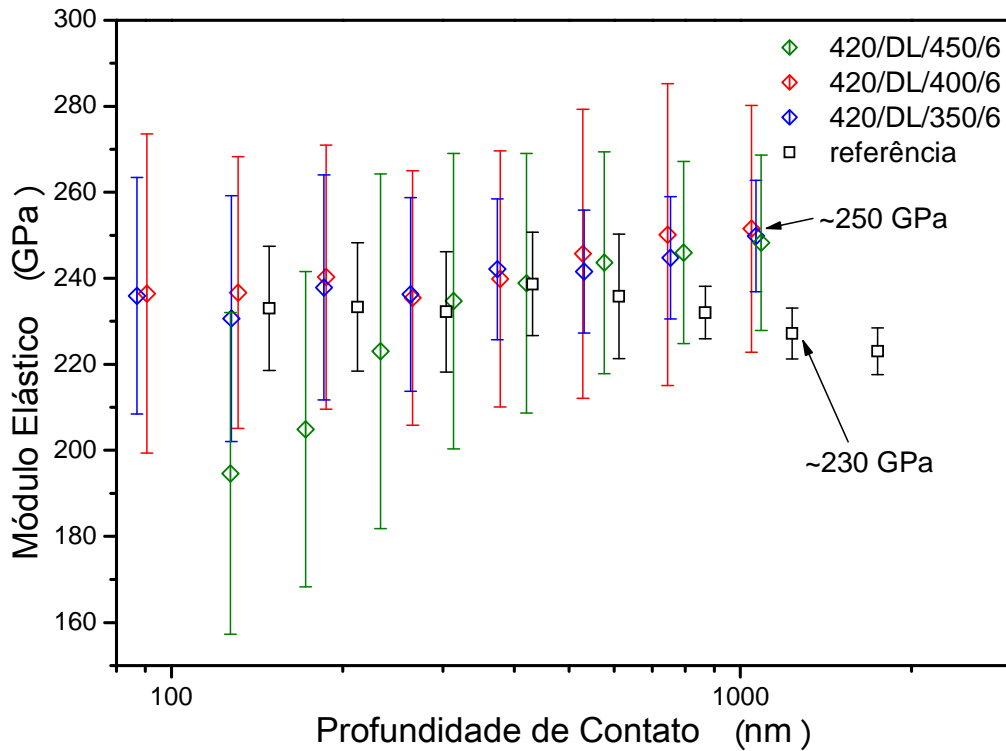
Figura 7.33 - Perfis de dureza das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas



Fonte: A autora.

A Figura 7.34 apresenta o gráfico de módulo de elasticidade das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. As amostras 420/DL/350/6 e 420/DL/400/6, possuem módulos de elasticidade levemente superiores ao da amostra de referência. A amostra tratada a 450 °C possui valores médios de módulo de elasticidade menores que os da referência até ~300 nm; a partir desta profundidade, os valores médios de módulo de elasticidade desta amostra aproximam-se dos valores encontrados para as amostras tratadas a 350 e 400 °C. A grande dispersão nos perfis dessas amostras ocorre também devido aos efeitos de rugosidade e das diferentes fases que se encontram na microestrutura das amostras (FOERSTER et. al., 2007; ASSMANN, 2011). Os perfis de módulo de elasticidade das amostras nitretadas deste aço são próximos e estatisticamente semelhantes, de modo semelhante ao que foi observado para os aços AISI 316 e HP13Cr.

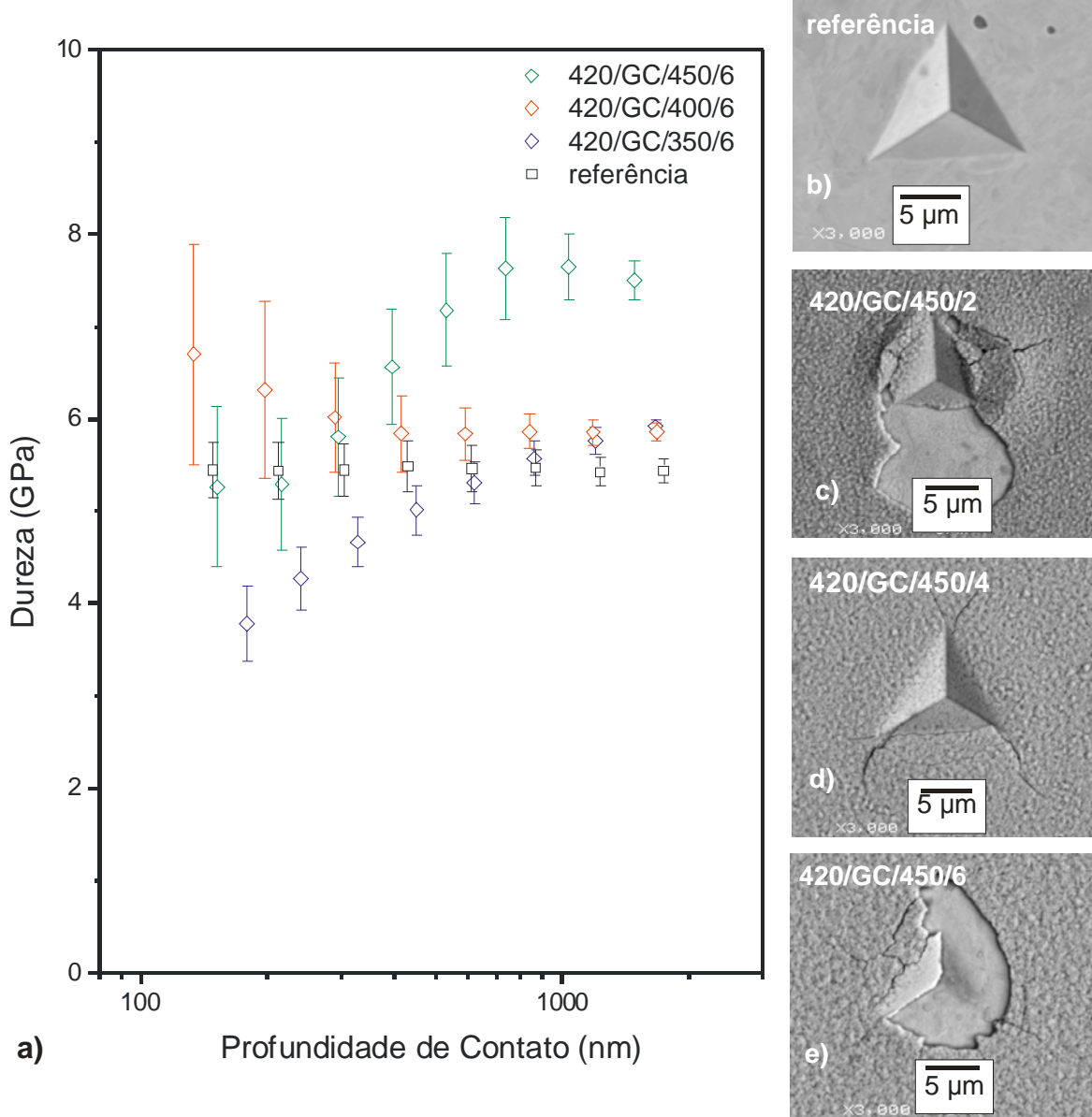
Figura 7.34 - Perfis de módulo de elasticidade das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas



Fonte: A autora.

O gráfico mostrado na Figura 7.35-a apresenta os perfis de dureza das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DLGC em diferentes temperaturas. Os perfis de dureza das amostras 420/GC/350/6 e 420/GC/450/6 apresentam comportamento anômalo devido ao processo de formação de fraturas, lascamento da camada e delaminação, ilustrado nas Figuras 7.35 – b, c, d e e. Este fenômeno foi observado também nas camadas produzidas por gaiola catódica sobre os aços AISI 316 e HP13Cr, e, conforme sugerimos na seção 7.1.2, são resultados de artifícios inseridos no cálculo da dureza quando existe propagação de fraturas. Neste caso, não apenas há nucleação de trincas radiais e laterais, mas também ocorre lascamento da camada como observado para o aço AISI 420 no entorno da indentação (Figuras 7.32, 7.35-c e 7.35-e). Apesar desta dificuldade, o perfil de dureza da amostra 420/GC/450/6 após 300 nm sobe atingindo  $7,5 \pm 0,2$  GPa. As curvas das amostras 420/GC/350/6 e 420/GC/400/6 convergem para valores de substrato.

Figura 7.35 – Perfis de dureza (a) e micrografias obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados (b,c,d,e) das impressões produzidas por indentação com ponta Berkovich das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DLGC em diferentes temperaturas

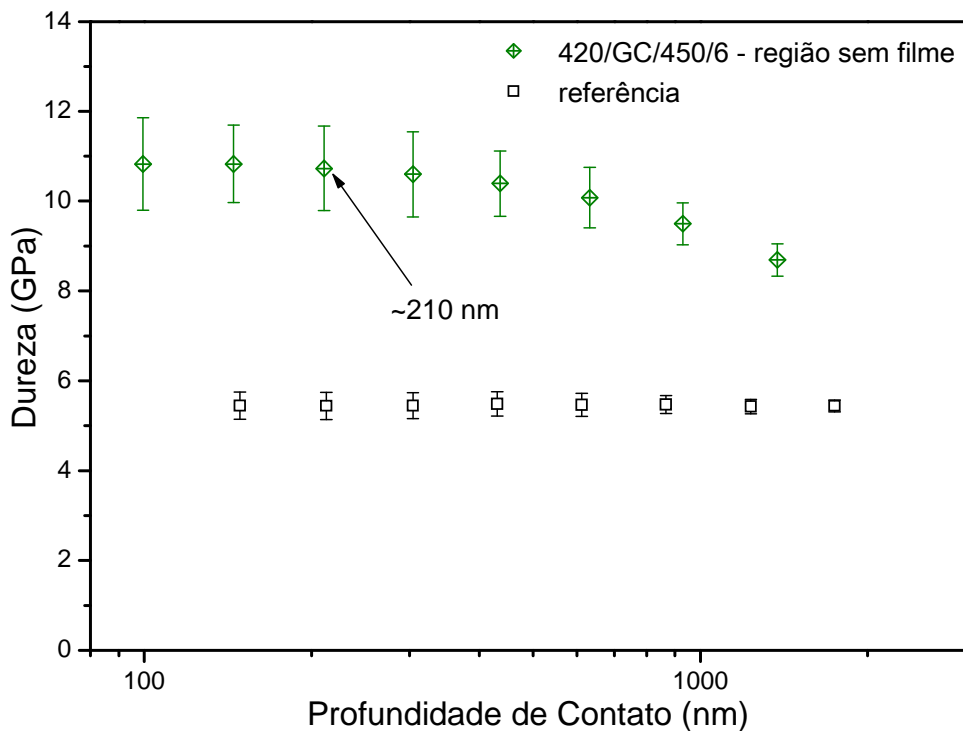


Fonte: A autora.

Na amostra 420/GC/450/6, removemos a camada em uma pequena região e realizamos ensaios de II, com objetivo de verificar as alterações no substrato devido à nitretação por gaiola catódica. A Figura 7.36 mostra os perfis de dureza para essa região da amostra. O perfil deixa de ter o comportamento anômalo mostrado na Figura anterior, atribuído ao lascamento e delaminação da camada, e passa a ter comportamento de camada de difusão. A dureza na profundidade de 200 nm é de  $10,8 \pm 0,9$  GPa, ou seja, superior a dureza de  $5,3 \pm 0,8$  GPa obtida para essa mesma amostra em região sobre a camada. Esse resultado, aliado aos resultados obtidos anteriormente para os aços AISI 316 e HP13Cr, reforça e

comprova que existe camada de difusão (camada modificada) abaixo da camada depositada. Assim, para esta amostra podemos também inferir a existência de uma região com nitrogênio em solução sólida na matriz martensítica  $\alpha_N$ , conforme identificado por DRX (Figura 7.28). O perfil apresenta um platô até ~210 nm, o que indica de acordo com a regra dos 10 % que essa camada modificada possui espessura de ~2,1  $\mu\text{m}$ . Portanto, na técnica de DLGC, mesmo as camadas modificadas possuem pequenas espessuras. Na técnica de DL nos mesmos parâmetros de tratamento foi possível obter uma camada com espessura  $\geq 10900$  nm, bastante superior a obtida por DLGC. A dureza obtida por DL (Figura 7.33), em tratamento sob os mesmos parâmetros de tempo e temperatura, também é superior à obtida por DLGC na região da camada modificada.

Figura 7.36 – Perfis de dureza das amostras de aço AISI 420 referência e tratada por DLGC (420/GC/450/6) em região sob a camada de nitretos



Fonte: A autora.

Nota: Os ensaios foram realizados normalmente à superfície após a remoção da camada.

A Tabela 7.10 apresenta a espessura das camadas modificadas e depositadas e dureza medidas por II (medidas a 200 nm de profundidade) das amostras de aço AISI 420. As espessuras médias das camadas depositadas por DLGC foram obtidas por MFA (ver Figura 7.19). A espessura das camadas modificadas produzidas por DL foram obtidas pela “regra dos 10 %” (FICHER-CRIPPS, 2004; SAHA E NIX, 2002). Do mesmo modo que os resultados obtidos para os aços AISI 316 e HP13Cr, para este aço: espessura de camada e dureza das

amostras também são superiores às das amostras tratadas por DLGC nas mesmas condições. Esse resultado é também contrário à literatura ao que diz respeito à espessura de camada e microdureza (realizada na seção transversal da amostra) obtidos para aço AISI 420 nitretado por DLGC (DE SOUSA, 2007; DE SOUSA et. al., 2008). No entanto, como comentado anteriormente, a aplicação de cargas normais à superfície nitretada é mais adequada para calibração de medidas de dureza nestes aços e, devido as pequenas espessuras das camadas dessas amostras (<1 µm) não há como realizar uma análise confiável por microdureza na seção transversal da amostra.

Os valores de espessura de camada são também próximos aos obtidos para o aço HP13Cr e superiores aos obtidos para o aço AISI 316. Isso ocorreu devido à provável proximidade em valores da difusividade de nitrogênio nos aços de mesma estrutura cristalina (HP13Cr e AISI 420) e diferença entre a difusividade de nitrogênio entre os aços AISI 420 e AISI 316, de estrutura cristalina diferente.

Tabela 7.10 - Espessura das camadas modificadas e depositadas e dureza medida por II das amostras de aço AISI 420 tratadas por DL e por DLGC

<b>Amostra</b>	<b>Espessura da camada (nm)</b>	<b>Dureza (GPa)</b>
referência	---	5,4 ± 0,3
420/DL/350/6	≥ 10600 ± 30 <sup>1</sup>	13,8 ± 1,9
420/DL/400/6	≥ 10500 ± 700 <sup>1</sup>	13,6 ± 2,3
420/DL/450/6	≥ 10900 ± 600 <sup>1</sup>	8,9 ± 2,9
420/GC/350/6	350 ± 20 <sup>2</sup>	4,0 ± 0,4
420/GC/400/6	*	6,3 ± 0,9
420/GC/450/6	*	5,3 ± 0,7

Fonte: A autora.

Nota: <sup>1</sup> Obtidas pela “regra dos 10 %” (FICHER CRIPPS, 2004; SAHA e NIX, 2002).

<sup>2</sup> Obtidas por MFA (ver Figura 7.2.3.3).

\*não foi possível determinar.

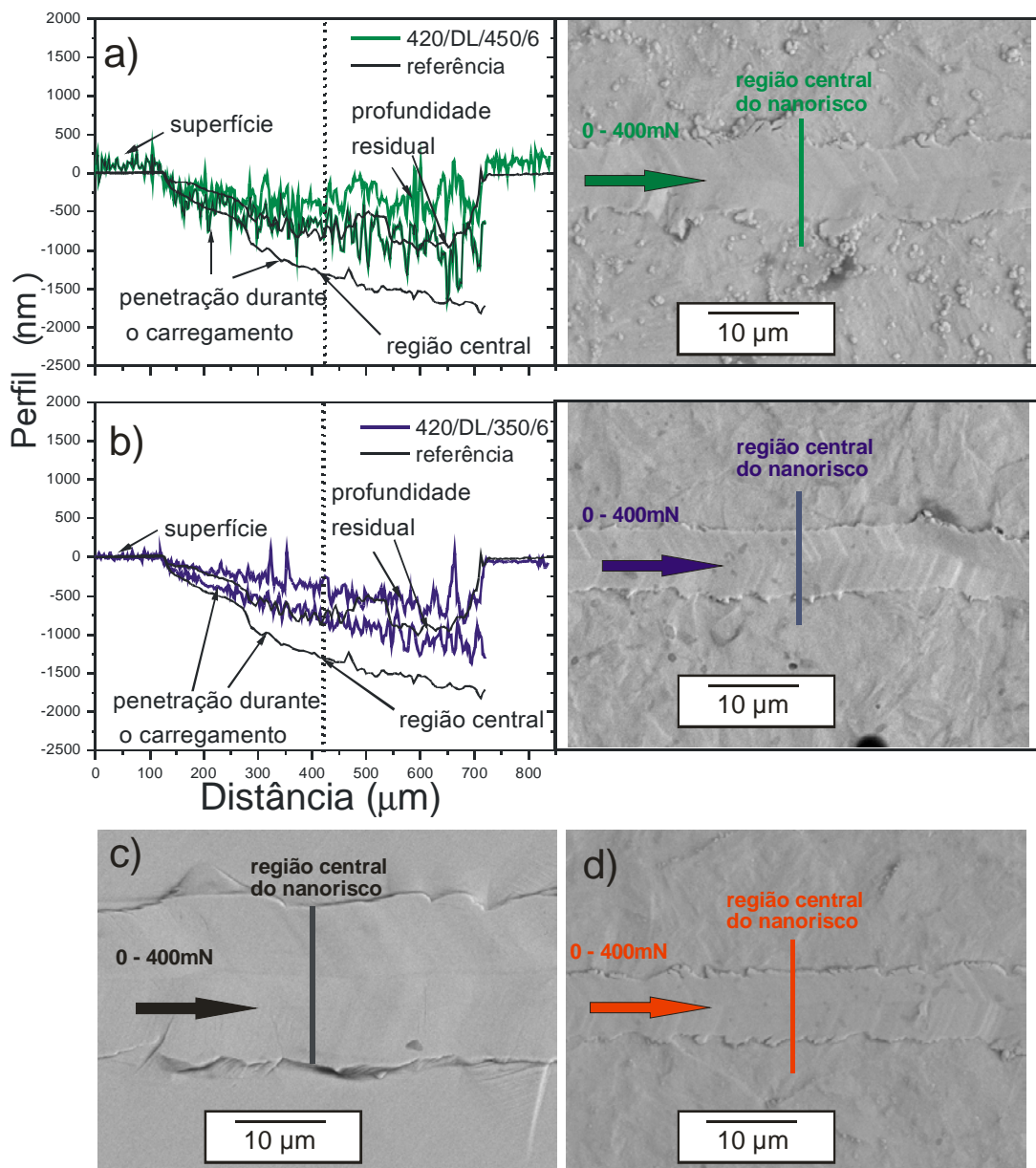
### 7.3.4 Nanorisco

Os ensaios de Nanorisco foram realizados com ponta Berkovich conforme descrito no capítulo 6.

A Figura 7.37 apresenta gráficos de perfis e micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL em diferentes temperaturas. Em 450 °C, a morfologia superficial tem, aparentemente, maior influência sobre a trilha do nanorisco, observando-se desvios de curso devido a presença de contornos de grão. As amostras tratadas apresentam profundidade de penetração durante o carregamento e profundidade residual menores do que as da amostra referência para todas as cargas de carregamento. E, os

nanoriscos das amostras tratadas (Figuras 7.37-a,b,d) possuem larguras menores que a da amostra de referência (Figura 7.37-c), o que indica que houve um aumento na dureza das amostras tratadas. A profundidade de penetração máxima atingida no ensaio de risco das amostras tratadas está dentro da faixa avaliada para espessura da camada ( $\geq 10,5 \mu\text{m}$ ).

Figura 7.37 – Gráficos de perfis e micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL (a,b) e micrografias das amostras de referência (c) e da amostra 420/DL/400/6 (d)



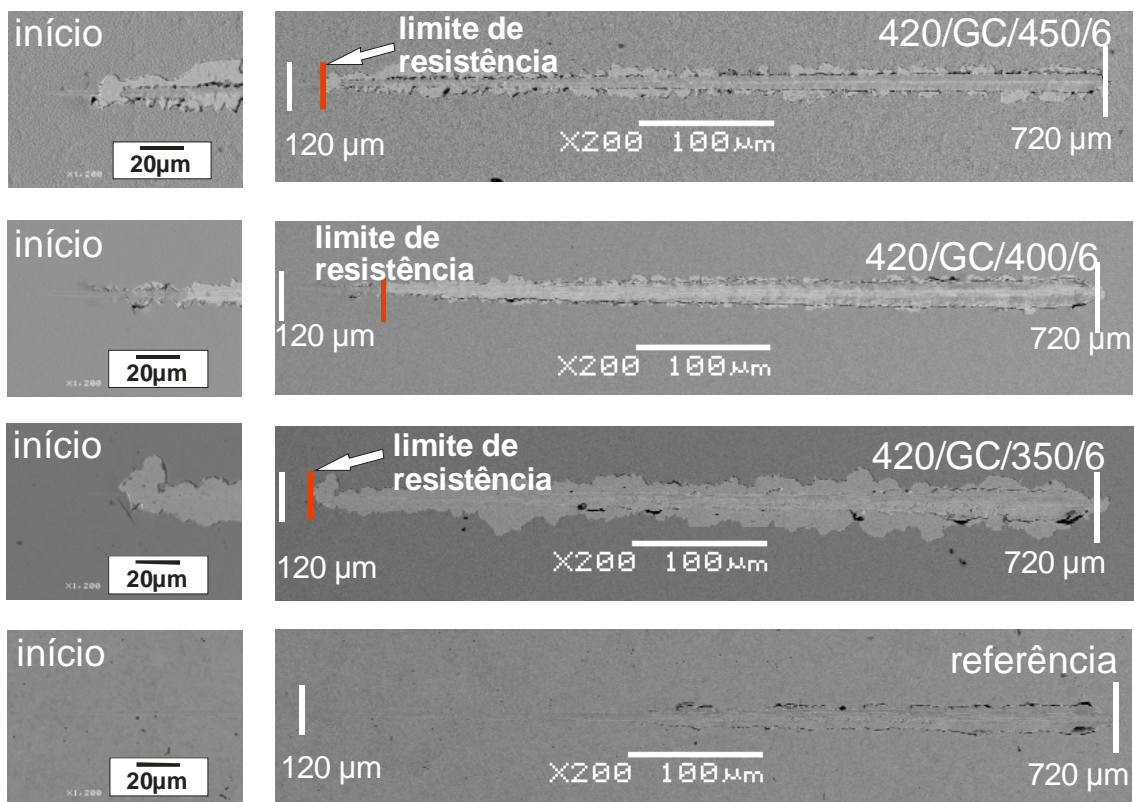
Fonte: A autora.

Nota: As micrografias foram obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados. Nas micrografias: as setas indicam o sentido de riscamento e os traços indicam a região central dos nanoriscos que corresponde a distância percorrida de 420 μm, distância de riscamento de 300 μm e carga aplicada de 200 mN.

Na micrografia de MEV da Figura 7.37-a para a amostra 420/DL/450/6 é possível observar estruturas esféricas que, aparentemente, alinham-se nos contornos de grão. Estas estruturas também estarão visíveis nas micrografias de MEV dos aços AISI 316 e HP13Cr nitretados por DL em 450 °C. Nesta temperatura, verificamos por DRX o fenômeno da depleção de cromo em nossas amostras, que não ocorre em outras temperaturas. As análises de EDS realizadas pontualmente sobre estas estruturas e na superfície do entorno indicaram variações na concentração de cromo. Assim, é possível que tais microestruturas correspondam ao nitreto de cromo identificado por DRX, pois sabe-se que o cromo na temperatura de depleção se difunde para os contornos de grão (BLAWERT, et. al., 1996).

Na Figura 7.38 apresentam-se micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 420 referência e nitretadas por DLGC. Nas regiões onde há contraste é possível observar que a camada foi total ou parcialmente lascada. Observa-se ainda que o limite de resistência ao risco varia de amostra para amostra e, que nestas amostras é muito menor do que 200 mN (metade da distância de riscamento de 600 µm). Este resultado é similar aos obtidos para os aços AISI 316 e HP13Cr nitretados por DLGC.

Figura 7.38 - Micrografias de nanoriscos de amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DLGC obtidas por MEV com elétrons retro-espalhados



Fonte: A autora.

Nota: Os traços em vermelho indicam a região onde o filme começa a ser arrancado.

A Tabela 7.11 apresenta a carga crítica de resistência ao risco, a profundidade máxima e a recuperação elástica das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas pelas técnicas de DL e DLGC. A amostra 420/GC/400/6 apresentou maior valor médio de carga crítica de resistência ao risco, com valor médio de  $49 \pm 3$  mN, ou seja, aproximadamente um oitavo da distância e carga máxima durante o riscamento a camada depositada foi arrancada. Porém, este valor ainda é muito baixo para fins de aplicações práticas envolvendo movimento relativo entre peças. No entanto, vale ainda ressaltar que é necessário fazer uma avaliação do comportamento tribológico da camada modificada para verificar se a técnica de DLGC é adequada para o tratamento deste aço de acordo com suas aplicações. Analisando as profundidades máximas de penetração dos nanoriscos sob carga de 200 mN, a amostra 420/DL/350/6 apresentou a menor profundidade máxima de penetração de nanorisco e recuperação elástica superior as demais.

Tabela 7.11 - Carga crítica de riscamento, profundidade máxima e recuperação elástica das amostras de aço AISI 420 referência e tratadas por DL e por DLGC

<b>Amostra</b>	<b>Carga crítica de resistência ao risco (mN)</b>	<b>Profundidade máxima (nm)</b>	<b>Recuperação elástica (%)</b>
referência	---	1361	34
420/DL/350/6	---	$705 \pm 92$	$64 \pm 18$
420/DL/400/6	---	**	**
420/DL/450/6	---	$905 \pm 79$	$53 \pm 22$
420/GC/350/6	$4 \pm 1$	---	---
420/GC/400/6	$49 \pm 3$	---	---
420/GC/450/6	$22 \pm 1$	---	---

Fonte: A autora.

Nota: \*\*Não foi possível determinar.



## 7.4 Considerações gerais

Para o aço HP13Cr submetido a tratamento térmico na temperatura de 1100 °C com posterior resfriamento em óleo houve formação somente da fase martensita. Em outras temperaturas e meio de resfriamento testados, houve também formação de carbeto.

Amostras de aço AISI 420 após tratamento térmico a 1025 °C com resfriamento rápido em óleo, apresentaram picos de martensita ( $\alpha'$ ) e  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . O tratamento térmico realizado no aço AISI 420 levou a uma dissolução parcial dos carbeto de cromo presentes, o que acarretou numa elevação da dureza devido a um aumento do grau de supersaturação da martensita pelo carbono e aumento na resistência à corrosão.

Os difratogramas de raios X mostram que para a técnica de DL ocorre influência da temperatura de tratamento na formação das diferentes fases ( $\gamma_{\text{N}}$  ou  $\alpha_{\text{N}}$ ,  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ ) e, para tratamentos realizados a baixa temperatura ocorre a formação das fases expandidas intersticialmente por nitrogênio  $\gamma_{\text{N}}$  para o aço AISI 316 e  $\alpha_{\text{N}}$  para os aços HP13Cr e AISI 420. A fase CrN foi identificada nos três aços nitretados por DL a 450 °C. Para os aços HP13Cr e AISI 420 tratados por DL predominou a formação da fase  $\varepsilon$  nas três temperaturas de tratamento analisadas.

Para as amostras tratadas pela técnica de DLGC, a fase  $\gamma'$  foi identificada em tratamentos a partir de 400 °C. A fase  $\varepsilon$  é identificada em todas as temperaturas de tratamento. As fases expandidas intersticialmente por nitrogênio ( $\gamma_{\text{N}}$  ou  $\alpha_{\text{N}}$ ) formam-se principalmente em temperaturas mais altas (450 °C) que propiciam a difusão de nitrogênio para o substrato.

As propriedades mecânicas das camadas produzidas por DLGC e das superfícies modificadas por DL foram caracterizadas pela técnica de II. Analisou-se módulo de elasticidade, dureza e também a morfologia das impressões produzidas por indentação. Nos tratamentos por DL, identificou-se a formação de fraturas em torno da indentação somente na amostra AISI 316 nitretada em 350 °C 6h. Porém, todas as amostras dos três tipos de aços tratadas por DLGC apresentaram trincas no entorno das indentações. Em alguns casos, houve delaminação e lascamento da camada de nitreto. Nas amostras onde houve lascamento foi possível estimar a espessura das camadas depositadas por análise de micrografias obtidas por MFA.

Nos aços AISI 420 e HP13Cr, análises por MFA revelaram que possivelmente, devido ao processo de “sputtering” promovido na superfície na técnica de DL, a rugosidade das amostras é mais elevada para este processo, em comparação com tratamentos por DLGC nos mesmos parâmetros. Verificou-se também que existe uma relação entre rugosidade e

temperatura no processo de DL. Todas as amostras tratadas por DLGC apresentaram camadas de nitretos depositadas sobre as superfícies, cujas espessuras dependem da temperatura de tratamento. No entanto, não foi possível determinar um comportamento definido para variação da rugosidade dessas camadas com a variação da temperatura de tratamento.

Para os três tipos de aços, e nas mesmas condições de tratamento, a espessura estimada para a região modificada e os perfis de dureza obtidos por II para os tratamentos por DL foram superiores aos mesmos parâmetros para as amostras tratadas por DLGC. As amostras produzidas por DL apresentaram, para os três tipos de aços, perfis de módulo de elasticidade próximos aos valores de seus substratos.

A maior elevação nos valores de dureza para o aço AISI 316 submetido a DL foi de ~ 6,2 vezes o valor da amostra de referência (~2,5 GPa). Nos aços HP13Cr e AISI 420, em ~ 1000 nm de profundidade, os valores de dureza foram muito próximos (considerando-se as barras de erro) para as três temperaturas analisadas. A elevação foi de ~3,8 vezes o valor da dureza da amostra de referência (~3,8 GPa) para o aço HP13Cr e, de 2,8 vezes o valor da dureza da amostra de referência (~5,4 GPa) para o aço AISI 420.

Grande parte dos perfis de dureza das amostras tratadas por DLGC apresentaram comportamento anômalo devido ao processo de formação de fraturas e delaminação das camadas de nitretos, o que impede a correta determinação da dureza. Devido a fragilidade das camadas produzidas por DLGC, a dureza medida por II em profundidades baixas como 200 nm para essas camadas é próxima à obtida para a amostra de referência. As amostras com melhores propriedades mecânicas foram os aços AISI 316 e AISI 420 na temperatura de 400 °C, e o aço HP13Cr em 450 °C (3; 5,5 e 4,5 GPa respectivamente). Ensaio de indentação adicionais realizados no substrato após a remoção da camada, nas amostras tratadas em 450 °C durante 6 h indicaram que existe uma zona de difusão abaixo da camada de nitretos. Estes perfis deixaram de ter o comportamento anômalo e passaram a ter comportamento típico de superfície nitretada.

Os aços nitretados foram também avaliados quanto à sua resistência ao risco. Os ensaios foram realizados no mesmo equipamento de II. Para o aço AISI 316, a amostra produzida por DL com melhores propriedades nanotribológicas foi aquela nitretada em 400 °C 6h, que apresentou menor profundidade máxima de penetração e maior recuperação elástica, respectivamente de ~50 % do valor da amostra de referência ( $698,3 \pm 66,7$  nm) e ~2x o valor da amostra de referência ( $55 \pm 6$  %). Das curvas analisadas para o aço HP13Cr, a amostra HP/DL/450/6 apresentou a menor profundidade máxima de penetração de ~50 % do

valor da amostra de referência ( $674 \pm 310$  nm) e a amostra tratada por DL a  $350$  °C apresentou maior recuperação elástica de  $\sim 4x$  o valor da amostra referência (74 %). A amostra 420/DL/350/6 apresentou a menor profundidade máxima de penetração de nanorisco de  $\sim 50$  % do valor da amostra de referência ( $705 \pm 92$  nm) e recuperação elástica superior as demais de  $\sim 2x$  o valor da amostra de referência ( $64 \pm 18$  %). De modo geral, as nitretações por DL causaram melhora significativa na resistência ao risco dos três aços estudados, para quaisquer das temperaturas analisadas.

Nos tratamentos por DLGC, os três aços processados a  $400$  °C durante 6 h apresentaram maior propriedade de resistência ao risco. Destas, o maior valor de carga crítica de resistência ao risco foi de  $126,7 \pm 32,1$  mN para a amostra de aço HP13Cr, que é ainda um valor muito baixo para as aplicações típicas esperadas desses materiais, pois com menos da metade da carga máxima aplicada (40 gf) a camada depositada havia sido completamente removida. No entanto, a camada modificada formada abaixo do filme na técnica de DLGC é semelhante as camadas modificadas produzidas por DL de modo que suas propriedades tribológicas também devem se assemelhar. Deste modo é necessário realizar análises de nanotribologia adicionais na região modificada por DLGC para determinação efetiva da resistência ao risco da camada produzida por DLGC que é composta não só pela camada depositada mas também pela camada modificada.

Na técnica de DL, os aços nitretados que apresentaram a melhor combinação de melhores propriedades mecânicas e nanotribológicas foram: para o aço AISI 316 a amostra nitretada a  $400$  °C durante 6 h e para os aços HP13Cr e AISI 420 as amostras nitretadas a  $350$  °C durante 6h. As condições de excelência nas propriedades estudadas para a técnica de DL e tipo de aço são adequadas para melhorar as propriedades dos três aços estudados nos meios onde são empregados que exigem boas propriedades mecânicas e tribológicas. A aplicação desta técnica nessas condições e materiais prolongará a “vida útil” das peças tratadas.

Além disso, para quaisquer dos três aços estudados nesta dissertação, a técnica de DL mostrou-se superior ao processamento por gaiola catódica (DLGC) no quesito de propriedades tribo-mecânicas da camada depositada. Na DLGC, produzimos camadas depositadas constituídas por nitretos de ferro com espessuras típicas de aproximadamente 1 micra. No entanto, independente dos valores que possam ser inferidos para sua dureza, as camadas depositadas se apresentaram frágeis sob carregamento normal e tangencial. Em especial, nos ensaios de nanorisco, todas as camadas produzidas cederam sob cargas muito baixas ( $< 20$  gf). Porém, as camadas modificadas produzidas por DLGC possuem dureza e

módulo elástico próximos das camadas produzidas por DLGC e, como a microestrutura formada nas duas camadas também é semelhante, espera-se que as propriedades tribológicas sejam similares. E ainda, vale ressaltar que as camadas depositadas por DLGC não possuem efeito de borda diferentemente das produzidas por DL; deste modo se os resultados de tribologia realizados nesta região forem satisfatórios, a técnica de DLGC pode produzir camadas modificadas com propriedades mecânicas e tribológicas similares as obtidas para a técnica de DL, sem efeito de borda e com baixa rugosidade. Sendo assim, são necessárias análises complementares na região modificada para verificar a aplicabilidade da técnica de DLGC e identificar quais das técnicas empregadas neste trabalho, no que diz respeito ao comportamento tribo-mecânico, é mais adequada para o tratamento das superfícies dos aços estudados, de acordo com seu emprego tecnológico.

## CAPÍTULO 8

### CONCLUSÕES

No presente trabalho, investiga-se as propriedades tribo-mecânicas em nanoescala de três classes de aços inoxidáveis: austenítico (AISI 316), martensítico (AISI 420) e supermartensítico (HP13Cr) submetidos a tratamentos nas técnicas de DL e DLGC. Os aços martensíticos foram previamente tratados termicamente em 1025 °C (AISI 420) e 1100 °C (HP13Cr) com posterior resfriamento rápido em óleo. Os três aços foram nitretados nas seguintes condições de temperatura/tempo: 350/6, 400/6 e 450/6 (DL); 350/6, 400/6 e 450/6, 450/4 e 450/2 (DLGC). A seguir, apresenta-se as conclusões acerca do trabalho:

- Os tratamentos de nitretação por DLGC produzem camadas depositadas de nitretos com rugosidade baixa.
- Os tratamentos de nitretação por DL produzem camadas modificadas de nitretos com alta rugosidade devido ao processo de decapagem realizado na superfície.
- Na técnica de DL ocorre influência da temperatura de tratamento na formação das diferentes fases ( $\gamma_N$  ou  $\alpha_N$ ,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N, CrN). E, o aço austenítico (AISI 316) mostrou-se ser mais dependente da temperatura na formação das diferentes fases do que os demais aços estudados.
- Em tratamentos de nitretação por DL realizados a baixa temperatura (350 °C) predomina a formação da fase  $\gamma_N$  para o aço austenítico AISI 316 e das fases  $\gamma'$  e  $\epsilon$  para os aços HP13Cr e AISI 420 de estrutura martensítica devido a diferença de solubilidade e difusividade de nitrogênio nas diferentes fases austenita e martensita.
- Nos tratamentos por DLGC ocorre a formação da fase  $\epsilon$  independentemente da temperatura de tratamento.
- Temperaturas altas (450 °C) em tratamentos de DLGC propiciam a formação das fases  $\gamma_N$  e  $\alpha_N$  devido à facilitação da difusão do nitrogênio ao substrato.
- Após a retirada do filme da amostra 316/GC/450/6, identificou-se por DRX a fase  $\gamma_N$  na região abaixo do filme comprovando que existe uma camada modificada abaixo do filme depositado.
- Os tratamentos de nitretação por DL causam o efeito da depleção do cromo em quaisquer dos aços na temperatura de 450 °C.

- Dentre os aços nitretados por DL, a dureza do aço AISI 316, apresentou maior elevação ~6,2xreferência na temperatura de 450 °C onde houve maior formação das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . Nos demais aços a dureza ficou próxima nas três diferentes temperaturas pois independentemente da temperatura predominou a formação das fases  $\epsilon$  e  $\gamma'$ . Para o aço HP13Cr, a elevação é de ~3,8 vezes o valor da amostra de referência e para o aço AISI 420 é de ~2,8 vezes o valor da amostra de referência.
- Nos tratamentos por DLGC, a dureza medida por II da camada depositada permaneceu, independentemente do aço, próxima a da amostra de referência. No entanto, a formação de fraturas e delaminação do filme durante os primeiros estágios de carregamento impede a determinação correta desta grandeza.
- A dureza das camadas modificadas existentes abaixo dos filmes produzidos por DLGC é próxima a dureza das camadas produzidas por DL mas sem efeito de borda e com baixa rugosidade.
- Nos tratamentos por DL, os aços supermartensítico (HP13Cr) e martensítico (AISI 420) apresentaram em todas as condições de tratamento espessuras de camada modificada superiores as obtidas para o aço austenítico (AISI 316) tratado sob os mesmos parâmetros. Isto ocorreu devido a diferença entre a difusividade de nitrogênio nas diferentes estruturas desses materiais. A difusividade do nitrogênio é maior na martensita em comparação com a austenita.
- As espessuras estimadas para as camadas modificadas de amostras tratadas por DL são superiores as espessuras das camadas depositadas e modificadas (sob o filme) de amostras tratadas por DLGC nos mesmos parâmetros.
- Os perfis de módulo de elasticidade não se alteram significativamente com os tratamentos por DL.
- A resistência ao risco das superfícies modificadas por DL aumenta para quaisquer condições de tratamento. Os melhores resultados foram obtidos para o aço HP13Cr, de menor profundidade máxima de penetração de ~50 % do valor da amostra de referência ( $674 \pm 310$  nm) e maior recuperação elástica de ~4x o valor da amostra referência (74 %).
- Nos tratamentos por DLGC, os filmes processados na condição de 400 °C durante 6 h apresentaram resistência ao risco superiores aos demais.
- As camadas depositadas das amostras tratadas por DLGC não apresentaram boa resistência ao risco, pois o maior valor de carga crítica de resistência ao risco ( $126,7 \pm$

32,1 mN) é um valor muito baixo para as aplicações típicas esperadas desses aços. Os filmes deveriam resistir a cargas acima da carga máxima aplicada no ensaio (400 mN).

- As condições de excelência nas propriedades estudadas para a técnica de DL e tipo de aço são adequadas para melhorar as propriedades dos três aços estudados nos meios onde são empregados que exigem boas propriedades mecânicas e tribológicas.
- A camada depositada produzida por DLGC não mostrou-se adequada ao tratamento desses aços para a finalidade a qual se destinam devido a exigência de boas propriedades tribo-mecânicas.
- As camadas modificadas produzidas por DLGC possuem boas propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) e próximas as obtidas nos tratamentos por DL; no entanto, são necessárias análises complementares nessa região para verificar a aplicabilidade dessa técnica para estes aços e identificar quais das técnicas empregadas neste trabalho, no que diz respeito ao comportamento tribo-mecânico, é mais adequada para o tratamento das superfícies dos aços estudados, de acordo com seu emprego tecnológico.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a microestrutura formada, bem como as propriedades mecânicas e tribológicas de amostras de aço HP13Cr cementadas e nitrocementadas por DL;
- Realizar ataques químicos nas camadas produzidas por DL, de modo a possibilitar a determinação da espessura das camadas por MEV;
- Realizar análises de rugosidade com um rugosímetro nas amostras produzidas por DL e DLGC;
- Realizar ensaios de tribologia com tribômetro nas amostras nitretadas;
- Realizar ensaios de nanorisco e de MFA para determinação da rugosidade nas amostras tratadas por DLGC em região abaixo da camada depositada;
- Analisar amostras nitretadas pelas técnicas de rádio frequência e microondas.



## REFERÊNCIAS

ALLENSTEIN, A. N. **ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6-NM NITRETADO POR PLASMA**. 2007. 113f. (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais/Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

ALLENSTEIN, A. N., et. al. Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogen-expanded austenite transformation in CA-6NM steel. **Materials Science and Engineering**, v. A 552, p. 569–572, 2012.

ALPHONSA, I.; CHAINANI, A.; RAOLE, P. M. GANGULI, B.; JOHN, P. I. A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 150, p. 263–268, 2002.

ALVES JR, C. **Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: EDUFRRN, 2001.

ALVES JR, C.; SOUSA, R. M. S.; ARAÚJO, F.O.; SOUSA, R. S. DE; RIBEIRO, KLEBER< J. B. NITRETAÇÃO APLASMA EM GAIOLA IONIZANTE. 2005, Brasil. Patente: Modelo de utilidade. Número de registro: PI055460-0, data de depósito: 01/02/2006, título: **NITRETAÇÃO APLASMA EM GAIOLA IONIZANTE**. Instituição financiadora:UFRN.

ALVES Jr. C.; ARAÚJO, F. O.; RIBEIRO, K. J. B.; da COSTA, J. A. P.; SOUSA, R. R. M.; SOUSA R. S. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface and coatings Technology**, v. 201, p. 2450-2454, 2006.

ASM HANDBOOK. Martensitic Stainless Steels. In: Stainless Steels for Design Engineers. ASM Handbook: USA: [s.n.], 2008, p. 123-135.

ASSMANN, A. **Aço Duplex LDX Submetido à Nitretação por Implantação Iônica, Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Descarga Luminosa: Propriedades Mecânicas e Tribológicas**. 2011. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

BARBOSA, J. C. P. **ANÁLISE POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA DAS ESPÉCIES ATIVAS EM NITRETAÇÃO IÔNICA E GAIOLA CATÓDICA**. 2007. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

BARBOSA, J. C. P. **DIAGNÓSTICO DAS ESPÉCIES ATIVAS DO PLASMA USADO EM TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS DO TITÂNIO**. 2011. 144 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. New York: John Wiley & Sons, 2002.

BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nanotechnology**. 3ª Edition. Ed. Bharat Bhushan. New York: Springer-Verlag, 2010.

BLAWERT, C. et. Al. Plasma Immersion Ion Implantation of Stainless Steels Austenitic Stainless Steel in Comparison to Austenitic-Ferritic stainless Steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 85, p. 15-27, 1996.

BRAZ, D. C. **Tratamento Termoquímico do Titânio Auxiliado por Plasma de Ar - N<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>**. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

BROTZEN, F. R.; PHARR, G.; LEPIENSKI, C. M. **Curso de Propriedades Nanomecânicas**. In: CBECIMAT-VI SEMEL, 13., 1998, Curitiba SEMEL: [s. n.], 1998. 13° CBECIMAT-VI SEMEL (Apostila) 1998.

BRÜHL, S. P.; CHARADIA, R.; SIMISON, S.; LAMAS, D. G.; CABO, A. Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3280–3286, 2010.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CARROUGE, D.; BHADSHIA, H. K. D. H.; WOOLLIN, P.; Effect of d-ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. **Science and Technology of Welding and Joining**, v.9, n.5, p. 377-379, 2004.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6° Edição. ed. Publicado da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo, 1990.

CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABOB, A.; BROITMANC, E. Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 187, p. 63–69, 2004.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.

DAUDT, N. de F. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica**. 2010. 142f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

DE ARAÚJO; et. al. Deposição de filme metálico em amostras de vidro em gaiola catódica. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, p. 149-152, 2008.

DE ARAÚJO, F. O. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. 2006. 113f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

de SOUZA, G. B. **Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas Para Aplicação Biomédica**. 2010. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

de SOUZA, G. B.; FOERSTER, C. A.; DA SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M. de. Nanomechanical Properties of Rough Surfaces. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 159-163, 2006.

de SOUZA, G. B.; FOERSTER, C. A.; DA SILVA, S. L. R.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; DOS SANTOS, C. A. Hardness and elastic modulus of ion-nitrided. **Surface & Coatings Technology**, v. 191, p. 76- 82, 2005.

DE SOUSA, R. R. M. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua.** 2007. 168f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

DE SOUSA, R. R. M. **Nitretação Iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica.** 2006. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DE SOUSA, R.R. M.; DE ARAÚJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B.; DE SOUSA, R.S.; BARBOSA, J.C.P.; ALVES JÚNIOR, C. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 104 – 109, 2008.

DE SOUSA, R. R. M.; ARAÚJO, F. O.; da COSTA, J. A. P.; DUMELow, T.; de OLIVEIRA, R. S.; ALVES Jr., C. Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position. **Vacuum**, v. 83, p. 1402-1405, 2009.

DE SOUSA, R. R. M.; ARAÚJO, F. O.; RIBEIRO, K. J. B.; MENDES, M. W. D.; da COSTA, J. A.P.; ALVES Jr., C. Cathodic Cage nitriding of samples with different dimensions. **Materials Science and Engineering A**, v. 465, p. 223-227, 2007.

DE SOUSA, R. M.; et. al. Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. **Materials Science and Engineering**, v. A 465, p. 223-227, 2007.

DE SOUSA, R. M.; et. al. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço inoxidável martensítico AISI 420. **Revista Matéria**, v. 13, p. 104-109, 2008.

DE SOUSA, R. M.; et. al. Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position. **Vacuum**, v. 83, p. 1402-1405, 2009.

DE SOUSA, R. M. Nitretação em gaiola catódica: influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 119-124, 2008.

DE SOUSA, R. M.; et. al. Ionic nitriding in cathodic cage of AISI 420 martensitic stainless steel. **Surface Engineering**, v. 24, n.1, p. 52-56, 2008.

DE SOUSA, R. M.; et. al. Nitretação iônica em gaiola catódica do aço ferramenta tipo AISI D2 para trabalho a frio. **Revista Matéria**, v. 14, n. 2, p. 861 – 868, 2009.

DONG, H. S-phase Surface Engineering of Fe-Cr. Co-Cr and Ni-Cr Alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.

FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation.** New York: Springer-Verlag, 2004.

FOERSTER, C. E.; et al. AISI 304 Nitrocarburized at Low Temperature: Mechanical and Tribological Properties. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3004-3008, 2010.

FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; DA SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M. SIQUEIRA, C.J. DE M.; UEDA, M. Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B 257, p. 732-736, 2007.

HONEYCOMBE, R. W. **Aços Microestrutura e Propriedades**. Londres: Edward Arnold LTd, 1981.

LEPIENSKI, C. M.; NASCIMENTO, F. C.; FOERSTER, C. E.; DA SILVA, S. L. R.; SIQUEIRA, C.J. DE M.; ALVES JR., C.; Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen–hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering**, v. A489, p. 201–206, 2008.

LI, C. X.; BELL, T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3,5 % NaCl and 1 % HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2036-2049, 2006.

LI, C. X.; BELL, T.; DONG, H. A study of active screen plasma nitriding. **Surface Engineering**, v. 18, n. 3, p. 174-181, 2002.

LI, C. X.; BELL, T. Principles, mechanisms and applications of active screen plasma nitriding. **Heat Treatments of Metals**, v. 1, p. 1-7, 2003.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. 1° Edition. Ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2005.

LIU, Y.; et. al. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel. **Journal of iron and steel research**, v. 18, n. 1, p. 60-66, 2011.

MARIANO, N. A.; MARINHO, D.; DIAS, J. C.; FERNANDES, M. A. Efeito da temperatura e tempo de austenitização nas transformações de fase da liga 13Cr2Ni0,1C. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 27-31, 2010.

MARSHALL, A. W.; FARRAR, J. C. M. Welding of ferritic and martensitic 11-14 % Cr steels, **Welding in the World**, v. 45, p. 32-55, 2001

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. New Jersey: Prentice Hal, 1999.

MICHÉL, M. D. **Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado**. 2005. 137f. (Doutorado em Ciências/Física) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MIKOWSKI, A. **Propriedades nanomecânicas e processos de fratura em materiais lamelares**. 2008. 166f. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MIKOWSKI, A.; SOARES, P; WYPYCH, F; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LEPIENSKI, C. M. Mechanical properties of kaolinite “macro-crystals”. **Philosophical Magazine**, v. 87, p. 4445-4459, 2007.

MOREAU, A. L. D. **Microscopia de Força Atômica em Materiais Biológicos: Biossensores e Nanoferramentas**. 2011. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

MTS SYSTEMS CORPORATION. TestWorks® 4. United States, 1995.

NASCIMENTO, F. C.; FOERSTER, C. E.; DA SILVA, S. L.R.; LEPIENSKI, C. M.; SIQUEIRA, C. J. DE M.; ALVES JR., C. A Comparative Study of Mechanical and Tribological Properties of AISI-304 and AISI-316 Submitted to Glow Discharge Nitriding. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 173-180, 2009

NISHIMOTO, A.; NAGATSUKA, K.; NARITA, R.; NII, H.; KAMATSU, K. Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. S365–S368, 2010.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Material Research**, v.7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3-20, 2004.

OYARZABAL, R. S. **ANÁLISE DA CAMADA NITROCEMENTADA NO AÇO AISI 316 POR MEIO DA TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA DE CÉLULA ABERTA**. 2012. 74f. (Mestrado em Ciências/Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**. São Paulo: Hemus, 1994.

PADILHA, A. F. **MATERIAIS DE ENGENHARIA: Microestrutura e Propriedades**. Hemus, Brasil, 2000.

PAREDES, R. S. C. **AÇOS INOXIDÁVEIS METALURGIA E SOLDABILIDADE. Curitiba [s. n.], 2011**. Texto do Curso de Aços Inoxidáveis Metalurgia e Soldabilidade (Apostila) 2011.

PINEDO, C. E. **ESTUDO MORFOLÓGICO E CINÉTICO DA NITRETAÇÃO POR PLASMA PULSADO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420**. 2000. 203f. Tese (Doutorado em Ciências/ Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 179, p. 119- 123, 2004.

PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. A. Tratamento térmico e de nitretação sob plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, v. 8, n. 2, p. 86-90, 2011.

RIBEIRO, K. J. B. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: Caracterização e avaliação do desempenho em facas de corte**. 2006. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

RIBEIRO, K. J. B.; SOUSA, R. R. M.; ARAÚJO, F. O.; BRITO, R. A.; BARBOSA, J. C. P.; ALVES Jr., C. Industrial application of AISI 4340 steel treated by in cathodic cage plasma nitriding technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 479, p. 142-147, 2008.

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23-38, 2002.

SANTOS, T. F. de A.; et. al. Efeito da taxa de aquecimento na reversão da martensita induzida por deformação em um aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304. **Revista Escola de Minas**, v. 62, p. 53-58, 2009.

SCHEUER, C. J. **CEMENTAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 ASSISTIDA POR PLASMA**. 2011. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica/Manufatura) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SCZANCOSKI, J. C. **Propriedades mecânicas e tribológicas de Al submetido à nitrocementação por implantação iônica**. 2005. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.

STROBEL FILHO, E.; DE LIMA, A. P.; MARIANO, N. A. Efeito do tratamento térmico na caracterização microestrutural e das propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico do tipo 13Cr5Ni0,02C. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n.1, p. 123-127, 2007.

SUCHENTRUNK, R.; STAUDIGL, G.; JONKE, D.; FUESSER, H. J. Industrial applications for plasma processes-examples and trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 97, p. 1-9, 1997.

KONDO, K., et al.. **Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline**. In: International Offshore and Polar Engineering Conference, Japan, 2002. 303-309.

ZAIKA, A. C. **Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Aço Austenítico 304 submetido à Nitretação Por Implantação Iônica e Implantação Iônica Por Imersão em Plasma**. 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Física) –Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.