

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANO JOSÉ SCHEUER

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 CEMENTADO POR PLASMA A BAIXA
TEMPERATURA**

Curitiba

2015

CRISTIANO JOSÉ SCHEUER

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO *AISI* 420 CEMENTADO POR PLASMA A BAIXA
TEMPERATURA**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto
Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

Curitiba

2015

S328c

Scheuer, Cristiano José

Comportamento tribológico e resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico *AISI* 420 cementado por plasma a baixa temperatura. /

Cristiano José Scheuer. – Curitiba, 2015.

300f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2015.

Orientador: Sílvio Francisco Brunatto -- Coorientador: Rodrigo Perito Cardoso.

Bibliografia: p. 173-190.

1. Engenharia Mecânica. 2. Aço inoxidável. 3. Aço - Corrosão. 4. Cementação por plasma. I. Universidade Federal do Paraná. II. Brunato, Sílvio Francisco. III. Cardoso, Rodrigo Perito. IV. Título.

CDD: 620.11228

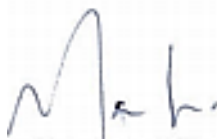
TERMO DE APROVAÇÃO

CRISTIANO JOSÉ SCHEUER

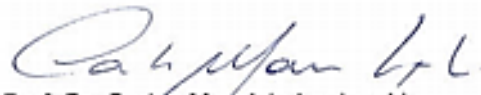
COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO E RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 CEMENTADO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica do Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, área de concentração Manufatura.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Márcio Mafra
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Examinador externo



Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi
Universidade Federal do Paraná
Examinador externo



Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Universidade Federal do Paraná
Examinador interno



Prof. Dr. Sergio Luiz Henke
Universidade Federal do Paraná
Examinador interno



Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto
Universidade Federal do Paraná
Orientador e Presidente

Curitiba, 12 de agosto de 2015.

O dia 12 de agosto: a data que por três vezes mudou completamente minha vida.

Em 2009, neste dia, eu sofri a mais forte e intensa dor, que até então eu desconhecia, e que parecia que jamais teria fim: a partir do dia 12 de agosto de 2009 eu teria que seguir adiante sem o meu pai. Mas como eu faria isso? Se era ele quem sempre cuidava de tudo e de todos, que acompanhava e vigiava cada passo que nós déssemos, que se preocupava sobremaneira com todos, e celebrava como se dele fosse cada vitória das pessoas que ele amava. “Como seguir adiante sem o meu pai?”, era o que eu me perguntava a todo instante. Bem, com ou sem dor, sofrendo ou não a ausência e a saudade sem fim, a vida teria que seguir adiante. Eu tive que aprender na marra que “não importa em quantos pedaços o seu coração foi partido: simplesmente o mundo não irá parar para que você possa consertá-lo”, como alertou Shakespeare.

O meu pai nessa vida sempre foi muito guerreiro e batalhador. Ele nos ensinou desde muito cedo, dentre muitas outras coisas, através de palavras e de exemplos, a importância de estudar muito, trabalhar muito, e de se dedicar com afinco a qualquer coisa que tivesse de ser feita, e sempre nos cobrou que seguíssemos este ensinamento.

Nesse contexto, ocorreu o segundo 12 de agosto, que novamente mudou minha vida: no dia 12 de agosto de 2011 me tornei mestre em engenharia mecânica. Este feito possibilitou que eu retornasse à UFSM (universidade pela qual me formei bacharel em engenharia mecânica) nos anos seguintes, mas agora como docente.

Por fim, chegamos ao terceiro 12 de agosto. No dia 12 de agosto de 2015 defendi minha tese de doutorado, sendo esta aprovada com menção honrosa pela banca de avaliação. Neste dia se encerrou mais um ciclo em minha vida, ciclo este que se iniciou em agosto de 2004, quando ingressei na escola de engenharia. Coincidências? Acho que não. Deus fala conosco a todo instante, nós é quem muitas vezes não temos sensibilidade suficiente para interpretar suas sutis mensagens. Eu quero crer que, através dessa coincidência, ele disse ao meu pai: “viu só Beno, sua missão na Terra foi muito bem cumprida, alegre-se, meu filho!” E disse à mim e para minha família aqui na Terra: “vocês não devem se entregar às lamentações. Confiem em mim e em meus desígnios, eu não faria algo que não fosse o melhor e o mais justo aos meus filhos!”.

“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena acreditar no sonho que se tem”, diz a letra de uma das minhas músicas favoritas na época da adolescência (que por inúmeras vezes ouvi no caminho para o campus da UFSM), época em que eu já sonhava em seguir a carreira acadêmica, embora mal tivesse noção dos sacrifícios que teria de enfrentar para que pudesse chegar até aqui.

Dessa forma, este trabalho é dedicado ao meu pai, o meu grande exemplo de vida. Pela importância que ele sempre deu à educação e ao trabalho árduo, e por ter nos mostrado que não há limites para as conquistas. Espero que meu esforço tenha ficado a altura da tua memória.

AGRADECIMENTOS

“Talvez meio caminho andado seja a gente acreditar no que faz. Mas acima de tudo, o que mais nos incentiva, que mais nos valoriza e também mais nos torna conscientes da nossa responsabilidade, é saber que os outros creem em nós. E não há palavras que descrevam o que sentimos ao saber dos sacrifícios a que eles se impõem por crerem não apenas em nós, mas também no que cremos”.

É com esta citação de Albert Einstein que eu manifesto meu sentimento de gratidão à todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho. Neste sentido, devo o meu primeiro e maior agradecimento à minha família, minha mãe Noeli e minhas irmãs Ângela e Lidiane, por terem me dado muito mais do que o apoio que eu precisei, por torcerem, por rezarem, por participarem.

Expresso minha grande estima à meus orientadores, professores Drs. Sílvio Francisco Brunatto e Rodrigo Perito Cardoso, pela confiança em mim depositada, por compartilharem comigo do interesse pelo tema, e pela paciência e inabalável boa vontade que tiveram frente as adversidades que surgiram ao longo do curso. Individualmente, agradeço ao prof. Brunatto por abrir as portas desta instituição e me incluir em seu grupo de pesquisa; e ao prof. Perito por tornar tudo mais simples quando foi preciso.

Agradeço aos amigos Adriano, Dérik, Ederson, Edson, Eduardo, Émyllin, Fernando Z., Fernando L., Gustavo, Hélio, Irene, Ioanis, José Mequelino, Katherin, Lauro, Leandro, Leonardo, Maritza, Renan, Ricardo, Rodrigo, Thiago, Wesley, pela constante disponibilidade em ajudar, e pelos impagáveis cafés, chimarrão, tererês, almoços, jantares, etc., regados a todo e qualquer assunto, útil ou não. Obrigado por terem sido em Curitiba, muito mais que uma família.

Aos professores Drs. Carlos Maurício Lepiensi, Haroldo de Araujo Ponte, Márcio Mafra e Sérgio Luis Henke, pelas importantes contribuições, e por muito me honrarem com a sua participação na banca de avaliação final deste trabalho. Também, aos professores Drs. Júlio César Klein das Neves e Paulo César Borges (além dos profs. Mafra e Henke) pelas inestimáveis contribuições durante o exame de qualificação.

À Universidade Federal de Santa Maria por permitir que, por vezes, eu me ausentasse das minhas obrigações profissionais para cumprir com as obrigações acadêmicas. À direção do Colégio Técnico Industrial (CTISM), por compreender a necessidade de qualificação do seu corpo docente. Outrossim, agradeço aos meus colegas de trabalho pelo companheirismo que sempre demonstraram. Neste ponto, expresso minha gratidão em especial ao meu colega, e grande amigo, Dr. Marco Aurélio da Fontoura Gonçalves, por sempre falar muito e, dessa forma, ajudar ainda mais.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, pela acolhida. Aos professores dos departamentos de engenharia mecânica, engenharia química e física, pelo conhecimento compartilhado ao longo dos últimos seis anos, e pelas valiosas amizades conquistadas. Igualmente, expresso minha imensa gratidão ao secretário do programa, Márcio Brandani Tenório, por sempre se preocupar com tudo aquilo que nós pós-graduandos não gostamos de nos preocupar.

Ao Professor Dr. Irineu Mazzaro pela utilização do Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação. À Professora Dra. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira pela utilização da infraestrutura do Laboratório de Engenharia de Superfícies. Ao professor Dr. Carlos Maurício Lepiensi pela disponibilização da infraestrutura do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas. Ao professor Dr. Paulo César Borges pela disponibilização dos equipamentos necessários para realização dos ensaios eletroquímicos, e ao futuro engenheiro mecânico Felipe Possoli, pelo auxílio na operação destes. Ao professor Dr. Júlio César Klein das Neves pela colaboração nas caracterizações por microscopia eletrônica de varredura, e pelas breves, porém, proveitosas discussões.

Agradeço o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás (PRH-ANP/MCTI), bem como da Petrobras. Agradeço, em paralelo, à coordenação do Programa de Formação de Recursos Humanos em Petróleo da Universidade Federal do Paraná (PRH24), nas pessoas da professora Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte, e dos pesquisadores visitantes Dr. Alysson Nunes Diógenes e Dra. Renata Guimarães Valt pela paciência e pela disponibilidade em ajudar.

Àqueles que eventualmente contribuíram com a realização deste trabalho e não foram citados ao longo dos agradecimentos, envergonhado eu peço desculpas e lhes digo muito obrigado.

Por fim, agradeço ao Brasil, por uma vida de formação em ensino público de qualidade.

Cristiano José Scheuer
Curitiba, PR, Brasil
Agosto de 2015

“A maior necessidade do mundo é a dos homens – homens que não se comprem nem se vendam; homens que no íntimo da sua alma sejam verdadeiros e honestos; homens que não temam chamar o pecado pelo seu nome exato; homens, cuja consciência seja tão fiel ao dever como a bússola o é ao polo; homens que permaneçam firmes pelo que é certo, ainda que caiam sobre eles os céus.”

Ellen White, in: Educação, p. 57.

RESUMO

O processo de cementação assistida por plasma é um método eficiente para promover a modificação das propriedades mecânicas e do comportamento tribológico dos aços inoxidáveis, sem no entanto reduzir sua resistência à corrosão. Neste sentido, nesta pesquisa, amostras do aço inoxidável martensítico *AISI* 420 foram submetidas ao tratamento de cementação por plasma a baixa temperatura. Duas séries de tratamentos foram realizadas: i) uma no intuito de avaliar o efeito do tempo de cementação sobre as características microestruturais e sobre as propriedades mecânica, tribológicas e eletroquímicas do material tratado; e a outra ii) com intento de determinar a influência da temperatura de cementação sobre as características e propriedades anteriormente listadas. As amostras tratadas foram caracterizadas microestruturalmente utilizando-se as técnicas de microscopia ótica e difração de raios X; mecanicamente empregando-se as técnicas de microdureza, nanodureza e *nanoscratch*; tribologicamente através dos ensaios de desgaste nas configuração esfera sobre disco e esfera rotativa livre; e, eletroquimicamente por meio dos testes de potencial de circuito aberto e polarização cíclica. Os resultados obtidos evidenciaram que a camada cementada é composta por duas regiões distintas: uma camada externa (constituída por α'_C e Fe_3C), e por uma camada de difusão (formada apenas pela fase α'_C); sendo a cinética de crescimento destas típica de um processo difusivo. Incrementos consideráveis na dureza e resistência ao risco do material tratado foram alcançados após cementação, quando confrontados com àqueles demonstrados pelo material na condição não processado por plasma. Outrossim, verificou-se uma melhora no comportamento tribológico e na resistência à corrosão do material cementado, quando na realização do seu processamento em condições de baixa temperatura e por tempos reduzidos, condições estas nas quais não ocorreu a formação de precipitados de carbonetos de cromo. Por fim, os resultados das caracterizações microestruturais, mecânicas, tribológicas e eletroquímicas, evidenciam uma relação direta entre os parâmetros do processo de cementação e o comportamento tribológico e resistência à corrosão das superfícies tratadas. Os resultados aqui apresentados, confirmam o potencial da aplicação do tratamento de cementação por plasma no acréscimo das propriedades de superfície do aço *AISI* 420.

Palavras-chave: Cementação por plasma. Aços inoxidáveis martensíticos. Comportamento tribológico. Resistência à corrosão.

ABSTRACT

The plasma-assisted carburizing process is an efficient method to improve the mechanical properties and tribological behavior of stainless steel, without reducing its corrosion resistance. Thereby, on this thesis, AISI 420 martensitic stainless steel samples were submitted to low-temperature plasma carburizing treatment aiming to characterize the treated surface in respect to its corrosion resistance and tribological behaviour. Two series of treatments were conducted: first, i) in order to evaluate the effect of carburizing time on the microstructural characteristics and on mechanical, electrochemical and tribological behaviour of the treated surface; and second, ii) in order to determine the influence of carburizing temperature on the features and properties listed above. The treated samples were microstructurally characterized using electronic and optical microscopy and X-ray diffraction techniques; mechanically, employing the microhardness, nanohardness and nanoscratch techniques; tribologically, through dry sliding ball-on-disc and micro-scale abrasive wear tests; and, electrochemically, by means of open circuit potential and cyclic polarization tests. The results showed that the carburized layer is composed of two distinct regions: an outer layer (consisting of α'_C and Fe_3C), and a diffusion layer (formed only by α'_C phase); and the growth kinetic of them are typical of diffusion-controlled processes. Considerable increase in hardness and scratch resistance of the treated material were achieved after carburizing treatment, when compared those demonstrated by the untreated material. Furthermore, there was an improvement in the tribological behavior and corrosion resistance of the carburized materials when the processing is realized in low-temperature conditions and for short enough times, conditions in which the chromium carbide precipitation is very probably suppressed. Finally, the results of microstructural, mechanical, tribological and electrochemical characterizations demonstrate a direct relationship between the carburizing process parameters and the tribological behavior and corrosion resistance of the treated surfaces. The presented results confirm the potential of plasma carburizing treatment in the increasing of surface properties from AISI 420 steel.

Keywords: Plasma carburizing. Martensitic stainless steel. Tribological behavior. Corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Fe-Cr.	27
Figura 2. Diagrama pseudobinário Fe-C-13Cr com o conteúdo nominal de C do aço AISI 420 sobreposto	28
Figura 3. Diagrama de transformação em resfriamento contínuo para o aço inoxidável AISI 420	31
Figura 4. Representação esquemática da estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado	32
Figura 5. Sequência de referência para a precipitação de carbonetos	34
Figura 6. Entalpia de formação de alguns carbonetos	35
Figura 7. Curva característica corrente-tensão de uma descarga luminescente	42
Figura 8. Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente	44
Figura 9. Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (cátodo)	46
Figura 10. Representação esquemática da contribuição da difusão volumétrica e dos caminhos de alta difusividade sobre o coeficiente aparente de difusão	52
Figura 11. Fluxograma do procedimento experimental adotado para o preparo, processamento e caracterização das amostras.	57
Figura 12. Microestrutura do aço AISI 420 no estado de fornecimento (recozido).	58
Figura 13. Difratoograma obtido para o aço AISI 420 no estado recozido.	59
Figura 14. Esboço da geometria das amostras empregadas nesta pesquisa.	60
Figura 15. Microestrutura do aço AISI 420 no estado temperado.	61
Figura 16. Comparativo entre os difratogramas obtidos para o aço AISI 420 no estado temperado (curva na cor vermelha) e no estado recozido (curva na cor preta) (apresentado na Figura 13).	62
Figura 17. Desenho esquemático do sistema de tratamento de materiais por plasma	63
Figura 18. Representação esquemática da câmara de vácuo e do detalhe da amostra	64
Figura 19. Vista superior da câmara de vácuo indicando a posição de cada amostra sobre o porta amostra	65
Figura 20. Ilustração dos ciclos empregados nos tratamentos de cementação para a série VTA.	66
Figura 21. Ilustração dos ciclos empregados nos tratamentos de cementação para a série VTO.	67
Figura 22. Ilustração da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.	73
Figura 23. Micrografias da seção transversal das amostras cementadas por 12 h nas temperaturas de: (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500° C.	76
Figura 24. Micrografias da seção transversal das amostras cementadas a 12 h por (a) 450° C e (b) 500° C e atacadas quimicamente por 30s utilizando o reagente Nital-10%.	78
Figura 25. Padrões de difração de raios X na configuração $\theta-2\theta$ das amostras não tratada e cementadas por plasma durante 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	80
Figura 26. Padrões de difração de raios X na configuração $\theta-2\theta$ da amostra não tratada e cementada por plasma durante 12 h a 450° C (VTA ₁₂ 450).	82
Figura 27. Padrões de difração de raios X na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras não tratada e cementadas por plasma durante 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.	83
Figura 28. Rugosidade méd das amostras cementadas por plasma durante 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	85
Figura 29. Micrografias de topo da superfície das amostras cementadas por plasma durante 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.	86
Figura 30. Micrografias da seção transversal das amostras cementadas por plasma na temperatura de 400° C por: (a) 12, (b) 24, (c) 36, e (d) 48 h.	88
Figura 31. Micrografias da seção transversal das amostras cementadas por plasma na temperatura de 400° C por: (a) 36, e (b) 48 e atacadas quimicamente por 30s utilizando o reagente Nital-10%	89
Figura 32. Padrões de difração de raios X na configuração $\theta-2\theta$ das amostras não tratada e cementadas na temperatura de 400° C por 12, 24, 36, e 48 h.	90
Figura 33. Padrões de difração de raios X na configuração $\theta-2\theta$ da amostra não tratada e cementada por plasma durante 48 h a 400° C (VTO ₄₀₀ 48).	90
Figura 34. Padrões de difração de raios X na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras não tratada e cementadas por plasma na temperatura de 400° C por 12, 24, 36, e 48 h.	92
Figura 35. Rugosidade média das amostras cementadas por plasma durante na temperatura de 400° C por 12, 24, 36, e 48 h.	93
Figura 36. Micrografias de topo da superfície das amostras cementadas por plasma na temperatura de 400° C por (a) 12, (b) 24, (c) 36, e (d) 48 h.	93
Figura 37. Gráfico de <i>Arrhenius</i> para a espessura da (a) camada externa; e (b) camada de difusão; para as amostras cementadas por 8 e 12 h nas temperaturas entre 350 a 500° C.	96
Figura 38. Espessura da (a) camada externa; e (b) camada de difusão; para as amostras tratadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h; e a 450°C por 4, 8, 12 e 16 h.	98

Figura 39. Medidas de dureza na escala Vickers realizadas no topo e núcleo das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas durante 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	99
Figura 40. Perfil de dureza na escala Vickers das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma durante 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	100
Figura 41. Macrografias, uniformidade da dureza ao longo da superfície e efeito de borda revelado pelas medidas de dureza através da superfície das amostras cementadas por 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500° C.	102
Figura 42. Medidas de (a) nanodureza e (b) módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma durante 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	104
Figura 43. Perfil de penetração de ensaios de nanorisco realizados nas amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma durante 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.	107
Figura 44. Medidas de dureza na escala Vickers realizadas no topo e núcleo das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas a 400 C durante 12, 24, 36 e 48 h.	109
Figura 45. Perfis de dureza na escala Vickers das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas na temperatura de 400 C durante 12, 24, 36 e 48 h.	109
Figura 46. Macrografias, uniformidade da dureza ao longo da superfície e efeito de borda pelas medidas de dureza através da superfície das amostras cementadas a 400° C por (a) 12, (b) 24, (c) 36, e (d) 48 h.	110
Figura 47. Medidas de (a) nanodureza e (b) módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma na temperatura de 400 C 12, 24, 36 e 48 h.	112
Figura 48. Perfis de penetração dos ensaios de nanorisco realizados nas amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma a 400° C por: (a) 12, (b) 24, (c) 36 e (d) 48h.	114
Figura 49. Curva do potencial de circuito aberto (E_{corr} vs tempo) das amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	116
Figura 50. Curvas de polarização cíclica das amostras NC e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	118
Figura 51. Morfologia da superfície das amostras tratadas por 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500 °C após ensaio de polarização cíclica.	121
Figura 52. Morfologia da superfície da amostra referência (não tratada – NC).	121
Figura 53. Curva do potencial de circuito aberto (E_{corr} vs tempo) das amostras não tratada e cementadas por 12, 24, 36 e 48 h a 400° C.	124
Figura 54. Curvas de polarização cíclica das amostras NC e cementadas por 12, 24, 36 e 48 h a 400° C.	124
Figura 55. Morfologia da superfície das amostras tratadas a 400 °C por (a) 12, (b) 24, (c) 36, e (d) 48 h após ensaio de polarização cíclica.	126
Figura 56. Taxa e coeficiente de desgaste das amostras NC e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	129
Figura 57. Morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras (a) não tratada, e cementadas por 12 h a (b) 350, (c) 400, (d) 450 e (e) 500° C.	131
Figura 58. Modelo proposto para explicar a formação da tribocamada segmentada verificada para as condições de tratamento VTA ₁₂ 350-400.	133
Figura 59. Modelo proposto para explicar a formação do depósito de <i>debris</i> na região externa (borda) à trilha de desgaste verificadas para as condições de tratamento VTA ₁₂ 450-500.	134
Figura 60. Microanálises semiquantitativas (<i>EDS</i>) e imagens da região de análise das tribocamadas geradas para as amostras nas condições (a) NC, e cementada 12 h a (b) 350, (c) 400, (d) 450, e (e) 500 °C.	136
Figura 61. Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	137
Figura 62. Ampliação da curva μ em função da distância de deslizamento apresentada na Figura 61.	139
Figura 63. Profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento e tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	141
Figura 64. Topografia da esfera após o ensaio ilustrando a adesão de material sobre a superfície desta.	141
Figura 65. Morfologia e microanálises semiquantitativas (<i>EDS</i>) dos <i>debris</i> gerados a partir das amostras (a) não cementada, e cementadas por 12 h a (b) 350, (c) 400, (d) 450, e (e) 500 °C.	144
Figura 66. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350–500° C.	146
Figura 67. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350–500° C.	146
Figura 68. Profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350–500° C.	147
Figura 69. Variação do coeficiente de desgaste em da temperatura de tratamento para as amostras cementadas por 12 h.	148

Figura 70. Morfologia do centro das crateras de desgaste para as amostras tratadas por 12 h a (a) 350, (b) 400 e (c) 450 e (d) 500° C sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m.	151
Figura 71. Taxa e coeficiente de desgaste das amostras não tratada e cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.	153
Figura 72. Morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras (a) não tratada e cementadas a 400° C por (b) 12, (c) 24, (d) 36, e (e) 48 h.	156
Figura 73. Modelo proposto para explicar a formação da tribocamada segmentada verificada para a condição de tratamento VTO ₄₀₀ 48.	156
Figura 74. Microanálises semiquantitativas (EDS) das tribocamadas geradas para as amostras cementadas a 400 °C por (a) 24, (b) 36, e (c) 48 h.	158
Figura 75. Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.	160
Figura 76. Ampliação da curva μ em função da distância de deslizamento apresentada na Figura 75.	160
Figura 77. Profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento e tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.	162
Figura 78. Topografia da esfera ilustrando a adesão de material sobre a superfície desta.	162
Figura 79. Morfologia e microanálises semiquantitativas (EDS) dos <i>debris</i> gerados a partir das amostras cementadas a 400 °C por (a) 24 , (b) 36, e (c) 48 h.	164
Figura 80. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.	165
Figura 81. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 400°C por 12, 24, 36 e 48 h.	165
Figura 82. Profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 400°C por 12, 24, 36 e 48 h.	166
Figura 83. Variação do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 400°C por 12, 24, 36 e 48 h.	167
Figura 84. Morfologia das crateras de desgaste para as amostras tratadas a 400 °C por (a) 12, (b) 24 e (c) 36 e (d) 48 h sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m.	168
Figura 85. Mecanismos de desgaste entre superfícies em contato deslizante: (a) adesão das junções e transferência de material; (b) fadiga de superfície devido à deformação plástica repetitiva em materiais dúcteis; (c) fadiga de superfície resultando em fissuras em materiais frágeis; (d) reações triboquímicas e fissuramento de filmes formados por reações químicas.	194
Figura 86. Fatores que influenciam os mecanismos de desgaste durante o deslizamento entre corpos	195
Figura 87. Propriedades metalúrgicas que influenciam o desgaste por deslizamento	196
Figura 88. (a) Desgaste abrasivo por riscamento; e (b) desgaste abrasivo por rolamento.	197
Figura 89. (a) Superfície de um corpo de prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de diamante; e (b) Superfície de um corpo de prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de carboneto de silício – SiC.	198
Figura 90. Superfície de um corpo de prova que sofreu desgaste abrasivo por riscamento na região central e desgaste abrasivo por rolamento nas extremidades	199
Figura 91. Ilustração dos mecanismos de desgaste abrasivo por (a) sulcamento; (b) microtrincamento ou lascamento; e (c) microcorte.	200
Figura 92. Curva típica de metais passiváveis com películas protetoras instáveis.	205
Figura 93. Representação do gráfico de polarização cíclica para corrosão por pites.	206
Figura 94. Indicação da geometria das amostras para o ensaio de dureza Vickers e nanodureza.	210
Figura 95. Representação esquemática da metodologia adotada para realização das medições do perfil de dureza das amostras tratadas.	212
Figura 96. Equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo do tipo esfera rotativa livre marca CSM modelo CaloWear.	214
Figura 97. Equipamento de ensaio de desgaste por deslizamento configuração esfera sobre disco marca CSM.	217
Figura 98. Esquema representativo da medição da perda de volume das trilhas de desgaste por perfilometria.	219
Figura 99. Micrografia da seção transversal das amostras cementadas por 8 h nas temperaturas de: (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500° C.	223
Figura 100. Micrografia da seção transversal das amostras cementadas por 8 h a (a) 450° C e (b) 500° C e atacadas quimicamente utilizando o reagente Nital-10%	224
Figura 101. Padrões de difração de raios X na configuração $\theta-2\theta$ das amostras não tratada e cementadas por plasma durante 8 h a 350, 400, 450 e 500° C.	225
Figura 102. Padrões de difração de raios X na configuração $\theta-2\theta$ da amostra não tratada e cementada por plasma durante 8 h a 450° C (VTA ₈ 450).	227

Figura 103. Padrões de difração de raios X na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras não tratada e cementadas por plasma durante 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.	228
Figura 104. Rugosidade média das amostras cementadas por plasma durante 8 h a 350, 400, 450 e 500 C.	229
Figura 105. Micrografias da superfície das amostras cementadas por plasma durante 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.	230
Figura 106. Medidas de dureza na escala Vickers realizadas no topo e núcleo das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas durante 8 h a 350, 400, 450 e 500° C.	231
Figura 107. Perfil de dureza na escala Vickers das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma durante 8 h a 350, 400, 450 e 500° C.	232
Figura 108. Macrografias, uniformidade da dureza ao longo da superfície e efeito de borda revelado pelas medidas de dureza através da superfície das amostras cementadas 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500° C.	233
Figura 109. (a) Nanodureza e (b) módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma durante 8 h a 350, 400, 450 e 500° C.	234
Figura 110. Perfil de penetração de ensaios de nanorisco realizados nas amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma durante 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.	237
Figura 111. Curva representativa do potencial de circuito aberto (E_{corr} vs tempo) das amostras não tratada e cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C.	238
Figura 112. Curvas de polarização cíclica das amostras não tratada e cementadas 8 h a 350, 400, 450 e 500° C.	239
Figura 113. Morfologia da superfície das amostras tratadas por 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500 °C após ensaio de polarização cíclica.	241
Figura 114. Taxa e coeficiente de desgaste das amostras NC e cementadas 8 h a 350, 400, 450 e 500° C.	242
Figura 115. Morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras cementadas por 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.	243
Figura 116. Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento e tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C.	244
Figura 117. Ampliação da curva μ em função da distância de deslizamento apresentada na Figura 116.	245
Figura 118. Profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C.	246
Figura 119. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 8 h entre 350 e 500° C.	247
Figura 120. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 8 h entre 350 e 500° C.	248
Figura 121. Profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 8 entre 350 e 500° C.	249
Figura 122. Variação do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 8 h entre 350 e 500° C.	250
Figura 123. Morfologia das crateras de desgaste para as amostras tratadas por 8 h a (a) 350, (b) 400 e (c) 450 e (d) 500° C sob distância de deslizamento de (1) 10 m, e (2) 104 m.	251
Figura 124. Micrografia da seção transversal das amostras cementadas por plasma na temperatura de 450° C por: (a) 4, (b) 8, (c) 12, e (d) 16 h.	254
Figura 125. Padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ das amostras não tratada e cementadas na temperatura de 450° C por 4, 8, 12 e 16 h. T	256
Figura 126. Padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ da amostra não tratada e cementada por plasma durante 16 h a 450° C (VTO ₄₅₀ 16).	256
Figura 127. Padrões de difração de raios X na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras não tratada e cementadas por plasma na temperatura de 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.	258
Figura 128. Rugosidade média (R_a) das amostras cementadas por plasma durante na temperatura de 450° C por 4, 8, 12 e 16.	259
Figura 129. Micrografia das amostras cementadas por plasma na temperatura de 450° C por (a) 4, (b) 8, (c) 12 e (d) 16.	260
Figura 130. Medidas de dureza na escala Vickers realizadas no topo e núcleo das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas na temperatura de 450 C durante 4, 8, 12 e 16 h.	261
Figura 131. Perfil de dureza na escala Vickers das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma na temperatura de 450 C durante 4, 8, 12 e 16 h.	262
Figura 132. Macrografias, uniformidade da dureza ao longo da superfície e efeito de borda revelado pelas medidas de dureza através da superfície das amostras cementadas a 450° C por (a) 4, (b) 8, (c) 12, e (d) 16 h.	263

Figura 133 (a) Nanodureza e (b) módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma na temperatura de 450 °C durante 4, 8, 12 e 16 h.	264
Figura 134. Perfil de penetração dos ensaios de nanorisco realizados nas amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma a 450° C por: (a) 4, (b) 8, (c) 12 e (d) 16 h.	266
Figura 135. Curva representativa do potencial de circuito aberto (E_{corr} vs tempo) das amostras não tratada e cementadas por 4, 8, 12, e 16 h a 450° C.	267
Figura 136. Curvas de polarização cíclica das amostras NC e cementadas por 4, 8, 12, e 16 h a 450° C.	268
Figura 137. Morfologia da superfície das amostras tratadas a 450 °C por (a) 4, (b) 8, (c) 12, e (d) 16 h após ensaio de polarização cíclica.	270
Figura 138. Taxa e coeficiente de desgaste das amostras NC e cementadas a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.	271
Figura 139. Morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras cementadas a 450° C por (a) 4, (b) 8, (c) 12, e (d) 16h.	272
Figura 140. Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.	273
Figura 141. Ampliando da curva μ em função da distância de deslizamento apresentada na Figura 140.	273
Figura 142. Profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento e tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.	274
Figura 143. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento em função da distância de deslizamento para as amostras não tratada e cementadas a 450°C por 4, 8, 12, e 16 h.	275
Figura 144. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 450°C por 4, 8, 12, e 16 h.	276
Figura 145. Profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 450° C por 4, 8, 12, e 16 h.	277
Figura 146. Variação da taxa e coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 450°C por 4, 8, 12, e 16 h.	278
Figura 147. Morfologia das crateras de desgaste para as amostras tratadas a 450 °C por (a) 4, (b) 8 e (c) 12 e (d) 16 h sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m.	279
Figura 148. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	286
Figura 149. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	287
Figura 150. Variação da profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450° C por 12 h.	288
Figura 151. Variação da taxa e coeficiente de desgaste com a carga aplicada. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	289
Figura 152. Morfologia das crateras de desgaste para as condições de carregamento de (a) 0,1 N, (b) 0,3 N e (c) 0,5 sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m.	290
Figura 153. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	292
Figura 154. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	292
Figura 155. Variação da profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	293
Figura 156. Variação da taxa e coeficiente de desgaste com a rotação do eixo de apoio da esfera de ensaio. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	294
Figura 157. Morfologia das crateras de desgaste para as velocidades de rotação do eixo de apoio do contra-corpo de (a) 80 rpm, (b) 120 rpm e (c) 160 rpm sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	295
Figura 158. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	296
Figura 159. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	297
Figura 160. Variação da profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	298
Figura 161. Variação da taxa e coeficiente de desgaste com em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450° C por 12 h.	299
Figura 162. Morfologia das crateras de desgaste geradas utilizando os abrasivos de (a) 0,05 μ m, (b) 0,3 μ m e (c) 1 μ m sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m. Amostra cementada a 450 °C por 12 h.	300

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição dos principais aços inoxidáveis martensíticos (LIPPOLD, 2005).	26
Tabela 2. Propriedades mecânicas dos principais aços inoxidáveis martensíticos (LIPPOLD, 2005).	33
Tabela 3. Composição química (nominal e real) do aço inoxidável martensítico <i>AISI</i> 420.	56
Tabela 4. Espessura da camada externa obtida nas amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.	77
Tabela 5. Espessura da camada externa obtida nas amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma na temperatura de 400° C por 12, 24, 36, e 48 h.	88
Tabela 6. Razões H/E e H ³ /E ² , profundidade máxima de penetração (h _{max}), profundidade do recuo residual (h _r), e recuperação elástica (We) das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma durante 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.	106
Tabela 7. Razões H/E e H ³ /E ² , profundidade máxima de penetração (h _{max}), profundidade do recuo residual (h _r), e recuperação elástica (We) das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.	113
Tabela 8. Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização cíclica e <i>OCP</i> .	119
Tabela 9. Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização cíclica e <i>OCP</i> .	125
Tabela 10. Medidas de dureza do aço <i>AISI</i> 420 no estado recozido, somente temperado e temperado e revenido a 300 °C.	207
Tabela 11. Parâmetros de rede e simetria para as fases presentes no <i>AISI</i> 420 no estado recozido e temperado	207
Tabela 12. Termos da PA utilizada na determinação das condições que compõe cada ciclo de tratamento	208
Tabela 13. Identificação das codificações para condições de tratamento estudadas neste trabalho.	209
Tabela 14. Condições dos ensaios de dureza Vickers	209
Tabela 15. Condições dos ensaios de nanodureza e nanorisco	211
Tabela 16. Condições dos ensaios de perfil de dureza	213
Tabela 17. Condições aplicadas nos ensaios de DRX.	213
Tabela 18. Parâmetros empregados para realização dos ensaios de desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre	216
Tabela 19. Parâmetros empregados para realização dos ensaios de desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco	218
Tabela 20. Medidas de espessura da camada externa em diferentes pontos para as diferentes temperaturas para os tratamentos da série VTA ciclo 12 h.	220
Tabela 21. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração $\theta-2\theta$ das amostras cementadas por plasma por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C	221
Tabela 22. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração ângulo rasante das amostras cementadas por plasma por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C	221
Tabela 23. Medidas de espessura da camada externa para as diferentes temperaturas para os tratamentos da série VTA ciclo 8 h.	224
Tabela 24. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração $\theta-2\theta$ das amostras cementadas por plasma por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C	226
Tabela 25. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração ângulo rasante das amostras cementadas por plasma por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C	228
Tabela 26. Razões H/E e H ³ /E ² , profundidade máxima de penetração (h _{max}), profundidade do recuo residual (h _r), e recuperação elástica (We) das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma durante 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.	236
Tabela 27. Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização cíclica e <i>OCP</i> .	239
Tabela 28. Leituras da espessura da camada externa em função da temperatura para os tratamentos da série VTO ciclo 400 °C.	252
Tabela 29. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração $\theta-2\theta$ das amostras cementadas por plasma a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.	253
Tabela 30. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração ângulo rasante das amostras cementadas por plasma a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.	253
Tabela 31. Espessura da camada externa obtida nas amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma na temperatura de 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.	255
Tabela 32. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração $\theta-2\theta$ das amostras cementadas por plasma a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.	257
Tabela 33. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração ângulo rasante das amostras cementadas por plasma a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.	258

Tabela 34 Razões H/E e H^3/E^2 , profundidade máxima de penetração (h_{max}), profundidade do recuo residual (h_r), e recuperação elástica (We) das amostras do aço <i>AISI</i> 420 cementadas por plasma a 450°C por 4, 8, 12 e 16 h.	265
Tabela 35. Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização cíclica e <i>OCP</i> .	269
Tabela 36. Condições dos ensaios de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre, tendo em vista o estudo da influência das variáveis de teste.	285

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes em Materiais)
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição química em fase de vapor)
dc	<i>Direct current</i> (Corrente contínua)
ddp	Diferença de Potencial Elétrico
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersed Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
FRX	Fluorescência de Raios-X
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional para Padronização)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comissão mista sobre normas em difração de pós)
MCL	Microscopia Confocal a Laser
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
NHE	<i>Standard hydrogen electrode</i> (Eletrodo normal de hidrogênio)
OCP	<i>Open circuit potential</i> (Potencial de circuito aberto)
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição física em fase de vapor)
RF	<i>Radio frequency</i> (Radio frequência)
RPD	Regime permanente de desgaste
sccm	<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i> (centímetro cúbico normal por minuto)
SHT	<i>Solution Heat Treatment</i> Tratamento térmico de solubilização
TCC	Estrutura tetragonal de corpo centrado
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação (diagrama)

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{PIT}	Potencial de <i>pit</i>
E_r	Potencial de proteção ou repassivação
t_{ON}	Tempo de pulso ligado da fonte
$t_{\text{ON+OFF}}$	Tempo de pulso ligado mais tempo de pulso desligado da fonte
M_F	Temperatura de término da transformação martensítica
M_S	Temperatura de início de transformação martensítica

SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha\text{-Fe}$	Fase alfa – Ferrita
α'	Fase alfa linha – Martensita
α'_C	Martensita expandida pelo carbono
α'_N	Martensita expandida pelo nitrogênio
α'_{NC}	Martensita expandida pelo nitrogênio e carbono
$\gamma\text{-Fe}$	Fase gama – Austenita
γ_N	Austenita expandida pelo nitrogênio
γ_C	Austenita expandida pelo carbono
γ_{NC}	Austenita expandida pelo nitrogênio e carbono

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	XVII
1.1 APRESENTAÇÃO	20
1.2 JUSTIFICATIVA	23
1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA	23
1.4 ESTRUTURA DA TESE	24
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	25
2.1.1 Aspectos metalúrgicos e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos	27
2.1.2 Formação e estabilidade dos carbonetos de cromo nos aços inoxidáveis martensíticos	34
2.1.2.1 Influência dos elementos de liga sobre a formação dos carbonetos de cromo	36
2.1.3 Formação de fases metaestáveis nos aços inoxidáveis martensíticos	38
2.2 BASES DA ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE E TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA APLICADA AOS AÇOS INOXIDÁVEIS	39
2.2.1 Tratamentos termoquímicos assistidos por plasma	40
2.2.1.1 O princípio das descargas dc empregadas em tratamentos termoquímicos	41
2.2.1.2 Cementação a baixa temperatura assistida por plasma dos aços inoxidáveis	46
2.2.1.3 O efeito das variáveis do processo na cementação assistido por plasma	48
2.2.1.4 Aspectos cinéticos da difusão de intersticiais nos aços inoxidáveis martensíticos	51
2.2.2 Propriedades da camada cementada obtida em aços inoxidáveis martensíticos processados a baixa temperatura	53
3 MATERIAIS, MÉTODOS E APARATO EXPERIMENTAL	56
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	56
3.2 SISTEMA DE TRATAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA	62
3.3 PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	65
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS	68
3.4.1 Caracterização mecânica	68
3.4.1.1 Determinação do endurecimento superficial – dureza Vickers	68
3.4.1.2 Indentação instrumentada – nanodureza, módulo de elasticidade e nanoriscamento	69
3.4.1.3 Determinação da profundidade de endurecimento – perfil de dureza	69
3.4.2 Caracterização microestrutural e superficial	69
3.4.2.1 Análise metalográfica	69
3.4.2.2 Cinética do processo de cementação do aço AISI 420	70
3.4.2.3 Determinação das fases presentes no material – DRX	71
3.4.2.5 Determinação das características superficiais	72
3.4.3 Caracterização da resistência à corrosão	72
3.4.3.1 Ensaio de potencial de circuito aberto – OCP	73
3.4.3.2 Ensaio de polarização cíclica	74
3.4.4 Caracterização tribológica	74
3.4.4.1 Ensaio de desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre	74
3.4.4.2 Ensaio de desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco	74
4 DESCRIÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	75
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	75
4.1.1 Série VTA ciclo 12 h	75
4.1.2 Série VTO ciclo 400 °C	87
4.1.3 Análise da cinética do processo de cementação por plasma	94
4.1.3.1 Determinação da energia de ativação do processo de cementação	94
4.1.3.2 Determinação da constante cinética de crescimento das camadas cementadas	97
4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	99
4.2.1 Série VTA ciclo 12 h	99
4.2.2 Série VTO ciclo 400 °C	108
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	114
4.3.1 Série VTA ciclo 12 h	114

4.3.2 Série VTO ciclo 400 °C	122
4.4 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA	127
4.4.1 Série VTA ciclo 12 h	127
4.4.1.1 Desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco	127
4.4.1.2 Desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre	145
4.4.2 Série VTO ciclo 400 °C	152
4.4.2.1 Desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco	152
4.4.2.2 Desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre	164
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	169
5.1 CONCLUSÕES	169
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	171
REFERÊNCIAS	173
LISTA DE APÊNDICES	191

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

As técnicas de processamento que compõem a engenharia de superfície são métodos atrativos para melhorar as propriedades de superfície dos materiais de engenharia. Tendo em vista que as propriedades de superfícies dos materiais, em muitas aplicações, determinam a vida útil dos componentes, tais técnicas visam a obtenção de propriedades funcionais que complementam as propriedades do substrato, melhorando o desempenho do componente.

Compreendendo um importante segmento do campo de engenharia de superfície, os tratamentos termoquímicos correspondem a processos ativados termicamente, realizados em um meio apropriado, com o intuito de produzir uma modificação na composição química da superfície (e, conseqüentemente, na microestrutura e propriedades) do material base. Os processos de cementação, nitretação, e nitrocementação são exemplos típicos de tratamentos termoquímicos, podendo estes ser conduzidos em meio sólido, líquido, gasoso ou plasma, contendo um ou mais elementos químicos reativos, no caso o carbono, nitrogênio ou ambos (CZERWINSKI, 2012).

Neste contexto, os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma utilizam a descarga elétrica para ativação do meio gasoso, visando à produção de espécies reativas, as quais, ao interagirem com a superfície, difundem para o interior do material em tratamento. A tecnologia de fabricação assistida por plasma experimentou uma rápida aceitação industrial entre as décadas de 1970 e 1980, tornando-se vital para muitas indústrias de manufatura no mundo (EDENHOFER *et al.*, 2001). Desde então, estas técnicas vem sendo amplamente utilizadas para modificar as propriedades de superfície de uma grande variedade de materiais. As vantagens em relação aos tratamentos termoquímicos convencionais (em meio sólido, líquido ou gasoso) incluem: maior eficiência energética, baixo consumo de gás, reduzido impacto ambiental pela praticamente inexistência de resíduos poluentes ou tóxicos, obtenção de superfícies sem a necessidade de acabamentos posteriores, entre outras (BELL *et al.*, 2000; BELL e DEARNLEY, 1994; STAINES e BELL, 1981).

O grande potencial das técnicas assistidas por plasma é observado nas excelentes propriedades de superfície obtidas a partir de suas aplicações sobre a maioria dos materiais de engenharia (LI e BELL, 2007). No caso dos aços inoxidáveis, um compromisso entre propriedades tribológicas e de resistência à corrosão pode ser alcançado quando na sua aplicação em condições de tratamento de baixa temperatura e curta duração (ZHANG e BELL, 1985; SUN *et al.*, 1994; LI e BELL, 2007; SUN e BELL, 1998; MENTHE *et al.* 1995;

MENTHE *et al.* 1999; MENTHE *et al.* 2000). Como sabido, quando estes tratamentos são efetuados em temperaturas elevadas (normalmente acima de 450 °C) ou por períodos de tempo demasiadamente prolongados, a precipitação de carbonetos/nitretos de cromo promove a redução da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (BORGOLI *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2003).

O interesse científico no estudo dos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma em aços inoxidáveis foi potencializado a partir dos anos 80, com a descoberta da fase austenita expandida por nitrogênio (γ_N ou fase *S*) (ZHANG e BELL, 1985), fase esta que demonstrou propriedades tribológicas e eletroquímicas superiores àquelas observadas nas fases presentes no material original (sem tratamento). Como resultado desta descoberta, técnicas distintas de processamento por plasma têm sido aplicadas com sucesso sobre os aços inoxidáveis. Conforme reportado por Scheuer *et al.* (2013) diferentes processos têm sido testados em aços inoxidáveis, compreendendo plasmas obtidos por corrente contínua (*dc*), rádio frequência (RF), micro-ondas (*MW*), implantação iônica por imersão em plasma (*PIII*) de alta e baixa energia, entre outros. O grande número de trabalhos publicados na literatura especializada versando sobre a aplicação da tecnologia de plasma *dc* sobre os aços inoxidáveis evidencia o potencial dessa técnica. Esta técnica alia o efeito do bombardeamento das espécies do plasma, que mantém a superfície do componente em tratamento limpa e isenta de óxidos, com baixo custo operacional em aplicação industrial.

Considerando-se o emprego dos tratamentos assistidos por plasma *dc* sobre aços inoxidáveis austeníticos, a aplicação dos processos de nitretação (LEYLAND *et al.* 1993; LIANG *et al.* 2000; BORGOLLI *et al.* 2005; BORGOLLI *et al.* 2006^{a,b}; ASGARI *et al.*, 2011; DONG *et al.* 2006; GONTIJO *et al.* 2006; LEPIENSKI *et al.* 2008), cementação (LEYLAND *et al.* 1993; LIANG *et al.* 2000; SUN 2005; SOUZA *et al.* 2009; SUN, 2009;), nitrocementação (CHENG *et al.*, 2005; LEE, 2009; CHEN e CHANG, 2003), e duplex (ADACHI e UEDA, 2014; LEYLAND *et al.* 1993; TSUJIKAWA *et al.* 2005; TRIWIYANTO *et al.* 2011), mostraram-se viáveis como formas alternativas para estender o campo de aplicação destas ligas, em função do incremento das propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão promovidas pela formação das fases γ_N , γ_C (austenita expandida por carbono) e γ_{NC} (austenita expandida por nitrogênio e carbono), respectivamente. É importante mencionar que em um estudo realizado por Li *et al.* (2002), foi demonstrado que a fase expandida ao carbono produzida sobre os aços inoxidáveis austeníticos (γ_C), apresenta uma maior estabilidade térmica que a fase expandida ao nitrogênio (γ_N) obtida nesta mesma

classe de aço. Foi mostrado que a primeira decompõem-se a partir de temperaturas da ordem de 400 °C, enquanto que a segunda, em torno de 350 °C (LI *et al.*, 2002). Esse resultado evidencia uma potencialidade do tratamento de cementação em relação ao de nitretação, uma vez que, permite a obtenção de uma maior resistência mecânica a quente e à corrosão da fase expandida, ampliando o campo de aplicação do material tratado em condições de temperatura mais elevadas.

Do mesmo modo, a aplicação dos tratamentos de nitretação (CORENGIA *et al.* 2004; CORENGIA *et al.* 2006; KIM *et al.*, 2003; LI e BELL, 2007; LEYLAND, *et al.* 1993; XI *et al.* 2008^{a,b,c}) e nitrocementação (ANJOS *et al.* 2015; LI e BELL, 2007; LIU e YAN 2010^{a,b}) sobre os aços inoxidáveis martensíticos foi extensivamente investigada, sendo igualmente demonstrado um acréscimo nas propriedades dos materiais tratados, em função da formação da fase α'_N (martensita expandida por nitrogênio) e α'_{NC} (martensita expandida por nitrogênio e carbono), respectivamente.

No que se refere a aplicação do tratamento de cementação por plasma *dc* sobre aços inoxidáveis martensíticos, o trabalho pioneiro de Li e Bell (2007) mostrou resultados não promissores para o emprego desta técnica sobre o aço inoxidável martensítico *AISI* 410. Segundo os referidos autores, sob as condições de tratamento empregadas naquela pesquisa, não foi observada a formação da fase martensita expandida e, igualmente, não foi verificado consideráveis incrementos nas propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão do material cementado. Em contrapartida, recentemente, os trabalhos de Scheuer *et al.* (2012^{a,b}), e Scheuer *et al.* (2013) criaram um novo panorama para o tema. Os autores citados demonstraram que a escolha adequada dos parâmetros do processo de cementação pode resultar na obtenção de melhoras significativas nas propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico *AISI* 420 através da formação da fase martensita expandida por carbono (α'_C). Nos trabalhos citados, foi demonstrado também que a aplicação do tratamento de cementação produz um gradiente suave de dureza da superfície em direção ao núcleo e com uma maior profundidade de endurecimento, diferentemente do padrão obtido pelo emprego dos processos de nitretação e nitrocementação em condições similares, onde obtém-se uma interface abrupta de dureza da superfície para o núcleo do material tratado (CORENGIA *et al.* 2004; ANJOS *et al.* 2015).

Dessa forma, tendo em vista que a maioria dos estudos realizados com o intuito de investigar o comportamento ao desgaste e à corrosão das fases expandidas produzidas sobre os aços inoxidáveis martensíticos concentraram-se sobre a fase α'_N e, considerando ainda, que as fases expandidas pelo carbono apresentam uma maior estabilidade térmica, e um gradiente suave

de dureza da superfície em direção ao núcleo, neste trabalho estudou-se o comportamento tribológico e eletroquímico da superfície cementada produzida sobre o aço *AISI* 420 pela aplicação da técnica de cementação assistida por plasma.

1.2 JUSTIFICATIVA

O novo impulso dado ao assunto pelas pesquisas conduzidas por Scheuer (2011), Scheuer *et al.* (2012^{a,b}), e Scheuer *et al.* (2013), justifica o desenvolvimento de uma pesquisa exploratória com o intuito de investigar o comportamento tribológico e a resistência à corrosão das fases produzidas na superfície do aço *AISI* 420 pela aplicação da técnica de cementação assistida por plasma *dc* em condições de baixa temperatura. Parte deste trabalho foi também empregado para aprofundar a caracterização das superfícies tratadas. As informações levantadas durante a pesquisa permitiram ampliar o leque de aplicações do material/processo estudado, comprovando a possibilidade de aumentar a vida útil dos componentes manufaturados a partir desta técnica. O caráter científico da presente tese fica garantido na medida em que os mecanismos associados aos ganhos tanto de resistência ao desgaste quanto à corrosão são devidamente propostos e descritos de forma detalhada e inédita.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o efeito da aplicação do tratamento de cementação por plasma *dc* a baixa-temperatura sobre as fases formadas nas superfícies tratadas e, conseqüentemente, sobre a resposta destas em termos de comportamento tribológico e em corrosão do aço inoxidável martensítico *AISI* 420. Especificamente, o intuito desta pesquisa consistiu em determinar as correlações existentes entre as características microestruturais da superfície cementada (dependente dos parâmetros temperatura e tempo de processamento) e sua resistência à corrosão e ao desgaste, procurando-se determinar os mecanismos pelos quais a falha do material ocorre nos dois diferentes estudos propostos. Por fim, visando uma melhor fundamentação das discussões apresentadas sobre as características tribológicas e eletroquímicas do material cementado, a sua caracterização mecânica e microestrutural foi igualmente realizada e aprofundada em relação aos estudos anteriores.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho encontra-se estruturado em cinco seções, incluindo esta primeira, onde foram apresentados o tema de pesquisa, a justificativa para a sua realização, e os seus objetivos.

A seção 2 apresenta uma revisão bibliográfica abordando os assuntos relacionados ao tema de pesquisa: aços inoxidáveis martensíticos e aplicação dos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma sobre aços inoxidáveis; sendo descritos os fundamentos sobre o assunto, e o estado da arte.

Na seção 3 é apresentada a abordagem metodológica empregada para a realização da presente pesquisa, sendo descrito o procedimento adotado para o preparo das amostras, os parâmetros aplicados no seu processamento, e as técnicas utilizadas na caracterização mecânica, microestrutural, tribológica e eletroquímica.

Na seção 4 os resultados obtidos são apresentados e discutidos.

Finalizando a tese, na seção 5 são descritas as considerações finais do trabalho, sendo apontadas as conclusões obtidas, e as sugestões de trabalhos futuros à serem desenvolvidos para avanço do tema estudado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Os aços inoxidáveis martensíticos constituem uma classe de materiais de engenharia desenvolvida com o intuito de satisfazer uma necessidade da indústria de fabricação, por ligas resistentes à corrosão, passíveis de endurecimento através de tratamento térmico. Essa categoria de aço, cujo estudo é fundamentado no sistema ternário Fe-Cr-C, é composta por no mínimo 10,5% de Cr, e teor de C, geralmente, superior a 0,15%, em peso, apresentando microestrutura austenítica a temperaturas elevadas, que sofre transformação martensítica sob condições de têmpera. Essa transformação resulta em uma combinação entre resistência moderada à corrosão, elevada dureza, boa resistência à fadiga e excelente resistência ao desgaste quando comparada às demais classes de aços inoxidáveis (FOLKHARD, 1988).

A combinação entre as propriedades listadas anteriormente em um mesmo material, faz com que os aços inoxidáveis martensíticos sejam amplamente utilizados nas indústrias de medicamentos, alimentos, na confecção de instrumentos cirúrgicos e odontológicos, cutelaria, ferramentas de corte, peças estruturais, componentes automotivos, moldes para injeção de plástico e vidro, tubulações de vapor, pás de rotores de turbinas hidráulicas, engrenagens, eixos, entre outras (KIM *et al.*, 2003; LIPPOLD, 2005; PINEDO e MONTEIRO, 2004; WU *et al.*, 2010). A sua aplicação, entretanto, é limitada a temperaturas inferiores a 450 °C, acima da qual ocorre a degradação da sua resistência à corrosão e resistência mecânica.

Uma lista com os principais tipos de aços inoxidáveis martensíticos, forjados e fundidos, é apresentada na Tabela 1. Esses aços podem ser subdivididos em três grupos com base em sua susceptibilidade à fratura a frio, e à fratura induzida por hidrogênio. Esse agrupamento é baseado no teor de C, tendo em vista que este elemento é responsável, em maior escala, pela dureza dos aços inoxidáveis martensíticos temperados, que influencia diretamente a sua susceptibilidade à fratura. O primeiro grupo consiste dos aços com composição igual ou menor a 0,06% de C em peso, o que limita a dureza a um valor máximo de 35 HRC. O segundo grupo consiste naqueles aços com teor de C na faixa de 0,06 a 0,3% em peso, apresentando, após têmpera, durezas na faixa de 35 a 55 HRC. O terceiro grupo consiste naqueles aços com teores maiores que 0,3% de C em peso, e dureza após tempera de 55 a 65 HRC (KELLY, 2006; LIPPOLD, 2005).

Tabela 1. Composição dos principais aços inoxidáveis martensíticos (LIPPOLD, 2005).

Tipo	UNS No.	Composição (% em peso) ¹					
		C	Cr	Mn	Si	Ni	Outros
403	S40300	0.15	11.5-13.0	1.00	0.50	-	-
410	S41000	0.15	11.5-13.5	1.00	1.00	-	-
410NiMo	S41500	0.05	11.5-14.0	0.50-1.00	0.60	3.5-5.5	0.50-1.00Mo
414	S41400	0.15	11.5-13.5	1.00	1.00	1.25-2.50	-
416	S41600	0.15	12.0-14.0	1.25	1.00	-	0.15 S mín., 0.6 Mo
420	S42000	0.15 mín	12.0-14.0	1.00	1.00	-	-
422	S42200	0.20-0.25	11.5-13.5	1.00	0.75	0.5-1.0	0.75-1.25 Mo, 0.75-1.25 W, 0.15-0.3 V
431	S43100	0.20	15.0-17.0	1.00	1.00	1.25-2.50	-
440A	S44002	0.60-0.75	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
440B	S44003	0.75-0.95	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
440C	S44004	0.95-1.20	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
CA-15	-	0.15	11.5-14.0	1.00	1.50	1.00	0.50 Mo
CA-6NM	-	0.06	11.5-14.0	1.00	1.00	3.5-4.5	0.40-1.0Mo

¹ Quando não definida uma faixa de valores, o valor representa o máximo para o elemento em questão

Entre os aços que compõem a classe dos inoxidáveis martensíticos, um dos mais conhecidos é o *AISI* 420. Este aço apresenta baixo teor de Cr e médio teor de C. No estado recozido, o aço *AISI* 420 apresenta microestrutura ferrítica, não possuindo boa resistência à corrosão atmosférica, devido à formação da fase $Cr_{23}C_6$, que precipita próximo a 500°C (LIPPOLD, 2005). O $Cr_{23}C_6$ possui aproximadamente 95% de Cr, em peso. Como o aço *AISI* 420 apresenta teor moderado de C e baixo teor de Cr, quando comparado aos demais aços que compõem a classe dos inoxidáveis, praticamente a metade do Cr presente no aço acaba sendo precipitado na forma de carbonetos e retirado da solução sólida. Nesta condição, o material não resiste à corrosão atmosférica, pois não apresenta um teor mínimo de 10,5% de Cr em solução sólida (LIPPOLD, 2005). Dessa forma, o aço inoxidável *AISI* 420 – e todos os martensíticos – devem ser submetidos a operação de têmpera, que transforma a ferrita em austenita, após aquecimento à temperatura de austenitização, solubilizando os carbonetos, e, durante o resfriamento rápido, obtém-se a martensita. No estado temperado, o C e o Cr estarão dissolvidos na martensita. Assim, somente depois de austenitizados e temperados estes materiais passam a ser resistentes à corrosão, apresentando, também, elevada resistência mecânica (LIPPOLD, 2005), o que o torna a escolha ideal para as aplicações descritas anteriormente.

Embora operações de têmpera e revenimento sejam realizadas sobre o material de estudo, neste trabalho não é feita uma descrição acerca deste assunto. No entanto, aos

interessados, indica-se a leitura do trabalho de Xu (2012), no qual é feita uma discussão aprofundada sobre a cinética de endurecimento dos aços inoxidáveis martensíticos através do tratamento térmico.

2.1.1 Aspectos metalúrgicos e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos

Pode-se observar no diagrama de fases do sistema Fe-Cr apresentado na Figura 1 que a fase ferrita, cúbica de corpo centrado (Fe- α , CCC), é estável sobre uma vasta gama de temperaturas e composições. Às temperaturas entre 850 e 1400°C, e com concentração de Cr inferior a 12%, em peso, a austenita, cúbica de face centrada (Fe- γ , CFC), é estável, possibilitando a realização do tratamento de têmpera. Conforme Figura 1, a temperatura de transição da estrutura ferrítica para austenítica (a qual para o ferro puro se dá a 912 °C) decresce para a temperatura de 850 °C, com o incremento do teor de Cr para 8%. Com acréscimo do teor de Cr de 8 para 13%, a temperatura desta transformação polimórfica aumenta progressivamente até 1000 °C. Sob condições de resfriamento em equilíbrio, a austenita formada nestas condições, irá se transformar novamente em ferrita, porém sob resfriamento rápido a austenita poderá formar martensita, tetragonal de corpo centrado (α' , TCC) (LIPPOLD, 2005). O campo de estabilidade da fase Fe- γ pode ser deslocado para teores maiores de Cr, quando da presença de elementos de ligas austenizantes, tais como o C, N, Ni e Mn.

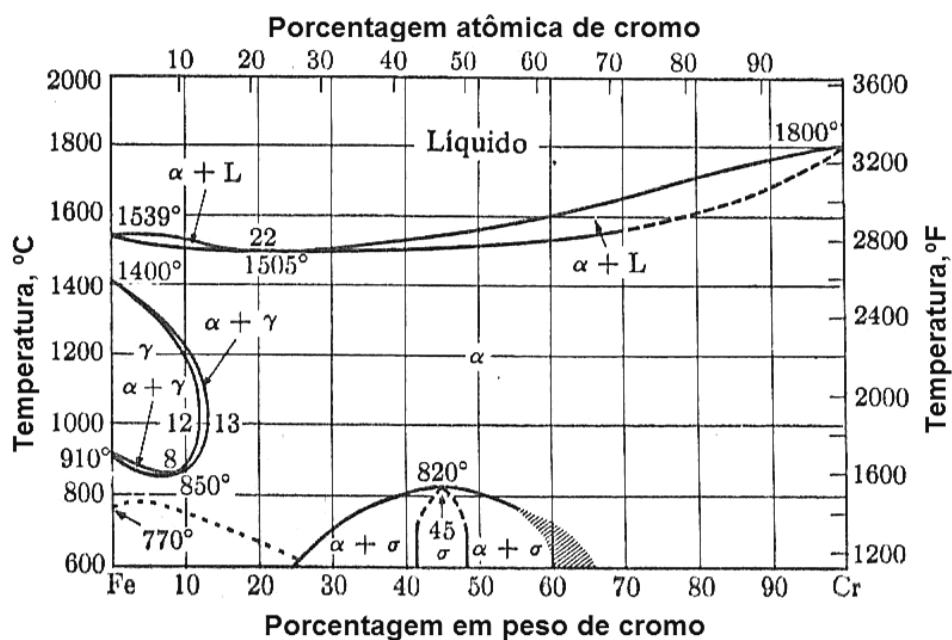


Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Fe-Cr (HANSEN, 1958 *apud* LIPPOLD, 2005).

Por outro lado, o diagrama ternário Fe-Cr-C é mais apropriado para descrever o equilíbrio de fases nos aços inoxidáveis martensíticos. Sendo estes os principais elementos de liga, este diagrama apresenta de forma mais precisa as transformações que ocorrem durante o aquecimento e resfriamento destes aços (WASHKO e AGGEN, 1993). Conforme sabido, a adição de Cr ao sistema Fe-C, promove a diminuição da extensão do campo monofásico de estabilidade da austenita, bem como, a formação de carbonetos complexos de elemento de liga (MANOVA *et al.*, 2006).

Uma seção pseudobinária desse sistema ternário com uma porcentagem constante de 13% de Cr em peso (Figura 2), pode ser utilizada para determinar a estabilidade de fase a partir da temperatura de solidificação até a temperatura ambiente, para condições de equilíbrio (LIPPOLD, 2005).

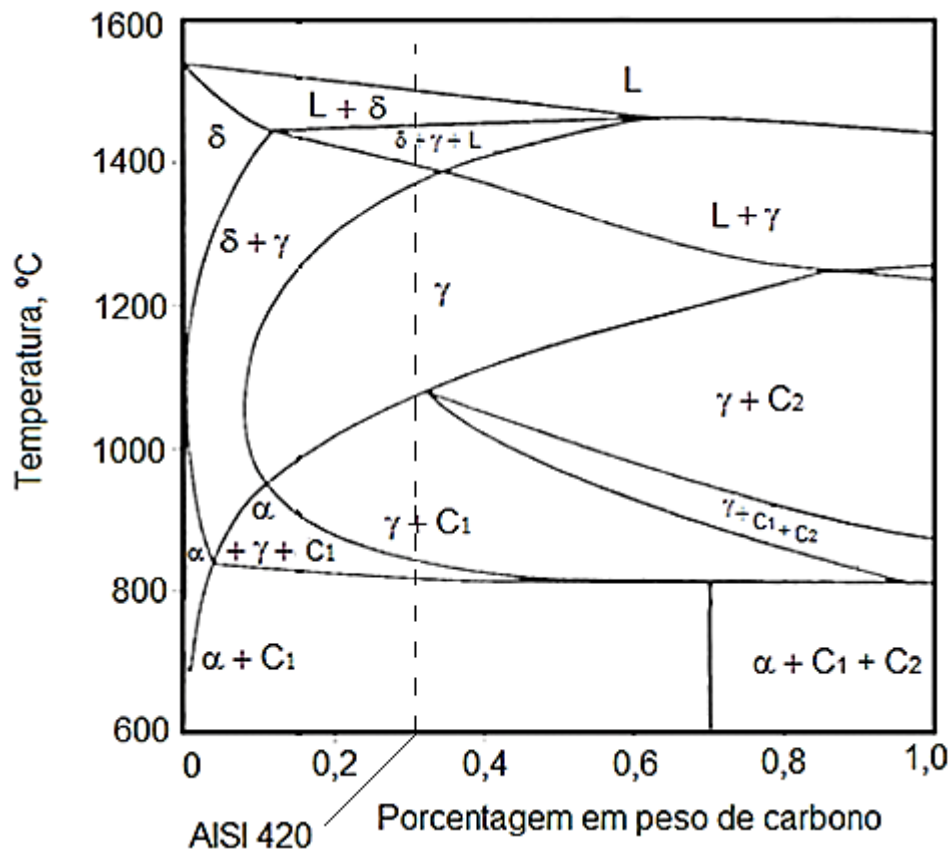


Figura 2. Diagrama pseudobinário Fe-C-13Cr com o conteúdo nominal de carbono do aço inoxidável *AISI 420* sobreposto (CASTRO e TRICOT, 1962 *apud* LIPPOLD, 2005).

As principais transformações de fase que ocorrem para a composição base Fe-0,31%C-13%Cr, típica do aço *AISI 420*, podem ser observadas pela linha marcada no diagrama. Nota-se que para este teor, a solidificação do aço é iniciada com a fase ferrítica (Fe- δ) a uma

temperatura em torno de 1550 °C, iniciando-se, porém, a formação de austenita, antes do término da solidificação a uma temperatura aproximada de 1450 °C. No resfriamento, ao final da solidificação, pouco acima da temperatura de 1400 °C, as duas fases ferrita e austenita se fazem presentes. Nota-se ainda que toda a ferrita se transforma em austenita, próximo a 1200 °C, constituindo-se esta, a única fase presente até cerca de 1000 °C, quando inicia-se a precipitação de uma fase carboneto ($C_1 - M_{23}C_6$, onde M representa o Fe, Cr, W e Mo). Próximo a 900°C, a ferrita (Fe- α), volta a se formar, sendo que para temperaturas abaixo de cerca de 800 °C, as fases em equilíbrio são a ferrita e o carboneto (C_1). Através da Figura 2, nota-se ainda que o carboneto C_2 (M_7C_3) na temperatura de austenitização, forma-se somente para teores de C superiores a 0,3% (LIPPOLD, 2005).

Outro aspecto importante é que o Cr tem uma afinidade química com o C superior, quando em comparação ao Fe. No entanto, carbonetos complexos contendo ambos os elementos químicos poderão eventualmente formar-se durante o resfriamento da liga. Como exemplo de carbonetos complexos de Fe-Cr podem ser citados: $(Cr_{10}Fe_{13})C_6$, $(Cr_{18}Fe_5)C_6$, $(Cr_4Fe_3)C_3$, $(Cr_6Fe)C_3$ (XU 2012). Porém, o diagrama apresentado na Figura 2, prevê somente a formação de carbonetos com estequiometrias simples e distintas entre si, como o $M_{23}C_6$ e o M_7C_3 , os quais, conforme dito, são referidos no diagrama pelos símbolos C_1 e C_2 , respectivamente (GULLBERG, 1973; LIPPOLD, 2005).

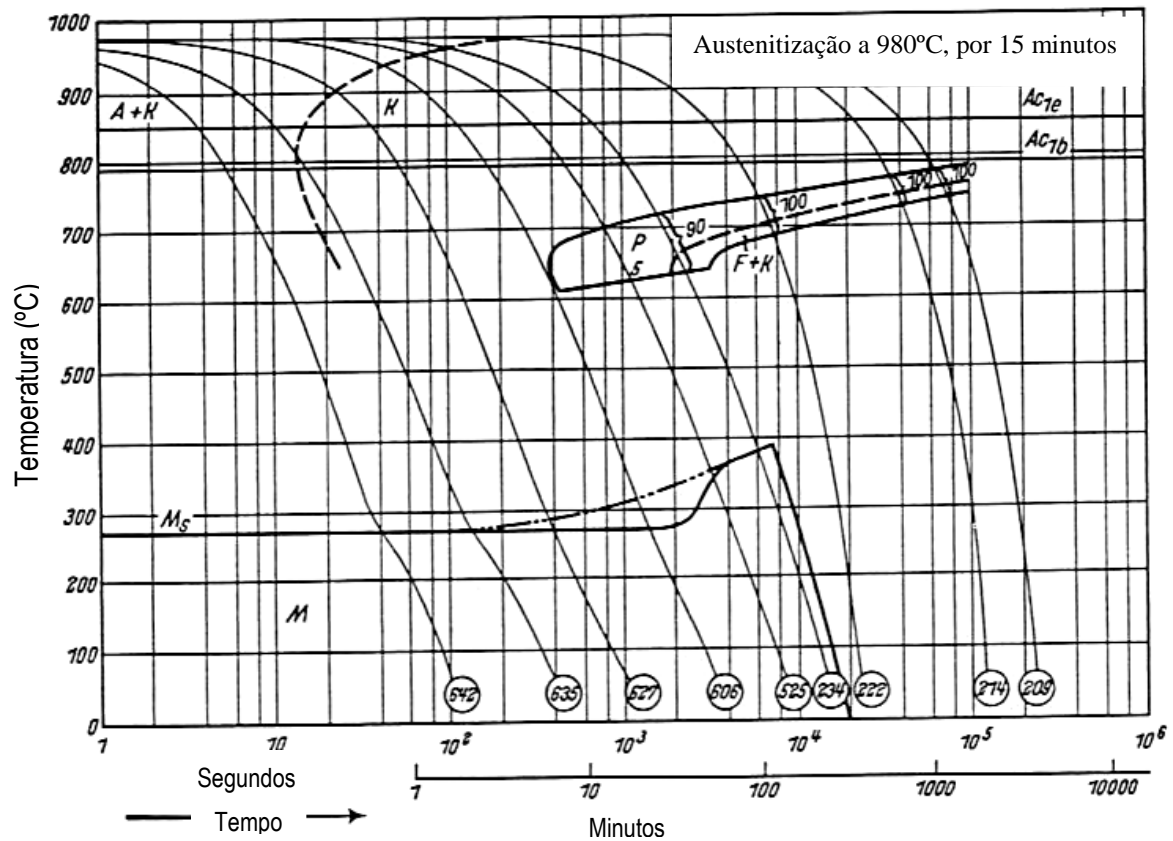
Na prática, durante a execução do tratamento térmico de têmpera visando o endurecimento do aço, a manutenção das condições de equilíbrio termodinâmico previstas pelos diagramas de equilíbrio durante o seu resfriamento não são atendidas (visto que, para satisfazer estas condições, a taxa de resfriamento deverá ser muito lenta). Neste caso, para condições de resfriamento fora do equilíbrio termodinâmico (elevadas taxas de resfriamento obtidas por meio do seu arrefecimento ao ar, água ou óleo), a austenita que está presente em elevadas temperaturas tende a se transformar em martensita. A razão para isso é que a transformação martensítica, é atérmica, sendo portanto adifusional, resultando em intenso cisalhamento da estrutura em formação como um todo. Isto ocorre devido a supressão da difusão atômica, com a queda brusca de temperatura, que faz com que o C fique retido em solução sólida nos interstícios da fase a ser obtida a partir da transformação alotrópica do Fe durante o resfriamento. Dessa forma, em condições de resfriamento rápido, ao invés de formar a fase de equilíbrio Fe- α (obtida sob resfriamento lento), forma-se a fase metaestável α' (martensita), na qual o C é mantido em solução, supersaturando a rede cristalina do Fe e resultando, por conseguinte, na tetragonalização da referida estrutura. Maiores detalhes sobre a

transformação martensítica podem ser encontrados em PETTY (1970). Dessa forma, adotando-se uma elevada taxa de resfriamento a partir da temperatura de austenitização, as reações que produziram a estrutura prevista pelo diagrama de fase não ocorrem, e fases metaestáveis não previstas pelo diagrama de equilíbrio são formadas (GULLBERG, 1973; HILLERT e GIU, 1992; LIPPOLD, 2005; RAGHAVAN, 2002)

Neste sentido, a Figura 3 apresenta o diagrama de transformação sob condições de resfriamento contínuo (diagrama tempo-temperatura-transformação – TTT) para o aço *AISI* 420, que pode ser utilizado para prever qual microestrutura irá se formar a partir do campo austenítico, para diferentes condições (taxas) de resfriamento. Através deste, verifica-se que para o material em discussão, a curva de formação de perlita ocorre para um tempo superior a 400 segundos. Para períodos inferiores, ocorrerá a formação de uma estrutura predominantemente martensítica. Observa-se também, que a temperatura de início da formação da martensita (M_s) é de 275°C. Na maioria dos aços inoxidáveis martensíticos contendo de 0,1 a 0,25% de C em peso, o valor de M_s é relativamente alto, tipicamente na faixa dos 200 a 400 °C. Considerando que a temperatura de transformação completa da martensita (M_F) é normalmente 100 °C inferior a M_s , a transformação se completa a temperatura ambiente, resultando assim na ausência de austenita retida na microestrutura do aço temperado.

A etapa prévia de austenização da liga, corresponde ao processo no qual o aço é aquecido acima da temperatura onde ocorre a transformação polimórfica da estrutura CCC para CFC e, simultaneamente, a dissolução dos carbonetos. Deve-se destacar que a temperatura tem um efeito mais proeminente que o tempo sobre as reações metalúrgicas que promovem a dissolução dos carbonetos, bem como sobre a distância na qual os seus elementos formadores de carboneto se difundem na matriz após a sua dissolução. O Cr, sendo um elemento substitucional, difunde-se a uma velocidade muito mais lenta do que o carbono, que é um elemento intersticial. A título de exemplo, para um dado tempo, a 1050 °C, a distância média de difusão do C será, aproximadamente, 140 vezes maior do que a do Cr (KRAUSS, 1987). Dessa forma, as taxas de austenitização e dissolução dos carbonetos são restringidas, principalmente, pela difusão limitada do Cr na austenita. Para acelerar o processo de austenitização, pode-se aumentar a taxa de aquecimento e a temperatura, no entanto, o exagero nestes valores, pode comprometer a estabilidade dimensional do material (causando distorções e/ou trincas) e, em alguns casos, o crescimento do grão austenítico, causando perda da tenacidade do aço. Portanto, a temperatura de austenitização, o tempo de permanência do material nesta temperatura, e a taxa de aquecimento do material deverão ser devidamente

especificados, como também, a atmosfera de austenitização, a qual é responsável pelo controle das importantes reações envolvendo oxidação/redução (metal/óxidos), bem como carbonetação/descarbonetação da peça (KRAUSS, 1987). Por fim, o uso do potencial de C correto na atmosfera de tratamento é fundamental, uma vez que, como sabido, a dureza da martensita é uma função direta do teor de C nela dissolvido (THELNING, 1984), e o processo de carbonetação/descarbonetação deve ser, dessa forma, evitado.



A + K	Austenita e carbonetos	Z	Cementita
K	Carbonetos	AC1b	790 °C
P	Perlita	AC1e	850 °C
M	Martensita	Ms	após austenitização a 980 °C: 280 °C
F	Ferrita	Ms	após austenitização a 1050 °C: 145 °C

Figura 3. Diagrama de transformação em resfriamento contínuo para o aço inoxidável AISI 420 (WEVER e ROSE, 1954).

Finalizando, a última etapa da operação de têmpera é realizada logo após a austenitização da liga e corresponde ao resfriamento rápido do aço austenitizado para temperaturas inferiores a M_s e, se possível, a M_f , resultando na transformação martensítica. A martensita (assim nomeada em homenagem ao metalurgista alemão Adolf Martens),

corresponde à uma fase de elevada dureza, apresentando estrutura TCC, originada pela distorção da estrutura CCC promovida pelo excesso de C retido em solução sólida (Figura 4). É importante destacar que a martensita formada apresenta a mesma composição química da austenita que dá origem a ela. Como a difusão é desprezível durante o resfriamento rápido, a partição dos átomos de C entre a ferrita e cementita esperada para as condições de resfriamento em equilíbrio, não ocorrem, ficando estes aprisionados nos sítios octaédricos da estrutura CCC, produzindo-se, dessa forma, esta fase metaestável. A solubilidade do carbono na estrutura CCC é aumentada quando forma-se a martensita. Por esse motivo, esta última fase assume uma estrutura TCC, conforme pode ser verificado na Figura 4 (KRAUSS, 1987; KRAUSS, 1999). Detalhes dos diferentes tipos de martensita (massiva e lenticular), em função do teor de C do aço, podem ser encontrados nos trabalhos de Thelning (1984), Krauss (1999) e Krauss (1987).

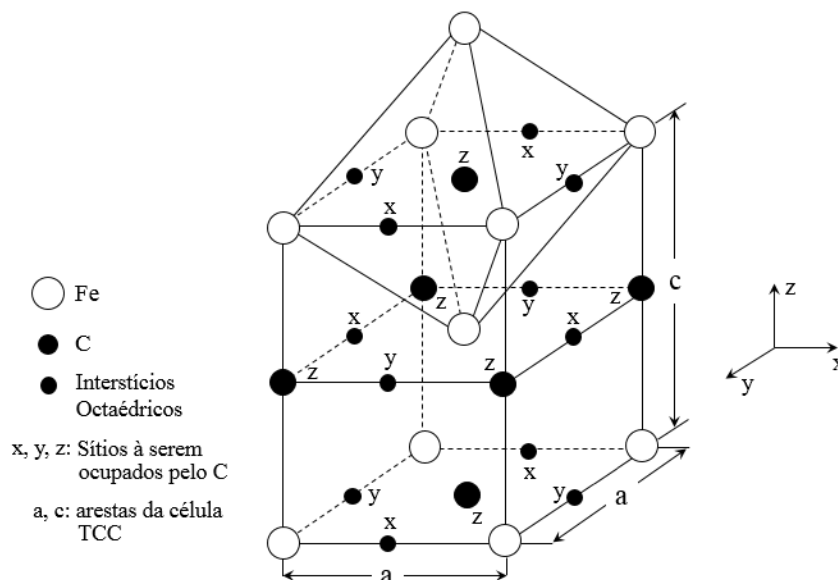


Figura 4. Representação esquemática da estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (KRAUSS, 1999).

Sabe-se que o teor de carbono controla a dureza do aço, sendo que a sua temperabilidade dependerá do teor de elementos de liga dissolvidos na austenita quando o aço encontra-se austenitizado. Conforme pode ser verificado através da análise do diagrama de fase Fe-Fe₃C, abaixo de 900 °C, a solubilidade do carbono na estrutura CCC é de no máximo 0,02%, enquanto que, na estrutura CFC (a qual é gerada em temperaturas entre 723 a 1400 °C), aumenta para até 2,08%. Com uma solubilidade limitada na estrutura CCC, o carbono presente no aço forma carbonetos com os elementos de liga deste. Por isso, a estrutura de equilíbrio do aço a temperatura ambiente é composta por duas fases: ferrita (Fe- α) e carbonetos. Por outro lado, a maior solubilidade do carbono na austenita (Fe- γ), promove

a solubilização dos carbonetos quando o material é aquecido a temperaturas nas quais ocorrem a transformação da fase α em γ . Quanto maior o teor de carbono dissolvido na austenita, ou seja, quanto maior for a solubilização dos carbonetos, maior será a dureza da fase martensita (α'). No entanto, para que esta última fase seja formada, conforme dito anteriormente, o resfriamento do material, a partir da região austenítica, deverá ocorrer fora equilíbrio termodinâmico. Essas condições são obtidas durante a operação de tratamento térmico de tempera (KRAUSS, 1987; KRAUSS, 1999).

Os aços inoxidáveis martensíticos, igualmente a qualquer aço temperado, são sempre empregados na condição obtida após revenimento. A dureza obtida após esta operação é dependente daquela alcançada previamente através da têmpera. Para os aços inoxidáveis, a melhor combinação entre resistência à corrosão, dureza e resistência ao impacto é alcançada com temperaturas de revenimento entre 200 a 300 °C (DAVIS, 1994). As propriedades mecânicas previstas para alguns aços inoxidáveis martensíticos nas condições recozido e/ou temperado e revenido (condição usual de aplicação dessa classe de aço) são apresentadas na Tabela 2. Através desta, pode-se verificar que a natureza do tratamento térmico definirá as características de resistência à tração, tensão de escoamento e alongamento dessa classe de material. Para a seleção do tratamento térmico, tendo em vista essas três propriedades, verifica-se que um maior percentual de alongamento é obtido para o material na condição recozido, e maior resistência à tração é obtida para o material no estado revenido (LIPPOLD, 2005).

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos principais aços inoxidáveis martensíticos (LIPPOLD, 2005).

Tipo	Condição	Resistência a tração (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
403	Recozido	485	275	20
	Revenido Intermediário	690	550	15
	Revenido Duro	825	620	12
410	Recozido	485	275	20
	Revenido Intermediário	690	550	15
	Revenido Duro	825	620	12
420	Recozido	690	-	15
	Revenido a 204°C (400°F)	720	1480	8
431	Recozido	760	-	-
	Revenido Intermediário	795	620	15
	Revenido Duro	1210	930	13
440C	Recozido	760	450	14
	Revenido a 315°C (600°F)	970	285	2

2.1.2 Formação e estabilidade dos carbonetos de cromo nos aços inoxidáveis martensíticos

Diferentes tipos de carbonetos podem ser formados nos aços inoxidáveis martensíticos, sendo função do seu processamento ou condições de operação nas quais são empregados. A precipitação de carbonetos exerce grande efeito sobre o comportamento ao desgaste e corrosão dos aços inoxidáveis (LO *et al.*, 2009). As alterações sobre as propriedades dos aços inoxidáveis martensíticos devido à ocorrência da precipitação de carbonetos podem afetar negativamente o seu desempenho. Como exemplo, Lo *et al.* (2009) citam a formação de carbonetos de Cr nos contornos de grãos com consequente empobrecimento do teor deste elemento na matriz, refletindo diretamente sobre a resistência à corrosão e causando sensitização. A influência destas fases é muito dependente da sua composição, estequiometria e locais de precipitação (HONG *et al.*, 2001), ao passo que a cinética de precipitação é governada, principalmente, pela disponibilidade de C, e de elementos formadores de carbonetos presentes na composição química da liga, juntamente com algumas considerações termodinâmicas, e outras relacionadas à difusão (BRUEMMER e CHARLOT, 1986; TRILLO *et al.*, 1998).

Os carbonetos mais comuns nos aços inoxidáveis martensíticos são os do tipo $M_{23}C_6$ (a letra M, conforme versado anteriormente, representa os elementos de transição – Fe, Cr, W e Mo), embora possa haver a precipitação de outros tipos de carboneto, de acordo com a seqüência de referência apresentada na Figura 5. Carbonetos de composição mista são normalmente encontrados, sendo sua precipitação dependente da temperatura de tratamento/trabalho e da composição química da liga. Dentre os diferentes tipos de carbonetos suscetíveis de precipitação, os carbonetos de Cr têm recebido especial atenção devido às suas implicações sobre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (JACK e JACK, 1973).

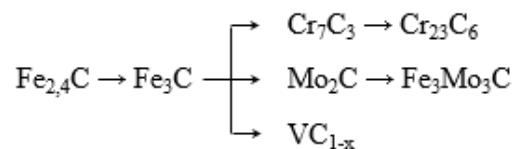


Figura 5. Sequência de referência para a precipitação de carbonetos (JACK e JACK, 1973).

Na Figura 6 são apresentadas as entalpias de formação de alguns carbonetos. Pode-se verificar que o carboneto de Fe tipo Fe_3C é menos estável, situando-se a direita do diagrama. Os elementos de liga Cr, Mo, V, W e Ti geram carbonetos com entalpias de formação mais negativa. Quando estes elementos estão presentes em concentração suficiente na composição

do aço, seus carbonetos deveriam formar-se preferencialmente em relação à Fe_3C . No entanto, dependendo das condições de utilização/processamento do aço, estes não se formam, uma vez que, os átomos destes elementos não apresentam mobilidade suficiente para difundir-se e promover a nucleação de carbonetos. Dessa forma, temperaturas superiores são necessárias para permitir a difusão destes elementos de liga, e conseqüente nucleação e crescimento de carbonetos, quando em comparação ao carboneto de Fe. Na prática, a maior parte dos elementos formadores de carbonetos, alcançam mobilidade considerável a partir de temperaturas da ordem de 500 a 600 °C (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006).

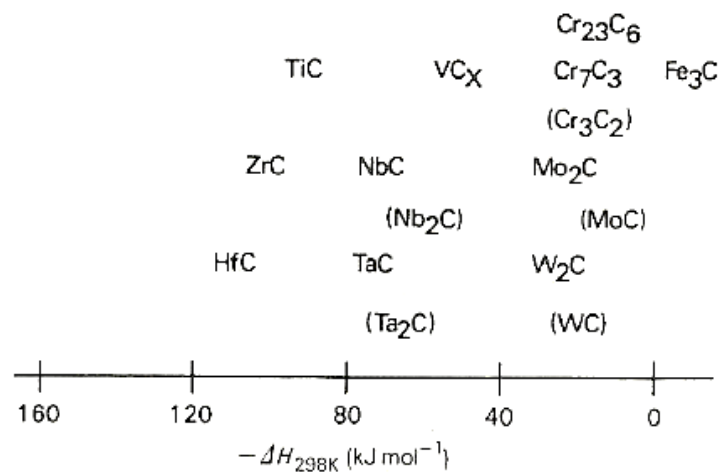


Figura 6. Entalpia de formação de alguns carbonetos (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006).

Segundo a sequência de precipitação apresentada na Figura 5 e de acordo com os resultados de Scheuer *et al.* (2013), os carbonetos de cromo passíveis de precipitação nos aços inoxidáveis martensíticos submetidos ao tratamento de cementação por plasma em temperaturas inferiores à 500 °C são os do tipo Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 .

Segundo Ernst *et al.* (2007), nos aços inoxidáveis, a ocorrência da precipitação do carboneto tipo Cr_7C_3 está vinculada ao incremento do teor de carbono da liga pela aplicação de tratamentos de cementação. Os autores ainda associam a sua precipitação à realização destes tratamentos em temperaturas da ordem de 450 °C por tempos prolongados.

Por outro lado, o carboneto do tipo Cr_{23}C_6 apresenta estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada. Segundo Wasnik *et al.* (2003), a ocorrência desse carboneto em temperaturas inferiores a 500 °C, é precedida pela formação de precipitados em forma de placas, nos contornos de grãos. Em outro estudo, Terada *et al.* (2006) revelou que a formação deste carboneto inicia-se com a associação de átomos de carbono com agrupamentos de vacância.

Por fim, quanto à localização, os carbonetos estão propensos a seguir a seguinte sequência de precipitação: aleatoriamente nos contornos de grãos, interfaces coerentes e não-coerentes dos contornos de macla e discordâncias intragranulares (HONG *et al.*, 2001; SOURMAIL 2001; TRILLO *et al.*, 1998). Segundo Trillo *et al.* (1999), este fenômeno evidencia a existência de um teor limite de carbono, e um limiar de energia inversamente proporcional a energia interfacial da fronteira de grão.

Neste ponto, é importante salientar que, considerando que o objetivo desta pesquisa é promover a melhoria nas propriedades tribológicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável *AISI* 420, os parâmetros do processo assistido por plasma deverão ser escolhidos de forma criteriosa, de modo a evitar a ocorrência da precipitação de carbonetos de cromo.

2.1.2.1 *Influência dos elementos de liga sobre a formação dos carbonetos de cromo*

Apesar de o C e o Cr serem as principais variáveis composicionais com efeito sobre a cinética de precipitação dos carbonetos de cromo, outros elementos de liga também influenciam, alterando a atividade do C e do Cr na liga. Alguns destes elementos químicos considerados “impurezas” quando presentes na composição do aço, tais como: S, P, Mn, Ni, Si, N, Co, Cu, entre outros; podem afetar a cinética da precipitação quando segregados nos contornos de grãos (BRIANT *et al.* 1982). Assim, optou-se por apresentar uma breve descrição do efeito das impurezas sobre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, relacionada com a precipitação de carbonetos, sendo o detalhamento destas limitado à liga em estudo, de acordo com a composição química do aço apresentada posteriormente na Tabela 3.

Segundo Briant *et al.* (1982), o elemento químico S apresenta um pequeno efeito sobre a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis, uma vez que, a precipitação das fases sulfeto de Cr promove um ataque preferencial nessa região (BRIANT *et al.* 1982).

No que tange o efeito do P, alguns trabalhos (TEDMON *et al.* 1971; MUFORD *et al.* 1983), evidenciaram que este elemento não afeta o processo de empobrecimento do teor de Cr da matriz do aço inoxidável, porém, pode-se segregar nos contornos de grãos em função da temperatura de processamento/utilização do aço.

De acordo com Folkhard (1988), nos aços inoxidáveis, o Mn forma carbonetos de composição mista, como por exemplo o $(\text{Fe-Mn})_3\text{C}$. Hull *et al.* (1967) evidenciaram que a adição de Mn ao aço inoxidável austenítico *AISI* 304, tem efeito benéfico sobre o retardo da precipitação dos carbonetos de Cr. Segundo os autores, a adição deste elemento reduz a

mobilidade do C na estrutura da liga, reduzindo a taxa de formação/precipitação de carbonetos.

Segundo Diebold e Weinger (1974) a susceptibilidade a sensitização dos aços inoxidáveis aumenta com o teor de Ni, sendo o efeito negativo desse elemento sobre a resistência à corrosão intergranular do aço particularmente verificado quando na existência de grandes teores de Mo (DIEBOLD; WEINGER 1974). Tedmon *et al* (1971) versam que a solubilidade do C na austenita diminui com o incremento do teor de Ni.

De acordo com Folkhard (1988), o Si apresenta efeito benéfico sobre a redução da sensitização dos aços inoxidáveis. Segundo o autor, a adição de teores de Si em torno de 4 a 5% promove um considerável incremento sobre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis quando sujeitos ao ataque de ácido nítrico (HNO₃). No mesmo sentido, Armijo (1968) mostrou que teores de 2 a 4% do elemento em discussão promovem igualmente um aumento na resistência à corrosão intergranular em meios de HNO₃. Porém, os autores afirmam que teores na ordem de 0,5 a 1% produzem uma maior taxa de corrosão do aço inoxidável neste mesmo meio, quando comparado ao mesmo aço sem adição de Si. Segundo os autores, o incremento das propriedades de resistência à corrosão se dá pela formação de um filme passivador rico em Si (ARMIJO, 1968). Ainda de acordo com Armijo (1968), os aços contendo Mo em sua composição, são mais sensíveis à adição de Si, o que se dá pelo incremento da segregação de Si nos contornos de grão.

No tocante ao efeito do N sobre a cinética de precipitação, Mozhi *et al* (1985) afirmam que a determinação da sua influência é muito complexa, sendo dependente da presença de outros elementos de liga. Segundo os autores citados, a presença de teores superiores a 0,16% N promove um aumento da resistência à sensitização do aço, em função do retardo da nucleação e coalescimento de precipitados de Cr₂₃C₆ (MOZHI *et al.* 1985). Shankar *et al* (1999), por outro lado, mostraram que um teor de N similar ao de C, promove um efeito negativo sobre a resistência a sensitização dos aços inoxidáveis, uma vez que, antecipa a precipitação de fases de nitreto/carboneto de Cr, com consequente empobrecimento do teor de Cr das regiões adjacentes aos contornos de grão.

Segundo Folkhard (1988), o Co é adicionado aos aços inoxidáveis em conteúdos superiores a 3,5% com o intuito de melhorar a resistência mecânica e à corrosão dessas ligas. Por fim, não foram encontrados relatos a respeito do efeito do Cu sobre a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis.

Tendo em vista que os teores dos elementos químicos descritos não serão alterados durante a operação de cementação, a aplicação do tratamento, a princípio, não promoverá os fenômenos descritos. No entanto, conforme relatado para alguns destes elementos, a temperatura de exposição do material poderá promover a ocorrência de fenômenos indesejados. Neste sentido, ressalta-se novamente a importância da seleção das variáveis de processamento.

2.1.3 Formação de fases metaestáveis nos aços inoxidáveis martensíticos

Uma série de fases metaestáveis são passíveis de formação nos aços inoxidáveis. Estas são dependentes da composição da liga, da natureza/tempo/temperatura do tratamento térmico/termoquímico ao qual o material é submetido (LO *et al.*, 2009). Neste caso, aqui serão tratadas apenas aquelas ligadas aos tratamentos termoquímicos.

Dentre as fases possíveis, pode ser citada a martensita expandida, a qual constitui uma solução sólida supersaturada por átomos intersticiais, podendo esta fase ser obtida por meio de tratamentos termoquímicos. Assim, a partir da cementação, nitretação e nitrocementação, pode-se obter martensita expandida com átomos de carbono (α'_C), nitrogênio (α'_N) e/ou por ambos (α'_{NC}). Conforme apontado pela literatura (ALPHONSA *et al.*, 2002; ANJOS *et al.* 2015; FIGUEROA, *et al.*, 2005; LI e BELL, 2007; MANOVA *et al.*, 2006; SCHEUER *et al.*, 2013; XI *et al.*, 2008^{a,b,c}; WU *et al.*, 2010;), a camada obtida por estes tratamentos é supostamente livre da precipitação de carbonetos/nitretos de Cr quando os tratamentos citados são realizados à temperaturas geralmente abaixo de 400°C para a nitretação e/ou nitrocementação, e abaixo de 450°C para a cementação. Dentre os benefícios de sua obtenção está à boa combinação alcançada entre propriedades mecânicas, comportamento tribológico e resistência à corrosão (FIGUEROA *et al.*, 2005).

Tendo em vista que os aços inoxidáveis martensíticos constituem ligas de ferro metaestáveis e, como tal, requerem condições cuidadosas de processamento, a fim de evitar transformações de fases indesejadas durante seu tratamento, muitos estudos têm sido desenvolvidos para definir os melhores processos e/ou técnicas, bem como seus respectivos parâmetros. Dentre esses, o processamento de materiais assistido por plasma, de interesse neste trabalho, tem sido amplamente utilizado, possibilitando alterar de modo relativamente simples, reproduzível e prático as características da superfície do material tratado (BRUNATTO *et al.*, 2008). Neste contexto, na próxima seção é apresentada uma explanação

a respeito dos aspectos gerais da técnica de fabricação assistida por plasma, considerando as informações pertinentes à realização desse estudo.

2.2 BASES DA ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE E TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA APLICADA AOS AÇOS INOXIDÁVEIS

A aplicação de tratamentos de superfície e revestimentos, a fim de combater o desgaste prematuro de componentes mecânicos vêm sendo investigada há décadas, motivada principalmente pelo fato de que a utilização de materiais bases resistentes ao desgaste pode vir a tornar-se inadequada e dispendiosa (HURRICKS, 1972; NAMTEC, 2006; SMART, 1978). Além disso, a importância das propriedades de superfície, tendo em vista a compreensão dos principais modos de falha (desgaste, fadiga e corrosão), levou ao desenvolvimento da área de engenharia de superfície (BELL, 1992; ROBERTS, 1986). O termo engenharia de superfície refere-se à uma variedade de processos aplicados com o intento de alterar as propriedades de superfície de componentes de engenharia, objetivando obter propriedades adequadas para uma aplicação específica, proporcionando aumento no seu desempenho, e conseqüentemente do valor agregado pelo processo de fabricação (BELL, 1990; JACOBS, 1993).

A engenharia de superfície pode ser considerada uma prática antiga e bem conhecida, uma vez que, alguns exemplos e instruções para a aplicação da cementação em armas e ferramentas de metais, são citados na literatura anterior a 1400 d.C. (STRAFFORD e SUBRAMANIAN 1995; BELL, 1990).

Tendo em vista as condições de operação cada vez mais severas e a constante exigência de redução dos custos de produção, vários setores industriais têm voltado o seu interesse para o segmento de engenharia de superfície. O impulso para o desenvolvimento dessa área se deu devido à disponibilidade comercial de novas tecnologias que permitem realização de tratamentos mais eficiente, e ecologicamente corretos (CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005).

Segundo Elliot (2009), os tratamentos que compõe a engenharia de superfície são classificados, de forma ampla, em três grupos:

- Aqueles que produzem um revestimento sobre a superfície do substrato: deposição física em fase vapor (*PVD*), deposição química em fase vapor (*CVD*), aspersão térmica, etc.;

- Aqueles que produzem modificações somente na estrutura do substrato: têmpera por indução, têmpera a laser e *shot peening*; e,
- Aqueles que promovem a alteração na composição química e estrutura do substrato: tratamentos termoquímicos, implantação iônica, etc.

Neste último caso, têm-se os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, que são interesse direto para o presente trabalho, sendo sua descrição feita na tópico seguinte.

2.2.1 Tratamentos termoquímicos assistidos por plasma

Os tratamentos termoquímicos baseiam-se na alteração das propriedades de superfície por meio da modificação da composição química do material substrato. A definição formal disponível no British Standard EN 10052:1994 estabelece que: “tratamentos termoquímicos controlados por difusão correspondem a tratamentos termicamente ativados realizados em um meio apropriado para produzir uma modificação na composição química do material base, através de troca por difusão com o meio”.

A partir desta definição, é possível constatar que os dois principais fatores que governam o processo, correspondem à troca (ou reação) da superfície do material em tratamento com o meio de processamento, e a difusão, normalmente de um elemento intersticial (C, N, B e O, por exemplo) para o seu interior (MEHRER, 2007). Dessa forma, nos metais, o transporte de tais elementos do meio de tratamento no substrato ocorre por difusão, segundo as Leis de Fick (eq. (1) e (2)):

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \text{ (primeira lei de Fick)} \quad (1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \text{ (segunda lei de Fick)} \quad (2)$$

onde, J corresponde ao fluxo de átomos difundindo, D é o coeficiente de difusão e $\frac{\partial c}{\partial x}$ é o gradiente de concentração. Portanto, o transporte de elementos de liga em solução é influenciado pelo seu gradiente de concentração e pelo coeficiente de difusão, que por sua vez, depende da temperatura, da composição química e da estrutura das fases presentes no substrato (MEHRER, 2007). Para uma dada liga mantida em um meio impondo uma atmosfera com concentração constante da substância a ser introduzida na superfície do

material, mantendo-se a temperatura constante, a espessura da camada difundida dependerá somente do tempo, de acordo com a Eq. (3):

$$x = a(Dt)^{1/2} = Kt^{1/2} \quad (3)$$

onde, x corresponde a espessura da camada, a é uma constante, D é o coeficiente de difusão, t é o tempo de tratamento e K é um fator determinado por a e D . Temperaturas elevadas de tratamento produzem espessuras correspondentes em tempos menores.

Os tratamentos termoquímicos controlados por difusão, geralmente, produzem interfaces regulares entre a camada modificada e o substrato, o que é benéfico não somente para o desempenho em desgaste e fadiga, mas também para a capacidade de carga por contato (SUN e BELL, 1991). Nos tratamentos termoquímicos que empregam meios gasosos, a absorção do elemento intersticial pela superfície do material em tratamento envolve três fases distintas: i) adsorção física caracterizada pela transferência das moléculas/átomos do gás para a superfície; ii) dissolução e quimissorção com a introdução dos seus átomos na superfície; e iii) difusão do intersticial para o interior do material em tratamento (HIRVONEN 1994), respeitando-se a diferença dos potenciais químicos do elemento em difusão contidos no meio e no substrato em tratamento.

Tratamentos termoquímicos assistidos por plasma são aqueles que utilizam a ativação do plasma para promover o enriquecimento da superfície em tratamento com o elemento de interesse, apresentando as seguintes vantagens em relação aos processos convencionais: maior versatilidade e reprodutibilidade de resultados, com baixo impacto ambiental. Outra vantagem recai na possibilidade de um maior controle da microestrutura do material tratado, o que pode ser alcançado por meio do ajuste das variáveis do plasma: pressão, tensão, corrente, atmosfera e fluxo gasoso (BELL e DEARNLEY, 1994).

2.2.1.1 *O princípio das descargas de empregadas em tratamentos termoquímicos*

Bogaerts *et al.* (2002) definem plasma como um gás ionizado, constituído por íons (positivos e negativos), elétrons e por partículas neutras. O grau de ionização de um plasma pode variar de 1 (gás altamente ionizado), até valores na faixa entre 10^{-4} a 10^{-6} (gás parcialmente ionizado). Chapman (1980), afirma que para a realização de tratamentos termoquímicos, geralmente são utilizados plasmas pouco ionizados, com grau de ionização da

ordem de 10^{-5} , o que significa dizer que para cada par íon-elétron há cerca de cem mil partículas neutras.

As descargas luminescentes de corrente contínua (*direct current – dc*), são obtidas de maneira simples, através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos situados em um meio gasoso mantido a baixa pressão (BRUNATTO, 2000). O campo elétrico criado pela ddp irá acelerar os elétrons inicialmente presentes (resultantes da radiação cósmica), e esse movimento irá provocar a colisão destes com as partículas do gás, podendo levar à ionização e formação de novos elétrons (Von ENGEL, 1994). Estes, por sua vez, podem ganhar energia do campo elétrico, e colidir com outras partículas, o que resulta em um incremento do montante de partículas excitadas e/ou ionizadas. A partir do momento em que a taxa de ionização ultrapassar a taxa de recombinação, o dielétrico do gás se rompe e a descarga elétrica é formada (CHAPMAN, 1980).

Na Figura 7 são apresentados os diferentes regimes possíveis para uma descarga elétrica luminescente, gerada através da aplicação de uma fonte de corrente contínua entre dois eletrodos.

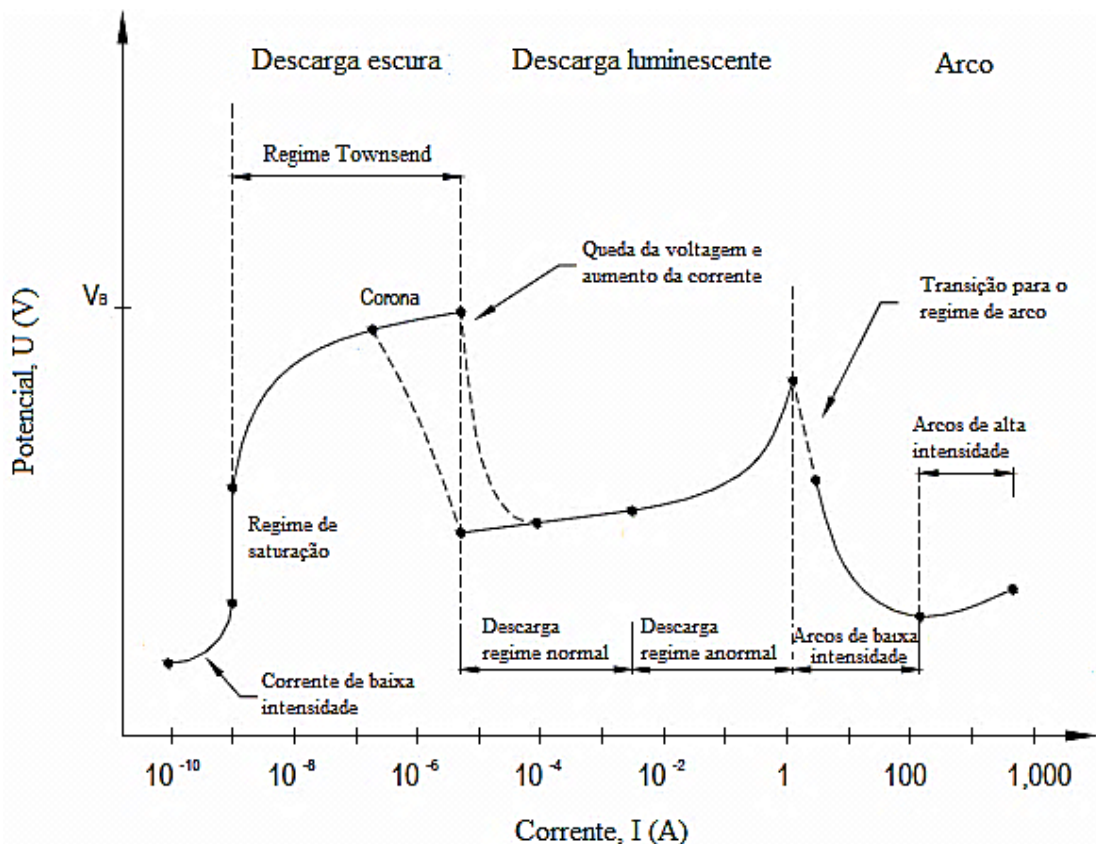


Figura 7. Curva característica corrente-tensão de uma descarga luminescente (REECE ROTH, 2000).

A partir da análise da Figura 7, verifica-se a existência de quatro regimes distintos de descarga: Townsend, descarga em regime normal, descarga em regime anormal e arco. Destes, os regimes anormal e arco são de especial interesse para tratamentos térmicos e termoquímicos de materiais de engenharia, sendo os demais indicados para estudos fundamentais de física do plasma (BRUNATTO, 2000). O regime anormal é o único em que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, condição essencial para garantir a uniformidade de tratamento. Isto decorre das características deste regime, que permite a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior ionização do gás, se comparado aos outros regimes de descarga luminescente, e no adequado controle da corrente. Outro aspecto importante, consiste na possibilidade de se obter densidades de corrente elevadas. A descarga mantém-se no regime anormal para valores de densidade de corrente iguais ou superiores a 2 mA/cm^2 (CHAPMAN, 1980), e tende a operar neste regime para pressões variando entre 10^{-2} e 10^2 torr (MASON e ALLOTT, 1994). O regime anormal corresponde àquele empregado na realização dos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, sendo que na maioria destes processos, é no cátodo que são dispostas as amostras a serem tratadas. Para aqueles que tiverem interesse no conhecimento das características de cada regime de descarga ilustrado na Figura 7, indique-se a leitura das seguintes obras: Bogaerts *et al.* (2002), Chapman (1980), Reece Roth (2000), Von Engel (1994). Nestas literaturas, é feita uma descrição detalhada de cada regime.

A descarga elétrica em regime anormal apresenta três regiões espaciais distintas: uma região luminescente central (região equipotencial), e duas regiões escuras próximas ao cátodo e ânodo (bainhas catódica e anódica, respectivamente). A região central é caracterizada por apresentar potencial constante e ligeiramente positivo. As regiões escuras, que caracterizam as bainhas, apresentam campo elétrico com intensidade regida pela diferença entre o potencial do plasma e àquele aplicado ao cátodo (para o caso da bainha catódica), e pela ddp entre o potencial do plasma e do ânodo (normalmente aterrado) (para o caso da bainha anódica). Dessa forma, a descarga apresenta a distribuição de potencial representada na Figura 8.

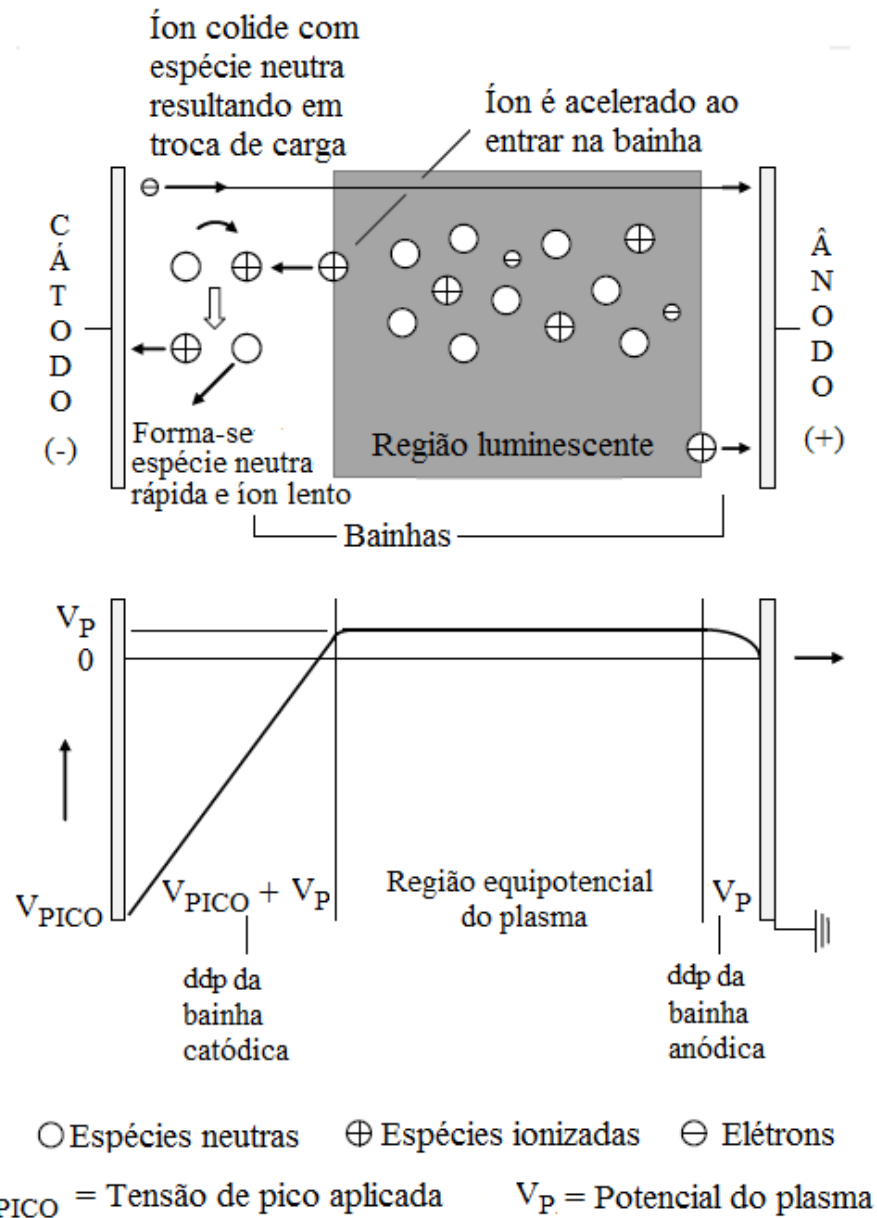


Figura 8. Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente (CHAPMAN, 1980).

É na região equipotencial que ocorre a maioria das reações do plasma. Nesta são formadas as espécies ativas por meio de colisões, principalmente de elétrons energéticos, com as demais partículas presentes no meio. As colisões mais importantes são as inelásticas que produzem ionização, dissociação e excitação de átomos/moléculas. Parte dos átomos excitados irá, posteriormente, sofrer relaxação a qual leva à luminescência do plasma. Já os átomos ionizados poderão se recombinar voltando ao seu estado neutro (CHAPMAN, 1980).

Na região da bainha catódica tem-se um forte campo elétrico, que é responsável pela aceleração das espécies carregadas eletricamente, sendo as negativas aceleradas em direção à região equipotencial e as positivas aceleradas na direção do cátodo. A bainha anódica é

caracterizada por apresentar um campo elétrico de baixa intensidade, capaz de aprisionar uma quantidade suficiente de elétrons na região equipotencial, uma vez que, somente os elétrons com elevada energia (maior que a barreira energética relativa ao campo elétrico), conseguem alcançar o ânodo. Além disso, pode-se mencionar a existência de bombardeamento iônico que praticamente não produz interação relevante sobre a superfície do ânodo devido a sua intensidade relativamente baixa quando comparada ao bombardeamento iônico do cátodo (CHAPMAN, 1980).

Em resumo, a descarga luminescente em regime anormal constitui-se em uma tecnologia bastante conveniente para modificar as propriedades de superfície dos mais variados tipos de materiais (BENISHCH *et al.*, 1998; WEIKART *et al.*, 1999). Por essa razão o seu uso tem aumentado nos últimos anos, vindo a promover o desenvolvimento de novas técnicas e processos, conforme colocado por Brunatto *et al.* (2008).

Na Figura 9 são apresentadas as principais interações que o bombardeamento do cátodo (por espécies neutras, excitadas e íons) pode causar na superfície de um componente localizado sobre o cátodo do sistema. Segundo Chapman (1980), uma partícula ao atingir um substrato pode: sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon; causar a emissão de elétrons secundários; ser implantada na rede cristalina do substrato; causar a pulverização (*sputtering*) de átomos da superfície em tratamento; causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos cristalinos; proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como, por exemplo, C e N, etc. De modo genérico, pode-se dizer que as reações acima apresentadas descrevem um meio físico-químico ativo, que interage com a superfície do componente metálico, sendo responsável pela formação de camadas tratadas nos processos assistidos por plasma.

Tendo em vista, as interações plasma/superfície, Bonizzoni e Vassallo (2002) versam que as tecnologias assistidas por plasma podem ser aplicadas no processamento de materiais, objetivando: destruição de materiais tóxico/nocivos; modificação superficial de materiais existentes; e, criação de novos materiais. Assim, plasmas térmicos podem ser usados para destruir tóxicos halogenados sólidos, líquidos e gasosos e substâncias perigosas. Plasmas frios podem ser utilizados para modificações de superfície em materiais, as quais vão desde uma simples alteração morfológica até a formação de revestimentos com estrutura e propriedades radicalmente diferentes com relação ao substrato (BONIZZONI e VASSALLO, 2002).

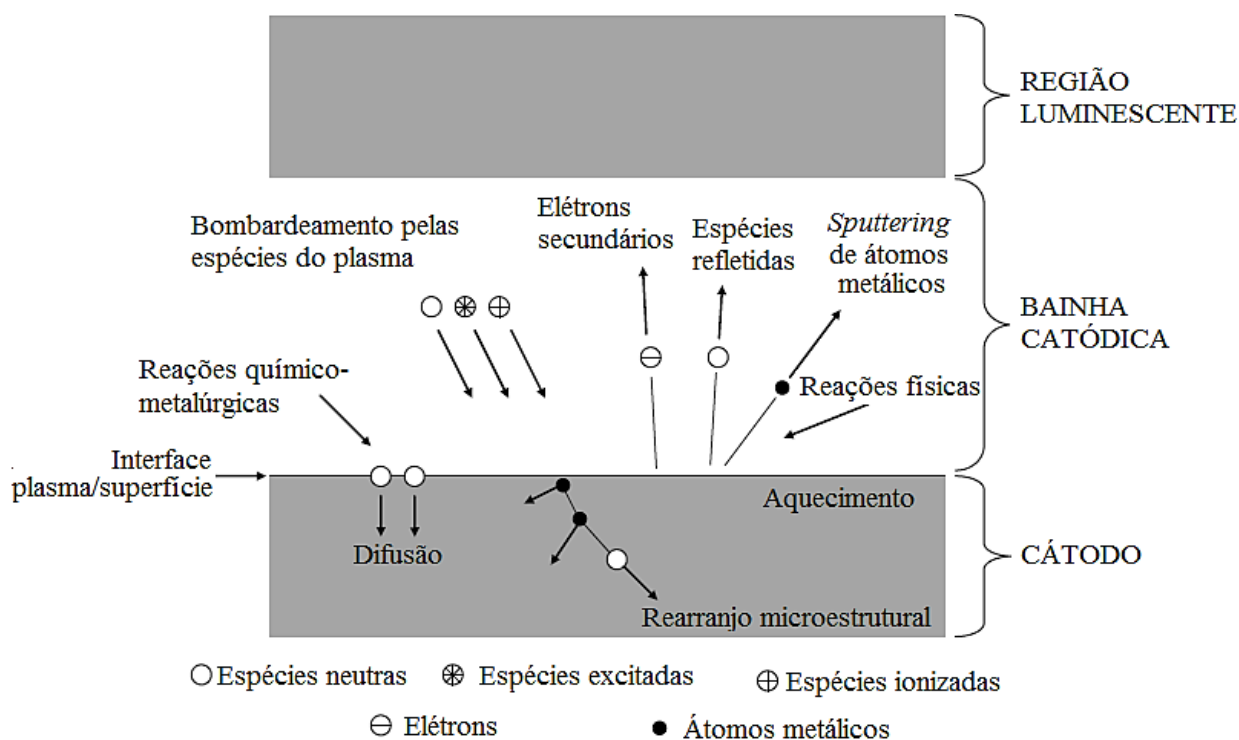


Figura 9. Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento (cátodo) (CHAPMAN, 1980).

2.2.1.2 Cementação a baixa temperatura assistida por plasma dos aços inoxidáveis

Segundo Edenhofer *et al.* (2001), as primeiras tentativas de utilização dos plasmas frios, a fim de acelerar a transferência de carbono durante o processo de cementação, datam da década de 1970, vindo à década de 1980 a presenciar os principais desenvolvimentos do processo e as primeiras aplicações industriais, com a década seguinte marcando o estabelecimento dessa tecnologia em diversos ramos industriais, dada as vantagens típicas do uso de plasma obtidas em aplicações comerciais (GRUBE e VERHOFF, 1991).

O princípio de funcionamento do processo de cementação por plasma pode ser descrito, basicamente, como a difusão de carbono (geralmente proveniente de uma mistura de gases contendo hidrocarbonetos) na superfície de um metal aquecido até uma determinada temperatura pelo bombardeamento do componente em tratamento pelas espécies do plasma. O mecanismo de transferência de C para a superfície da peça em tratamento é regido pela transmissão dos átomos de carbono da mistura dos gases, por meio da ativação do plasma, conforme colocado por Edenhofer *et al.* (2001). Basicamente, as moléculas do gás são dissociadas pelas espécies energética do plasma, resultando na formação de espécies ativas (grupos de radicais livres do tipo CH_i – onde $i = 1,2,3$) que, em virtude da proximidade e/ou da atração exercida pelo cátodo, poderão estar disponíveis para a reação com sua superfície,

ou para serem adsorvidas e difundidas para o interior da peça sendo tratada (GRUBE e VERHOFF, 1991). Uma vez na superfície, estes radicais se dissociam liberando átomos de hidrogênio e carbono. O processo de adsorção no plasma é mais eficiente que nos processos convencionais, devido à redução dos óxidos superficiais pelo hidrogênio atômico, e pelo efeito da pulverização catódica (*sputtering*) provocado principalmente pela ação do argônio, quando presente na atmosfera gasosa (EDENHOFER, 2001; JACOBS *et al.*, 1985). É importante observar que os radicais CH_i ($i = 1,2,3$) são instáveis e podem formar produtos voláteis do tipo C_mH_n ($m = 1$ a 2 , e $n = 1$ a 6) que são removidos do sistema, decompostos novamente ou, ainda, depositados como fuligem (LI e MANORY, 1996).

A difusão do carbono para o interior do material não é afetada de maneira importante pelo plasma além de algumas camadas atômicas (JACOBS *et al.*, 1985). Assim, é de se esperar que em tratamentos de longa duração a vantagem cinética do processo, decorrentes da maior oferta de carbono e das reações com a superfície, não seja mais tão significativa como as encontradas nos tratamentos de curta duração (CONYBEAR, 1988).

No caso específico dos aços inoxidáveis, a aplicação dos tratamentos termoquímicos de cementação foi desestimulada ao longo dos anos em função de duas limitantes: o filme passivo de óxido de cromo (Cr_2O_3), e a precipitação de segundas fases a base de cromo (SUN *et al.*, 1999). Atualmente, estes limitantes têm sido superados com o uso da técnica assistida por plasma à baixa temperatura, já que o bombardeamento iônico (resultando na pulverização catódica – *sputtering*), facilita a desestabilização da camada de óxido de Cr mesmo em baixas temperaturas.

A obtenção de fases expandidas, a partir da supersaturação da superfície tratada com elemento intersticial à baixas temperaturas em aços inoxidáveis, foi primeiramente evidenciada por Ichii *et al.* (1986) e por Zhang e Bell (1985), com a descoberta da nova fase, que foi por eles denominada de austenita-expandida pelo nitrogênio (γ_N), ou fase-S. Esta fase foi obtida em aços inoxidáveis *AISI* 316 e *AISI* 304, respectivamente, após a aplicação do tratamento termoquímico de nitretação assistida por plasma, e se caracteriza por apresentar elevada dureza e alta resistência à corrosão. Após esta descoberta, vários estudos foram desenvolvidos por diversos autores procurando melhor entender as particularidades desta fase (DONG, 2010; LEYLAND *et al.*, 1993).

No que se refere a aplicação do tratamento de cementação por plasma sobre aços inoxidáveis martensíticos com vista à obtenção das fases expandidas pelo C nestes, os primeiros autores a estudar este assunto, em aço inoxidável martensítico *AISI* 410, foram

Li e Bell (2007). Os resultados obtidos por eles, foram tidos como não promissores para o emprego desta técnica. Neste trabalho, os autores não verificaram a formação da fase martensita expandida pelo carbono (α'_C), sob as condições de tratamento adotadas por eles (temperatura de tratamento de 450 °C durante 20 h, empregando-se uma mistura gasosa composta por 1,5% CH₄ + 98,5% H₂). Posteriormente, Scheuer *et al.* (2012^{a,b}) e Scheuer *et al.* (2013), mostraram que com uma escolha adequada dos parâmetros do processo de cementação, a fase α'_C é obtida. Foi mostrado, também, pelos autores citados, que a fase α'_C apresenta propriedades mecânicas superiores àquelas observadas no substrato não tratado (aço inoxidável martensítico *AISI* 420). Esse resultado evidencia as potencialidades da aplicação do processo para melhorar o comportamento tribológico desta classe de aço. Conforme demonstrado pelos autores, as variáveis do processo assistido por plasma (pressão, tensão, composição e fluxo gasoso, temperatura e tempo de tratamento), exercem efeito sobre as características microestruturais e propriedades mecânicas do material tratado. Dessa forma, no tópico seguinte é feita uma breve descrição sobre a influência das variáveis citadas.

2.2.1.3 O efeito das variáveis do processo na cementação assistido por plasma

As variáveis do processo assistido por plasma não são totalmente independentes umas das outras, e suas interações são de significativa importância. Para exemplificar, a pressão do gás afeta o livre caminho médio das espécies da descarga elétrica plasma, ou seja, o número de colisão das espécies do plasma (CHAPMAN, 1980; SOUZA *et al.* 2010). A energia das espécies rápidas é proporcional à aceleração produzida na bainha catódica, ou seja, a tensão aplicada (BOOTH *et al.*, 1984; EDENHOFER, 1974). Estas duas variáveis definem, em certa medida, a intensidade da interação entre o plasma e o substrato, e a importância relativa de alguns dos fenômenos que ocorrem durante o processo, tais como: efeito de borda, pulverização catódica (*sputtering*), e implantação iônica (CHAPMAN, 1980; EDENHOFER, 1974). No caso específico da cementação por plasma do aço inoxidável *AISI* 420, Scheuer *et al.* (2012^c) mostraram que a variação da tensão aplicada no tratamento não promoveu grandes alterações sobre as características da fase α'_C . Por outro lado, foi demonstrado (SCHEUER *et al.*, 2012^d) que a variação da pressão exerce efeito sobre as características da superfície tratada: valores superiores de dureza e espessura da camada tratada foram observadas para parâmetros crescentes de pressão. Outrossim, foi verificado que

a rugosidade das amostras, e o efeito de borda¹ diminuem com o incremento do valor desta variável.

O fluxo da mistura gasosa, por sua vez, pode ser correlacionado diretamente com a limpeza da atmosfera de tratamento, a qual influencia diretamente sobre a energia transferida ao plasma (BRUNATTO e MUZART, 2007). Segundo os autores, no estudo da sinterização de ferro puro em descarga elétrica de cátodo oco (DECO), na presença de um cátodo externo de aço AISI 310, caso um fluxo inadequado seja empregado, maior será a energia necessária para manter a ionização da descarga. Esse fenômeno provavelmente está relacionado com a limpeza da atmosfera de processamento, uma vez que, supõe-se que átomos de oxigênio (presentes nas amostras a verde de ferro a sinterizar (no cátodo) e adsorvidas nas paredes do anodo), tendem a contaminar a descarga, a medida em que o processo de aquecimento ocorre, caso o fluxo adotado não seja adequado. O oxigênio por ser formador de íons negativos devido a sua eletronegatividade, seria o responsável por reduzir a ionização na descarga. Outrossim, esse parâmetro também exerce influência sobre o tempo de residência das espécies e, conseqüentemente, com o seu tempo de reação com o material (CHAPMAN, 1980). De acordo com a literatura citada, o tempo médio de permanência das moléculas de gás (τ) na câmara de processamento antes de serem bombeadas para fora é definido pela eq. (4):

$$\tau = \frac{pV}{Q} \quad (4)$$

onde, p corresponde a pressão (em Torr) empregada durante o tratamento, V representa o volume (em litros) da câmara, e Q ao fluxo gasoso utilizado (em litros/segundo).

No caso específico da cementação por plasma a baixa temperatura do aço inoxidável AISI 420, Scheuer *et al.* (2012^b) mostraram que esse parâmetro não exerce grande efeito sobre as características da camada cementada. Isso provavelmente ocorre pela ausência de uma maior superfície livre específica (geralmente oxidada e, portanto, se caracterizando como fonte adicional de O para a descarga) que ocorre em compactados de pós metálicos a serem sinterizados por plasma, já que as amostras usadas por Scheuer *et al.* (2012^b) constituíam amostras densas (obtidas por processo de fusão, solidificadas e posteriormente conformadas) e não porosas a verde (à sinterizar). Outrossim, não se pode ignorar o efeito da dissolução da

¹ Efeito de borda corresponde à uma alteração na estrutura, composição química e propriedades mecânicas na região periférica da amostra tratada por plasma, em função da distorção da descarga elétrica ocorrida nesta região.

molécula de metano (haja vista que, a mistura gasosa cementante utilizada por SCHEUER *et al.*, 2012^b; era constituída por este gás), e da atuação dos radicais resultantes da sua decomposição na limpeza da atmosfera de tratamento.

Por sua vez, a temperatura de tratamento reflete diretamente sobre o crescimento da camada de compostos e profundidade da camada de difusão (TEICHMANN, 2002), tendo em vista que, em geral, o coeficiente de difusão obedece a Lei de Arrhenius, conforme será discutido no tópico 3.4.2.2. Logo, elevadas temperaturas de tratamentos aumentam a taxa de difusão. Entretanto, no caso do tratamento de materiais temperados e revenidos, não se pode ultrapassar determinados patamares de temperatura para que não ocorra revenimentos indesejado que culminem na diminuição da dureza de núcleo das peças (SKONIESKI *et al.*, 2008), ou que resulte na precipitação de partículas de segunda fase, o que para os aços inoxidáveis, reduz a sua resistência à corrosão (BORGIOLO *et al.*, 2005; CZERWIEC *et al.*, 2009; HEUER *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2009). No caso específico da cementação por plasma do aço inoxidável AISI 420, Scheuer *et al.* (2013) mostraram que tanto a dureza quanto a espessura da camada sofrem incremento com o aumento da temperatura de tratamento. Também foi evidenciado pelos autores, que a aplicação de temperaturas da ordem de 500 °C promovem a ocorrência da precipitação das fases carboneto de cromo.

Da mesma forma, o tempo também exerce influência sobre a formação da camada tratada, de modo que esta é favorecida por tempos crescentes de tratamento (PINEDO e MONTEIRO, 2004). Scheuer *et al.* (2013) mostraram que o aumento do tempo promove um incremento da espessura da camada tratada (o que está em consonância com o previsto pela Eq. (3)). Outrossim, foi verificado que a dureza também sofre incremento com o acréscimo do tempo de cementação. Entretanto, os autores indicaram que para tempos muito prolongados, a dureza sofre decréscimo, o que ocorre devido à precipitação de carbonetos de cromo, que reduz o teor de carbono em solução sólida no reticulado da célula TCC, diminuindo as distorções do parâmetro de rede e, conseqüentemente, sua dureza.

Assim como a temperatura e o tempo, a composição da mistura gasosa também apresenta um importante papel sobre as propriedades e profundidade da região modificada (SUN e BELL, 1991; ALLENSTEIN *et al.*, 2010; SCHEUER *et al.*, 2012^b; SKONIESKI *et al.*, 2008). No processo de nitretação por plasma, normalmente utilizam-se misturas gasosas contendo N₂, H₂ e/ou NH₃. Por outro lado, as misturas de CH₄-H₂ são usadas principalmente no processo de cementação, embora a aplicação de outros gases contendo C

tem se revelado eficientes em alguns casos (HARUMAN *et al.*, 1992; LIANG *et al.*, 2000; EL-HOSSARY *et al.*, 2001; EL-HOSSARY *et al.*, 2009). A concentração do gás é uma das variáveis que determina a taxa de saturação de átomos na mistura para reagir com a superfície do material (SKONIESKI *et al.*, 2008). Nesse contexto, a adição de H é conveniente também para despassivação da superfície, além de sua adição promover uma maior estabilidade da descarga. Pequenas quantidades de argônio são adicionadas para aumentar o efeito de *sputtering*, intensificar a dissociação das moléculas dos gases da mistura e para a ativação da superfície (SUN e BELL, 1991). Scheuer *et al.* (2012^b) mostraram que o incremento do teor de CH₄ na mistura cementante promove um aumento tanto da dureza quanto da espessura da camada tratada. Esse incremento se deve à maior oferta de C. Porém, foi observado pelos autores que para valores muito elevados deste constituinte (a partir de 1,0%), ocorre formação de fuligem sobre a amostra, podendo levar à desestabilização da descarga elétrica.

Tendo como referência os trabalhos de Scheuer *et al.* (2012^{b,c,d}) e Scheuer *et al.* (2013), é possível concluir que os parâmetros do processo de cementação por plasma que mais exercem efeito sobre a cinética de difusão do C correspondem à temperatura e o tempo. Dessa forma, no tópico seguinte é feita uma sumarização sobre os aspectos cinéticos da difusão de elementos intersticiais nos aços inoxidáveis martensíticos.

2.2.1.4 Aspectos cinéticos da difusão de intersticiais nos aços inoxidáveis martensíticos

O transporte de elementos intersticiais durante os tratamentos termoquímicos pode ocorrer por difusão volumétrica (através do reticulado cristalino), e por meio dos caminhos de alta difusividade (através dos contornos de grão e discordâncias). O papel de cada um destes mecanismos sobre o processo global é diretamente relacionado à temperatura de tratamento e à microestrutura do aço. Como a ocorrência da difusão através dos caminhos de alta difusividade necessita de uma menor energia de ativação quando comparada àquela necessária para a difusão volumétrica, a contribuição dos caminhos de alta difusividade é significativa, principalmente em condições de processamento a baixa temperatura. Com o objetivo de ilustrar esse aspecto, Cardoso *et al.* (2015) elaborou a Figura 10, a qual foi criada considerando que a contribuição dos caminhos de alta difusividade é constante à uma temperatura específica (sendo uma função da densidade de defeito cristalinos, e de uma microestrutura pré-determinada, a qual não é alterada no range de temperatura considerado).

Por meio da Figura 10, é possível verificar que à baixa temperatura, a maior contribuição para o processo global de difusão é devido aos caminhos de alta difusividade, enquanto que, para altas temperaturas de tratamento, a maior contribuição vem pela difusão volumétrica. Entre estes dois casos extremos, ocorre um intervalo de temperatura onde a atuação de ambos os mecanismos de difusão é significativa, sendo esse intervalo relacionado à transição entre o processo de baixa para alta temperatura (CARDOSO *et al.* 2015).

Conforme apontado por Cardoso *et al.* (2015), a difusividade influencia diretamente o crescimento da camada tratada e a precipitação de segundas fases, devendo estas últimas serem evitadas quando no tratamento dos aços inoxidáveis, de acordo com o previamente apontado. Outro efeito importante da temperatura de tratamento, é que para o caso dos aços compostos por fases metaestáveis (como por exemplo, os inoxidáveis martensíticos e os endurecíveis por precipitação com matriz martensítica), a estrutura da matriz poderá modificar-se caso a temperatura de tratamento seja suficientemente alta para ativar a difusão dos átomos substitucionais existentes na estrutura do material. No caso específico dos aços inoxidáveis, o teor de C e Cr em solução sólida, como também, a densidade de defeitos cristalinos e o tamanho de grão sofrem alteração durante a realização dos tratamentos termoquímicos. Do ponto de vista das propriedades mecânicas do aço, a temperatura do tratamento não poderá ser elevada ao ponto de causar excessiva redução da dureza do substrato em função do efeito de revenimento ao qual este é exposto, que pode ocorrer concomitante ao tratamento termoquímico (CARDOSO *et al.* 2015).

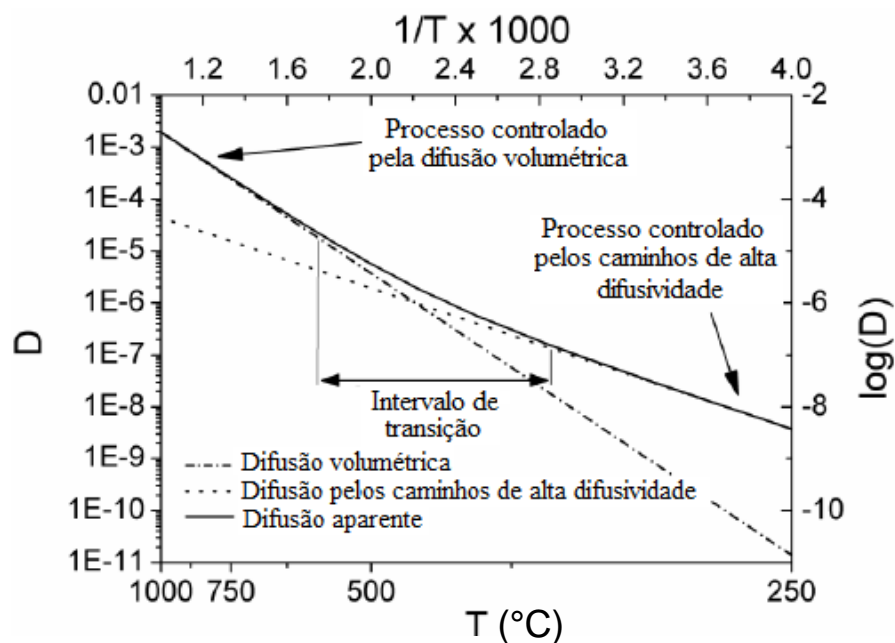


Figura 10. Representação esquemática da contribuição da difusão volumétrica e dos caminhos de alta difusividade sobre o coeficiente aparente de difusão (CARDOSO *et al.* 2015).

Outrossim, conforme pode ser verificado a partir da literatura pertinente à esse assunto (ANJOS *et al.*, 2015; CARDOSO *et al.*, 2015; KIM *et al.* 2003; PINEDO e MONTEIRO, 2004; SCHEUER *et al.*, 2013), a precipitação de segundas fases nos aços inoxidáveis martensíticos, como consequência da aplicação dos tratamentos termoquímicos de cementação, nitretação e nitrocementação, promove uma alteração na cinética de difusão dos elementos intersticiais. Uma possível explicação para esse fato, é que com a ocorrência da precipitação de carbonetos e nitretos, a barreira energética imposta pelo processo de nucleação é superada, resultando em um processo adicional no crescimento da camada externa. Por outro lado, se a cinética de precipitação de segundas fases é aumentada, o conteúdo de intersticiais consumido para formar carbonetos e/ou nitretos também sofre acréscimo, e o teor destes retidos em solução sólida é reduzido, diminuindo o seu gradiente de concentração e, conseqüentemente, a cinética de crescimento da camada de difusão (SCHEUER *et al.*, 2013).

2.2.2 Propriedades da camada cementada obtida em aços inoxidáveis martensíticos processados a baixa temperatura

No que diz respeito ao efeito da aplicação dos tratamentos assistidos por plasma sobre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos, Li e Bell (2007) e Corengia *et al.* (2004) observaram um incremento desta propriedade quando na aplicação do processo de nitretação sobre os aços *AISI* 420 e *AISI* 410, respectivamente (no primeiro trabalho, foram empregadas temperaturas entre 420 e 500°C para um tempo de tratamento de 20 h e, na segunda pesquisa, os autores empregaram temperaturas entre 350 e 500°C para um tempo de tratamento de 20 h). Além destes, diversos autores já demonstraram o efeito benéfico da formação das fases expandidas através da aplicação dos tratamentos assistidos por plasma sobre os aços inoxidáveis, no tocante ao incremento de suas propriedades de resistência à corrosão. Não obstante ao número considerável de trabalhos abordando o assunto, o mecanismo que promove a melhoria no comportamento eletroquímico do material tratado ainda não foi completamente entendido (LEITÃO *et al.*, 1997). Segundo Flis e Kuczynska (2004), o mecanismo proposto para justificar o aumento da resistência à corrosão pela aplicação da técnica de nitretação, corresponde à dissolução do nitrogênio e alcalinização da solução corrosiva, no entanto, este mecanismo não esclarece o mesmo incremento verificado pela aplicação da técnica de cementação (BABA *et al.*, 2002). Estudos

recentes propuseram diferentes mecanismos de passivação, incluindo filmes de sais passivos (FLIS e KUCZYNSKA 2004; FLIS *et al.*, 2006), óxidos hidratados (KUCZYNSKA-WYDORSKA E FLIS, 2008), modificação das características semicondutoras do filme passivo (MARTIN *et al.*, 2007), ou ainda, o mesmo mecanismo de proteção por passivação como observado no substrato não tratado (NIKAM *et al.*, 2008). Dessa forma, estudos complementares ainda são necessários para compreender o mecanismo que promove o incremento da resistência à corrosão, por meio da formação das camadas expandidas pelo carbono.

Com relação ao comportamento em fadiga, Xi *et al.* (2008)^c observaram um aumento da ordem de 25% na tensão limite para vida infinita em fadiga do aço *AISI* 420 nitretado, em relação ao substrato não tratado (tratamento realizado a temperatura de 350°C durante 15 h). Para essa mesma condição, os autores verificaram ainda uma diminuição do coeficiente de atrito (μ) de 0,8 para 0,65 após a nitretação (o contracorpo empregado no ensaio correspondeu a uma esfera estacionária de nitreto de silício (Si_3N_4) de 4,75 mm de diâmetro), sugerindo um melhora no comportamento ao desgaste do material tratado. O trabalho de Xi *et al.* (2008)^c confirmou os resultados obtidos anteriormente por Corengia *et al.* (2005), que já haviam descrito que as amostras nitretadas do aço *AISI* 410 exibiam um menor coeficiente de atrito e uma taxa de desgaste inferior (condição de tratamento analisada: 400°C por 20 h). Recentemente, Espitia *et al.* (2013) e Espitia *et al.* (2015) demonstraram que a resistência ao desgaste por cavitação do aço *AISI* 410 é aumentada significativamente após o tratamento de nitretação (condição de tratamento analisada: 400°C por 20 h) como consequência da formação da fase martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N). Nestes casos, os argumentos empregados pelos autores para justificar o aumento da resistência dos materiais usados frente aos modos de deterioração descritos, convergem: este se deve em função da distorção da rede atômica, promovida pela supersaturação de átomos de nitrogênio (introduzidos em solução sólida intersticial), com consequente incremento das tensões residuais compressivas no reticulado cristalino da célula TCC. Como consequência, decorrem interações entre os campos de deformação gerados no entorno da solução sólida, com aqueles produzidos pelas discordâncias, o que, por sua vez, resulta na restrição da movimentação destas, sendo a limitação da capacidade de movimentação deste defeito cristalino, o mecanismo responsável pelo incremento das propriedades de resistência à fadiga e ao desgaste.

Por fim, a literatura é bastante escassa quando se trata do estudo do comportamento tribológico e da resistência à corrosão e à fadiga de aços inoxidáveis martensíticos

cementados por plasma em condições de baixa temperatura. O único trabalho encontrado que versa sobre o assunto (LI e BELL, 2007), relata resultados insatisfatórios: a resistência à corrosão e ao desgaste por deslizamento é praticamente similar àquela apresentada pelo material não tratado (condição de tratamento de 450°C por 20 h). Para o caso dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação com matriz martensítica, Heuer *et al.* (2010) demonstraram que a aplicação do tratamento de cementação em fase gasosa a baixa temperatura, promove um acréscimo na resistência à corrosão e ao desgaste do aço PH18-3 Mo.

Antes de selecionar um determinado processo de modificação superficial de materiais de engenharia, visando promover uma solução que reduza o nível de deterioração (por ação do desgaste e/ou corrosão) destes, é necessário, primeiramente, conhecer os mecanismos que promovem essa degradação. Dessa forma, considerando o contexto desta pesquisa, no Apêndice A é feita uma breve revisão abordando os mecanismos de deterioração superficial por desgaste (seção A.1), e por corrosão (seção A.2).

3 MATERIAIS, MÉTODOS E APARATO EXPERIMENTAL

Nesta terceira seção do trabalho são descritos os insumos, materiais, procedimentos e aparato experimental empregados no decorrer da pesquisa. Inicialmente é feita a caracterização do material utilizado para confecção das amostras, e relato do procedimento adotado para o preparo destas. Na sequência é apresentada uma descrição dos dispositivos que compõe o sistema de processamento de materiais por plasma utilizado para realização dos tratamentos de cementação. Em seguida é feito o detalhamento da metodologia adotada na realização dos tratamentos. Por fim, é realizada a descrição das técnicas utilizadas na caracterização das amostras tratadas.

De modo a facilitar a visualização das diversas etapas que compõe o procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste trabalho, elaborou-se um fluxograma (Figura 11) das principais tarefas aqui realizadas. A descrição de cada uma das etapas apontadas é feita de forma detalhada nos tópicos seguintes: caracterização da matéria-prima (seção 3.1), sistema de tratamento de materiais por plasma (seção 3.2), procedimento utilizado para realização dos experimentos (seção 3.3) e caracterização das amostras tratadas (seção 3.4).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

O material utilizado neste trabalho foi o aço inoxidável martensítico tipo *AISI* 420, procedente de lote industrial, recebido na forma de barra recozida, laminada a quente na geometria circular, apresentando 50,8 mm de diâmetro e 1000 mm de comprimento. Na Tabela 3 é apresentada a composição química do aço indicada pela norma *AISI* (WASHKO e AGGEN, 1993) e a obtida através do ensaio de fluorescência de raios-X (FRX) (utilizando um espectrômetro Philips PW 2400), realizada em amostra do lote empregado nos experimentos que compõe a tese.

Tabela 3. Composição química (nominal e real) do aço inoxidável martensítico *AISI* 420.

<i>AISI</i> 420	Composição Química (% em peso)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Cu
Valor nominal (<i>AISI</i>)	0,15 _{Mín}	1,00 _{Máx}	1,00 _{Máx}	12,0 – 14,0	---	0,04 _{Máx}	0,03 _{Máx}	---
Valor determinado (FRX)	0,31	0,75	0,36	13,68	0,17	0,04	0,03	0,062

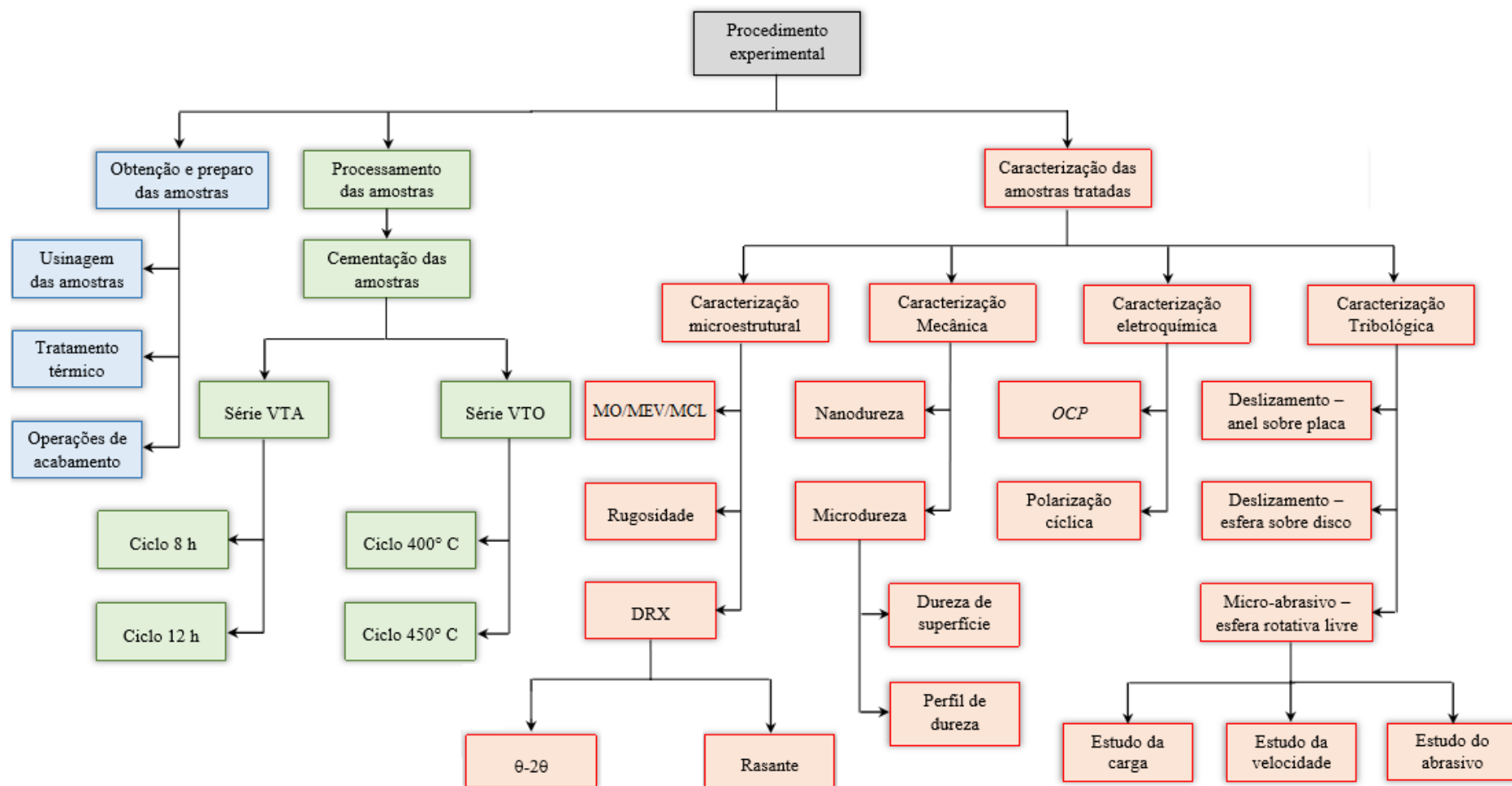


Figura 11. Fluxograma do procedimento experimental adotado para o preparo, processamento e caracterização das amostras.

Os principais elementos de liga do aço *AISI* 420 são o Cr, C, Si e Mn, sendo que os valores obtidos através da FRX demonstram que o teor destes, além dos elementos P e S, encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela norma citada.

A microestrutura do material no estado recozido, como adquirido, é apresentada na Figura 12. Observa-se que esta é constituída de uma matriz ferrítica com uma dispersão de carbonetos esferoidizados do tipo Cr_{23}C_6 (os quais não são evidenciados na micrografia apresentada). A dureza média medida do material neste estado é de $267 \pm 12 \text{ HV}_{0,3}$ (ver Tabela 10 – Apêndice B, seção B.1). De acordo com Calliari *et. al.* (2008), uma dureza em torno de 286 HV é alcançada empregando-se uma temperatura de recozimento da ordem de 750 °C por 2 h.

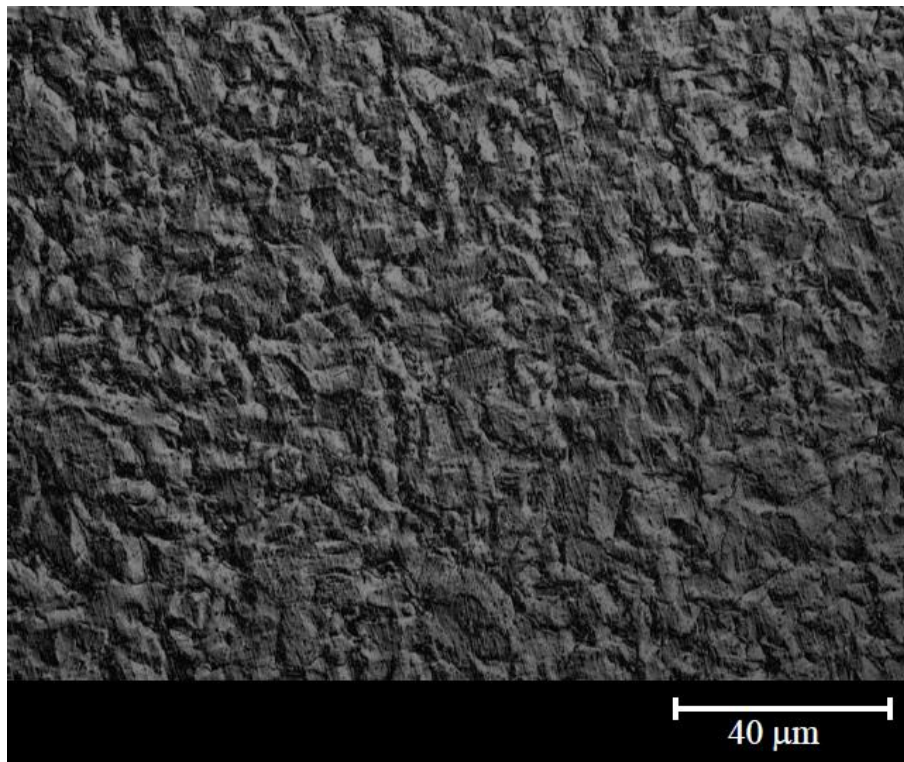


Figura 12. Microestrutura do aço *AISI* 420 no estado de fornecimento (recozido), obtida empregando o recurso de *DIC* (*Diferencial Interference Contrast*). Reagente: Marble.

Na Figura 13 é apresentado o padrão de difração de Raios-X obtido do material no estado recozido. Através deste observa-se a presença de picos com maior intensidade referentes a fase $\alpha\text{-Fe}$ (ângulos 2θ : 44,68; 64,90 e 82,20°). Picos de baixa intensidade relacionados às fases carboneto (ângulos 2θ : 37,87; 50,84 e 75,94°) também são observados com a ampliação do espectro. Esses picos podem ser indexados como sendo referentes ao

carboneto tipo Cr_{23}C_6 dispersos na matriz ferrítica. Na Tabela 11 (apresentada no Apêndice B, seção B.1) são descritos os parâmetros de rede e simetria para cada fase indicada na Figura 13. Além disso, são apontados os códigos das cartas empregadas na análise.

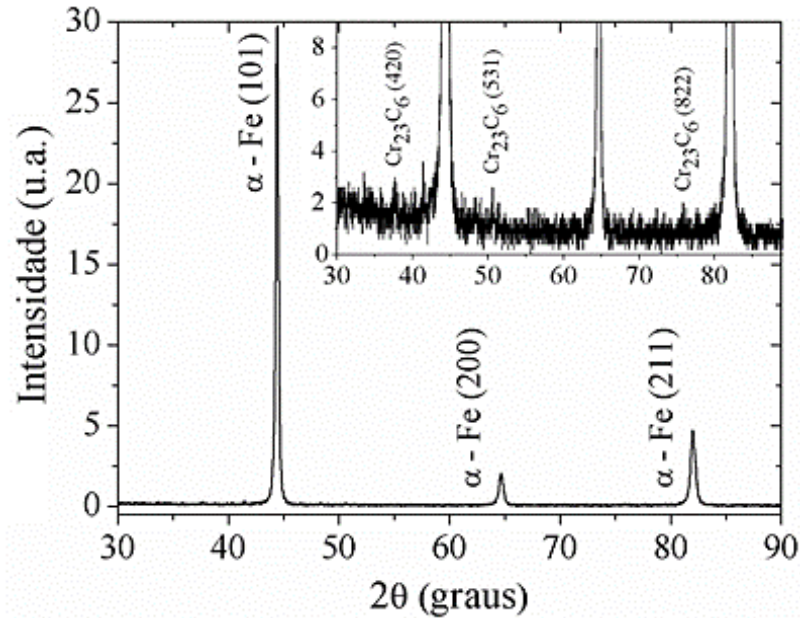


Figura 13. Difratograma obtido para o aço *AISI* 420 no estado recozido.

Amostras cilíndricas com altura de 11 mm foram cortadas a partir da barra obtida comercialmente, empregando-se uma serra tipo fita marca Starrett® modelo S3720NG. Essas amostras foram posteriormente fresadas (utilizando um centro de usinagem CNC marca Romi modelo D 600), de modo a obter a geometria, dimensões e características de simetria apresentadas no esboço ilustrado na Figura 14.

É importante esclarecer que os corpos de prova para as caracterizações indicadas na Figura 11, foram obtidos a partir das amostras já cementadas na geometria ilustrada na Figura 14. As geometrias adotadas para as diferentes técnicas de caracterização aqui empregadas, serão ilustradas à frente no tópico 3.4.

No presente trabalho, o aço *AISI* 420 é utilizado na condição como temperado, sem revenimento, buscando maior densidade de caminhos de alta difusão para maior cinética de tratamento, conforme discutido na seção 2.2.1.4. Para este fim, antes da realização do tratamento de cementação, as amostras foram temperadas ao ar, a partir de austenitização em forno a vácuo a 1050°C , durante 0,5 h, empregando-se forno da marca EDG, modelo 10P-S. Neste caso, o tratamento de revenimento foi feito simultaneamente ao tratamento de cementação assistido por plasma, para todas as condições aqui estudadas.

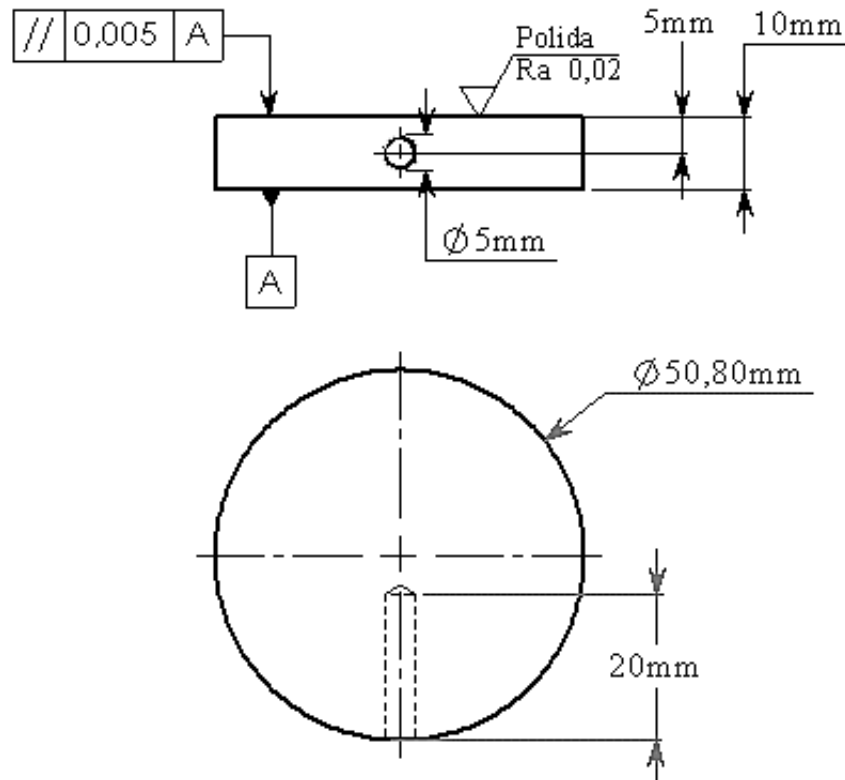


Figura 14. Esboço da geometria das amostras empregadas nesta pesquisa.

Na condição como temperado, a microestrutura do aço é composta por uma matriz martensítica (Figura 15) e apresenta dureza de $576 \pm 12 \text{ HV}_{0,3}$ (vide Tabela 10 – Apêndice B, seção B.1). Como demonstrado no diagrama de equilíbrio pseudobinário (Figura 2) para a temperatura de austenitização adotada, os carbonetos primários presentes na microestrutura original não são totalmente dissolvidos, no entanto a presença destes não é evidenciada na micrografia apresentada na Figura 15.

É importante esclarecer que, para fins de comparação com o material processado por plasma, a amostra tomada como referência correspondendo ao material não cementado (condição empregada para fins de comparação nas caracterizações mecânicas, tribológicas e à corrosão), foi submetida ao tratamento térmico de revenimento, de modo a obter propriedades similares àquelas do material no estado comumente utilizado (temperado e revenido). Dessa forma, adotou-se como parâmetros de revenimento a temperatura de 300°C por 1 h após a operação de têmpera, utilizando o mesmo equipamento e procedimento adotados na operação de austenitização. Para a amostra na condição temperada e revenida, uma dureza de $489 \pm 10 \text{ HV}_{0,3}$ foi obtida (vide Tabela 10 – Apêndice B, seção B.1).

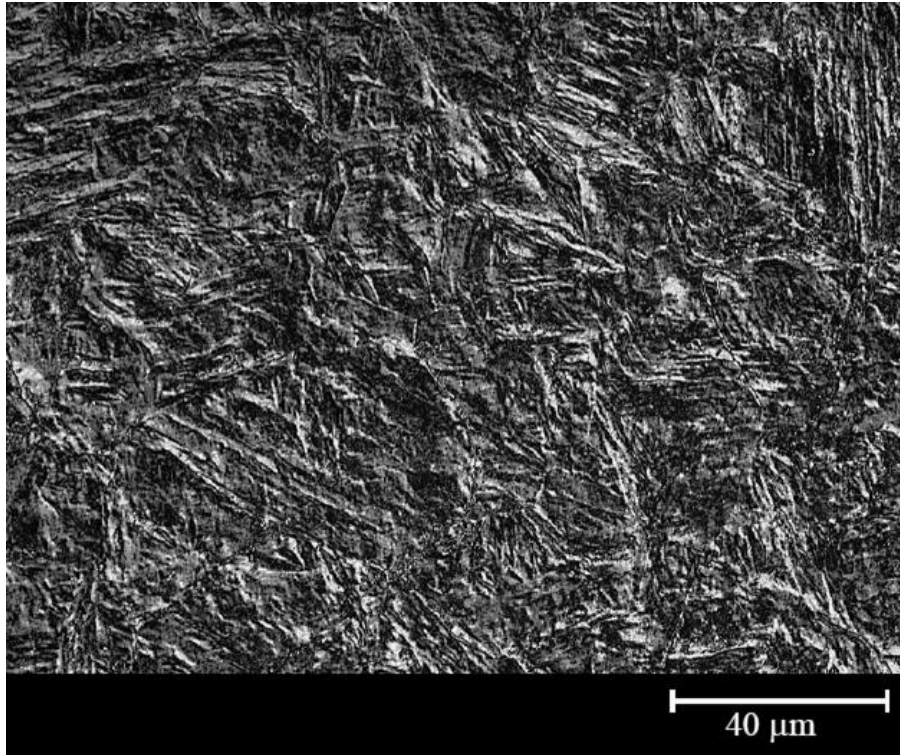


Figura 15. Microestrutura do aço *AISI 420* no estado temperado, obtida empregando o recurso de *DIC* (*Diferencial Interference Contrast*). Amostra austenitizada a 1050°C durante 0,5 h em vácuo, e temperada ao ar. Reagente: Marble.

Na Figura 16 é apresentado o comparativo entre os padrões de DRX da amostra no estado de fornecimento (recozida) e temperado. Através da comparação entre os espectros, verifica-se que o pico da fase α - Fe (ferrita) sofreu uma redução de intensidade, associada à um aumento de largura e deslocamento para ângulos menores, o que constitui um indicativo do maior estado de tensão do reticulado cristalino e variação do parâmetro de rede, creditado à formação da fase α' (martensita), após têmpera. Verifica-se também, que os picos referentes às fases carboneto tipo Cr_{23}C_6 não são mais visíveis no espectro, indicando a sua solubilização após o tratamento de têmpera.

Após o resfriamento ao ar, na realização da têmpera, a película de óxido superficial formada nas faces das amostras foi removida por lixamento e polimento utilizando-se uma politriz automatizada Metkon modelo Gripo 1V. A operação de lixamento foi realizada fazendo uso de lixas de carboneto de silício (SiC) nas gramaturas entre 120 a 1200, e o polimento utilizando um disco de feltro e suspensão abrasiva de alumina (Al_2O_3) com partículas de 1 μm , de acordo com o procedimento descrito por Vander Voort e James (1992). O acabamento polido das superfícies apresentou valores de rugosidade média (Ra) de $0,07 \pm 0,008 \mu\text{m}$ para todas as amostras. Após polimento, as amostras foram limpas em banho

de ultrassom com álcool etílico por 10 minutos, secadas e introduzidas na câmara de tratamento de materiais por plasma (descrita no tópico seguinte e ilustrada na Figura 17).

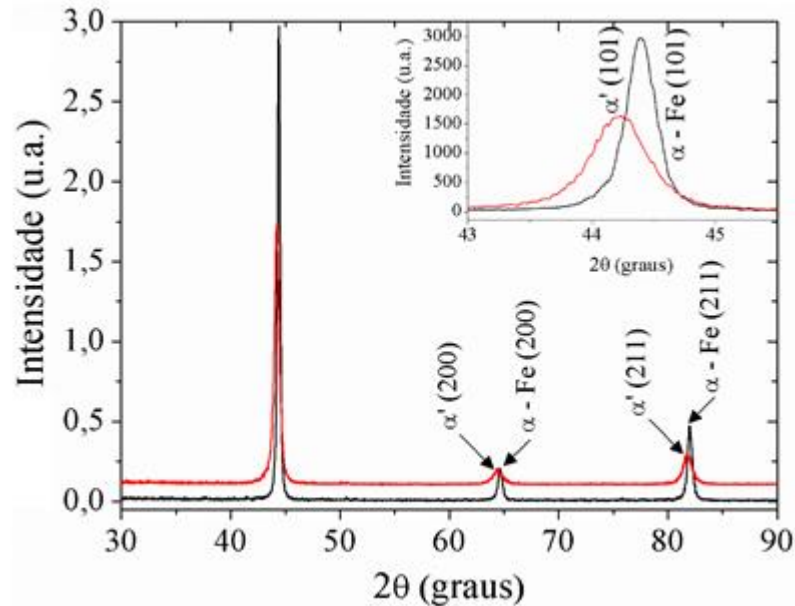
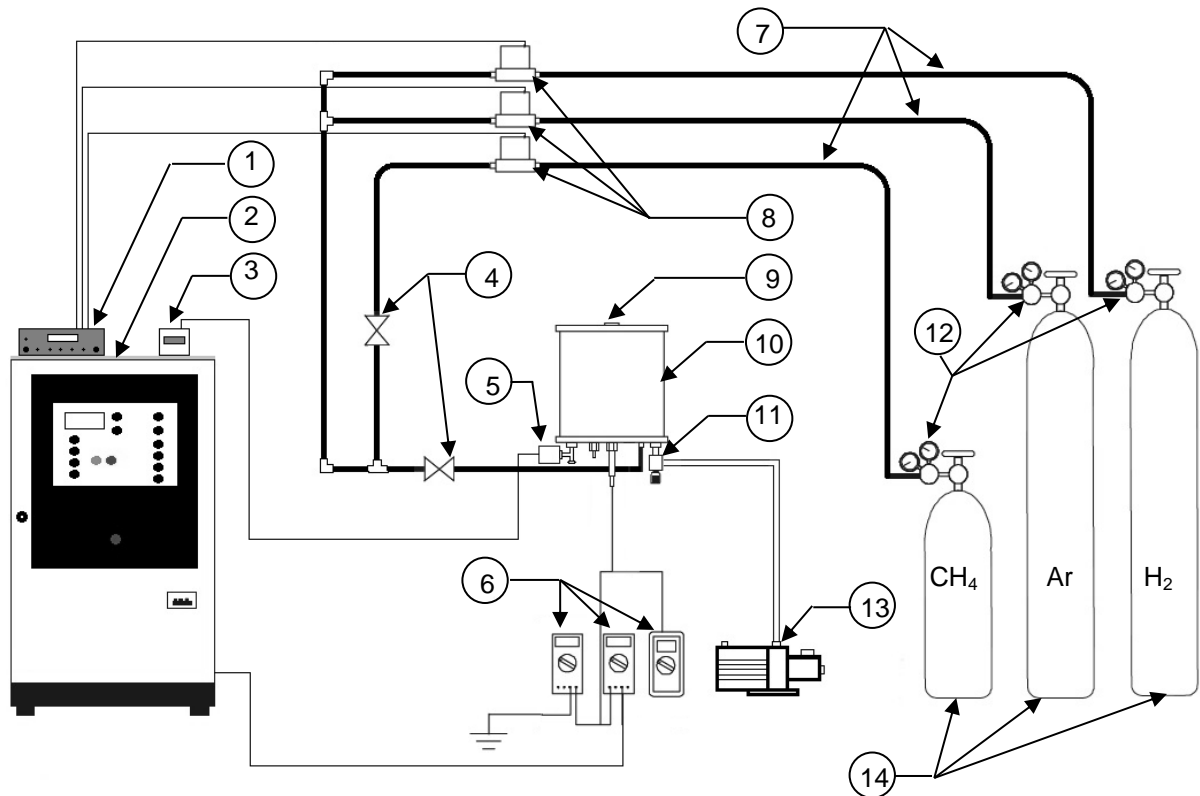


Figura 16. Comparativo entre os difratogramas obtidos para o aço *AISI* 420 no estado temperado (curva na cor vermelha) e no estado recozido (curva na cor preta) (apresentado na Figura 13). Amostra austenitizada a 1050°C durante 0,5 h, e temperada ao ar.

3.2 SISTEMA DE TRATAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA

Os equipamentos que compõem o sistema utilizado para a realização dos tratamentos de cementação assistida por plasma são apresentados esquematicamente na Figura 17. O reator é constituído de uma câmara de vácuo cilíndrica, de 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro, construída em aço inoxidável, contendo uma janela localizada sobre a tampa superior a qual possibilita a observação da descarga elétrica durante o tratamento. A vedação da câmara, entre o cilindro e as tampas, é realizada por anéis de silicone. O sistema é evacuado até uma pressão da ordem de 1,33 Pa (10^{-2} Torr), utilizando uma bomba mecânica de duplo estágio da marca Edwards com capacidade de vazão de $20,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$.

A pressão da câmara de vácuo foi medida por meio de um manômetro capacitivo da marca MKS modelo 626B com faixa de medição de 0 a $1,33 \times 10^3$ Pa (0 a 10 Torr). A alimentação e leitura da pressão é realizada por um display marca MKS modelo PDR 2000 interligado à uma válvula borboleta automatizada, controlada por um controlador marca NOVUS modelo PID N1200 que determina a pressão do sistema.



- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1 – Controlador de vazão | 8 – Fluxímetros mássicos |
| 2 – Fonte de tensão | 9 – Janela de visualização |
| 3 – Display digital para leitura da pressão | 10 – Câmara de vácuo |
| 4 – Válvulas | 11 – Válvula borboleta automatizada |
| 5 – Manômetro capacitivo | 12 – Manômetros |
| 6 – Multímetros | 13 – Bomba de vácuo |
| 7 – Tubulação de alimentação dos gases | 14 – Cilindros de gases |

Figura 17. Desenho esquemático do sistema de tratamento de materiais por plasma.

A tubulação de alimentação dos gases é construída em tubos de cobre, de 6,35 mm de diâmetro, e as conexões são de latão. O controle do fluxo de gases é realizado por três fluxímetros mássicos marca Edwards modelo 825 série B. Dois desses fluxímetros apresentam capacidade máxima de fluxo de 500 *sccm* e um de 5 *sccm* (*standard cubic centimeter per minute*), ou seja, $8,33 \times 10^{-6}$ e $8,33 \times 10^{-8} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$, respectivamente. Os dois primeiros correspondem à tubulação de Hidrogênio e Argônio, e o último, à de Metano. O controle e alimentação dos fluxímetros é feito por meio de um controlador de fluxímetros marca Edwards tipo 1605. A alimentação de gás foi realizada por meio de garrafas de Hidrogênio, Argônio e Metano ultrapuros (pureza de 99,999% para H₂ e Ar, e 99,995 % para o CH₄), com os reguladores de pressão de ambas as garrafas ajustados em 3 kgf cm⁻² no manômetro de baixa pressão.

Utilizou-se uma fonte de tensão pulsada (4,2 kHz), com forma de onda retangular com período de pulso (t_{ON+OFF}) de 240 μ s, tempo de pulso ligado (t_{ON}) podendo variar no intervalo entre 10 e 230 μ s e tensão entre 400 e 700 V. A potência média fornecida ao plasma pela fonte é controlada pelo tempo do pulso ligado.

Os parâmetros da descarga foram medidos por multímetros marca Minipa modelo ET2045 e ET2700 (medindo, nessa ordem, tensão e corrente). A temperatura foi medida utilizando-se um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço *AISI* 310 e isolamento cerâmico, com erro máximo, na faixa de medição de 0 a 1260°C, de $\pm 0,75\%$ do fundo de escala. As leituras de temperatura do termopar foram tomadas através de termômetro marca Minipa modelo MT 600.

No intuito de se reduzir o número de tratamentos necessários para o processamento das amostras, optou-se por adotar um dispositivo porta amostra (Figura 18 e Figura 19) que permitisse o tratamento concomitante de três amostras por ciclo de processamento. As amostras foram arranjadas no suporte de modo a permitir que ambas as suas faces planas fossem cementadas, duplicando-se assim a área disponível à caracterização.

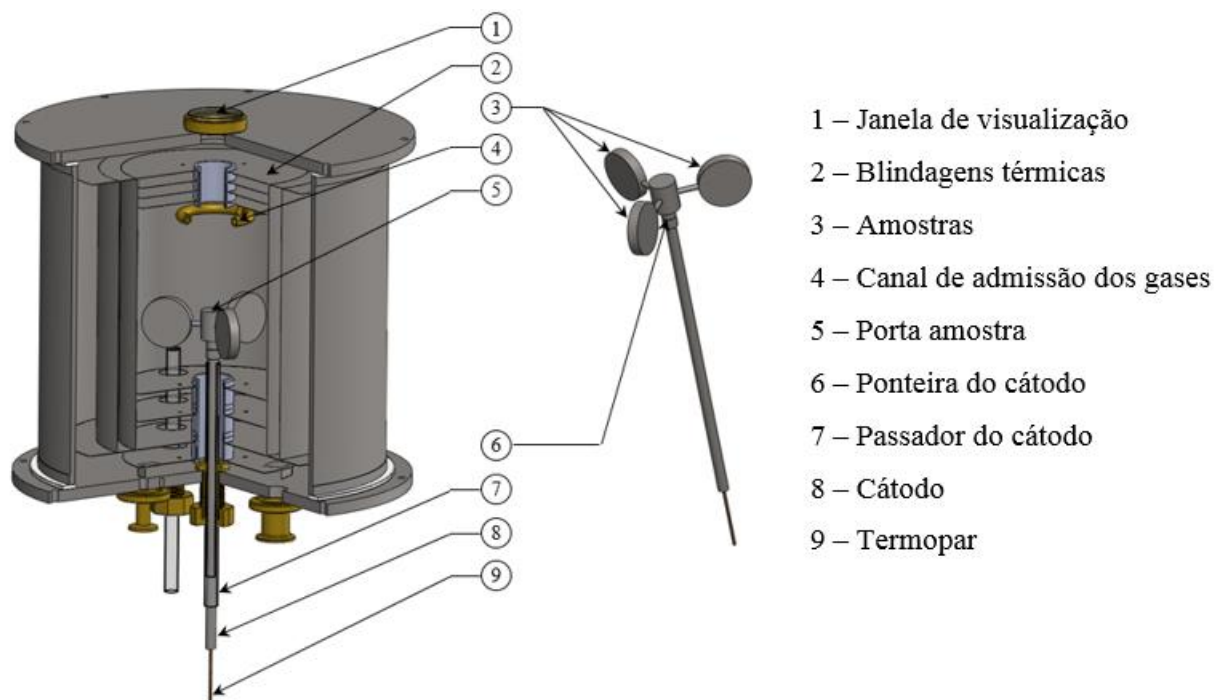


Figura 18. Representação esquemática da câmara de vácuo e do detalhe da amostra.

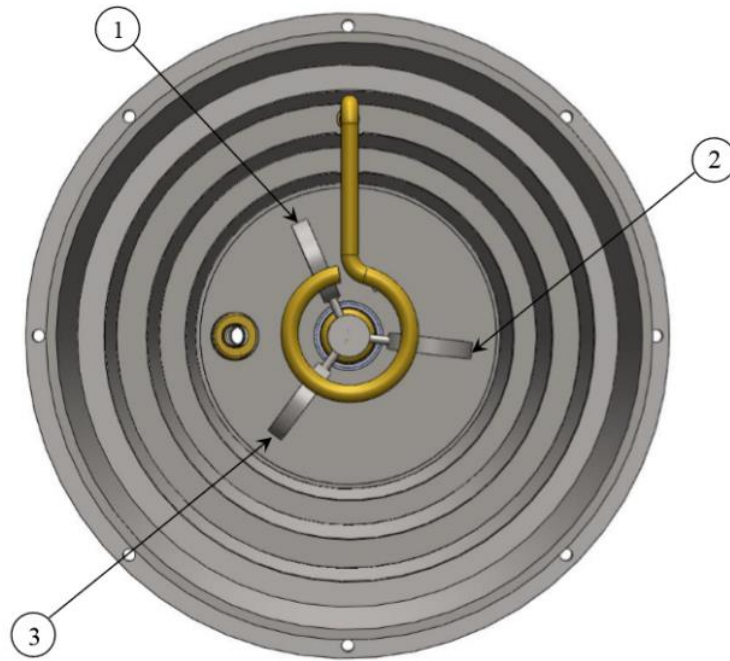


Figura 19. Vista superior da câmara de vácuo indicando a posição de cada amostra sobre o porta amostra

3.3 PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Para avaliar a resposta do material ao tratamento aplicado, foram escolhidas as variáveis que exercem maior grau de influência sobre suas propriedades, no caso a temperatura e o tempo de tratamento, conforme aponta a literatura (SCHEUER *et al.*, 2012^{b,c,d}; e SCHEUER *et al.*, 2013).

Foram assim definidas duas séries de tratamentos de cementação com a finalidade de estudar o efeito das variáveis citadas sobre as características microestruturais, propriedades mecânicas, comportamento tribológico e resistência à corrosão do material tratado. Em resumo, os tratamentos de cementação por plasma foram classificados da seguinte forma:

i) Série VTA (Estudo da influência da Variação da Temperatura de tratamento)

Os tratamentos desta série foram divididos em dois ciclos, sendo um destes realizado durante 8 h e outro por 12 h (Figura 20), empregando-se uma atmosfera de tratamento contendo 99,5%(80% H₂ + 20% Ar) + 0,50% CH₄, sob fluxo gasoso de $1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (100 sccm), a uma pressão de 400 Pa (3 Torr), aplicando-se uma tensão de pico de 700 V. As amostras destes dois ciclos foram cementadas por plasma nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500°C.

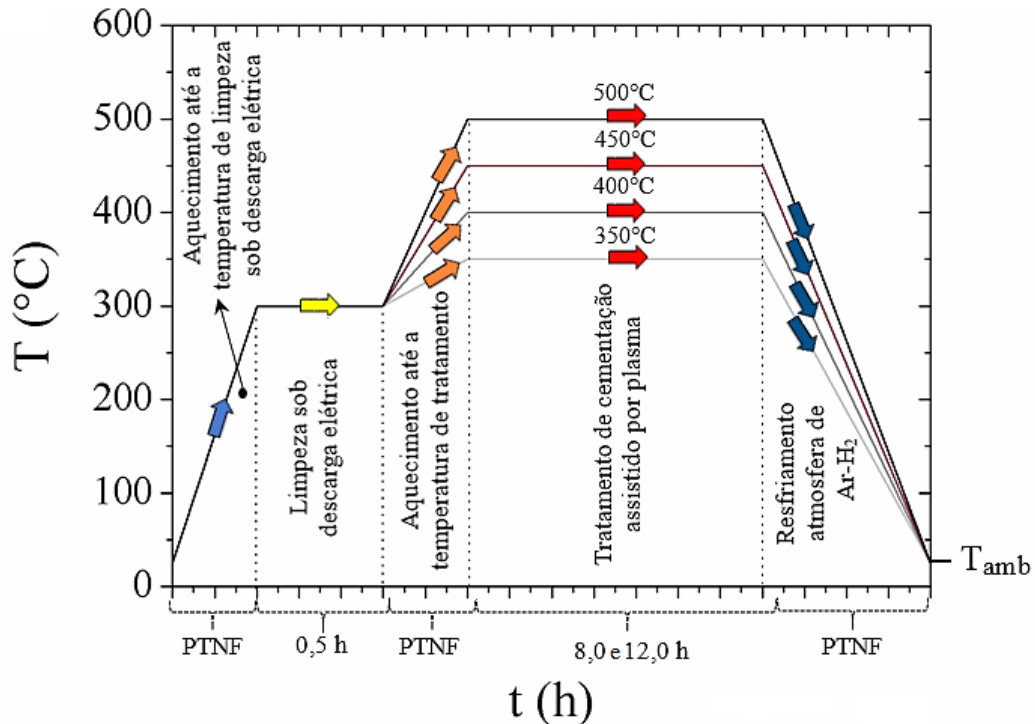


Figura 20. Ilustração dos ciclos empregados nos tratamentos de cementação para a série VTA. Tratamentos realizados por 8 e 12 h.

ii) Série VTO (Estudo da influência da Varição do Tempo de tratamento):

Nestes experimentos a variável é o tempo de processamento, tendo sido realizados tratamentos com duração de 12, 24, 36 e 48 h, para o ciclo realizado a 400 °C; e de 4, 8, 12 e 16 horas, para o ciclo de 450 °C (Figura 21). Os demais parâmetros do plasma aqui empregados foram os mesmos daqueles utilizados na série VTA.

Conforme pode ser visualizado nas Figura 20 e Figura 21, o processo de cementação por plasma aqui adotado foi dividido em cinco etapas distintas, a saber:

- 1ª – Aquecimento por plasma a partir da temperatura ambiente até a temperatura de limpeza de 300 °C, por meio do aumento da energia transferida ao plasma através do incremento do valor do t_{ON} , sob fluxo de H₂ e Ar (na proporção 4:1, respectivamente), mantendo-se os demais parâmetros idênticos aos usados no tratamento;
- 2ª – Limpeza sob plasma (*sputtercleaning*) por 0,5 h, através do bombardeamento da superfície das amostras pelas espécies rápidas do plasma (íons e elétrons), para

eliminação do filme de óxido passivo, limpeza e ativação das superfícies em tratamento;

- 3ª – Adição do metano à mistura gasosa e aquecimento até a temperatura de tratamento, ao final da etapa de limpeza, controlando-se o valor do t_{ON} ;
- 4ª – Tratamento de cementação assistida por plasma; e,
- 5ª – Desligamento da descarga e interrupção do fornecimento de CH_4 ao final do tratamento, com resfriamento sob a atmosfera de Ar e H_2 até a temperatura ambiente.

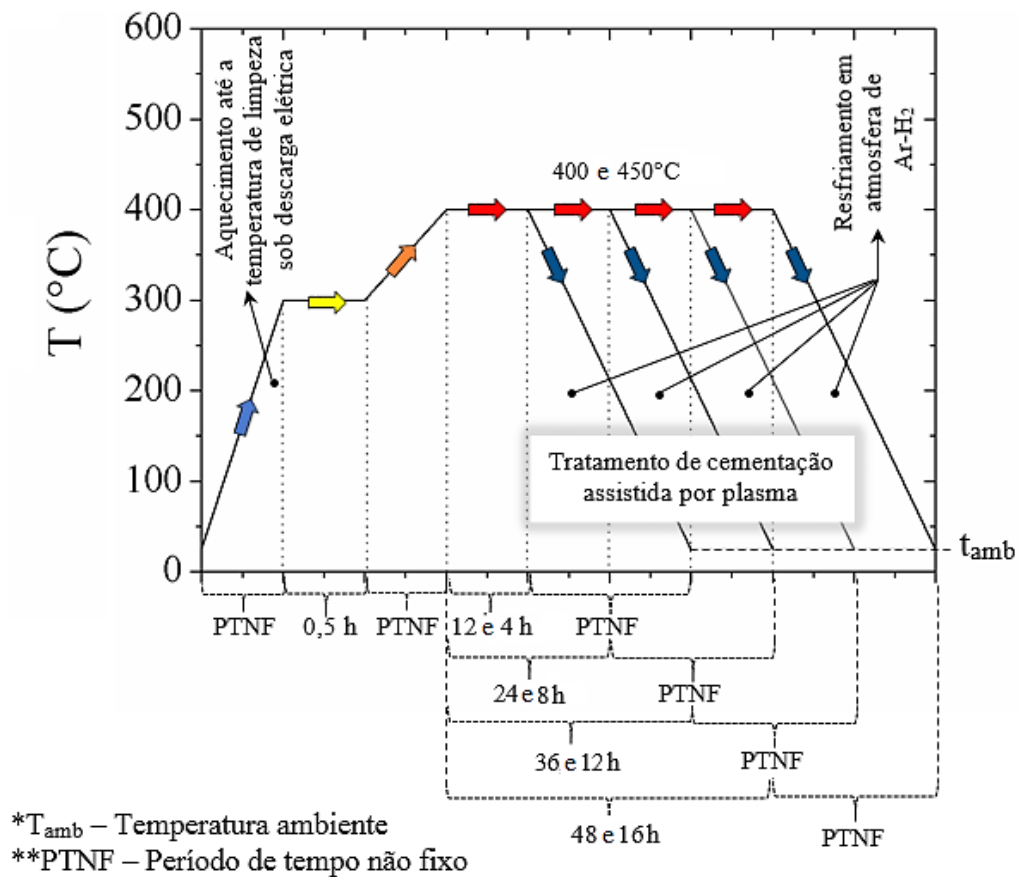


Figura 21. Ilustração dos ciclos empregados nos tratamentos de cementação para a série VTO. Tratamentos realizados por 400° C e 450° C.

No Apêndice B seção B.2, é apresentado o detalhamento das definições das séries VTA e VTO, para as quais usou-se sequências numéricas estabelecidas por meio de progressão aritmética (Tabela 12), bem como a codificação completa das amostras aqui estudadas (Tabela 13). A título de exemplo, a codificação VTA_8350 pertence à série VTA, que visa o estudo da influência da temperatura de tratamento, com tratamento realizado durante 8 h (ciclo), na temperatura de 350° C (condição). Este modelo aqui ilustrado de codificação está devidamente detalhado para todas as condições no Apêndice B.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS

As amostras cementadas foram caracterizadas microestrutural e mecanicamente. Além disso, para as amostras da série VTA, foi determinada, também, a energia de ativação para difusão do carbono, e para a série VTO a constante cinética de crescimento da camada cementada no aço *AISI 420*. As amostras utilizadas para realização das caracterizações aqui descritas foram aquelas localizadas na posição 1 ilustrada na Figura 19. Na sequência é apresentada a descrição detalhada dos insumos e métodos utilizados para efetuar as caracterizações supracitadas.

3.4.1 Caracterização mecânica

3.4.1.1 Determinação do endurecimento superficial – dureza Vickers

O endurecimento superficial das amostras tratadas foi determinado através da realização de medidas de dureza por meio de um durômetro marca Shimadzu modelo HMV-2T, equipado com um penetrador piramidal tipo Vickers. As medições de microdureza foram realizadas na região exposta ao plasma (superfície da amostra), e na região central da amostra – em seu núcleo (área não exposta ao plasma após corte da amostra). A fim de determinar a dureza efetiva da camada superficial, fez-se uso da carga de 25 gf (≈ 250 mN). Esta carga menor apresenta uma profundidade de indentação menor e, por conseguinte, um menor efeito da dureza do núcleo do substrato não alterado quimicamente, sobre os valores medidos de dureza da superfície cementada. O tempo de aplicação de carga utilizado foi de 15 segundos, sendo o mesmo método repetido para as medições feitas no centro das amostras (núcleo). Antes da realização das medições, um bloco de calibração (#EP9716400) foi utilizado para verificar o estado do equipamento. Um resumo das condições utilizadas nas medições de dureza são apresentados na Tabela 14 contida no Apêndice B, seção B.3. A metodologia empregada para realização das medições de dureza seguiu o estipulado na norma ABNT NBR 6672/81. O detalhamento de todo o procedimento aqui utilizado, bem como os cortes feitos nas amostras para a realização das medições de dureza e demais caracterizações podem ser encontrados na Figura 94 do Apêndice B, Seção B3). O número mínimo de medições foi determinado considerando uma precisão de 30 HV (o erro de leitura do equipamento é de 25 HV) e um intervalo de confiança de 95%.

3.4.1.2 Indentação instrumentada – nanodureza, módulo de elasticidade e nanoriscamento

Além da determinação da dureza superficial em escala Vickers, também foi empregada a técnica de nanoindentação para a determinação das propriedades mecânicas (nanodureza e módulo de elasticidade) das amostras cementadas. Para a realização destas medidas utilizou um penetrador piramidal do tipo Berkovich. As medidas foram realizadas utilizando equipamento Nano Indenter XP da marca MTS Systems, e observando-se a norma *ISO 14577*. A descrição completa do uso da técnica de nanoindentação no presente trabalho é apresentada no Apêndice B, seção B.4. Na seção citada também é apresentada um resumo dos parâmetros empregados nos ensaios relatados nesse tópico (Tabela 15).

3.4.1.3 Determinação da profundidade de endurecimento – perfil de dureza

A profundidade de endurecimento foi determinada através de medições do perfil de dureza na seção transversal da amostra, utilizando um durômetro marca Shimadzu tipo HMV-2T composto por um sistema de posicionamento da mesa de fixação das amostras dotado de dois micrômetros digitais. As leituras de perfil de dureza foram realizadas na mesma amostra utilizada para as medições de dureza topo e nanodureza. Detalhes adicionais dos ensaios de perfil de dureza são descritos no Apêndice B, seção B.5, e um resumo dos parâmetros adotados são apresentados na Tabela 16. De modo similar às medidas de dureza superficial, o número de medições foi determinado considerando uma precisão de 30 HV e um intervalo de confiança de 95%.

3.4.2 Caracterização microestrutural e superficial

3.4.2.1 Análise metalográfica

As amostras cortadas e embutidas para realização dos ensaios de perfil de dureza (item 3.4.1.3), foram preparadas metalograficamente seguindo a metodologia descrita por Vander Voort e James (1992). Estas foram inicialmente lixadas com lixas de carboneto de silício nas gramaturas entre 120 à 1200 e, posteriormente, polidas mecanicamente utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com partículas de 1 μm .

Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico por 10 minutos. Para efetuar o lixamento e polimento dessas amostras, utilizou-se uma politriz lixadeira metalográfica marca Fortel, modelo PLF. Para realizar a limpeza em ultrassom das amostras, utilizou-se uma lavadora ultrassônica marca Unique, modelo Maxiclean 700.

As observações microestruturais foram realizadas após submeter às amostras ao ataque químico utilizando o reagente Marble (4 g de Cu_4SO_4 + 20 ml de HCl + 20 ml de H_2O). O ataque foi realizado mergulhando as amostras na solução durante um período de 5 segundos sob agitação manual. Para caracterizar visualmente a ocorrência de sensibilização, algumas amostras foram submetidas, também, ao ataque químico utilizando o reagente Nital-10% (10% de HNO_3 + 90% de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

As amostras foram examinadas por microscopia ótica, fazendo uso de um microscópio ótico marca Olympus BX51M, equipado com uma câmera CCD (Dispositivo de carga acoplada) para aquisição digital das imagens. Esse equipamento possui um sistema de aquisição de imagem acoplado a um computador provido de um software (ImagePro-Plus®) como ferramenta de auxílio para análise das imagens capturadas. Os recursos desse software foram utilizados para determinar a espessura da camada externa, sendo as leituras dos valores desta realizados em pontos distintos ao longo da superfície das amostras tratadas, sendo o número mínimo de medições determinado considerando um intervalo de confiança de 95%.

3.4.2.2 Cinética do processo de cementação do aço AISI 420

O estudo da cinética do processo de cementação assistida por plasma sobre o aço AISI 420 foi realizado objetivando determinar a energia de ativação e a constante cinética de crescimento da camada cementada no substrato em estudo.

A energia de ativação, considerando o processo somente dependente da difusão do carbono, foi determinada utilizando os resultados dos ciclos que compõe a série VTA. Para cada temperatura de tratamento foi determinada a espessura da camada cementada (através da análise metalográfica descrita no item anterior 3.4.2.1), e por perfil de microdureza para a camada de difusão (determinado através do método descrito no item 3.4.1.3). Os resultados foram então tratados considerando que o coeficiente de difusão varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius, e que a espessura da camada tratada é proporcional à raiz quadrada do produto entre o coeficiente de difusão e o tempo de tratamento, conforme apresentado anteriormente pela Eq. (3).

Com estas considerações é possível obter a Eq. (5), a qual corresponde a extrapolação de Arrhenius.

$$\ln(d) = cte - \frac{Q_d}{2RT} \quad (5)$$

onde: d corresponde a espessura da camada, Q_d a energia de ativação para difusão (Jmol^{-1}), R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), e T corresponde a temperatura absoluta (K).

Após aplicar a linearização aos pontos experimentais, traçou-se um gráfico $\ln d = f(1/T)$, e ajustou-se a reta. Pelo coeficiente angular desta reta foi calculada a Energia de Ativação para a "difusão do carbono" no aço AISI 420.

A constante cinética de crescimento da camada cementada foi calculada utilizando os resultados dos ciclos que compõe a série VTO. Para cada tempo de tratamento foi determinada a espessura da camada cementada, através da análise metalográfica e perfil de microdureza. A constante cinética foi calculada considerando que a cinética do processo obedece uma lei de crescimento parabólico (SOMERS e MITTEMEIJER, 1995). A partir dessa consideração, os resultados da espessura da camada tratada foram linearizados na forma de $d^2 = f(t)$, e o coeficiente de difusão aparente foi determinados pelo coeficiente angular da reta ajustada.

3.4.2.3 Determinação das fases presentes no material – DRX

Com o intuito de identificar os compostos formados nas camadas produzidas pelo tratamento de cementação por plasma, a evolução e determinação das fases presentes nestas foi feita aplicando a técnica de difratometria de raios-X (DRX), na configuração Bragg-Brentano (θ - 2θ) e ângulo de incidência rasante. Para tanto, fez-se uso de um difratômetro marca Shimadzu, modelo XDR 7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. O tubo de raios X opera em tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 20 mA. O intervalo de varredura para a configuração θ - 2θ foi entre 30 à 90°, com velocidade de varredura de 0,1 θ/min , de modo a melhorar a relação sinal/ruído das medidas. Para a configuração ângulo de incidência rasante, o intervalo de varredura adotado foi entre 36 à 50°, com velocidade de varredura de 0,25 θ/min , fixando-se o ângulo de incidência em 1, 3 e 5°. Na Tabela 17 contida no Apêndice B, seção B.6 são resumidos os parâmetros adotados nas análises por DRX.

As fases foram determinadas através da comparação dos espectros de difração obtidos, com cartas do *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)* através do *software Search Match* o qual corresponde à um aplicativo instalado junto ao microcomputador utilizado para operação do difratômetro. As cartas do *JCPDS* apresentam as distâncias interplanares “d”, os ângulos de difração (2θ), as intensidades de reflexão (I), e os índices (h k l) referentes a cada pico de difração de uma fase.

3.4.2.5 Determinação das características superficiais

As características superficiais (rugosidade e topografia) das amostras cementadas foram determinadas utilizando um microscópio confocal laser marca Olympus, modelo LEXT OLS 3000.

3.4.3 Caracterização da resistência à corrosão

A resistência à corrosão das amostras cementadas foi avaliada por meio de dois ensaios distintos: potencial de circuito aberto e polarização cíclica. Os ensaios foram realizados utilizando um potenciostato marca Ivium *Technologies*, modelo Ivium-n-Stat, o qual é interfaceado à um microcomputador através do qual foi feita a aquisição dos dados por meio do programa *Analysis M352*. Em ambos os ensaios utilizou-se a mesma célula eletroquímica, ilustrada esquematicamente na Figura 22 (construída de acordo com a norma *ASTM G-150-99*).

Para a realização dos ensaios eletroquímicos empregou-se um sistema composto por três eletrodos: o contra eletrodo de grafite (o qual tem como função gerar uma diferença de potencial em relação ao eletrodo de trabalho, induzindo assim a uma corrente elétrica), o eletrodo de referência de calomelano saturado (o qual serve como referência para o potencial do material avaliado), e o eletrodo de trabalho que constitui as amostras em estudo. A região de contato entre a amostra e o eletrodo de referência foi definida por meio de um orifício central de 8 mm de diâmetro presente na célula. Para promover a vedação entre a amostra e a célula eletroquímica, utilizou-se um anel de borracha (*o'ring*). Conforme pode ser visto na Figura 22, a célula eletroquímica apresenta um canal para circulação de água, objetivando impedir a estagnação da solução corrosiva junto ao anel de borracha, evitando, assim, a ocorrência do mecanismo de corrosão por fresta. A vazão de água adotada foi de, aproximadamente, 2 mL h⁻¹, de acordo com o estipulado pela norma *ASTM G-150-99*.

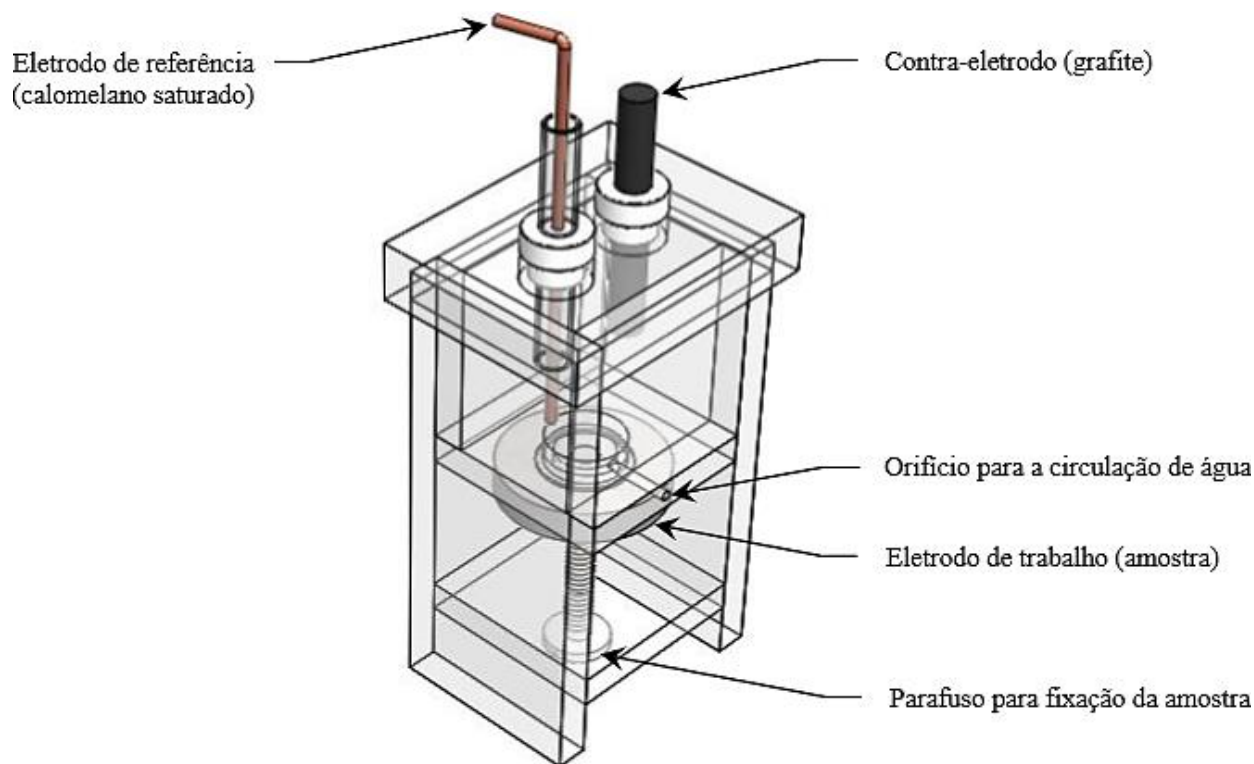


Figura 22. Ilustração da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.

Para a realização das caracterizações eletroquímicas foram empregadas as amostras cementadas na posição três indicada na Figura 19. Os corpos de prova foram ensaiados na condição de processamento sem nenhuma alteração (lixamento e/ou polimento).

Os ensaios eletroquímicos foram executados a temperatura ambiente ($25\text{ °C} \pm 2^\circ$), utilizando uma solução eletrolítica de cloreto de sódio $0,5\text{ mol/L}$ ($3,0\%$ de NaCl), obtida a partir da mistura de NaCl de alta pureza (99%) com água destilada. Os resultados obtidos constituem a média de, no mínimo, três observações.

Nos itens seguintes é descrita a metodologia empregada na realização destas caracterizações.

3.4.3.1 Ensaio de potencial de circuito aberto – OCP

O ensaio de potencial de circuito aberto (OCP) foi realizado com o objetivo de determinar, além do OCP, a tendência do material à dissolução ou à formação de um filme passivo no meio eletrolítico utilizado. Este ensaio foi realizado durante 1 h e consistiu na leitura do potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, sem aplicação de carga externa. A leitura do potencial em função do tempo foi efetuada pelo potenciostato.

3.4.3.2 Ensaio de polarização cíclica

O ensaio de polarização cíclica foi realizado no intento de determinar o potencial de corrosão e potencial de formação de *pite* no meio em análise. Este ensaio foi executado varrendo-se o potencial de *OCP* - 100 mV até a transpassivação, ou até ou uma densidade de corrente de 5 mA/cm², à uma velocidade de 1 mV/s, seguindo a norma *ASTM G-61*. As superfícies corroídas foram analisadas empregando-se microscopia ótica.

3.4.4 Caracterização tribológica

A resistência ao desgaste das amostras cementadas foi avaliada por meio de dois ensaios distintos: micro-abrasivo por esfera rotativa livre e desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco. Todos os ensaios tribológicos foram realizados em laboratório sem controle de temperatura, e em atmosfera ambiente. Nos itens seguintes são descritos os equipamentos e insumos, assim como, a metodologia empregada na realização destas caracterizações.

3.4.4.1 Ensaio de desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre

Os ensaios de avaliação da resistência ao desgaste micro-abrasivo das amostras tratadas foram realizados em um equipamento de ensaio de desgaste por micro-abrasão do tipo esfera rotativa livre marca CSM, modelo CaloWear. No Apêndice B, seção B.7 é ilustrado e descrito detalhadamente esse equipamento, como também, o procedimento e parâmetros adotados nesse ensaio.

3.4.4.2 Ensaio de desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco

Os ensaios de desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco foram realizados em um tribômetro marca CSM em condições não lubrificadas, conforme descrito e ilustrado detalhadamente no Apêndice B, seção B.8. Os ensaios foram desenvolvidos seguindo as orientações da norma *ASTM G-99-95*. Para a sua realização, utilizou-se as amostras cementadas na posição 2 (vide Figura 19).

4 DESCRIÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas no material tratado. A apresentação destes é feita de forma segmentada, sendo aqui apresentado somente um ciclo de cada série estudada: série VTA ciclo de 12 h, e série VTO ciclo de 400° C. Assim, inicialmente são mostrados os resultados da caracterização microestrutural, seguido pelos resultados obtidos através da caracterização mecânica, após aqueles alcançados por meio da caracterização eletroquímica e, por último, os resultados dos ensaios tribológicos. Os mesmos resultados obtidos para as séries VTA ciclo 8 h e VTO ciclo 450° C, serão apresentados no Apêndice C, seções C.2 e C.4, respectivamente.

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.1.1 Série VTA ciclo 12 h

As micrografias da seção transversal das amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma durante 12 h nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500° C são apresentadas na Figura 23 (a, b, c, d), respectivamente. Pode-se observar a presença de uma camada fina e contínua na superfície do material tratado, aqui chamada de camada externa (*outer layer*, segundo SCHEUER *et al.* 2012^{a,b} e SCHEUER *et al.* 2013), que, conforme indicado pelos padrões de difração de raios-X (DRX) (Figura 25, Figura 26 e Figura 27), é composta por uma solução sólida supersaturada de carbono no reticulado cristalino da martensita (ou seja, martensita expandida pelo carbono, ou α'_C) e por carboneto de ferro do tipo Fe_3C (cementita), e/ou eventualmente carboneto de cromo.

A aparente ausência de precipitados de carbonetos de cromo ao longo desta camada externa, para as amostras tratadas a 350, 400 e 450° C (na Figura 23 a, b, c, respectivamente), é sugerida pela comparação com a microestrutura obtida na Figura 23 (d), para a amostra cementada a 500 °C. Observa-se que o aspecto predominantemente branco da camada externa foi alterado, passando a apresentar áreas de aparência escura, a qual, indica a sensitização da referida superfície. Essa alteração na tonalidade da camada cementada é um indicativo de que a fase α'_C formada foi decomposta, o que ocorreu devido à sua natureza metaestável e à ação da temperatura de tratamento, com consequente formação de fases mais estáveis, como por exemplo, os carbonetos do tipo M_7C_3 e/ou $M_{23}C_6$. Para temperaturas de tratamento elevadas,

aqui consideradas acima de 450° C (ou seja, a 500° C), os elementos de liga do tipo substitucionais, que compõe o material tratado, adquirem uma mobilidade consideravelmente maior, o que permite a formação de uma ligação química entre estes com os elementos intersticiais (neste caso, o carbono), resultando na formação de carbonetos, cujo tipo a ser formado, bem como sua estequiometria, dependem da composição química da liga e do teor de carbono difundido (OZTURK e WILLIANSO, 2002; LI *et al.*, 2012).

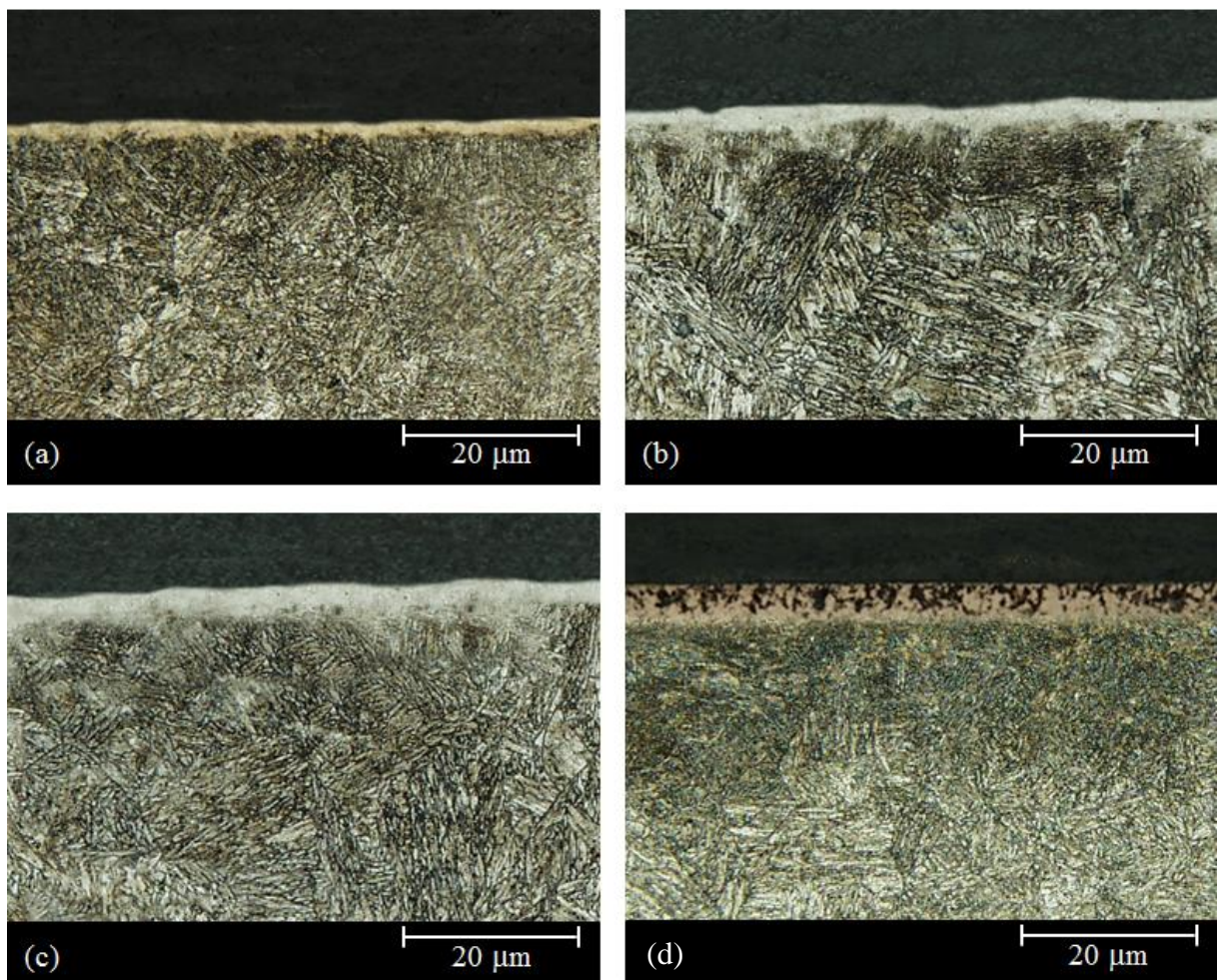


Figura 23. Micrografias da seção transversal das amostras cementadas por 12 h nas temperaturas de: (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa. Reagente: Marble.

Um estudo realizado por Li *et al.* (2002), cujo objetivo foi investigar a estabilidade térmica da fase γ_C (austenita expandida pelo carbono) formada no aço *AISI* 316 após tratamento de cementação por plasma, indicou que esta fase decompõe-se nas fases (Cr,Mo)C e Cr₂₃C₆ quando recozida acima de uma temperatura limite. Para o aço estudado, esta temperatura limite era de 400° C para tratamentos de longa duração (20 h). Verificou-se,

também, que a fase γ_C é mais estável termicamente que a fase γ_N (austenita expandida pelo nitrogênio), uma vez que, esta última, para uma mesma condição de tempo de tratamento, apresentou uma temperatura limite de estabilidade de 350° C. Dessa forma, tendo em vista a sensitização observada para a condição de tratamento VTA₁₂500, acredita-se que a temperatura limite de estabilidade térmica da fase α'_C para tratamentos de curta duração (exposições inferiores à 12 h) esteja entre 450 a 500 °C.

Por meio da Figura 23 também é possível verificar que a espessura da camada externa cresce com o aumento da temperatura de cementação. Os valores médios obtidos com o recurso de microscopia ótica são mostrados na Tabela 4, sendo os valores das leituras realizadas apresentados na Tabela 20 contida no Apêndice C, seção C.1. Diversos trabalhos encontrados na literatura apontam para a mesma tendência observada nesta tabela, o que pode ser atribuído ao incremento da difusividade dos elementos intersticiais com o aumento da temperatura de tratamento (SUN, 2005). Este comportamento é esperado para tratamentos termicamente ativados controlados pela difusão atômica.

Tabela 4. Espessura da camada externa obtida nas amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C.

Série	Valor médio (μm)	Desvio padrão (\pm)
VTA ₁₂ 350	1,8	0,13
VTA ₁₂ 400	2,2	0,16
VTA ₁₂ 450	2,6	0,21
VTA ₁₂ 500	3,5	0,15

Adicionalmente, verifica-se, também, a ocorrência de uma camada de difusão, a qual é evidenciada pela intensidade mais pronunciada do ataque químico na região logo abaixo à camada externa, o que é mais notado na micrografia da amostra cementada a 500° C (para as demais condições, a existência da camada de difusão é evidenciada pelos perfis de dureza apresentados na seção 4.2). Uma análise microestrutural das amostras cementadas por 12 h a 450 e 500° C (Figura 24), realizada utilizando o reagente Nital-10%² (usualmente aplicado para aços carbono) com exposição do material por 30 s, indicou que somente a camada

² O nital corresponde à um reagente químico metalográfico que não reage intensamente com aços inoxidáveis. Assim, somente regiões sensitizadas nestes materiais podem ser evidenciadas pelo ataque químico através deste reagente (ALLENSTEIN *et al* 2010). Para acelerar o processo de revelação, uma concentração maior que as usuais de 2 e 5%, foi aqui utilizada, no caso 10% de HNO₃.

cementada (camada externa + camada de difusão) obtida para o tratamento realizado a 500° C foi atacada quimicamente. Isso se deve à diminuição do teor de Cr retido em solução sólida na região próxima à superfície, em função da intensa precipitação de carbonetos de cromo, o que é confirmado pelos dados de DRX apresentados nas Figura 25 e Figura 27. Outrossim, o fato da amostra cementada a 450 °C não sofrer ataque químico pelo Nital constitui uma evidência importante de que a resistência à corrosão da região da camada de difusão não foi significativamente reduzida para a amostra cementada nesta condição. O mesmo comportamento observado para a amostra tratada a 450 °C foi verificado para àquelas cementadas em temperaturas inferiores. Esta evidência será confirmada, à frente, quando do estudo da resistência a corrosão das amostras aqui estudadas descrita no tópico 4.3.

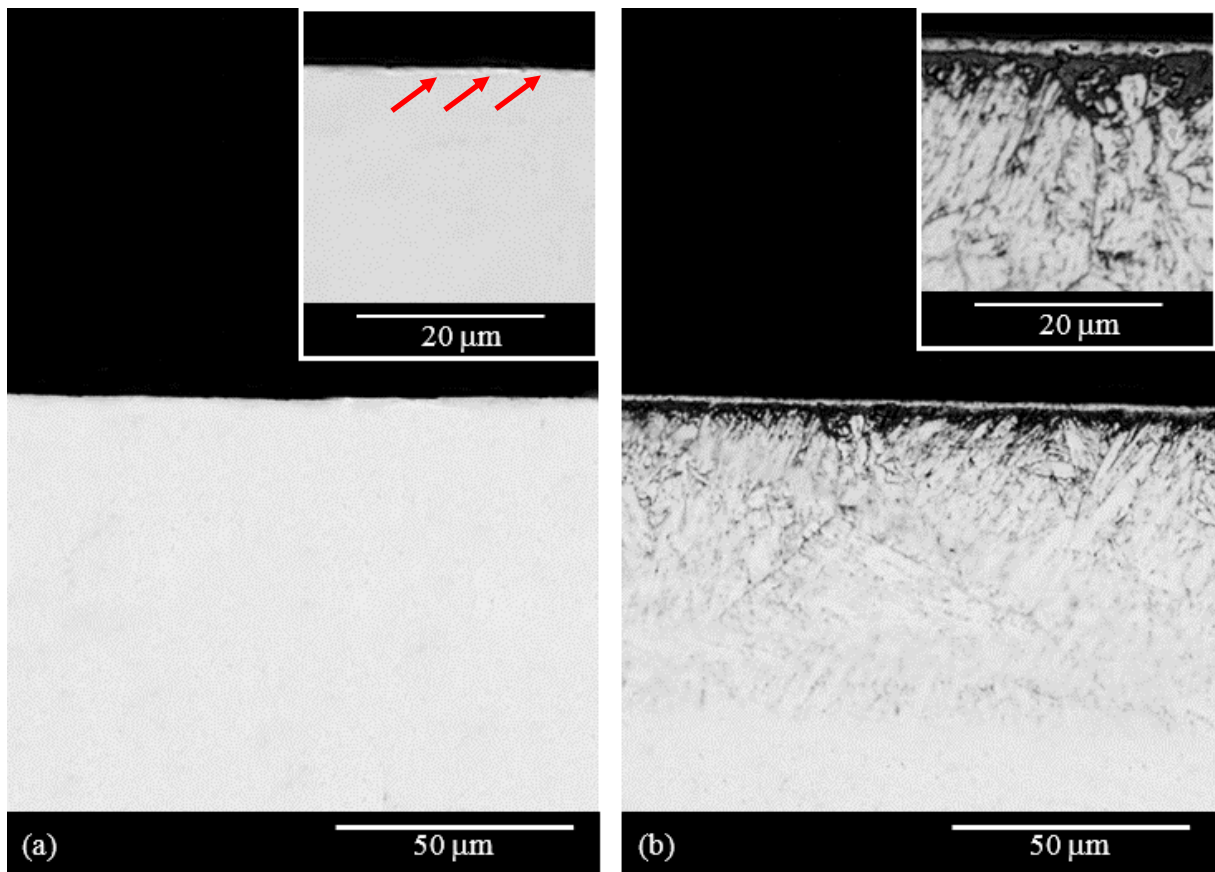


Figura 24. Micrografias da seção transversal das amostras cementadas a 12 h por (a) 450° C e (b) 500° C e atacadas quimicamente por 30s utilizando o reagente Nital-10%. Setas indicam indícios de revelação da camada externa.

Os padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ das amostras não tratada e cementadas por 12 h nas temperaturas entre 350 e 500° C são apresentadas na Figura 25. Para a faixa de varredura de ângulo 2θ realizada entre 30 – 60°, a amostra não tratada apresenta

somente uma reflexão para o ângulo de $44,18^\circ$, a qual é atribuída à fase martensita (α'). Após a realização do tratamento, mudanças significativas são observadas nos padrões de DRX. Considerando as amostras cementadas a 350 , 400 e 450°C , pode-se observar que o pico α' sofreu um aumento na sua largura e um ligeiro deslocamento para ângulos 2θ menores, no caso para $\sim 44^\circ$, indicando uma expansão do parâmetro de rede e, conseqüentemente, a formação de tensões residuais compressivas. Isso se deve à difusão de carbono para o interior da matriz martensítica, como consequência da aplicação do tratamento de cementação, o que promove o aumento do teor de C retido em solução sólida no reticulado cristalino da mesma (tendo em vista que a estrutura martensítica corresponde à solução sólida supersaturada de carbono na estrutura do Fe- α , supõe-se que os átomos de carbono venham a ficar segregados juntos as discordâncias). Essa fase foi nomeada martensita expandida pelo carbono (α'_C) por Frandsen *et al.* (2006), e posteriormente, por Scheuer *et al.* (2012^a), em analogia à fase martensita expandida pelo nitrogênio (α'_N), descoberta por Kim *et al.* (2003). Para as condições de tratamento de menor temperatura, os picos de α'_C são menos evidentes e aparecem como uma assimetria do pico da fase α' . Os picos que ocorrem nos ângulos 2θ de $39,49$; $40,62$; $43,46$ e $45,84^\circ$ correspondem à fase Fe_3C (ou M_3C), em consonância com os trabalhos de Abed El-Rahman *et al.* (2004), El-Hossary *et al.* (2001), El-Hossary *et al.* (2009), e Li e Bell (2007). Apesar da ausência dos picos referentes às fases do tipo carboneto de cromo, a sua ocorrência não pode ser completamente descartada, uma vez que, as posições destes, em alguns casos, se sobrepõe com os da cementita. É importante salientar que a técnica utilizada não identifica a precipitação nanométrica de fases secundárias, as quais foram evidenciadas nos trabalhos de Cao *et al.* (2003) e Zagonel *et al.* (2012). No entanto, mesmo que o Cr possa estar presente junto ao Fe nos carbonetos do tipo M_3C , as microestruturas apresentadas na Figura 23 (a,b,c) e Figura 24 (a) reforçam a suposição de que não ocorre precipitação de carbonetos de cromo, nem de empobrecimento da matriz em cromo, uma vez que, a camada externa e de difusão não apresentam-se sensibilizadas. Por outro lado, para a amostra cementada a 500°C , foi verificado uma intensa precipitação de carbonetos. No entanto, considerando-se a expansão dos picos e, tendo em vista a sobreposição dos picos de carboneto de Cr com os da cementita, os padrões de DRX não são suficientes para garantir a ocorrência da precipitação de carbonetos de Cr na superfície tratada, nesta condição. Porém, a probabilidade de ocorrência da precipitação é bastante elevada (considerando a condição VTA₁₂₅₀₀), uma vez que, sua ocorrência é evidenciada pela sensibilização observada nas micrografias da Figura 23 (d) e Figura 24 (b). O

padrão de DRX da condição VTA₁₂500 evidenciou reflexões das fases carboneto de Cr do tipo Cr₂₃C₆ para os ângulos de 2θ de 37,76; 48,10; 51,59 e 57,55°, e Cr₇C₃ para 39,49 e 48,10, e da fase Fe₃C para 37,76; 39,78; 40,62; 43,73; 45,84; 48,76 e 55,96. Finalmente, pode ser observado que, à 500° C, o pico da fase α'_C desapareceu dando lugar à fase α-Fe para 44,28°. Neste caso, supõe-se que a maior parte do carbono presente na célula tetragonal de corpo centrado (TCC), precipitou na forma de carbonetos (conforme já evidenciado nas micrografias apresentadas nas Figura 23 (d) e Figura 24 (b)), promovendo a transformação da estrutura tetragonal para cúbica (CCC).

A Tabela 21 contida no Apêndice C, seção C.1 apresenta a sumarização das fases evidenciadas pelos padrões de DRX apresentados na Figura 23. Nesta, além das fases são apresentados também os ângulos 2θ onde estas ocorrem, a simetria da célula cristalina, os índices de Miller dos planos, assim como o código das cartas do *JCPDS* a partir das quais as reflexões foram identificadas.

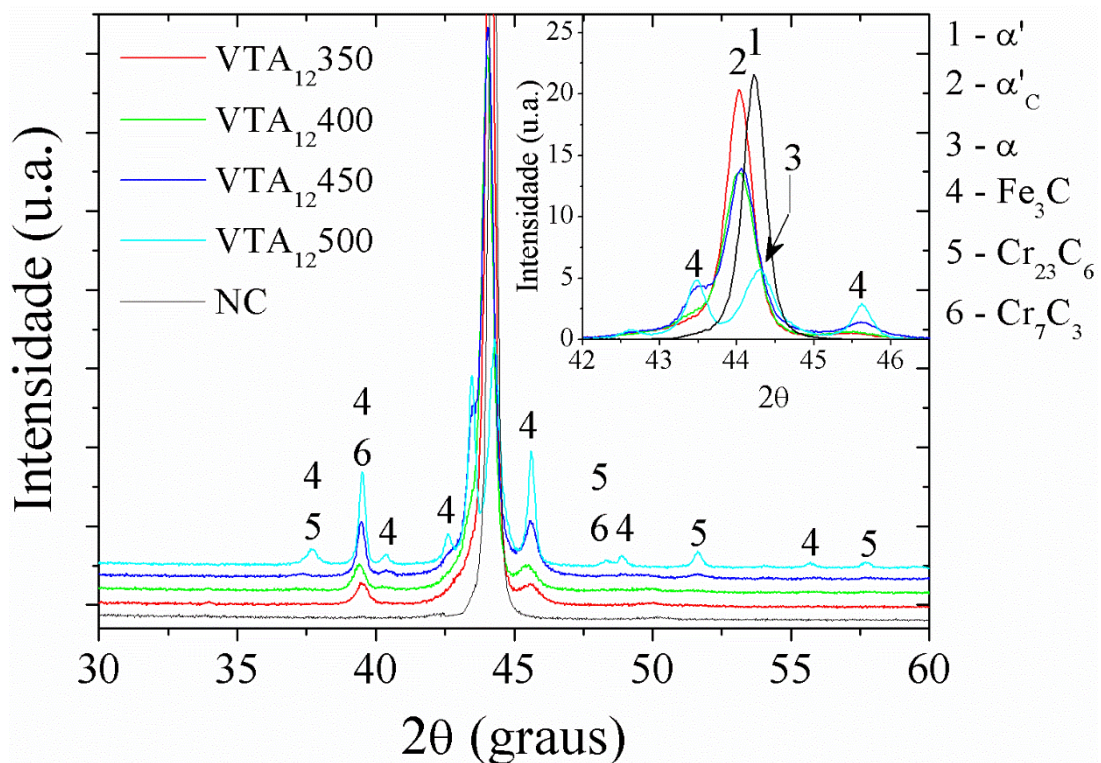


Figura 25. Padrões de difração de raios X na configuração θ -2 θ das amostras não tratada e cementadas por plasma durante 12 h a 350, 400, 450 e 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6}$ Nm³ s⁻¹, e pressão de 400 Pa.

Com o objetivo de refinar o processo de análise das fases formadas na camada cementada, padrões de DRX realizados nas profundidades de 1,6; 14,2; e 38,6 μm, obtidas

após sucessivas remoções de material por polimento, são apresentados na Figura 26³. Verifica-se que os picos de Fe_3C (para $39,78$ e $45,96^\circ$, respectivamente) desapareceram após retirada de material igual ou superior à profundidade de $14,2 \mu\text{m}$, a contar da superfície. Para as profundidades de remoção de material aqui obtidas, a profundidade exata para a qual a fase carboneto deixa de existir nos referidos padrões de DRX não pode ser determinada, porém a mesma seguramente ocorre para algum valor entre $1,6$ e $14,2 \mu\text{m}$. Assim, pode-se assumir que a fase carboneto estaria presente preferivelmente junto à superfície da amostra cementada. Este resultado, merece ser destacado, pois é forte indicativo de que a cementita está presente na camada mais exterior, aqui chamada de camada externa (conforme discutido anteriormente). Além disso, observa-se que todas as varreduras feitas em diferentes profundidades na amostra tratada indicaram a ocorrência do pico da fase α'_c . No entanto, pode-se verificar que este apresenta uma diminuição da sua expansão (deslocamento do pico para a direita), sendo esta redução mais pronunciada quanto maior a profundidade de medição após remoção. Isso está relacionando ao teor decrescente de carbono no reticulado da martensita, com o aumento da distância em relação à superfície. Outrossim, pode-se constatar que o pico referente à fase martensita (α') está presente nos padrões obtidos a partir da superfície polida da amostra cementada, sendo mais visível quanto maior for a profundidade de varredura. Esse resultado está relacionado com a profundidade de penetração do feixe de raios X: para o caso das superfícies polidas, quanto maior for a porção de material removido, menor será a espessura da camada modificada, e assim, o feixe de raios X transpassa esta camada vindo a identificar o material adjacente, que constitui a fase original (α'). Finalmente, pode-se constatar que o pico da fase α' obtido a $38,6 \mu\text{m}$ de profundidade, apresenta tendência de deslocamento para ângulos 2θ maiores, quando comparados ao da amostra não tratada (curva em preto). Isso se deve ao efeito de revenimento ocorrido no substrato concomitantemente ao tratamento assistido por plasma, o qual promoveu a relaxação da estrutura.

³ A metodologia adotada para a determinação da profundidade de remoção de material correspondeu à leitura da altura da amostra após o polimento por meio de uma medidora de coordenadas CNC (Marca Mitutoyo, modelo Crysta-Plus M série 700). As dimensões foram aferidas em seis pontos distintos da amostra, sendo estes fixados previamente. As varreduras de DRX foram feitas no intervalo de 38 a 52° a uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$.

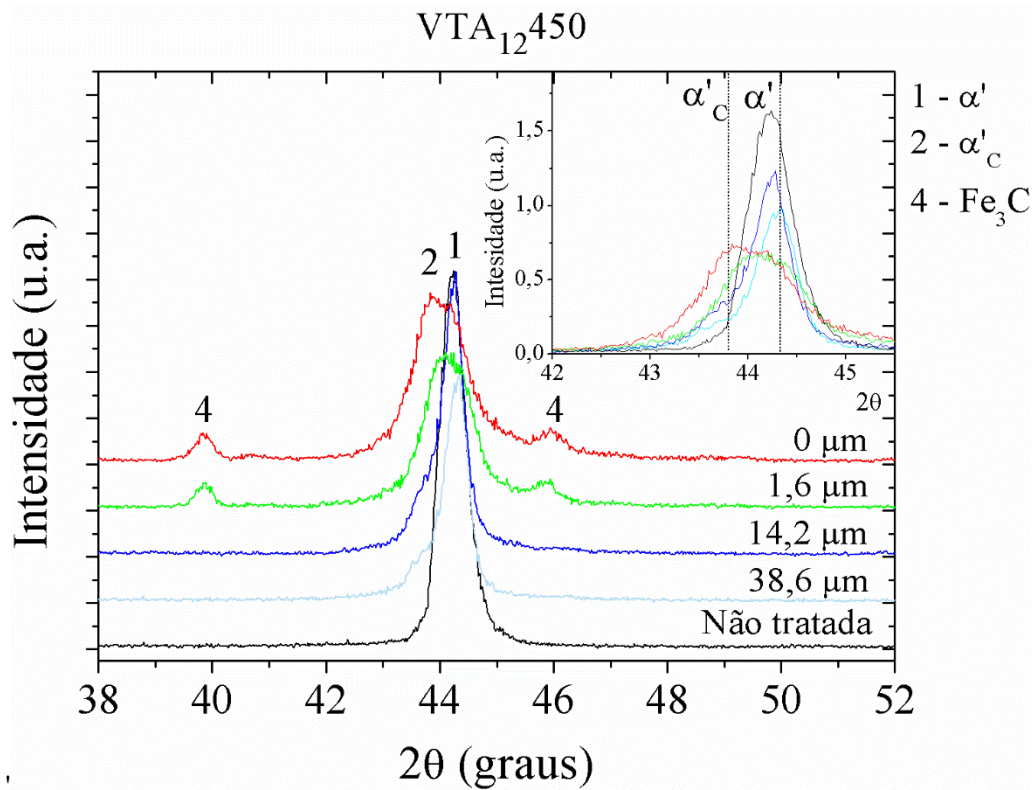


Figura 26. Padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ da amostra não tratada e cementada por plasma durante 12 h a 450° C (VTA₁₂450). As varreduras na amostra tratada foram feitas em diferentes profundidades obtidas após sucessivas remoções de material por polimento a partir da superfície plana.

Na Figura 27 (a, b, c, d) são apresentados os padrões de DRX na configuração ângulo rasante (para ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras cementadas por 12 h nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500 °C, respectivamente. Verifica-se que para os ângulos de incidência de 1° e 3°, a intensidade das reflexões dos picos referentes à fase Fe₃C (para ângulos de 2θ de 43,73; 44,55 e 45,84°), é sempre maior que a da fase α'_c, o que é melhor notado comparando-se os picos respectivos de 100% de intensidade de ambas as fases (para os picos indicados por 4 e 1, respectivamente), o que já não ocorre para os padrões de DRX com ângulo de incidência de 5°, onde apenas para a amostra tratada a 400 °C (Figura 27 b) o pico da fase 4 continua a ser maior que a da fase 1. Por outro lado, para a amostra tratada a 500°C (Figura 27 d), a fase Cr₂₃C₆ (para o ângulo de 2θ de 37,93°) está presente para os ângulos de varreduras de 3 e 5°, sendo que a aparente ausência no padrão de DRX de ângulo de incidência de 1°, poderia ser devido tão somente a sua baixa quantidade distribuída ao longo da faixa analisada resultando em um pico a 38° com intensidade praticamente imperceptível.

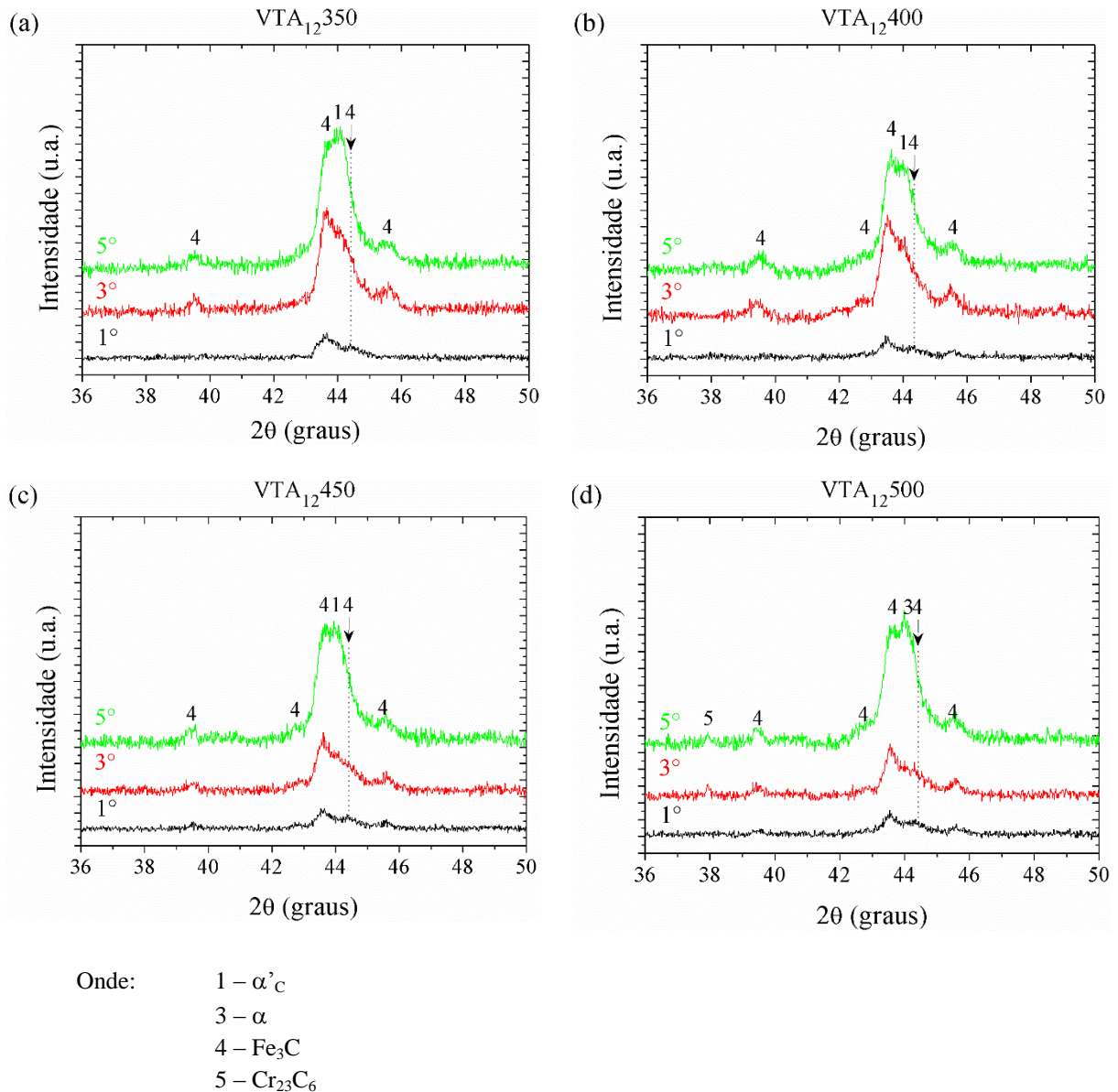


Figura 27. Padrões de difração de raios X na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras não tratada e cementadas por plasma durante 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99,5% (80% H₂+20% Ar)+0,5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Em continuidade aos resultados da Figura 27, para todos os casos estudados, os padrões de DRX para os ângulos de incidência de 1, 3 e 5° indicam, adicionalmente à fase Fe₃C (ângulo de 2θ de 37,76; 39,78; 42,86; 43,73; 44,55 e 45,84°), também a presença da fase α'c (para ~ 44° - exceto à condição 500°C). Então, a análise dos espectros de DRX na configuração ângulo rasante permite inferir, em conjunto com a avaliação microestrutural (vide detalhe da Figura 24 (a), para a amostra tratada a 450°C), que na região mais externa da superfície tratada (ou seja, na camada "superfina" de aspecto branco evidenciada pelo uso do

reagente Nital), há muito provavelmente uma camada constituída preferencialmente por Fe_3C . Por sua vez, a camada adjacente, logo abaixo desta camada mais externa, seria composta pela fase α'_C e possivelmente também por Fe_3C . Esta afirmação é suportada pela micrografia apresentada na Figura 24 (a), através da qual pode-se verificar (no detalhe em maior aumento apresentado no canto superior direito), a ocorrência de uma faixa delgada (provavelmente da ordem de espessura nanométrica, indicada na figura por meio setas vermelhas), com gradiente de coloração branca diferenciado daquele observado no restante do substrato.

Por outro lado, para a condição de tratamento de 500°C , apesar do pico da fase Cr_{23}C_6 não ser evidenciado no DRX para ângulo de incidência de 1° (Figura 27 (d)), a ocorrência desta fase não pode ser descartada totalmente, para este caso em particular, junto à tênue camada mais externa presente no material tratado (ver detalhe da Figura 24 (b) camada branca sobre a camada sensitizada). Pois, para esta condição VTA₁₂₅₀₀, a partir de uma avaliação mais detalhada da microestrutura da camada obtida (segundo o referido detalhe), pode-se observar a presença de uma segunda camada de aspecto escurecido, contrastando com a fase branca, ocorrida na referida camada tênue. Neste caso, a ocorrência de formação de estruturas nanométricas, como segunda fase, a partir da possível difusão de átomos de Cr para a região da camada tênue, ocorrida para esta condição de maior temperatura, poderia ser considerada como real, porém não perceptível no padrão de DRX obtido.

Em complemento aos resultados da micrografia da camada cementada apresentados na Figura 24 (a, b), apoiado pelos resultados da Figura 26, procurou-se, de forma estimativa, determinar também a espessura para a qual a camada tênue mais externa ocorre, tomando-se por base que a profundidade de penetração t do feixe de raios X na superfície de um material pode ser obtida pela Eq. (6) (CULLITY, 1956):

$$t = \frac{3,45 \cdot \sin \theta}{\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho} \quad (6)$$

onde: θ é o ângulo de incidência; μ é o coeficiente de absorção; e ρ a densidade do material.

Considerando-se a razão $\mu/\rho = 324 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ e $\rho = 7,87 \text{ g cm}^{-3}$ para o Fe, a difração do feixe de raios-X para ângulos rasantes de $1, 3$ e 5° , compreende profundidades de penetração de $\sim 0,23; 0,71; \text{ e } 1,18 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. Dessa forma, pode-se assumir que a camada mais superficial da amostra tratada a 500° C (Figura 27 (d)), com a suposição de que a mesma é composta somente por Fe_3C , e que a profundidade de interação do feixe é a mesma que no

Fe, apresentaria no mínimo uma profundidade, de $0,23 \mu\text{m}$ (porém sendo inferior a $0,71 \mu\text{m}$), para as condições aqui estudadas.

Na Figura 28 é apresentada a rugosidade média (Ra) das amostras cementadas por 12 h. É possível observar que esta aumenta com o incremento da temperatura de tratamento. Partindo-se da rugosidade inicial de $0,07 \mu\text{m}$, as amostras após cementação a 350, 400, 450 e 500°C apresentaram Ra de $0,15 \pm 0,01$; $0,21 \pm 0,03$; $0,28 \pm 0,02$; $0,36 \pm 0,3 \mu\text{m}$, respectivamente. Dessa forma, aumentos da ordem de 114, 200, 300 e 414% foram verificados para as temperaturas de tratamento estudadas. O considerável aumento observado quando confrontados os valores de rugosidade das amostras cementadas com àquele da amostra não tratada, se deve ao efeito de pulverização catódica (*sputtering*) promovido pelo bombardeamento das espécies do plasma, principalmente o argônio o qual apresenta peso atômico superior aos demais elementos constituintes da descarga elétrica. Em complemento, os valores crescentes de Ra com o incremento da temperatura de tratamento se devem ao acréscimo do tempo de pulso ligado (t_{ON}) necessário para aumentar a temperatura de tratamento de um patamar ao outro, levando a um período de pulso ligado maior e, conseqüentemente, à uma maior energia transferida às espécies do plasma.

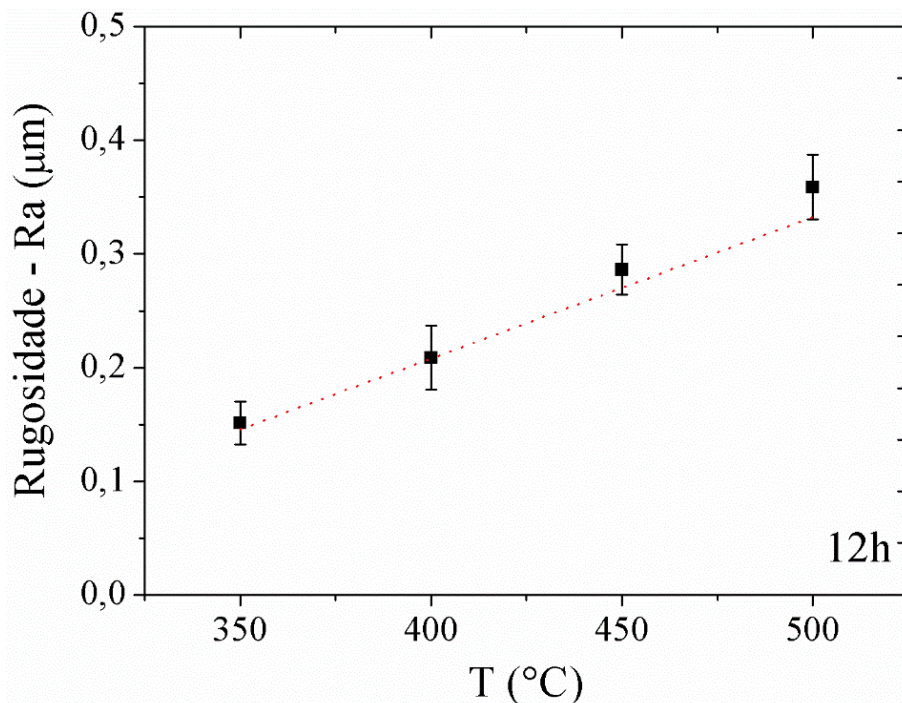


Figura 28. Rugosidade média (Ra) das amostras cementadas por plasma durante 12 h a 350, 400, 450 e 500°C . Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99,5% (80% H_2 +20% Ar)+0,5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Conforme será visto a frente na seção 4.4, a rugosidade exerce influência considerável sobre a obtenção do regime permanente de desgaste (RPD), nos ensaios tribológicos.

Por fim, de forma ilustrativa, na Figura 29 (a, b, c, d) é apresentado o aspecto visual da superfície das amostras cementadas por plasma durante 12 h nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500 °C, respectivamente. Através destas é possível verificar uma alteração na morfologia da martensita em função da temperatura de tratamento. Nota-se uma transformação da morfologia da martensita do tipo ripa (associada à um menor teor de carbono) para a condição de tratamento a 350 °C, para martensita em placas (associada à um maior conteúdo de carbono) para as condições de 400 e 450 °C. Essa constatação corrobora o argumento anteriormente apresentado, referente à formação da fase α'_C , e o aumento do teor de carbono retido em solução sólida com o incremento do tempo de tratamento. Igualmente, verifica-se a ocorrência da morfologia de martensita do tipo ripa para a condição de tratamento a 500 °C, confirmando o decréscimo do teor de carbono na estrutura TCC, em função da intensa precipitação de carbonetos de cromo, conforme indicado anteriormente nas Figura 23, Figura 24 e Figura 25.

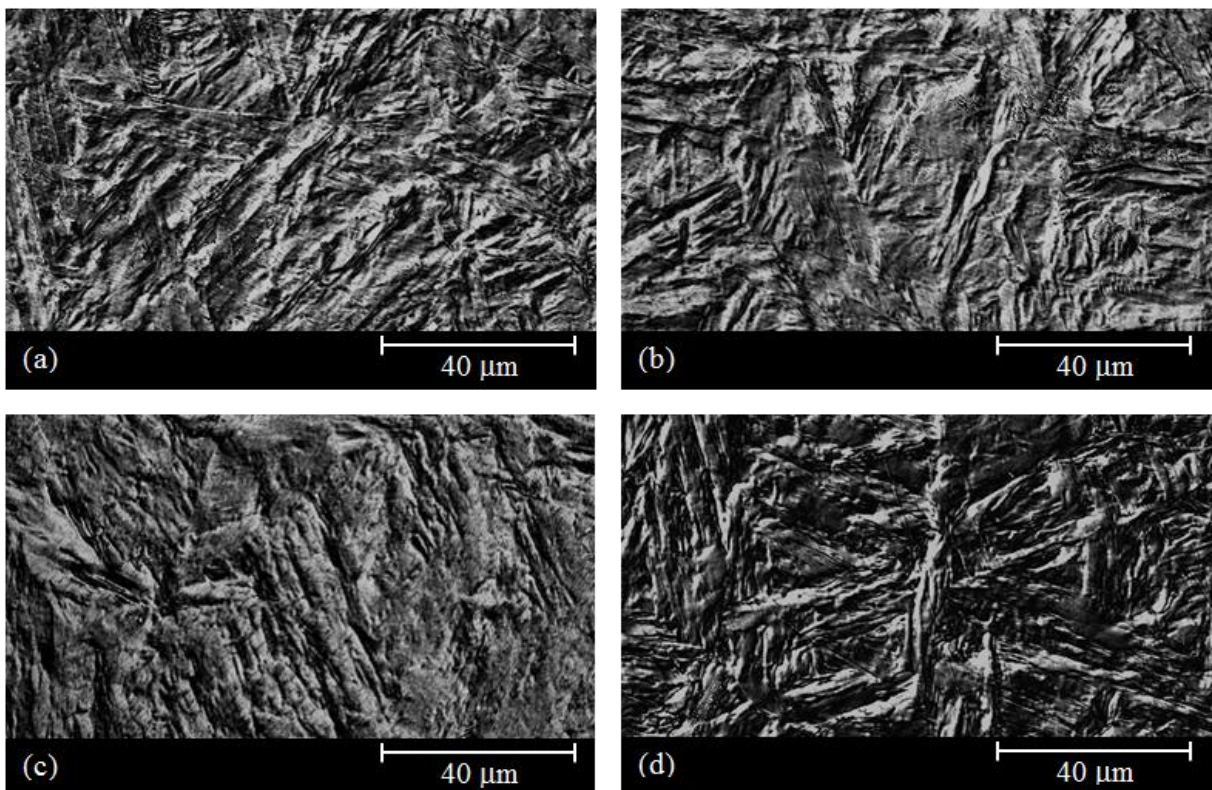


Figura 29. Micrografias de topo da superfície das amostras cementadas por plasma durante 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Dada a similaridade dos resultados obtidos a partir da caracterização microestrutural para o estudo da série VTA para ciclos de tratamentos realizados por 8 h, com os aqui apresentados para a série VTA com ciclos de 12 h, optou-se por apresentá-los fora do corpo do texto da tese, sendo estes descritos no Apêndice C, seção C.2, sub-seção C.2.1.

4.1.2 Série VTO ciclo 400 °C

Na Figura 30 (a, b, c, d) são apresentadas as micrografias das amostras cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h, respectivamente. Observa-se para as condições VTO₄₀₀12, 24 e 36 a formação de uma camada superficial que apresenta maior resistência ao ataque químico utilizado na revelação metalográfica, quando comparada ao núcleo da amostra. Assim como evidenciado na Figura 23, essa camada apresenta uniformidade ao longo da sua extensão, e sua espessura é crescente com o incremento do tempo de tratamento (ver Tabela 5). Conforme confirmado pelos padrões de DRX apresentados na sequência (Figura 32, Figura 33 e Figura 34), essa camada externa é composta pelas fases Fe₃C e α'_C , para os tratamentos realizados entre 12 e 36 h. Para a condição 48 h verifica-se a ocorrência de sensitização ao longo da camada cementada, indicando a precipitação de carbonetos de Cr a qual é confirmada pelos padrões de DRX. Finalmente, pode-se confirmar pela Figura 30 (d) a ocorrência de uma camada de difusão abaixo da camada externa, sendo esta revelada pela maior intensidade do ataque químico.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios da espessura da camada externa para as amostras da série VTO ciclo 400 (os valores das leituras realizadas são apresentados na Tabela 28 contida no Apêndice C, sub-seção C.3.1), determinados por meio de microscopia ótica, com auxílio do software (ImagePro-Plus®). Conforme esperado, a espessura aumenta com o tempo de tratamento, o que se deve ao transporte de carbono para o interior do aço ser controlado por difusão, e a profundidade de difusão ser proporcional à raiz quadrada do produto $D.t$, onde, conforme visto anteriormente, D representa o coeficiente de difusão para uma temperatura fixa, e t corresponde ao tempo de tratamento.

É importante mencionar que, conforme relatado no procedimento experimental, o controle da temperatura de tratamento foi feito por meio de um termopar do tipo K. Tendo em vista que a precisão deste corresponde à 0,75% do seu fundo de escala de medição (1260 °C), o erro de leitura permanece em torno de $\pm 9,5$ °C, correspondendo esta a única incerteza desta medição.

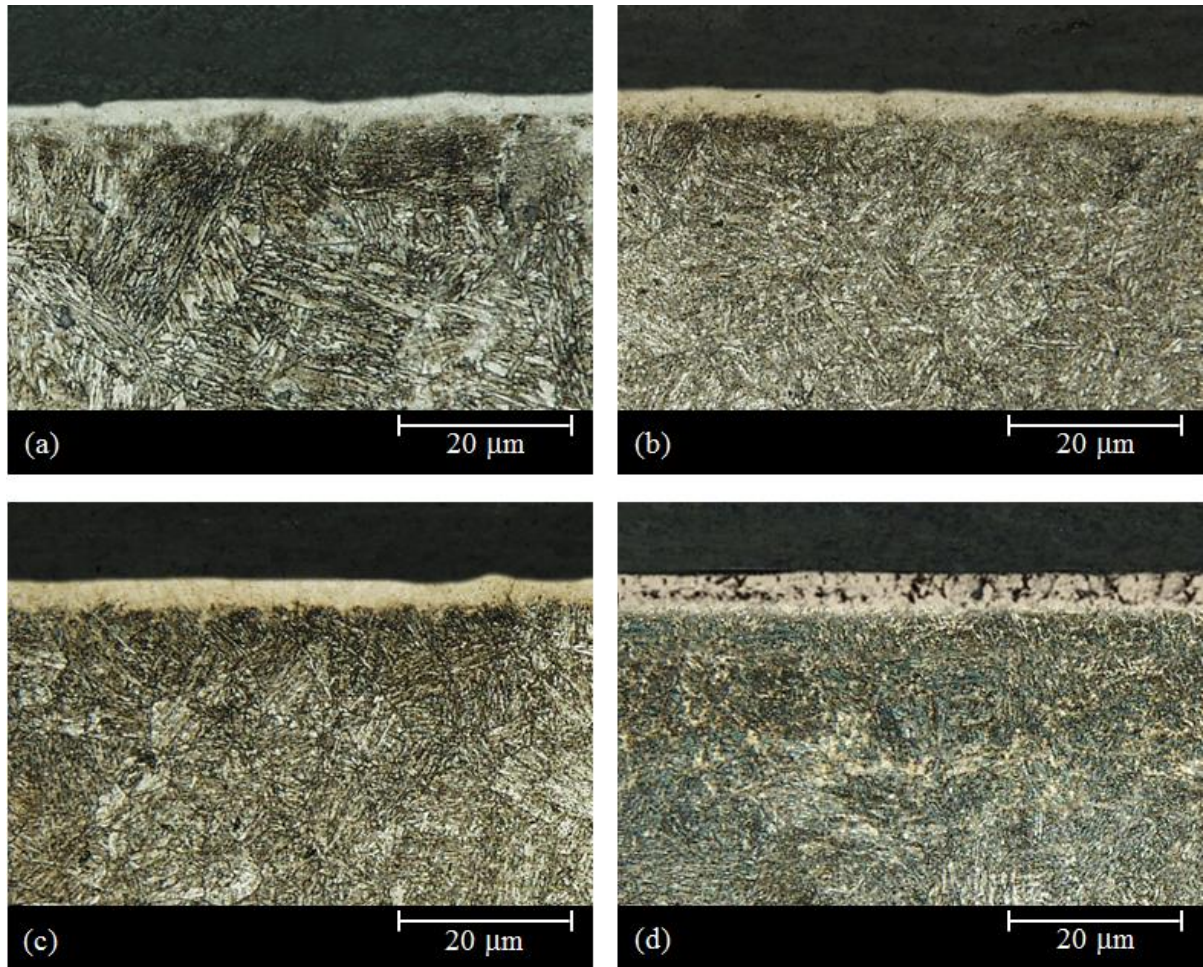


Figura 30. Micrografias da seção transversal das amostras cementadas por plasma na temperatura de 400° C por: (a) 12, (b) 24, (c) 36, e (d) 48 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa. Reagente: Marble.

Tabela 5. Espessura da camada externa obtida nas amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma na temperatura de 400° C por 12, 24, 36, e 48 h.

Série	Valor médio (µm)	Desvio padrão (±)
VTA ₄₀₀ 12	2,3	0,16
VTA ₄₀₀ 24	3,0	0,24
VTA ₄₀₀ 36	3,8	0,17
VTA ₄₀₀ 48	4,4	0,23

Na Figura 31 são apresentadas as micrografias dos corpos de prova VTO₄₀₀36 e 48 após ataque químico empregando o reagente Nital, sob a mesma metodologia descrita anteriormente. Verifica-se um comportamento similar ao constatado na Figura 24, ou seja, somente a camada cementada obtida para o tratamento realizado por 48 h foi atacada

quimicamente, evidenciando que a precipitação de carboneto(s) de Cr ocorre de forma significativa para essa condição de estudo.

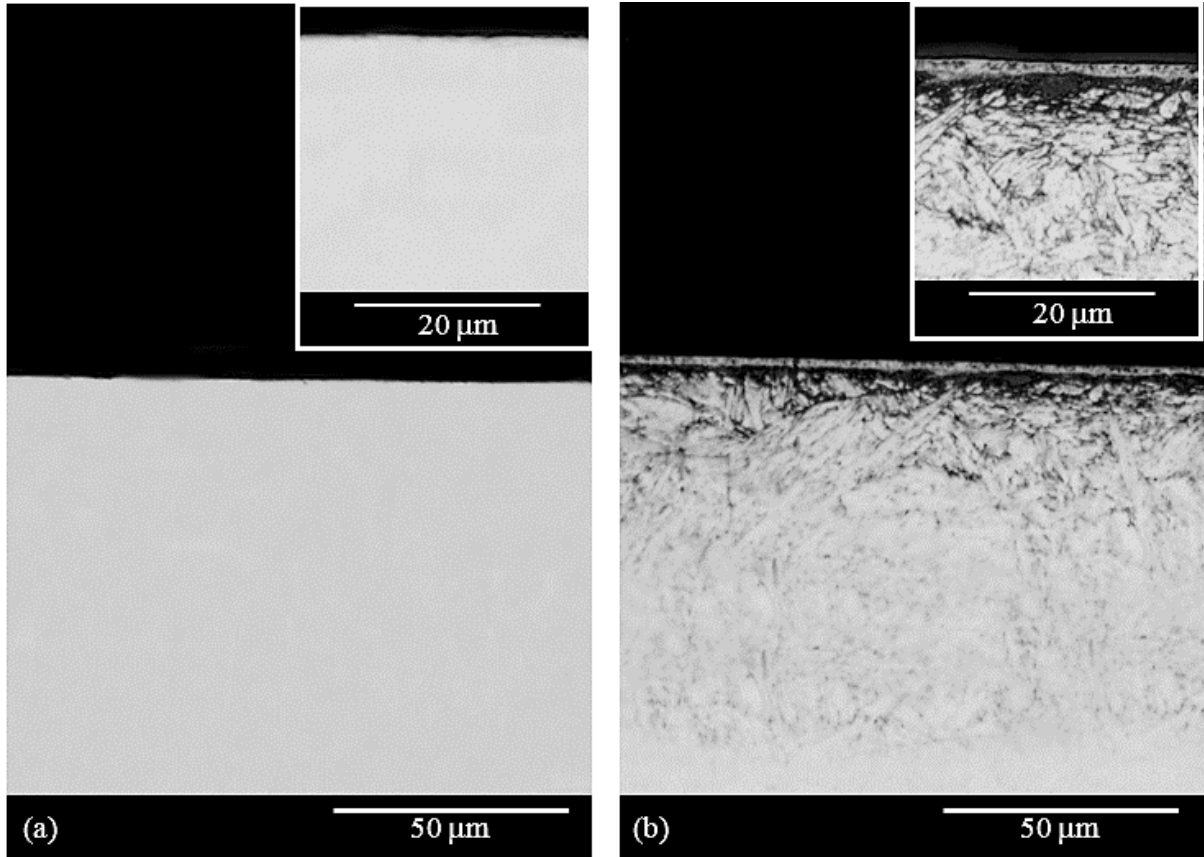


Figura 31. Micrografias da seção transversal das amostras cementadas por plasma na temperatura de 400° C por: (a) 36, e (b) 48 e atacadas quimicamente por 30s utilizando o reagente Nital-10%

Na Figura 32 são apresentados os padrões de difração de raios X das amostras não tratada e cementadas por plasma na temperatura de 400° C por 12, 24, 36 e 48 h. Para as condições VTO₄₀₀12, 24 e 36 os padrões são similares àqueles apresentados na Figura 25, para o tratamento realizado a baixa temperatura ($\leq 450^\circ\text{C}$), ou seja, evidenciando a ocorrência das fases Fe_3C e α'_C . Outrossim, a condição VTO₄₀₀48 apresenta um espectro similar àquele referente à condição VTA₁₂500 (Figura 25), evidenciando também a formação de fases carboneto de cromo tipo Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 (já sugerida pela sensitização indicada nas Figura 30 (d) e Figura 31 (b)), bem como a decomposição da fase α'_C em função da elevada precipitação de carbonetos de cromo, com conseqüente formação da fase α . Na Tabela 29 contida no Apêndice C, seção C.3 é apresentado um resumo das fases contidas nos padrões de DRX apresentados na Figura 32.

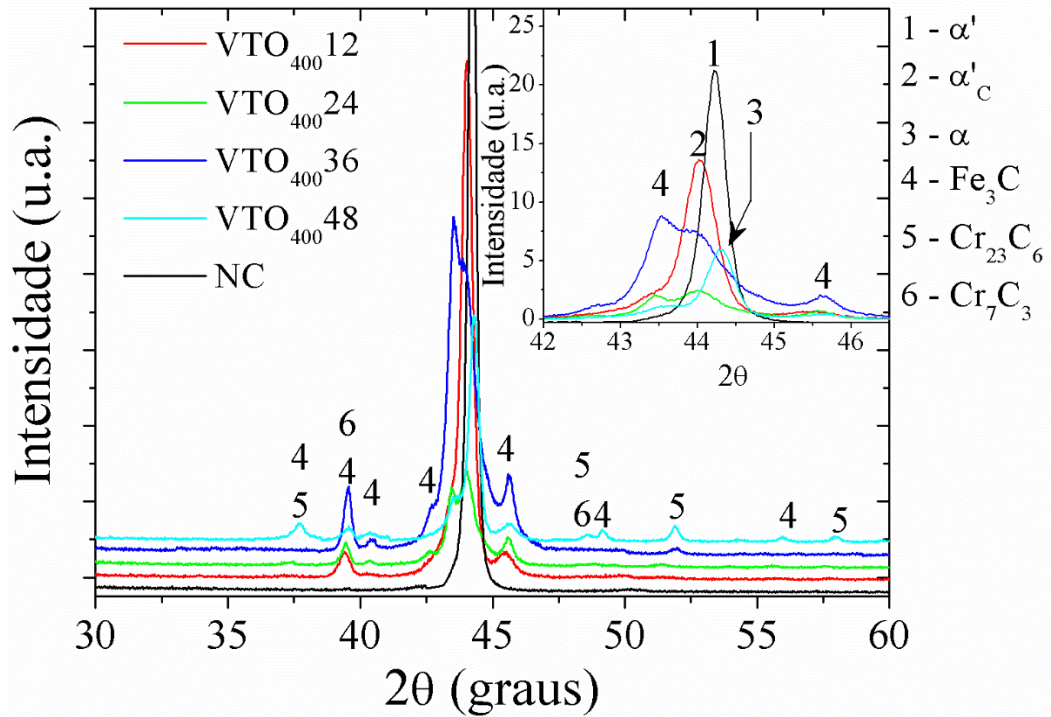


Figura 32. Padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ das amostras não tratada e cementadas na temperatura de 400° C por 12, 24, 36, e 48 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

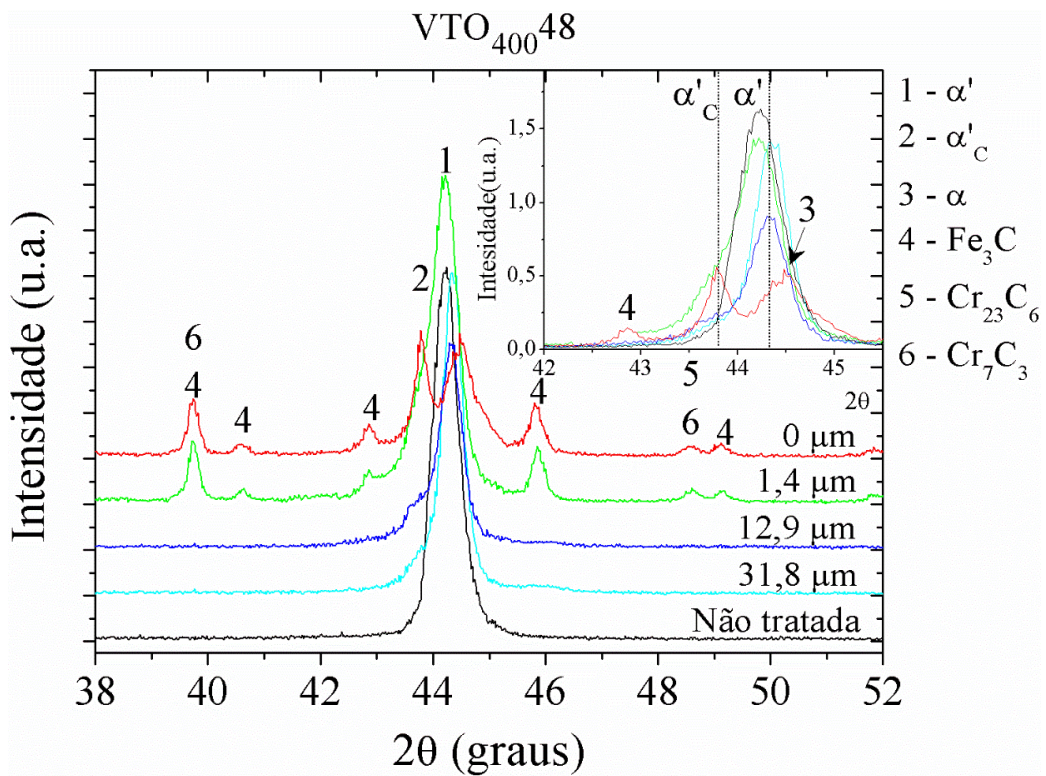


Figura 33. Padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ da amostra não tratada e cementada por plasma durante 48 h a 400° C (VTO₄₀₀48). As varreduras na amostra tratada foram feitas em diferentes profundidades obtidas após sucessivas remoções de material por polimento a partir da superfície plana.

Na Figura 33 são ilustrados os padrões de DRX de medidas realizadas nas profundidades de 1,4; 12,9; e 31,8 μm , obtidas após sucessivas remoções de material por polimento no corpo de prova da condição VTO₄₀₀48. Assim como verificado na Figura 26, os picos referentes às fases carbonetos desapareceram após a retirada de material da superfície (acima de 1,4 μm), restando somente os picos referentes às fases α'_C e α .

Os padrões de DRX na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras cementadas na temperatura de 400° C por 12, 34, 34 e 48 h são apresentados na Figura 34 (a, b, c, d), respectivamente. Da mesma forma que verificado anteriormente na Figura 27, para todos os casos ilustrados na Figura 34, os padrões de DRX para os ângulos de incidência de 1, 3 e 5° indicam a presença das fases Fe_3C e α'_C (com excessão da condição VTO400 (Figura 34 (d), a qual apresentou um pico referente, possivelmente, a fase α). De um modo geral, a análise dos espectros de DRX na configuração ângulo rasante, suportada pelos outros resultados da caracterização microestrutural previamente apresentados, permite inferir que na região mais externa da superfície tratada, há uma camada constituída principalmente por cementita. Abaixo desta, existe uma camada composta pela fase α'_C e, possivelmente, também por Fe_3C . Para a condição de tratamento de 48 h, embora o pico da fase Cr_{23}C_6 não tenha sido evidenciado no espectro de DRX para o ângulo de incidência de 1° (Figura 34 (d)), a sua ocorrência não pode ser descartada, uma vez que, pelo detalhe apresentado na Figura 31 (b), pode-se observar a presença de uma segunda camada de aspecto escurecido (sensitizada), evidenciando a possível existência de fases de precipitados de carboneto de cromo. No entanto, a sua não ocorrência para esse ângulo de incidência se deve, provavelmente, a baixa quantidade destes precipitados. Na Tabela 29 apresentada no Apêndice C, seção C.3 é apresentado um resumo das fases metalúrgicas indicadas pelos dados de DRX apresentados na Figura 34.

A rugosidade média e micrografias de topo das amostras cementadas por plasma a 400° C durante 12, 24, 36 e 48 h são apresentados nas Figura 35 e Figura 36, respectivamente. Verifica-se incremento na rugosidade média das amostras após tratamento de cementação, sendo estes de $0,21 \pm 0,03$; $0,23 \pm 0,02$; $0,28 \pm 0,03$ e $0,35 \pm 0,03$ μm , perfazendo, assim, aumentos de 200, 228, 300 e 400%. Esse aumento da rugosidade em função do tempo de cementação está relacionado com o maior tempo de exposição da amostra ao bombardeamento pelas espécies do plasma. Outrossim, verifica-se a alteração da morfologia da martensita em função da incremento do tempo de tratamento (Figura 36), passando de martensita em placas para do tipo ripa com o aumento do tempo de 36 para 48 h, estando este

resultado associado à precipitação de carbonetos de cromo, conforme resultados apresentados previamente nas Figura 30, Figura 31, Figura 32, Figura 33 e Figura 34.

Em função da similaridade dos resultados obtidos a partir da caracterização microestrutural para o estudo da série VTO para o ciclo de 450 °C em comparação ao de 400 °C, optou-se por apresentá-los fora do corpo do texto da tese, sendo estes descritos no Apêndice C, seção C.4, sub-seção C.4.1.

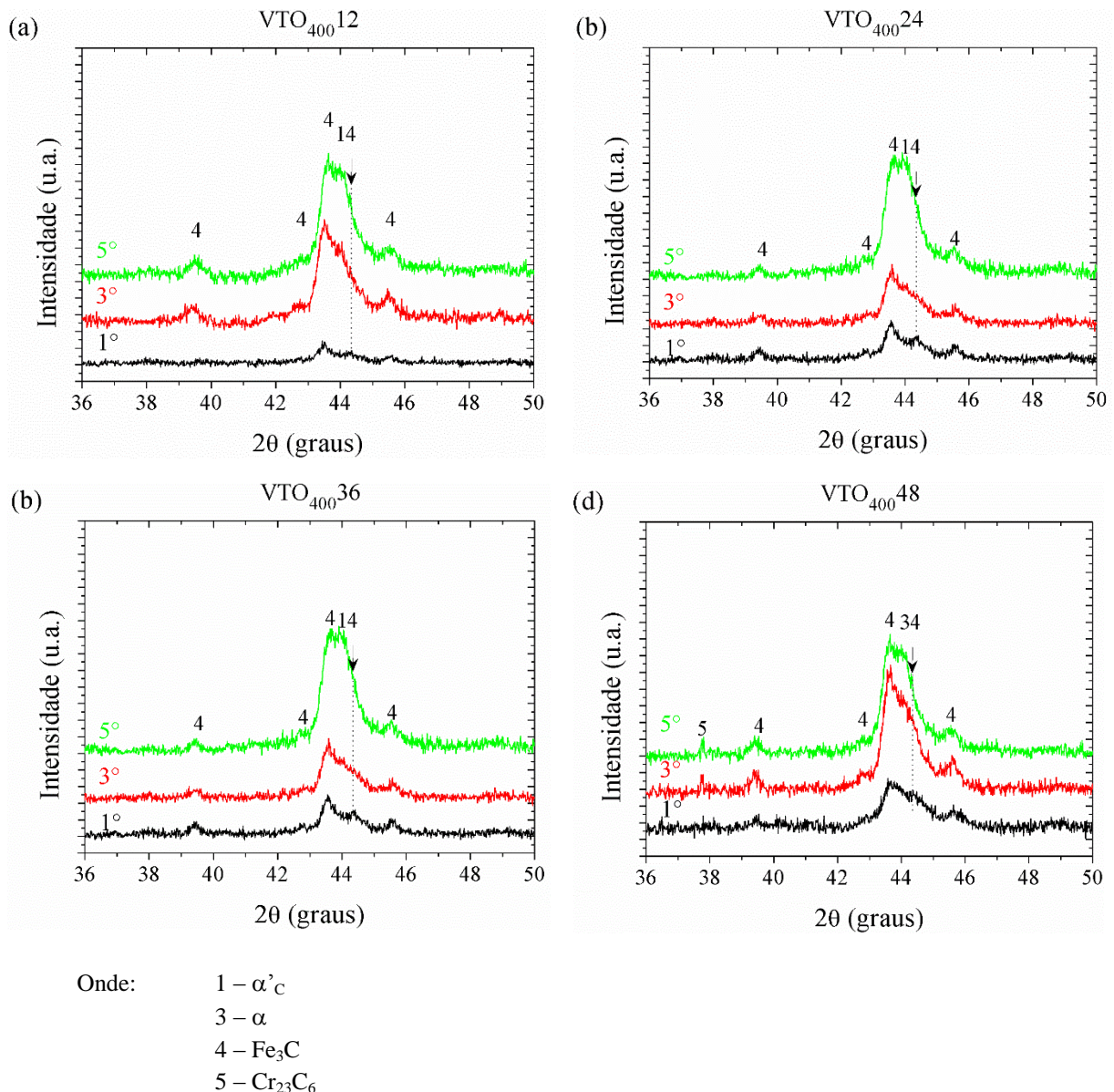


Figura 34. Padrões de difração de raios X na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras não tratada e cementadas por plasma na temperatura de 400° C por 12, 24, 36, e 48 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

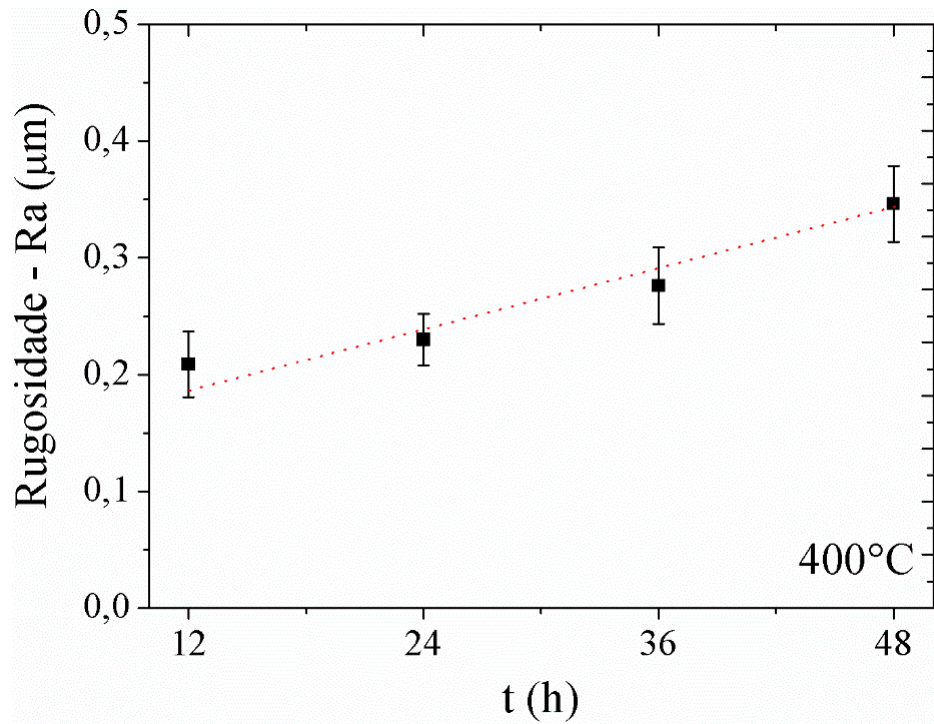


Figura 35. Rugosidade média (Ra) das amostras cementadas por plasma na temperatura de 400° C por 12, 24, 36, e 48 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

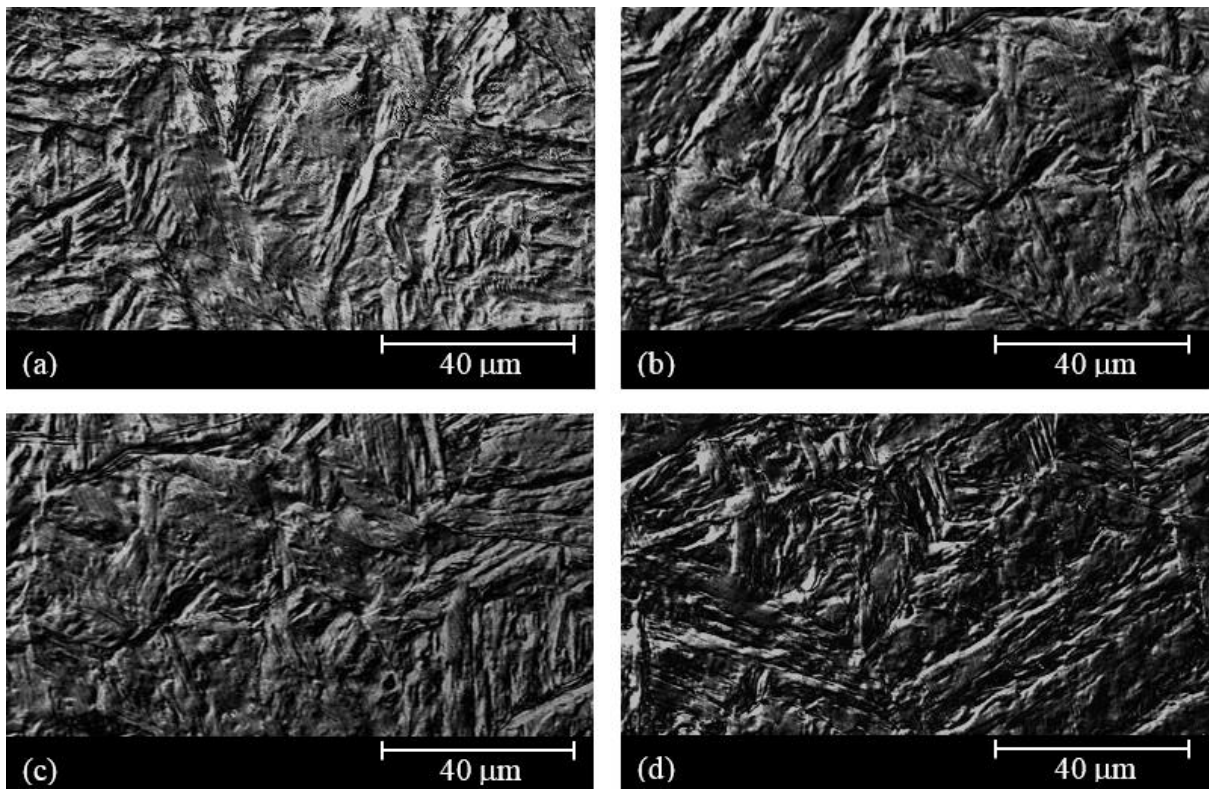


Figura 36. Micrografias de topo da superfície das amostras cementadas por plasma na temperatura de 400° C por (a) 12, (b) 24, (c) 36, e (d) 48 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

4.1.3 Análise da cinética do processo de cementação por plasma

4.1.3.1 Determinação da energia de ativação do processo de cementação⁴

O gráfico de *Arrhenius* com as espessuras da camada externa e da camada de difusão são mostrados na Figura 37 (a, b). Esses foram gerados a partir dos dados de espessura da camada externa apresentados nas Tabela 4 e Tabela 23 (mostrada no Apêndice C, seção C.2), e de profundidade de endurecimento ilustrados nas Figura 40 e Figura 107 (mostradas a frente, no tópico 4.2, e Apêndice C, seção C.2, respectivamente). Verifica-se a partir da Figura 37 (a) que os dados da espessura da camada externa para as três temperaturas mais baixas de cementação (VTA_{8,12}350, 400 e 450), apresentam um comportamento linear, e sua inclinação pode ser relacionada com a energia de ativação do processo de crescimento da camada externa a baixa temperatura, de acordo com a Eq. (5). Diferentemente, para a condição de temperatura mais alta de tratamento (VTA_{8,12}500), o ponto se afasta da dependência linear, indicando uma alteração no mecanismo de crescimento, correlacionada à significativa difusão de átomos substitucionais, neste caso em particular, o Cr e ao processo de precipitação de novas fases. Esse fato está de acordo com as análises micrográficas (Figura 23 e Figura 99) e DRX (Figura 25 e Figura 101), apresentadas anteriormente e no Apêndice C, seção C.2. Dessa forma, a quebra na linearidade ocorre, provavelmente, em função da intensa precipitação de carbonetos, principalmente os de Cr, conforme discutido anteriormente.

A parte linear da Figura 37 (b) é forte indicativo de que o crescimento da camada de difusão seja controlado pela difusão atômica, visto que a energia de ativação calculada para o crescimento desta (85 kJ mol^{-1}), está de acordo com a energia de ativação para a difusão de carbono na ferrita (87 kJ mol^{-1}) (BRANDES e BROOK, 1998), e se encontra dentro do intervalo de energia de ativação para difusão de carbono na martensita ($73 \text{ a } 100 \text{ kJ mol}^{-1}$), tal como apresentado por De Cristofaro *et al* (1978). É importante lembrar que os efeitos da interação plasma-superfície estão restritos a alguns nanômetros, e podem ser desconsiderados para o crescimento da camada de difusão. Por outro lado, a parte linear Figura 37 (a) corresponde a energia de ativação de 29 kJ mol^{-1} , que é um valor muito baixo para ser

⁴ Neste ponto é importante alertar o leitor que as equações usadas para determinar a energia de difusão foram desenvolvidas considerando que o processo limitante seria a difusão dos átomos de C. Entretanto, esta é uma suposição, aparentemente válida somente para a camada de difusão, conforme indicam as análises realizadas.

relacionado com a difusão de carbono através da camada externa. De acordo com Hillert (2005), a energia de ativação para difusão do carbono na cementita é de 154 kJ mol^{-1} . Esta energia de ativação obtida corresponde à um valor “aparente”, conforme proposto por Nikolussi *et al* (2009). Nesse trabalho, os autores citados evidenciaram uma energia de ativação “aparente” para o crescimento da camada de cementita, apresentando o valor de $109 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Em concordância com Nikolussi *et al* (2009), essa “aparente” energia de ativação pode ser subdividida em uma contribuição positiva devido à energia de ativação para difusão de carbono na cementita, e uma contribuição negativa devido a dependência da temperatura sobre a atividade do carbono na cementita, na região superficial e na interface cementita-ferrita. É possível notar que o valor de energia de ativação encontrado por Nikolussi *et al* (2009) comparado ao valor calculado para a camada externa no presente trabalho são bastante distintos. A menor energia de ativação encontrada aqui pode estar relacionada aos efeitos do bombardeamento superficial das espécies do plasma, o qual não se faz presente no tratamento por via gasosa aplicado por Nikolussi *et al* (2009), e a maior oferta de espécies cementantes. Como sabido, as interações plasma-superfície promovem o aumento da densidade de defeitos cristalinos na superfície do material em processamento. Por conseguinte, a difusão superficial e a difusão na estrutura próxima a superfície são incrementadas, o que pode explicar o valor baixo da energia de ativação estimada no presente estudo. Essa hipótese é suportada pelo fato da camada externa ser fina o suficiente para ser influenciada pelas interações plasma-superfície.

Também é importante notar a partir da Figura 37 (a) que a espessura da camada externa obtida para os tratamentos realizados a 500° C é superior aos valores extrapolados a partir do gráfico de *Arrhenius*, para as temperaturas inferiores. Contrariamente, o valor da profundidade da camada de difusão para as condições $\text{VTA}_{8,12}500$ é inferior ao valor extrapolado a partir do gráfico de *Arrhenius* para as temperaturas mais baixas. Uma possível explicação para isso pode ser o fato de que quando ocorre a precipitação do carboneto de cromo, a barreira energética imposta pelo processo de nucleação é superada, resultando em um processo adicional no crescimento da camada externa. Por outro lado, se a cinética de precipitação dos carbonetos é aumentada, o teor de carbono consumido para formar os carbonetos é alto, e o seu conteúdo em solução sólida é reduzido, diminuindo o seu gradiente de concentração e, conseqüentemente, reduzindo a cinética de crescimento da camada de difusão.

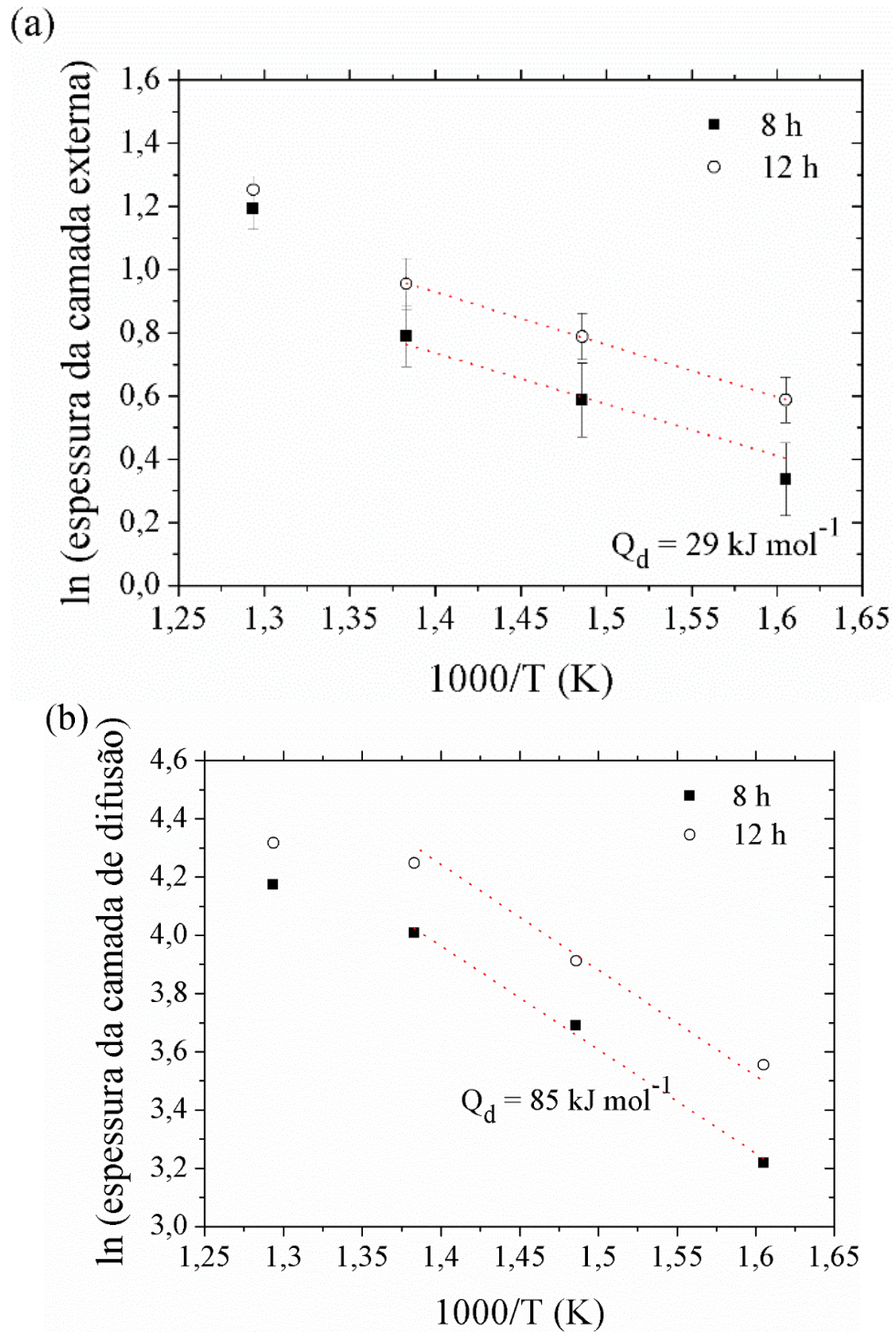


Figura 37. Gráfico de *Arrhenius* para a espessura da (a) camada externa; e (b) camada de difusão; para as amostras cementadas por 8 e 12 h nas temperaturas entre 350 a 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

4.1.3.2 Determinação da constante cinética de crescimento das camadas cementadas

Na Figura 38 (a, b) são apresentados, nesta ordem, a variação da espessura da camada externa e camada de difusão com a raiz quadrada do tempo de cementação para os tratamentos da série VTO. Estes gráficos foram construídos a partir dos dados de espessura da camada externa apresentados nas Tabela 5 e Tabela 31 (mostrada no Apêndice C, seção C.4), e de profundidade de endurecimento ilustrados nas Figura 45 e Figura 131 (mostradas a frente, no tópico 4.2, e Apêndice C, seção C.4, respectivamente). Considerando que o processo de cementação é controlado por difusão, a dependência da espessura da camada em função do tempo de tratamento pode ser descrita pela Eq. (3), apresentada anteriormente. É importante ter em mente que, apesar do coeficiente de difusão (D) ser dependente da temperatura, para uma temperatura de tratamento fixa, D permanecerá constante.

Para ambas as camadas (Figura 38 (a, b)) é possível observar uma relação linear, indicando que o processo é controlado por difusão. É possível notar a partir da Eq. (3) que nenhuma camada é obtida para o tempo de tratamento nulo. No entanto, a extrapolação do comportamento linear dos pontos da Figura 38 (a) para o ciclo realizado a 450° C, indica que uma espessura de camada de cerca de 0,2 μm , é obtida para o tempo de tratamento nulo. Resultados similares foram obtidos por Nikolussi *et al* (2009) e foram atribuídos à não uniformidade da camada de cementita (não completamente fechada) no início do tratamento. Outra possível explicação dada pelos autores citados é a presença de caminhos de rápida difusão (tais como defeitos cristalinos – contorno de grão, discordâncias, etc), durante os primeiros minutos de tratamento. O desvio evidenciado neste trabalho pode ser atribuído a um crescimento mais rápido da camada cementada nas fases iniciais de tratamento, devido aos defeitos físicos promovidos pelo bombardeamento das espécies do plasma (tais como o incremento da densidade de discordâncias), aumentando a difusão superficial. Resultados similares foram apresentados por Conybear (1988) para o processo de cementação a alta temperatura. O autor citado verificou que para os tratamentos de longa duração, a vantagem cinética dos processos assistidos por plasma, resultante do crescente fornecimento de carbono, e das reações físicas do plasma com a superfície das amostras, deixa de ser significativa como observado para o caso dos tratamentos de curta duração. Por outro lado, esse efeito não foi evidenciado para o caso da camada de difusão (Figura 38 (b)), possivelmente devido ao fato de que a difusão ocorre em solução sólida e a profundidade de difusão é suficientemente elevada, reduzindo a importância relativa dos fenômenos de interação plasma-superfície.

Pode-se notar também, que a profundidade de difusão para os tratamentos realizados por 36 e 48 h são praticamente similares, o que pode ser atribuído a precipitação de carbonetos, a qual age no sentido de consumir o carbono presente em solução sólida, reduzindo a difusão desse elemento na matriz.

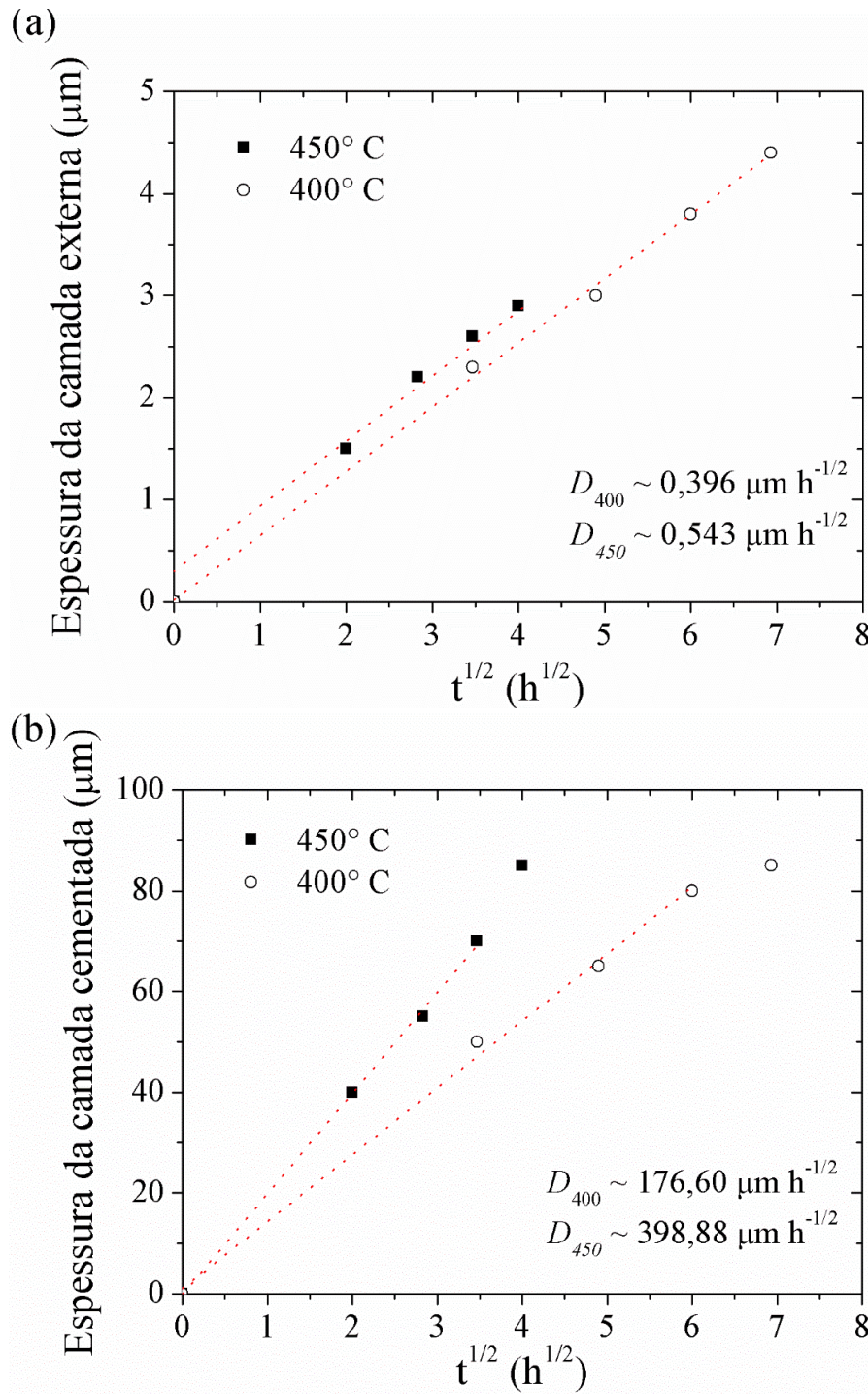


Figura 38. Espessura da (a) camada externa; e (b) camada de difusão; para as amostras tratadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h; e a 450°C por 4, 8, 12 e 16 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6}$ Nm³ s⁻¹, e pressão de 400 Pa.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.2.1 Série VTA ciclo 12 h

Os resultados das medidas de dureza de topo e núcleo das amostras cementadas durante 12 h entre 350 a 500° C são apresentados na Figura 39. Verifica-se que um incremento na dureza das superfícies das amostras de 769 ± 27 para $1264 \pm 23 \text{ HV}_{0,025}^5$, com o aumento da temperatura dentro do intervalo estudado. Por outro lado, nota-se uma redução da dureza do núcleo das amostras de 423 ± 21 para $349 \pm 17 \text{ HV}_{0,025}$, resultado este que denota o efeito do revenimento (que ocorre concomitantemente ao tratamento de cementação) sobre a dureza do núcleo do material tratado. Confrontando-se os valores de dureza topo e núcleo, nota-se que o tratamento de cementação supera o efeito de “amolecimento” promovido no material pelo revenimento, gerando um incremento de dureza da ordem de 82, 129, 202 e 261% para os tratamentos realizados a 350, 400, 450 e 500° C, respectivamente.

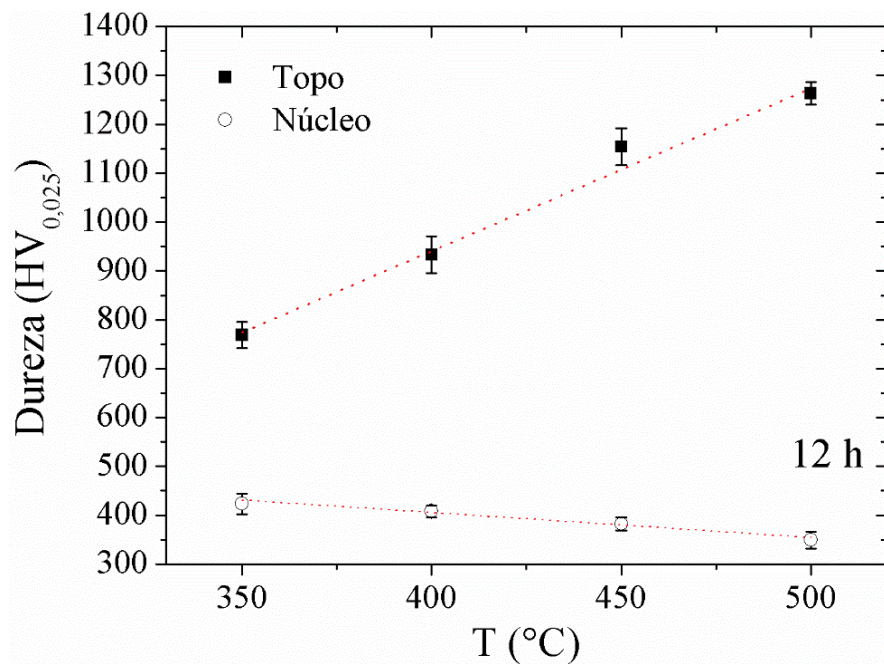


Figura 39. Medidas de dureza na escala Vickers realizadas no topo e núcleo das amostras do aço *AISI* 420 cementadas durante 12 h a 350, 400, 450 e 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

⁵ Para as condições de 350, 400, 450 e 500° C por 12 h, foram calculados, nesta ordem, valores de profundidade de indentação de 1,90; 1,72; 1,55 e 1,48 μm para a carga de 25 gf. Conforme visto na Tabela 4, os valores de espessura da camada externa, para estas condições foram de 1,8; 2,2; 2,6 e 3,5; respectivamente.

Na Figura 40 é apresentado o perfil de dureza das amostras cementadas por plasma durante 12 h em temperaturas entre 350 e 500° C. Em todas as condições estudadas, verifica-se uma diminuição suave da dureza da superfície em direção ao núcleo. Durezas de 691 ± 27 , 909 ± 13 , 1085 ± 20 e 1198 ± 23 $HV_{0,01}$ foram verificadas a uma profundidade de 5 μm para as amostras tratadas a 350, 400, 450 e 500° C, respectivamente. Adicionalmente, profundidades de endurecimento em torno de 35, 50, 70 e 75 μm , podem ser estimadas para estas condições. O critério adotado para a definição da profundidade de endurecimento foi a profundidade em que a dureza atinge a dureza do núcleo da amostra. Sabe-se que a dureza da martensita é uma função do seu teor de carbono, assim, a diminuição da dureza (da superfície em direção ao núcleo), é uma importante evidência que o C difunde como um átomo intersticial na matriz do aço, sendo uma indicação da existência de um gradiente de concentração deste elemento abaixo da camada externa. Essa suposição está de acordo com os padrões de DRX da Figura 25. É importante salientar que a camada cementada é constituída por uma camada externa e uma camada de difusão, sendo esta última evidenciada pelos perfis de microdureza. Finalmente, a dureza média do núcleo das amostras foi de 423 ± 2 , 409 ± 2 , 382 ± 2 e 353 ± 4 $HV_{0,01}$, para as temperaturas de cementação de 350, 400, 450 e 500° C, respectivamente. Esse resultado está em concordância com àquele apresentado na Figura 39, para as medidas de dureza realizadas no núcleo das amostras cementadas, confirmando, assim, o efeito do revenimento lá apontado.

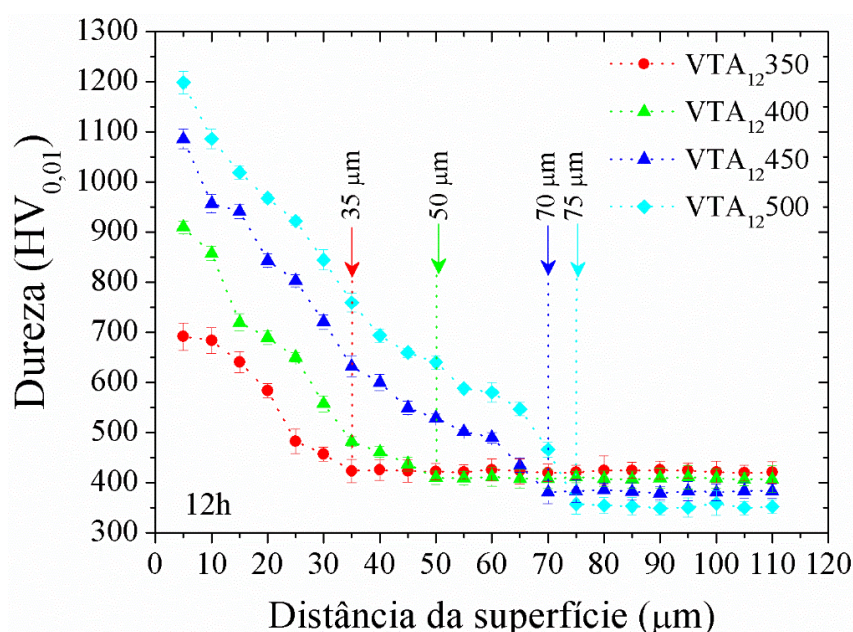


Figura 40. Perfil de dureza na escala Vickers das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma durante 12 h a 350, 400, 450 e 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Na Figura 41 (a, b, c, d) são ilustradas, nesta ordem, as macrografias das amostras cementadas por 12 h nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500° C. Verifica-se que, a partir da aplicação do tratamento de cementação, tem-se a obtenção de superfícies com uma coloração grafite. Outrossim, sobre as macrografias da Figura 41 são indicados os valores de dureza medidos ao longo da superfície das amostras tratadas. Estes dados demonstram a uniformidade da dureza ao longo de quase toda a área da superfície tratada. Na região próxima à extremidade da amostra (em torno de 1 mm da borda desta), observa-se uma redução nos valores da dureza em relação àqueles medidos ao longo da superfície, em concordância com os resultados apresentados nos trabalhos de Olzon-Dionysio *et al.* (2010), Alves *et al.* (2001) e Alves *et al.* (2006). Este resultado é atribuído ao efeito de borda que ocorre devido à distorção do campo elétrico nas proximidades da extremidade da amostra em tratamento (ALVES *et al.*, 2006). Essa perturbação afeta o plasma e a interação deste com a superfície do material em tratamento (ionização, pulverização catódica, etc.), de forma que a borda da amostra fica propensa ao efeito citado (ALVES *et al.*, 2001, ALVES *et al.*, 2006). Nesta região, as temperaturas desenvolvidas poderão ser superiores àquelas observadas ao longo do corpo, promovendo mudanças na microestrutura (no caso do presente trabalho, não foram observadas alterações microestruturais nessa região, sendo o efeito apenas evidenciado pela variação da dureza) e nas propriedades mecânicas do material tratado, conforme argumentado por Alves *et al.* (2001) e Alves *et al.* (2006). Como consequência da distorção do campo elétrico em torno das arestas da amostra, a distribuição de energia dos íons incidentes nestas regiões é alterada, formando anéis de erosão caracterizados por colorações diferenciadas do restante do corpo de prova, resultando por fim, em durezas diferenciadas nestas regiões (OLZON-DIONYSIO *et al.*, 2010). Esse efeito ocorre principalmente em materiais contendo elevado percentual de elementos de liga, como por exemplo, o Cr (ALVES *et al.*, 2001, ALVES *et al.*, 2006).

Scheuer *et al.* (2012^d) demonstraram que a pressão de tratamento exerce influência sobre a extensão do efeito de borda. Os autores evidenciam que a intensidade do efeito de borda é inversamente proporcional à pressão de trabalho. Esse resultado não constitui uma novidade, uma vez que, conforme sabido, para os tratamentos assistidos por plasma, o produto entre a pressão de tratamento (P) e a espessura da bainha catódica (d) é aproximadamente constante ($P \times d = \text{constante}$). Dessa forma, o aumento no valor da pressão promove uma redução na espessura da bainha catódica e, assim, a descarga luminescente envolverá a amostra de forma mais efetiva, reduzindo o efeito de borda.

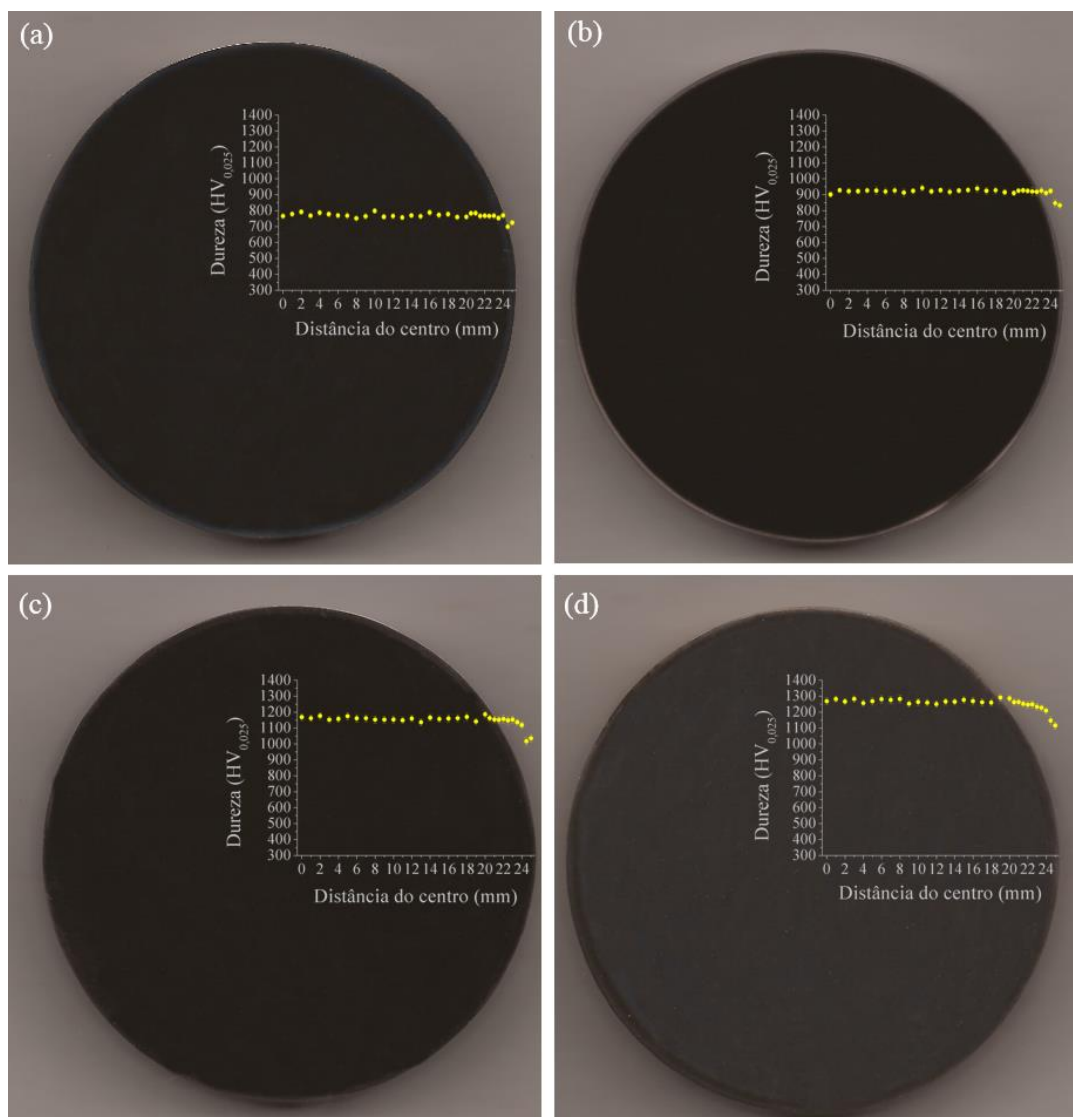


Figura 41. Macrografias, uniformidade da dureza ao longo da superfície e efeito de borda revelado pelas medidas de dureza através da superfície das amostras cementadas por 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500° C.

Tendo em vista que, conforme indicado pelos dados apresentados nas Figura 23 e Figura 24, a camada externa é composta por uma camada exterior bastante delgada de cementita, medidas de nanodureza foram realizadas de modo a determinar as propriedades mecânicas desta camada. Os valores de dureza obtidos em função da profundidade de indentação são apresentados na Figura 42 (a). Estes variam no intervalo de 6 a 16,5 GPa, sendo que a amostra não tratada apresenta dureza em torno de 5 GPa, confirmando o incremento da dureza evidenciado previamente nas Figura 39 e Figura 40. Para as condições de tratamento de 350 a 450°C, verifica-se um suave decréscimo nos valores de nanodureza a partir da superfície até uma profundidade em torno de 0,75 μm (750 nm), com posterior estabilização. Para o tratamento realizado a 500° C, por outro lado, a estabilização nos valores

de nanodureza ocorre já a partir de uma profundidade em torno de 0,35 μm (350 nm). Os valores baixos de dureza para as indentações realizadas nas profundidades entre 0,03 a 0,25 μm (3 a 250 nm) para a condição VTA₁₂₅₀₀ se deve, de acordo com Souza *et al.* (2006), à elevada rugosidade da superfície, a qual, segundo ilustrado na Figura 28 é superior para esta condição quando comparada as demais (a maior rugosidade, conforme explicado anteriormente, se deve ao efeito de *sputtering*, o qual é mais intenso para essa condição, em função da maior energia das espécies do plasma, uma vez que, para esta condição necessita de maior energia para manter a temperatura de tratamento). Medidas de dureza realizadas por indentação instrumentada em materiais com elevada rugosidade sempre mostram esse comportamento assintótico, tendendo ao valor real em regiões mais profundas (FOERSTER *et al.* 2007^{a,b}; ZUM GARH, 1987). A dispersão nos valores de nanodureza medidos é atribuída também à presença de grãos com diferentes orientações cristalográficas (FOERSTER *et al.* 2007^b; LEPIENSKI *et al.* 2008; SOUZA *et al.* 2006), e, também, à presença de partículas de segunda fase com composições diferentes (LEPIENSKI *et al.* 2008).

Convertendo-se a escala de GPa para HV dos valores de nanodureza medidos a uma profundidade de 500 nm (0,5 μm) e comparando-os com as leituras de dureza de topo apresentadas na Figura 39, é possível verificar uma concordância entre estes. A conversão dos valores resultou em durezas de, aproximadamente, 720 HV – nano (769 HV_{0,025} – micro), 917 (933 HV_{0,025}), 1112 (1154 HV_{0,025}), e 1220 (1264 HV_{0,025}) para os tratamentos realizados a 350, 400, 450 e 500 °C, respectivamente.

Na Figura 42 (b) é apresentado a variação do módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras cementadas por 12 h nas temperaturas entre 350 a 500° C. As diferenças observadas nos valores do módulo de elasticidade para as diferentes condições de estudo não são significativas, uma vez que, a dispersão das medidas tendem a se sobrepor umas às outras. Os valores de módulo de elasticidade medidos por indentação instrumentada são afetados pelo substrato⁶ (no caso da Figura 42 (b), pela camada de difusão), dependendo fortemente da razão entre a profundidade de penetração da ponteira do indentador e a espessura da camada tratada (LEPIENSKI *et al.* 2003). Além do efeito das partículas de segunda fase com estequeometrias distintas precipitadas na superfície modificada pelo tratamento, o valor do módulo de elasticidade também é afetado pelo

⁶ Segundo Foerster *et al.* (2010) e Borcz *et al.* (2013), o efeito do substrato sobre as medidas de dureza e módulo de elasticidade de filmes de elevada dureza, tendem a ser desprezíveis para profundidades de penetração menores que 20% do valor da espessura do filme.

substrato. A dificuldade de estimar com precisão o valor real do modo de elasticidade aumenta para camadas tratadas com pequena extensão de modificação. Em adição, a rugosidade também exerce influência sobre a dispersão nos valores de módulo de elasticidade medidos (LEPIENSKI *et al.* 2008).

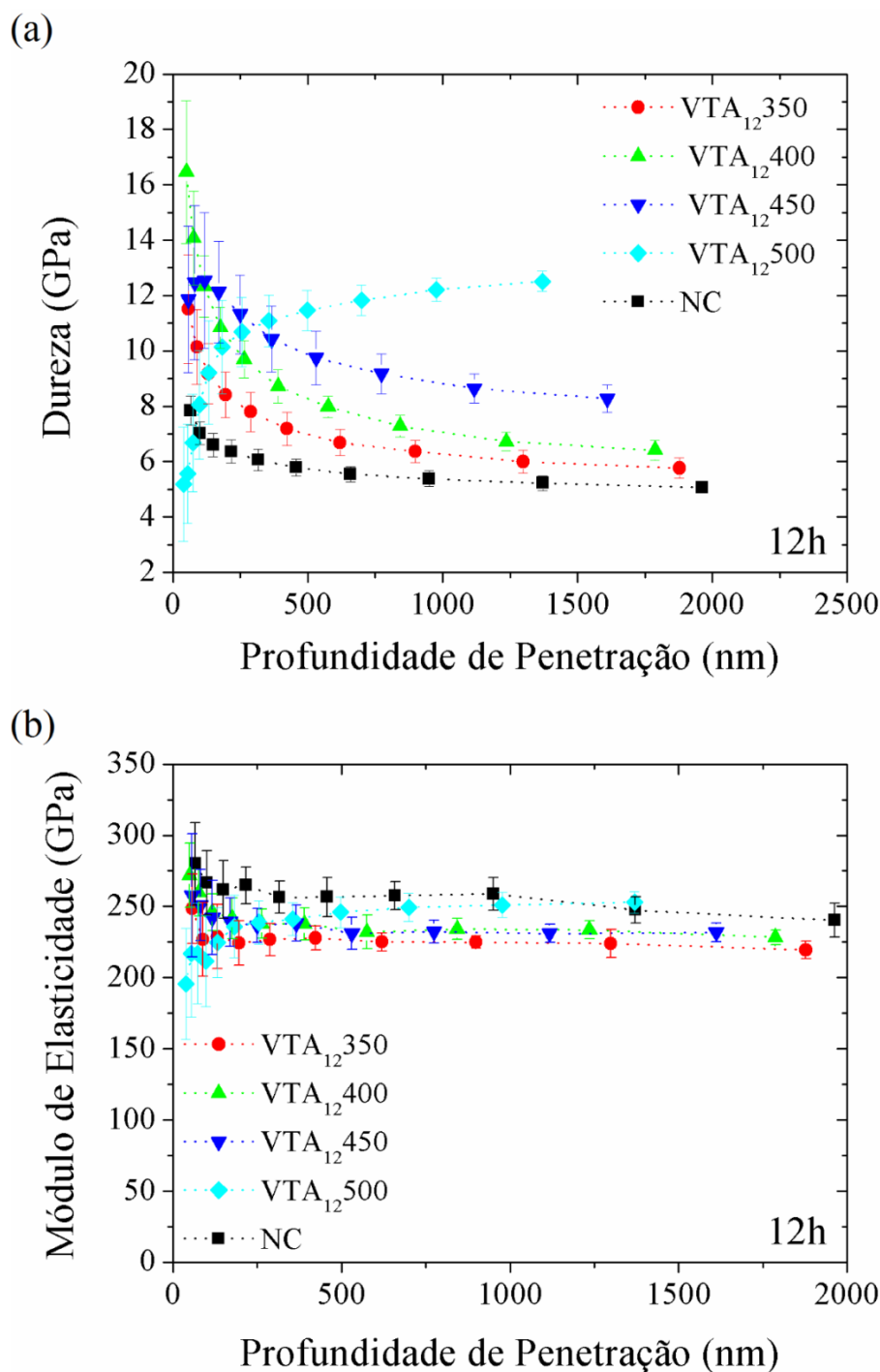


Figura 42. Medidas de (a) nanodureza e (b) módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma durante 12 h a 350, 400, 450 e 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

A partir dos valores de dureza e módulo de elasticidade apresentados na Figura 42, foram determinadas as razões H/E ⁷ e H^3/E^2 , sendo os valores destas, para cada uma das condições de tratamento estudadas neste ciclo, apresentados na Tabela 6. Segundo Matthews e Leyland (2000), estas razões estão relacionadas a capacidade que a superfície modificada do material possui em acomodar as deformações sofridas pelo substrato quando submetido ao carregamento. Mais especificamente, a razão H/E , chamada de deformação elástica até a ruptura, determina a resistência à deformação elástica da superfície modificada; já a razão H^3/E^2 , determina a resistência à deformação plástica da superfície modificada, sendo utilizado, igualmente, para prever a resistência ao desgaste desta (MATTHEWS e LEYLAND, 2000). Igualmente, uma estimativa do valor da recuperação elástica (W_e) do material para as condições de tratamento em discussão, assim como da profundidade máxima de penetração (h_{max}), e da profundidade do recuo residual (h_f), determinados por meio de dados levantados utilizando a Eq. (8) (apresentada no Apêndice B, seção B.4) e a partir do ensaios de nanoriscamento, também são apresentados na Tabela 6. Verifica-se que a camada cementada demonstra razões de H/E e H^3/E^2 superiores às verificadas para a amostra não tratada. O incremento na razão H/E denota uma maior deformação elástica antes da falha por deformação plástica ou fissuramento (BAO *et al.*, 2004; LAWN e HOWES 1995. Por sua vez, o aumento da relação H^3/E^2 indica uma menor taxa de desgaste (MATTHEWS e LEYLAND, 2000; TSUI *et al.*, 1995). Além disso, a maior recuperação elástica estimada para a camada cementada quando comparada ao material não tratado, evidencia a predominância do mecanismo de deformação elástica durante a deformação do material. Essa característica indica a maior capacidade do material cementado, quando comparado ao não tratado, de absorver energia e liberá-la ao ambiente, sem sofrer uma deformação plástica significativa. Esse resultado destaca a potencial superioridade da resistência ao desgaste por deslizamento ou por cavitação do material tratado (a qual é confirmada pelos resultados apresentados posteriormente na seção 4.4, para desgaste por deslizamento), tendo em vista que, a energia de contato e/ou impacto, será absorvida elasticamente e, em seguida, liberada ao meio, não promovendo danos permanentes ao material. Aparentemente, a aplicação do tratamento de cementação promoveu um incremento no limite de escoamento do material tratado, na região da camada cementada. O desempenho

⁷ A razão H/E foi determinada por Finkin (1974) como um parâmetro que determina uma estimativa da resistência ao desgaste abrasivo de um material, pela correlação entre as suas propriedades mecânicas.

da camada tratada, segundo Espitia *et al.* (2015), no caso da nitretação, é controlado pela resistência à deformação elastoplástica da martensita expandida pelo nitrogênio.

Tabela 6. Razões H/E e H^3/E^2 , profundidade máxima de penetração (h_{max}), profundidade do recuo residual (h_f), e recuperação elástica (W_e) das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma durante 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.

Condição	H/E	H^3/E^2 (GPa)	h_f (nm)	h_{max} (nm)	W_e (%)
NC	0,022 ± 0,003	0,0028 ± 0,0005	1241	1512	19 ± 04
350° C	0,028 ± 0,002	0,0048 ± 0,0008	525	1250	42 ± 11
400° C	0,030 ± 0,003	0,0070 ± 0,0020	383	1077	53 ± 12
450° C	0,038 ± 0,003	0,0140 ± 0,0030	478	1055	50 ± 08
500° C	0,047 ± 0,002	0,0260 ± 0,0035	404	1014	50 ± 07

Analisando a Tabela 6 pode-se verificar que os valores das razões H/E e H^3/E^2 são crescentes com o incremento da temperatura de tratamento. Esse resultado indica uma crescente superioridade à resistência ao desgaste com o aumento da temperatura de cementação. Porém, segundo os resultados apresentados na seção 4.4, essa constatação não é válida para a condição de tratamento por 500 °C. Isso possivelmente está relacionado a diferença entre a magnitude das cargas envolvidas em cada um dos ensaios, e a morfologia da superfície tratada nessa condição. Outrossim, pode-se notar uma diminuição da profundidade máxima de penetração (h_{max}) com o acréscimo da temperatura de tratamento, evidenciando um aumento gradativo na resistência ao riscamento, o que está relacionado com o incremento da dureza do material com a temperatura de tratamento, conforme ilustrado anteriormente nas Figura 39, Figura 40, e Figura 42 (a). Por fim, constata-se que os valores da recuperação elástica do material tratado são numericamente iguais para todas as condições de temperatura de tratamento estudadas. Essa similaridade entre os resultados pode estar vinculada a homogeneidade entre as características da superfície mais externa obtida em cada condição de tratamento avaliada, a qual, conforme visto, é composta por uma fina camada de Fe_3C (para as amostras tratadas entre 350 a 450 °C), e por uma camada de precipitados de carboneto de cromo (para a amostra cementada a 500 °C). É importante mencionar que os valores de W_e aqui obtidos são similares àqueles encontrados por Espitia *et al.* (2015), em amostras do aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado por plasma na configuração gaiola catódica (ou *active screen*).

Finalmente, a Figura 43 (a, b, c, d) mostra os perfis obtidos nos ensaios de nanorisco sobre as amostras cementadas por 12 h nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500° C,

respectivamente⁸. As profundidades de penetração foram decrescentes com o incremento da temperatura de tratamento, sendo este resultado creditado ao incremento da dureza superficial, conforme mencionado no parágrafo anterior. Outrossim, o perfil serrilhado mostrado nas Figura 43 (c, d) para as condições VTA₁₂450 e 500, de acordo com Souza *et al.* (2006), se deve à maior rugosidade da superfície (observada para estas condições na Figura 28 mostradas anteriormente). Este fenômeno pode também estar relacionado com a existência de precipitados de carboneto de cromo.

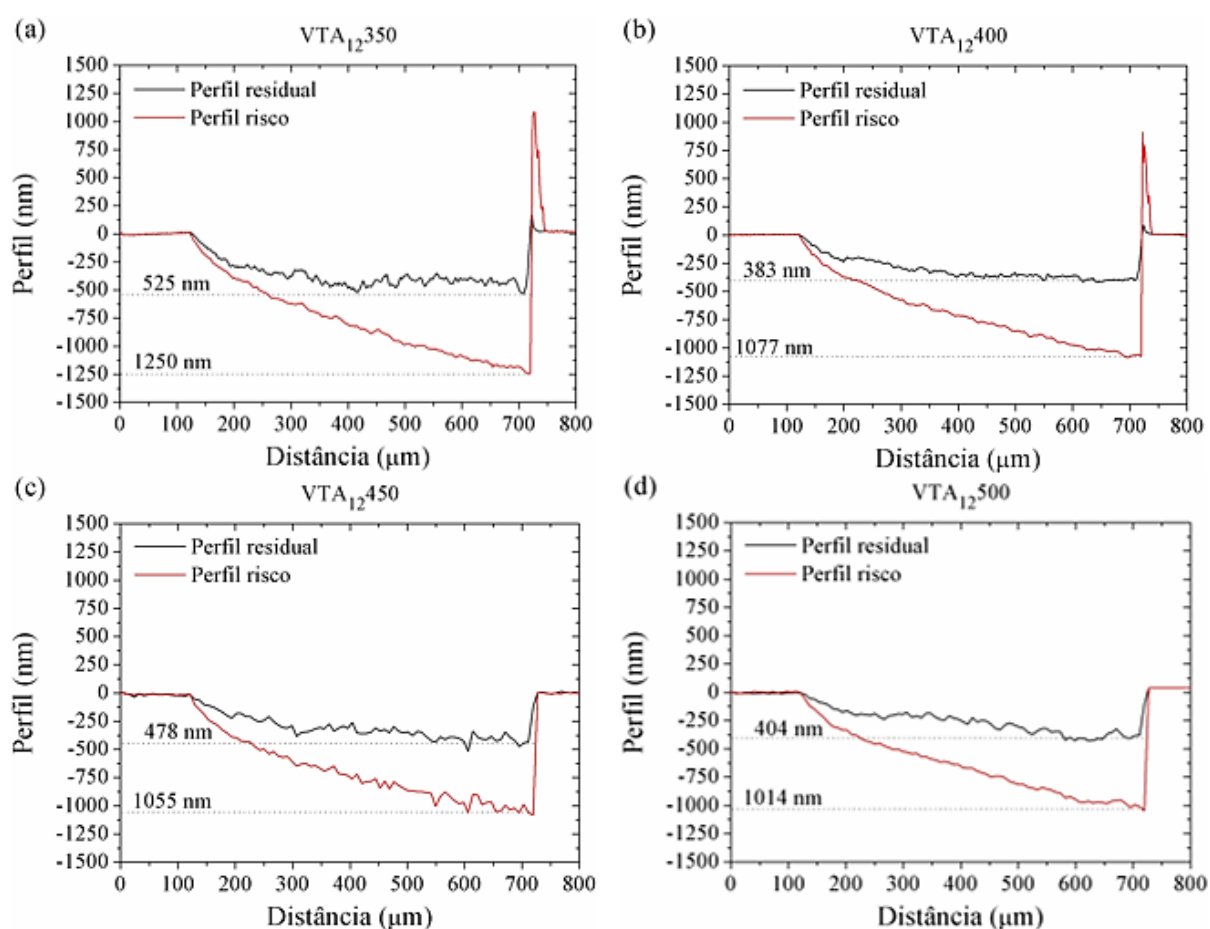


Figura 43. Perfil de penetração de ensaios de nanorisco realizados nas amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma durante 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C. Tratamentos realizados com uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6}$ Nm³ s⁻¹, e pressão de 400 Pa.

⁸ Os ensaios de nanorisco foram compostos de três fases distintas: a primeira etapa do ensaios consistiu no levantamento da rugosidade da amostra ao longo dos 800 μm de curso avaliado, obtendo com isso um perfil de rugosidade. Na segunda etapa, um risco de 600 μm de comprimento foi realizado sobre a superfície da amostra sob uma carga crescente (0 a 400 mN), obtendo-se o perfil de penetração. Na terceira etapa, foi efetuado um levantamento do perfil do residual do risco realizado na amostra, de modo a determinar os valores de recuperação elástica do material. Dessa forma, a curva na cor vermelha apresentada na Figura 43 corresponde àquela obtida a partir da subtração entre os valores da curva do perfil original do risco e a curva da rugosidade. Por outro lado, a curva na cor preta resultou da subtração entre a curva do perfil residual e a curva da rugosidade.

Dada a similaridade dos resultados obtidos a partir da caracterização mecânica para o estudo da série VTA para ciclo de tratamentos realizados por 8 h, com os aqui apresentados para a série VTA com ciclo de 12 h, optou-se por apresentá-los fora do corpo do texto da tese, sendo estes descritos no Apêndice C, seção C.2, sub-seção C.2.2.

4.2.2 Série VTO ciclo 400 °C

Na Figura 44 são apresentados os valores médios de dureza realizadas no topo e núcleo das amostras tratadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h. Verifica-se que a dureza na superfície das amostras aumenta com o incremento do tempo de cementação até 36 h, apresentando uma redução para a condição de tratamento de 48 h. Valores de 933 ± 25 , 1054 ± 24 e 1100 ± 27 , 862 ± 36 HV_{0,025} são observados para as amostras tratadas por 12, 24, 36 h e 48 h, respectivamente⁹. O decréscimo da dureza no intervalo de 36 a 48 h, possivelmente, está relacionado à intensa precipitação de carbonetos de cromo evidenciada nas Figura 30 (d), Figura 31 (b), e Figura 32, com maior perda de dureza relacionada a decomposição da martensita expandida que ao ganho relacionado com os carbonetos precipitados. Verifica-se, igualmente, um decréscimo da dureza do núcleo das amostras com o aumento do tempo de tratamento, as quais apresentam os valores de 408 ± 12 , 346 ± 15 , 337 ± 19 e 328 ± 18 HV_{0,025}, respectivamente, evidenciando o efeito do tempo de revenimento sobre a dureza do substrato. Contrastando os valores da dureza topo e núcleo, verificam-se aumentos de dureza de 128, 204, 225 e 163% para os tratamentos realizados a 12, 24, 36 e 48 h, respectivamente.

Na Figura 45 são apresentados os perfis de dureza das amostras cementadas a 400 °C por 12, 24, 36 e 48 h. Assim como observado nas Figura 40, uma suave diminuição da dureza da superfície em direção ao núcleo pode ser verificada para todas as condições de tratamento estudadas. Valores de dureza de 909 ± 13 , 1010 ± 19 , 1047 ± 12 e 888 ± 23 HV_{0,01} a uma profundidade de 5 µm foram observados para as amostras tratadas por 12, 24, 36 e 48 h, respectivamente. Pode ser notado, que os valores de dureza na superfície das amostras aumenta com o tempo de tratamento até 36 h, apresentando uma diminuição para o tratamento realizado por 48 h, em consonância com o apresentado na Figura 44, sendo justificado pelo

⁹ Para os tratamentos realizados a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h, os valores de profundidade de indentação calculados foram, nesta ordem, de 1,7; 1,6; 1,6 e 1,8 µm para a carga de 25 gf. Conforme visto na Tabela 5, os valores de espessura da camada externa, para estas condições foram de 2,3; 3,0; 3,8 e 4,4; respectivamente.

mesmo motivo. Adicionalmente, profundidades de endurecimento da ordem de 50, 65, 80 e 85 μm também foram verificadas. A dureza média do núcleo das amostras foram de 409 ± 2 , 348 ± 4 , 338 ± 2 e 337 ± 3 $\text{HV}_{0,01}$, para as amostras cementadas por 12, 24, 36 e 48 h, respectivamente. Esse resultado está coerente com àqueles apresentados na Figura 44.

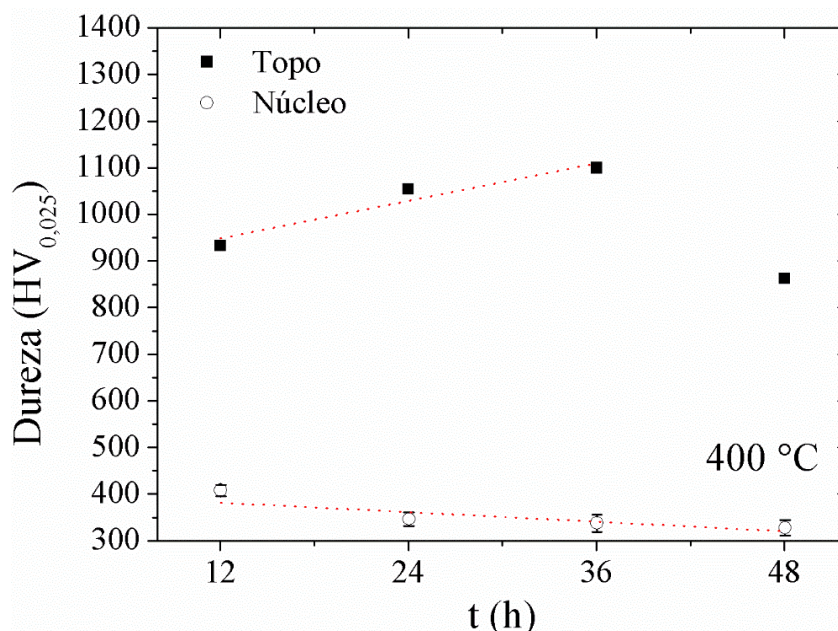


Figura 44. Medidas de dureza na escala Vickers realizadas no topo e núcleo das amostras do aço *AISI* 420 cementadas a 400 C durante 12, 24, 36 e 48 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

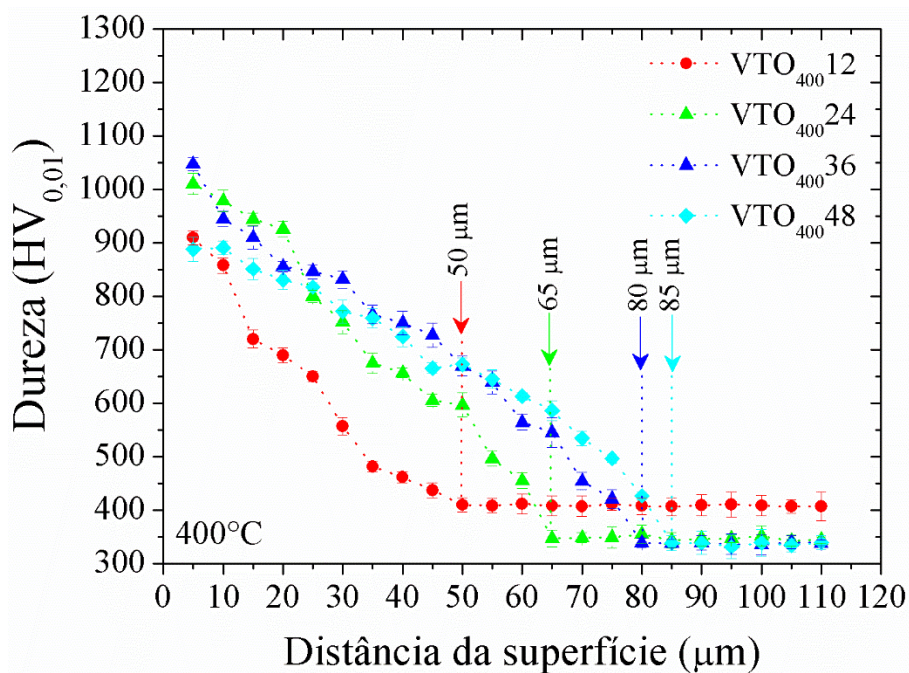


Figura 45. Perfis de dureza na escala Vickers das amostras do aço *AISI* 420 cementadas na temperatura de 400 C durante 12, 24, 36 e 48 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Na Figura 46 (a, b, c, d) são apresentadas as macrografias com a superposição dos valores de dureza ao longo da superfície das amostras cementadas a 400 °C por 12, 24, 36 e 48 h, respectivamente. Verifica-se a manutenção do mesmo padrão já evidenciado anteriormente na Figura 41 para as amostras da série VTA ciclo 12 h: a coloração grafite da superfície cementada, a uniformidade dos valores de dureza ao longo da superfície tratada, e a ocorrência do efeito de borda. Neste caso, assim como para aquele apresentado na Figura 41, o efeito de borda foi evidenciado pelos valores de dureza medidos nas extremidades da superfície da amostra, sendo que não foram verificadas alterações significativas na morfologia da microestrutura do material nesta região. Conforme relatado anteriormente, esse fenômeno se deve em função da distorção da descarga elétrica ao longo da aresta da amostra, e à consequente alteração na distribuição da energia dos íons incidentes nestas regiões.

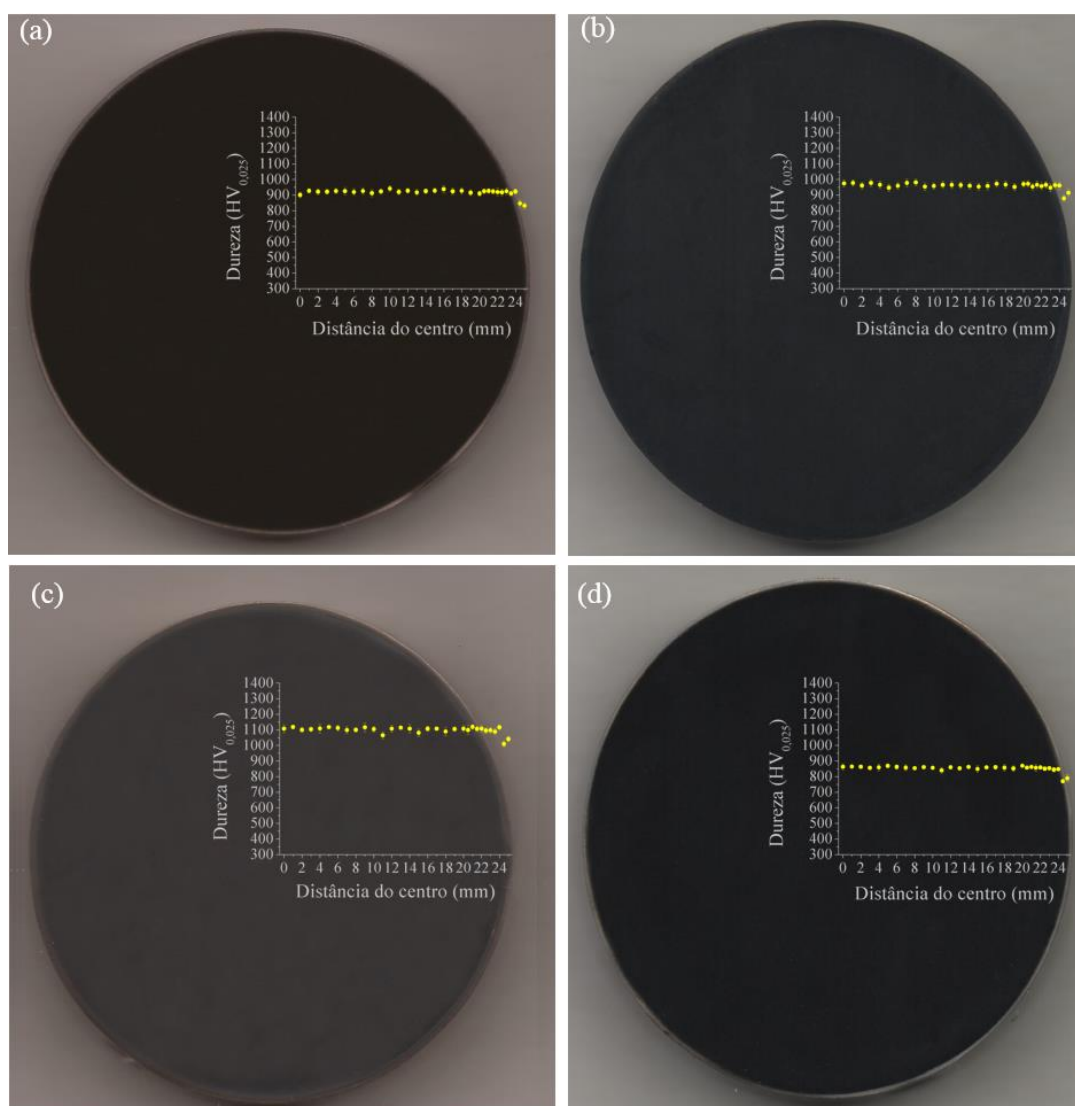


Figura 46. Macrografias, uniformidade da dureza ao longo da superfície e efeito de borda revelado pelas medidas de dureza através da superfície das amostras cementadas a 400° C por (a) 12, (b) 24, (c) 36, e (d) 48 h.

As medidas de nanodureza em função da profundidade de penetração para as amostras da série VTO₄₀₀12-48 são apresentadas na Figura 47 (a). Valores médios na ordem de 10 a 17 GPa foram medidos na superfície das amostras tratadas. Para as condições de tratamento VTO₄₀₀24-48, foi verificado um pequeno decréscimo da dureza a partir da superfície em direção ao núcleo das amostras, sendo que para as condições em questão, esta se estabilizou a partir de uma profundidade em torno de 310 nm (0,31 μ m) de profundidade, e para a condição VTO₄₀₀12 a partir de uma distância de 750 nm (0,75 μ m). Para as condições VTO₄₀₀24-48, verificou-se que, da mesma forma como ilustrado na Figura 42 (a), a rugosidade das amostras (evidenciada na Figura 35), e/ou as diferenças entre as orientações cristalográficas dos grãos, e/ou ainda a diferenças entre as estequiometrias das partículas de segunda fase, exerceram efeito sobre os valores de nanodureza, de modo que, os valores medidos para pequenas profundidades não podem ser levados em conta.

Convertendo-se os valores de nanodureza medidos a uma profundidade de 500 nm (0,5 μ m) para a escala HV e confrontando-os com as medidas de dureza de topo apresentadas na Figura 44, nota-se uma concordância entre ambos, assim como verificado para a série apresentada anteriormente. A conversão dos valores resultou em durezas de, aproximadamente, 917 (933 HV_{0,025}), 1080 (1054 HV_{0,025}), 1124 (1100 HV_{0,025}), e 902 HV (862 HV_{0,025}), para os tratamentos realizados a 12, 24, 36 e 48 h, respectivamente.

Os valores do módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras cementadas por 400 °C durante 12 a 48 h são mostrados na Figura 47 (b). Verifica-se que, assim como mostrado na Figura 42 (b) para o ciclo de processamento discutido anteriormente, o módulo de elasticidade para as amostras cementadas no ciclo em questão, apresenta valor em torno de 240 GPa, o qual é em média inferior ao da amostra não tratada, porém considerando as dispersões nos valores medidos, estes tornam-se numericamente iguais.

Os valores das razões H/E e H³/E², como também, da recuperação elástica (W_e), e as profundidades de penetração máxima (h_{max}) e de recuo residual (h_f) resultantes do ensaio de risco (Figura 48), para as amostras tratadas nas condições correspondentes ao ciclo VTO₄₀₀ são apresentadas na Tabela 7. Nesta, pode-se notar que, assim como mostrado na Tabela 6, os valores das relações H/E e H³/E² para as amostras cementadas são superiores ao da amostra não tratada. Esse incremento nos valores das razões, conforme versado anteriormente, evidenciam um aumento da capacidade do material tratado em acomodar as deformações sofridas quando submetidos a condições de carregamento. Também, a partir da Tabela 7

verifica-se que a profundidade máxima do risco decresce com o incremento do tempo de tratamento no intervalo entre 12 a 36 h e cresce para 48 h. Esse resultado está em acordo com os resultados de dureza apresentados Figura 44 e Figura 45. Por fim, é possível notar que a recuperação elástica das amostras cementadas é superior à do material de referência (mantendo o mesmo padrão indicado na série apresentada anteriormente), e mantém-se aproximadamente iguais para as amostras cementadas nas diferentes condições em estudo. A similaridade entre os valores de W_e provavelmente se deve em função da semelhança entre as características da camada mais externa, obtida para as diferentes condições de processamento adotadas.

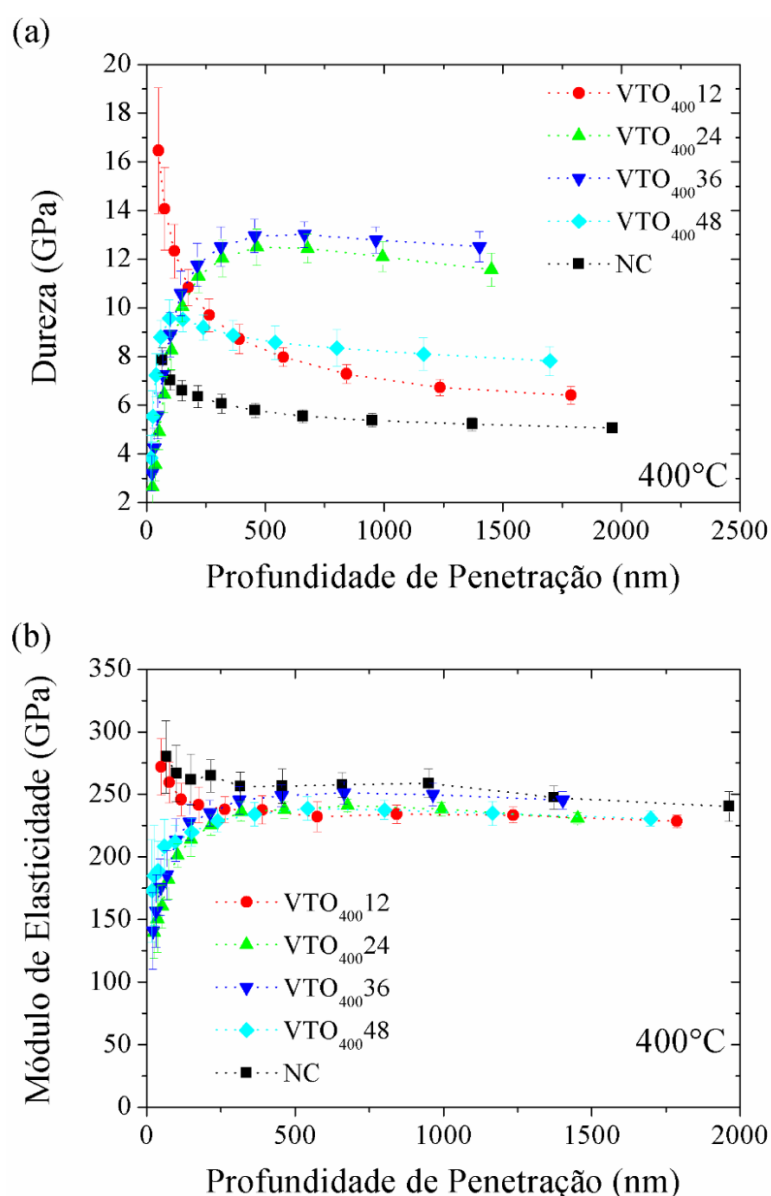


Figura 47. Medidas de (a) nanodureza e (b) módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma na temperatura de 400 C durante 12, 24, 36 e 48 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Tabela 7. Razões H/E e H^3/E^2 , profundidade máxima de penetração (h_{max}), profundidade do recuo residual (h_f), e recuperação elástica (W_e) das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.

Condição	H/E	H^3/E^2 (GPa)	h_f (nm)	h_{max} (nm)	W_e (%)
NC	0,022 ± 0,003	0,0028 ± 0,0005	1241	1512	19 ± 04
12 h	0,030 ± 0,003	0,0070 ± 0,0020	383	1077	53 ± 12
24 h	0,050 ± 0,009	0,0290 ± 0,0069	625	1060	41 ± 04
36 h	0,050 ± 0,010	0,0314 ± 0,0084	550	1000	45 ± 08
48 h	0,037 ± 0,009	0,0120 ± 0,0054	640	1190	46 ± 07

Na Figura 48 (a, b, c, d) são apresentados os perfis de penetração dos ensaios de nanorisco realizados sobre as amostras cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h, respectivamente. Pode-se notar que as profundidades dos riscos decrescem no intervalo entre 12 a 36 h (o que demonstra um aumento na resistência ao risco da superfície cementada nestas condições), e um acréscimo na profundidade do risco para a condição de tratamento por 48 h (evidenciando uma redução na resistência ao riscamento desta condição quando comparadas as demais condições desta série). No primeiro caso, o incremento da resistência ao riscamento se deve ao aumento de dureza, em consequência do teor crescente de carbono difundido na superfície do material. No segundo caso, a redução se deve à precipitação de carboneto de cromo ocorrida para a condição VTO₄₀₀48 (conforme mostrado anteriormente nas Figura 30 (d), Figura 31 (b), e Figura 32), e o conseqüente empobrecimento do teor de carbono dos interstícios da célula TCC, o que promove a diminuição a dureza e, conseqüentemente, a redução da resistência ao riscamento do material. Estes resultados estão em consonância com àqueles obtidos a partir das medidas de dureza apresentadas anteriormente, e com os dados obtidos a partir ensaios tribológicos realizados, os quais serão apresentados na sequência na seção 4.4.

Em função da similaridade dos resultados obtidos a partir da caracterização mecânica para o estudo da série VTO para o ciclo de 450 °C em comparação ao de 400 °C, optou-se por apresenta-los fora do corpo do texto da tese, sendo estes descritos no Apêndice C, seção C.4, sub-seção C.4.2.

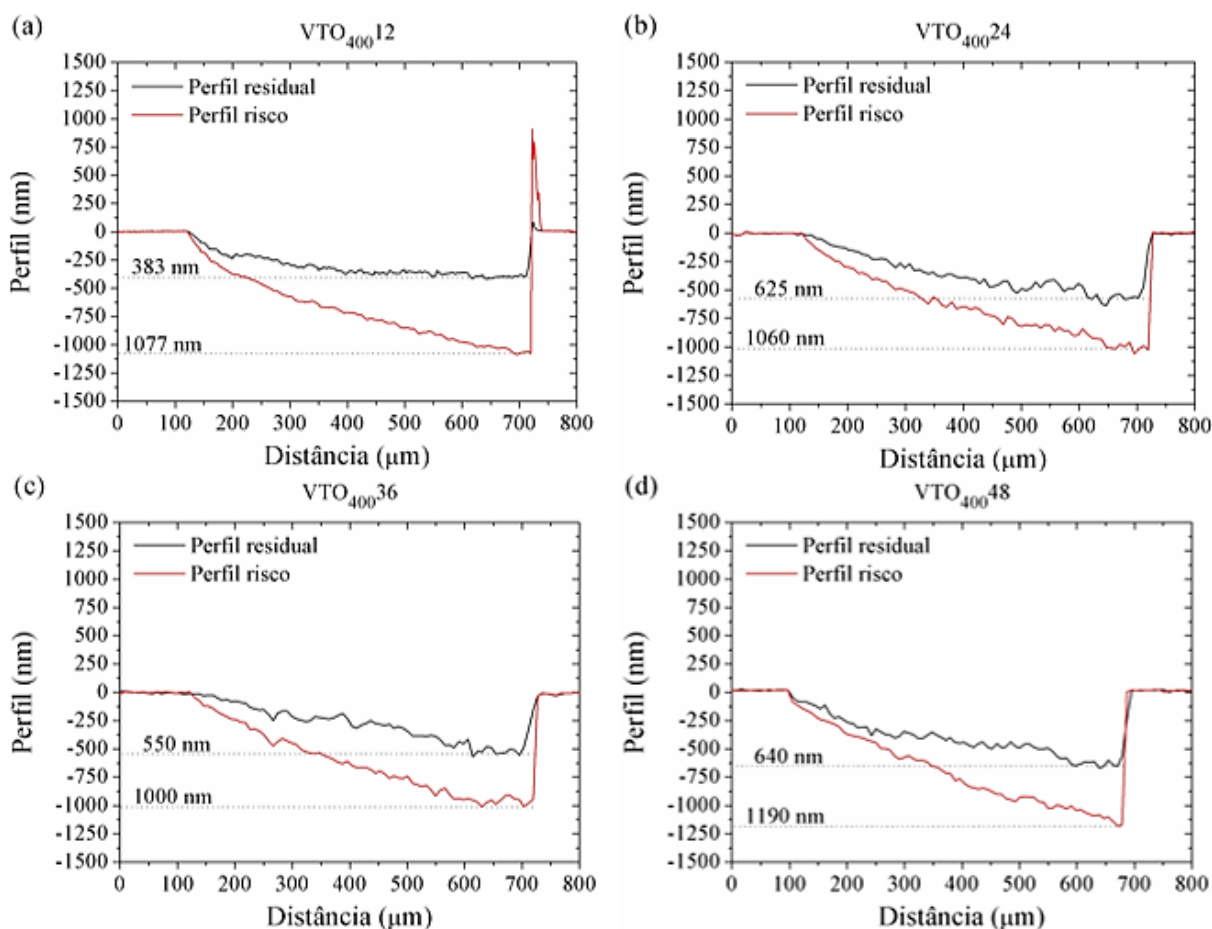


Figura 48. Perfis de penetração dos ensaios de nanorisco realizados nas amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma a 400° C por: (a) 12, (b) 24, (c) 36 e (d) 48 h. Tratamentos realizados usando uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de 1,67×10⁻⁶ Nm³ s⁻¹, e pressão de 400 Pa

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.3.1 Série VTA ciclo 12 h

Conforme explicitado no procedimento experimental, antes da realização dos ensaios de polarização cíclica, foi efetuada a medida do potencial de circuito aberto (*OCP*) durante 1 h. O valor de *OCP* corresponde à um parâmetro eletroquímico que fornece informações importantes a respeito da resistência a degradação por corrosão de filmes de óxidos passivadores, sendo determinado por uma análise não destrutiva. O valor do potencial de circuito aberto é ditado tanto pela estrutura, composição química e espessura do filme passivo, como também, pela morfologia e natureza da interface entre este e o substrato sobre o qual se forma (SCULLY e TAYLOR, 1992). De forma comparativa, o material que possuir um valor

de *OCP* mais positivo, apresenta uma nobreza mais elevada, sendo mais resistente à dissolução no meio corrosivo empregado nos ensaios.

Neste sentido, o resultado dos ensaios de *OCP* realizados sobre as amostras da série VTA ciclo de 12 h é apresentado na Figura 49, em termos de E_{corr} vs tempo. O comportamento observado na Figura 49 para todas as condições analisadas, corresponde à uma rápida diminuição do valor da tensão nos instantes iniciais da imersão da amostra na solução corrosiva, com posterior estabilização deste (o fato das curvas de *OCP* desenvolverem-se para potenciais decrescentes com o tempo de ensaio, sinaliza a dissolução do filme no meio eletrolítico, tendo como consequência a tendência à diminuição do potencial em função do tempo). O valor do potencial de circuito aberto é fortemente dependente das condições de processamento adotadas no tratamento assistido por plasma (isto é, da microestrutura e composição química da camada externa), conforme pode ser verificado pela análise do detalhe apresentado no canto superior direito da Figura 49 (valor de *OCP* foi determinado como a média dos últimos 20 minutos). É possível notar que o potencial da amostra correspondente à condição VTA₁₂400, estabilizou-se em um valor mais nobre (mais positivo) que as demais condições, sendo que os valores de *OCP* destas últimas decrescem tanto com o aumento quanto com a diminuição da temperatura a partir de 400 °C. Comparando-se com o potencial da condição NC, apenas a condição de tratamento VTA₁₂500 não demonstrou melhora na resistência ao ataque do meio corrosivo empregado. Neste caso, a precipitação das fases carboneto de cromo (apontada anteriormente nas Figura 23 (d), Figura 24 (b), Figura 25 e Figura 27 (d)), promoveu a diminuição da resistência à corrosão da superfície tratada dentro do meio corrosivo empregado, em função do empobrecimento do teor de Cr dissolvido na martensita. Para as demais condições, a camada externa formada atua, possivelmente, da mesma forma que o filme passivador de óxido de cromo (Cr₂O₃), isolando o núcleo do material em relação ao meio externo agressivo. Com o incremento da espessura da camada externa, aumenta-se a eficácia da proteção promovida por esta, uma vez que, maior será o tempo necessário para sua dissolução, sob uma mesma taxa de corrosão. Para a condição VTA₁₂450, no entanto, não obstante a maior espessura da sua camada externa (vide Tabela 4), essa apresentou estabilização em um potencial menos nobre que a condição VTA₁₂400. Conforme visto anteriormente nas Figura 23 (c) e Figura 24 (a), essa condição não sofreu sensibilização ao longo da camada cementada, e seus padrões de DRX não apontaram a existência de picos referentes às fases carboneto de cromo (Figura 25 e Figura 27 (c)). Conforme igualmente salientado previamente, as técnicas de caracterização aqui empregadas

não identificam a precipitação nanométrica de fases secundárias. Dessa forma, acredita-se que, embora as caracterizações utilizadas não evidenciaram a presença de carbonetos de Cr para esta condição de tratamento, é possível que à esta temperatura já se tenha mobilidade dos átomos de cromo ao longo da estrutura do material, e se tenha alcançado o estágio de formação de *clusters* de átomos, os quais precedem a formação de tais fases.

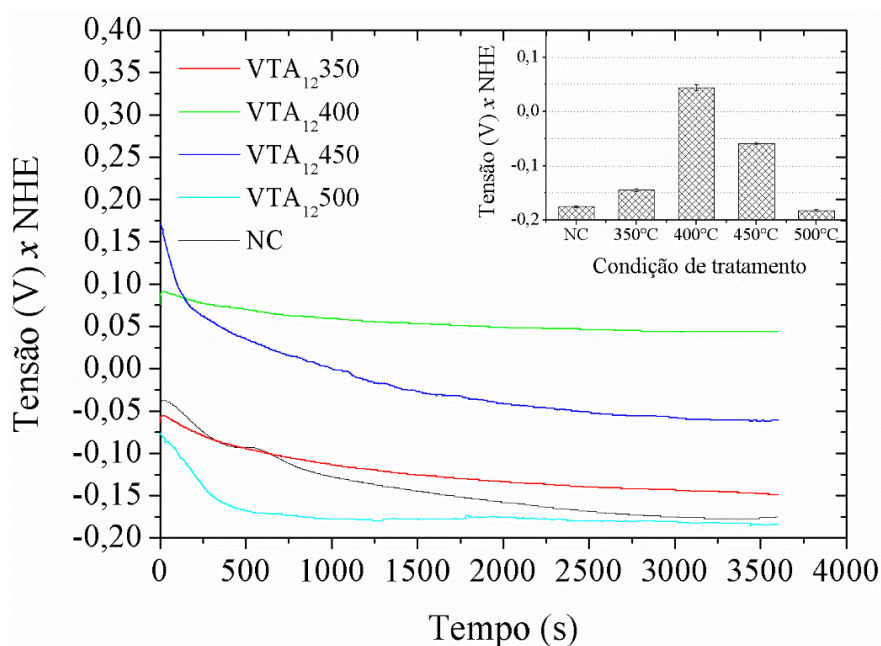


Figura 49. Curva do potencial de circuito aberto (E_{corr} vs tempo) das amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500 °C. Ensaios de *OCP* realizados durante 1 h em uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

Na Figura 50 são apresentadas as curvas de polarização cíclica das amostras não tratada e cementadas por 12 h entre as temperaturas de 350 a 500 °C (estas curvas foram selecionadas dentre as condições tratadas, como sendo as mais representativas para cada grupo de no mínimo três ensaios realizados, constituindo uma boa aproximação para os valores médios dos resultados). Pela análise desta, verifica-se um comportamento similar àquele apresentado nas análises de *OCP*: o potencial de corrosão (E_{corr}) torna-se mais negativo para temperaturas de tratamento além e aquém a 400 °C, constituindo esta a condição de tratamento que resulta na obtenção de um potencial de corrosão mais nobre. Contudo, para esta condição, não existe região de passivação como àquela demonstrada para as condições de tratamento VTA₁₂350 e 450. Conforme sabido, a região de passivação é indicada na curva potenciodinâmica pela manutenção de uma densidade de corrente mais ou menos constante, sendo que o aumento brusco desta após o regime contínuo indica a dissolução do filme passivador, com provável formação de *pites*, sendo o valor do potencial

para o qual ocorre o incremento repentino da densidade de corrente, correspondente ao potencial de *pite* – E_{PIT} . Em alguns casos, segundo Wolyneć (2003), mesmo havendo a ocorrência do mecanismo de corrosão por *pite*, não se observa um crescimento brusco da densidade de corrente, caso este onde se torna difícil, ou até mesmo impossível, a determinação do valor de E_{PIT} . Conforme pode ser visto na Figura 50, esse fato ocorre para as condições NC e VTA₁₂400 e 500. Verifica-se, igualmente, pela análise da Figura 50, que as curvas potenciodinâmicas das amostras NC e VTA₁₂500, apresentam-se deslocadas para cima, isto é, para valores de densidade de corrente maiores. Esse resultado também evidencia a menor resistência à corrosão destas amostras, indicando a ocorrência de uma maior taxa de corrosão.

Os resultados apresentados na Figura 50 corroboram o efeito das diferentes fases e estruturas formadas, em função da temperatura de cementação, sobre a resistência à corrosão da camada cementada. Nas condições de tratamento VTA₁₂350, 400 e 450 a resistência à corrosão é aumentada quando confrontada com a condição NC, sendo que este incremento se deve à formação da camada externa (α'_C e Fe_3C). De fato, a formação de camadas desta natureza (formadas por uma solução sólida supersaturada de intersticiais e segundas fases – com exceção daquelas com conteúdo de Cr), promove um incremento na resistência à corrosão nos aços inoxidáveis. No caso dos aços inoxidáveis com matriz martensítica, conforme relatado anteriormente, vários autores (CORENGIA *et al.*, 2004; LI e BELL, 2006; LI e BELL, 2007; XI *et al.*, 2008^a) creditaram o acréscimo da resistência à corrosão destas ligas após aplicação do tratamento de nitretação, à obtenção de uma camada composta pelas fases α'_N , $\epsilon-Fe_{2-3}N$ e $\gamma'-Fe_4N$. No que concerne a resistência à corrosão de aços inoxidáveis com matriz martensítica cementados, Li e Bell (2007) mostraram que a aplicação do tratamento de cementação por plasma sobre o aço AISI 410 não resultou em um aumento considerável na resistência à corrosão deste material. Em contrapartida, Heuer *et al.* (2010) mostraram que a aplicação do tratamento de cementação em meio gasoso promove um aumento significativo da resistência à corrosão do aço PH13-8 Mo. Neste último caso, não se pode esquecer de considerar o efeito do teor de molibdênio na composição do aço sobre a difusividade de intersticiais (conforme mostrado por TSUJIKAWA *et al.* 2008). Outrossim, o decréscimo da resistência à corrosão para a condição VTA₁₂500 é creditada a precipitação de carbonetos de Cr e, conseqüentemente, à redução do teor de cromo em solução sólida. Resultado similar também foi verificado pelos autores citados anteriormente na nitretação dos aços inoxidáveis martensíticos em temperaturas superiores a 450 °C.

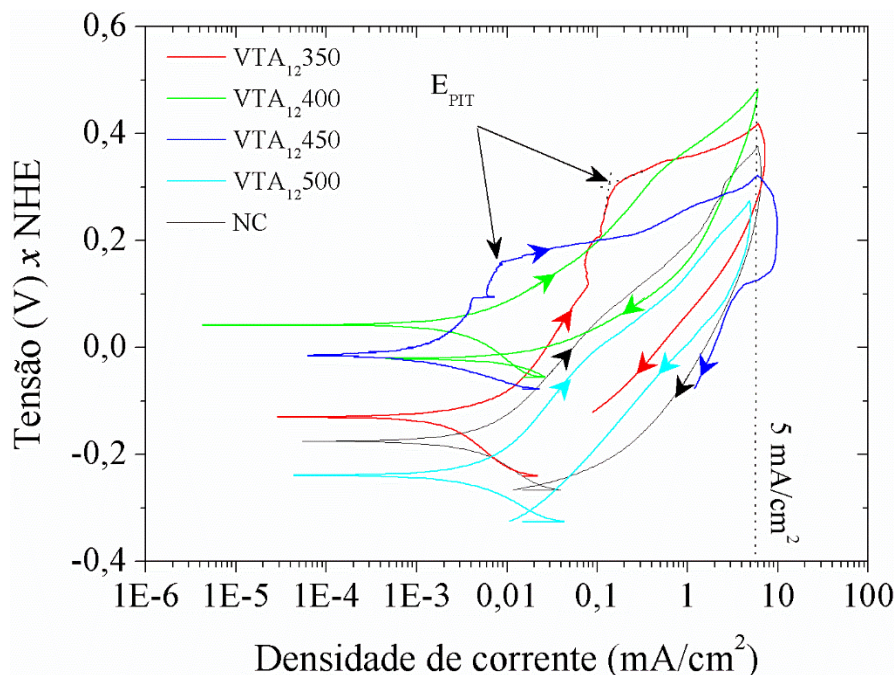


Figura 50. Curvas de polarização cíclica das amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C. Ensaio eletroquímico realizado empregando-se uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

Pela análise da Figura 50 é possível verificar, igualmente, que o laço da histerese da curva potenciodinâmica, para todas as condições analisadas, se dá para o lado positivo desta. A histerese positiva ocorre quando a densidade de corrente na reversão é maior que no sentido positivo de varredura, indicando a quebra da camada passiva (sem esta ser recomposta novamente), e ocorrência de corrosão por *pites*. A histerese negativa, por outro lado, indica que o filme passivo repara-se por si só, não permitindo a iniciação dos *pites* (TAIT, 1994).

É possível observar, ainda na Figura 50, que a curva potenciodinâmica não evidencia a ocorrência do fenômeno de repassivação para as condições aqui analisadas. Esse fato indica que os *pites* penetraram através da camada externa, e o filme passivador não se regenerou sobre a camada de difusão existente sob esta, o que foi também verificado por (HEUER *et al.*, 2010). Uma possível justificativa para esse fato pode ser à redução da concentração de oxigênio dentro do *pite* impedindo a repassivação. Para o caso da amostra referência, a não ocorrência do fenômeno de repassivação pode estar vinculada à agressividade do meio, e a diminuta resistência do material ao potencial corrosivo deste. A sua agressividade impede a repassivação, assim a corrosão por *pite* continua se propagando em um processo autocatalítico, isto é, o processo de corrosão dentro do *pite* produz as condições necessárias para o aumento da velocidade da reação.

Por fim, a curva de polarização cíclica apresentada na Figura 50 mostra uma característica interessante: a densidade de corrente cresce até a o seu valor limite estipulado, no qual a direção de varredura do potencial foi revertida, conforme indicado pela linha tracejada marcada sobre o gráfico. Esse resultado, segundo Basso *et al.* (2010) sugere uma dissolução ativa e localizada do eletrodo (corrosão por *pite*).

A Tabela 8 apresenta uma compilação dos valores médios do potencial de circuito aberto (*OPC*), potencial de corrosão (E_{CORR}), potencial de *pite* (E_{PIT}), densidade de corrente de corrosão (i_{CORR}) e taxa de corrosão (*TC*), obtidos a partir das Figura 49 e Figura 50. Os valores de taxa de corrosão calculados indicam que o valor desta sofre acréscimo após a ocorrência da precipitação das fases carboneto de cromo. Da mesma forma, nota-se que a maior taxa de corrosão se deu para a amostra não tratada, sugerindo que a formação da camada externa vem a retardar a taxa de remoção de material. De acordo com a caracterização da resistência à corrosão em função do valor de *TC* apresentada por Borges *et al.* (2004), todas as condições analisadas apresentam um comportamento excelente frente ao meio corrosivo empregado. Ressalta-se, novamente, que somente duas condições apresentaram potencial de nucleação de *pite*, e que nenhuma condição apresentou potencial de proteção por *pite* (repassivação).

Tabela 8. Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização cíclica e *OCP*.

Condição de tratamento	Parâmetros eletroquímicos				
	<i>OPC</i> (V x NHE)	E_{CORR} (V x NHE)	E_{PIT} (V x NHE)	i_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	<i>TC</i> (mm/ano)
NC	-0,1751	-0,1764	—	1,96	0,022
VTA ₁₂ 350	-0,1445	-0,1291	0,3079	0,98	0,011
VTA ₁₂ 400	0,0442	0,0427	—	1,09	0,012
VTA ₁₂ 450	-0,0587	-0,0142	0,1634	1,12	0,012
VTA ₁₂ 500	-0,1819	-0,2395	—	1,53	0,017

Na Figura 51 são apresentadas as morfologias das amostras da série VTA ciclo de 12 h após ensaio eletroquímico da Figura 50. É possível verificar a ocorrência de comportamentos diferenciados tendo em vista a temperatura de tratamento empregada. Primeiramente, nota-se que para as condições de tratamento VTA₁₂350, 400 e 450 (Figura 51 (a, b, c)), há incidências do mecanismo de corrosão por *pite*. A presença dos *pites* evidencia que em alguns pontos da camada externa esta se comporta como ânodo, enquanto as demais regiões permanecem como cátodo (mais nobres), induzindo-se assim a corrosão localizada

(BERNARDELLI *et al.*, 2010). A formação dos *pites*, provavelmente, ocorre devido a defeitos na camada externa, à presença de fases menos nobres ou mais anódicas, ou ao empobrecimento localizado de cromo devido a formação de fases ricas neste elemento. De acordo com Pardo *et al.* (2008), as regiões que apresentam maior densidade de defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces tornam-se pontos mais susceptíveis ao ataque por corrosão. É possível verificar, também, que a densidade de *pites* é maior para a amostra tratada a 350 °C quando comparada àquela cementada a 450 °C, confirmando a maior resistência à corrosão desta última no meio corrosivo aqui empregado, já evidenciada nas Figura 49 e Figura 50. Esse fato possivelmente está vinculado à maior espessura da camada externa para o segundo caso, haja vista que, Mittelstadt e Franco (1998) mostraram que a resistência à corrosão em ligas contendo cromo está vinculada à espessura e homogeneidade da camada tratada por plasma e que regiões onde esta apresenta falhas e menor espessura representam pontos de maior suscetibilidade à corrosão. Ainda, conforme versado pelos autores citados, o efeito galvânico entre o substrato e a camada tratada constitui um fator adicional para formação e crescimento de *pites* (MITTELSTADT e FRANCO 1998). Por outro lado, para a amostra cementada a 400 °C, verifica-se um ataque localizado de *pites* com tamanho reduzido ao longo dos contornos de grão (Figura 51 b), corroborando o argumento de Pardo *et al.* (2008) de que regiões com defeitos cristalinos, tais como os contornos de grão, são mais susceptíveis à corrosão. É possível constatar ainda que a área corroída para esta condição, é bastante inferior às demais condições analisadas, confirmando a maior nobreza da superfície da amostra tratada a 400 °C, já assinalada nos resultados dos ensaios potenciodinâmicos e de *OCP*. Por outro lado, a amostra cementada a 500 °C (Figura 51 (d)) foi severamente danificada pelo ataque corrosivo. É possível apurar a ocorrência de *pites* de maior extensão, e um ataque mais intenso ao longo dos contornos de grão, confirmando a menor resistência à corrosão para esta condição, assinalada previamente pelos resultados apresentados nas Figura 49 e Figura 50. Para entendimento profundo dos mecanismos de corrosão aqui envolvidos, são necessárias caracterizações adicionais.

A amostra não tratada (NC) também sofreu um ataque corrosivo severo. Conforme pode ser averiguado na Figura 52, esta sofreu corrosão uniforme e generalizada ao longo da extensão de toda superfície exposta à solução corrosiva, além da ocorrência de *pites*. Conforme mencionado anteriormente, a agressividade do meio corrosivo impede a repassivação, e a corrosão por *pite* se propaga em um processo autocatalítico.

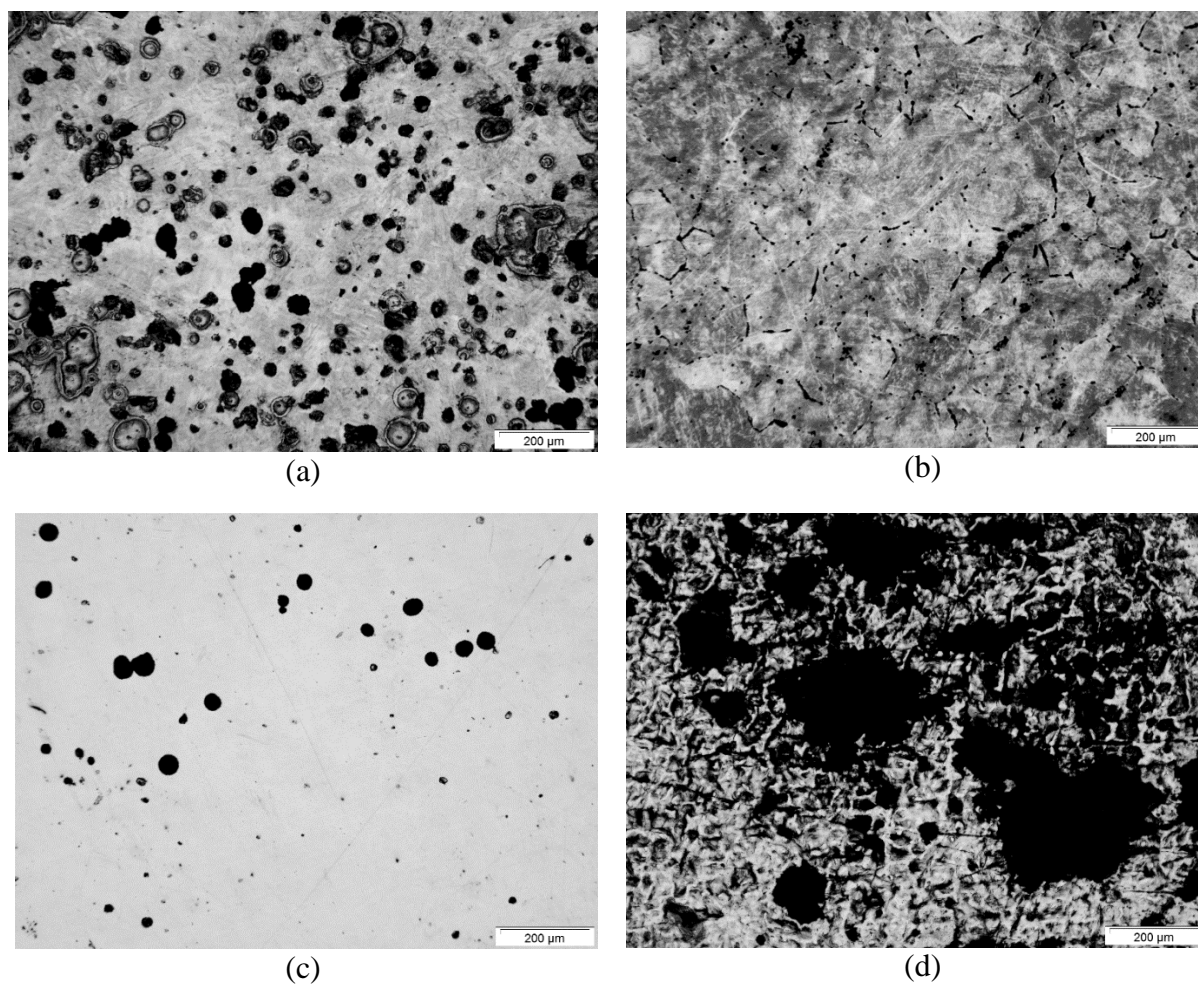


Figura 51. Morfologia da superfície das amostras tratadas por 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500 °C após ensaio de polarização cíclica. Ensaio eletroquímico realizado empregando-se uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

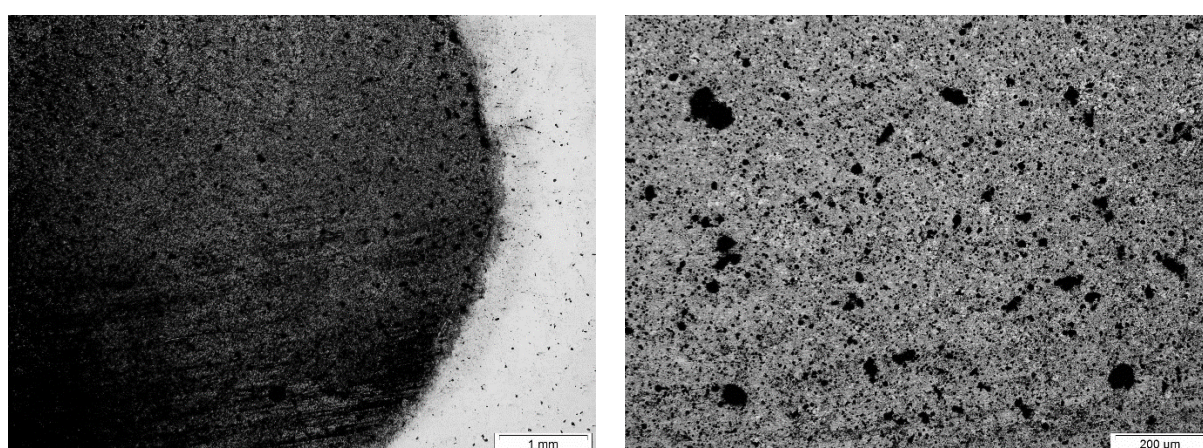


Figura 52. Morfologia da superfície da amostra referência (não tratada – NC). Ensaio eletroquímico realizado empregando-se uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

É importante mencionar que as soluções salinas utilizadas nos ensaios de polarização cíclica foram coletadas e analisadas com relação à presença de precipitados sólidos, e foi realizada, igualmente, a medição do seu pH. O valor do pH inicial da solução de 3,5% de NaCl utilizada apresentou-se em torno de 6,5 e 7,0. As soluções remanescentes dos ensaios efetuados sobre as amostras cementadas entre 350 a 450 °C, não apresentaram vestígios de precipitados sólidos, apresentando uma coloração transparente similar àquela exibida por esta no início do ensaio. Estas soluções apresentaram valores de pH após o ensaio próximos ao valor inicial, indicando uma reduzida taxa de dissolução destas durante os testes potenciodinâmicos. Em contraposição, as soluções resultantes dos ensaios realizados sobre as amostras referência (NC) e cementada a 500 °C, apresentaram uma coloração alaranjada e uma quantidade considerável de partículas sólidas, indicando a formação de cloreto de ferro (FeCl₂). Os valores de pH determinados a partir destas apresentaram valores inferiores àqueles medidos no início dos testes, o que gera um aumento da agressividade do meio corrosivo (ROBERGE, 1999).

Conforme mencionado na revisão da literatura, diversos autores já demonstraram o efeito benéfico da formação das fases expandidas através da aplicação dos tratamentos assistidos por plasma sobre os aços inoxidáveis, no tocante ao incremento de suas propriedades de resistência à corrosão, porém o mecanismo pelo qual esse aumento se dá ainda não está completamente entendido. Dentre os mecanismos propostos, àqueles que se adequariam à este trabalho correspondem à formação de filmes de sais passivos (FLIS e KUCZYNSKA 2004; FLIS *et al.*, 2006), óxidos hidratados (KUCZYNSKA-WYDORSKA E FLIS, 2008), modificação das características semicondutoras do filme passivo (MARTIN *et al.*, 2007), e o mesmo mecanismo de proteção por passivação pela camada tratada (NIKAM *et al.*, 2008). Dessa forma, estudos complementares ainda são necessários para compreender o mecanismo que promove o incremento da resistência à corrosão, por meio da formação da fase α'_C .

Tendo em vista a similaridade dos resultados obtidos para o estudo da série VTA para ciclo de tratamentos realizados por 8 h, com os aqui apresentados para a série VTA no ciclo de 12 h, optou-se por apresentá-los fora do corpo do texto da tese, sendo estes descritos no Apêndice C, seção C.2, sub-seção C.2.3.

4.3.2 Série VTO ciclo 400 °C

Com o intento de buscar melhor entendimento da influência do processo na resistência à corrosão do aço AISI 420 cementado por plasma, a temperatura de tratamento foi fixada em

400 °C e o efeito do tempo de tratamento foi avaliado para as condições de 12, 24, 36 e 48 h. Nesse contexto, a Figura 53 apresenta os resultados do ensaio de *OCP* efetuados sobre as amostras da série VTO₄₀₀ em termos de E_{corr} vs tempo. Verifica-se a manutenção do mesmo padrão observado anteriormente na Figura 49: a súbita diminuição do potencial para valores menos nobres nos minutos iniciais com posterior estabilização do seu valor, o que indica que foi produzida uma interface estável entre a camada externa e a solução corrosiva (BASSO *et al.*, 2010). Outrossim, é possível analisar também que o acréscimo do tempo de tratamento para valores superiores a 12 h (vide detalhe no canto superior direito da Figura 53), ocorre redução do *OCP* (valores mais negativos), possivelmente em função da sua microestrutura e composição química. Conforme relatado anteriormente, embora as caracterizações empregadas (Figura 30 (a, b, c), Figura 32, e Figura 34 (a, b, c)) não tenham evidenciado a ocorrência de precipitação de carbonetos de cromo para as condições de tratamento por 24 e 36 h, não se pode descartar a presença de nanoprecipitados destas fases, o que justificaria a redução da resistência à corrosão destas condições em comparação àquela tratada por 12 h. Por outro lado, a condição VTO₄₀₀48 apresentou um valor de *OCP* mais negativo ao da amostra referência (NC), evidenciando a sua menor resistência à degradação por corrosão, fomentada pela precipitação das fases carbonetos de cromo, conforme evidenciado previamente nas Figura 30 (d), Figura 31 (b), Figura 32, e Figura 34 (d).

As curvas de polarização cíclica das amostras cementadas a 400°C por 12 a 48 h são apresentadas na Figura 54. Assim como verificado anteriormente para a série VTA ciclo de 12 h, verifica-se a manutenção do mesmo padrão da curva de *OPC* (Figura 53): o potencial de corrosão tende a valores mais negativos com o incremento do tempo de tratamento a partir de 12 h para amostras cementadas a 400 °C; e, somente a amostra cementada por 48 h apresentou potencial de corrosão inferior ao da amostra não tratada (como consequência da intensa sensibilização ocorrida para essa condição). Igualmente, é possível visualizar a partir da Figura 54 que somente a condição VTO₄₀₀24 apresenta uma região de passivação. Da mesma forma, é possível constatar pela Figura 54, que as curvas potenciodinâmicas das amostras NC e VTO₄₀₀36 e 48, apresentam-se deslocadas para cima, ou seja, para valores superiores de densidade de corrente. Esse resultado respalda o argumento do decréscimo da resistência à corrosão com o incremento do tempo de processamento do material. Nota-se, igualmente, pela análise da Figura 54, que para nenhuma das condições estudadas a curva potenciodinâmica evidenciou a ocorrência do fenômeno de repassivação. Por fim, constata-se que para todas as condições de estudo, a densidade de corrente aumenta até atingir o valor limite estipulado

(5 mA/cm²), o que, conforme argumentado previamente, revela a dissolução ativa e localizada do filme (BASSO *et al.* 2010). Outrossim, a histerese positiva indica o colapso da camada passiva com ocorrência de corrosão puntiforme.

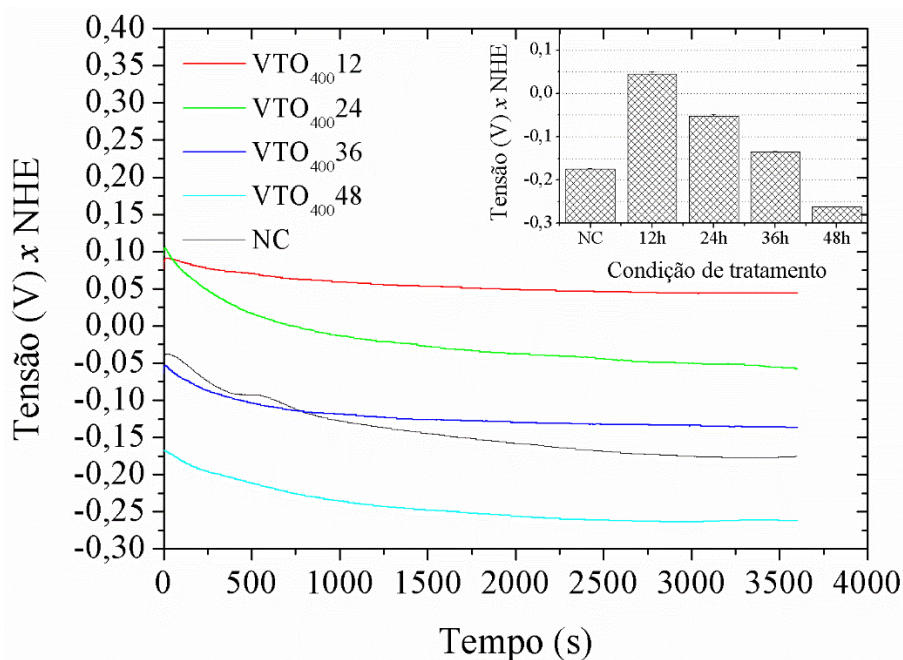


Figura 53. Curva do potencial de circuito aberto (E_{corr} vs tempo) das amostras não tratada e cementadas por 12, 24, 36 e 48 h a 400° C. Ensaios de *OCP* realizados durante 1 h em uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

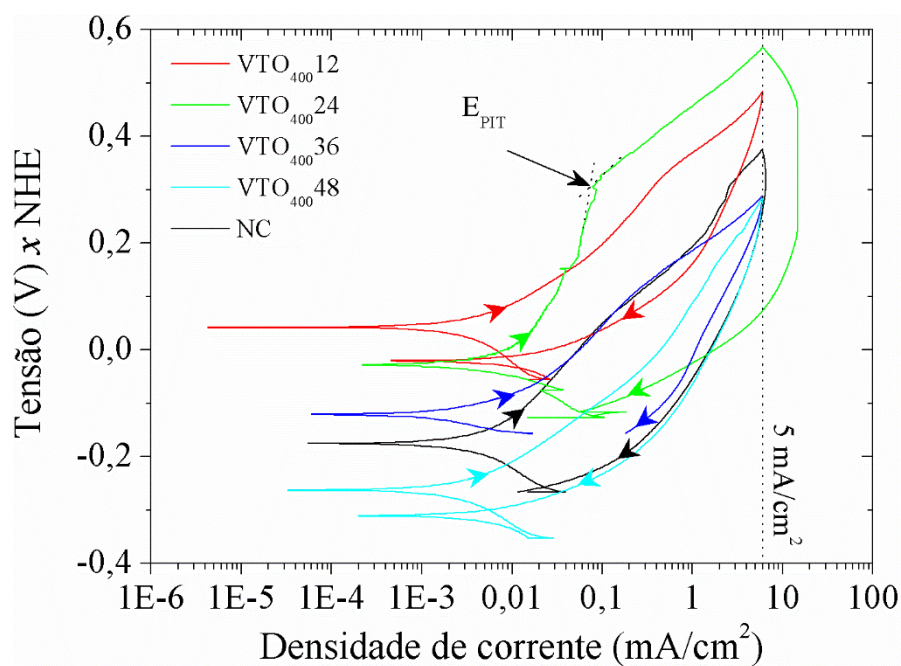


Figura 54. Curvas de polarização cíclica das amostras não tratada e cementadas por 12, 24, 36 e 48 h a 400° C. Ensaios eletroquímicos realizados empregando-se uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

Na Tabela 9 é apresentado um resumo comparativo dos parâmetros de corrosão (potencial de circuito aberto, potencial de corrosão, potencial de *pite*, densidade de corrente de corrosão, e taxa de corrosão) obtidos para as diferentes condições de tratamento das amostras que compõem a série VTO ciclo de 400 °C, determinados segundo as Figura 53 e Figura 54. O acréscimo nos valores calculados da taxa de corrosão com o tempo de tratamento confirma o decréscimo da resistência à corrosão para amostras tratadas por tempo prolongados, já evidenciado anteriormente nas Figura 53 e Figura 54.

Tabela 9. Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização cíclica e *OCP*.

Condição de tratamento	Parâmetros eletroquímicos				
	<i>OPC</i> (V x NHE)	E_{CORR} (V x NHE)	E_{PIT} (V x NHE)	i_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	TC (mm/ano)
NC	-0,1751	-0,1764	–	1,96	0,022
VTO ₄₀₀ 12	0,0442	0,0427	–	1,09	0,012
VTO ₄₀₀ 24	-0,05154	-0,0283	0,3233	1,41	0,016
VTO ₄₀₀ 36	-0,13478	-0,1211	–	1,34	0,015
VTO ₄₀₀ 48	-0,26249	-0,2634	–	1,62	0,018

A análise morfológica realizada sobre as amostras após o ensaio de polarização cíclica evidencia um padrão que está em concordância com os resultados apresentados nas Figura 53 e Figura 54. A variação na densidade e tamanho dos *pites* para as amostras cementadas por 12, 24, 36 e 48 h pode ser claramente visualizada nas micrografias mostradas na Figura 55 (a, b, c, d), respectivamente. A amostra cementada por 12 h apresenta *pites* de tamanho reduzido, com pontos de ataque ao longo dos contornos de grão. Para as demais condições, verifica-se um aumento na densidade dos *pites* com o incremento do tempo de tratamento, confirmando o padrão decrescente da resistência à corrosão com o incremento do tempo de tratamento, indicado anteriormente nas Figura 53 e Figura 54. Nestes casos, possivelmente, a existência de defeitos ao longo da camada externa, tais como precipitados de fases secundárias (e o conseqüente empobrecimento localizado de Cr devido a formação destas fases ricas neste elemento), e sua crescente ocorrência com o acréscimo do tempo de processamento, corresponderiam à causa do maior ataque corrosivo. Novamente, segundo Pardo *et al.* (2008), as regiões onde estes defeitos ocorrem, são mais susceptíveis ao ataque por corrosão puntiforme.

No tocante às características da solução química utilizada nos ensaios de polarização, após a realização dos testes, não verificou-se a alteração na coloração desta, como também não houve uma variação pronunciada no valor do pH da substância quando comparado àquele

medido antes da realização dos testes eletroquímicos. Por fim, também não foi constatada a presença de precipitados sólidos na solução após ensaio.

Tendo em vista a similaridade dos resultados obtidos para o estudo da série VTO para o ciclo de 450 °C quando comparados aos do ciclo de 400 °C aqui apresentados, optou-se por apresentá-los fora do corpo do texto da tese, sendo estes descritos no Apêndice C, seção C.4, sub-seção C.4.3.

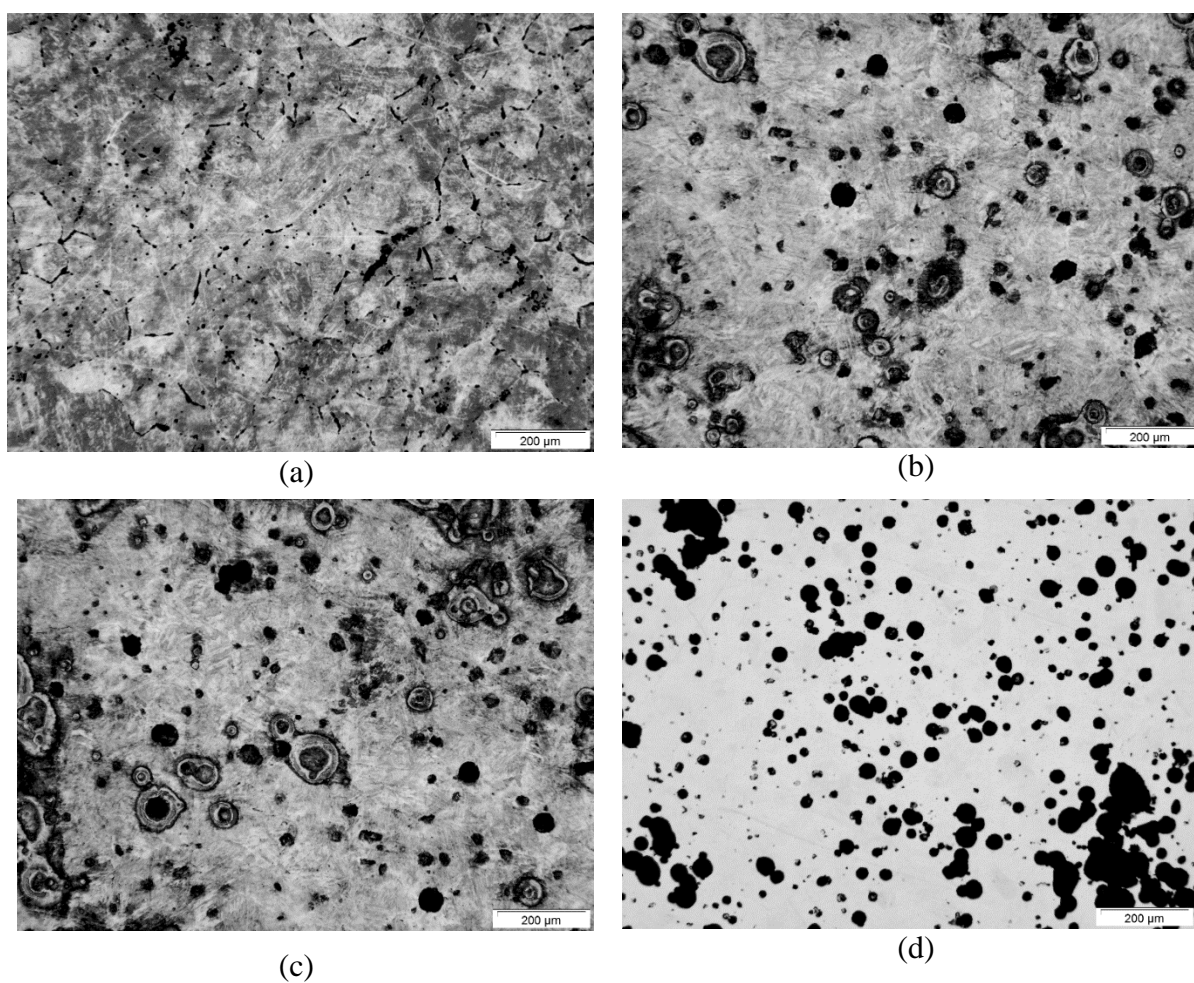


Figura 55. Morfologia da superfície das amostras tratadas a 400 °C por (a) 12, (b) 24, (c) 36, e (d) 48 h após ensaio de polarização cíclica. Ensaio eletroquímico realizado empregando-se uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

4.4.1 Série VTA ciclo 12 h

4.4.1.1 Desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco

Na Figura 56 são apresentadas as variações da taxa e coeficiente de desgaste em função da temperatura de tratamento para as amostras cementadas por 12 h. Para fins de comparação, também são apresentados estes dados para a condição não tratada (NC – temperada e revenida). Pode-se notar que o volume e o coeficiente de desgaste diminuíram significativamente após aplicação da cementação, para todas as condições de tratamento estudadas. Reduções de 61, 74, 97 e 90 % foram verificadas para as amostras cementadas a 350, 400, 450 e 500° C, respectivamente, quando comparadas a condição não cementada. Esse resultado é condizente, em parte, com os dados de dureza apresentados nas Figura 39, Figura 40 e Figura 42 (a), e com os valores das razões H/E e H^3/E^2 mostrados na Tabela 6. A amostra tratada por 500 °C, entretanto, não segue o padrão verificado para a dureza e às razões entre nanodureza e módulo de elasticidade. Conforme discutido anteriormente, isso provavelmente está vinculado à diferença entre as magnitudes das cargas utilizadas em cada ensaio, e a morfologia da camada tratada obtida para essa condição, conforme será discutido na sequência. O incremento na resistência ao desgaste para as condições VTA₁₂350, 400 e 450, evidenciado pela redução do coeficiente e taxa de desgaste, está relacionado ao teor de carbono retido em solução sólida no reticulado cristalino da martensita, o qual é acrescido com o incremento da temperatura de cementação, e a formação da fase Fe₃C. Conforme ilustrado anteriormente na Figura 37 (a, b), o aumento da temperatura de tratamento promove um acréscimo no coeficiente de difusão, o que resulta numa maior profundidade de difusão. Por outro lado, o aumento da taxa e coeficiente de desgaste para a condição de tratamento VTA₁₂500 se deve, provavelmente, à intensa precipitação de carbonetos de cromo evidenciada pela sensitização indicada nas Figura 23 (d) e Figura 24 (b), e pelas reflexões dos picos referentes às fases Cr₇C₃ e Cr₂₃C₆ nos dados de DRX apresentados nas Figura 25 e Figura 27 (d). A intensa precipitação das fases carboneto de Cr reduz o teor de carbono em solução sólida, promovendo a decomposição da fase martensita expandida pelo carbono, com consequente formação da fase ferrita (Fe- α). Assim, tem-se para essa condição uma camada superficial composta por uma região rica em carbonetos precipitados em uma matriz ferrítica

de menor dureza. Entretanto, uma queda de dureza não foi evidenciada na Figura 39. Hipoteticamente, a dureza se deve aos precipitados ($\text{Fe}_3\text{C} + \text{Cr}_7\text{C}_3$ e Cr_{23}C_6) estarem presentes em alta quantidade na região da superfície do material tratado (conforme comprovado na Figura 33 para a condição VTO₄₀₀48), sendo do o aumento de dureza devido aos precipitados mais intenso do que o amolecimento promovido pela decomposição da martensita e formação da ferrita. Para o ensaio de desgaste, por outro lado, a maior carga empregada (5 N, bastante superior aos ~ 0,25 N empregados nas leituras de dureza), provavelmente promoveu a fragmentação da camada externa composta pelos carbonetos. As causas dessa fragmentação, além da elevada pressão de contato inicial, também podem ser creditadas à fragilidade da camada externa, e à menor dureza da região adjacente a esta (a qual apresenta teor de C reduzido em função da elevada precipitação). Conforme espectro de DRX apresentado na Figura 25, para a condição VTA₁₂500 ocorreu a decomposição da fase α'_C com resultante formação da fase α (ferrita), em decorrência da acentuada precipitação de segundas fases. Assim, pode-se supor também que a matriz mais mole não tenha sustentação suficiente para ancorar os carbonetos presentes ao longo dela, quando na existência de uma elevada pressão de contato atuando sobre esta. Assim, a camada externa pode sofrer fragmentação e ainda os precipitados arrancados a atuarem como abrasivos potencializando a taxa de desgaste para essa condição, conforme evidenciado na Figura 56. Em suma, a crescente resistência ao desgaste com o acréscimo da temperatura de tratamento no intervalo entre 350 a 450 °C se deve à formação das fases α'_C (e do seu crescente conteúdo de carbono) e Fe_3C , presentes em uma matriz martensítica dura. Já a redução na resistência ao desgaste para a amostra tratada a 500 °C, se deve à decomposição da fase α'_C com formação da fase α e de precipitados de carboneto de cromo. Apesar dos carbonetos apresentarem elevada dureza, estes estão concentrados em uma matriz de menor dureza, a qual não apresenta resistência suficiente para suportar a elevada pressão gerada pelo contato entre os corpos em deslizamento, vindo os carbonetos a serem arrancados e à atuar como partículas abrasivas, potencializando o processo de desgaste.

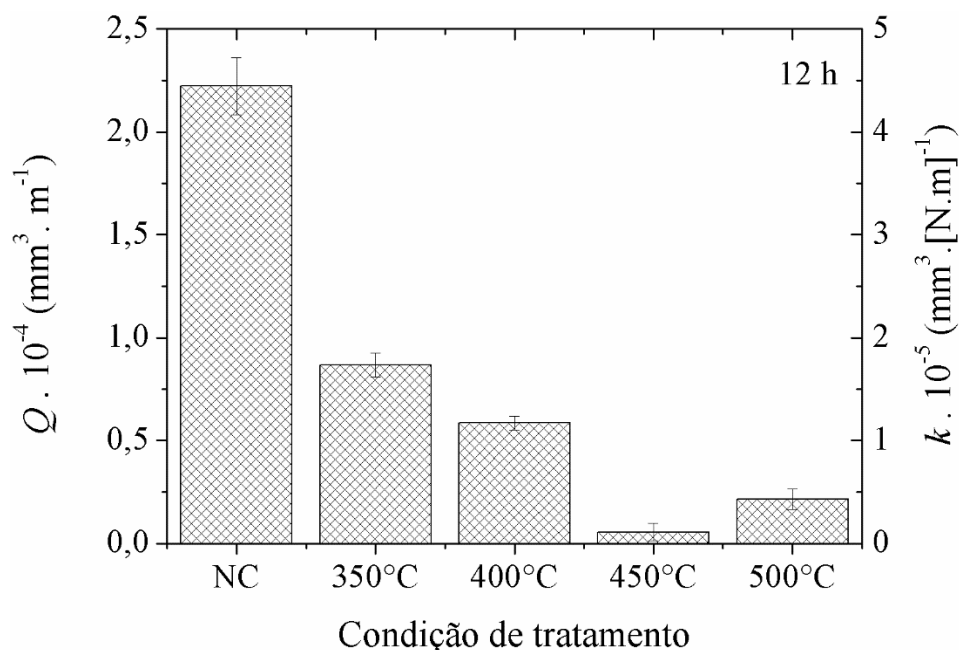
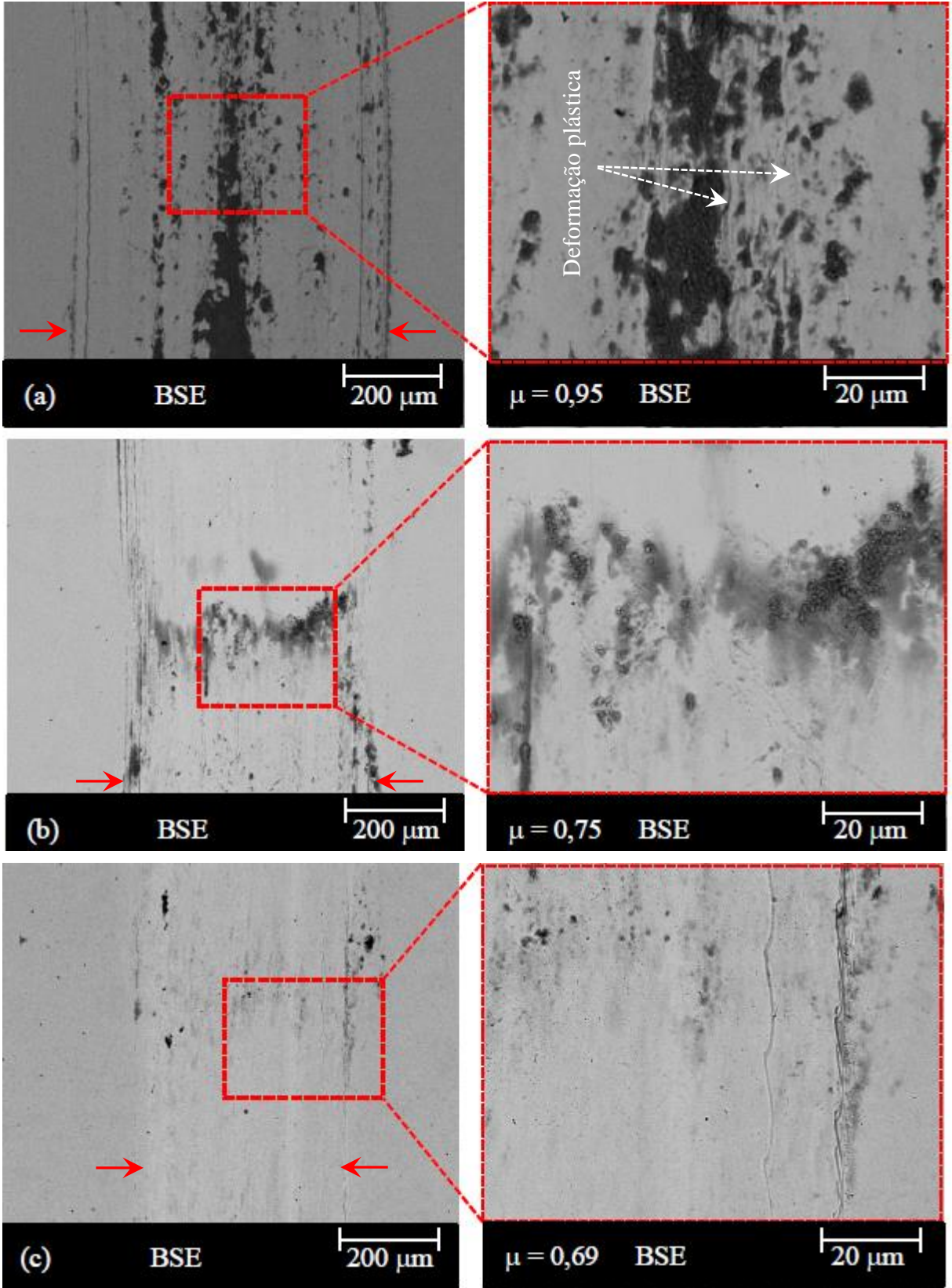


Figura 56. Taxa e coeficiente de desgaste das amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N por uma distância de deslizamento de 1000 m.

Na Figura 57 (a, b, c, d, e) são apresentadas as morfologias das trilhas de desgaste geradas nas amostras não tratada (NC) e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente, após uma distância de deslizamento de 1000 m. Um comparativo entre a largura das trilhas de desgaste geradas em cada uma das condições avaliadas confirma o aumento da resistência ao desgaste das amostras cementadas quando comparadas à condição não tratada (a largura das trilhas é indicada pelas setas em vermelho). Tanto o material não tratado quanto as amostras cementadas apresentam os mesmos mecanismos de falha por desgaste: micromecanismos de desgaste por abrasão (microcorte e microsulcamento) e desgaste oxidativo (Figura 57 (a-e)). O desgaste oxidativo é caracterizado pela formação de uma tribocamada de óxidos sobre a trilha de desgaste durante o deslizamento, sendo esta catalisada pelos *debris* desprendidos das superfícies dos corpos em contato. Os micromecanismos de desgaste por abrasão ocorrem em decorrência do embutimento desses *debris* sobre uma das superfícies deslizantes, promovendo a deformação e abrasão na superfície oposta (GLAESER, 1971).

← Sentido de deslizamento →



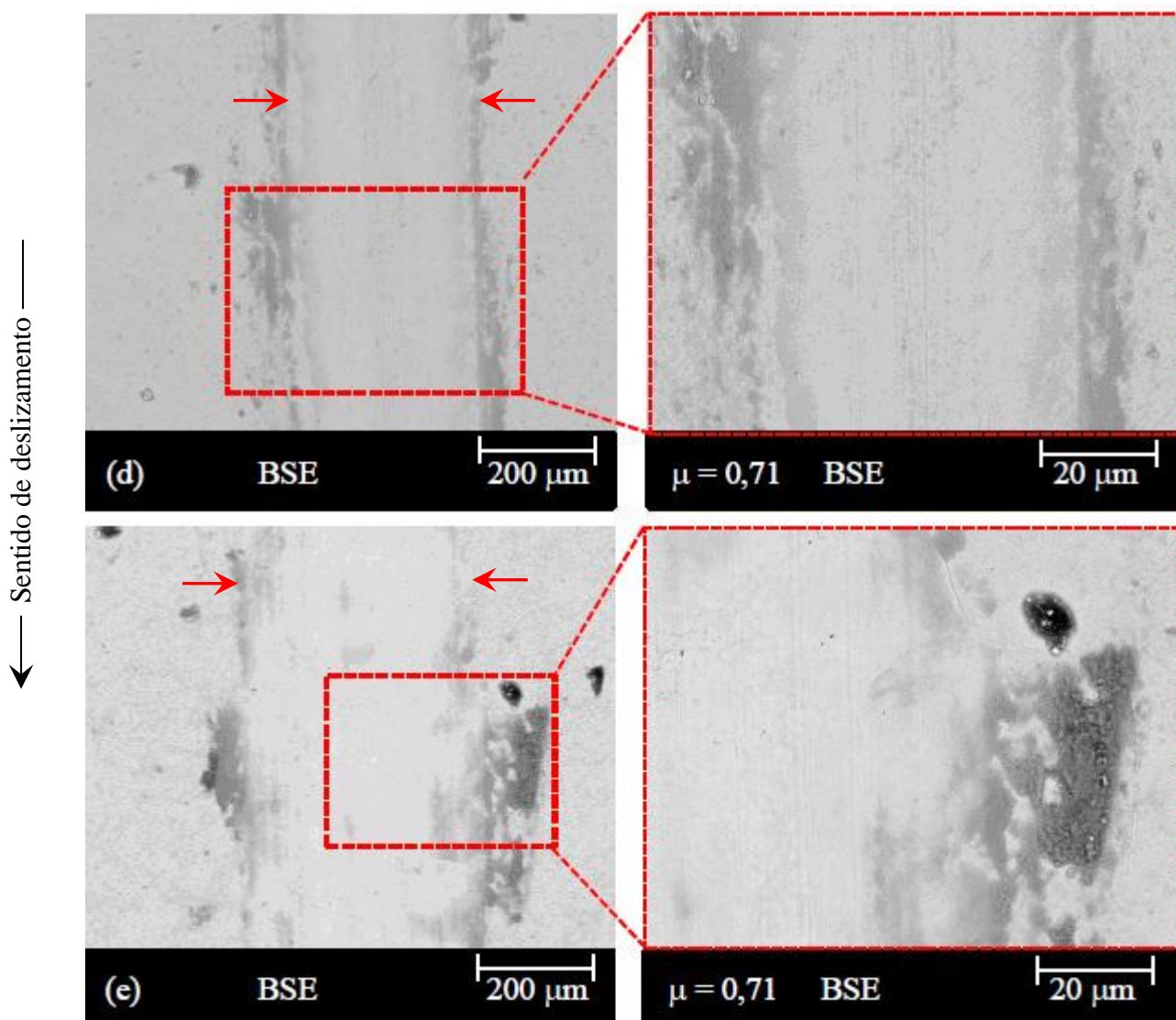


Figura 57. Morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras (a) não tratada, e cementadas por 12 h a (b) 350, (c) 400, (d) 450 e (e) 500° C. Ensaio tribológico realizado em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

A formação da tribocamada de óxidos é de interesse tendo em vista sua relevância e influência sobre o processo de desgaste, uma vez que, esta reduz o contato direto entre as superfícies em contato deslizante (JIANG *et. al.* 1998). A formação desse filme se dá através de vários fenômenos. Inicialmente, pequenos fragmentos são destacados da superfície do material, sendo função da pressão de contato gerada durante o deslizamento. É importante esclarecer que estes fragmentos podem ser compostos também por partículas arrancadas do contra-corpo (SHIPWAY e HOGG, 2005). Estas partículas são posteriormente cominuídas, compactadas e sinterizadas sobre a trilha de desgaste, formando uma camada de depósitos. Esse fenômeno se dá pelo movimento contínuo de deslizamento do contra-corpo

(QUINN, 1983; SMITH, 1985). A presença dessa camada de material entre o corpo e contra-corpo, é normalmente referenciada na literatura especializada como o terceiro corpo do sistema tribológico, sendo seu conceito apresentado por Fillot *et. al.* (2007). A ocorrência do terceiro corpo no sistema tribológico envolve a formação de um estado de equilíbrio entre os mecanismos de desprendimento das partículas da superfície, e de ejeção das partículas da região de contato. Dessa forma, a tribocamada cresce até uma espessura crítica, na qual esta se torna instável e sofre fratura. Outrossim, a tribocamada de óxidos também pode ser removida por abrasão, em função da baixa dureza do substrato sobre a qual se forma, fato este que, segundo Smith (1984), impede a estabilização do processo e ocasiona a elevada taxa de desgaste.

A maior fração da trilha desgastada coberta pela tribocamada de óxidos (e maior continuidade do tribofilme) foi observada para a amostra não cementada (Figura 57(a)). Isso se deve ao volume superior de material removido na forma de *debris*, como consequência da sua menor dureza. Observa-se também evidências de deformação plástica ao longo da trilha de desgaste gerada na amostra não cementada, sendo esta creditada à adesão entre as asperezas das superfícies em deslizamento (ACHARD e HIRST, 1956).

Por outro lado, para as condições VTA₁₂350-400, a tribocamada apresenta-se segmentada, e concentrada ao longo do perfil da trilha desgastada (Figura 57 (b, c)). Nestes casos, acredita-se que os *debris* produzidos pelo contato entre os corpos em deslizamento são arrastados pelo contra-corpo ao longo da trilha (Figura 58 (a)). A partir de um determinado volume de *debris* concentrados a frente do contra-corpo, o arraste produzido pela esfera promove o ancoramento de uma porção de partículas sobre a superfície da pista, sendo estas compactadas sobre a trilha durante a sua transposição pela esfera (Figura 58 (b)). O contra-corpo avança em sua trajetória de deslizamento, e a porção de partículas comprimidas sobre a superfície da trilha forma a tribocamada segmentada (Figura 58 (c)). É possível verificar que a densidade do tribofilme segmento é maior para a condição VTA₁₂350, sendo resultado da maior taxa de desgaste experimentada por essa condição quando compara a VTA₁₂400, conforme visto na Figura 56. Acredita-se que a formação da tribocamada segmentada para as condições VTA₁₂350-400 e a sua não incidência para as condições VTA₁₂450-500, esta relacionada à maior ductilidade das amostras para o primeiro caso, sendo que para o segundo, esta propriedade é diminuída em função do aumento da dureza.

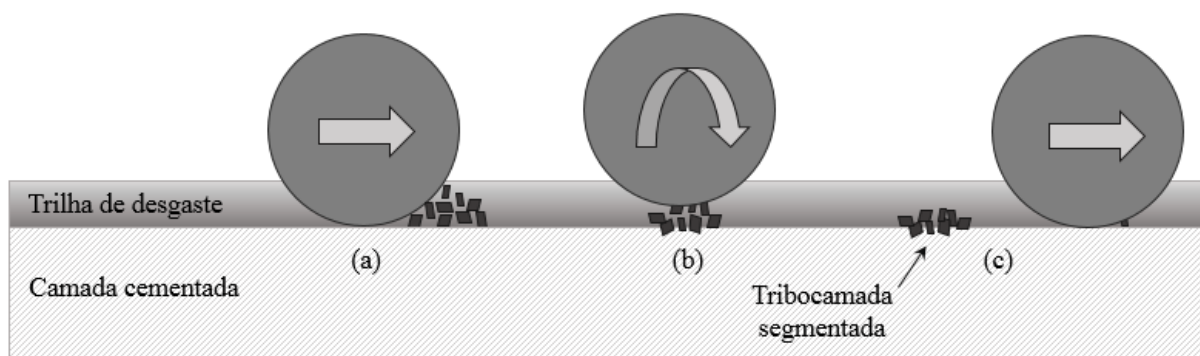


Figura 58. Modelo proposto para explicar a formação da tribocamada segmentada verificada para as condições de tratamento VTA₁₂350-400.

Para as condições VTA₁₂450-500, por sua vez, ocorreu a formação de um depósito de *debris* na região externa da trilha de desgaste (Figura 57 (d, e)). Nestes casos, acredita-se que os *debris* não se ancoram sobre a pista desgastada em função da baixa ductilidade da camada cementada obtida nestas condições, sendo a sua penetração dificultada. Assim, o movimento contínuo de deslizamento do contra-corpo, associado à sua geometria, impelem as partículas para a região externa da trilha de desgaste, vindo estas a formarem um depósito sobre este local (Figura 59). Pode-se verificar, também, pela análise da Figura 57 (e), que a região central e as bordas da trilha desgastada, apresentam a incubação de uma tribocamada. Neste caso, supõe-se que os *debris* estão ancorando-se aos carbonetos de cromo precipitados ao longo da camada cementada obtida para essa condição (reveja precipitação destas fases indicada nas Figura 23 (d) e Figura 24 (b)), e/ou penetrando sobre a martensita decomposta (ferrita) de menor dureza. Vardavoulias (1994) estudou a influência e importância das segundas fases sobre o desgaste oxidativo. De acordo com o autor citado, estas atuam na sustentação da tribocamada. Foi mostrado ainda pelo autor citado, que o tamanho dos precipitados constitui um parâmetro relevante: fases precipitadas com tamanho inferior à espessura da tribocamada aumentam a dureza do corpo, e promovem uma melhora no ancoramento do filme de óxido, porém apresentam tendência a serem removidas promovendo a fragmentação da tribocamada. Fases precipitadas de maior tamanho, por outro lado, têm uma maior capacidade de proteger o substrato ancorando a tribocamada, sendo a sua integridade dependente da resistência das fases precipitadas, e do seu grau de coerência com a matriz. A baixa densidade do filme de óxido formado para a condição VTA₁₂500 se deve à mais baixa taxa de desgaste verificada para esta condição quando comparada às VTA₁₂350-400 e NC.

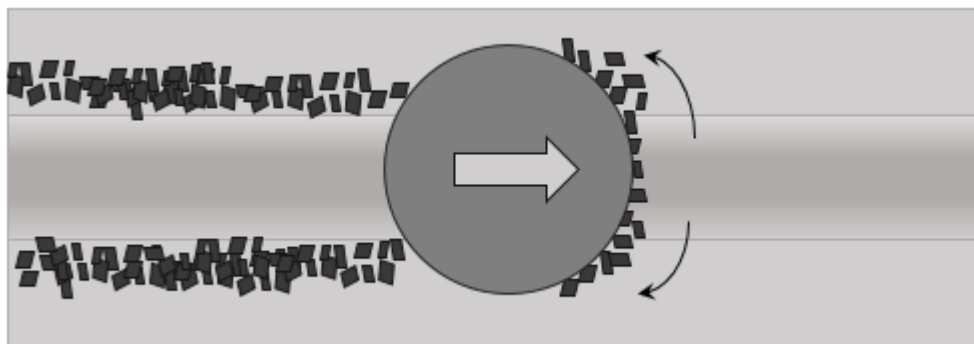
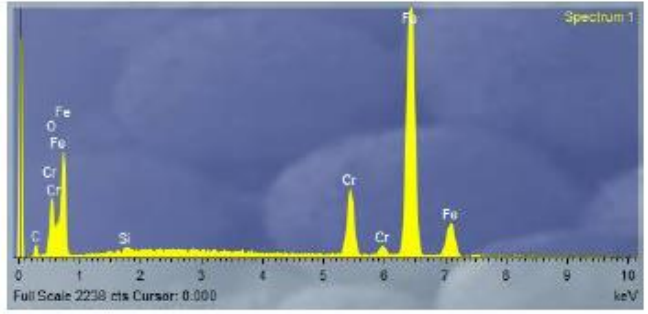
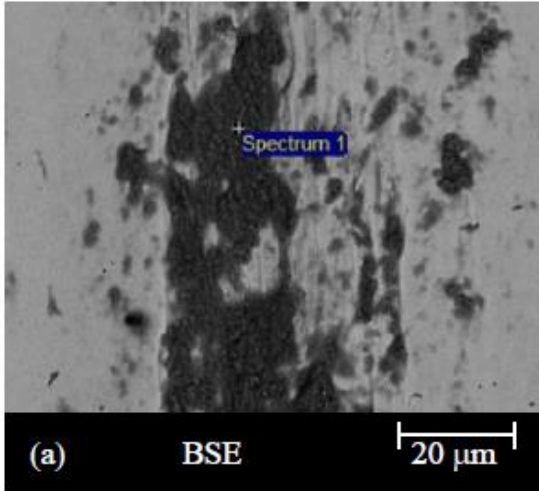
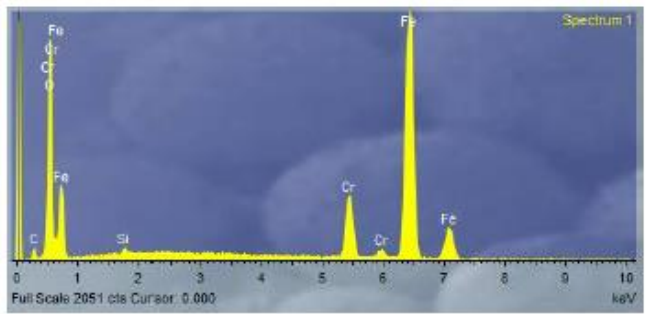
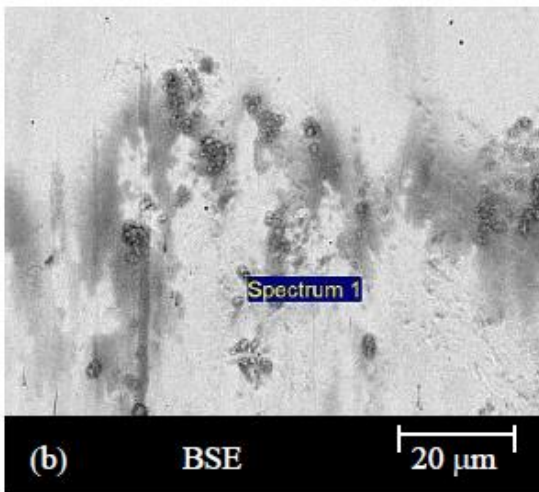


Figura 59. Modelo proposto para explicar a formação do depósito de *debris* na região externa (borda) à trilha de desgaste verificadas para as condições de tratamento VTA₁₂450-500.

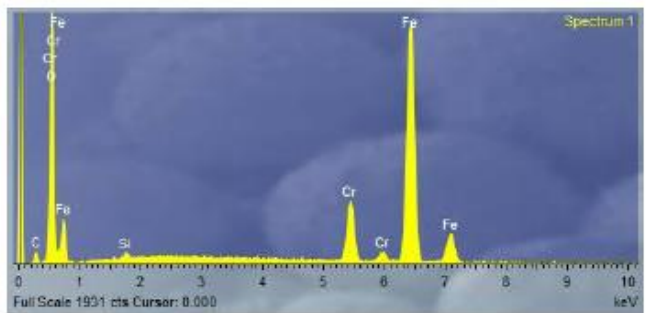
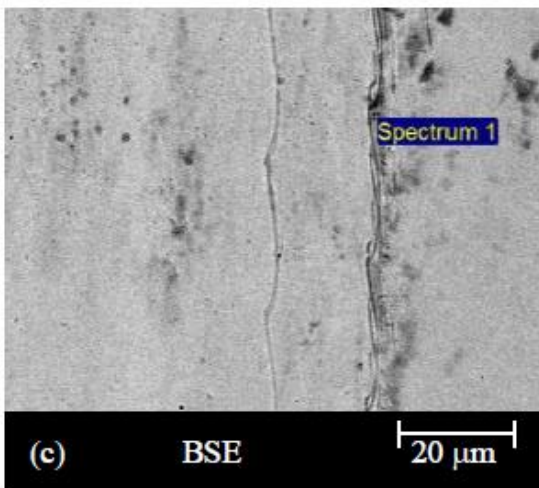
Na Figura 60 são apresentadas as microanálises semiquantitativas (*EDS*) feitas sobre as tribocamadas obtidas nas condições não tratada (Figura 60 (a)), e cementadas por 350, 400, 450 e 500 °C (Figura 60 (b, c, d, e), respectivamente). Os dados de *EDS* confirmam que a tribocamada é rica em oxigênio e ferro. Apesar da técnica de *EDS* não ser a mais adequada para a medida de concentração de carbono, comparando-se as concentrações de carbono, verifica-se que o teor deste é crescente com o aumento da temperatura de tratamento, o que é coerente dado o incremento no coeficiente de difusão com o aumento da temperatura do processo. Outrossim, pode-se verificar, também, a presença de um pequeno percentual de alumínio no tribofilme formado sobre as amostras correspondentes às condições VTA₁₂450-500. A presença deste elemento químico na região da tribocamada possivelmente está relacionada ao arrancamento de partículas da superfície do contra-corpo (esfera de Al₂O₃). A explicação para o fato deste elemento só estar presente em quantidade significativa sobre as amostras tratadas a 450 e 500 °C pode estar vinculada à maior dureza obtida nestas condições, conforme mostrado na Figura 39, relacionada a maior quantidade de carbonetos. Conforme mencionado anteriormente, a tribocamada também pode ser composta por partículas removidas da superfície do contra-corpo. Com o desgaste da esfera, o seu acabamento superficial após ensaio apresenta maior rugosidade. Neste sentido, os riscos que podem ser visualizados nas Figura 57 (d, e) na região central da trilha de desgaste são gerados pela ação das protuberâncias produzidas sobre a superfície da esfera em função do desgaste sofrido por esta. Estas irregularidades, associadas às partículas desprendidas promovem os micromecanismos de desgaste por abrasão. É importante esclarecer que a abrasão verificada nas Figura 57 (d, e) também pode ter sido gerada pelos *debris*.



Elem.	C	O	Al	Si	Cr	Fe
Wt. (%)	5,5	35,4	0	0,3	11,7	72,9



Elem.	C	O	Al	Si	Cr	Fe
Wt. (%)	6,6	26,0	0	0,3	8,9	51,9



Elem.	C	O	Al	Si	Cr	Fe
Wt. (%)	7,4	15,4	0	0,3	11,5	65,2

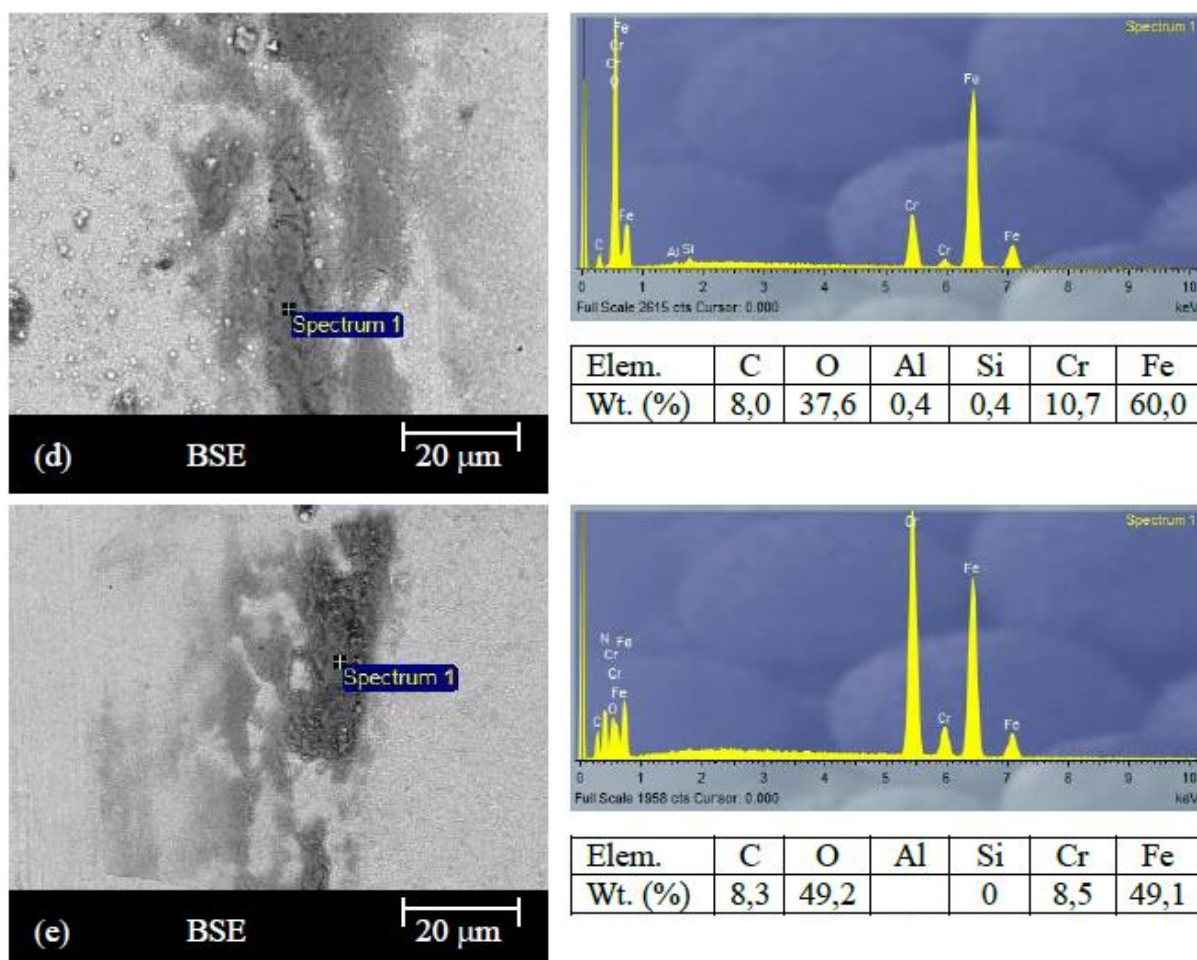


Figura 60. Microanálises semiquantitativas (EDS) e imagens da região de análise das tribocamadas geradas para as amostras nas condições (a) não cementada, e cementadas por 12 h a (b) 350, (c) 400, (d) 450, e (e) 500 °C.

Na Figura 61 é apresentada a evolução do coeficiente de atrito (μ) em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas por plasma por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C. É possível notar que o valor do coeficiente de atrito da amostra não tratada (0,95) é superior ao observado às amostras cementadas¹⁰. As condições de tratamento VTA₁₂400, 450 e 500 apresentaram valores de coeficiente de atrito numericamente iguais (0,69; 0,71 e 0,71; respectivamente), e a condição VTA₁₂350 apresentou um ligeiro aumento, demonstrando o valor de 0,75. De acordo com o reportado na literatura por alguns autores (SUN e BELL 1993; LI e BELL 2004, entre outros), a formação do filme de óxido (tribocamada) sobre a superfície da trilha de desgaste pode promover a redução do coeficiente de atrito. A formação da tribocamada pode reduzir efetivamente a tensão de cisalhamento atuando sobre a superfície da pista desgastada, e a tensão transmitida à

¹⁰ O valor do coeficiente de atrito foi determinado como a média dos valores obtidos para os últimos 200 m de ensaios.

região sub-superficial reduzindo ou eliminando o desgaste por delaminação, mecanismo este que não foi verificado para as condições ensaiadas.

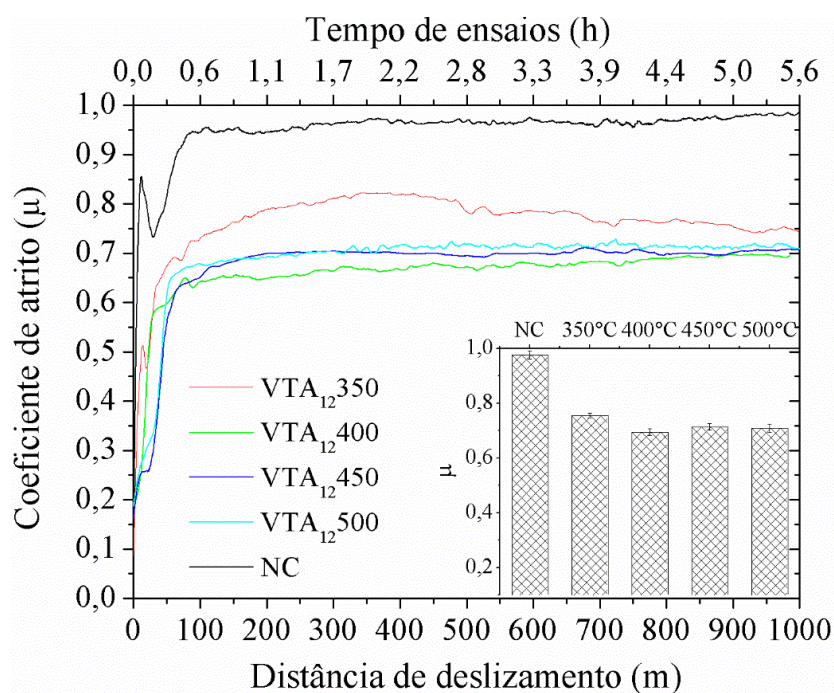


Figura 61. Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

Conforme discutido anteriormente, a introdução de carbono em solução sólida promove, também, um aumento das tensões residuais compressivas no reticulado cristalino da célula (DONG, 2010). Segundo Onate *et al.* (1990), essas tensões residuais compressivas anulam parcialmente as tensões trativas produzidas pelo atrito durante o deslizamento. O maior coeficiente de atrito para a condição VTA₁₂350 pode estar relacionado ao menor grau de tensão residual compressivas no reticulado cristalino da célula TCC para essa condição, em função do menor teor de carbono introduzido em solução sólida, ou à sua menor dureza e, conseqüente, maior área de interação entre o corpo e contra-corpo. Segundo Moore e Tegar (1952), para uma determinada carga, a medida da deformação plástica nos pontos de contato é maior para um metal de menor dureza. Essa maior deformação facilita a ruptura da película de óxido, de modo que, para os materiais mais macios, a proporção de junções (entre as asperezas das superfícies em contato) livre de óxido são maiores e a força de atrito resultante é maior (MOORE; TEGART 1952). Igualmente, pode-se verificar para esta condição (VTA₁₂350) que o coeficiente de atrito aumenta com a distância de deslizamento no intervalo entre 100 à 500 m e decai, posteriormente, até os 900 m de deslizamento entrando

em regime permanente após esta distância. Conforme reportado na literatura, a natureza flutuante da força de atrito é conhecida (RABINOWICZ, 1992), e tem sido associada com a interação entre as asperezas das superfícies em contato (STOLARSKI, 1999); à transição no mecanismo de desgaste (BARWELL, 1982); à formação, ancoramento e desprendimento de *debris* (HSU *et al.* 1980); e à deformação plástica na região subsuperficial (transformação de fases, maclação, etc). Acredita-se que para o caso da condição VTA₁₂₃₅₀ o comportamento oscilatório do coeficiente de atrito seja justificado pela estrutura segmentada da tribocamada gerada nesta condição (ilustrado na Figura 57 (b)). Com base no argumento de Moore e Tegart (1952) descrito anteriormente, outra possível explicação para esse comportamento pode ser interpretada como um aumento da área da trilha coberta pela camada de óxido com o tempo de ensaio.

Por fim, embora as condições VTA₁₂₃₅₀ e 400 apresentaram uma tribocamada com características similares (vide Figura 57 (b, c)), verificou-se um comportamento dissimilar do coeficiente de atrito para essas condições. Essa diferença pode estar vinculada com a diferença entre a densidade das tribocamadas para cada uma das condições.

Na Figura 62 é apresentada uma ampliação da Figura 61 evidenciando a ocorrência do efeito de “*running-in*”. É possível notar que a amostra não tratada (NC) apresenta um menor período de “*running-in*”, quando comparada às demais condições, sendo caracterizado por um rápido aumento no coeficiente de atrito com a distância deslizada. O período de “*running-in*” é seguido por um regime transiente onde verifica-se um decréscimo brusco do coeficiente de atrito, e na sequência um aumento gradual até este atingir um valor constante. Após esta extensão, o regime de desgaste entra em estado estacionário, e o coeficiente de atrito se mantém em torno de 0,95. Xi *et al.* 2008 evidenciaram um comportamento crescente do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para o mesmo material aqui estudado (porém empregando como contra-corpo uma esfera de nitreto de silício (Si₃N₄ de 4,75 mm de diâmetro)), sendo que após 200 m de deslizamento o coeficiente de atrito atingiu um valor superior a 0,8 mostrando uma tendência crescente. Igualmente, Corengia *et al.* (2006) mostraram para o aço AISI 410 (o qual apresenta composição química similar ao AISI 420), um comportamento de μ similar àquele mostrado por Xi *et al.* 2008: valor crescente em função da distância de deslizamento, atingindo um valor superior a 0,8 para uma distância em torno de 250 m (o contra-corpo adotado constitui uma amostra de AISI 410 nitretada nas mesmas condições do corpo). Como em ambos os casos citados não foi verificado o alcance do regime permanente de desgaste, acredita-se que o valor encontrado

neste trabalho esteja próximo ao valor real, porém, tendo em vista a dissimilaridade entre os materiais de contra-corpo empregados em cada trabalho, a comparação entre seus valores fica inviabilizada. Outrossim, não se pode descartar o efeito da formação da tribocamada acima da trilha de desgaste a partir dos *debris* (conforme evidenciado na Figura 57 (a)), sobre o coeficiente de atrito.

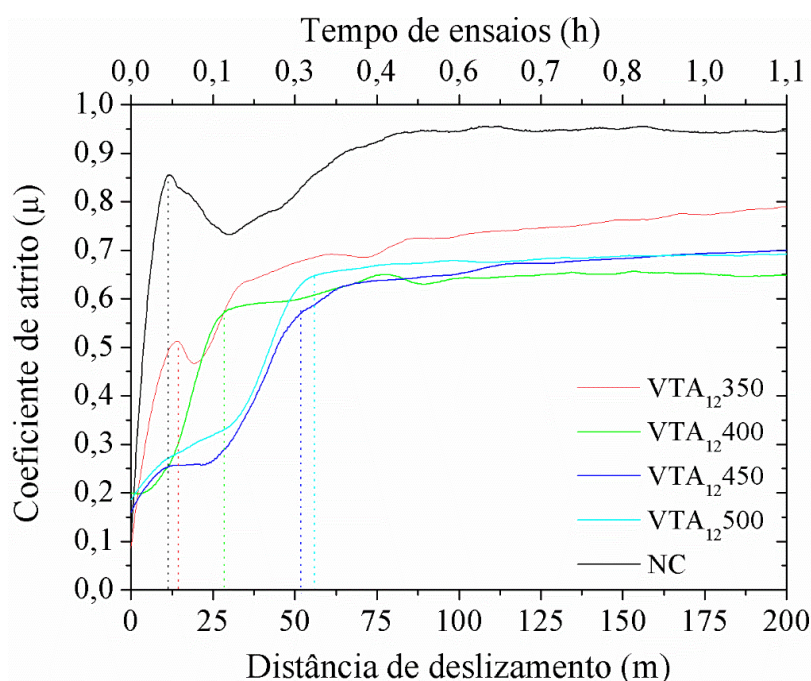


Figura 62. Ampliação da curva coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento apresentada na Figura 61.

Como pode ser observado a partir da Figura 62, as condições VTA₁₂350–500 apresentam um comportamento similar a não tratada: um período inicial de “*running-in*” seguido por um período de regime transiente previamente ao regime permanente de desgaste. No entanto, verifica-se que o efeito de “*running-in*” prolonga-se até distâncias maiores, quando comparada a condição NC. Resultado similar foi apresentado por Duarte *et al.* 2014, para o aço AISI 316 cementado por plasma. Neste caso, os autores nomearam esse comportamento por “*carburizing wear regime*” (regime de desgaste de cementação), e o creditaram ao envolvimento da camada cementada no contato deslizante (é importante esclarecer que o contra-corpo empregado nesse caso constitui um esfera de WC/Co com 6 mm de diâmetro). Após este período inicial, um regime transiente pode ser detectado. Durante esse período transiente, o coeficiente de atrito se comporta de forma dissimilar para as diferentes condições estudadas. Para a amostra tratada a 350° C, o coeficiente de atrito apresenta um comportamento similar a não tratada: um período transiente com um decréscimo inicial do μ , seguido por um acréscimo gradual, seguindo posteriormente o comportamento

descrito anteriormente para a condição NC. As amostras tratadas a 400, 450 e 500°C, por sua vez, apresentam um comportamento similar entre si: após o “*running-in*”, o coeficiente de atrito sofre um acréscimo gradual no seu valor até atingir o regime permanente. As diferenças existentes nas distâncias do período de “*running-in*” e do regime transitório de desgaste, possivelmente, estão relacionadas à maior rugosidade das amostras cementadas, a qual cresce com o aumento da temperatura de tratamento (Figura 28) e às diferenças microestruturais existentes entre elas.

A observação da evolução da profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento, indica a ocorrência da transição do regime de desgaste severo para brando nas primeiras horas de ensaio, para as condições NC e VTA₁₂₃₅₀, 400 e 500 (Figura 63). Esta transição entre os regimes de desgaste é evidenciada na Figura 63 pelo rápido aumento da profundidade de penetração do contra-corpo nos primeiros metros de ensaio, com posterior inversão. Segundo Quinn (1983) essa alteração no regime está relacionada com a reduzida área de contato entre o corpo e contra-corpo nos instantes iniciais do ensaio, o que induz à uma elevada pressão de contato gerando as condições necessárias para a ocorrência do regime severo de desgaste. À medida em que o contra-corpo penetra no corpo, a área de contato entre ambos aumenta e, conseqüentemente, a pressão de contato sofre redução, condição esta que favorece a transição para o regime brando de desgaste (QUINN, 1983).

Pela análise da Figura 63 é possível observar que a profundidade de penetração progride até um valor máximo e retrocede, posteriormente, para o plano de referência. Segundo Silva (2014), esse comportamento está vinculado à transferência de material do corpo para o contra-corpo. Neste sentido, a Figura 64 (a, b) ilustra a topografia do contra-corpo (esfera) evidenciando a adesão de material sobre esta, para os ensaios de desgaste realizados nas condições NC e VTA₁₂₃₅₀, respectivamente (as setas indicam o sentido de deslizamento do contra-corpo). Acredita-se que a elevada pressão de contato desenvolvida entre as superfícies em contato nos instantes iniciais do ensaio, resulta na formação de um extrato mecânico entre os corpos em deslizamento, com adesão do material removido do corpo de menor dureza (amostra) sobre aquele de maior dureza (esfera). A observação da Figura 64 permite supor que o acúmulo de material se dá na região posterior da esfera (borda de fuga). É importante mencionar, que um volume significativo de material transferido do corpo ao contra-corpo somente foi observado para as condições NC e VTA₁₂₃₅₀. Para as demais condições, reparou-se um pequeno acúmulo de material no contra-corpo, sobre a região da borda de fuga. Neste caso, a menor deposição de material sobre o contra-corpo se deve em função do menor volume desgastado, conforme evidenciado anteriormente na Figura 56.

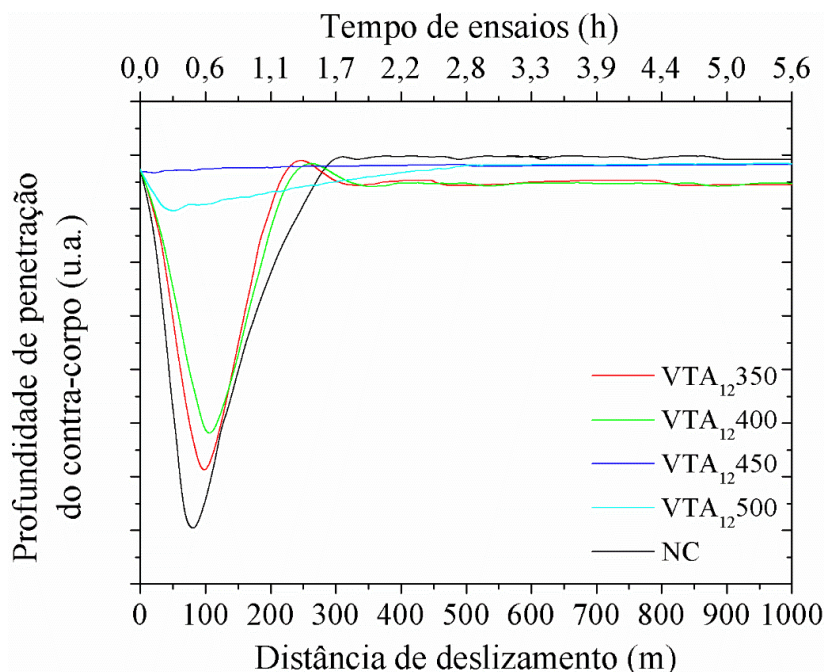


Figura 63. Profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento e tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m¹¹.

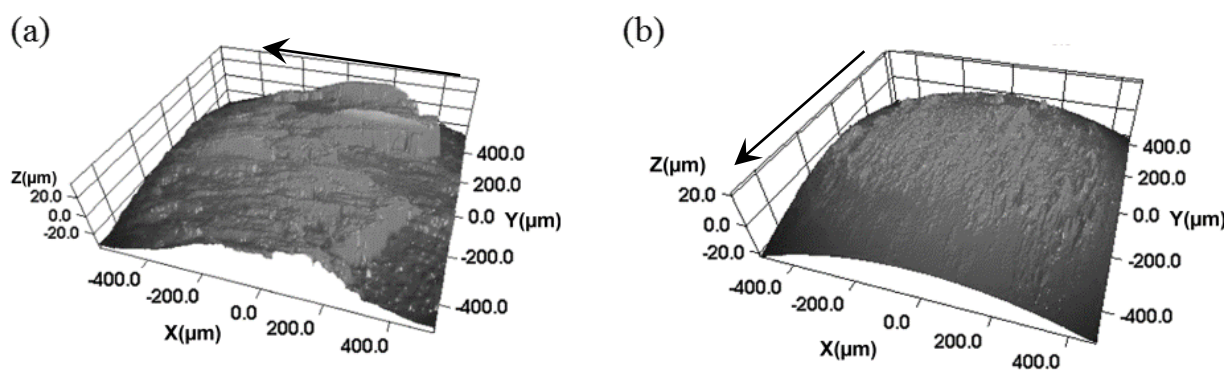


Figura 64. Topografia da esfera após o ensaio ilustrando a adesão de material sobre a superfície desta. Ensaio tribológico realizado em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m sobre as amostras não tratada (a); e cementada a 350° C por 12 h (b) (a direção de deslizamento do contra-corpo é indicada pelas setas).

Da mesma forma, pode-se verificar a partir da Figura 63, que o ponto de inversão do sentido da curva da profundidade da trilha em função da distância de deslizamento é proporcional à dureza da superfície desgastada (corpo). Comparando as condições NC e VTA_{12350} e 400, nota-se que o mínimo da curva se desloca para a direita (sentido crescente

¹¹ Omitiu-se a escalada da profundidade de penetração do contra-corpo em função deste valor constituir uma medida aparente, uma vez que, tanto os *debris* quanto o material aderido sobre o contra-corpo são considerados na leitura.

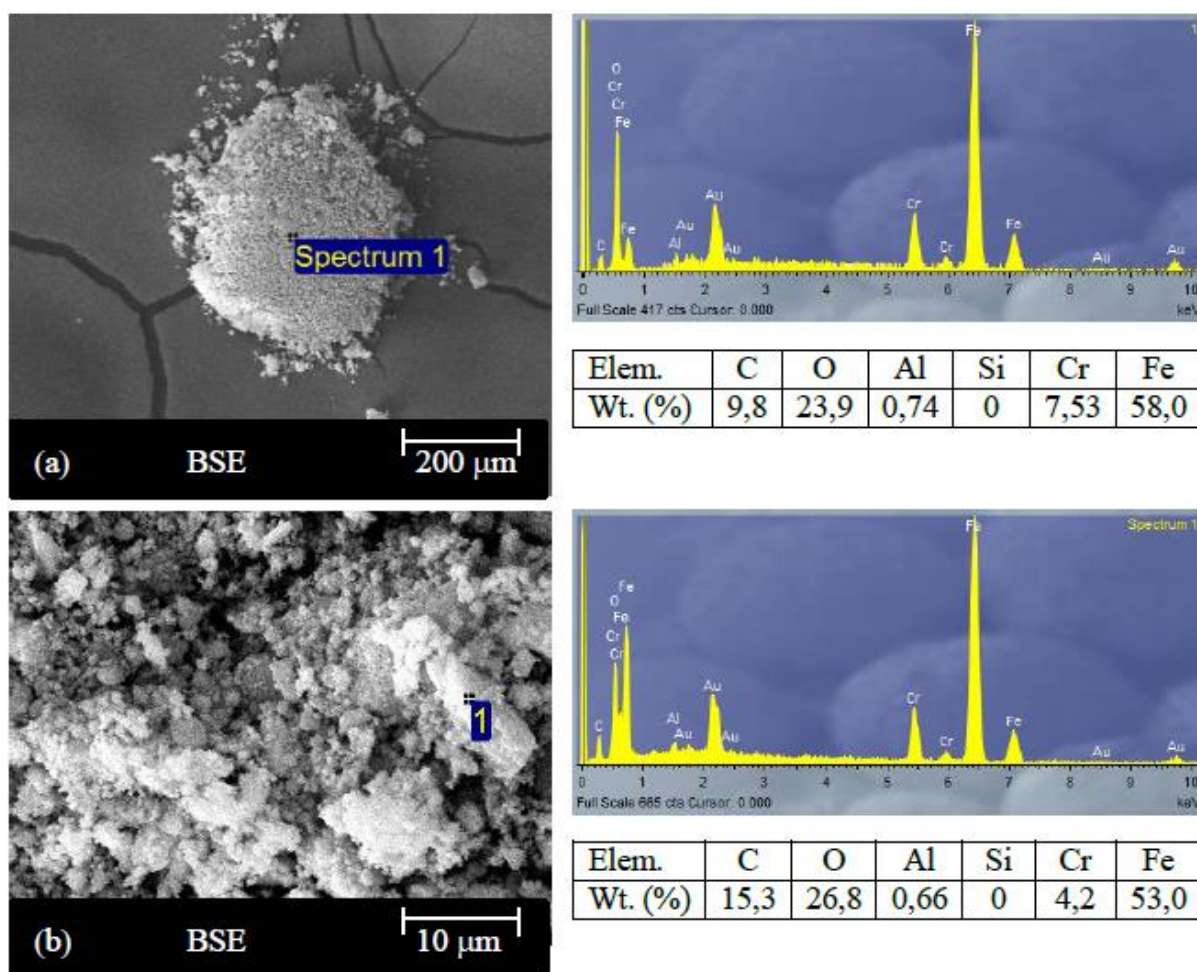
de dureza). Para a condição VTA₁₂450, por outro lado, a profundidade de penetração não é visível para a escala adotada. Já para a VTA₁₂500 a curva apresenta uma inversão a uma distância menor que às demais, e o retorno do contra-corpo ao plano de referência se dá mais lentamente, indicando que o material tem uma maior dificuldade em se estabilizar sobre a esfera.

No que diz respeito à quantidade de *debris* formados, um volume superior foi observado para a condição NC. Outrossim, o volume de partículas geradas apresentou-se inversamente proporcional à temperatura de cementação empregada, para o intervalo entre 350 a 450 °C, sendo que para a condição VTA₁₂450 o volume formado foi bastante reduzido. A condição VTA₁₂500 apresentou volume similar às VTA₁₂350 e 400, o que era de se esperar tendo em vista os valores das taxas de desgaste apresentados na Figura 56. Outro aspecto importante à ser mencionado, é que os *debris* gerados a partir da amostra não tratada apresentaram resposta à um campo magnético aplicado. Às condições VTA₁₂350, 400, 450 e 500 formaram partículas predominantemente não magnéticas, sendo que apenas pequenas quantidades destas responderam à aplicação de um campo magnético. Essa constatação indica que os *debris* formados a partir das amostras cementadas apresentam natureza distinta àqueles obtidos a partir da amostra não tratada. Gallo *et al.* (2012) evidenciaram um resultado similar, e creditaram a diferença no comportamento magnético dos *debris* à natureza dos óxidos formados: as partículas geradas a partir da amostra não cementada (que no caso dos autores citados também apresentaram resposta à um campo magnético) eram constituídas por magnetita (Fe₃O₄) e fragmentos da superfície encruada do material do corpo (martensita obtida por deformação a frio durante o ensaio tribológico, a partir de um aço inoxidável austenítico – AISI 316); já as partículas obtidas a partir da amostra cementada do aço AISI 316 (as quais não apresentaram resposta ao campo magnético), eram compostas basicamente por hematita (Fe₂O₃). É importante esclarecer que diferentes tipos de óxidos podem ser formados durante o ensaio tribológico dependendo da temperatura *flash* desenvolvida: a Fe₂O₃ é estável a temperaturas inferiores a 300 °C, enquanto a Fe₃O₄ é estável a temperaturas entre 450 a 600 °C (SMITH, 1985). Supõe-se que o maior coeficiente de atrito obtido durante o ensaio tribológico da amostra não tratada (vide Figura 61) possa ter causado um maior aquecimento na região de contato entre os corpos deslizantes, possibilitando a formação da magnetita¹².

A morfologia e a composição química dos *debris* gerados para as condições NC e VTA₁₂350-500 são apresentadas nas Figura 65 (a-e). Verifica-se que os *debris* são compostos

¹² No entanto, não foram feitas caracterizações conclusivas que permitam concluir a respeito da natureza dos óxidos formados, sendo as conclusões aqui feitas baseadas somente em evidências e em analogias com resultados reportados na literatura por outros autores. Salienta-se que o volume de *debris* formado não foi suficiente de modo que uma caracterização pela técnica de DRX pudesse ser feita.

por conglomerados de pequenas partículas sinterizadas umas às outras. É possível notar ainda, que o aglomerado de partículas geradas tem dimensões superiores para a condição NC quando comparada àquelas observadas para as amostras cementadas. Esse resultado pode estar vinculado às características magnéticas dos fragmentos obtidos. Enfatiza-se que procedimentos empregados na tentativa de dissociar a aglomeração dos *debris*, de modo a facilitar a sua análise morfológica, resultaram em insucesso. Porém, pode-se verificar com clareza que as partículas apresentam geometria irregular alongada no formato de pequenas placas. No que tange as dimensões dos *debris*, a comparação do seu tamanho com as legendas na Figura 65 permite concluir que estes são muito inferiores a 10 μm . Por fim, no que concerne a composição química das partículas, verifica-se que os *debris* formados a partir do material cementado apresentaram um maior percentual de carbono e oxigênio em sua composição, enquanto que àqueles obtidos a partir do material não tratado apresentaram maior concentração de ferro e oxigênio. Traços de alumínio também foram verificados, indicando o desgaste concomitante da esfera.



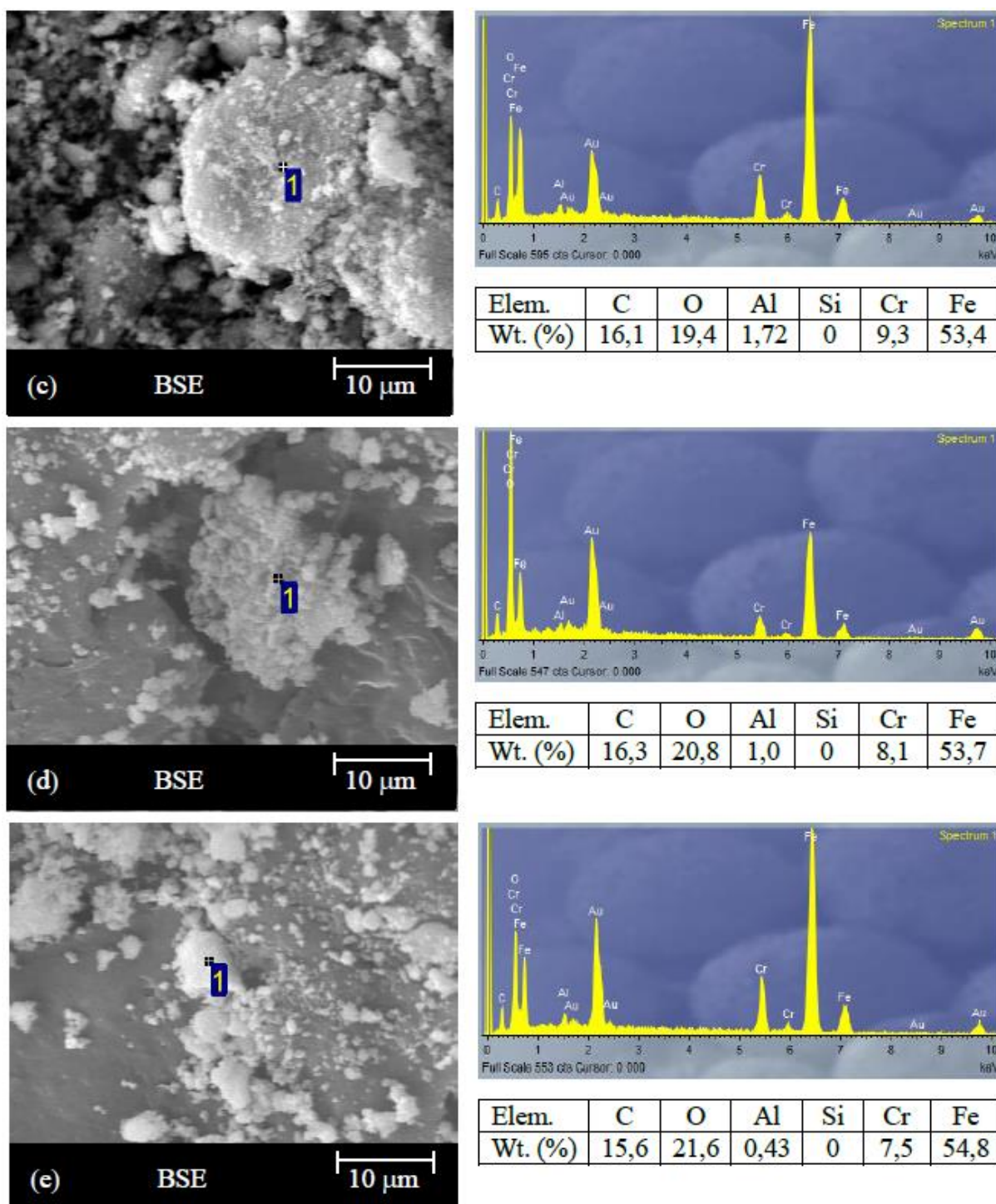


Figura 65. Morfologia e microanálises semiquantitativas (EDS) dos *debris* gerados a partir das amostras (a) não cementada, e cementadas por 12 h a (b) 350, (c) 400, (d) 450, e (e) 500 °C.

Tendo em vista a similaridade dos resultados obtidos para o estudo da série VTA para ciclo de tratamentos realizados por 8 h, com os aqui apresentados para a série VTA no ciclo de 12 h, optou-se por apresentá-los fora do corpo do texto da tese, sendo estes descritos no Apêndice C, seção C.2, sub-seção C.2.4.1.

Tendo em vista o efeito das características inerentes a cada ensaio tribológico sobre o comportamento ao desgaste dos materiais em análise, optou-se por repetir esta caracterização empregando outra técnica, sendo os resultados desta nova caracterização descritos no tópico apresentado na sequência.

4.4.1.2 Desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre

Conforme detalhamento realizado no procedimento experimental apresentado no Apêndice B, seção B.7, a primeira etapa da caracterização da resistência ao desgaste micro-abrasivo do material cementado concentrou-se na avaliação do efeito das variáveis do ensaio tribológico, sendo esta realizada utilizando-se a condição de tratamento VTA₁₂450. A partir deste estudo preliminar (cujos resultados são apresentados no Apêndice D), foram definidas as variáveis (carga (força normal), tamanho de partículas da suspensão abrasiva, e velocidade de rotação do eixo motor de apoio do contra-corpo), empregadas no estudo aqui descrito, no qual foi avaliado o efeito da temperatura (e, posteriormente, do tempo – 4.4.2.2) de cementação sobre a resistência ao desgaste micro-abrasivo do aço AISI 420 cementado por plasma.

A evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras tratadas nas condições VTA₁₂350-500, juntamente com os dados da amostra não tratada, são apresentados na Figura 66. Verifica-se que o volume de desgaste decresce com o aumento da temperatura de tratamento dentro do intervalo entre 350 a 450° C, e aumenta para a temperatura de 500° C, sendo esse comportamento creditado, conforme explicado anteriormente nos resultados de desgaste por deslizamento (seção 4.4.1.1), às distintas microestrutura de camada externa geradas para estas condições.

Na Figura 67 é apresentada a variação do coeficiente de desgaste (k) em função da distância de rolamento (d) para as amostras cementadas por 12 h entre 350 a 500° C. Para termos de comparação, é apresentando também o comportamento da amostra não tratada (NC). Pode-se verificar um período inicial de “*running-in*” com posterior estabilização do valor de k (alcance do regime permanente de desgaste – RPD). Tendo em vista que a distância necessária à obtenção do RPD está relacionada com as características do sistema tribológico (COZZA, 2011), é importante salientar que esta apresenta valores distintos para as diferentes condições estudadas, e é crescente com a temperatura de tratamento. Essa constatação possivelmente está relacionada com a espessura da camada externa, a qual apresenta valores dissimilares para as condições estudadas, e progressivo com o acréscimo da temperatura de

tratamento (vide Tabela 4). Outrossim, essa variação pode estar vinculada a rugosidade, a qual também é crescente com o acréscimo da temperatura de tratamento (vide Figura 28).

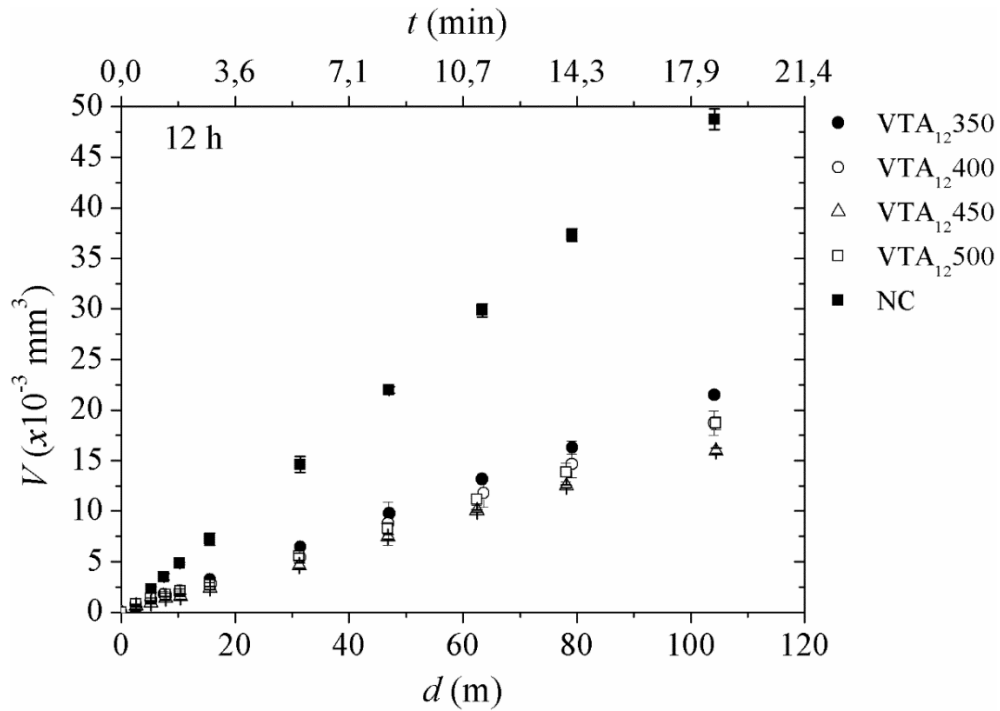


Figura 66. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350–500° C. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

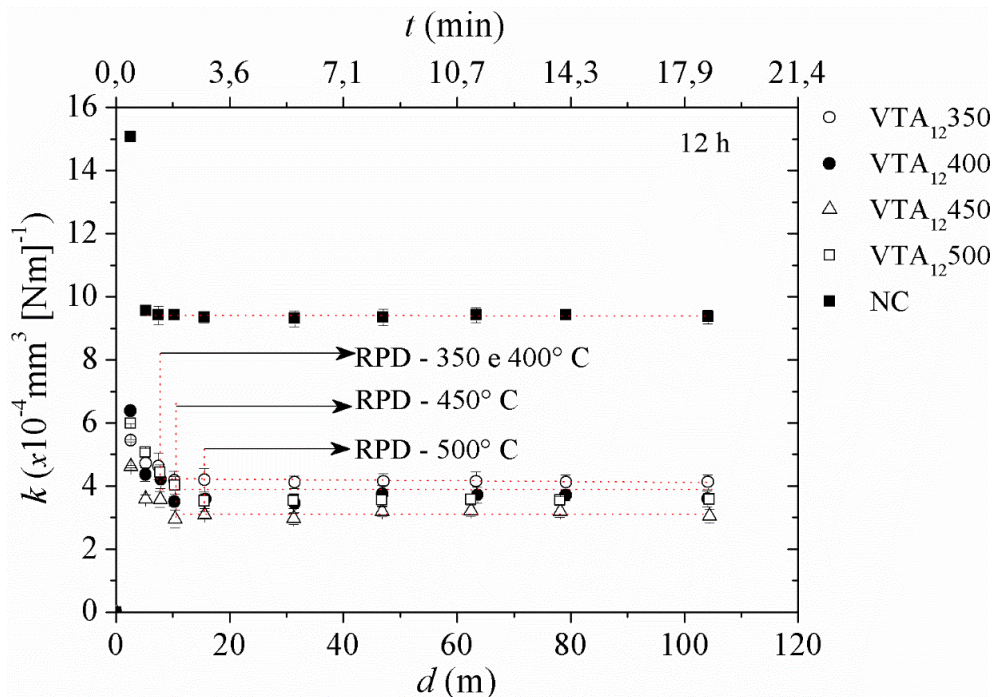


Figura 67. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350–500° C. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Neste sentido, na Figura 68 é ilustrada a variação da profundidade da cratera de desgaste (h) em função da distância de deslizado. Observa-se uma relação direta entre a espessura da camada externa e o valor de h necessário para o alcance do RPD, sendo que para todos os casos, o sistema entra em regime após uma profundidade de desgaste superior à espessura da camada externa, a qual é indicada pelas linhas segmentadas (vide a designação da condição de tratamento referente à cada linha tracejada no canto direito da imagem). Na seção 4.1.1 deste trabalho, foi evidenciado que a camada cementada é composta por duas regiões, uma camada externa (constituída por α'_C e Fe_3C) a qual não é atacada pelo reagente químico utilizado na revelação metalográfica, e uma camada de difusão (sendo esta última formada apenas por α'_C). Por conseguinte, supõe-se que a formação de cementida na região mais externa da camada cementada promova uma redução da tenacidade nesta região, promovendo um acréscimo no coeficiente de desgaste. De outro modo, na região composta apenas pela fase α'_C , a taxa de desgaste sofre um decréscimo, sendo isto creditado à maior tenacidade desta região. Verifica-se, também, que a amostra não tratada entra no RPD após decorrida uma distância de rolamento de, aproximadamente, 7 m. Allsopp *et al.* (1998) propôs um mecanismo para explicar esse fenômeno, no qual foi mostrado que nos instantes iniciais do ensaio, as partículas abrasivas apresentam uma dificuldade de se manterem na região de contato entre o corpo e o contra-corpo (esfera), fluindo através da referida da esfera.

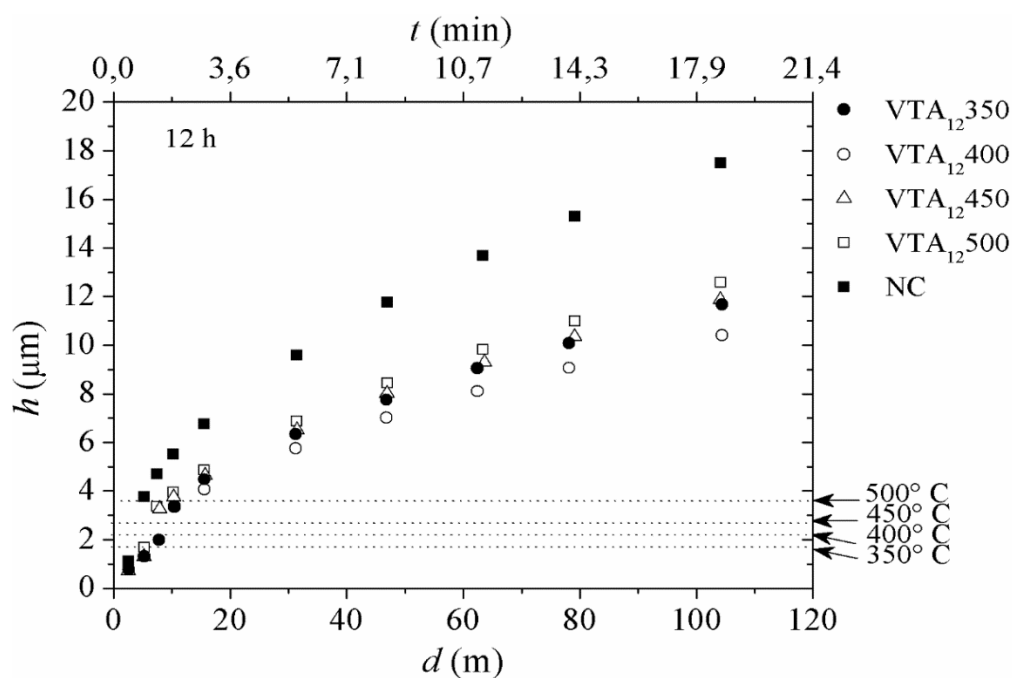


Figura 68. Profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 12 h a 350–500°C. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μ m como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Na Figura 69 é apresentada a variação do coeficiente de desgaste (k) no RPD em função da temperatura de cementação para as amostras tratadas por 12 h. Os valores de k foram determinados a partir da Figura 67, considerando o alcance do RPD. É possível notar que o coeficiente de desgaste sofre redução com o acréscimo da temperatura de tratamento dentro do intervalo entre 350 a 450° C, com posterior acréscimo para a condição de tratamento de 500° C. Comportamento similar foi evidenciado na Figura 56 para estas mesmas condições no ensaio de desgaste na configuração esfera sobre disco. Conforme apontado anteriormente, a redução no valor do k dentro do intervalo citado, está relacionada ao incremento do teor de carbono retido em solução sólida com o acréscimo da temperatura de tratamento, com conseqüente elevação da dureza na região da camada cementada. Por outro lado, o aumento no valor do coeficiente de desgaste para a condição VTA₁₂500 se deve à precipitação das fazes carboneto de Cr, e conseqüente decomposição da martensita com formação da fase ferrita (Fe- α). Conforme discutido anteriormente, a matriz ferrítica mais “mole” não tem resistência suficiente para suportar o carregamento gerado pelo contra-corpo e partículas abrasivas, vindo a ceder. Os carbonetos presentes nesta região são arrancados e passam a atuar como abrasivos potencializando o processo de desgaste. Por fim, reduções da ordem de 49, 54, 65 e 55% nos valores de k são observadas para as condições de tratamento VTA₁₂350 a 500, respectivamente, quando comparadas a condição não cementada.

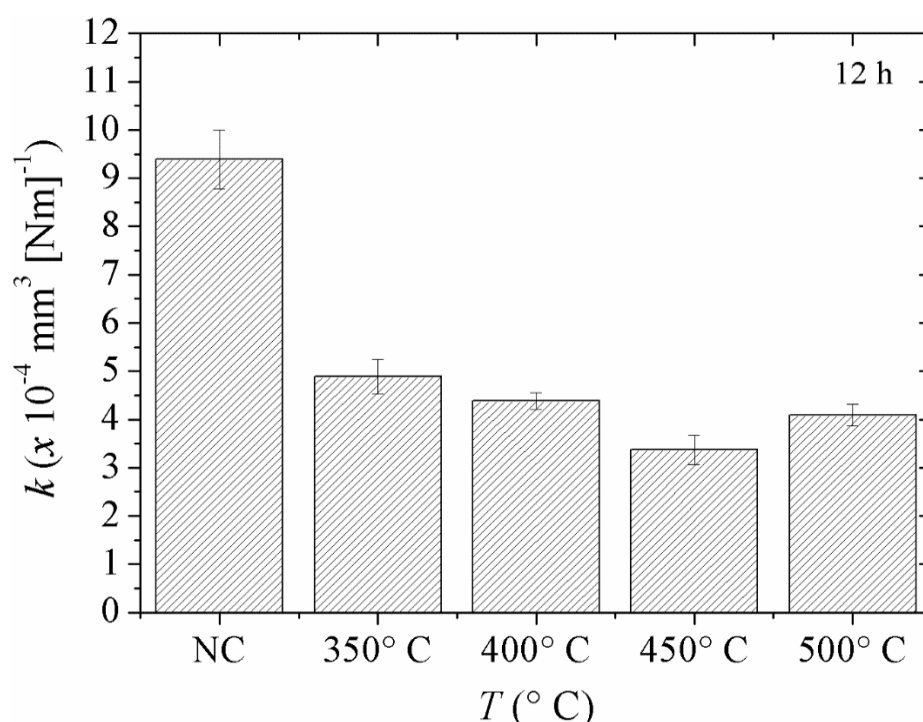


Figura 69. Variação do coeficiente de desgaste em da temperatura de tratamento para as amostras cementadas por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Na Figura 70 são apresentadas as morfologias obtidas por microscopia confocal a laser da região central das crateras de desgaste geradas nas amostras cementadas por 12 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C, após decorridos (1) 10 m e (2) 104 m de rolamento do contracorpo. Pode-se verificar a ocorrência dos modos de desgaste abrasivo por riscamento e rolamento (rolamento entre e ao longo dos riscos). A ocorrência do modo de desgaste abrasivo por rolamento em escala microscópica na superfície ou entre os riscos gerados pela abrasão foi reportada também por Cozza *et al.* (2009), sendo esse fenômeno nomeado pelos autores por desgaste abrasivo por micro-rolamento (*micro-rolling abrasion*). Analogamente, neste trabalho adotar-se-á esta designação para referenciar a ocorrência deste mecanismo de desgaste. Os autores citados primeiramente justificaram a atuação deste modo de desgaste pela excentricidade da esfera de ensaio durante o movimento de rotação (visto que esta não é fixa para os equipamentos com configuração tipo esfera rotativa livre, sendo somente apoiada sobre o eixo motor – vide Figura 96 apresentada no Apêndice B, seção B.7), porém este argumento foi invalidado pelos próprios autores, uma vez que, nenhuma oscilação significativa da força normal foi verificada ao longo dos ensaios. Outrossim, foi descoberto pelos referidos autores que o fenômeno mencionado está relacionado à distribuição de tamanho das partículas abrasivas empregadas durante os testes, sendo os riscos gerados pelas maiores, e o rolamento causado pelas menores, as quais ficam retidas entre e no interior dos riscos, em movimento de rotação gerado pelo tribosistema, especialmente em condições de forças normais com valores reduzidos (COZZA *et al.* 2009).

Confrontando-se as micrografias apresentadas nas colunas (1) e (2) na Figura 70, é possível observar que a atuação do desgaste por micro-rolamento aumenta com o incremento da distância de rolamento. Comportamento similar foi observado por Cozza *et al.* (2007) quando na ocorrência do desgaste por rolamento em macro-escala¹³ em ensaios micro-abrasivos. Neste caso, os autores mencionados justificaram esse comportamento considerando que no início do ensaio a pressão de contato é relativamente elevada, sendo que nestas circunstâncias há uma maior dificuldade das partículas abrasivas rolarem, em contraste aos casos de baixa pressão de contato. Com o aumento da distância de deslizamento, e conseqüente acréscimo do volume de material removido e da área da calota de desgaste, a pressão de contato diminui, favorecendo o movimento de rotação das partículas abrasivas.

¹³ É importante ressaltar que no caso citado (COZZA *et al.*, 2007), há um limite claro entre as regiões da cratera desgastada onde ocorre desgaste por rolamento com àquela onde há desgaste por riscamento, não havendo sobreposição entre estas, sendo esta a razão para a alusão ao mecanismo de desgaste feita no texto utilizando o termo “macro-escala”.

Dessa forma, desenvolvem-se condições propícias para que uma quantidade superior de partículas abrasivas fiquem interpostas na região de contato entre corpo e contrato-corpo, colaborando no processo de remoção de material. Outrossim, o aumento da porção de partículas abrasivas na zona de contato entre o corpo (amostra) e o contra-corpo (esfera), favorece à redução do valor da força normal atuando sobre cada uma destas partículas, o que favorece a atuação do modo de desgaste por rolamento, ou neste caso, por micro-rolamento (ou seja, a carga é distribuída entre um número maior de partículas abrasivas).

Por fim, pode-se notar que, embora o incremento da temperatura de tratamento não mostre grande efeito sobre a atuação do mecanismo de desgaste micro-abrasivo (visto que não se percebe alterações significativas neste com o incremento da temperatura de tratamento), esta tem efeito notável sobre o modo de desgaste por riscamento. Dessa forma, a análise da Figura 70 permite inferir que a intensidade e o número de riscos reduzem com o aumento da temperatura de tratamento no intervalo entre 350 à 500° C. Esse resultado pode ser justificado pela dissimilaridade entre as propriedades mecânicas do material à uma mesma profundidade para as diferentes condições em estudo. Tomando como referência a distância de deslizamento de 10 m, para esta tem-se profundidades da cratera de desgaste de, no máximo, 4 µm para as condições estudadas neste ciclo. Da Figura 40, pode-se estimar durezas da ordem de 691, 909, 1085 e 1198 HV_{0,01}, para a uma profundidade de 5 µm para as amostras cementadas a 350, 400, 450 e 500 °C, respectivamente. Assim, é coerente concluir que a razão para o decréscimo da quantidade de risco com a temperatura de tratamento no intervalo em questão, à profundidade de desgaste considerada, se deve ao crescente valor da dureza nesta região promovido pelo acréscimo na temperatura de cementação.

Tendo em vista a similaridade dos resultados obtidos para o estudo da série VTA para o ciclo de 8 h quando comparados aos do ciclo de 12 h aqui apresentados, optou-se por apresentá-los fora do corpo do texto da tese, sendo estes descritos no Apêndice C, seção C.2, sub-seção C.2.4.2.

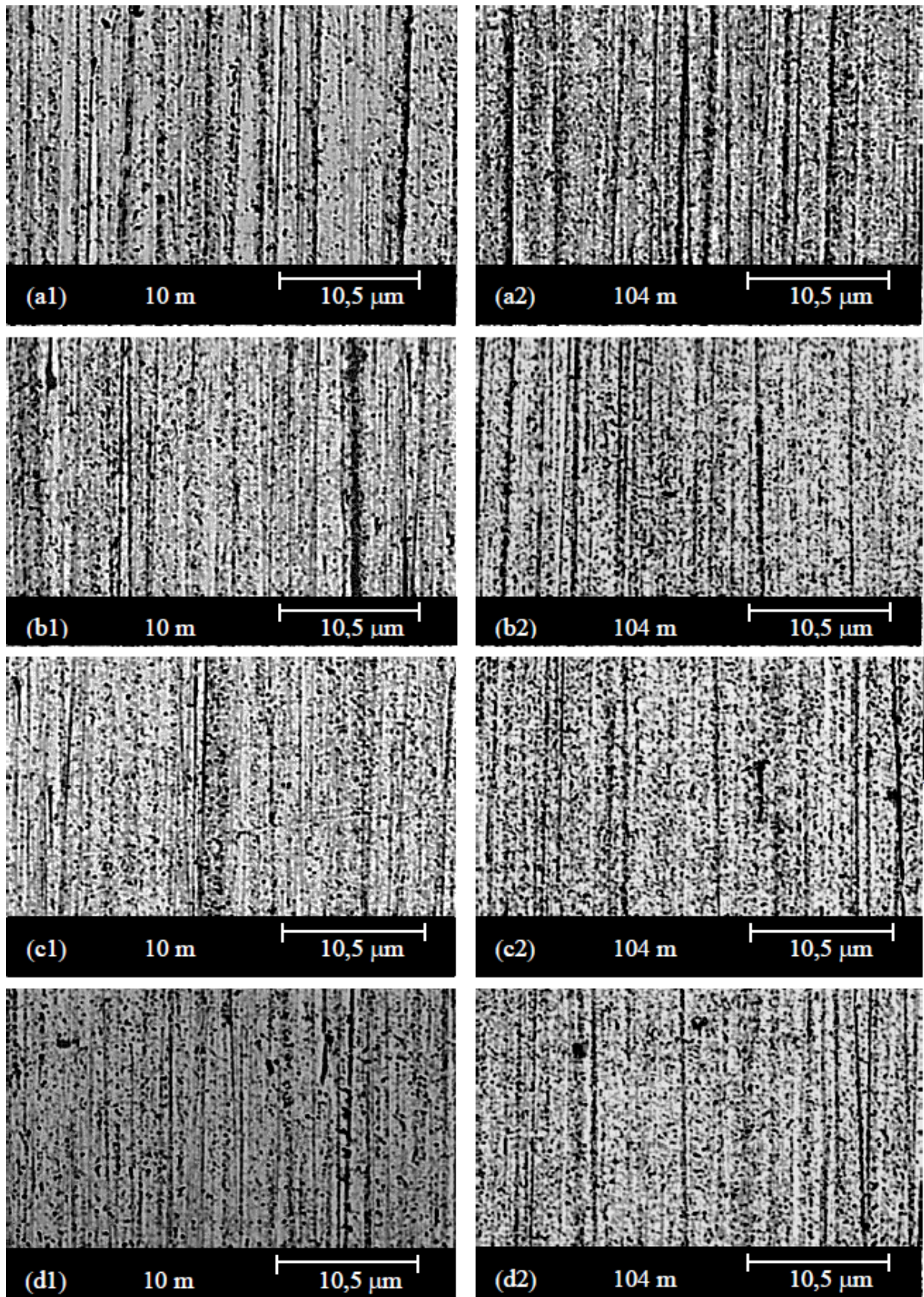


Figura 70. Morfologia do centro das crateras de desgaste para as amostras tratadas por 12 h a (a) 350, (b) 400 e (c) 450 e (d) 500° C sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

4.4.2 Série VTO ciclo 400 °C

4.4.2.1 Desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco

Na Figura 71 são mostradas as variações da taxa média e do coeficiente de desgaste em função do tempo de cementação. É possível verificar que a taxa média e o coeficiente de desgaste diminuem com o tempo de tratamento no intervalo entre 12 a 36 h, e aumentam com o acréscimo de 36 para 48 h. Esse resultado é condizente com os dados de dureza apresentados nas Figura 44 e Figura 45, e está relacionado ao aumento do teor de carbono retido em solução sólida no reticulado cristalino da martensita, o qual é acrescido com o incremento do tempo de cementação (em concordância com a Eq. (3)) e à precipitação de carbonetos de cromo evidenciada nas Figura 30 (d), Figura 31 (b) e Figura 32, a qual diminui o conteúdo de carbono em solução sólida na matriz martensítica, reduzindo a resistência mecânica e tribológica observada para a condição VTO₄₀₀48. Resultado similar foi observado por Sun *et al.* (1994), para a resistência ao desgaste do aço inoxidável martensítico AISI 440C nitretado por plasma a 510° C por 5, 15 e 50 h. No trabalho citado, foi relatado um aumento na perda de massa do material ensaiado com o acréscimo do tempo de nitretação. Neste caso, os autores creditaram esse decréscimo da resistência ao desgaste à diminuição da tenacidade da camada nitretada, como consequência da maior precipitação de nitretos observada para tempos crescentes de tratamentos. Da mesma forma, os autores justificaram a piora no comportamento tribológico à ocorrência do mecanismo de desgaste por delaminação, o qual está associado às tensões internas e às microtrincas geradas em função da morfologia e tamanho dos nitretos precipitados. No entanto, o aumento na taxa de desgaste para a amostra tratada por 48 h neste trabalho pode ser justificada, conforme mostrado anteriormente, ao amolecimento provocado pela decomposição da fase α'_C , com consequente formação da fase ferrita (α -Fe), a qual é mais “mole” e não promove a sustentação necessária para ancorar os carbonetos precipitados ao longo dela, quando na presença de elevadas pressões de contato. Dessa forma, para este caso, a camada externa sofre fragmentação, e os carbonetos arrancados desta passam a atuar como abrasivos vindo a potencializar a taxa de desgaste, conforme indicado na Figura 71. Igualmente, pode-se notar analisando a Figura 71, que para todas as condições de cementação o volume médio e o coeficiente de desgaste reduziram quando comparados a condição não cementada, comprovando a eficácia do tratamento termoquímico de cementação à baixa temperatura na melhoria da resistência ao desgaste por deslizamento

do aço *AISI* 420. Tanto a taxa média de desgaste quanto o coeficiente reduziram na ordem de 59, 75, 77 e 65% para as condições de 12, 24, 36 e 48 h, respectivamente.

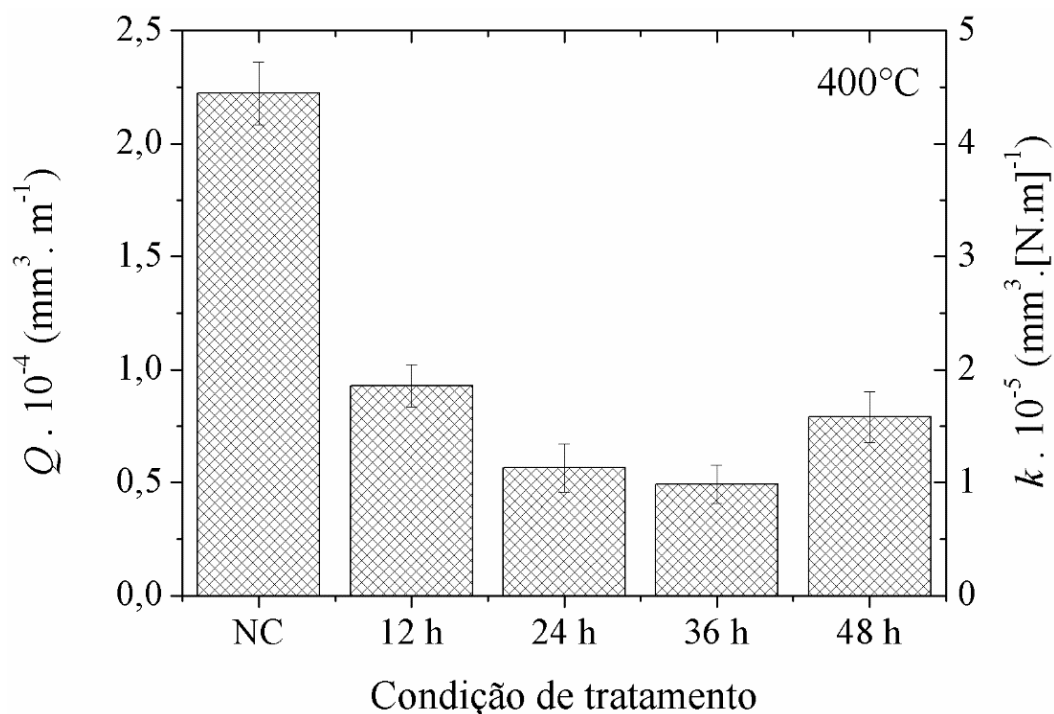


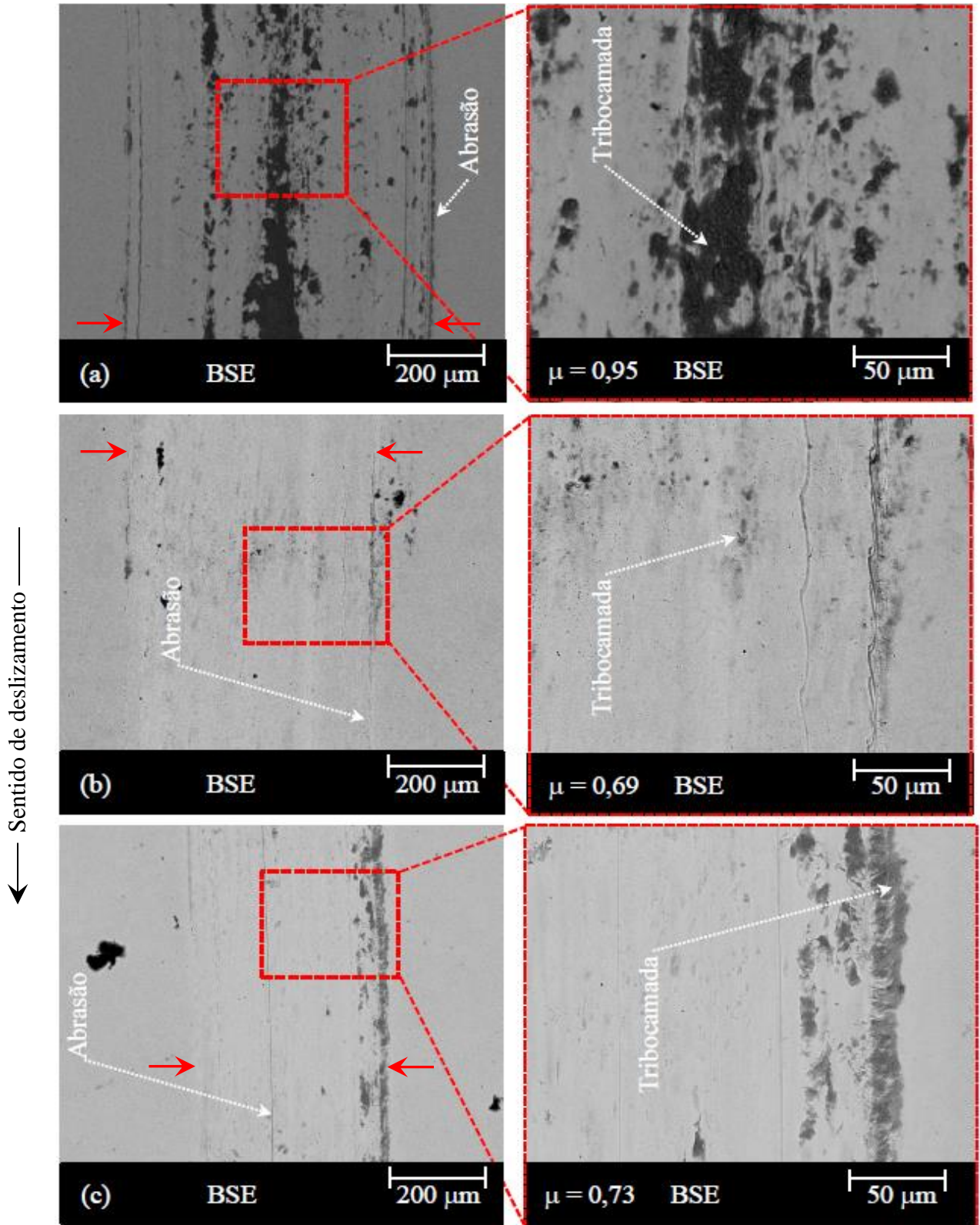
Figura 71. Taxa e coeficiente de desgaste das amostras não tratada e cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

Na Figura 72 (a, b, c, d, e) são apresentadas as morfologias das trilhas de desgaste das amostras não tratada (NC) e tratadas nas condições $\text{VTO}_{400}12-48$, respectivamente. A análise comparativa entre as imagens apresentadas na Figura 72 indica que a largura das trilhas de desgaste geradas sobre as amostras cementadas é inferior àquela verificada para a amostra não tratada (indicada na figura pelas setas em vermelho). É possível notar ainda, que a largura da trilha é decrescente com o tempo de tratamento no intervalo entre 12 a 36 h, e apresenta um acréscimo para a condição $\text{VTO}_{400}48$, apresentando esta última uma largura similar a apresentada pela condição $\text{VTO}_{400}12$. Esse resultado é condizente com os dados apresentados na Figura 71. Ainda na Figura 72, verifica-se o predomínio dos mesmos mecanismos de desgaste evidenciados anteriormente na Figura 57: micromecanismos de desgaste por abrasão (microcorte e microsulcamento) e desgaste oxidativo. É importante esclarecer que as morfologias das trilhas apresentadas nas Figura 72 (a, b) são as mesmas que aquelas apresentadas anteriormente nas Figura 57 (a, c), tendo em vista que correspondem as mesmas condições de processamento discutidas naquele caso. A análise da Figura 72 (c) mostra que a condição $\text{VTO}_{400}24$ apresentou um comportamento semelhante ao apresentado pelas

condições VTA₁₂450,500 (ilustrado nas Figura 57 (d, e)): a formação da tribocamada nas bordas da trilha, segundo o modelo apresentado na Figura 59, e de acordo com as razões listadas anteriormente. Já na Figura 72 (d) verifica-se os estágios iniciais da incubação de uma tribocamada, mas nesse caso, as ilhas de tribocamada são menos densas que àquelas mostradas na Figura 72 (a), e com uma distribuição aleatória ao longo da trilha. Um estudo realizado por Stott (1998), mostrou que tribocamadas segmentadas podem ser tão eficientes contra o desgaste quanto uma tribocamada contínua, o que pode justificar o elevado desempenho tribológico apresentado por esta. Essa distribuição aleatória da tribocamada pode estar associada com a presença de *clusters* (carbonetos de transição de Cr, Fe ou com outros elementos de liga do aço), que atuam como regiões de ancoramento para a tribocamada. Essa correlação entre tribocamada e fases secundárias foi discutido por Vandarvoulis (1994), sendo que este autor demonstrou que as fases secundárias servem de ancoramento aos *debris*, auxiliando na formação da tribocamada.

A morfologia da trilha de desgaste gerada na amostra cementada por 48 h mostrada na Figura 72 (e), também indica a formação de uma tribocamada e a ocorrência de micromecanismos de desgaste por abrasão. Neste caso, verifica-se uma maior densidade de óxidos (tribocamada) formada sobre a trilha quando comparada às demais condições cementadas apresentadas na Figura 72. Esse fato possivelmente está relacionado à maior taxa de desgaste evidenciada na Figura 71, e a presença de carbonetos auxiliando no ancoramento da tribocamada. A decomposição da fase martensita em função da intensa precipitação de carbonetos, promoveu uma diminuição da dureza do material tratado, conforme discutido anteriormente. Como a fase α -Fe apresenta uma menor resistência mecânica, supõem-se que partículas de material sejam destacadas da superfície do corpo de prova nos instantes iniciais do ensaio, o que gera uma elevada densidade de *debris*, fornecendo matéria prima para formação da tribocamada (esse comportamento de elevado desgaste no início do deslizamento, seguido pelo estabelecimento de uma tribocamada, resultando em um regime de desgaste brando, vem sendo observado em diferentes tribosistemas (FILLOT *et. al.*, 2007; SMITH, 1985; SUN *et al.*, 1994 entre outros)). Em função do movimento cíclico subsequente do sistema corpo/contra-corpo, estas partículas são incrustadas sobre a trilha desgastada ficando ancoradas nas regiões onde há precipitação de carbonetos (a qual foi mostrada nas Figura 30 (d) e Figura 31 (b) para esta condição). Por esta razão, verifica-se a formação da tribocamada nas bordas da trilha, uma vez que, a região do vale da pista desgastada está a uma profundidade superior à espessura da camada externa, e as bordas apresentam uma maior fração volumétrica de precipitados de carboneto de cromo (esse comportamento pode ser explicado considerando o modelo proposto na Figura 73). Além disso, fases duras dispersas na matriz tendem a dificultar o sulcamento, o que explica porque o micromecanismo de

desgaste abrasivo é mais intenso no centro da trilha, onde a fração volumétrica de precipitados é menor.



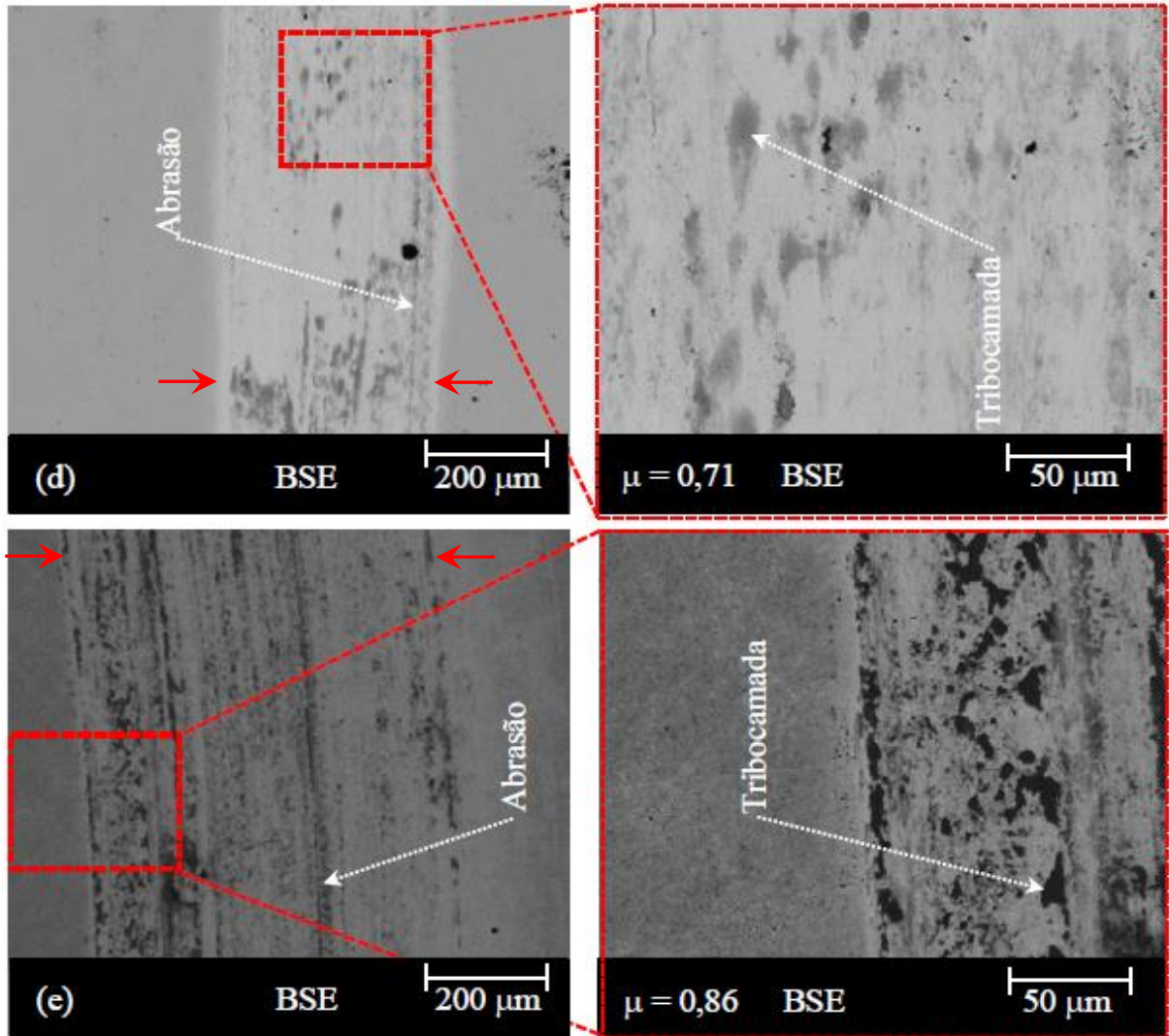


Figura 72. Morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras (a) não tratada e cementadas ar 400° C por (b) 12, (c) 24, (d) 36, e (e) 48 h. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.



Figura 73. Modelo proposto para explicar a formação da tribocamada segmentada verificada para a condição de tratamento VTO_{400-48} .

Por fim, não se pode ignorar o efeito da resistência à oxidação sobre a formação da tribocamada. É sabido que os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma promovem um incremento na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Igualmente, sabe-se que a precipitação de carbonetos/nitretos de cromo promove uma redução da resistência à corrosão desta classe de aço, em função do empobrecimento do teor de Cr em solução sólida. Dessa forma, a maior densidade de *debris* para as condições não tratada e tratada por 48 h, pode também estar vinculada à menor resistência à oxidação destas amostras.

Na Figura 74 (a, b, c) são apresentadas as microanálises semiquantitativas (*EDS*) feitas sobre os tribofilmes obtidos nas condições cementadas por 400 °C por 24, 36 e 48 h (nesta série os dados correspondentes as condições não tratada e cementadas a 400 °C por 12 h são os mesmos daqueles apresentados anteriormente, por essa razão estes não serão exibidos novamente). Assim como os espectros apresentados anteriormente na Figura 60, os dados da Figura 74 confirmam que a tribocamada é composta em maior percentual por oxigênio e ferro. Comparando-se as concentrações de carbono, verifica-se que o teor deste é crescente com o aumento do tempo de tratamento dentro do intervalo entre 12 a 36 h, e decresce para 48 h. O incremento está em consonância com as características cinéticas do processo difusão, e a redução pode estar vinculada à precipitação e à perda de carbonetos junto aos *debris*.

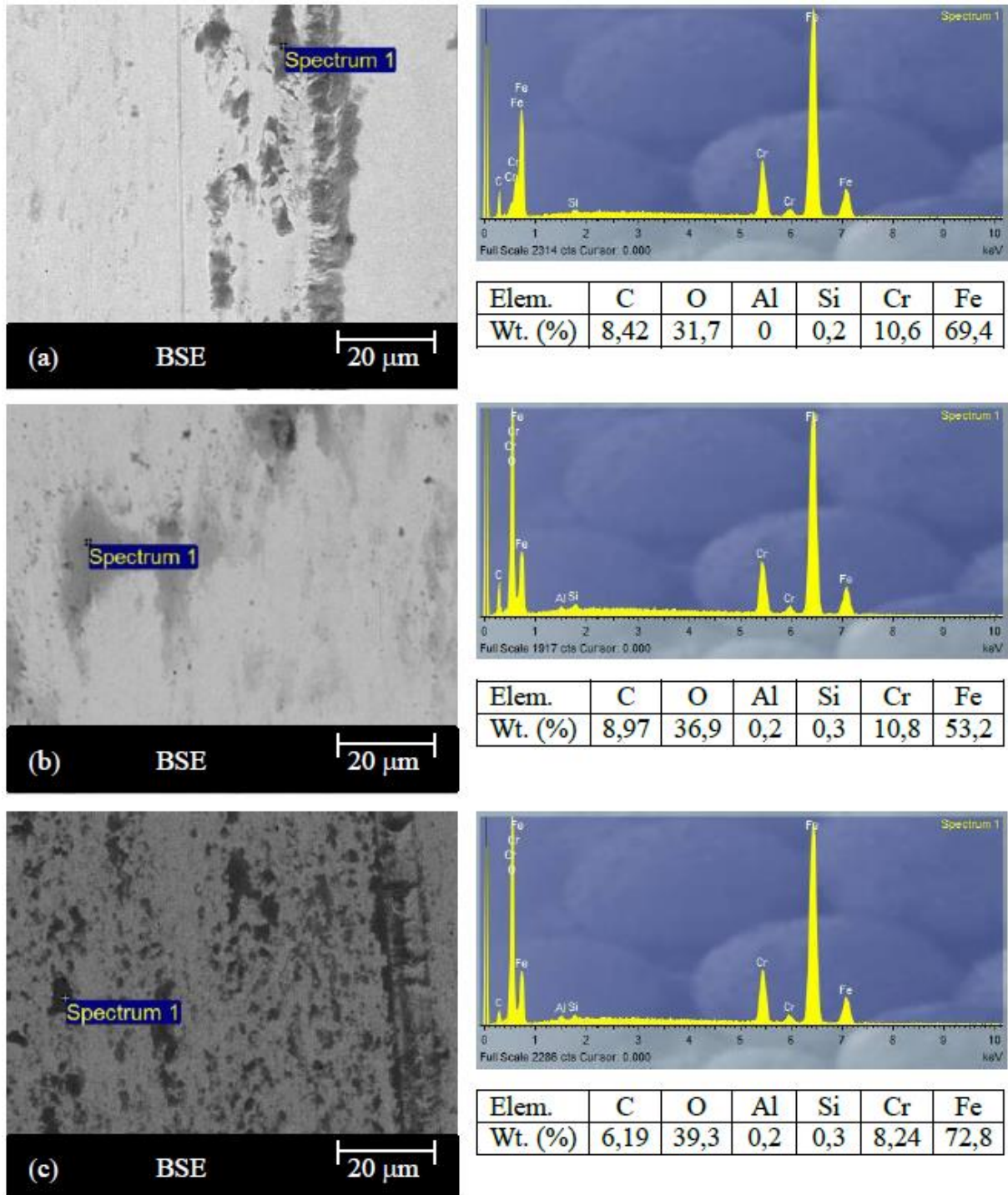


Figura 74. Microanálises semiquantitativas (EDS) das tribocamadas geradas para as amostras cementadas a 400 °C por (a) 24, (b) 36, e (c) 48 h.

Na Figura 75 é apresentada a evolução do coeficiente de atrito (μ) em função da distância de deslizamento para as amostras não tratada e cementadas por plasma nas

condições VTO₄₀₀12-48 h¹⁴. As amostras apresentam um período inicial de “*running-in*” seguido por um período de regime transiente previamente ao regime permanente de desgaste. No entanto, verifica-se que o efeito de “*running-in*” prolonga-se até distâncias maiores para as amostras cementadas quando comparadas à condição não tratada. Após este período inicial, um regime transiente pode ser detectado. Durante esse período transiente, o coeficiente de atrito se comporta de forma dissimilar para as diferentes condições estudadas. Para a amostra tratada por 12 h, o coeficiente de atrito sofre uma ascensão contínua até atingir o regime permanente apresentando neste um valor de μ de 0,69. As amostras tratadas por 24 e 36 h, por sua vez, apresentam um comportamento similar entre si: um período transiente com um decréscimo inicial do μ , seguido por um acréscimo gradual no seu valor até atingir o regime permanente, com o coeficiente de atrito apresentando valores de 0,73 e 0,71; respectivamente. Por fim, à amostra tratada a 48 h, apresentou um efeito de “*running-in*”, seguido por um regime transiente onde o coeficiente de atrito apresentou um aumento oscilatório até uma distância aproximada de de 150 m e, após, uma ascensão gradual até a estabilização, a partir da qual apresentou valor contínuo de coeficiente de atrito da ordem de 0,85. As diferenças existentes nas distâncias do período de “*running-in*” e do regime transitório de desgaste, conforme argumentado na série anterior, possivelmente, estão relacionadas à estrutura da camada tratada e à sua constituição, e à maior rugosidade das amostras cementadas, a qual cresce com o aumento do tempo de tratamento (Figura 35). As amostras tratadas por 12, 24 e 36 h apresentam rugosidades estatisticamente iguais, essa constatação possivelmente está relacionado com o fato destas atingirem o regime permanente de desgaste em distâncias de deslizamento similares. Outrossim, verifica-se, também, que estas apresentam coeficiente de atrito estatisticamente igual, o que também se deve, possivelmente, à similaridade da rugosidade, morfologia e estrutura da camada cementada para estas condições. As diferenças entre valores dos coeficientes de atrito no regime permanente sugerem que mecanismos distintos de desgaste estejam atuando em cada caso, levando à taxas de desgaste dissimilares (DUARTE *et al.* 2014), de acordo com o ilustrado anteriormente na Figura 72. Conforme detalhe apresentado na Figura 75 pode-se verificar que as condições de tratamento de 12, 24 e 36 h apresentam μ estatisticamente iguais, sendo estes da ordem de 0,69; 0,73 e 0,71; respectivamente. A condição cementada por 48 h apresenta o valor de 0,86.

¹⁴ É importante salientar que a condição VTO₄₀₀12 corresponde à condição VTA₁₂400 apresentada no ciclo 12 da série anterior.

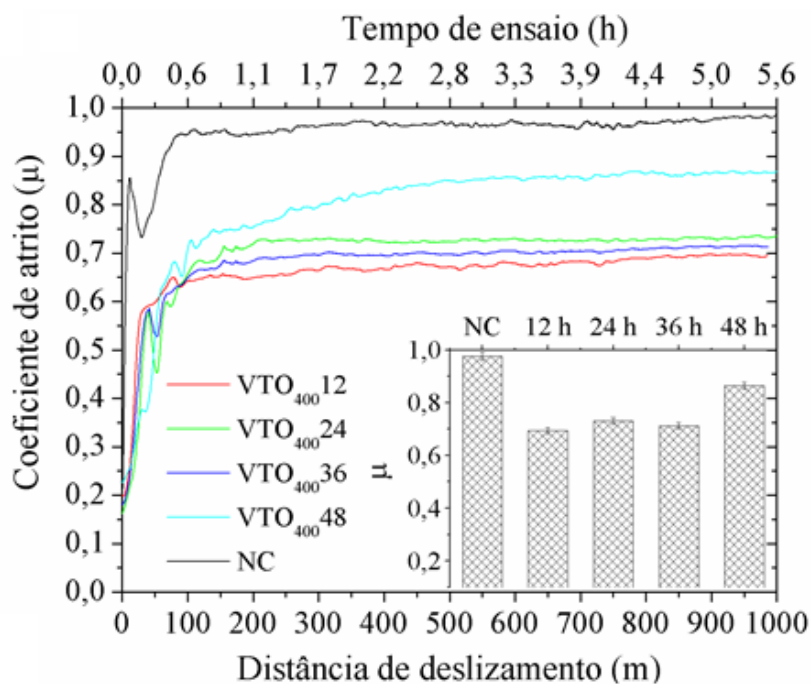


Figura 75. Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

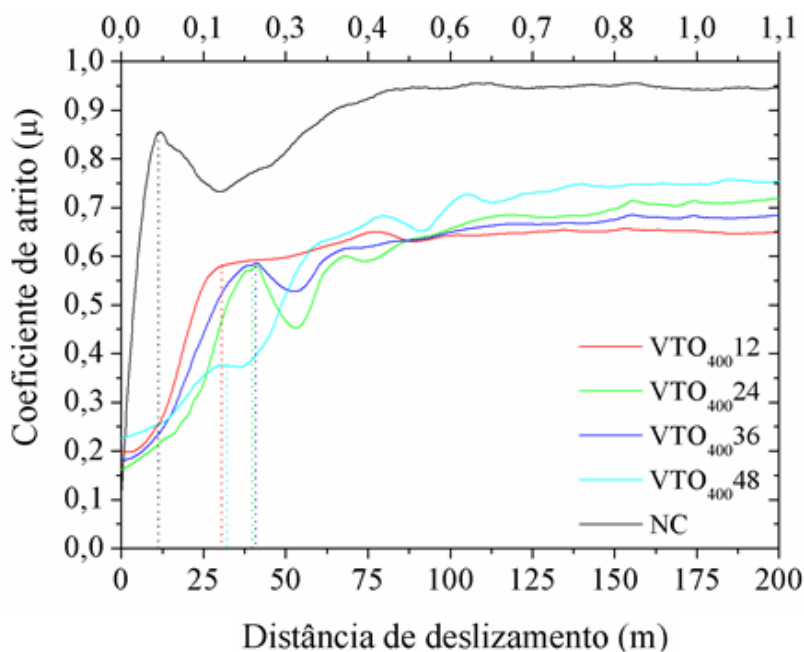


Figura 76. Ampliação da curva coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento apresentada na Figura 75.

Não se pode descartar, também, a influência da espessura da camada externa sobre o comportamento dos coeficientes de atrito e desgaste, e mecanismos envolvidos. Conforme mostrado anteriormente na Tabela 5, as condições de 12, 24, 36 e 48 h de cementação

apresentaram camadas externas com espessuras aproximadas de 2,3; 3,0; 3,8 e 4,4 μm . Os dados de DRX na configuração de incidência rasante (Figura 34), sugerem a presença de uma camada mais externa com espessura inferior a 0,7 μm composta apenas por Fe_3C . Outrossim, os padrões de DRX na configuração $\theta-2\theta$ (Figura 33), realizados em profundidades crescentes a partir da superfície tratada mostraram que a camada externa é composta tanto por cementita quanto pela solução sólida supersaturada de carbono na matriz martensítica (fase α'_C), e que a camada de difusão é composta somente pela α'_C com conteúdo decrescente de carbono (confirmado pelo perfil de dureza apresentado na Figura 45 o qual evidencia um gradiente decrescente de carbono em solução sólida). Igualmente, é importante mencionar que a camada externa para a condição de tratamento de 48 h é composta por carbonetos de ferro e de cromo, e pela fase α -Fe (ferrita), formada em função da decomposição da martensita com intensa precipitação de carbonetos. Dessa forma, pode-se inferir que o comportamento randômico inicial do μ , possivelmente, se deve, também, às diferentes morfologias das distintas regiões da camada cementada. O incremento no valor do coeficiente de atrito e desgaste para a condição de tratamento por 48 h possivelmente está relacionada a morfologia da camada externa, a qual é composta tanto por carbonetos de ferro quanto por carboneto de cromo, e pela fase α , de acordo com o discutido previamente para a amostra VTA₁₂500.

Na Figura 77 é apresentada a variação da profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento para as amostras não tratada e cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h. Da mesma forma que evidenciado para o ciclo apresentado anteriormente (Figura 63), a Figura 77 evidencia a ocorrência da transição do regime severo de desgaste para brando, a qual se dá nas primeiras horas do ensaio. Essa mudança no regime, de acordo com os argumentos expostos previamente, se deve ao aumento da área de contato entre o corpo e o contra-corpo, com o incremento da distância de deslizamento. Igualmente, pode-se notar a manutenção do mesmo padrão indicado na Figura 63: i) evidência da transferência de material do corpo para o contra-corpo (indicado pelo retrocesso da curva para o plano de referência), e ii) a relação de proporcionalidade entre a distância de deslizamento para a inversão do ponto de mínimo da curva com a dureza do material (quanto maior a dureza, maior a distância para a inversão no sentido da curva).

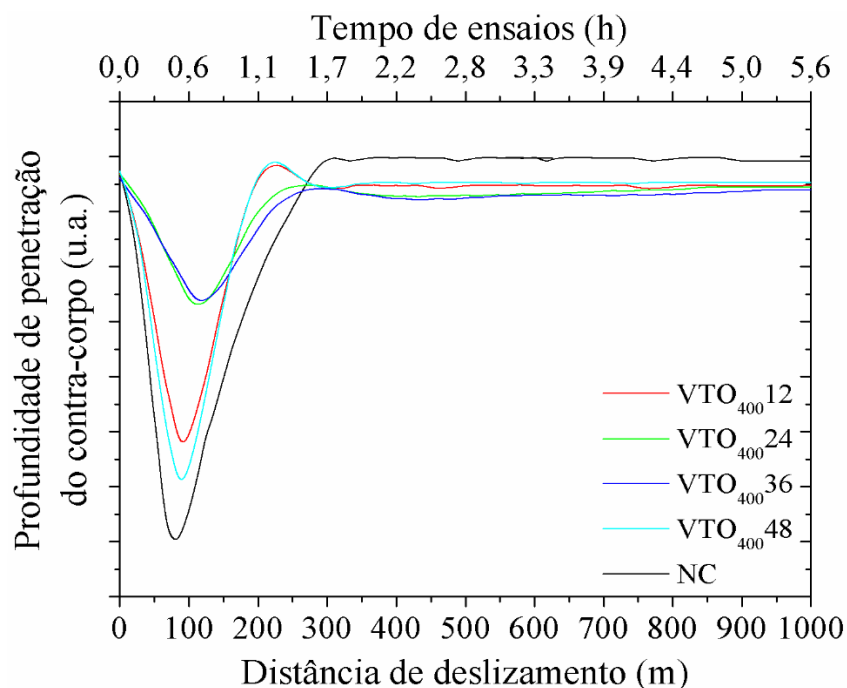


Figura 77. Profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento e tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h. Ensaio tribológico realizado em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

Nas Figura 78 (a, b) são ilustradas as topografias indicando a adesão de material sobre a esfera de ensaio para os testes tribológicos efetuados sobre as condições NC e VTO₄₀₀48, respectivamente. Conforme argumentado anteriormente, supõe-se que a elevada força de atrito desenvolvida entre a esfera e a superfície da amostra, se estabelece as condições necessárias para a formação de um extrato mecânico, com adesão do material sobre o contra corpo. Assim como observado na Figura 64, na Figura 78 verifica-se que o acúmulo de material se dá sobre a borda de fuga.

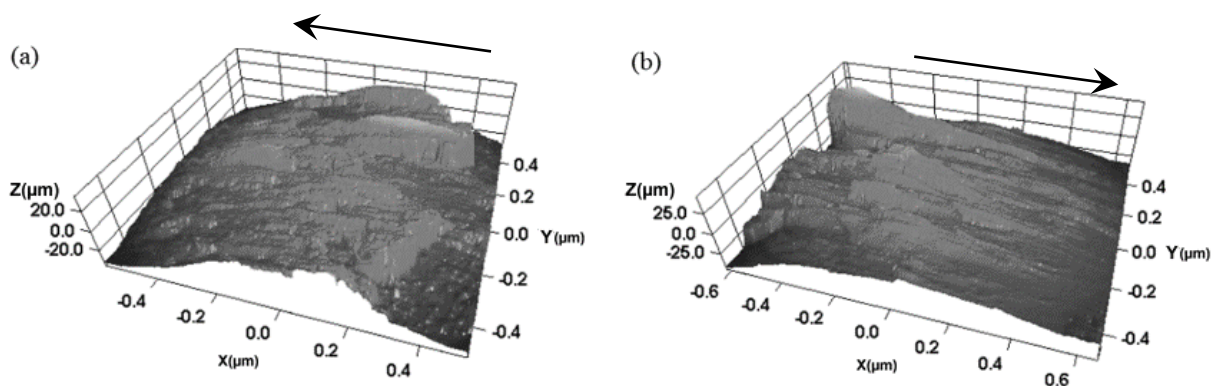
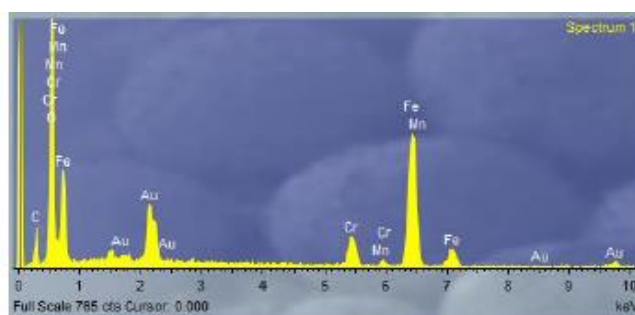
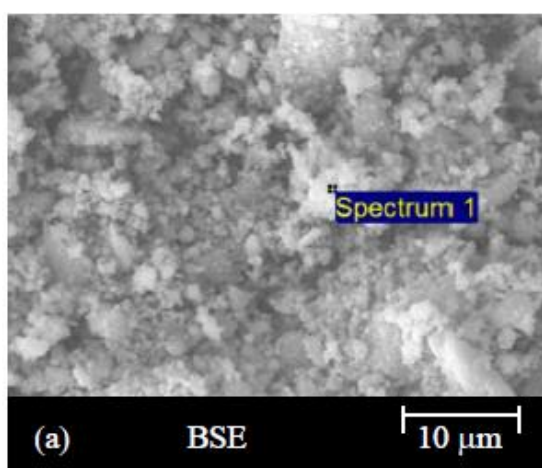
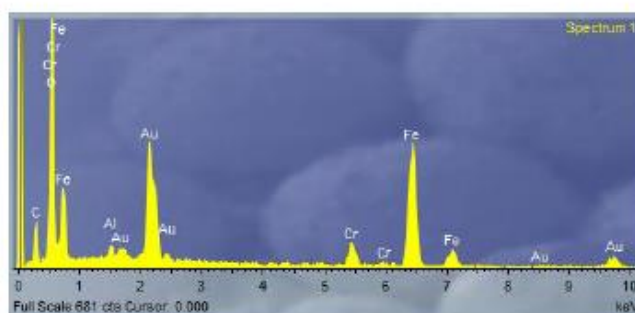
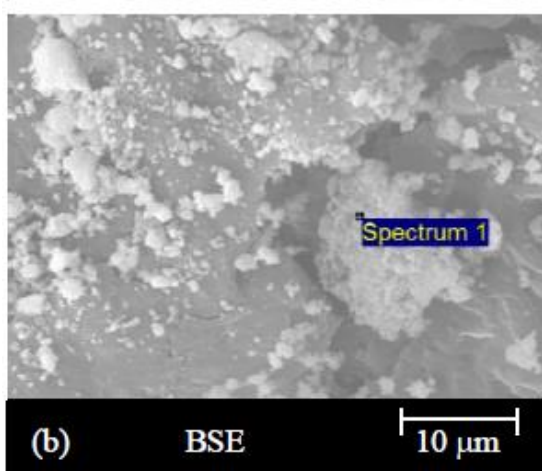


Figura 78. Topografia da esfera ilustrando a adesão de material sobre a superfície desta. Ensaio tribológico realizado em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m sobre as amostras (a) não tratada; e (b) cementada por 48 h a 400 °C (a direção de deslizamento do contra-corpo é indicada pelas setas).

Por fim, os *debris* gerados para as condições do ciclo em questão também não mostraram resposta à aplicação de um campo magnético, evidenciado que estes são provavelmente constituídos de hematita (Fe_2O_3). No que concerne a morfologia e composição química das partículas, na Figura 79 (a, b, c) são apresentadas as micrografias e análises semiquantitativas para os *debris* das amostras cementadas a 400 °C por 24, 36 e 48 h, respectivamente. As condições NC e VTO₄₀₀12 não são aqui apresentadas pois estas constituem as mesmas ilustradas na Figura 65 (a, c). Da mesma forma que verificado anteriormente (Figura 65), nota-se que os *debris* formam aglomerados de partículas aderidas umas às outras. Conforme evidenciado previamente, as partículas apresentam geometria irregular e dimensões muito inferiores a 10 μm . Finalmente, no que se refere à sua composição química, verifica-se a manutenção do mesmo padrão indicado na Figura 65: um maior percentual de carbono e oxigênio em sua composição com maior tempo de cementação.



Elem.	C	O	Al	Si	Cr	Fe
Wt. (%)	20,5	29,6	0	0	7,82	41,9



Elem.	C	O	Al	Si	Cr	Fe
Wt. (%)	21,2	28,1	0,3	0	7,67	42,7

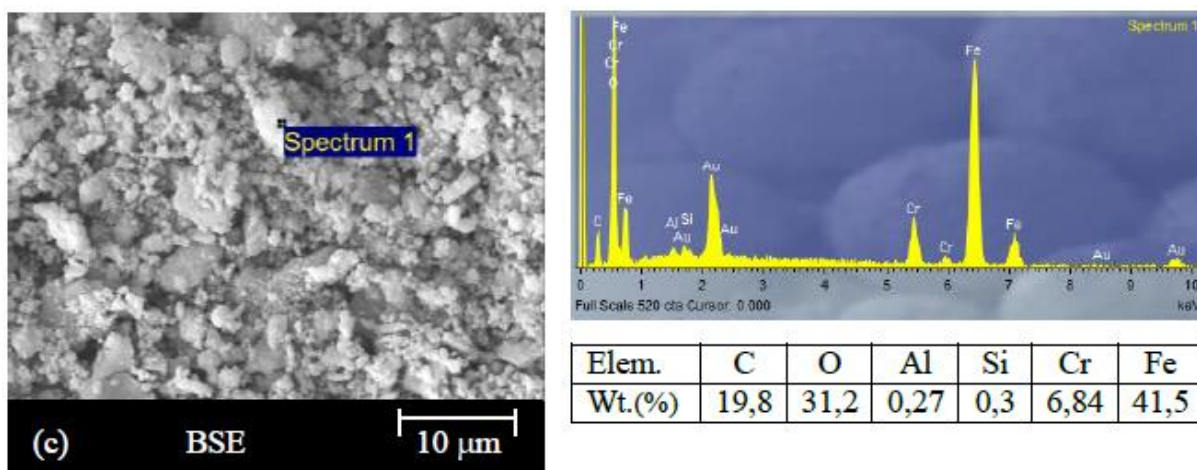


Figura 79. Morfologia e microanálises semiquantitativas (EDS) dos *debris* gerados a partir das amostras cementadas a 400 °C por (a) 24 , (b) 36, e (c) 48 h.

Tendo em vista a similaridade dos resultados obtidos para o estudo da série VTO para o ciclo de 450 °C quando comparados aos do ciclo de 400 °C aqui apresentados, optou-se por apresentá-los em Apêndice, sendo estes descritos no Apêndice C, seção C.4, sub-seção C.4.4.1.

4.4.2.2 Desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre

Na Figura 80 é ilustrada a evolução do volume de desgaste (V) em função da distância de rolamento para as amostras tratadas a 400 °C por 12, 24, 36 e 48 h, sendo apresentado, igualmente, o comportamento da amostra não tratada para um propósito comparativo. Verifica-se um decréscimo do volume removido em função do tempo de tratamento no intervalo entre 12 a 36 h, com acréscimo de V com o aumento do tempo de cementação para 48 h. Esse resultado, se deve à morfologia e composição da camada externa, promovendo a alteração das características mecânicas desta.

A Figura 81 apresenta a variação do coeficiente de desgaste (k) em função da distância de rolamento (d) para as amostras cementadas por 12, 24, 36 e 48 h a 400° C. Nesta, é apresentando também o comportamento da amostra não tratada (NC). Verifica-se o mesmo padrão revelado anteriormente na Figura 67: um período inicial de “*running-in*” com posterior estabilização do valor de k (evidenciando o alcance do regime permanente de desgaste). Conforme discutido na ocasião da apresentação da figura citada, esse comportamento está, possivelmente, relacionado com a extensão da camada externa, a qual conforme mostrado na Tabela 5, é crescente com o acréscimo do tempo de tratamento, e à rugosidade da superfície tratada, a qual sofre acréscimo com o tempo de tratamento (Figura 35).

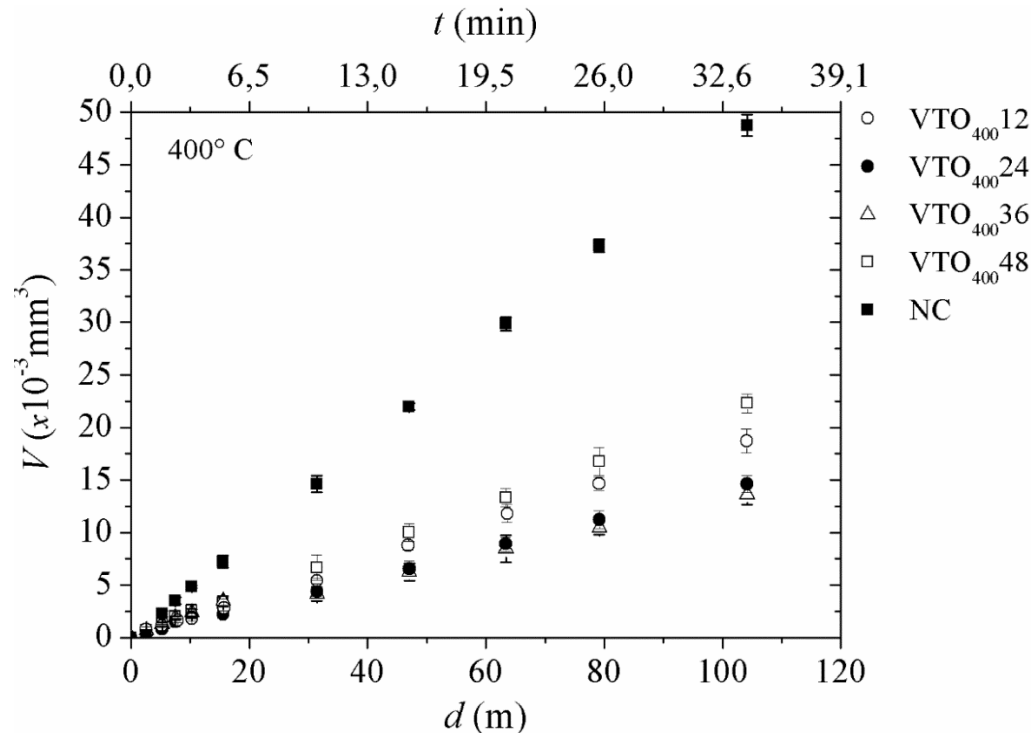


Figura 80. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho $1 \mu\text{m}$ como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

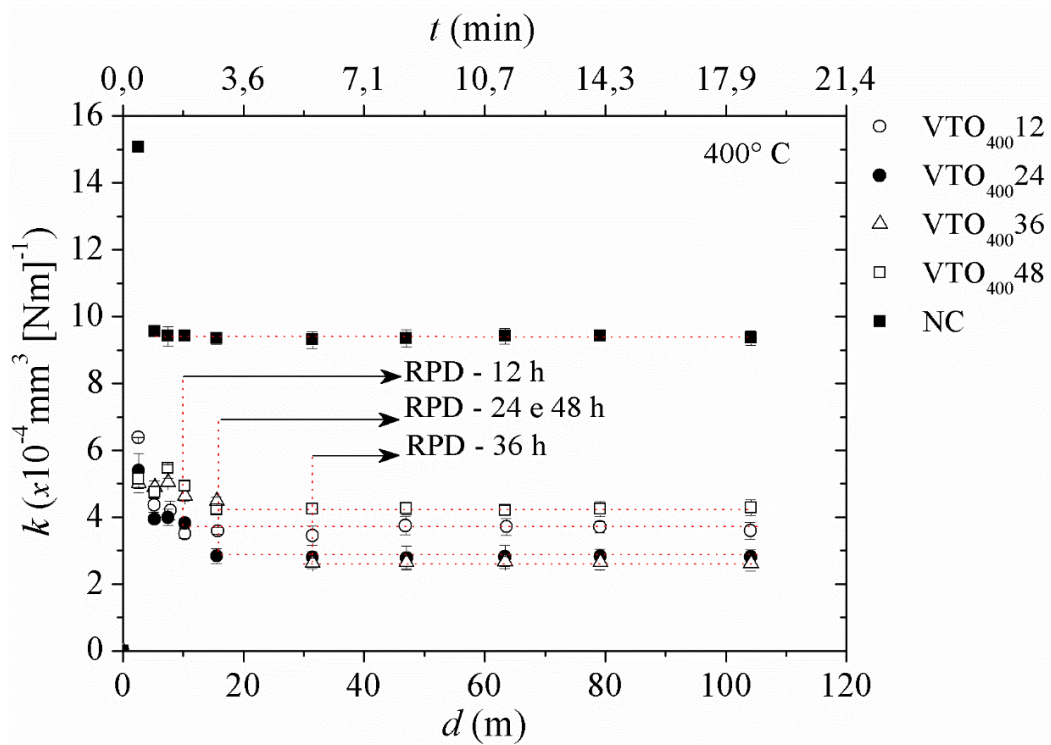


Figura 81. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 400°C por 12, 24, 36 e 48 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho $1 \mu\text{m}$ como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

A Figura 82 apresenta a variação da profundidade da cratera de desgaste (h) com a distância de rolamento, sendo as linhas horizontais segmentadas traçadas com o objetivo de indicar a espessura da camada externa (n) para cada condição de tratamento. Comparando h em regime permanente e n , pode-se verificar que o RPD é obtido somente quando a profundidade desgastada é superior ao valor da espessura da camada externa, mantendo o mesmo padrão indicado na Figura 66 para a série VTA.

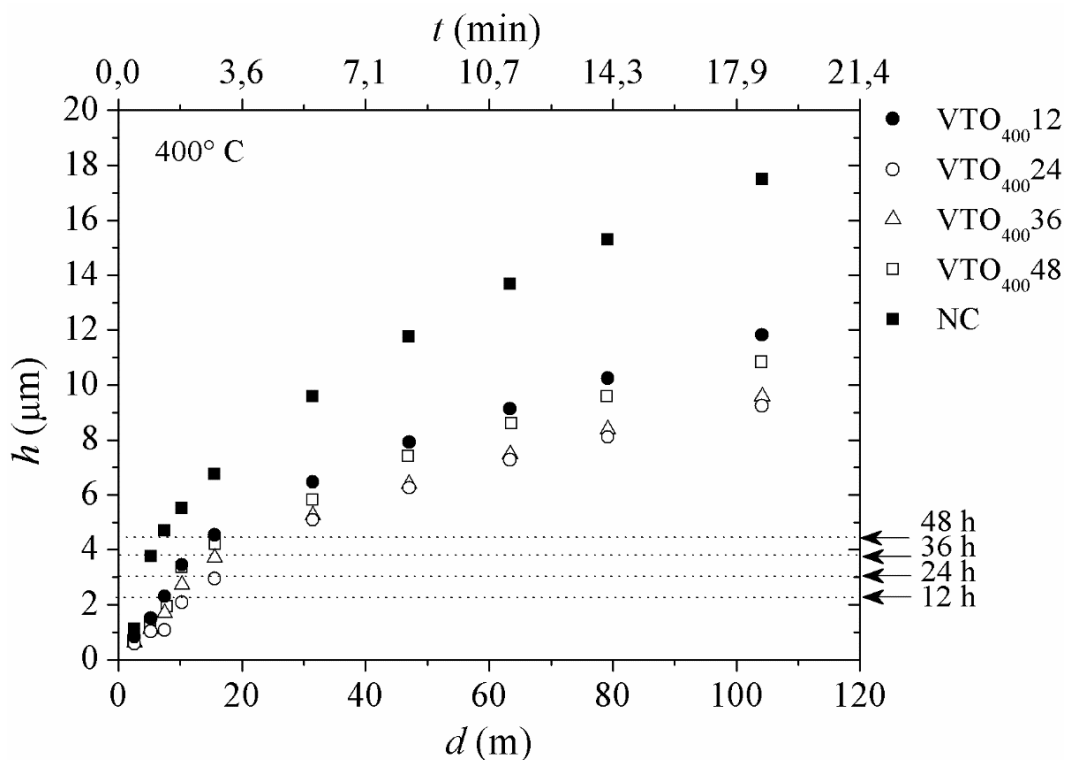


Figura 82. Profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 400°C por 12, 24, 36 e 48 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de AISI 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Na Figura 83 é ilustrada a variação do coeficiente de desgaste (k) no RPD, em função do tempo de cementação para as amostras tratadas a 400°C (os valores de k foram determinados a partir da Figura 81 quando alcançado o RPD). Verifica-se um comportamento similar para o k àquele apresentado na Figura 71 para o ensaio de desgaste por deslizamento efetuado na configuração esfera sobre disco, e realizado nas mesmas amostras em questão: um decréscimo nos valores da taxa e coeficiente de desgaste para o intervalo entre 12 a 36 h, com posterior aumento para a condição de tratamento de 48 h. Conforme discutido anteriormente, o decréscimo nos valores de k é creditado a formação das fases Fe_3C e fase α'_C (com conteúdo de carbono crescente com o tempo de tratamento, aumentando o grau de tetragonalidade da célula TCC e, em decorrência, o nível das tensões residuais compressivas

na camada tratada). Por outro lado, o decréscimo no valor de k à condição VTO₄₀₀48 é consequência da intensa precipitação das fases carboneto de cromo ocorrida para essa condição, a qual reduz o teor de C na matriz, promovendo a decomposição da fase α'_C com formação da fase α -Fe, com consequente redução da dureza de superfície, e em consequência, a diminuição da resistência ao desgaste do material. Por fim, o comparativo entre os valores de k para as amostras cementadas e a amostra não tratada, mostra reduções nos valores destes nas proporções de, aproximadamente, 55, 70, 71 e 55% para as condições de tratamento VTO₄₀₀12-48, respectivamente.

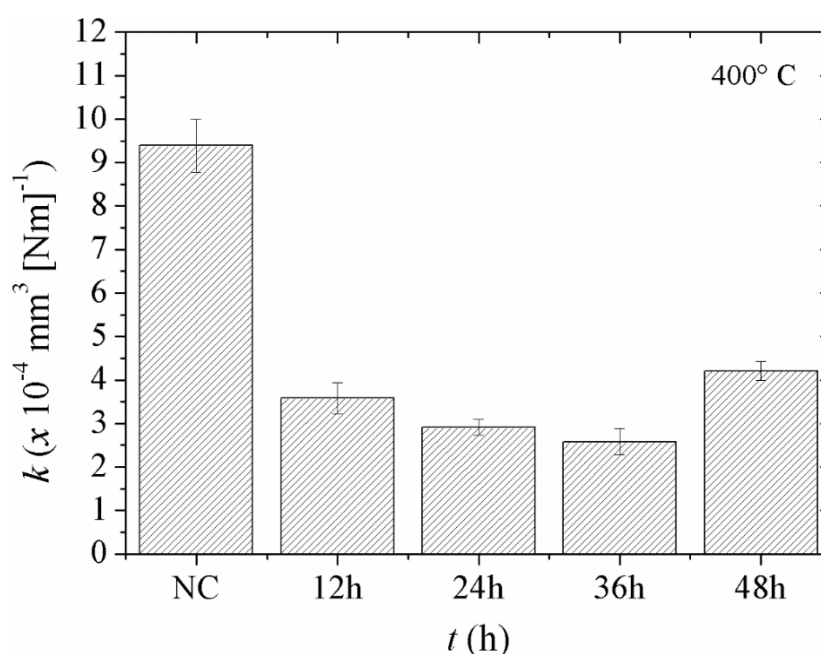


Figura 83. Variação do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 400°C por 12, 24, 36 e 48 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de AISI 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Na Figura 84 são apresentadas as micrografias das crateras de desgaste geradas nas amostras cementadas a 400 °C por (a) 12, (b) 24, (c) 36 e (d) 48 h, após distâncias de (1) 10 m e (2) 104 m de rolamento do contra-corpo. Observa-se o mesmo padrão já evidenciado na Figura 70: a ocorrência dos modos de desgaste abrasivo por riscamento e micro-rolamento. É possível verificar ainda, que o tempo de cementação não exerce influência sobre o modo de desgaste, uma vez que, não ocorrem grandes variações deste com o aumento do tempo de cementação, provavelmente associado a menor variação de dureza das superfícies tratadas nesta série de experimentos.

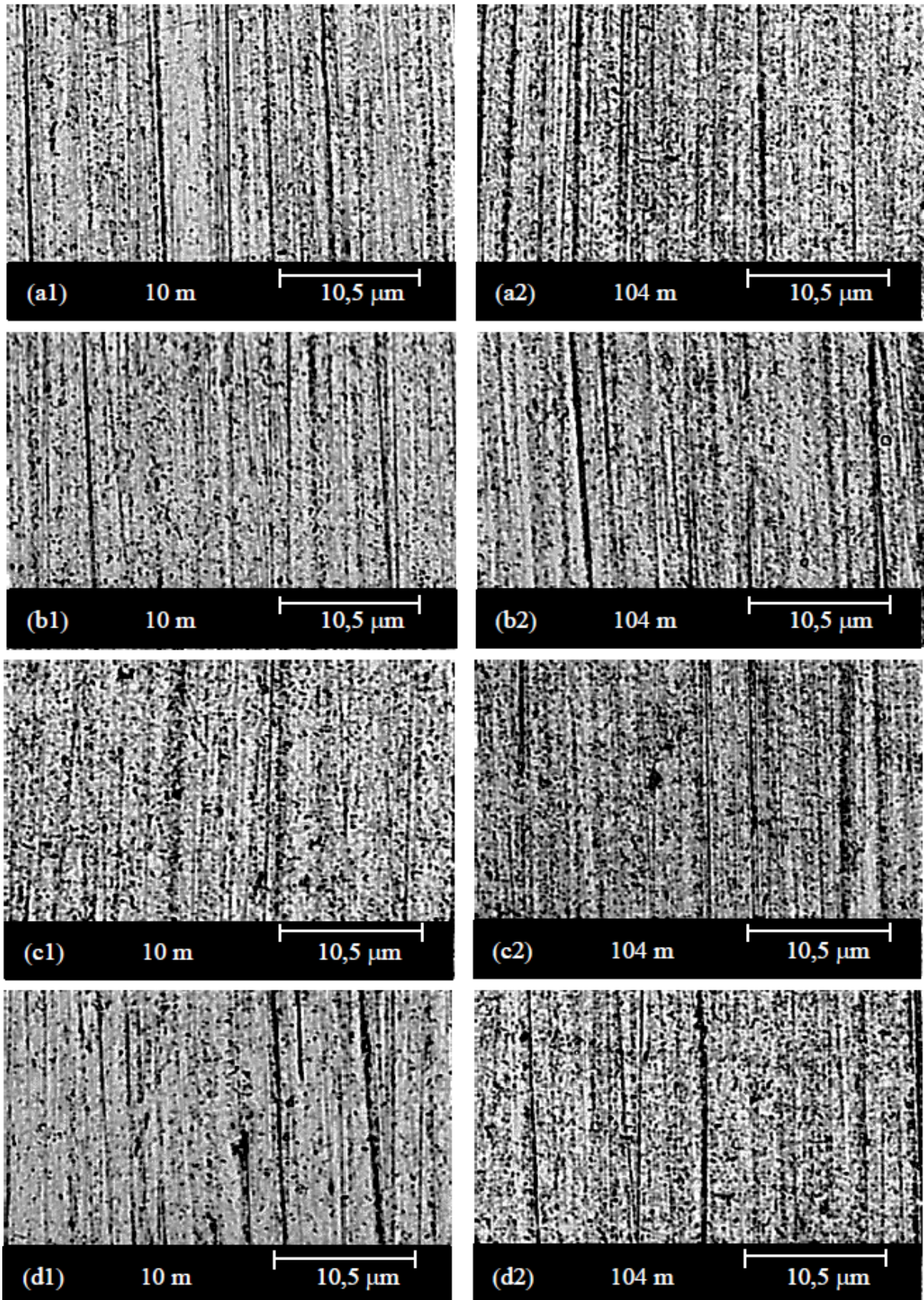


Figura 84. Morfologia das crateras de desgaste para as amostras tratadas a 400 °C por (a) 12, (b) 24 e (c) 36 e (d) 48 h sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A partir das evidências produzidas nesta pesquisa, segundo a análise e discussão dos resultados aqui apresentados, é possível enumerar as seguintes conclusões:

- A caracterização microestrutural evidenciou que a camada cementada é formada por duas regiões distintas: uma camada externa constituída pelas fases cementida (Fe_3C) e martensita expandida pelo carbono (α'_C); e uma camada de difusão, a qual é composta somente pela fase α'_C . Foi mostrado também que a espessura destas duas camadas cresce com o incremento da temperatura e tempo de cementação;
- A cinética de crescimento da camada cementada depende da temperatura e tempo de processamento. A partir dos resultados aqui obtidos, pode-se concluir que a cementação a baixa temperatura corresponde a um processo controlado por difusão. As energias de ativação para crescimento da camada externa e de difusão, foram 29 e 85 kJ mol^{-1} , respectivamente, estando esses valores em consonância com aqueles apresentados por Scheuer *et al.* (2013);
- A aplicação do tratamento de cementação assistido por plasma promove um aumento significativo da dureza do aço *AISI* 420, sendo esta, geralmente, crescente com o incremento do tempo e temperatura de tratamento. Para tempos muitos prolongados, a precipitação das fases carboneto de cromo (Cr_{23}C_6 e Cr_7C_3), pode promover uma redução da dureza em função do empobrecimento do teor de carbono da martensita. No caso da aplicação de temperaturas elevadas ou tempos prolongados, a intensa precipitação destas fases promoveu a decomposição da fase α'_C , com formação da fase ferrita ($\text{Fe}-\alpha$). O máximo aumento da dureza foi verificado para a amostra cementada por 12 h a 500 °C, correspondendo este a 261% superior ao valor da dureza do núcleo desta mesma amostra. Entretanto, a amostra processada nessa condição, apresentou sensitização e resistência ao desgaste inferior àquela tratada a 450 °C pelo mesmo tempo;
- A profundidade de endurecimento também sofre acréscimo com o incremento do tempo e temperatura de cementação, sendo que o maior valor foi alcançado pela condição de tratamento por 48 h a 400 °C, correspondendo esta à, aproximadamente 85 μm ;

- A aplicação do tratamento de cementação por plasma promoveu uma melhoria no comportamento tribológico do aço *AISI 420*. Sob as condições de tratamento aqui estudadas, e usando ensaios de deslizamento a seco na configuração esfera sobre disco, uma redução em torno de 97% na taxa de desgaste foi obtida para as amostras cementadas por 8 e 12 h a 450 °C. Outrossim, o coeficiente de desgaste para todas as condições de tratamento estudadas resultou em valores inferiores àquele obtido para a condição de referência (NC), nos dois ensaios tribológicos empregados;
- No que tange o efeito dos parâmetros do processo assistido por plasma sobre o comportamento tribológico do material tratado, verificou-se que o coeficiente de desgaste sofre decréscimo com o incremento da temperatura e tempo de cementação. No entanto, para os tempos demasiados e às temperatura muito elevadas, a precipitação das fases carboneto de cromo promovem a redução da resistência ao desgaste do material tratado;
- Os modos de desgaste dominantes evidenciados no ensaio de desgaste por deslizamento tipo esfera sobre disco, corresponderam aos micromecanismos de desgaste por abrasão (microcorte e microsulcamento) e desgaste oxidativo. Já para o caso do ensaio de desgaste na configuração esfera rotativa livre, os modos de desgaste dominantes corresponderam aos mecanismos de desgaste por riscamento e micro-rolamento;
- As amostras cementadas por plasma apresentaram um comportamento mais nobre à corrosão quando comparadas a amostra referência (NC), com exceção daquelas cementadas a elevada temperatura (500 °C por 8 e 12 h), e por tempos prolongados (16 h a 450 °C e 48 h a 400 °C). A melhora no comportamento eletroquímico se deve a formação da camada cementada ($\alpha'_C + Fe_3C$). O decréscimo da resistência à corrosão para as amostras cementadas a elevada temperatura e tempo prolongado, é creditado à ocorrência da precipitação de fases carboneto de cromo, causando sensibilização; e,
- O mecanismo de deterioração por corrosão das amostras cementadas constituiu basicamente a corrosão puntiforme (*pitting*). As amostras cementadas por 8 e 12 h a 500 °C foram mais severamente danificadas pelo ataque corrosivo, sendo verificada também a ocorrência de corrosão ao longo dos contornos de grãos. A amostra tomada como referência (NC), sofreu corrosão generalizada ao longo de toda extensão exposta à solução corrosiva.
-

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A presente pesquisa contribuiu para o entendimento das características estruturais, mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão das superfícies de aços inoxidáveis martensíticos enriquecidas por carbono via processo assistido por plasma.

A realização do trabalho abriu algumas possibilidades dentro desta linha de pesquisa, as quais poderão ser seguidas a fim de ampliar o entendimento sobre o tema, sendo estas sugeridas abaixo:

- Fazendo uso de microscopia eletrônica de transmissão (MET), avaliar os precipitados formados (tipo, tamanho e localização), de modo a buscar um melhor entendimento do mecanismo de nucleação e crescimento destes durante o tratamento de cementação. Igualmente, utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM), determinar a morfologia dos precipitados formados;
- Realizar tratamentos sequenciais de cementação e nitretação sobre esta classe de aço, de modo a verificar a efetividade desta configuração de processamento sobre as propriedades mecânicas, tribológicas e eletroquímicas do material tratado, avaliando ainda o efeito das variáveis do processo assistido por plasma sobre a estrutura da camada tratada obtida sob condições de processamento sequencial;
- Utilizar outras configurações de processamento por plasma (rádio frequência, gaiola catódica, implantação iônica por imersão em plasma, implantação de íons a base de plasma de baixa energia, etc.), para verificar a eficiência de cada uma destas configurações de processo sobre a produção de espécies ativas para interação com a superfície do material em tratamento, e sua influência nas características da camada tratada. Neste mesmo sentido, poderia-se repetir alguns dos experimentos aqui realizados em um reator dotado de sistema de aquecimento auxiliar para avaliar a influência da densidade de corrente sobre a produção das espécies ativas e resultados obtidos;
- Realizar ensaios de ciclagem térmica seguidos de caracterizações morfológicas, de modo a verificar a estabilidade térmica da martensita expandida pelo carbono, no intuito de elaborar um ábaco para especificação das temperaturas e tempos de exposições à temperatura, nas quais os componentes feitos a partir do aço *AISI 420* e processados pela técnica de cementação, poderão operar sem que ocorra redução da sua resistência à corrosão;

- Utilizar a técnica de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) para determinar os perfis de concentração de carbono, e a partir destes dados, efetuar o modelamento matemático e simulação numérica da difusão do carbono no tratamento de cementação a baixa temperatura do aço *AISI 420*;
- Realizar ensaios de desgaste a alta temperatura (mas inferior a temperatura de tratamento) de modo a estudar o efeito das fases metalúrgicas formadas na trilha de desgaste (tribocamada), e da eventual precipitação de fases ao longo da camada tratada, ambas ocorridas nestas condições (elevada temperatura), sobre o comportamento tribológico do material tratado. Ainda dentro deste tema, estudar o comportamento do sistema tribológico a temperatura ambiente e elevada temperatura, quando no emprego de um contra-corpo de *AISI 420* processado nas mesmas condições do corpo em ensaio;
- Empregando amostras processadas utilizando os mesmos ciclos de tratamento aqui adotados, realizar ensaios para avaliar a resistência ao desgaste por cavitação destas. Outrossim, efetuar o levantamento da resistência do material processado quanto ao modo de falha por fadiga;
- Realizar ensaios (em condições ambiente e em altas temperaturas) para avaliar o comportamento do material cementado quando na atuação sinérgica dos modos de deterioração por desgaste (envolvendo mecanismos de desgaste abrasivo, adesivo, erosivo e/ou por cavitação) e corrosão;
- Realizar tratamentos térmicos de solubilização (*SHT*) após cementação por plasma do aço *AISI 420*, de modo a obter uma camada enriquecida por carbono de maior profundidade na superfície do aço tratado. Avaliar o efeito da aplicação deste tratamento combinado (tratamento térmico de solubilização após cementação por plasma), sobre as características mecânicas, tribológicas e eletroquímicas do material processado; e,
- Expandir o estudo das propriedades dos aços inoxidáveis martensíticos cementados por plasma, para aços desta mesma classe com composições químicas diferentes ao aço *AISI 420*, de modo a avaliar o efeito dos elementos de liga sobre a cinética de difusão do carbono na estrutura TCC e nas propriedades da camada tratada. Neste mesmo sentido, estudar o efeito do aumento da densidade de defeitos cristalinos superficiais (produzida por diferentes ciclos de tratamentos térmicos prévios a cementação) sobre a cinética de difusão do carbono no aço.

REFERÊNCIAS

- ABED EL-RAHMAN, A.; EL-HOSSARY, A.M.; NEGM, F.M.; PROKERT, N.Z.; RICHTER, F., MÖLLER, W. Influence of gas pressure and substrate temperature on PIII nitrocarburizing process of AISI 304 stainless steel. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 226, p. 499–506, 2004.
- ADACHI, K.; HUTCHINGS, I.M. Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. **Wear**, v. 255. pp. 23–29, 2003.
- ADACHI, S.; UEDA, N. Combined plasma carburizing and nitriding of sprayed AISI 316L steel coating for improved wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, pp. 44–49, 2014.
- ALLENSTEIN, A.N.; LEPIENSKI, C.M.; BUSCHINELLI, A.J.A.; BRUNATTO, S.F. Plasma Nitriding of CA-6NM Steel: Effect of H₂ + N₂ Gas Mixtures in Nitride Layer Formation for Low N₂ Contents at 500 C. **Materials Research**, v. 13, pp. 1–6, 2010.
- ALLSOPP, D.N.; TREZONA, R.I.; HUTCHINGS, I.M. The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test, **Tribology Letters**, v. 5, pp. 259–264, 1998.
- 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 and Coatings Technology**, v. 150, p. 263–268, 2002.
- ALVES, JR. C.; ARAÚJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B; COSTA, J.A.P.; SOUSA, R.R.M.; SOUSA, R.S. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, pp. 2450–2454, 2006.
- ALVES, JR.C.; DA SILVA, E.F.; MARTINELLI, A.E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, pp. 1–5, 2001.
- ALLSOPP, D.N.; TREZONA, R.I.; HUTCHINGS, I.M. The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test, **Tribology Letters**, v. 5, pp. 259–264, 1998.
- ANDRADE, M.F.C.; MARTINHO, R.P.; SILVA, F.J.G.; ALEXANDRE, R.J.D.; BAPTISTA, A.P.M. Influence of the abrasive particles size in the micro-abrasion wear tests of TiAlSiN thin coatings. **Wear**, v. 267, pp. 12–18, 2009.
- ANJOS, A.D.; SCHEUER, C.J.; BRUNATTO, S.F.; CARDOSO, R.P. Low-temperature plasma nitrocarburizing of the AISI 420 martensitic stainless steel: Microstructure and process kinetics. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, pp. 51–57, 2015.
- AOH, J.; CHEN, J. On The Wear Characteristics Of Cobalt-Based Hardfacing Layer After Thermal Fatigue And Oxidation. **Wear**. v 250, pp: 611–620, 2001.
- ARMIJO, J.S., Intergranular Corrosion of Nonsensitized Austenitic Stainless Steels. **Corrosion**, v 24 (1), pp. 24–30, 1968.

ARCHARD, J.F. Contact and rubbing of flat surfaces, **Journal of Applied Physics**, v. 24 (8), pp. 981-988, 1953.

ARCHARD, J.F.; HIRTS, W. The wear of metals under unlubricated conditions. **Proceedings of Royal Society of London A: Mathematical and physical science**, v. 236, pp. 397-410, 1956.

ASGARI, M.; BARNOUSH, A.; JOHNSEN, R.; HOEL, R. Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 529, pp. 425-434, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6672/81**: Materiais Metálicos – Determinação da Dureza Vickers (Método de Ensaio), 1981.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G40-69**: Standard Terminology Relating to wear and Erosion. USA, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G61**: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel or Cobalt-Based Alloys. USA, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASMTM G77-91**: Standard test method for ranking resistance of materials to sliding using block-on-ring wear test” USA, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G99-05**: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G150-99**: Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steel.

BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, pp. 2393-2407, 2002.

BAYER, R.G. **Mechanical wear prediction and prevention**, Marcel Dekker, 1994

BAO, Y.W.; WANG, W.; ZHOU Y.C. Investigation of the relationship between elastic modulus and hardness based on depth-sensing indentation measurements. **Acta Materialia**, v. 52 pp. 5397, 2004.

BARWELL, F.T. The contribution of particle analysis to the study of wear of metals, **Wear**, v. 90 (1), 167-181, 1982.

BATCHELOR, A.W.; STACHOWIAK, G.W. **Engineering Tribology**. Butterworth-Heinemann, 2006.

BASSO, R.L.O.; PASTORE, H.O.; SCHMIDT, V.; BAUMVOL, I.J.R.; ABARCA, S.A.C.; DE SOUZA, F.S.; SPINELLI, A.; FIGUEROA, C.A.; GIACOMELLI, C. Microstructure and corrosion behaviour of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel. **Corrosion Science**, v. 52, pp. 3133-3139, 2010.

BELL, T. Surface engineering of austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, v. 18 (6), pp. 415-422, 2002.

BELL, T. Surface engineering: past, present and future, **Surface Engineering**, v. 6(1), p. 31-40, 1990.

BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v. 59, pp. 14-23, 2000.

BELL, T.; DEARNLEY, P.A. Environmental issues in surface engineering and related industrial sectors. **Surface Engineering**, v.10, p.123-128, 1994.

BELLO, J.O.; WOOD R.J.K. Grooving micro-abrasion of polyamide 11 coated carbon steel tubulars for downhole application, **Wear**, v. 255, pp. 1157-1167, 2003.

BELLO J.O.; WOOD R.J.K. Micro-abrasion of filled and unfilled polyamide 11 coatings, **Wear**, v. 258, pp. 294-302, 2005.

BENISHCH, J.; TYCZKOWSKI, J.; GAZICKI, M.; PELA, I.; HOLLÄNDER, A.; LEDZION, R. Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. **Surface and Coating Technology**, v. 98, p. 872-874, 1998.

BERNARDELLI, E.A.; BORGES, P.C.; FONTANA, L.C.; FLORIANO, J.B. Role of plasma nitriding temperature and time in the corrosion behaviour and microstructure evolution of 15-5 PH stainless steel. **Kovové Materiály**, v. 48, p. 105-116, 2010.

BHADESHIA H.K.D.H.; HONEYCOMBE, R.W.K. **Steels: Microstructure and Properties**. Elsevier, 3^a ed. 2006.

BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; VAN DER MULLEN, J. Gás discharge plasma and their applications. **Spectrochimica Acta: Part B**, v.57, p. 609-658, 2002.

BOOTH, M.; FARRELL, T.; JOHNSON, R. H. Theory and practice of plasma carburizing. **Materials and Design**, v. 5, p. 139-148, 1984.

BORGES, P.C.; MARTINELLI, A.E.; FRANCO, C.V. Microstructure and corrosion behaviour of plasma-nitrocarburized sintered steel. **Materials and Corrosion**, v. 55(8), pp. 594-601 2004.

BOSE, K.; WOOD, R.J.K, Influence of load and speed on rolling micro-abrasion of CVD diamond and other hard coatings, **Diamond and Related Materials**, v. 12, pp. 753-756, 2003.

BOSE, K.; WOOD, R.J.K. Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings. **Wear**, v 258, pp. 322-332, 2005.

BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**. v. 200, pp. 2474-2480, 2005.

BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316-L austenitic stainless steel: influence of treatment time. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 3511–3517, 2006.

BORGIOLI, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316-L austenitic stainless steel: influence of treatment pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 5505–5513, 2006.

BORCZ, C.; LEPIENSKI, C.M.; BRUNATTO, S.F. Surface modification of pure niobium by plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 224, p. 114–119, 2013.

BONIZZONI, G.; VASSALLO, E. Plasma physics and technology; industrial applications. **Vacuum**, v. 64, p. 327–336, 2002.

BRANDES, E.A.; BROOK, G.B. **Smithells Metal Reference Book** (seventh ed.) Elsevier, Oxford (1998).

BRIANT, C.L.; MULFORD, R.A.; HALL, E.L. Sensitization of austenitic stainless steels. I. Controlled purity alloys. **Corrosion**, v. 38 (9), pp. 468–477, 1982

BRITISH STANDARD EN 10052:1994, **Vocabulary of heat treatment terms for ferrous products**, BSI, London, Disponível em: www.bsi-global.com.

BRUEMMER, S.M.; CHARLOT, L.A.: Development of grain boundary chromium depletion in type 304 and 316 stainless steel. **Scripta Metallurgica**, v. 20, pp. 1019–1024, 1986.

BRUNATTO, S.F. Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco. Tese de Doutorado, PÓS-MEC, UFSC, 2000.

BRUNATTO, S. F.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R.; Hollow Cathode Discharge: Application of a Deposition Treatment in the Iron Sintering. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science & Engineering**, v. XXX, n. 2, 2008.

BRUNATTO, S.F.; MUZART, J.L.R. Influence of the gas mixture flow on the processing parameters of hollow cathode discharge Iron Sintering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 3937–3944, 2007.

CAO Y.; ERNST F.; MICHAL G. . Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature. **Acta Materialia**, v. 51, n. 14, p. 4171–4181, 2003.

CARDOSO, R.P.; SCHEUER, C.J.; BRUNATTO, S.F. Low-Temperature Nitriding Kinetics of Stainless Steel: Effect of Prior Heat Treatment. **Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys**. *Submitted for publication*.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHEN, F.S.; CHANG, C.N. Effect of CH addition on plasma nitrocarburizing of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 173, p. 9–18, 2003.

CHENG, Z.; LI, C.X.; DONG, H.; BELL, T. Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, pp. 195–200, 2005.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. Low temperature gaseous nitriding and carburizing of stainless steel. **Surface Engineering**, v. 191, p. 195–200, 2005.

CONYBEAR, J.G. The role of process variables in plasma carborizing. **Heat Treating**, n. 3, p 24–27, 1988.

CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN, E. Microstructure and corrosion behavior of DC-pulsed plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 187 p. 63–69, 2004.

CORENGIA, P.; WALTHER, F.; YBARRA, G.; SOMMADOSSI, S.; CORBARI, R.; BROITMAN, E. Friction and rolling–sliding wear of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Wear**, v. 260 (4–5), pp. 479–485, 2006.

COZZA, R.C. Estudo de desgaste atrito em ensaios micro-abrasivos por esfera rotativa fixa em condições de força normal constante e pressão constante. 327 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, 2011.

COZZA, R.C.; DE MELLO, J.D.B.; TANAKA, D.K.; SOUZA, R.M. Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests. **Wear**, v. 263, pp. 111–116, 2007.

COZZA, R.C.; TANAKA, D.K.; SOUZA, R.M. Friction coefficient and abrasive wear modes in ball cratering test conducted at constant normal force and constant pressure – Preliminary results. **Wear**, v. 267, pp. 61-70, 2009.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**, 2th ed, London: Addison-Wesley, 1978. 569p.

CZERWIEC, T.; HE, H.; MARCOS, G.; THIRIET, T.; WEBER, S.; MICHEL, H. Fundamental and Innovations in Plasma Assisted Diffusion of Nitrogen and Carbon in Austenitic Stainless Steels and Related Alloys. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, p. 401–409, 2009.

CZERWINSKI, F. **Heat Treatment – Conventional and Novel Applications** – Chapter 5: Thermochemical Treatment of Metals, 2012.

DAVIS, J.R. **Stainless Steels**, in ASM Specialty Handbook, Ed. ASM International, pp.: 576, 1994.

De CRISTOFARO, N.; KAPLOW, R.; OWEN, W.S. The kinetics of carbon clustering in martensite. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, 1978.

DIEBOLD, A.; WEINGERL, H. Eigenschaften des schweißbaren, hoch korrosionsbeständigen Stahles X 2 CrNiMoN 25 22. **Werkst. u. Korrosion**, v. 25, pp. 175-179, 1974.

DONG, H. S-Phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Review**, v. 55, pp. 65-98, 2010.

DONG, H.; QI, P.-Y.; LI, X.Y.; LLEWELLYN, R.J. Improving the erosion-corrosion resistance of AISI 316 austenitic stainless steel by low-temperature plasma surface alloying with N and C. **Materials Science and Engineering A**, v. 431, pp. 137-145, 2006.

DUARTE, M.C.S.; GODO, Y.C.; WILSON, J.C.A. Analysis of sliding wear tests of plasma processed AISI 316L steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 260, pp. 316-325, 2014.

EDENHOFER, B.: Physical and metallurgical aspects of ionitriding - Part 2, **Heat Treatment of Metals**, v.2, p. 59-67, 1974.

EDENHOFER, B.; GRÄFEN, W.; MÜLLER-ZILLER, J. Plasma-carburising – a surface heat treatment process for the new century. **Surface and Coatings Technology**, v. 142, pp. 225-234, 2001.

EL-HOSSARY, F.M.; NEGM, N.Z.; KHALIL, S.M.; ABED EL-RAHMAN, A.M.; MCILROY, D.N. RF plasma carbonitriding of AISI 304 austenitic stainless Steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 141, p. 194-201, 2001.

EL-HOSSARY, F.M.; NEGM, N.Z.; ABED EL-RAHMAN, A.M.; HAMMAD, M. Duplex treatment of 304 AISI stainless steel using rf plasma nitriding and carbonitriding. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p.1167-1173, 2009.

ELLIOT, T.L. Surface hardening, **Tribology International**, v. 11(2), p. 121-125, 1978.

ERNST, F.; CAO, Y.; MICHAL, G.M.; HEUER, A.H. Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature. **Acta Materialia**, v. 55, pp. 1895-1906, 2007.

ESPITIA L.A.; VARELA, L.; PINEDO C.E.; TSCHIPTSCHIN A.P. Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel. **Wear**, v. 301 (1-2), pp. 449-456, 2013.

ESPITIA L.A.; DONG H.; LI X.Y.; PINEDO C.E.; TSCHIPTSCHIN A.P. Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Wear**, v. 332-333, pp. 1070-1079, 2015.

FINKIN, E.F. Examination of abrasion resistance criteria for some ductile metals. **Journal of Lubrication Technology**, v. 96, pp. 210-214, 1974.

FLIS, J.; KUCZYNSKA, M. Effect of low temperature plasma nitriding on corrosion of 304L stainless steel in sulfate and chloride solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151 (11), pp. B573-B580, 2004.

FLIS, J.; KUCZYNSKA-WYDORSKA, M.; FLIS-KABULSKA, I. The effect of molybdenum on corrosion of low temperature nitrided stainless steel in sulphate-chloride solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v 10, pp. 689–695, 2006.

FIGUEROA, C.A.; ALVAREZ, F.; ZHANG, Z.; COLLINS, G.A.; SHORT, K.T. Structural modifications and corrosion behavior of martensitic stainless steel nitrided by plasma immersion ion implantation. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 23, n. 4, 2005.

FILLOT, N.; LORDANOFF, I.; BERTHIER, Y. Wear modeling and the third body concept. **Wear**, v. 262 (7–8), pp. 949–957, 2007.

FOERSTER, C.E.; ASSMANN, A.; DA SILVA, S.L.R.; NASCIMENTO, F.C.; LEPIENSKI, C.M.; GUIMARÃES, J.R.; CHINELATTO, A.L. 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.; SILVA, S.L.R.; LEPIENSKI, C.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 & Methods in Physics Research. Section B.**, v. 257, pp. 732–736, 2007.

FOERSTER, C.E.; SOUZA, J.F.P.; SILVA, C.A.; UEDA, M.; KUROMOTO, N.K.; SERBENA, F.C.; SILVA, S.L.R.; LEPIENSKI, C.M. Effect of cathodic hydrogenation on the mechanical properties of AISI 304 stainless steel nitrided by ion implantation, glow discharge and plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B.**, v. 257, p. 727–731, 2007.

FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**, Springer, Vienna, 1988.

FRANSEN, R.B.; CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M.A.J. Simultaneous surface engineering and bulk hardening of precipitation hardening stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, pp. 5160–5169, 2006.

GALLO, S.C.; LI, H.; DONG, H. Dry Sliding Wear of Active Screen Plasma Carburised Austenitic Stainless Steel. **Tribology Letters**, v. 45, pp.153–160, 2012.

GEE, M.G.; GANT, A.J.; HUTCHINGS, I.M.; BETHKE, R.; SCHIFFMAN, K.; VAN ACKER, K.; POULAT, S.; GACHON, Y.; VON STEBUT, J. Progress towards standardisation of ball cratering. **Wear**, v. 255, pp. 1–13, 2003.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6^aed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011.

GLAESER W.A.; Friction and wear. **IEEE Transactions on parts, hybrids and packaging**, v. 7 (2), pp. 99-105, 1971.

GONTIJO, L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; ALCÂNTARA, N.G.; NASCENTE, P.A.P. Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 431, pp. 315–321, 2006.

GRUBE, W.L.; VERHOFF, S. **Plasma (ion) carburizing**. In: ASM Internacional. ASM Handbook: heat treating, v.4, 1991.

GULLBERG, R. Kinetics of Dissolution of $M_{23}C_6$ -carbides in Austenite. **Journal of The Iron and Steel Institute**, pp. 59 – 65, 1973.

GUPTA P.; MELETIS E.I. Tribological behavior of plasma-enhanced CVD A-C:H films. Part II: Multinanolayers. **Tribology International**, v. 37, pp. 1031–1038, 2004.

HARUMAN, E.; BELL, T.; SUN, Y. Compound layer characteristics resulting from plasma nitrocarburising in atmospheres containing carbon dioxide gas additions. **Surface Engineering**, v. 8(4), p. 275–282, 1992.

HEUER, A.H.; ERNST, F.; KAHN, H.; AVISHAI, A.; MICHAL, G.M.; PITCHUREB, D.J.; RICKERB, R.E. Interstitial defects in 316L austenitic stainless steel containing “colossal” carbon concentrations: An internal friction study. **Scripta Materialia**, v. 56 pp. 1067–1070, 2007.

HEUER, A.H.; KAHN, A.; O'DONNELL, L.J.; ERNST, F.; MICHAL, G.M.; RAYNE, R.J.; MARTIN, F.J.; NATISHAN, P.M. Carburization-Enhanced Passivity of PH13-8 Mo: A Precipitation-Hardened Martensitic Stainless Steel. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13 (12), pp. C37–C39, 2010.

HILLERT, M.; HÖGLUND, L.; ÅGREN, J. Diffusion in interstitial compounds with thermal and stoichiometric defects. **Journal of Applied Physics**, v. 98 (2005), pp. 053511– 053511-6, 2005.

HILLERT, M.; GIU, C. A Reassessment of the Fe – Cr – Mo – C System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 13 (5), pp. 513–521, 1992

HIRVONEN, J.K. **Surface Engineering**, in ASM Specialty Handbook, vol.5, Ed. ASM International, pp.: 1690-1702, 1994.

HONG, H.U.; RHO, B.S.; NAM, S.W. Correlation of the $M_{23}C_6$ precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. A318, pp. 285–292, 2001.

HSU, K.L.; AHN, T.M.; RIGNEY, D.A. Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels. **Wear**, v 60, 1, 13-27, 1980.

HULL, F.D. Effect of delta ferrite on the hot crack of stainless steels. **Welding Journal**, v. 47 (9), pp. 399–409, 1967.

HURRICKS, P.L.: Some aspects of the metallurgy and wear resistance of surface coatings. **Wear**, v 22 (3), pp. 291-319, 1972.

HURRICKS, P.L. Some metallurgical factors controlling the adhesive and abrasive wear of steels: a review. **Wear**, v. 26, pp. 285–304, 1993.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology** – Friction and Wear of Engineering Materials, 1992.

ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. **Technology Reports of Kansai University**, v.27, p.135-144, 1986.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 14577-4:2007**: Metallic materials – Instrumented Indentation test for hardness and materials parameters – Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings.

JACK, D.H.; JACK, K.H. Invited review: Carbides and nitrides in steel. **Materials. Science and Engineering**, v. 11, pp. 1–27, 1973.

JACOBS, M.H.; LAW, T.J.; RIBERT, F. Plasma carburizing: theory, industrial benefits and practices. **Surface Engineering**, v. 1, n. 2, pp. 105–113, 1985.

JACOBS, M. H. Surface engineering of materials, **Materials and Design**, v. 14(1), pp. 33–37, 1993.

JIANG, J.; STOFF, F.H.; STACK, M.M. The role of tribo-particles in dry sliding wear. **Tribology International**, v. 31 (5), pp. 245–256, 1998.

JONES, A.H. Micro-scale abrasive wear of silicon nitride, sialon–TiB₂ composites and D2 tool steel using a multiple load method. **Wear**, v. 258, pp. 942–952, 2005.

JONNES, D.A. **Principles and prevention of corrosion**. Prentice Hall, New Jersey, 2^a ed., 1996.

KATO, K. Wear in relation to friction – a review. **Wear**, v. 241, pp. 151–157, 2000.

KELLY, J. **Stainless Steel**. Mechanical Engineer's Handbook: *Materials and Mechanical Design*, Capítulo 2 – Vol. 1, Ed. 3. 2006.

KELLY, D.A., HUTCHINGS I.M. A new method for measurement of particle abrasivity. **Wear**, v. 250, pp. 76-80, 2001.

KIM, S.K.; YOO, J.S.; PRIEST, J.M.; FEWELL, M.P. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 163–164, pp. 380–385, 2003.

KING, F.; WATSON, S. **Review of the Corrosion Performance of Selected Metals as Canister Materials for UK Spent Fuel and/or HLW**. QRS-1384J-1, 2010.

KRAUSS, G. Martensite in steel: strength and structure. **Materials Science and Engineering A**, v. 273–275, pp. 40–57, 1999.

KRAUSS, G. **Principles of Heat Treatment of Steel**, American Society for Metals, 1987.

KUCZYNSKA-WYDORSKA, M.; FLIS, J. Corrosion and passivation of low temperature nitrided AISI 304L and 316L stainless steel in acidified sodium sulphate solution. **Corrosion Science**, v. 50, pp. 523–533, 2008.

KUSANO, Y.; VAN ACKER, K.; HUTCHINGS I.M.. Methods of data analysis for the microscale abrasion test on coated substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, pp. 312–327, 2004.

LAWN, B.R.; HOWES, V.R. Elastic recovery at hardness indentations. **Journal of Materials Science**, v. 2745, pp. 2752, 1991.

LEE, I. The effect of molybdenum on the characteristics of surface layers of low temperature plasma nitrocarburized austenitic stainless steel. **Current Applied Physics**, v. 9, pp. 257–261, 2009.

LEITAO, E.; SILVA, R.A.; BARBOSA, M.A. Electrochemical impedance spectroscopy of nitrogen and carbon sputter coated 316L stainless steel. **Corrosion Science**, v. 39, pp. 333–338, 1997.

LEPIENSKI, C.M.; FOERSTER, C.E. Nanomechanical properties by nanoindentation. in: H.S. Nalwa (Ed.), **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, pp. 1–20, 2003.

LEPIENSKI, C.M.; NASCIMENTO, F.C.; FOERSTER, C.E.; DA SILVA, S.L.R.; SIQUEIRA, C.J.M; ALVES, Jr. C. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen–hydrogen atmospheres: Structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 489, pp. 201–206, 2008.

LEYLAND, A.; LEWIS, D.B.; STEVENSON, P.R.; MATTHEWS, A. Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 62, p. 608–617, 1993.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour. **Wear**. v. 246, p. 1–11. 2000.

LI, C.X.; BELL, T. A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 355–361, 2007.

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, pp.2036–2049, 2006.

LI, C.X.; BELL, T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear**, v.256, p.1144–1152, 2004.

LI, C.X.; MANORY, R.R. Surface morphology and compound layer pores of plasma nitrocarburized low carbon steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 135–146, 1996.

LI, X.Y.; THAIWATTHANA, S.; DONG, H.; BELL, T. Thermal stability of carbon s phase in 316 stainless steel. **Surface Engineering**, v. 18 (6), p. 448–452, 2002.

LI, Y.; WANG, L.; XU, J.; ZHANG, D. Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential. **Surface and Coatings Technology**, v.206, pp.2430-2437, 2012.

LIANG, W.; XIAOLEI, X.; BIN, X.; ZHIWEI, Y.; ZUKUN, H. Low temperature nitriding and carburizing of AISI304 stainless steel by a low pressure plasma arc source. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 563–567, 2000.

LIPPOLD, C.J.; DAMIAN, K.J.; **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Canada. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2005.

LIU, R.L.; YAN, M.F. Improvement of wear and corrosion resistances of 17-4PH stainless steel by plasma nitrocarburizing. **Materials and Design**, v. 31, pp. 2355–2359, 2010.

LIU, R.L.; YAN, M.F. The microstructure and properties of 17-4PH martensitic precipitation hardening stainless steel modified by plasma nitrocarburizing. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, pp. 2251–2256, 2010.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 65, pp. 39–104, 2009.

MANOVA, D.; THORWARTH, G.; MÄNDL, S.; NEUMANN, H.; STRITZKER, B.; RAUSCHENBACH, B. Variable lattice expansion in martensitic stainless steel after nitrogen ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 242, p. 285–288, 2006.

MASON, R.S.; ALLOTT, R.M. The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow Discharge by Fast Neutrals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 27, pp. 2372–2378, 1994.

MATTHEWS, A.; LEYLAND, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coatings approach to optimized tribological behavior. **Wear**, v. 246, pp. 1–11, 2000.

MARTIN, F.J.; LEMIEUX, E.J.; NEWBAUER, T.M.; BAYLES, R.A.; NATISHAN, P.M.; KAHN, H.; MICHAL, G.M.; ERNST, F.; HEUER, A.H.. Carburization-induced passivity of 316L austenitic stainless steel. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10 (12), pp. C76-C78, 2007.

MENTHE, E.; BULAK, A.; OLFE, J.; ZIMMERMANN, A.; RIE, K-T. Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 133–134, pp. 259–263, 2000.

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

MENTHE, E.; RIE, K.-T.; SCHULTZE, J.W.; SIMSON, S. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 74–75, pp. 412–416, 1995.

MEHRER, H. Diffusion in solids: **Fundamentals, Methods, Materials**, Diffusion-Controlled Processes. Springer. Berlin, 2007.

MITTELSTADT, F.G.; COOPER, C.V.; GIESSEN, B.C. observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 99, pp. 229–233, 1998.

MOORE, A.J.W.; TEGART, J.Mc.G. Relation between Friction and Hardness. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 212 (1111), pp. 452–458, 1952.

MOZHI, T.A.; CLARC, W.A.T.; NISHIMOTO, K.; JOHN, W.B.; MCDONALD, D.D. The effect of nitrogen on the sensitization of AISI 304 stainless steel, **Corrosion**, v. 41 (10), p. 555–559, 1985.

MULFORD, R.A.; HALL, E.L.; BRIANT, C.L. Sensitization of austenitic stainless steels II. Commercial purity alloys. **Corrosion**, v. 39 (4), pp. 132–143, 1983.

MUSIL, J.; JIROUT, M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films. **Surface Coating. Technology**, v. 201, pp. 5148–5152, 2007.

NAMTEC. **A strategic review of the Surface Engineering Industry in the UK**. A review produced for the Department of trade and industry and Yorkshire Forward. © NAMTEC Ltd. Copyright, 2006.

NI, W.; CHENG, Y.T.; LUKITSCH, M.J.; WEINER, A.M.; LEV, L.C.; GRUMMON, D.S. Effects of the ratio of hardness to young's modulus on the friction and wear behaviour of bilayer coatings. **Applied Physics**, v. 18, pp. 4028–4030, 2004.

NIKAM, V.V.; REDDY, R.G.; COLLINS, S.R.; WILLIAMS, P.C.; SCHIROKY, G.H.; HENRICH, G.W. Corrosion resistant low temperature carburized SS 316 as bipolar plate material for PEMFC application. **Electrochimica Acta**, v. 53, pp. 2743–2750, 2008.

NIKOLUSSI, M.; LEINEWEBER, A.; MITTEMEIJER, E.J. Growth of massive cementite layers: Thermodynamic parameters and kinetics. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 770–777, 2009.

NOBLE, D. N. Factors Which Affect Abrasive Wear Resistance of Hardfacing Weld Deposits: A Review of the Literature. **The Welding Institute**, v. 249, 1984.

OLZON-DIONYSIO, M.; CAMPOS, M.; KAPP, M.; SOUZA, S.; SOUZA, S.D. Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316 L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, pp. 2976–2980, 2010.

OLIVER, W.C.; PHARR G.M. A new improved technique for determining hardness and modulus using load and sensitive indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, pp. 1564–1582, 1992.

ONATE, J; DENNIS, J; HAMILTON, S. Wear behaviour of nitrogen-implanted AISI 420 martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**. v. 42, 199–131, 1990.

OZTURK, O.; WILLIANSO, D.L. Thermal stability of the high-N solid-solution layer on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.158-159, pp.288-294, 2002.

PANOSSIAM, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, v. 2. 1993.

PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. **Corrosion Science**, 50, p. 1796–1806, 2008.

PETTY, E.R. **Martensite Fundamentals and Technology**. Longman, UK, 1970.

PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W.A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, p. 119-123, 2004.

PINTAÚDE G. Análise dos regimes moderado e severo de desgaste abrasivo utilizando ensaios instrumentados de dureza, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil, 2002, 200 p.

QUINN, T.F.J. Review of oxidational wear: Part I: The origins of oxidational wear. **Tribology International**. v. 16(5), pp. 257–271, 1983.

RABINOWICZ, E. **Fundamentals of friction: macroscopic and microscopic processes**. 1st Ed. (1992) London, Kluwer Academic Publishers, 25-34.

RAGHAVAN, V. C – Cr – Fe (Carbon – Chromium – Iron). **Journal of Phase Equilibria**, v. 23 (6), pp. 513-514, 2002.

REECE ROTH, J.: **Industrial plasma engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing**, vol. II, 1st Ed. (2000) London, IOP Publishing

RIGNEY, D.A. Comments on the sliding wear of metals. **Tribology International**, v. 30(5), pp. 361–367, 1997.

ROBERGE, P.R. **Handbook of Corrosion Engineering**. EUA: McGraw-Hill, 1999.

ROBERTS, W. H. Some current trends in tribology in the UK and Europe, **Tribology International**, v. 19(6), p. 295–311, 1986.

RUTHERFORD, K.L.; HUTCHINGS, I.M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, pp. 231–239, 1996.

RUTHERFORD, R. Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test. **Journal of Testing and Evaluation - JTEVA**, v. 25(2), p. 250–260, 1997.

SHANKAR, P.; SHAIKH, H.; SIVAKUMAR, S.; VENUGOPAL, S.S; SUNDARARAMAN, D.; KHATAK, H.S. Effect of thermal aging on the room temperature tensile properties of AISI type 316LN stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 264 (1-2), p. 29-34, 1999.

SASADA, T.; OIKE, M.; EMORI, N. The effect of abrasive grain size on the transition between abrasive and adhesive wear. **Wear**, v. 97, pp. 291-302, 1984.

SCHEUER, C.J. **Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

SCHEUER, C.J.; CARDOSO, R.P.; PEREIRA, R.; MAFRA, M.; BRUNATTO S.F. Low temperature plasma carburizing of martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 539, pp. 369–372, 2012.

SCHEUER, C.J.; CARDOSO, R.P.; ZANETTI, F.I.; AMARAL, T.; BRUNATTO, S.F. Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, pp. 5085–5090, 2012.

SCHEUER, C.J.; ANJOS, A.D.; CARDOSO, R.P.; BRUNATTO, S.F. Cementação assistida por plasma a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420: influência da tensão de pico aplicada. **VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, São Luis, MA, Brasil, 2012.

SCHEUER, C.J.; ANJOS, A.D.; CARDOSO, R.P.; BRUNATTO, S.F. Low temperature plasma assisted carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: influence of treatment gas pressure. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Joiville, SC, Brasil, 2012.

SCHEUER, C.J.; CARDOSO, R.P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S.F. AISI 420 martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics. **Surface and Coatings Technology**, v. 24, pp. 30–37, 2013.

SCHIFFMANN, K.I.; BETHKE, R.N.; KRISTEN, N. Analysis of perforating and non-perforating micro-scale abrasion tests on coated substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, pp. 2348–2357, 2005.

SCULLY, J., TAYLOR, D.W. **Electrochemical Methods of Corrosion Testing**. in ASM Handbook - Corrosion, Ed. ASM International, vol. 13, pp.: 473–511, 1992.

SHIPWAY, P.H.; HOGG, J.J. Dependence of microscale abrasion mechanisms of WC-Co hardmetals on abrasive type. **Wear**, v. 259 (1-6), pp. 44–51, 2005.

SILVA, L.J. Revestimento NiCrSiBC: Microestrutura e comportamento tribológico em elevadas temperaturas. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SKONIESKI, A.F.O.; LIMA, E.S., HIRSCH, T., ROCHA, A.S. Influência da mistura gasosa em processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27(4), p. 175–182, 2008.

SMART, R.F. Selection of surfacing treatments. **Tribology International**, v.11(2), pp. 97–104, 1978.

SMITH, A.F. The friction and sliding wear of unlubricated 316 stainless steel at room temperature in air. **Wear**, v.96, pp.301-318, 1984.

SMITH, A.F. The influence of surface oxidation and sliding speed on the unlubricated wear of 316 stainless steel at low load. **Wear**, v. 105 (2), pp. 91-107, 1985.

SOMERS, M.A.J.; MITTEMEIJER, E.J. Layer-Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron: Evaluation of Diffusion Coefficients for Nitrogen in Iron Nitrides. **Metallurgical Transactions A**, v. 26 (1), pp. 57-74, 1995.

SOURMAIL, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 17 (1), pp. 1-14, 2001.

SOUZA, R.M.; IGNAT, M.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, pp. 1102-1105, 2009.

SOUZA, S.D.; KAPP, M.; OLZON-DIONYSIO, M.; CAMPOS, M. Influence of gas nitriding pressure on the surface properties of ASTM F138stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 2976-2980, 2010.

SOUZA, G.B.; FOERSTER, C.E.; SILVA, S.L.R.; LEPIENSKI, C.M.. Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, v. 9 (2), p. 159-163, 2006.

SPURR, R.T. The abrasive wear of metals. **Wear**, v. 65, pp. 315 – 324, 1981.

SUCKLING, M.; ALLEN, C. Critical variables in high erosive wear. **Wear**, v. 203-204, pp. 528-536, 1997.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v.168, pp. 189-194, 2005.

SUN, Y, BELL, T. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear**. v. 218, pp.34-42, 1998.

SUN, Y.; BELL, T.; WOOD, G. Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel. **Wear**, v. 178 (1-2), pp. 131-138, 1994.

SUN, T.; BELL, T. Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel. **Materials Science and Engineering**, v. 140, pp. 419-434, 1991.

STAINES, A.M.; BELL, T. Technological importance of plasma-induced nitrided and carburized layers on steel. **Thin solid films**, v. 86(201), pp. 201-212, 1981.

STOLARSKI T.A. **Tribology in machine design**. 1st Ed. (1999) Oxford, Butterworth Heinemann.

STOTT, F. The role of oxidation in the wear of alloys. **Tribology International**, v. 31 (1-3), pp. 61-71, 1998.

STRAFFORD, K.N.; SUBRAMANIAN, C. Surface engineering: an enabling technology for manufacturing industry, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 53, pp. 393–403, 1995.

SUN, Y.; BELL, T. The role of oxidation in the wear of plasma nitrided and PVD TiN coated steel. **Wear**, v.166, pp.119–125, 1993.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v.168, pp. 189–194, 2005.

SUN, Y.; BELL, T. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear**, v. 218, pp. 34–42, 1998.

SUN, Y.; BELL, T.; WOOD, G. Wear behavior of plasma-nitrided martensitic stainless steel. **Wear**, v. 178, pp. 131–138, 1994.

SUN, Y.; LI, X.; BELL, T. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance, **Surface Engineering**, v. 15 (1), pp. 49-54, 1999.

SUN, Y. Response of cast austenitic stainless steel to low temperature plasma carburizing. **Materials and Design**, v. 30, pp. 1377–1380, 2009

TAIT, W.S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientist**. Pair O'Docs publications, Racine, Wisconsin, 1994.

THELNING, K.E. **Steel and its Heat treatment**, 2nd ed., Butterworth, London, p.145, 1984.

TEDMON, JR C.S.; VERMILYEA, D.A.; ROSOLOWSKI, J.H. Intergranular corrosion of austenitic stainless steel, **Journal of Electrochemical Society**, v. 118(1), pp. 192–202, 1971.

TEICHMANN, L. **Influência da composição da mistura gasosa na nitretação iônica do aço AISI 420**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

TERADA, M.; SAIKI, M.; COSTA, I.; PADILHA, A.F. Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.4970. *Journal of Nuclear Materials* v. 358(1), pp. 40–46, 2006.

TSUJIKAWA, M.; YOSHIDA, T.D.; YAMAUCHI, N.; UEDA, N.; SONE, T.; TANAKA, S. Surface material design of 316 stainless steel by combination of low temperature carburizing and nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, pp. 507–511, 2005.

TRIWIVANTO, A.; HARUMAN, E.; BIM SUDIN, M.; MRIDHA, S.; HUSSAIN, P. Structural and properties development of expanded austenite layers on AISI 316L after low temperature thermochemical treatments. **Journal of Applied Sciences**, v. 11 (9), pp. 1536–1543, 2011.

TRILLO, E.A.; MURR, L.E. A TEM investigation of M23C6 carbide precipitation behaviour on varying grain boundary misorientations in 304 stainless steels, **Journal of Materials Science**, v. 33 (5), pp. 1263–1271, 1998.

TRILLO, E.A.; MURR, L.E. Effects of carbon content, deformation and interfacial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel. **Acta Materialia**, v. 47 (1), pp. 235-245, 1999.

TREZONA, R.I.; ALLSOPP, D.N.; HUTCHINGS, I.M. Transitions between two-body and threebody abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test, **Wear**, v. 225-229, pp. 205-214, 1999.

TREZONA, R.I.; HUTCHINGS, I.M. Three-body abrasive wear testing of soft materials, **Wear**, v. 233-235, pp. 209-221, 1999.

TSUI, T.Y.; PHARR, G.M.; OLIVER, W.C.; BHATIA, C.S.; WHITE, R.L.; ANDERS, S. Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks. **Mater Res Soc Symp Proc**, v. 383, pp. 447, 1995.

VARDAVOULIAS, M. The role of hard second phases in the mild oxidational wear mechanism of high-speed steel-based materials. **Wear**, v. 173 (1-2), pp. 105-114, 1994.

VANDER VOORT G.F.; JAMES H.M. **Wrought Stainless Steels**, in ASM Handbook - Metallography and Microstructures, Ed. ASM International, pp.: 279-296, 1992.

Von ENGEL, A. **Ionized Gases**. 2nd ed., New York, USA, American Institut of Physics, 1994.

WASNIK, D.N.; DEY, G.K.; KAIM, V. SAMAJDAR, I. Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 49 (2), pp. 135-141, 2003.

WASHKO, S.D.; AGGEN, G. **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys. Wrought Stainless Steels**. In: ASM Internacional. ASM Handbook. Volume 01 - Ed.10. 1993.

WEIKART, C.M.; MIYAMA, M.; YASUDA, H.K. Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and trimethylsilane+O₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 211, pp. 28-38, 1999.

WEVER F.; ROSE, A. **Atlas zur wärmebehandlung der stähle**. vol 1, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, Germany, 1954.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Saulo, 2003.

WU, K.; LIU, G.Q.; WANG, L.; XU B.F. Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI 420 martensitic stainless steel. **Vacuum**, v. 84, p. 870-875, 2010.

XI, Y.; LIU, D.; HAN, D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 202 (12), pp. 2577-2583, 2008.

XI, Y.T.; LIU, D.X.; HAN, D. Improvement of erosion and erosion–corrosion resistance of AISI420 stainless steel by low temperature plasma nitriding. **Applied Surface Science**, v. 254(18), pp. 5953–5958, 2008.

XI, Y.T.; LIU, D.X.; HAN, D. Improvement of mechanical properties of Martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature. **Acta Metall. Sin.** (Engl. Lett.), v. 21(1), pp. 21–29, 2008.

XU, L.M. Secondary carbide dissolution and coarsening in 13% Cr martensitic stainless steel during austenitizing. 157 f. PhD thesys. Northeastern University, Boston, Massachusetts, 2012.

YANG, L.I. A test methodology for the determination of wear coefficient. **Wear**, v. 259, pp. 1453–1461, 2005.

YUAN, R. Trincamento assistido pelo ambiente em aços inoxidáveis: Um estudo comparativo entre os aços inoxidáveis austenítico, superaustenítico, duplex e superduplex para uso em equipamentos e linhas de unidades de hidrotreatamento. 82 f. Mestrado (Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011.

ZAGONEL, L.F.; BETTINI, J.; BASSO, R.L.O.; et al. Nanosized precipitates in H13 tool steel low temperature plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 72–78, 2012.

ZHANG, Z.L.; BELL, T. Structure and corrosion resistance of plasma nitride stainless steel. **Surface Engineering**, v. 1(2), pp. 131–136, 1985.

ZUM GAHR K.-H., **Microstructure and wear of materials**, Tribology Series, 10 – Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1987.

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A: MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO NOS MATERIAIS	192
A.1 – Deterioração superficial por desgaste	192
A.1.1 – Desgaste por deslizamento	193
A.1.1.1 – Resistência ao desgaste por deslizamento dos materiais	195
A.1.2 – Desgaste por partícula sólida	197
A.1.1.2 – Resistência ao desgaste abrasivo dos materiais	200
A.2 – Deterioração superficial por corrosão	201
A.2.1 – Mecanismos de corrosão nos aços inoxidáveis	201
A.2.1.1 – Resistência à corrosão dos materiais	203
A.2.2 – Técnicas eletroquímicas	203
A.2.2.1 – E_{corr} vs tempo	203
A.2.2.2 – Ensaio de polarização potenciodinâmica	204
APÊNDICE B: DADOS COMPLEMENTARES DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	207
B.1 – Caracterização da matéria prima	207
B.2 – Terminologia empregada para identificação dos ciclos de cementação.	208
B.3 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de dureza (escala micro)	209
B.4 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de dureza e risco (escala nano)	210
B.5 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de perfil de dureza (escala micro)	212
B.6 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de raios X	213
B.7 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de desgaste micro-abrasivo na configuração esfera rotativa livre	214
B.8 – Parâmetros e procedimentos empregados no ensaio de desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco	217
APÊNDICE C: RESULTADOS COMPLEMENTARES	220
C.1 – Série VTA ciclo 12 h	220
C.1.1 – Espessura da camada	220
C.1.2 – Difração de raios X	220
C.2 – Série VTA ciclo 8 h	222
C.2.1 – Caracterização microestrutural	222
C.2.2 – Caracterização mecânica	230
C.2.3 – Caracterização eletroquímica	237
C.2.4 – Caracterização tribológica	241
C.2.4.1 – Desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco	241
C.2.4.2 – Desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre	247
C.3 – Série VTO ciclo 400 °C	252
C.3.1 – Espessura da camada	252
C.3.2 – Difração de raios X	252
C.4 – Série VTO ciclo 450 °C	254
C.4.1 – Caracterização microestrutural	254
C.4.2 – Caracterização mecânica	260
C.4.3 – Caracterização eletroquímica	267
C.4.4 – Caracterização tribológica	270
C.4.4.1 – Desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco	270
C.4.4.2 – Desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre	275
APÊNDICE D: EFEITO DOS PARAMETROS DO ENSAIO TRIBOLÓGICO SOBRE O COMPORTAMENTO AO DESGASTE MICRO-ABRASIVO DO MATERIAL TRATADO	280
D.1 – Contextualização do tema	280
D.2 – Seleção das variáveis estudadas e dos parâmetros do ensaio.	284
D.3 – Resultados obtidos.	286
D.3.1 – Efeito da carga aplicada.	286
D.3.2 – Efeito da velocidade de rotação do eixo de apoio do contra-corpo.	291
D.3.3 – Efeito do tamanho do abrasivo.	296

APÊNDICE A: MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO NOS MATERIAIS

Os materiais de engenharia estão sujeitos à degradação através de mecanismos e causas diversas. Essa deterioração é caracterizada, geralmente, pela perda progressiva de material a partir da superfície, ocorrida em função do contato ou movimento relativo de um sólido, em relação a outro sólido, líquido ou gás (BATCHELOR e STACHOWIAK, 2006). De uma forma geral, podem-se classificar os mecanismos de degradação de materiais em: deterioração por corrosão e desgaste mecânico.

Para desenvolver uma solução que reduza o nível de deterioração da superfície de um componente mecânico é necessário, primeiramente, conhecer os mecanismos que a provocam. Nesse sentido, dentro do âmbito deste trabalho, nos tópicos seguintes é feita uma descrição dos principais agentes causadores da degradação superficial de peças e equipamentos, e dos seus mecanismos de deterioração.

A.1 – Deterioração superficial por desgaste

O termo desgaste pode ser definido como um dano produzido em uma superfície de um corpo sólido causado pela sua interação com outro contra-corpo sólido, líquido ou gasoso, envolvendo a perda progressiva de material devido a carga e deslocamento entre os mesmos. O comportamento do material nestas situações depende do tipo de contato, do nível de tensão, da temperatura resultante e da natureza do ambiente (ZUN GAHR, 1987). O desgaste torna-se preocupante na medida em que o dano causado por ele interfere no funcionamento adequado do componente em questão. Neste sentido, para mantê-lo dentro de limites aceitáveis, faz-se, geralmente, o uso de materiais mais resistentes ou de tratamentos de superfície visando o melhoramento do comportamento deste ao desgaste.

Segundo Bayer (1994), na interação entre os corpos em contato atuam os chamados mecanismos de desgaste, os quais englobam uma série de fenômenos físicos e químicos. O autor citado versa ainda, que o processo de desgaste pode ser classificado de várias formas, a saber: a partir da aparência da trilha (p. ex.: riscado, com pite ou polido); pelos mecanismos físicos de remoção de material (p. ex.: adesão, abrasão, oxidação ou delaminação); ou pelas condições que envolvem a situação de desgaste propriamente dita (p. ex.: desgaste lubrificado, a seco, do tipo metal-metal, por deslizamento, por rolamento, ou em altas temperaturas). Zun Gahr (1987), por sua vez, descreve os processos de desgaste através de

uma classificação tendo em vista os diferentes aspectos relacionados aos fenômenos que o provocam: tipo de movimento relativo entre o material em questão e o contra-corpo (p. ex.: por escorregamento ou por rolamento); tipo de mecanismo que ocasiona a perda de material (p. ex.: adesão, abrasão, fadiga superficial e reação triboquímica); do estado físico do contra-corpo (p. ex.: erosão por partícula sólida; ou erosão devido ao impacto de partículas líquidas).

Frente a essa divergência quanto à classificação dos muitos processos de desgaste, àqueles que foram abordados nesta pesquisa, tiveram a sua classificação conduzida em função do tipo de movimento existente entre o material testado (corpo) e o contra-corpo (desgaste por deslizamento), e em função do estado físico do contra-corpo (desgaste por partícula sólida). Dentro da primeira designação, diferenciam-se o desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco. Quanto ao segundo agrupamento, distingue-se o desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre como sendo do tipo erosivo por partículas sólidas.

A.1.1 – Desgaste por deslizamento

Segundo as normas ASTM G40-69 e ASMT G77-91, o desgaste por deslizamento pode ser definido como sendo o dano ocorrido em uma superfície sólida envolvendo a perda progressiva de massa, causada pelo movimento relativo entre esta e a superfície de outro material, num plano tangencial ao plano de contato entre estes dois corpos sólidos. Neste caso, o contato entre as asperezas de ambas as superfícies promovem a sua deformação, e o consequente desgaste por um processo de microcorte, ou através de fadiga causada pelo microsulcamento, ou ainda, em função de microlascamentos caso as superfícies em contato sejam de natureza frágil.

Muitos parâmetros diferentes dos tribosistemas influenciam sobre os mecanismos de desgaste dos pares deslizantes. A rugosidade e textura das superfícies, as quais dependem do seu processo de fabricação são classificadas como propriedades microgeométricas. Já a carga, velocidade de deslizamento, vibração do sistema, formas e dimensões dos pares deslizantes são classificadas como propriedades macrogeométricas. As propriedades triboquímicas das superfícies, tais como átomos adsorvidos reatividade química e condutividade térmica, são dependentes das propriedades ambientais (umidade, temperatura, composição e pressão parcial da atmosfera gasosa). Além disso, o desgaste por deslizamento é, significativamente, influenciado pelas propriedades metalúrgicas dos pares deslizantes (ZUN GAHR, 1987).

Segundo Zun Gahr (1987), no contato promovido pelos pares deslizantes, o desgaste pode ocorrer devido aos fenômenos de adesão, fadiga superficial, reações triboquímicas (Figura 85) e/ou abrasão. Conforme ilustrado na Figura 85 (a), junções soldadas são formadas devido à adesão. Como resultado do movimento relativo entre as superfícies, porções de material destas podem ser destacados ou transferido entre ambas, o que pode levar à um aumento da sua rugosidade. Partículas de desgaste do tipo folhas (*sheet-like wear particles*) são formadas devido à fadiga superficial gerada durante a repetitiva deformação plástica em materiais dúcteis (Figura 85 (b)). A tração gerada na superfície de corpos em contato deslizante pode promover o fissuramento superficial em materiais frágeis (Figura 85 (c)). A quebra de filmes superficiais, formados por reações triboquímicas, resultará na remoção de partículas de material das superfícies em contato, os quais poderão atuar como abrasivos caso sua dureza seja superior à dos materiais base (Figura 85 (d)) (ZUN GAHR, 1987). Uma descrição detalhada dos diversos mecanismos de desgaste descritos anteriormente pode ser encontrada na literatura citada.

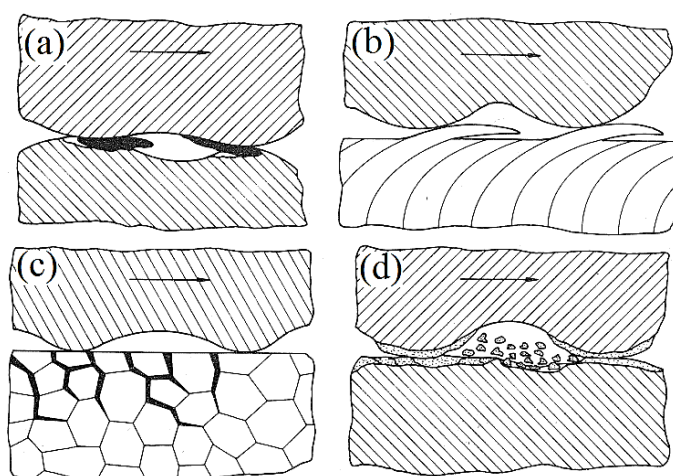


Figura 85. Mecanismos de desgaste entre superfícies em contato deslizante: (a) adesão das junções e transferência de material; (b) fadiga de superfície devido à deformação plástica repetitiva em materiais dúcteis; (c) fadiga de superfície resultando em fissuras em materiais frágeis; (d) reações triboquímicas e fissuramento de filmes formados por reações químicas (ZUN GAHR, 1987).

Muitos fatores influenciam sobre o prevalectimento de um mecanismo de desgaste sobre os demais (Figura 86). A velocidade e a carga de deslizamento, por exemplo, influenciam na geração e destruição de filmes de óxidos, fenômeno este que determina a natureza do deslizamento (metal com metal, óxido com metal) (HUTCHINGS, 1992). No que diz respeito ao coeficiente de atrito, Zun Gahr (1987) afirma que os seus valores variam de acordo com as diferentes condições dos sistemas tribológicos, associadas a parâmetros como

carga, velocidade e temperatura de contato. Quanto ao efeito do ambiente, Rigney (1997) observou que o atrito e as taxas de desgaste são maiores no vácuo. Suckling e Allen (1997) observaram que a temperatura do ensaio de desgaste influencia diretamente sobre o seu mecanismo, em função deste parâmetro exercer efeito tanto sobre as propriedades dos materiais envolvidos no processo quanto sobre as variáveis processuais. Além destas, as condições de carregamento e os elementos interfaciais (contra-corpo) também influenciam sobre o mecanismo de desgaste (ZUN GAHR, 1987). Segundo Huthings (1992), o controle destas e das demais variáveis do ensaio de desgaste é de extrema importância, pois a variação de uma delas pode levar a mudanças radicais do mecanismo de desgaste dominante, e da taxa de desgaste associada a este.

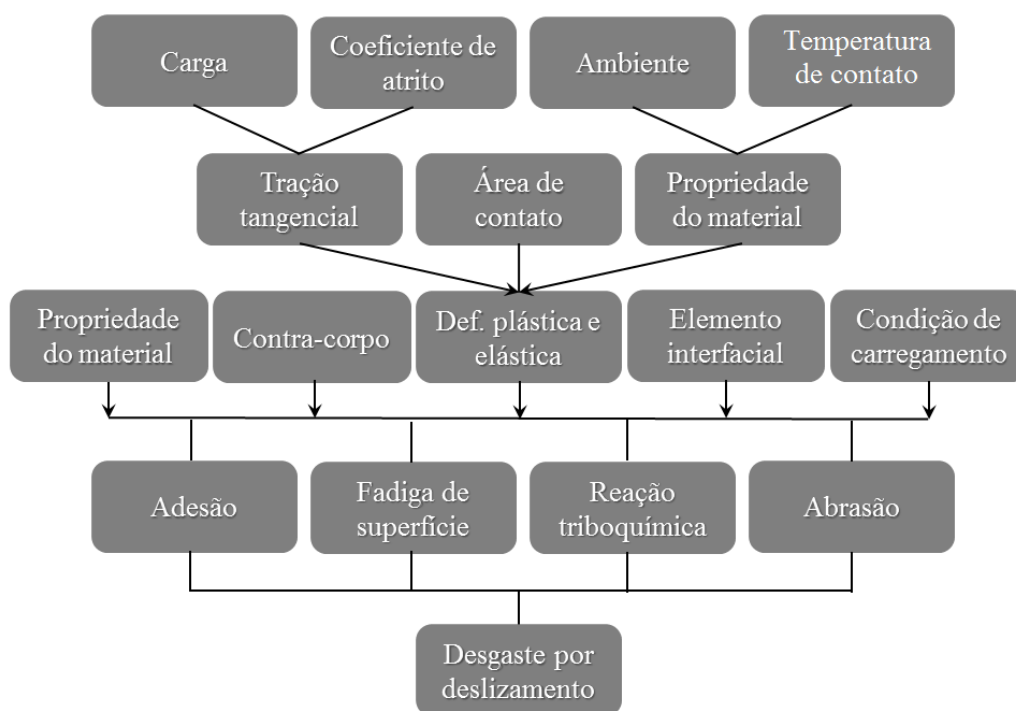


Figura 86. Fatores que influenciam os mecanismos de desgaste durante o deslizamento entre corpos (ZUM GAHR, 1987).

A.1.1.1 – Resistência ao desgaste por deslizamento dos materiais

Segundo Yang (2005), a curva de desgaste por distância percorrida nos materiais pode ser dividida genericamente em dois regimes, o regime de desgaste transiente e o regime de desgaste constante (ou regime permanente de desgaste). Os primeiros estágios do desgaste por deslizamento ocorre no estado transiente. Nesse período, tanto o atrito quanto a taxa de desgaste produzem resultados difíceis de serem reproduzidos de um ensaio para o outro

(RIGNEY, 1997). Após um tempo de ensaio, o regime transiente passa para o regime constante, e todas as variáveis como atrito, taxa de desgaste, magnitude das flutuações do atrito, rugosidade, entre outros fatores do sistema tendem à tornarem-se constantes (RIGNEY, 1997). O Coeficiente de desgaste no regime transiente é maior que o coeficiente de desgaste no regime constante, tendendo a atingir um valor constante à medida que se aumenta a distância percorrida durante o processo de desgaste.

A Figura 87 apresenta algumas propriedades dos materiais as quais exercem influência sobre o desgaste por deslizamento, sendo que a magnitude do efeito de cada uma depende fortemente do tipo de mecanismo de desgaste. Segundo Rigney (1997), o efeito da dureza é difícil de mensurar, uma vez que a transferência de material entre os pares tribológicos, e a formação dos filmes superficiais, formados por reações triboquímicas, podem promover um aumento ou diminuição da dureza original do material, influenciando seu comportamento ao desgaste. Rigney (1997), salienta, ainda, a importância das mudanças químicas e estruturais que ocorrem na superfície dos metais durante o deslizamento, como também, a importância da deformação plástica, fratura, transformação de fase e oxidação. A natureza do contato, seja ela elástica ou plástica, é uma função da tração tangencial nas superfícies em contato, da área de contato e das propriedades do material, tais como, sua tensão de ruptura (ZUN GAHR, 1987).



Figura 87. Propriedades metalúrgicas que influenciam o desgaste por deslizamento (ZUN GAHR, 1987).

Bayer (1994) versa que, sendo o desgaste um fenômeno essencialmente de superfície, as propriedades das superfícies envolvidas são os fatores fundamentais na definição de seu comportamento sob desgaste. Durante o processo de desgaste, as superfícies podem experimentar mudanças geométricas, com as quais ocorrem mudanças nas características de contato, através da deformação das asperezas em sistemas deslizantes em geral. O desgaste

inicial tende a aumentar o raio de curvatura destas asperezas de forma a promover uma distribuição mais uniforme dos esforços envolvidos.

A.1.2 – Desgaste por partícula sólida

Segundo a norma ASTM G40-69, o desgaste abrasivo pode ser definido como o dano ocorrido em uma superfície sólida devido à atuação de partículas ou protuberâncias duras, as quais se movem ao longo desta superfície sendo forçadas em relação a esta. Dessa forma, o contato e o movimento relativo entre as partículas ou protuberâncias (geralmente com elevada dureza e rugosidade) e a superfície que sofre desgaste (geralmente mais macia), promove a formação de uma série de ranhuras, resultando na remoção de material da superfície mais macia.

Segundo Hutchings (1992), tradicionalmente, o contato entre as partículas abrasivas e a superfície que sofre desgaste tem sido classificado em dois modos: desgaste abrasivo a dois corpos, e desgaste abrasivo a três corpos. Trezona *et al.* (1999), versa que na língua inglesa, os termos desgaste abrasivo a dois corpos e desgaste abrasivo a três corpos são denominados de duas formas cada um: *growing abrasion* ou *two-body abrasive wear*, e *rolling abrasion* ou *three-body abrasive wear*, respectivamente. A designação *growing abrasion* se deve às ranhuras (*grooves*) que a superfícies apresentam, e *rolling abrasion* devido ao movimento de rolamento que as partículas abrasivas realizam no desgaste. Considerando esse contato e o movimento relativo entre as superfícies, no desgaste abrasivo por riscamento (*growing abrasion*), as partículas abrasivas estão incrustadas em uma superfície (Figura 88 (a)). Neste caso, as partículas somente podem deslizar sobre o contracorpo. No desgaste abrasivo por rolamento (*rolling abrasion*) as partículas abrasivas ficam livres entre as superfícies, podendo rolar entre as mesmas (Figura 88 (b)) (HUTCHINGS, 1992).

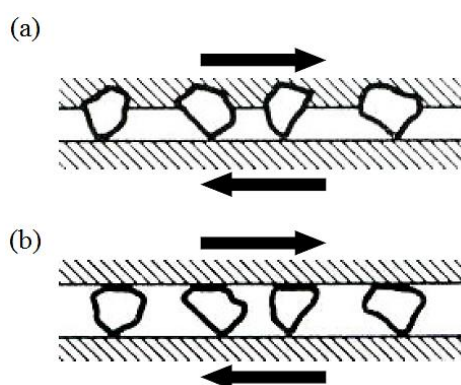


Figura 88. (a) Desgaste abrasivo por riscamento; e (b) desgaste abrasivo por rolamento (HUTCHINGS, 1992).

Na Figura 89 (a) é apresentada uma imagem típica de uma superfície que sofreu desgaste abrasivo por riscamento durante ensaio de micro-abrasão. Nesta, observa-se as ranhuras formadas durante o desgaste são paralelas entre si, o que indica que as partículas durante o ensaio, incrustaram-se na esfera produzindo desgaste abrasivo por riscamento. Na Figura 89 (b) é mostrada a imagem típica de uma superfície que sofreu desgaste abrasivo por rolamento durante o ensaio de micro-abrasão. Pode-se verificar através da observação desta, que o seu padrão é diferente daquele visualizado na Figura 89 (a), sendo que as marcas de desgaste formam-se aleatoriamente, indicando que as partículas abrasivas permanecem livres durante o ensaio. Em alguns casos, podem ocorrer os dois modos de desgaste simultaneamente (riscamento e rolamento). Neste caso a cratera desgastada apresenta ranhuras características de desgaste abrasivo por riscamento na sua região central, e microimpressões nas extremidades, geradas pelo desgaste abrasivo por rolamento (Figura 90) (ADACHI e HUTCHINGS, 2003).

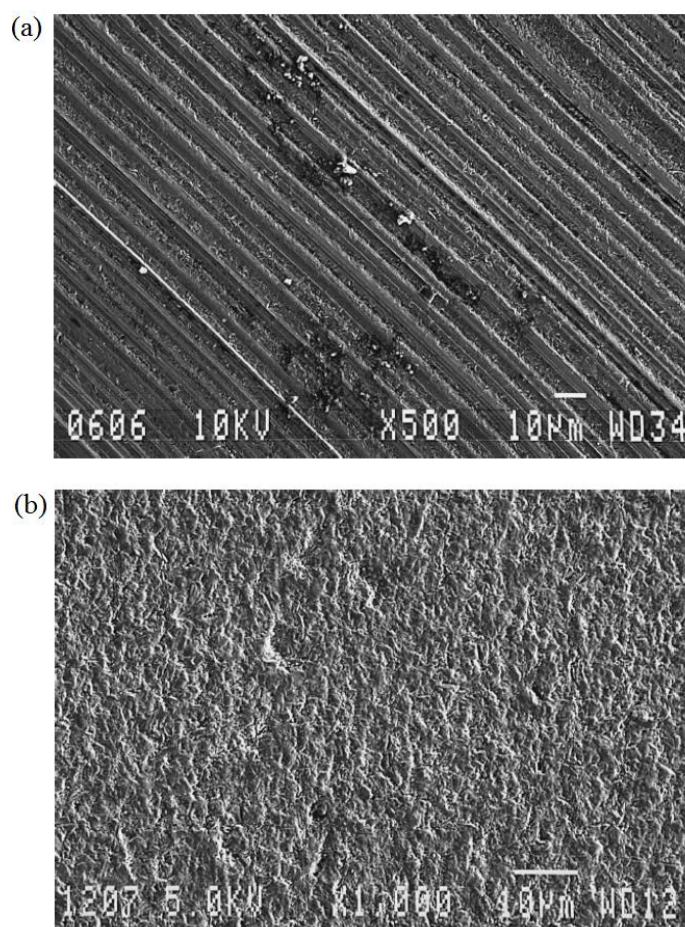


Figura 89. (a) Superfície de um corpo de prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de diamante; e (b) Superfície de um corpo de prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de carboneto de silício – SiC (TREZONA *et al.*, 1999).

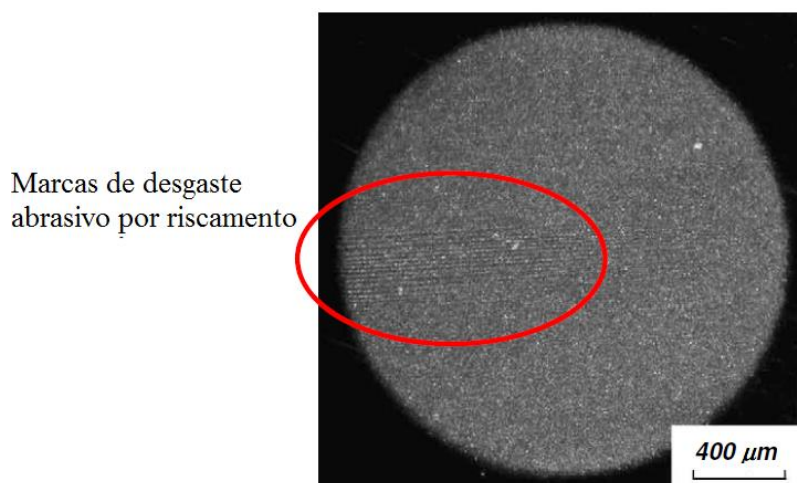


Figura 90. Superfície de um corpo de prova que sofreu desgaste abrasivo por riscamento na região central e desgaste abrasivo por rolamento nas extremidades (ADACHI e HUTCHINGS, 2003)

O mecanismo básico de desgaste por abrasão foi proposto inicialmente por Khrushchov e Babichev. Segundo estes, existem dois processos agindo quando o abrasivo entra em contato com a superfície: o primeiro seria a formação de um sulco devido à deformação plástica, porém sem remoção de material; e o segundo, a remoção do material da superfície na forma de pequenos cavacos. Estudos posteriores mostraram que aproximadamente 40% do material é removido por cavacos e o restante por deformação plástica (cisalhamento) (HUTCHINGS, 1992).

Segundo Noble (1984) os principais mecanismos para o desgaste por abrasão são o sulcamento (ocorre em materiais dúcteis) e o microtrincamento ou lascamento (ocorre em materiais frágeis), e microcorte. O sulcamento promove deformação plástica localizada e encruamento, isto porque, o seu efeito contínuo introduz efeito de fadiga, facilitando o arrancamento do material. O sulcamento resulta da ação de partículas abrasivas deformando plasticamente a superfície do material, formando sulcos em seu trajeto (NOBLE, 1984) (Figura 91 (a)). O microtrincamento ou lascamento é um processo de fragmentação da superfície frágil, pela formação e crescimento de trincas devido à ação da partícula abrasiva (Figura 91 (b)). Este (microtrincamento ou lascamento) constitui o mecanismo dominante, ele ocorre quando trincas sub-superficiais laterais e verticais se interceptam. A descamação remove discretamente grandes lascas da superfície do metal. O microcorte consiste na formação de pequenos cavacos, quando as tensões de cisalhamento impostas pelo deslocamento da partícula abrasiva sobre a superfície são suficientemente elevadas para a ruptura do material dúctil (Figura 91 (c)) (NOBLE, 1984).

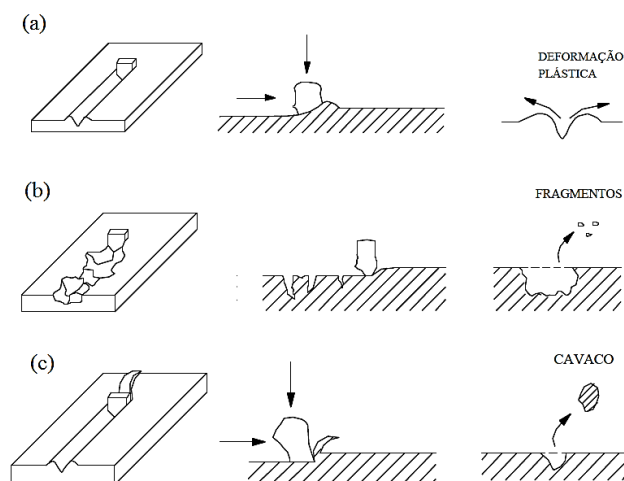


Figura 91. Ilustração dos mecanismos de desgaste abrasivo por (a) sulcamento; (b) microtrincamento ou lascamento; e (c) microcorte (NOBLE, 1984).

A.1.1.2 – Resistência ao desgaste abrasivo dos materiais

A resistência ao desgaste abrasivo de aços carbono e aços baixa liga melhora com o aumento do conteúdo de carbono, independentemente da presença de outros elementos de liga. A microestrutura também é um fator importante. Uma estrutura perlítica apresenta melhor resistência do que uma estrutura esferoidizada. Em aços hipoeutetóides a resistência ao desgaste não só aumenta com um maior volume de perlita na estrutura, mas também melhora com a diminuição do espaçamento lamelar. Em aços hipereutetóides a resistência ao desgaste continua a aumentar até que ocorra a formação de um filme contínuo de cementita em contornos de grão, que resulta em fragilização e arrancamento de material (fragilização intergranular) (SPURR, 1981).

De acordo com Hurrics (1993), no caso dos aços ligados, os tratamentos térmicos (os quais alteram a matriz e a dispersão de carbonetos), tem uma influência fundamental sobre a resistência ao desgaste abrasivo do material tratado. A resultante dissolução de carbonetos primários e a precipitação de carbonetos secundários uniformemente distribuídos na matriz, é o fator que determina o incremento na resistência do material. Dessa maneira, é indesejável uma distribuição de precipitados que deixa grandes áreas na matriz livres de carbonetos, como no caso da precipitação em contornos de grãos.

A presença de austenita retida na estrutura martensita-carbonetos parece ser benéfica e aumenta a resistência ao desgaste abrasivo. Isto se deve ao fato da coesão carboneto-austenita ser melhor do que a adesão carboneto-martensita obtendo-se boa resistência à deformação plástica. Contudo, para um efeito positivo a quantidade de austenita deve ser pequena, pois

esta fase possui baixa resistência ao desgaste abrasivo. Portanto, a melhor resistência ao desgaste abrasivo em aços liga é obtida com uma estrutura martensítica com carbonetos finamente distribuídos e uma pequena quantidade de austenita residual (HURRICKS, 1993).

A.2 – Deterioração superficial por corrosão

A corrosão pode ser definida como uma reação química ou eletroquímica, entre um material e um meio, que produz a deterioração do material e de suas propriedades (ASTM G61). Conforme descrito por Jonnes (1986) para os metais puros e suas ligas, esta reação decorre naturalmente, ou espontaneamente, em função da tendência que estes materiais apresentam em retornar para a forma de minerais, termodinamicamente mais estável. Dessa maneira, o fenômeno de corrosão pode ser interpretado como o inverso da metalurgia extrativa, isto é, uma reação em que o metal retorna para o estado combinado de um composto químico similar, ou bem parecido, ao minério do qual ele foi extraído (JONNES, 1996).

Conhecer os fundamentos básicos da corrosão é de extrema importância para o controle e prevenção dos fenômenos corrosivos. Estes fundamentos incluem o conhecimento dos diferentes mecanismos de corrosão nos materiais de engenharia, as propriedades dos materiais que lhe conferem maior resistência à corrosão, os métodos existentes que possibilitam o aumento da resistência à corrosão dos materiais e, dentro de um contexto de caracterização, as técnicas eletroquímicas. Dessa maneira, nas seções seguintes são descritos, resumidamente, cada um dos temas enumerados anteriormente.

A.2.1 – Mecanismos de corrosão nos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são, geralmente, muito resistentes à corrosão e têm desempenho satisfatório na maioria dos ambientes. A resistência é determinada pela capacidade que estes materiais têm de se passivar. O limite da resistência à corrosão de um determinado aço inoxidável depende dos seus elementos constituintes o que significa que cada aço desta família tem resposta ligeiramente diferente quando exposto a um ambiente corrosivo.

A avaliação da resistência à corrosão num determinado meio envolve o conhecimento dos mecanismos da corrosão. Os aços inoxidáveis, segundo King e Watson (2010), podem estar susceptíveis a certos mecanismos de corrosão localizada, a saber: corrosão por pite,

corrosão em frestas, corrosão sob tensão, corrosão intercrystalina, corrosão galvânica e corrosão geral.

A corrosão por pite dos aços inoxidáveis resulta da combinação entre fatores eletroquímicos e metalúrgicos, incluindo o efeito dos elementos de liga e a natureza e distribuição de inclusões não metálicas. Nesta classe de aço, essa forma de corrosão é caracterizada por um ataque localizado na superfície do metal, que se inicia através de defeitos, ou da quebra da camada passiva que a protege. A formação e a resistência da camada passiva estão diretamente relacionadas às concentrações de Cr e de outros elementos que a estabilizam, elevando a resistência à corrosão do aço (GENTIL, 2011).

A corrosão em frestas constitui uma forma localizada de ataque que pode ser considerada um modo de corrosão por pite, pois seu aspecto é, frequentemente, semelhante à aparência deste. Porém, sua ocorrência é condicionada a existência de uma fresta, o que não acontece na corrosão por pite. Os mesmos meios capazes de provocar a corrosão por pite promovem a corrosão em frestas nos aços inoxidáveis. Segundo Panossian (1993), sua ocorrência é determinada por fatores geométricos (tais como soldas ou juntas); existência de contato metal-metal e metal-não metal; deposição de areia, produtos de corrosão permeáveis, incrustações marinhas e de outros sólidos; trincas e outros defeitos metalúrgicos.

A corrosão galvânica (bimetálica) pode ocorrer quando metais diferentes estão em contato num eletrólito. Se a corrente elétrica flui entre os dois, o metal menos nobre (o ânodo) se corrói a uma taxa mais rápida do que se os metais não estivessem em contato (GENTIL, 2011). Os aços inoxidáveis são relativamente resistentes à corrosão galvânica em função da sua camada superficial de óxido passivo. Em qualquer par galvânico com um materiais mais ativos, tais como o Fe, Mg, Al, Zn, etc., o aço inoxidável agiria como cátodo promovendo a corrosão do material ativo. Em contato com outros materiais passivos, a força motriz para a corrosão será pequena e seu efeito será mínimo (KING e WATSON, 2010).

Alguns modelos procuram explicar o mecanismo de iniciação e propagação de trincas de corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis. Um dos mais aceitos define esse mecanismo como um processo anódico químico-mecânico de trincamento (o qual depende do tempo), que ocorre em ligas metálicas (contendo filme de óxido na sua superfície), imersas em um meio com água sendo submetidas, simultaneamente, a uma tensão de natureza trativa abaixo da sua tensão de escoamento. Essas tensões se devem às cargas externas aplicadas sobre o material ou à tensões internas ao material (YUAN, 2011).

A corrosão uniforme constitui um mecanismo de corrosão que causa perda uniforme de massa nos aços carbono e aços inoxidáveis com presença elevada de sulfeto e cloretos, em temperatura elevada. É o menos preocupante dos mecanismos de corrosão pois seus efeitos são facilmente detectáveis e previsíveis (YUAN, 2011).

A.2.1.1 – Resistência à corrosão dos materiais

Os mecanismos de corrosão que agem sobre os aços inoxidáveis são diferentes daqueles que atuam nos aços carbonos e outros metais em geral. Nestes últimos, a proteção se dá, usualmente, pela formação de uma barreira de óxido que separa o metal do meio. O grau de proteção dependerá da espessura da camada de óxido, sua continuidade, sua capacidade de adesão ao metal base e da difusividade de oxigênio e metal através do óxido. O aço inoxidável não forma uma camada de óxido com espessura comparável àquela formada nos aços carbono e outros metais em geral. Ao invés disso, forma-se um filme passivo. Este filme é contínuo, não poroso, insolúvel e se auto-recompõe se for danificado quando na presença de oxigênio. Esta passividade existe sob certas condições. As condições em que esta passividade pode ser mantida dependem do meio, da família à qual o aço pertence, e da sua composição química. Se as condições são favoráveis à manutenção da passividade, a taxa de corrosão é baixa. Contudo, se o filme passivo é destruído em condições que não permitam sua recomposição, a corrosão será como num aço carbono (GENTIL, 2011).

A.2.2 – Técnicas eletroquímicas

Existem várias maneiras de efetuar a determinação das propriedades de resistência à corrosão dos materiais de engenharia. As propriedades de resistência à corrosão podem ser avaliadas de várias formas, com o objetivo de determinar a corrente e potencial de corrosão, potencial de pite, potencial de repassivação, através da obtenção das curvas de polarização. Neste tópico serão descritos somente os métodos eletroquímicos que serão empregados nesta pesquisa.

A.2.2.1 – E_{corr} vs tempo

O teste E_{corr} (potencial de corrosão em regime de circuito aberto) vs tempo determina o tempo necessário para que o material entre em equilíbrio com o meio eletrolítico. O potenciostato/galvanostato (instrumento eletrônico, que tem como variável de controle o potencial, utilizado na medição das características eletroquímicas do material) age como um voltímetro, apenas monitorando a flutuação do potencial ao longo do tempo. O potencial obtido após estabilização do sistema chama-se potencial de circuito aberto (OCP). Este ensaio

também determina se o material apresenta tendência a passivação ou a facilitar o processo de corrosão. Compara-se o potencial de equilíbrio com o potencial de corrosão, caso o potencial de equilíbrio do metal seja maior que o potencial de corrosão, o metal está imune. Quando o potencial de equilíbrio do metal for menor que o potencial de corrosão, a corrosão do metal é termodinamicamente favorável (PANOSSIAN, 1993).

A.2.2.2 – Ensaio de polarização potenciodinâmica

Quando os materiais metálicos entram em contato com um eletrólito, ocorre uma alteração no potencial inicial dos eletrodos, o qual é causado pela diferença de potencial existente entre eles. Aos poucos, os potenciais dos eletrodos tendem a se aproximarem, promovendo a ocorrência do fenômeno de polarização (ou seja, os eletrodos não se encontram mais em condições de equilíbrio). A ocorrência da polarização pode se dar por diversas causas, a saber: devido a presença de um meio oxidante, em função da diferença de concentração iônica, ou diferença de temperatura, etc. (GENTIL, 2011).

Neste sentido, a polarização potenciodinâmica constitui a principal técnica empregada para a obtenção das curvas de polarização, as quais tem por objetivo caracterizar eletroquimicamente o sistema metal/meio, através da varredura contínua do potencial e o correspondente registro da corrente gerada (WOLYNEC, 2003).

Na Figura 92 é ilustrada a curva teórica de potencial aplicado vs o log. da densidade de corrente medida, através da qual pode ser verificada a existência de quatro regiões bem distintas: a região de imunidade (localizada abaixo da região ativa), a qual representa a faixa onde o metal não sofre oxidação tendo em vista o valor de potencial aplicado; e a região ativa, na qual ocorre o aumento da corrente com o incremento do potencial. Entretanto, a partir de determinado potencial, a corrente decresce até uma região de densidade praticamente constante, potencial este que é conhecido por potencial de Flade (a região de transição entre o potencial de Flade e a região de potencial constante é definida como região de transição ativo/passivo. Para que se atinja a região passiva, a densidade de corrente crítica deverá ser excedida. Na sequência, tem-se a região de passivação propriamente dita). A razão para a ocorrência desse fenômeno é a passivação, a qual ocorre devido à adsorção de O₂ na superfície do metal, sendo associada, igualmente, à formação de um filme de outra fase, o qual é responsável pela inertização do metal. Em alguns casos dependendo do valor do potencial aplicado, a corrente volta a crescer. Este potencial caracteriza o potencial de transpassivação, e a região acima desta, é denominada de região transpassiva. Nesta

região a película de proteção pode ser danificada ou até mesmo quebrar completamente (SCULLY e TAYLOR, 1992).

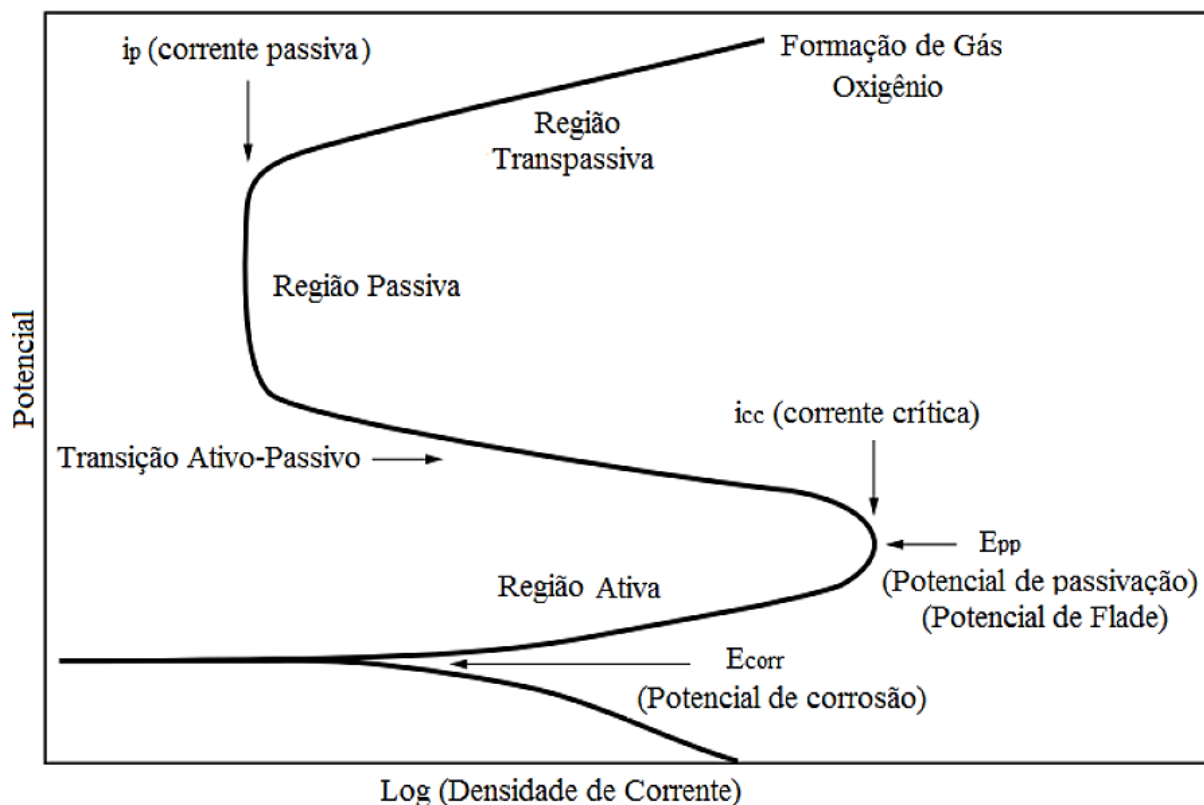


Figura 92. Curva típica de metais passiváveis com películas protetoras instáveis (SCULLY e TAYLOR, 1992).

O ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica é empregado com o objetivo de analisar a susceptibilidade à corrosão localizada, ou seja, a tendência do material em sofrer a corrosão puntiforme (*pites*), assim como, determinar o potencial de repassivação, o qual determina a região onde o material irá repassar (WOLYNEC, 2003). Para obter as curvas de polarização cíclica (Figura 93), efetua-se uma varredura partindo-se do potencial de corrosão obtido através do ensaio de *OCP*, em direção ao potencial positivo (direção anódica). Quando a densidade de corrente atinge um valor pré-estabelecido (após sofrer aumento brusco), ocorre a inversão no sentido de varredura. A partir deste ponto, inverte-se o sentido de varredura (direção catódica), com isso a densidade de corrente volta a diminuir, e a varredura é feita até a curva descendente cruzar com a curva ascendente, ou até passar a assumir valores negativos (WOLYNEC, 2003). Quanto maior o valor da corrente de inversão no sentido de varredura, maior a penetração ou alargamento do pite, assim como, maior o número de pites formados.

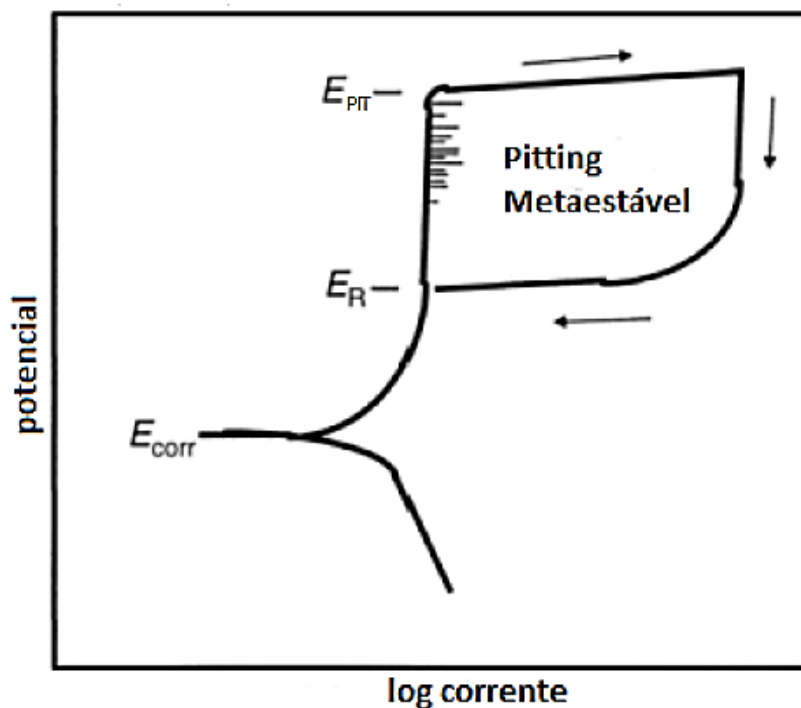


Figura 93. Representação do gráfico de polarização cíclica para corrosão por pites (SCULLY e TAYLOR, 1992).

Verifica-se na Figura 93 a existência de um laço de histerese, a partir do qual é possível obter os valores de potencial para o início da nucleação de *pites* (E_{PIT}). Acima do ponto E_{PIT} o *pite* pode nuclear e se desenvolver, o que é caracterizado na curva da Figura 93 pelo aumento da densidade de corrente. Observa-se, também, na Figura 93, o potencial de proteção ou repassivação (E_R), o qual representa o potencial em que o filme passivador se regenera, mesmo que este sofra algum dano externo. Neste potencial, o material se mostra imune à ocorrência de *pites*. Em potenciais dentro do intervalo entre E_R e E_{PIT} , a repassivação não ocorre, e o material fica suscetível à corrosão puntiforme.

APÊNDICE B: DADOS COMPLEMENTARES DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Neste apêndice são apresentadas informações complementares à respeito das técnicas empregadas na caracterização das amostras cementadas (seções B.3 a B.8), e das características da matéria-prima (seção B.1). Outrossim, também será descrita a metodologia usada na determinação da terminologia utilizada para identificação dos ciclos de processamento por plasma adotados (Seção B.2).

B.1 – Caracterização da matéria prima

Na Tabela 10 são apresentadas informações à respeito das leituras de dureza realizadas na matéria-prima adotada neste estudo, estando esta em diferentes condições microestruturais, dado o processamento por tratamento térmico sofrido. Na Tabela 11 são indicadas as fases presentes para cada uma destas microestruturas, determinadas pela técnica de DRX.

Tabela 10. Medidas de dureza do aço *AISI* 420 no estado recozido, somente temperado e temperado e revenido a 300 °C.

Leitura	Recozida	Temperada	Temperada e revenida
M1	266	581	476
M2	252	565	502
M3	285	576	495
M4	261	593	491
M5	272	568	482
Média	267,2	576,6	489,2
DP	12,35	11,14	10,32

Tabela 11. Parâmetros de rede e simetria para as fases presentes no aço *AISI* 420 no estado recozido e temperado.

Condição	Fase	$\theta-2\theta$	Simetria	h k l	d	I	Nº do pdf
Recozida	Fe- α	44,68	cúbica	1 1 0	2,0407	999	85-1410
	Fe- α	64,9	cúbica	2 0 0	1,443	116	85-1410
	Fe- α	82,2	cúbica	2 1 1	1,1782	176	85-1410
	C _{r23} C ₆	37,87	cúbica	4 2 0	2,38	50	03-1176
	C _{r23} C ₆	50,67	cúbica	5 3 1	1,8	50	03-1176
	C _{r23} C ₆	75,65	cúbica	8 2 2	1,256	100	14-0407
Temperada	α'	44,18	tetragonal	1 0 1	2,0482	100	44-1290
	α'	64,35	tetragonal	2 0 0	1,4277	11	44-1291
	α'	82,16	tetragonal	2 1 1	1,1722	20	44-1290

B.2 – Terminologia empregada para identificação dos ciclos de cementação.

Os ciclos que compõem as séries VTA e VTO foram identificados considerando uma sequência numérica estabelecida por meio de uma progressão aritmética (PA), de acordo com a Eq. (7):

$$a_n = a_1 + (n - 1).r \quad (7)$$

onde, a_n é o n -ésimo termo da PA; a_1 é o primeiro termo; n é o número do termo; e r é a razão. Assim, para cada variável dos ciclos estudados, as condições de tratamento foram determinadas considerando os valores de a_n , a_1 , n e r apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Termos da PA utilizada na determinação das condições que compõe cada ciclo de tratamento

Série	Ciclo	a_1	n	r	a_n	Série	Ciclo	a_1	n	r	a_n
VTA	8	350	1	50	350	VTO	400	12	1	12	12
			2	50	400				2	12	24
			3	50	450				3	12	36
			4	50	500				4	12	48
	12		1	50	350		450	4	1	4	4
			2	50	400				2	4	8
			3	50	450				3	4	12
			4	50	500				4	4	16

A codificação empregada para identificação das amostras, tendo em vista as condições de temperatura e tempo de tratamento empregadas, contém três termos, seguindo o seguinte conceito: $Série_{Ciclo}Condição$; onde o termo série refere-se a série em estudo (a qual determina a variável que está sendo estudada); o termo ciclo identifica, dentro da série estudada, à qual dos ciclos a condição pertence; e o termo condição diz respeito, dentro do ciclo estudado, qual é a condição de tratamento em questão (o qual corresponde ao valor de a_n na Tabela 12). Assim, por exemplo, a codificação VTA_8350 pertence à série que visa o estudo da influência da temperatura de tratamento, com tratamento realizado durante 8 h (ciclo), na temperatura de $350^\circ C$ (condição). Da mesma forma, a codificação $VTO_{400}12$ pertence à série que visa o estudo da influência da temperatura de tratamento, com tratamento realizado na temperatura de $400^\circ C$ (ciclo), durante 12 h (condição). A descrição da identificação das amostras (codificação) e das suas respectivas condições de tratamento (considerando somente as duas variáveis estudadas), são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Identificação das codificações para condições de tratamento estudadas neste trabalho.

Identificação	Condição de tratamento estudada
NC	Condição de partida (amostra somente tratada termicamente)
VTA ₈ 350	Amostra cementada a 350° C por 8 h
VTA ₈ 400	Amostra cementada a 400° C por 8 h
VTA ₈ 450	Amostra cementada a 450° C por 8 h
VTA ₈ 500	Amostra cementada a 500° C por 8 h
VTA ₁₂ 350	Amostra cementada a 350° C por 12 h
VTA ₁₂ 400	Amostra cementada a 400° C por 12 h
VTA ₁₂ 450	Amostra cementada a 450° C por 12 h
VTA ₁₂ 500	Amostra cementada a 500° C por 12 h
VTO ₄₀₀ 12	Amostra cementada por 12 h a 400° C
VTO ₄₀₀ 24	Amostra cementada por 24 h a 400° C
VTO ₄₀₀ 36	Amostra cementada por 36 h a 400° C
VTO ₄₀₀ 48	Amostra cementada por 48 h a 400° C
VTO ₄₅₀ 4	Amostra cementada por 4 h a 450° C
VTO ₄₅₀ 8	Amostra cementada por 8 h a 450° C
VTO ₄₅₀ 12	Amostra cementada por 12 h a 450° C
VTO ₄₅₀ 16	Amostra cementada por 16 h a 450° C

B.3 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de dureza (escala micro)

Na Tabela 14 são apresentados os parâmetros adotadas para realização dos ensaios de dureza topo e núcleo, descritos na seção 3.4.1.1.

Tabela 14. Condições dos ensaios de dureza Vickers

Ensaio	Variável	Valor
Dureza da superfície e núcleo	Tipo de indentador	Pirâmide Vickers
	Carga	250 mN
	Tempo de aplicação da carga	15 s
	Número mínimo de indentações	5
	Espaçamento mínimo entre indentações	2,5x diagonal de indentação

Conforme mencionado na seção 3.4, para realização das medições de dureza utilizou-se a amostra localizada na posição 1¹⁵, indicada anteriormente na Figura 19. Esta amostra foi inicialmente seccionada nas geometrias ilustradas na Figura 94, de modo a facilitar a sua manipulação durante as medições, e permitir a sua caracterização pelas outras técnicas

¹⁵ É importante esclarecer que, para uma amostra de cada ciclo estudado, foram realizadas medidas de dureza nas duas faces cementadas das amostras localizadas nas posições 1, 2 e 3 indicadas na Figura 19. Por meio destas medidas, constatou-se que a variação nos valores permaneciam abaixo de 5%, constituindo esta uma margem aceitável.

descritas. A usinagem das amostras foi realizada empregando-se uma máquina de eletroerosão a fio Mitsubishi FX-10K, fazendo uso de um fio de cobre com diâmetro de 0,25 mm.

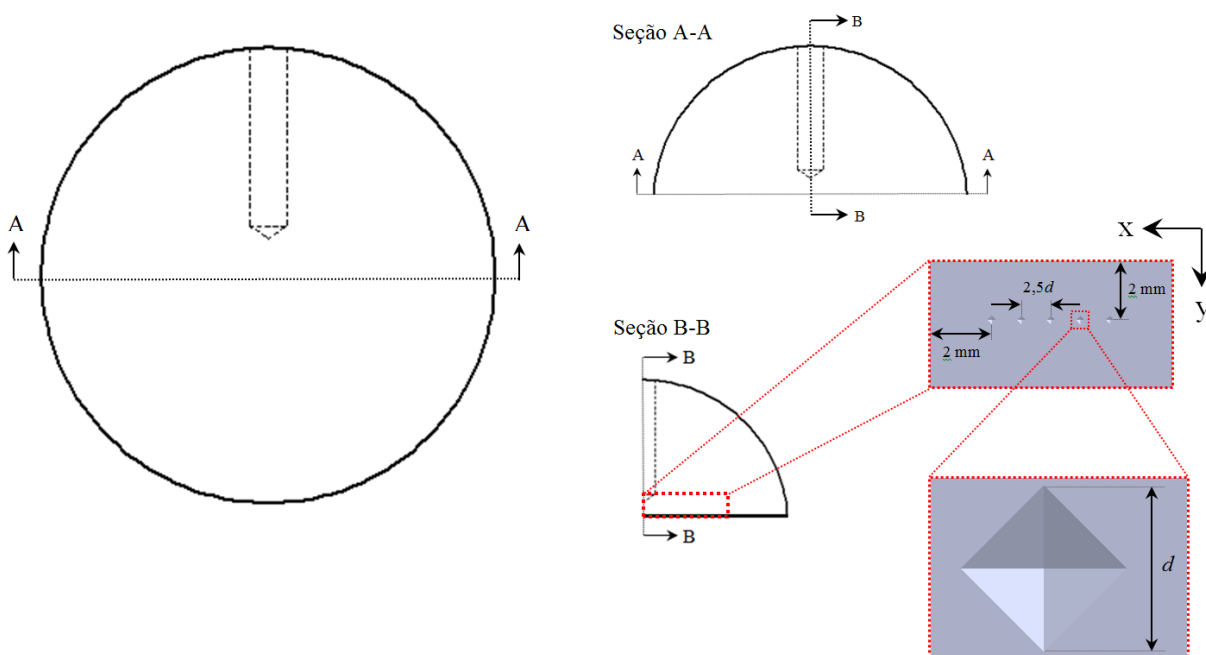


Figura 94. Indicação da geometria das amostras para o ensaio de dureza Vickers e nanodureza.

A metodologia empregada para realização das medições de dureza teve como referência a norma ABNT NBR 6672/81. As impressões de indentação foram realizadas a uma distância de 2 mm da borda usinada da amostra (distância determinada utilizando o sistema de posicionamento da mesa de fixação das amostras no durômetro, o qual é dotado de dois micrômetros analógicos), seguindo uma linha paralela a borda (vide detalhe apresentado na Figura 94). O espaçamento entre as indentações foi de, no mínimo, 2,5 vezes a diagonal das impressões (de modo a evitar sobreposições dos campos de tensões decorrentes de cada impressão à suas imediatamente circunvizinhas), conforme especificação da norma citada.

B.4 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de dureza e risco (escala nano)

Nos ensaios para determinação da nanodureza e módulo de elasticidade foi empregada uma carga máxima de 40 gf (≈ 400 mN), em 10 carregamentos com tempo de aplicação da carga de 10 s. Utilizou-se uma matriz 5x5 para a definição de 25 pontos de leitura (as leituras foram realizados na região central da seção B-B da amostra 1 – vide detalhe apresentado na Figura 94). As condições dos ensaios de nanodureza e nanorisco são sumarizadas na Tabela 15.

Tabela 15. Condições dos ensaios de nanodureza e nanorisco

Ensaio	Variável	Valor
Nanoindentação	Tipo de indentador	Pirâmide Berkovich
	Carga máxima	400 mN
	Tempo de aplicação da carga	10 s
	Taxa de carregamento	4 mN/s
	Descarregamentos	10
	Matriz de leitura	5x5
Nanorisco	Tipo de indentador	Pirâmide Berkovich
	Carga inicial	0,01 mN
	Carga final	400 mN
	Comprimento do risco	600 μ m
	Número de repetições	3

Os ensaios de nanorisco foram realizados com a ponta Berkovich, com carregamento em rampa (variação linearmente a partir de 0,01 mN segundo a Tabela 15). O valor máximo de carga foi de 400 mN. A velocidade de deslizamento foi de 10 μ m/s e o comprimento da trilha de 600 μ m. Os perfis da penetração da ponta foram monitorados antes, durante e depois do risco, com a ponta varrendo a superfície sob carga de 50 μ N. Os perfis de penetração durante o carregamento e após a recuperação elástica da superfície são calculados excluindo-se a topografia original dos perfis de deslocamento. Os valores considerados correspondem a média de três leituras.

Utilizou-se o método de Oliver e Pharr (1992) para determinação das relações H/E (índice de plasticidades) e H^3/E^2 (resistência à deformação plástica), da profundidade máxima de penetração do indentador durante o carregamento (h_{max}), e da profundidade do recuo residual observado após a remoção do indentador (h_f). A recuperação elástica (W_e) do material foi estimada utilizando-se a Eq. (8):

$$W_e = \left[1 - \left(\frac{h_f}{h_{max}} \right) \right] * 100 (\%) \quad (8)$$

Segundo Leyland e Matthews (2000), Musil e Jirout (2007), a razão H/E define um valor para o limite de deformação elástica¹⁶. O acréscimo no valor desta relação dá indícios da

¹⁶ Esta razão corresponde a um indicativo do montante que um revestimento pode se alongar antes que ocorra deformação permanente e, constitui, também, um indício da habilidade dos revestimentos finos se deformarem com o substrato, sob a ação de uma carga.

redução na deformação plástica e no desgaste abrasivo do material, em função da diminuição do mecanismo de sulcamento durante o atrito (GUPTA e MELETIS, 2004; NI *et. al*, 2004).

B.5 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de perfil de dureza (escala micro)

As medidas de perfil de dureza foram realizadas na mesma amostra utilizada para as medições de dureza topo e nanodureza. Estas amostras, no entanto, foram inicialmente seccionadas na geometria indicada na Figura 95, utilizando uma cortadeira de precisão marca Buehler modelo Isomet – *low speed saw*, equipada com um disco de corte diamantado (marca Buehler, série 15 HC). Para facilitar a manipulação das amostras durante as medidas de perfil de dureza, estas foram embutidas em resina termofixa (baquelite), por meio de uma prensa embutidora marca Fortel modelo EFD 30. Para garantir a integridade da camada tratada, utilizou-se uma resina para retenção de bordas na face da amostra que será submetida ao procedimento de preparo superficial (vide detalhe apresentado na Figura 95). O procedimento adotado para o preparo das amostras foi descrito anteriormente no item 3.4.2.1.

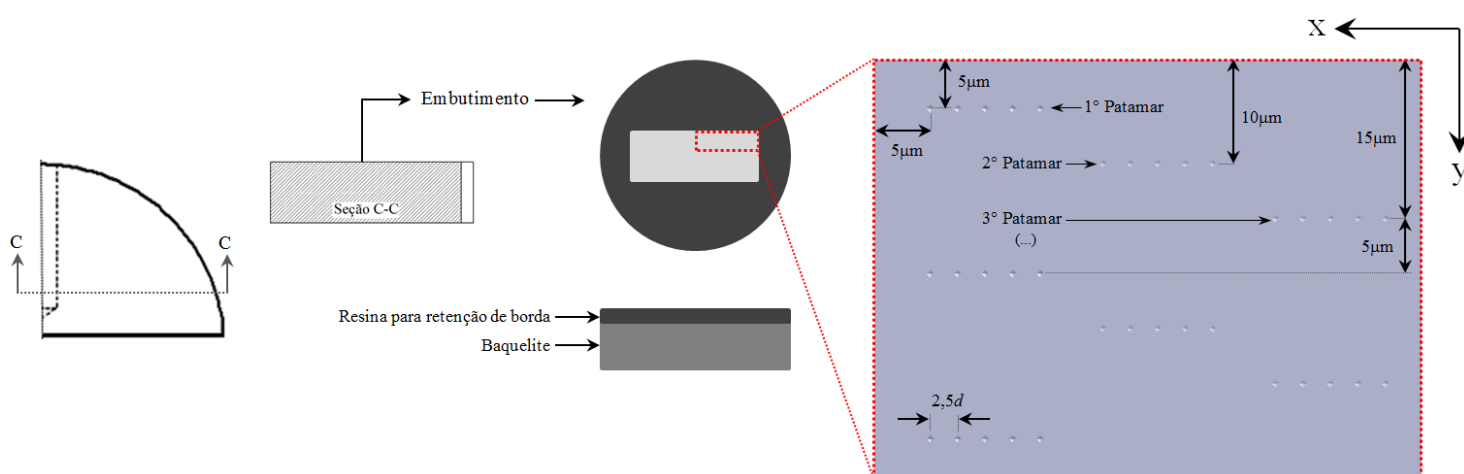


Figura 95. Representação esquemática da metodologia adotada para realização das medições do perfil de dureza das amostras tratadas.

As medidas foram realizadas utilizando uma carga de 10 gf (≈ 100 mN) com tempo de aplicação de 15 segundos, sendo realizado na direção perpendicular à superfície tratada (partindo-se da superfície em direção ao núcleo da amostra), iniciando numa distância de 5 μm das bordas da amostra, com espaçamento entre indentações de 2,5 vezes a diagonal das impressões. Foram realizadas, no mínimo, 5 indentações por patamar (ou seja, uma média de, no mínimo, cinco medições foi tomada como valor representativo da dureza em cada

profundidade), e considerados 22 patamares de leitura, com espaçamento de 5 μm entre os patamares (vide detalhe apresentado na Figura 95). As condições adotadas para realização das medições de perfil de dureza estão resumidas na Tabela 16.

Tabela 16. Condições dos ensaios de perfil de dureza

Ensaio	Variável	Valor
Perfil de dureza	Tipo de indentador	Pirâmide Vickers
	Carga	10 gF
	Tempo de aplicação da carga	15 s
	Número de patamares de leitura	22
	Número mínimo de indentações por patamar	5
	Espaçamento entre indentações	2,5x diagonal de indentação
	Espaçamento entre patamares	5 μm

B.6 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de raios X

Na Tabela 17 são sumarizados os parâmetros adotados para a realização das caracterizações das fases presentes na superfície das amostras cementadas por plasma, determinadas por meio da técnica de difração de raios X.

Tabela 17. Condições aplicadas nos ensaios de DRX.

Configuração	Variável	Valor
θ -2 θ	Faixa de varredura	30 - 90°
	Material do ânodo	Cu
	Tipo de varredura	Contínua
	Velocidade de varredura	0,1 θ /min
	Alimentação do tubo de raios x	40 kV, 20 mA
	Comprimento de onda	1,5406 Å
Rasante	Faixa de varredura	35 - 50
	Material do ânodo	Cu
	Tipo de varredura	Contínua
	Velocidade de varredura	0,25 θ /min
	Alimentação do tubo de raios x	40 kV, 20 mA
	Comprimento de onda	1,5406 Å

B.7 – Parâmetros e procedimentos empregados nos ensaios de desgaste micro-abrasivo na configuração esfera rotativa livre

Os ensaios de avaliação da resistência ao desgaste micro-abrasivo das amostras tratadas, foram realizados em um equipamento de ensaio de desgaste por micro-abrasão do tipo esfera rotativa livre marca CSM, modelo CaloWear (Figura 96). Atualmente, não há nenhuma norma que rege a realização deste tipo de ensaio. Em função disso, tomou-se como referência a literatura disponível sobre o assunto (ADACHI e HUTCHINGS, 2003; COZZA, 2011; KUSANO *et al.*, 2005; RUTHERFORD, 1997; RUTHERFORD e HUTCHINGS, 1996; TREZONA *et al.*, 2009; TREZONA *et al.*, 2009, entre outros) como fonte de consulta para realização dos ensaios e interpretação dos resultados.

Para facilitar a fixação dos corpos de prova no equipamento, utilizaram-se as amostras seccionadas em quadrantes, conforme ilustrado anteriormente na Figura 94. Estas amostras foram fixadas na mesa-morsa do equipamento, a qual encontra-se em um plano inclinado cujo ângulo é definido pela carga (força normal) aplicada durante o ensaio. Sobre o corpo de prova rotaciona uma esfera (contra-corpo) de diâmetro determinado, sendo que, na zona de contato entre ambos, é interposta uma pasta/suspensão abrasiva (vide detalhe ilustrado na Figura 96). O movimento relativo entre os componentes do sistema tribológico associado a força normal aplicada pelo contra-corpo, promove a formação de crateras de desgaste. A análise destas crateras é utilizada para determinar o comportamento ao desgaste do material analisado (volume, coeficiente e taxa de desgaste), e o mecanismo de desgaste (rolamento, riscamento e/ou micro-rolamento).

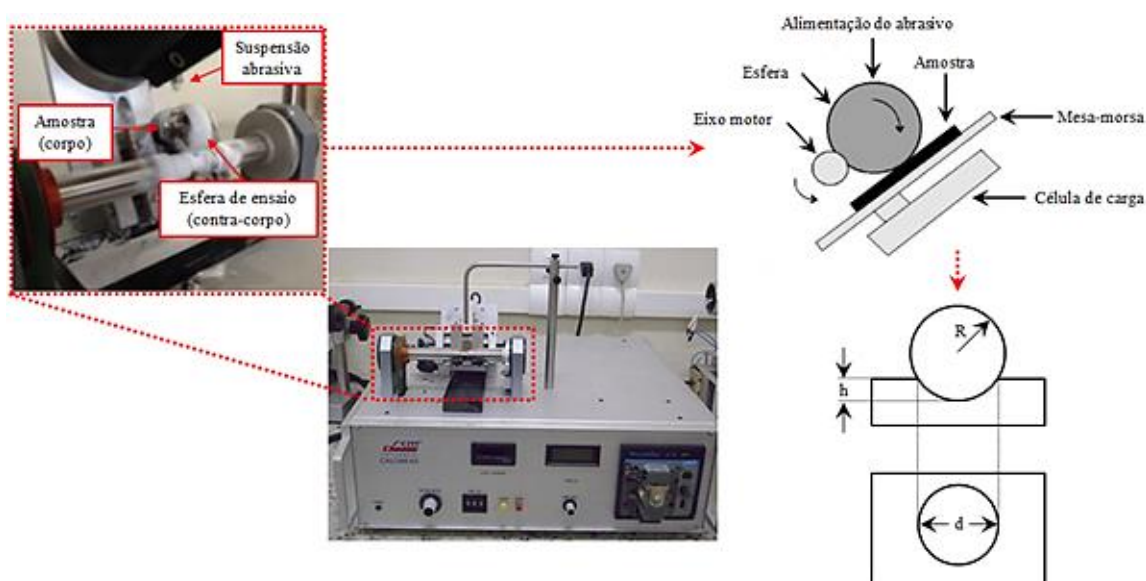


Figura 96. Equipamento de ensaio de desgaste micro-abrasivo do tipo esfera rotativa livre marca CSM modelo CaloWear.

Os ensaios de desgaste micro-abrasivo foram realizados utilizando-se uma esfera de aço *AISI 52100* de 25,4 mm de diâmetro feita de aço *AISI 52100*. O meio abrasivo empregado foi uma suspensão abrasiva de alumina (Al_2O_3). De modo a evitar a segregação e decantação do abrasivo, a suspensão foi continuamente agitada durante os ensaios, por meio de agitador magnético (marca IKA[®] modelo Color Squid), acoplado ao aparelho de micro-abrasão. A suspensão abrasiva foi bombeada até a interface esfera/amostra, utilizando-se uma bomba peristáltica. A vazão do abrasivo foi fixada em uma gota a cada cinco segundos (0,2 gotas/s). Os ensaios foram realizados em distâncias de rolamento de, aproximadamente, 2,6; 5,2; 7,8; 10,4; 15,6; 31,0; 46,9; 62,4; 78,5; e 104,2 m. Após ensaio realizado para cada distância de rolagem percorrida, as amostras foram retiradas da mesa-morsa e limpas em banho de ultrassom com álcool etílico, e secadas em fluxo de ar quente. Na sequência deste procedimento, o diâmetro (b) da cratera de desgaste foi medido, e a sua morfologia analisada por meio de um microscópio confocal a laser (Olympus LEXT OLS 3000). Após a análise, a amostra foi cuidadosamente montada sobre a mesa-morsa em uma posição diferente da anterior, e o ensaio e procedimento de caracterização foi refeito para a distância de rolagem seguinte. A profundidade da cratera de desgaste (h) e seu volume (V), assim como a taxa de desgaste (Q) foram determinadas aplicando as Eqs. (9), (10) e (11) (para o cálculo do coeficiente de desgaste (k), a perda de volume (V) foi normalizada pelo produto entre o raio da esfera (R), carga de ensaio (F_N) e a distância total de deslizamento (L – Eq. (12)), conforme a (Eq. (12)) (RUTHERFORD e HUTCHINGS, 1996). Os valores considerados foram determinados como sendo a média de três medidas.

$$h = \frac{b^2}{8R} \quad (9)$$

$$V \approx \frac{\pi * b^4}{64R} \quad (10)$$

$$Q = \frac{V}{L} \quad (11)$$

$$L = \frac{19,95 * \phi * n''}{\sqrt{\frac{\phi^2}{4} - 25}} \quad (12)$$

$$k = \frac{V}{L * F_N} = \frac{\pi * b^4}{64R * L * F_N} \quad (13)$$

onde ϕ corresponde ao diâmetro da esfera de ensaio, e n'' velocidade de rotação do eixo motor.

Para determinar a condição de ensaio para todas as amostras, num primeiro momento, a intensidade do desgaste gerado no corpo de prova cementado na condição VTA₁₂₄₅₀ foi avaliada em termos das seguintes variáveis de ensaio: carga (força normal), velocidade de rotação do eixo motor, e tamanho das partículas abrasivas. Dessa forma, foram estudadas as cargas de 0,1; 0,3 e 0,5 N; velocidade de rotação do eixo motor de 80, 120 e 160 rpm ($\approx 0,10$; $0,16$ e $0,21$ m/s, respectivamente); e partículas abrasivas com tamanhos de 0,05; 0,3 e 1,0 μm e densidade de 0,11 g/cm³ (pH: 9,3). Na Tabela 18 são sumarizadas as especificações para realização dos ensaios de desgaste micro-abrasivo na configuração esfera rotativa livre. Posteriormente, definidos os parâmetros de ensaio tribológico que geraram a condição de desgaste mais severa (definidos a partir do estudo das variáveis descritas anteriormente), os ensaios foram realizados para as demais amostras empregando-se uma carga de 0,5 N, suspensão abrasiva com partículas de tamanho médio de 1,0 μm , e velocidade de rotação do contra-corpo de 80 rpm (vide resultados apresentados no Apêndice D).

Tabela 18. Parâmetros empregados para realização dos ensaios de desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre

Configuração	Variável	Valor	
Esfera rotativa livre	Força aplicada	0,1; 0,3 e 0,5 N	
	Velocidade de deslizamento	0,10; 0,16 e 0,21 m/s	
	Distância de deslizamento	2,60 a 78,51 m	
	Temperatura	ambiente ($25 \pm 5^\circ \text{C}$)	
	Atmosfera	ambiente ($60 \pm 5\%$)	
	Abrasivo	Suspensão de Al_2O_3	
	Concentração do abrasivo	0,11 g/cm ³	
	Dimensões do abrasivo	0,05; 0,3 e 1,0 μm	
	Variável resposta	Diâmetro e/ou volume da cratera desgastada	
	Características do ensaio	Material	AISI 420 cementado
		Dimensão	1/4 dos discos de 50,8 mm
		Dureza	6 a 17 GPa
		Rugosidade	0,1 a 0,4 μm
	Características do corpo	Material	Esfera de AISI 52100
Dimensão		25,4 mm	
Dureza		8,4 Gpa	
Rugosidade		Polida	

É importante salientar que um mesmo contra-corpo (esfera) foi utilizado para ensaiar as amostras que compõe cada ciclo de tratamento das séries estudadas (vide classificação das séries e ciclos feita na Tabela 13). Essa metodologia foi adotada para eliminar a influência do desgaste da esfera sobre os resultados, conforme indicado por Allsopp *et al.* (1998).

B.8 – Parâmetros e procedimentos empregados no ensaio de desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco

Os ensaios de desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco foram realizados em um tribômetro marca CSM (Figura 97.), em condições não lubrificadas. Os ensaios foram desenvolvidos seguindo as orientações da norma *ASTM G-99-95*. O contra-corpo utilizado constituiu uma esfera de alumina (Al_2O_3) com 6 mm de diâmetro. A carga (força normal) empregada foi de 5,0 N, a uma velocidade de deslizamento de 0,05 m/s, para uma distância de desgaste de deslizamento de 1000 m. Na Tabela 19 são sumarizados os parâmetros empregados para realização dos ensaios de desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco.

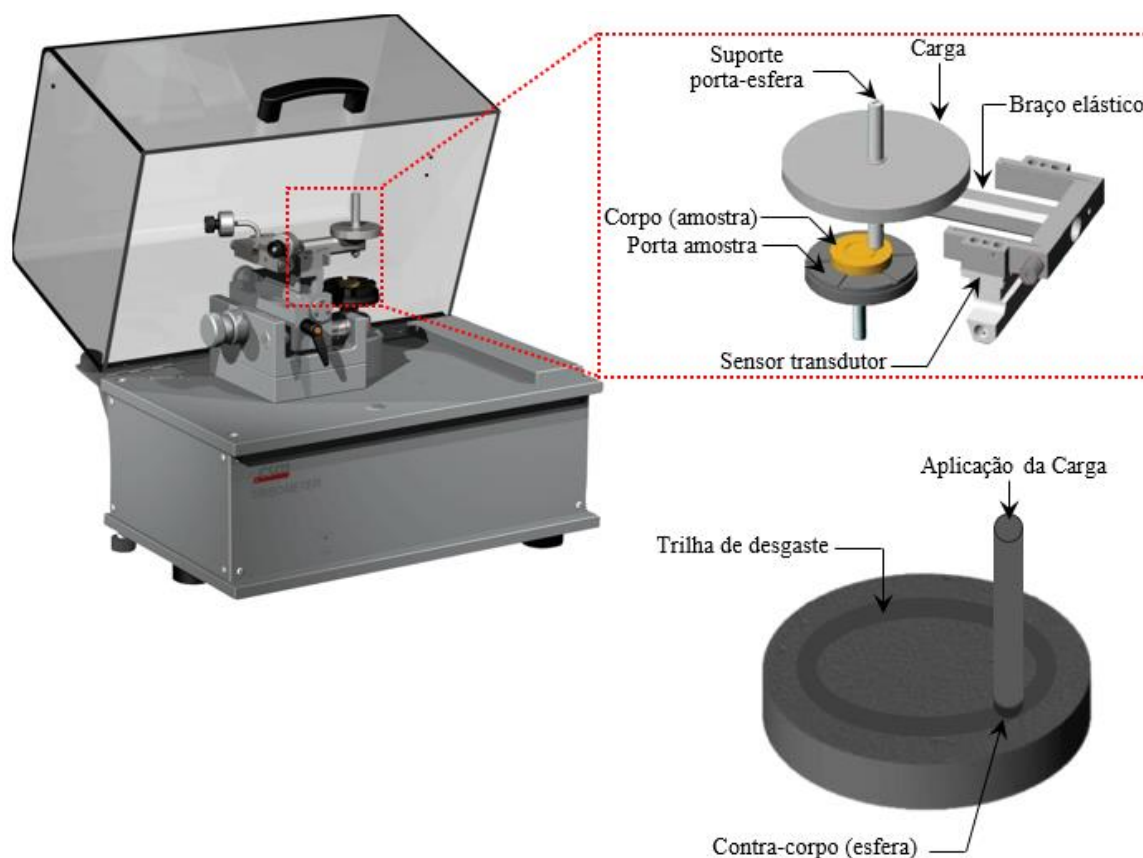


Figura 97. Equipamento de ensaio de desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco marca CSM.

Tabela 19. Parâmetros empregados para realização dos ensaios de desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco

Configuração		Variável	Valor
Esfera sobre disco	Características do ensaio	Força aplicada	5,0 N
		Velocidade de deslizamento	0,05 m/s
		Distância de deslizamento	1000 m
		Diâmetro da trilha de desgaste	13±0,1 mm
		Temperatura	ambiente (25±5° C)
		Umidade relativa	ambiente (60±5%)
		Variável resposta	Coefficiente de desgaste coeficiente de atrito
	Características do corpo	Material	AISI 420 cementado
		Dimensão	discos de 50,8 mm
		Dureza	6 a 17 GPa
		Rugosidade	0,1 a 0,4 µm
	Características do contra-corpo	Material	Esfera de alumina
		Dimensão	6 mm
		Dureza	14±2 Gpa
Rugosidade		Polida	

A morfologia das pistas desgastadas foram analisadas por meio de microscopia confocal a laser (Olympus LEXT OLS 3000) e microscopia eletrônica de varredura (Zeiss EVO MA15). O primeiro equipamento citado também foi utilizado na determinação das dimensões das trilhas de desgaste por meio de perfilometria. Tendo em vista a não uniformidade na largura das trilhas, adotou-se a metodologia descrita por Aoh e Chen (2001), para a determinação do seu volume (volume de desgaste). Os autores citados sugeriram a divisão do caminho circular em quatro quadrantes, e a determinação da área da trilha desgastada em vários pontos ao longo de cada quadrante. Ao total, foram realizadas dez medições da área das trilhas para cada quadrante analisado (totalizando 40 medidas por amostra), de forma a obter um valor médio e representativo da área da seção transversal das trilhas (A_{ST}) (vide detalhe da Figura 98). O valor médio obtido foi multiplicado pelo perímetro (P) da pista de desgaste (perímetro linear percorrido durante o teste – Figura 98), determinando, assim, uma estimativa média do volume de material perdido (volume desgastado – V) (Eq. (14)). O raio de teste empregado foi de 6,5 mm (diâmetro de 13 mm). Para o cálculo do coeficiente de desgaste, o valor do volume desgastado foi normalizado pelo produto entre a carga de ensaio (F_N) e a distância total de deslizamento (L) para cada condição testada, conforme a equação de Archard (Eq. (15)) (HUTCHINGS, 1992):

$$V = A_{ST} \cdot P \quad (14)$$

$$k = \frac{V}{L \cdot F_N} \quad (15)$$

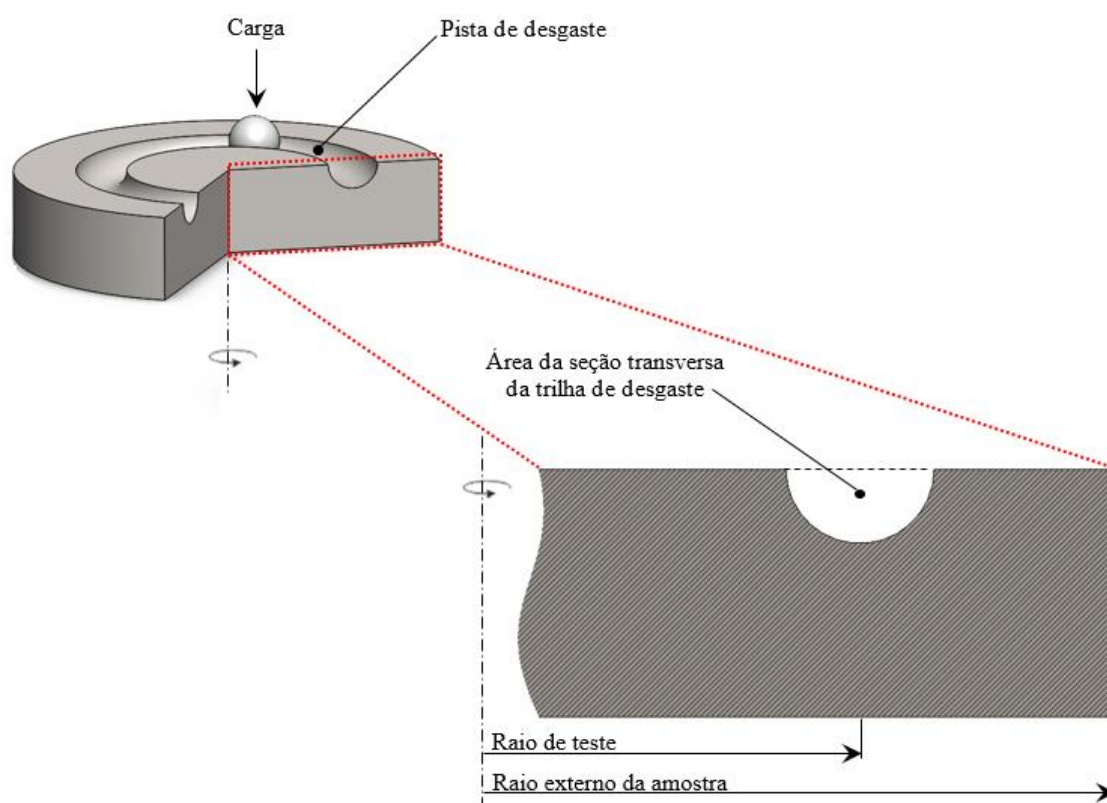


Figura 98. Esquema representativo da medição da perda de volume das trilhas de desgaste por perfilometria.

APÊNDICE C: RESULTADOS COMPLEMENTARES

Neste apêndice são apresentadas informações que complementam os resultados da caracterização microestrutural já apresentados no corpo do texto para as séries VTA ciclo 12 h e VTO ciclo 400 °C (seção 4.1), sendo estas apresentações aqui nas seções C.1 e C.3, respectivamente. Igualmente, são descritos os resultados obtidos a partir das caracterizações microestruturais, mecânicas, eletroquímicas e tribológicas realizadas nas amostras que compõem as séries VTA ciclo 8 h e VTO ciclo 450 °C, sendo estes apresentados, nesta ordem, nas seções C.2 e C.4 deste apêndice.

C.1 – Série VTA ciclo 12 h

C.1.1 – Espessura da camada

Na Tabela 20 são apresentados os valores nominais das medidas da espessura da camada externa para as amostras da série VTA ciclo 12 h. A média destes valores foi apresentada anteriormente na Tabela 4.

Tabela 20. Medidas de espessura da camada externa em diferentes pontos para as diferentes temperaturas para os tratamentos da série VTA ciclo 12 h.

Série	VTA ₁₂			
	350°C	400°C	450°C	500°C
M1	1,79	2,36	2,48	3,5
M2	1,82	2,14	2,73	3,31
M3	1,63	2,25	2,56	3,66
M4	1,95	2,03	2,73	3,46
M5	1,68	2,23	2,68	3,69
M6	1,87	2,48	2,95	3,58
M7	1,72	2,26	2,83	3,78
M8	2,02	2,18	2,24	3,44
M9	1,99	2,23	2,55	3,38
M10	1,86	2,57	2,89	3,47
Média	1,833	2,273	2,664	3,527
DP	0,131	0,159	0,212	0,147

C.1.2 – Difração de raios X

Nas Tabela 21 e Tabela 22 são sumarizadas as fases, seus ângulos de reflexão, sua simetria, seus índices de Miller, o espaçamento interplanar, sua intensidade e o pdf do banco

de dados do *JCPDS* a partir do qual a identificação foi realizada. Estas compilações correspondem aos dados apresentados nas Figura 25 e Figura 27, para os ensaios de DRX nas configurações θ - 2θ e ângulo de incidência rasante, respectivamente.

Tabela 21. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração θ - 2θ das amostras cementadas por plasma por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C

VTA ₁₂								
Série	n °	Fase	θ - 2θ	Simetria	h k l	d	I	N° do pdf
NC	1	α' (C _{0,055} Fe _{1,945})	44,1817	Tetragonal	1 0 1	2,0482	100	44-1290
VTA ₁₂ 350	2	α' C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	,9775	65	34-0001
VTA ₁₂ 400	1	α' C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,9628	Ortorrômbica	2 1 1	1,9725	476	76-1877
VTA ₁₂ 450	1	α' C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	40,6214	Ortorrômbica	2 0 1	2,2191	172	77-0255
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	,9775	65	34-0001
VTA ₁₂ 500	3	Fe- α	44,28	Cúbica	110	2,0268	100	85-1410
	4	Fe ₃ C	37,7673	Ortorrômbica	1 1 2	2	75	03-0989
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	40,6214	Ortorrômbica	2 0 1	2,2191	172	77-0255
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
	4	Fe ₃ C	48,7653	Ortorrômbica	1 1 3	1,8659	122	85-0871
	4	Fe ₃ C	55,968	Ortorrômbica	2 1 2	1,6416	10	34-0001
	5	Cr ₂₃ C ₆	37,7673	Cúbica	4 2 0	2,3800	50	03-1176
	5	Cr ₂₃ C ₆	48,1027	Desconhecida	—	1,8900	60	03-1172
	5	Cr ₂₃ C ₆	51,5943	Cúbica	6 0 0	1,7700	25	03-1176
	5	Cr ₂₃ C ₆	57,557	Cúbica	6 2 2	1,6000	25	03-1176
	6	Cr ₇ C ₃	39,4909	Hexagonal	4 1 1	2,2800	70	11-0550
	6	Cr ₇ C ₃	48,1027	Desconhecida	—	1,8900	10	06-0683

Tabela 22. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração ângulo rasante das amostras cementadas por plasma por 12 h a 350, 400, 450 e 500° C

VTA ₁₂								
Série	n °	Fase	θ - 2θ	Simetria	h k l	d	I	N° do pdf
VTA ₁₂ 350	1	α' C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômbica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTA ₁₂ 400	1	α' C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômbica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômbica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001

VTA ₁₂ 450	1	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômbica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômbica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTA ₁₂ 500	3	Fe- α	44,28	Cúbica	110	2,0268	100	85-1410
	4	Fe ₃ C	37,7673	Ortorrômbica	1 1 2	2	75	03-0989
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômbica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômbica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
	5	Cr ₂₃ C ₆	37,7673	Cúbica	4 2 0	2,3800	50	03-1176

C.2 – Série VTA ciclo 8 h

C.2.1 – Caracterização microestrutural

Na Figura 99 (a, b, c, d) são apresentadas as micrografias da seção transversal das amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma durante 8 h nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500° C, respectivamente. Nesta, verifica-se um resultado similar ao observado nas micrografias apresentadas na Figura 23: a formação de uma camada superficial com morfologia diferenciada, a qual apresenta-se contínua ao longo da sua extensão, e evidencia maior resistência ao ataque químico utilizado na revelação metalográfica. Conforme descrito anteriormente (e confirmado pelos dados de DRX apresentados à frente nas Figura 101, Figura 102, e Figura 103), as camadas produzidas nos tratamentos realizados entre as temperaturas de 350 a 450° C são constituídas pelas fases Fe₃C e α'_C . Já à amostra cementada na temperatura de 500° C, ocorreu uma intensa precipitação de carbonetos de cromo (suposição está que está de acordo com os resultados de DRX apresentados adiante), a qual é evidenciada pela presença das regiões escuras ao longo da camada externa. Esse resultado indica a ocorrência da decomposição da fase α'_C e formação das fases α -Fe, M₇C₃ e M₂₃C₆. Estas fases são mais estáveis que a α'_C , e a sua formação é favorecida pelas condições termodinâmicas geradas pela temperatura empregada neste tratamento (500° C). O fato da camada apresentar-se sensitizada é um indicativo da menor resistência à corrosão desta quando comparada ao substrato e às outras condições de tratamento (VTA₈350, 400 e 450). Outrossim, verifica-se que, assim como na micrografia da condição VTA₁₂500 (Figura 23 (d)), a ocorrência de uma camada de difusão para a condição VTA₈500, a qual é evidenciada pela intensidade mais pronunciada do ataque químico na região logo abaixo à camada externa.

Os valores médios da espessura da camada externa (obtidas com recurso de microscopia), para as condições de tratamento cujas micrografias foram apresentadas na Figura 99, são apresentados na Tabela 23. Assim como para os dados apresentados na Tabela 4, verifica-se um incremento da espessura da camada com o aumento da temperatura de tratamento, obedecendo à um comportamento exponencial, sendo esse resultado creditado ao mesmo fenômeno descrito anteriormente. Igualmente, nota-se que o desvio padrão da média dos valores da espessura da camada externa apresentam-se bastante baixos, indicando a uniformidade desta ao longo da sua extensão. Ainda, comparando-se os valores dos dados apresentados na Tabela 4 com àqueles apresentados na Tabela 23, pode-se constatar que aqueles apresentam-se maiores aos apresentados nesta. Isso se deve, ao tempo mais prolongado de tratamento, pois, como se sabe, a espessura da camada é proporcional à raiz quadrada do produto entre o coeficiente de difusão e o tempo de tratamento, conforme discutido em detalhes no tópico 3.4.2.2.

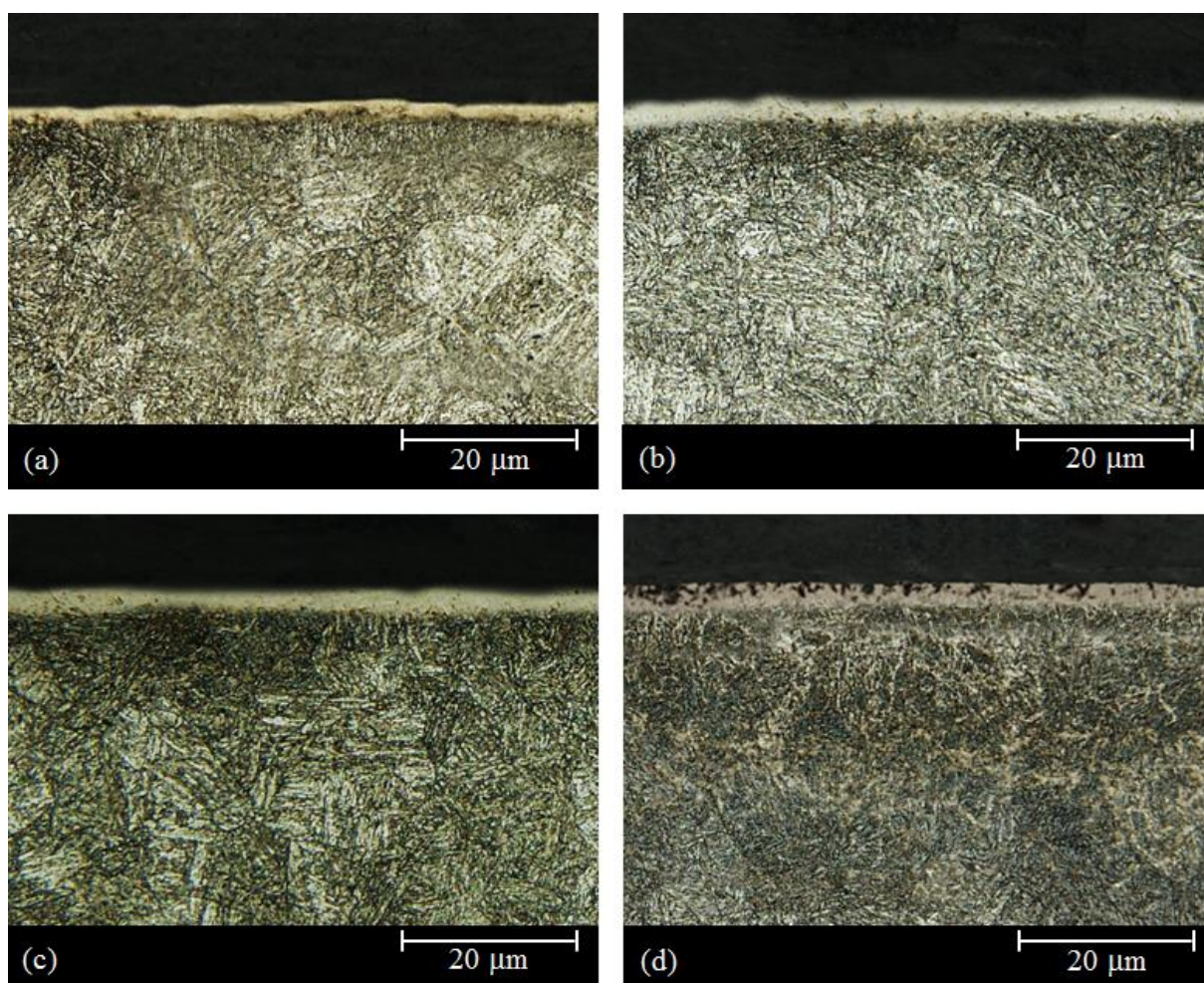


Figura 99. Micrografia da seção transversal das amostras cimentadas por 8 h nas temperaturas de: (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa. Reagente: Marble.

Tabela 23. Medidas de espessura da camada externa para as diferentes temperaturas para os tratamentos da série VTA ciclo 8 h.

Série	VTA ₈			
	350°C	400°C	450°C	500°C
Condição				
M1	1,31	2,03	2,27	3,43
M2	1,57	1,73	2,03	3,27
M3	1,74	1,52	2,49	3,54
M4	1,29	1,49	2,39	3,02
M5	1,4	1,86	2,13	3,39
M6	1,6	2,01	2,29	3,65
M7	1,43	1,94	2,58	3,18
M8	1,27	2,07	2,37	3,36
M9	1,63	1,67	1,93	3,21
M10	1,45	1,82	2,09	3,75
Média	1,469	1,814	2,257	3,38
DP	0,159	0,207	0,208	0,223

Na Figura 100 são apresentadas as micrografias dos corpos de prova VTA₈450 e 500 após ataque químico empregado o reagente Nital, sob a mesma metodologia descrita anteriormente. Verifica-se o mesmo constatado na Figura 24: somente a camada cementada obtida para o tratamento realizado a 500° C foi atacada quimicamente, evidenciando a precipitação das fases carbonetos de cromo somente para essa condição.

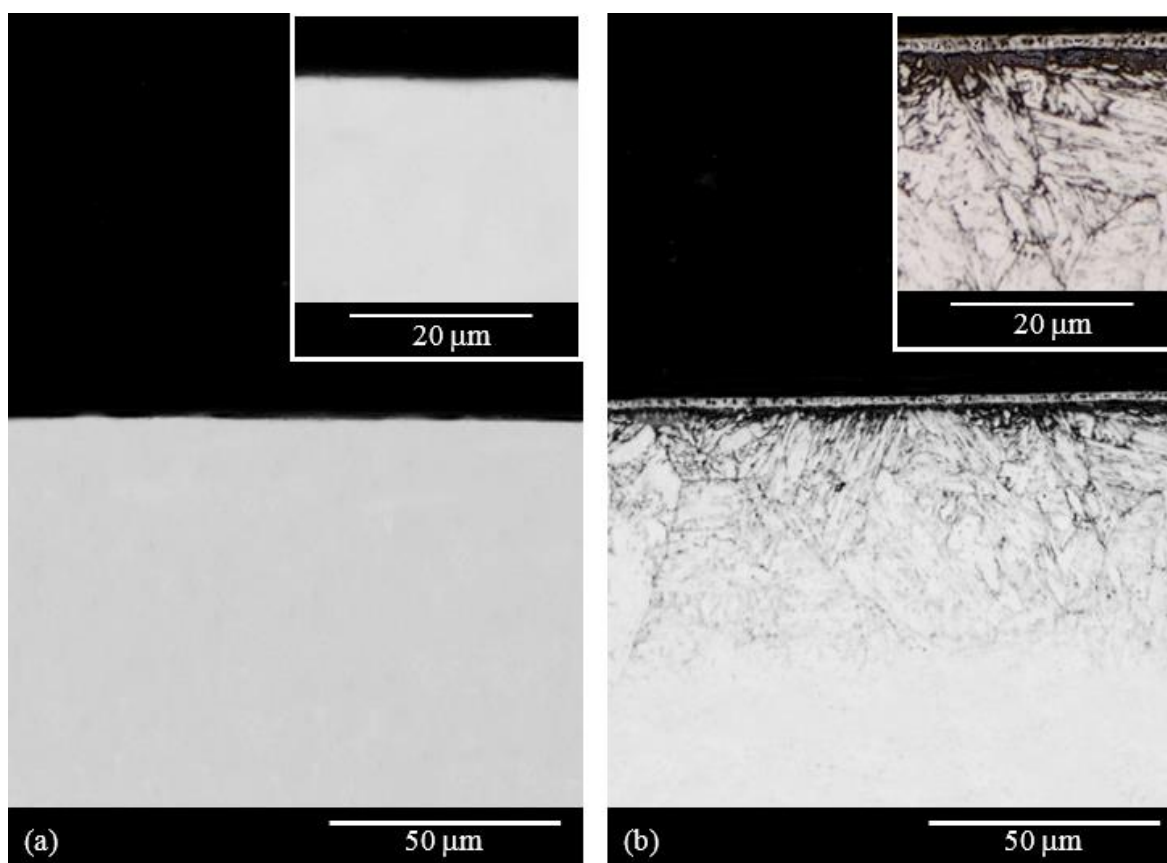


Figura 100. Micrografia da seção transversal das amostras cementadas por 8 h a (a) 450° C e (b) 500° C e atacadas quimicamente utilizando o reagente Nital-10%

Os dados de DRX na configuração θ - 2θ das amostras não tratada e cementadas por 8 h nas temperaturas entre 350 a 500° C são apresentadas na Figura 101. Os padrões aqui apresentados são similares àqueles apresentados na Figura 25. Para os tratamentos realizados entre as temperaturas de 350 a 450° C, verificam-se reflexões de picos referentes à fase Fe_3C , como também, o deslocamento para ângulos menores do pico relativo à fase α' (associado ao seu alargamento e diminuição da sua intensidade), indicando a ocorrência do enriquecimento da martensita com carbono. Além disso, pode-se notar que para a condição VTA_{8500} ocorreu, também, a formação de fases referentes aos carbonetos de cromo, os quais foram identificados como sendo o Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 . Para esta condição, o pico α'_C desapareceu dando lugar à fase α -Fe (ferrita). Em concordância com o argumento descrito previamente, isso se deve ao carbono, inicialmente presente no reticulado cristalino da martensita, tenha se combinado com o Cr, formando precipitados desta fase quando na aplicação da temperatura de cementação de 500° C, resultando na decomposição da fase TCC e formação da fase CCC devido à "saída" do carbono da solução sólida. Na Tabela 24, é apresentado um resumo das fases metalúrgicas evidenciadas pelos padrões de DRX da Figura 101.

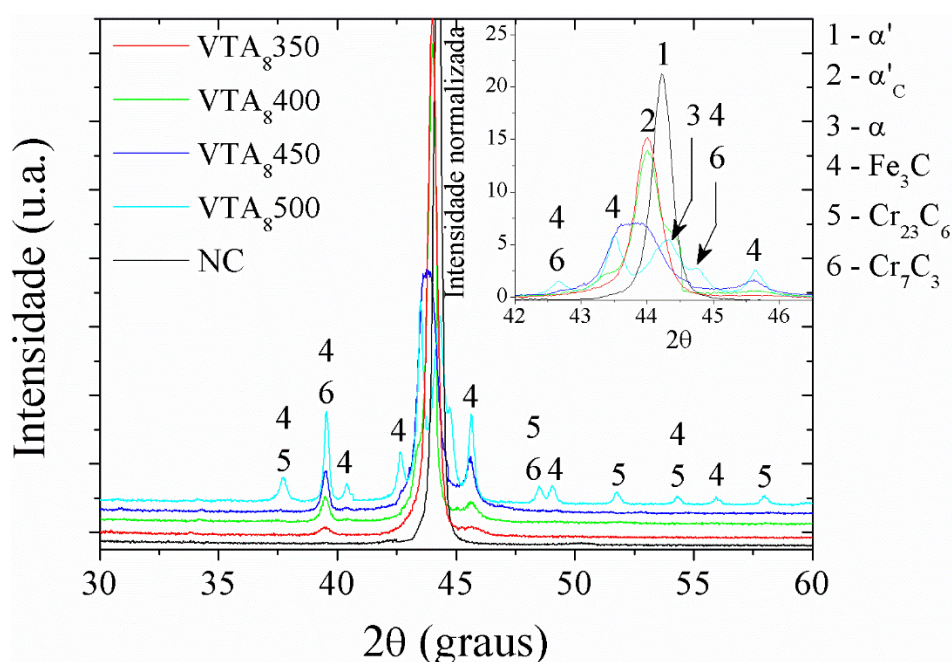


Figura 101. Padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ das amostras não tratada e cementadas por plasma durante 8 h a 350, 400, 450 e 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Tabela 24. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração $\theta-2\theta$ das amostras cementadas por plasma por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C

VTA ₈								
Série	n °	Fase	$\theta-2\theta$	Simetria	h k l	d	I	N° do pdf
NC	1	α' (C _{0,055} Fe _{1,945})	44,1817	Tetragonal	1 0 1	2,0482	100	44-1290
VTA ₈ 350	2	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTA ₈ 400	2	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,9628	Ortorrômbica	2 1 1	1,9725	476	76-1877
VTA ₈ 450	1	α' (C _{0,055} Fe _{1,945})	44,1817	Tetragonal	—	—	—	—
	2	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
		Fe ₃ C	40,6214	Ortorrômbica	2 0 1	2,2191	172	77-0255
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTA ₈ 500	3	Fe- α	44,28	Cúbica	110	2,0268	100	85-1410
	4	Fe ₃ C	37,7673	Ortorrômbica	1 1 2	2	75	03-0989
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	40,6214	Ortorrômbica	2 0 1	2,2191	172	77-0255
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
	4	Fe ₃ C	48,7653	Ortorrômbica	1 1 3	1,8659	122	85-0871
	4	Fe ₃ C	54,3914	Ortorrômbica	0 4 0	1,6854	127	72-1110
	4	Fe ₃ C	55,968	Ortorrômbica	2 1 2	1,6416	10	34-0001
	5	Cr ₂₃ C ₆	37,7673	Cúbica	4 2 0	2,3800	50	03-1176
	5	Cr ₂₃ C ₆	48,1027	Desconhecida	—	1,8900	60	03-1172
	5	Cr ₂₃ C ₆	51,5943	Cúbica	6 0 0	1,7700	25	03-1176
	5	Cr ₂₃ C ₆	54,3805	Cúbica	6 2 0	1,6857	2	35-0783
	5	Cr ₂₃ C ₆	57,557	Cúbica	6 2 2	1,6000	25	03-1176
	6	Cr ₇ C ₃	39,4909	Hexagonal	4 1 1	2,2800	70	11-0550
	6	Cr ₇ C ₃	42,6109	Hexagonal	2 0 2	2,1200	70	11-0550
	6	Cr ₇ C ₃	48,1027	Desconhecida	—	1,8900	10	06-0683
7	Fe ₂ C	42,6109	Ortorrômbica	1 1 1	2,1200	100	26-0782	

Na Figura 94 são ilustrados os padrões de difração de raios X de varreduras realizadas nas profundidades de 1,8; 14,7; e 39,4 μm , obtidas após sucessivas remoções de material por polimento no corpo de prova da condição VTA₈450. Assim como nos dados apresentados na Figura 26, pode-se notar que os picos de Fe₃C desapareceram após a retirada de material da superfície à uma distância superior a 1,8 μm , restando somente os picos referentes a fase α'_C (os quais apresentam largura decrescente com a profundidade de varredura), e α' (os quais apresentam-se deslocados para ângulos maiores, em comparação com o pico desta fase, evidenciado no padrão da condição NC – curva em preto – evidenciando o efeito do

revenimento do aço). Esse resultado vem a fortalecer o argumento anteriormente apresentado, de que a cementita está presente na camada externa.

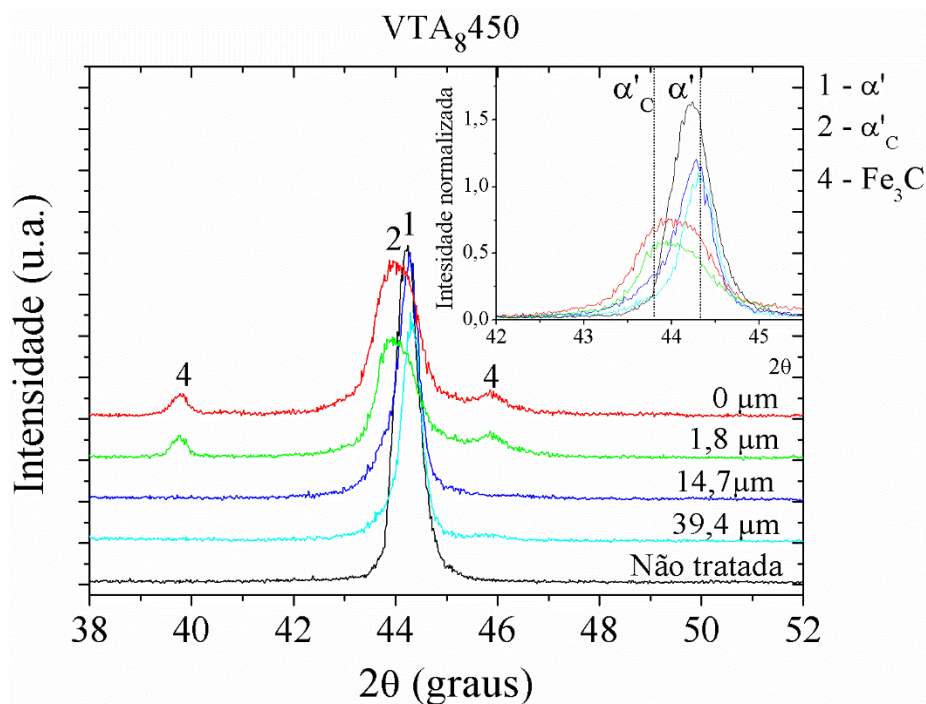


Figura 102. Padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ da amostra não tratada e cementada por plasma durante 8 h a 450° C (VTA₈450). As medidas na amostra tratada foram feitas em diferentes profundidades obtidas após sucessivas remoções de material por polimento a partir da superfície plana.

Os padrões de DRX na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras cementadas por 8 h nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500 °C são apresentados na Figura 103 (a, b, c, d), respectivamente. Assim como nos dados mostrados na Figura 27, pode-se constatar que para o ângulo de incidência de 1° somente picos relacionados à fase Fe₃C são visualizados. Já para os ângulos de incidência de 3 e 5°, os espectros de difração de raios X indicaram além destas fases, a ocorrência da fase α'_C. Na Tabela 25, são resumidas as características das fases indicadas nos padrões de DRX apresentados na Figura 103.

Para a amostra cementada a 500°C, verifica-se a ocorrência de um pico referente à fase Cr₂₃C₆, nas varreduras realizadas nos ângulos de incidência de 3 e 5°. Para o ângulo de incidência de 1°, por outro lado, a ocorrência dessa fase não é verificada. De acordo com argumento previamente apresentado, esse fato pode ser justificado pela baixa concentração desta fase na faixa avaliada à esse ângulo de incidência.

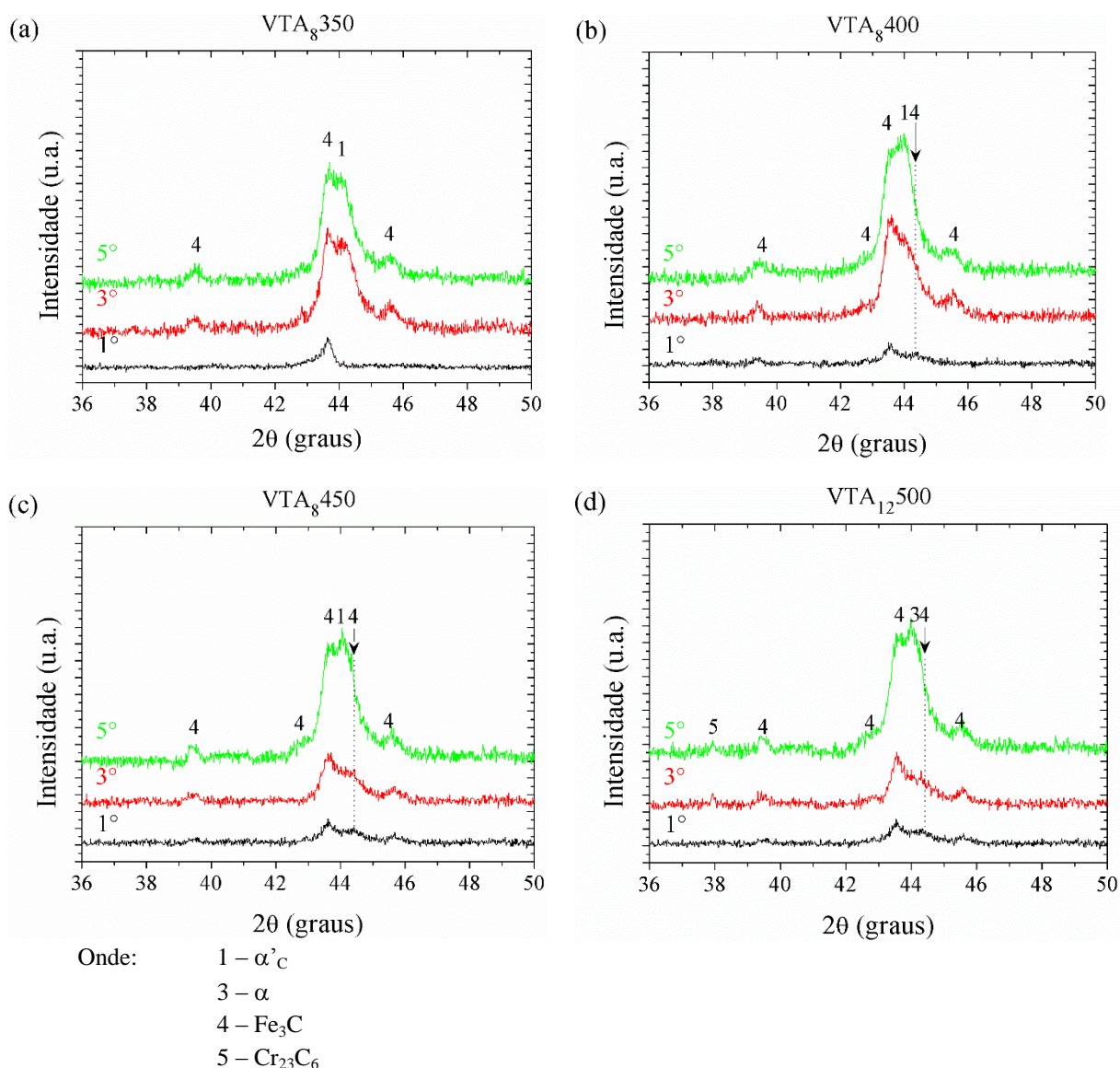


Figura 103. Padrões de difração de raios X na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras não tratada e cementadas por plasma durante 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 ° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Tabela 25. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração ângulo rasante das amostras cementadas por plasma por 8 h a 350, 400, 450 e 500 ° C

VTA ₈								
Série	n °	Fase	θ - 2θ	Simetria	h k l	d	I	N° do pdf
VTA ₈ 350	1	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe_3C	39,7817	Ortorrômica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe_3C	42,8654	Ortorrômica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe_3C	43,7368	Ortorrômica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe_3C	45,8495	Ortorrômica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTA ₈ 400	1	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe_3C	39,7817	Ortorrômica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe_3C	42,8654	Ortorrômica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe_3C	43,7368	Ortorrômica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe_3C	44,5528	Ortorrômica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe_3C	45,8495	Ortorrômica	1 1 2	1,9775	65	34-0001

VTA ₈ 450	1	α'_c	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTA ₈ 500	3	Fe- α	44,28	Cúbica	110	2,0268	100	85-1410
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
	5	Cr ₂₃ C ₆	37,7673	Cúbica	4 2 0	2,3800	50	03-1176

Na Figura 104 é apresentada a rugosidade média da superfície das amostras cementadas por plasma durante 8 h. Assim como observado nas Figura 28 e Figura 29 apresentadas anteriormente, verifica-se um incremento na rugosidade média das amostras após tratamento de cementação. Os valores de Ra obtidos foram de $0,13 \pm 0,01$; $0,18 \pm 0,03$; $0,22 \pm 0,04$ e $0,34 \pm 0,03$ μm , perfazendo, assim, aumentos percentuais de 85, 157, 214 e 385%. Esse aumento da rugosidade é creditado aos mesmos fatores listados anteriormente. Os valores inferiores de Ra para os tratamentos realizados a 8 h quando comparados àqueles efetuados por 12 h, se deve ao menor tempo de exposição das amostras à descarga, estando, assim, um menor tempo susceptíveis ao efeito do *sputtering*.

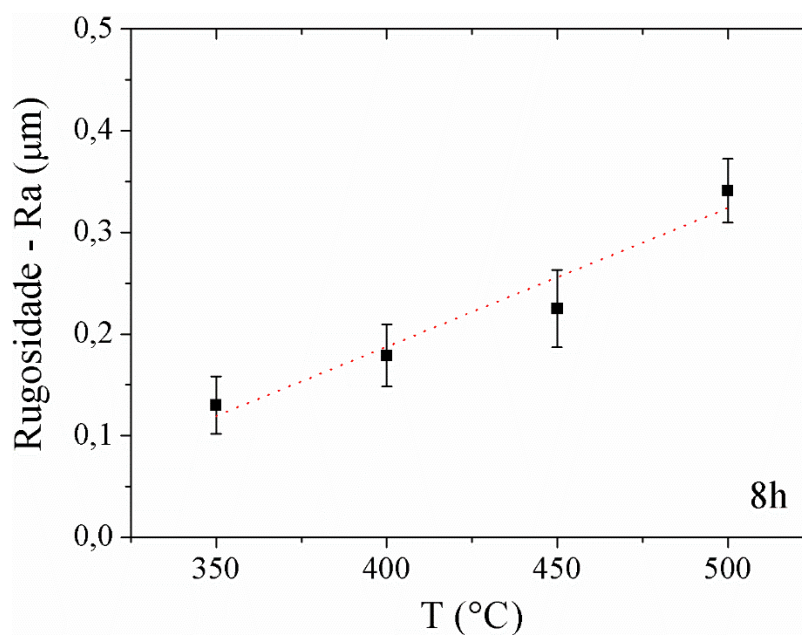


Figura 104. Rugosidade média (Ra) das amostras cementadas por plasma durante 8 h a 350, 400, 450 e 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6}$ Nm³ s⁻¹, e pressão de 400 Pa.

Na Figura 105 são apresentadas as micrografias da superfície das amostras tratadas. Por meio desta é possível notar a alteração da morfologia da martensita em função do incremento da temperatura de tratamento, passando de martensita em ripas para do tipo placas com o aumento da temperatura de tratamento, estando este resultado associado ao aumento do teor de carbono retido no reticulado cristalino da martensita.

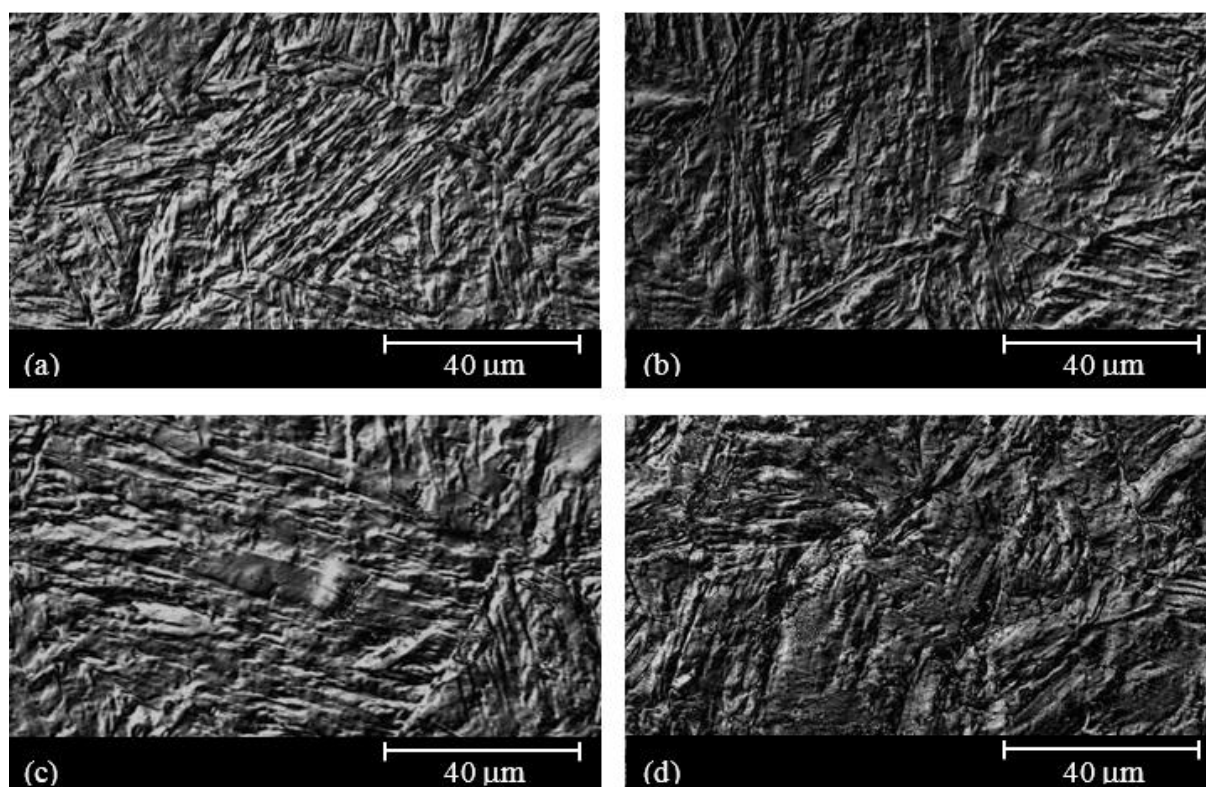


Figura 105. Micrografias da superfície das amostras cementadas por plasma durante 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

C.2.2 – Caracterização mecânica

Na Figura 106 são apresentados os resultados das medidas de dureza de topo e núcleo das amostras cementadas por plasma durante 8 h nas temperaturas entre 350 a 500° C. Assim como nos dados apresentados na Figura 39, também observa-se um acréscimo nos valores de dureza com o aumento da temperatura de cementação. Verifica-se um crescimento linear da

dureza de $627,6 \pm 24$ para $1104,2 \pm 15$ $HV_{0,025}$ no intervalo de 350 a $500^\circ C$ ¹⁷. Verifica-se igualmente um decréscimo nos valores de dureza do núcleo (de $462,8 \pm 32$ para $370,8 \pm 13$ $HV_{0,025}$ entre 350 a $500^\circ C$), o qual se deve ao efeito de revenimento do substrato, que ocorre concomitantemente ao tratamento assistido por plasma. Pode-se notar, comparando-se os valores da dureza do núcleo do ciclo de 8 h com àqueles do ciclo 12^oh, que os valores destes são inferiores aos do primeiro. A razão para isso é o tempo de revenimento, o qual é 4 horas superior para o ciclo de 12 h. Confrontando-se os valores de dureza obtido no topo das amostras com àqueles medidos no núcleo destas, aumentos da ordem de 35, 83, 141 e 220% foram observados para as amostras tratadas por 8 h a 350, 400, 450 e $500^\circ C$, respectivamente.

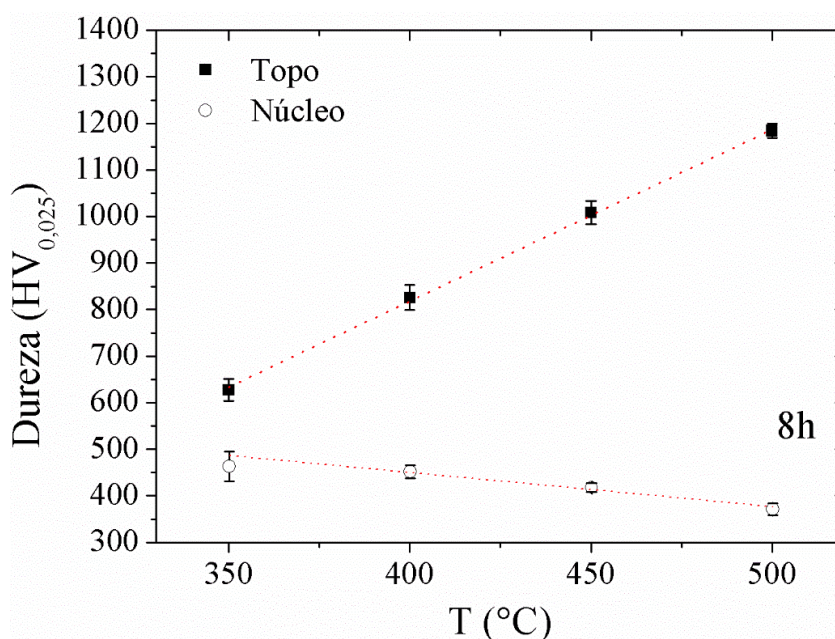


Figura 106. Medidas de dureza na escala Vickers realizadas no topo e núcleo das amostras do aço AISI 420 cementadas durante 8 h a 350, 400, 450 e $500^\circ C$. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Na Figura 107 são apresentados os perfis de dureza das amostras cementadas por plasma durante 8 h em temperaturas entre 350 e $500^\circ C$. Em todas as condições estudadas, verifica-se uma diminuição suave da dureza da superfície em direção ao núcleo, assim como verificado na Figura 40. Durezas de 578 ± 20 , 716 ± 31 , 861 ± 17 e 1021 ± 10 $HV_{0,01}$ foram verificadas a uma profundidade de 5 μm para as amostras tratadas a 350, 400, 450 e $500^\circ C$,

¹⁷ Para as condições de 350, 400, 450 e $500^\circ C$ por 8 h, foram calculados, nesta ordem, valores de profundidade de 2,10; 1,88; 1,74 e 1,58 μm para a carga de 25 gf. Conforme visto na Tabela 23, os valores de espessura da camada externa, para estas condições foram de 1,4; 1,8; 2,2 e 3,3; respectivamente.

respectivamente. Igualmente, profundidades de endurecimento em torno de 25, 40, 55 e 65 μm (sendo esta profundidade determinada a partir do ponto onde a dureza medida atinge o valor da dureza do núcleo da amostra), podem ser estimadas para estas condições. Finalmente, a dureza média do núcleo das amostras foi de 473 ± 3 , 464 ± 2 , 416 ± 2 e 373 ± 3 , para as temperaturas de cementação de 350, 400, 450 e 500° C, respectivamente. Esse resultado está em concordância com àquele apresentado na Figura 106, para as medidas de dureza realizadas no núcleo das amostras cementadas, confirmando, assim, o efeito do revenimento anteriormente verificado.

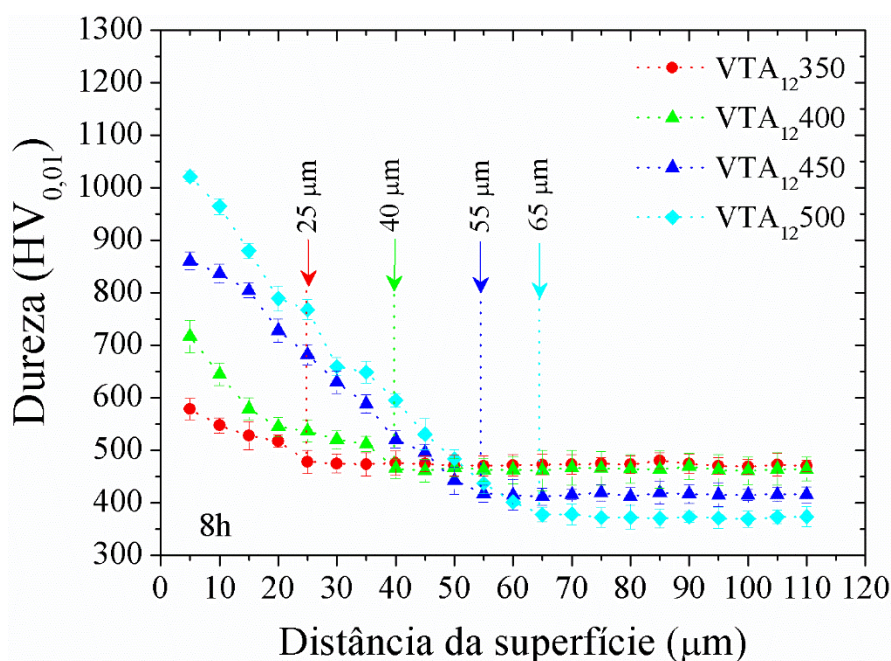


Figura 107. Perfil de dureza na escala Vickers das amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma durante 8 h a 350, 400, 450 e 500° C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Na Figura 108 (a, b, c, d) são apresentadas, nesta ordem as macrografias com a superposição dos valores de dureza ao longo da superfície das amostras cementadas por 8h a 350, 400, 450 e 500° C. Verifica-se a manutenção do mesmo padrão já evidenciado anteriormente na Figura 41 para as amostras da série VTA ciclo 12 h: a coloração grafite da superfície cementada, a uniformidade dos valores de dureza ao longo da superfície tratada, e a ocorrência do efeito de borda. Neste caso, assim como para aquele caso, o efeito de borda foi evidenciado pelos valores de dureza medidos nas extremidades da superfície da amostra, sendo que não foram verificadas alterações significativas na morfologia da microestrutura do material nesta região. Conforme relatado anteriormente, esse fenômeno se deve em função da

distorção da descarga elétrica ao longo da aresta da amostra, e à consequente alteração na distribuição da energia dos íons incidentes nestas regiões.

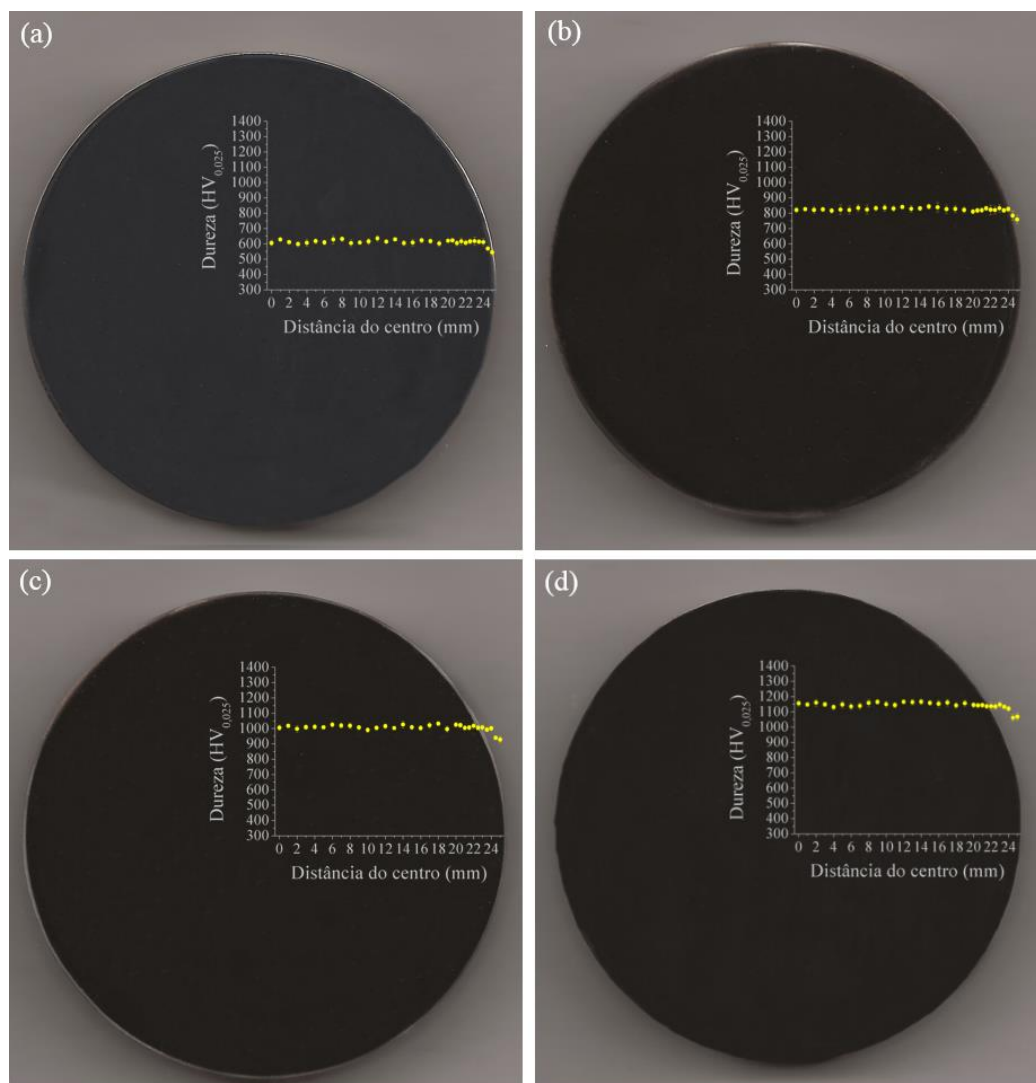


Figura 108. Macrografias, uniformidade da dureza ao longo da superfície e efeito de borda revelado pelas medidas de dureza através da superfície das amostras cementadas por 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500° C.

Na Figura 109 (a) são apresentados os valores das medidas de nanodureza em função da profundidade de penetração para as amostras cementadas por 8 h entre 350 a 500° C. Na região próxima à superfície, uma diferença notável entre os valores de dureza das amostras tratadas pode ser observado, quando comparado ao valor da amostra não tratada (5 GPa). Incrementos de dureza de cerca de 6 à 13,5 GPa foram observados para as amostras tratadas nas condições aqui estudadas. Assim como observado previamente na Figura 42, para as condições de tratamento entre 350 a 450°C, um suave decréscimo nos valores de nanodureza pode ser verificado a partir da superfície até uma profundidade em torno de 0,75 μm

(750 nm), com posterior estabilização. Outrossim, para a condição VTA_{8500} verificou-se novamente o efeito da rugosidade (mostrada na Figura 104), e/ou da diferença entre as orientações cristalográficas dos grãos, ou ainda, das estequiometrias entre as partículas de segunda fase, sobre os valores de nanodureza, da mesma forma como indicado anteriormente na Figura 42.

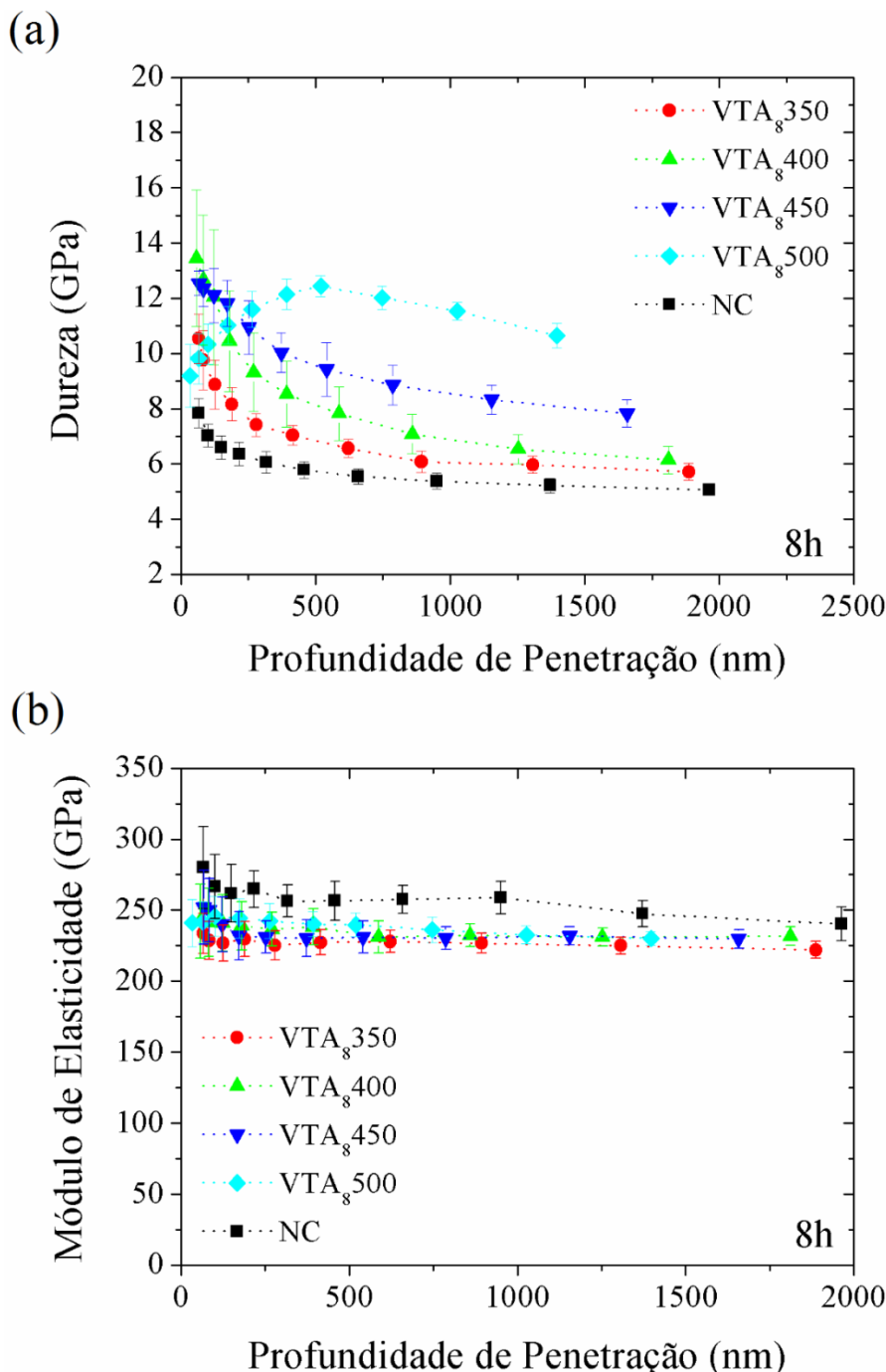


Figura 109. (a) Nanodureza e (b) módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma durante 8 h a 350, 400, 450 e 500 °C. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

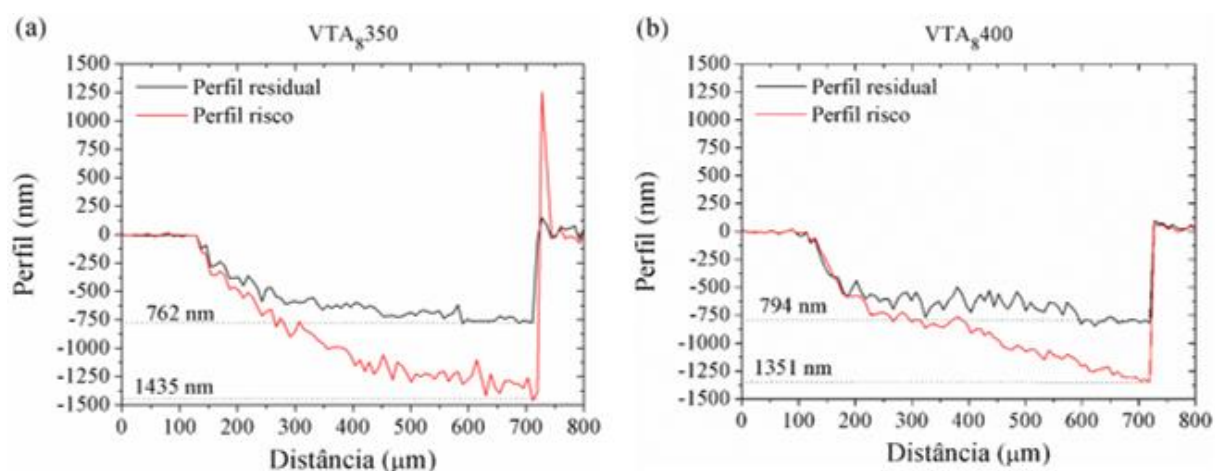
O módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras cementadas por 8 h em temperaturas entre 350 a 500° C também foi apresentado na Figura 109 (b). Verifica-se que as amostras tratadas nas condições em questão apresentam valores similares de módulo de elasticidade, sendo estes na ordem de 240 GPa em média. Pode-se verificar, também, que os valores do módulo de elasticidade das amostras cementadas são, em média, inferiores àquele obtido para a amostra não tratada, confirmando a tendência já observada na Figura 42 (b). Da mesma forma que para aquele caso, é importante esclarecer que embora haja uma diferença entre os valores médios de módulo de elasticidade medidos para as amostras cementadas quando em comparação a não tratada, as dispersões entre as medidas se sobrepõem.

Na Tabela 26 são apresentados os valores das razões H/E e H^3/E^2 e da estimativa da recuperação elástica (W_e) do material tratado nas diferentes condições estudadas neste ciclo, sendo este último definido pela razão entre a profundidade máxima de penetração (h_{max}), e a profundidade do recuo residual (h_f), determinados por meio de dados levantados a partir do ensaios de nanoriscamento Figura 110. Para efeito de comparação, os mesmos dados são apresentados para a condição de referência (não tratado – NC). Assim como apresentado na Tabela 6, verifica-se um aumento nos valores das relações H/E e H^3/E^2 com o incremento da temperatura de tratamento, sendo os valores destas para as amostras cementadas sempre superiores àquele observado para a condição não tratada. Conforme já explicado anteriormente, esses resultados evidenciam um incremento na resistência ao desgaste com o aumento da temperatura de tratamento. Porém, segundo os resultados apresentados na seção C.2.4, essa constatação não é válida para a condição de tratamento por 500 °C. Isso possivelmente está relacionado a diferença entre a magnitude das cargas envolvidas em cada um dos ensaios, e a morfologia da superfície tratada nessa condição. Da mesma maneira, verifica-se que a recuperação elástica das amostras cementadas é superior à do material de referência, indicando uma maior capacidade do material tratado de absorver energia e liberá-la ao ambiente, sem sofrer uma deformação plástica significativa. Apesar dos valores de W_e das amostras tratadas no ciclo de 12 h serem estatisticamente iguais aos do ciclo de 8 h, pode-se observar uma tendência dos valores de W_e crescerem com o incremento do tempo de tratamento. Esse resultado indica que o aumento do teor de elementos intersticiais no reticulado cristalino da martensita, promove uma melhora no limite de escoamento do material tratado. Por fim, pode-se notar uma diminuição da profundidade máxima de penetração (h_{max}) com o acréscimo da temperatura de tratamento, evidenciando um aumento gradativo na resistência ao riscamento, o que está relacionado com o incremento da dureza do material com a temperatura de tratamento, conforme ilustrado previamente nas Figura 106, Figura 107, e Figura 109 (a).

Tabela 26. Razões H/E e H^3/E^2 , profundidade máxima de penetração (h_{max}), profundidade do recuo residual (h_f), e recuperação elástica (W_e) das amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma durante 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C.

Condição	H/E	H^3/E^2 (GPa)	h_f (nm)	h_{max} (nm)	W_e (%)
NC	$0,022 \pm 0,003$	$0,0028 \pm 0,0005$	841	1512	19 ± 04
350° C	$0,028 \pm 0,002$	$0,0049 \pm 0,0012$	762	1435	46 ± 12
400° C	$0,030 \pm 0,004$	$0,0072 \pm 0,0020$	794	1351	44 ± 07
450° C	$0,039 \pm 0,004$	$0,0135 \pm 0,0040$	604	1180	44 ± 06
500° C	$0,049 \pm 0,002$	$0,0280 \pm 0,0042$	562	1120	47 ± 09

Na Figura 110 (a, b, c, d) são ilustrados os perfis de penetração obtidos a partir dos ensaios de nanorisco realizados sobre as amostras cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C, respectivamente. Verifica-se que as profundidades dos riscos são decrescentes com o incremento da temperatura de tratamento, confirmando a tendência evidenciada anteriormente na Figura 43 para o ciclo de tratamento por 12 h. Esse decréscimo no valor da profundidade do risco, conforme dito anteriormente, indica um aumento na resistência ao riscamento com o aumento da temperatura de tratamento, estando este incremento correlacionado ao acréscimo na dureza do material com a temperatura de tratamento. Confrontando-se os valores de profundidade do risco para os dados apresentados na Figura 43 com àqueles mostrados na Figura 110, verifica-se que estes apresentam valores superiores aos primeiros. Isso se deve à maior dureza obtida para o ciclo realizado por um tempo mais prolongado, conforme pode-se verificar comparando-se as Figura 39 e Figura 106.



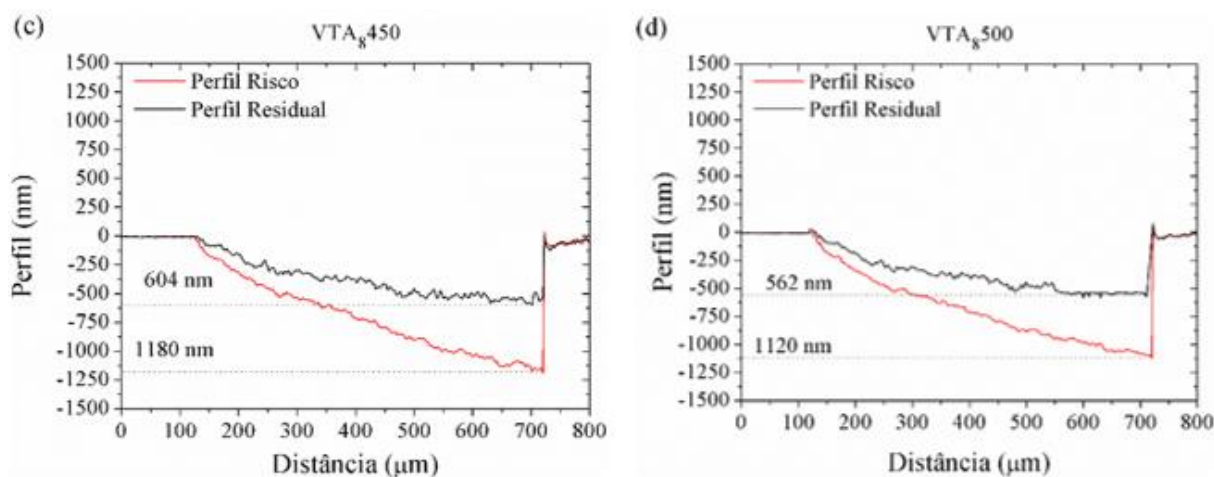


Figura 110. Perfil de penetração de ensaios de nanorisco realizados nas amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma durante 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500 °C. Tratamentos realizados usando uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

C.2.3 – Caracterização eletroquímica

Na Figura 111 são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras do ciclo de tratamento VTA_8 . Com exceção da condição VTA_{8500} , para todas as demais condições de processamento, o potencial se estabiliza em valores mais nobres (mais positivos) ao da amostra referência (NC), indicando a superioridade da resistência à corrosão ao meio químico empregado, das amostras cementadas por 8 h em temperaturas inferiores à 450 °C. É possível observar igualmente que o potencial de *OPC* cresce para valores mais nobres com o aumento da temperatura de cementação dentro do intervalo entre 350 a 450 °C, e sofre decréscimo (potenciais mais negativos) para um valor inferior ao da condição não tratada, para a amostra processada a 500 °C, mantendo o mesmo comportamento evidenciado anteriormente na Figura 49, para a amostra do ciclo VTA_{12} tratada nesta mesma temperatura. No primeiro caso, similarmente ao explicado para o ciclo anterior, a camada cementada atua na proteção da superfície do material tratado, isolando a porção de material adjacente à esta. No segundo caso, a diminuição do potencial no meio empregado se deve à precipitação das fases carboneto de cromo (indicada nas Figura 99 (d) e Figura 100 (b)) ocorrida na superfície da amostra tratada a 500 °C. Por fim, em contraposição ao padrão apresentado para o ciclo VTA_{12} , no ciclo VTA_8 o valor mais positivo de potencial de *OCP* se deu para a amostra tratada a 450 °C (no ciclo anterior este ocorre para a amostra cementada a 400 °C). Esse resultado destaca o efeito do tempo de tratamento sobre a cinética de formação dos *clusters* de átomos, os quais precedem a formação das fases de carboneto de cromo.

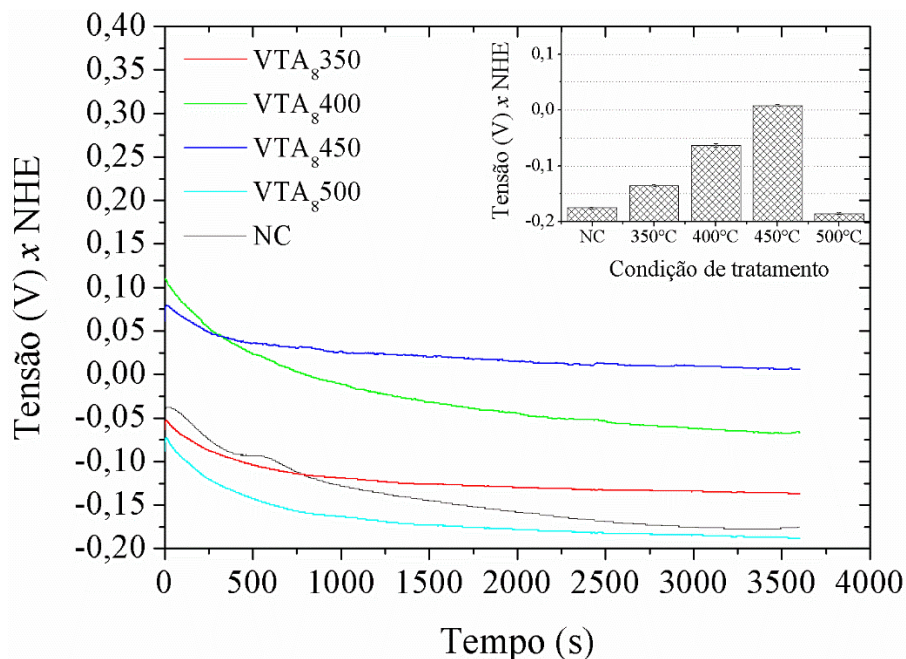


Figura 111. Curva representativa do potencial de circuito aberto (E_{corr} vs tempo) das amostras não tratada e cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500 °C. Ensaio de *OCP* realizados durante 1 h em uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

Os resultados dos ensaios de polarização cíclica realizados sobre as amostras da série VTA ciclo 8 h são apresentados na Figura 112. É possível verificar que o potencial de corrosão (E_{corr}) cresce para valores mais nobres (mais positivos) ao da amostra referência com o acréscimo da temperatura de cementação no intervalo entre 350 a 450 °C, e decresce para um valor de E_{corr} mais negativo ao da condição NC para àquela tratada a 500 °C, mantendo o mesmo padrão evidenciado nos resultados de *OCP*. Esse resultado é justificado pelos mesmos argumentos apresentados para o caso dos resultados ilustrados na Figura 111. Outrossim, pode-se observar que as curvas potenciodinâmicas das condições NC e VTA₈350 e 500, apresentam-se deslocadas para valores de densidade de corrente maiores, indicando a sua menor resistência ao ataque corrosivo do meio químico utilizado no ensaio. Analogamente ao indicado nos resultados da Figura 50, não é verificada a ocorrência do fenômeno de repassivação, e a reversão do potencial de varredura se dá no valor limite de densidade de corrente estipulado. Por fim, a histerese positiva indica o colapso da camada passiva com ocorrência de corrosão puntiforme.

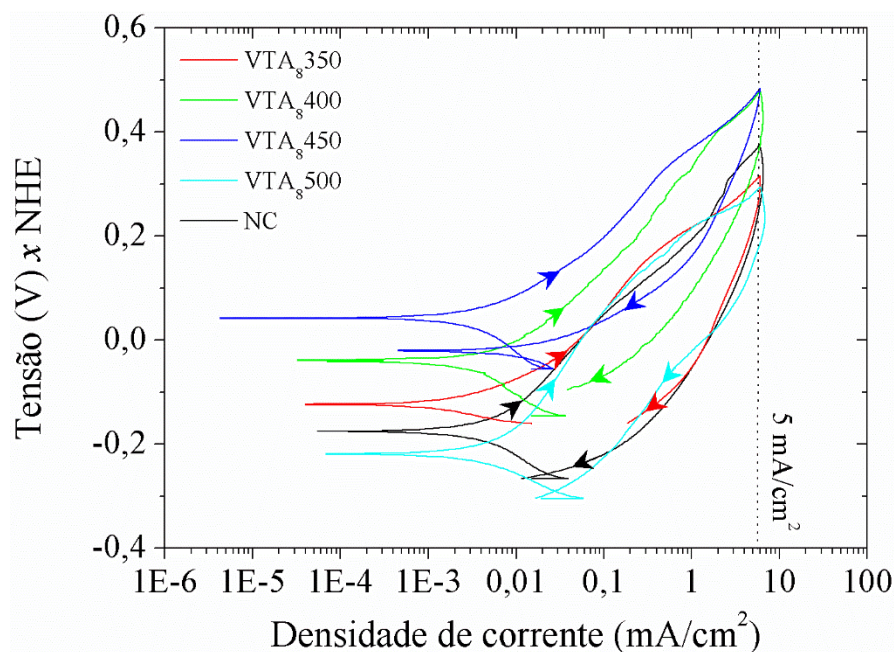


Figura 112. Curvas de polarização cíclica das amostras não tratada e cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C. Ensaio eletroquímico realizado empregando-se uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

Os parâmetros de corrosão (OPC e E_{CORR}), determinados a partir dos dados apresentados nas Figura 111 e Figura 112, para as diferentes condições estudadas, são apresentados na Tabela 27. Conforme pode-se visualizar na Figura 112, o potencial de *pite* (E_{PIT}) não é evidente para nenhuma das condições estudadas, a partir das suas curvas potenciodinâmicas, embora se tenha verificado a ocorrência desse mecanismo de corrosão através da caracterização visual da morfologia da região corroída feita por microscopia ótica, e apresentada na sequência (Figura 113). Os valores de taxa de corrosão calculados para as condições analisadas indicam que o valor de TC sofre acréscimo após a ocorrência da precipitação das fases carboneto de cromo, a qual ocorreu para a condição VTA₈500, conforme indicado anteriormente nas Figura 99 (a), Figura 100 (b), e Figura 101.

Tabela 27. Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização cíclica e *OCP*.

Condição de tratamento	Parâmetros eletroquímicos				
	OPC (V x NHE)	E_{CORR} (V x NHE)	E_{PIT} (V x NHE)	i_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	TC (mm/ano)
NC	-0,1751	-0,1764	–	1,96	0,022
VTA ₈ 350	-0,13478	-0,1251	–	0,82	0,009
VTA ₈ 400	-0,06304	-0,0398	–	1,13	0,013
VTA ₈ 450	0,00845	0,0427	–	0,94	0,010
VTA ₈ 500	-0,18526	-0,2197	–	1,71	0,019

As imagens apresentadas na Figura 113 (a, b, c, d) apresentam o grau de degradação por corrosão após ensaio de polarização cíclica, da superfície das amostras cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500 °C, respectivamente. Da mesma forma que constatado nos resultados apresentados na Figura 51, em nenhuma das condições verifica-se a ocorrência do mecanismo de corrosão por fenda, sendo que para todas as condições estudadas a degradação se dá pelo mecanismo de corrosão por *pite*. As amostras cementadas a 400 e 450 °C (Figura 113 (b, c), respectivamente), apresentam-se menos atacadas quando comparadas àquelas tratadas a 350 e 500 °C (Figura 113 (a, d), respectivamente). Esse resultado corrobora àqueles apresentados anteriormente nas Figura 111 e Figura 112. Para a condição de tratamento a 500 °C, além do intenso ataque por *pite*, verifica-se igualmente um pronunciado ataque ao longo dos contornos de grão, mantendo o mesmo padrão da amostra tratada nesta temperatura por 12 h (Figura 51 (d)). Conforme discussão feita anteriormente, a maior resistência à corrosão das amostras tratadas a 400 e 450 °C quando comparada àquela tratada a 350 °C, possivelmente está relacionada a maior espessura da camada cementada obtida para estas condições (em consonância com o argumento apresentado por MITTELSTADT e FRANCO 1998), sendo este o mesmo argumento para explicar o decréscimo da sua resistência à corrosão quando comparada a amostra tratada nesta mesma temperatura por 12 h. Por outro lado, o intenso ataque por *pite* e ao longo dos contornos de grão sofrido pela amostra cementada a 500 °C se deve à intensa precipitação das fases de carboneto de cromo, ocorrida para essa condição, conforme demonstrado anteriormente pelos dados apresentados nas indicadas na Figura 99 (d) e Figura 100 (b).

Por fim, a análise das soluções salinas após ensaios eletroquímicos evidenciou a manutenção da coloração, e do valor de pH medido inicialmente a partir destas, após ensaio de polarização cíclica realizado sobre as amostras cementadas a 400 e 450 °C, indicando a reduzida taxa de dissolução da superfície tratada, durante o ensaio eletroquímico. Por outro lado, para as soluções remanescentes dos ensaios realizados sobre as amostras tratadas a 350 e 500 °C, verificou-se algumas alterações em relação ao padrão original: a alteração da coloração (após ensaio, a solução apresentou uma coloração alaranjada), a presença de precipitados de partículas sólidas, e o decréscimo no valor do pH da substância, estando este aumento vinculado ao consumo do metal durante reação corrosiva.

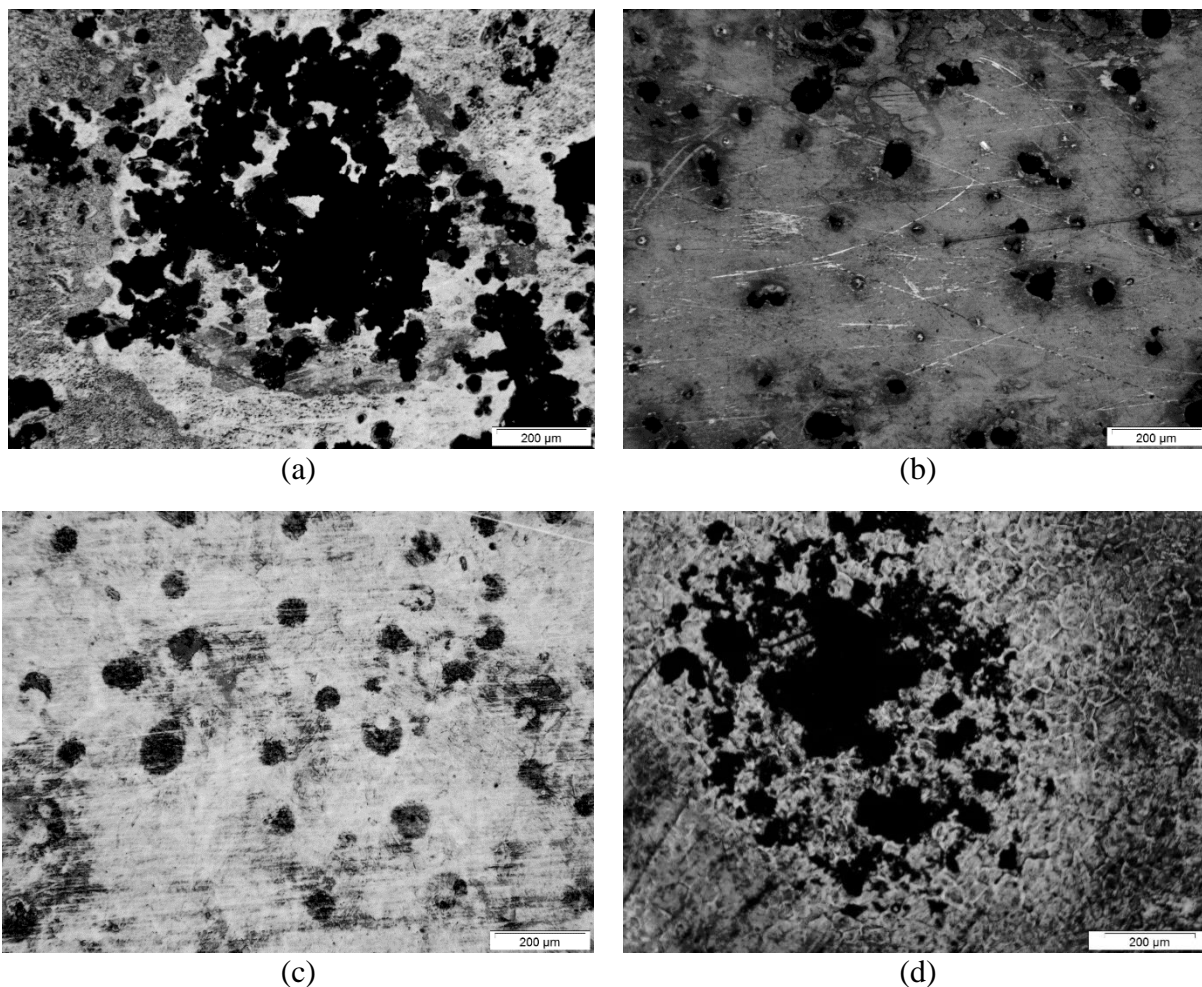


Figura 113. Morfologia da superfície das amostras tratadas por 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450, e (d) 500 °C após ensaio de polarização cíclica. Ensaio eletroquímico realizado empregando-se uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

C.2.4 – Caracterização tribológica

C.2.4.1 – Desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco

Na Figura 114 é apresentada a variação da taxa e coeficiente de desgaste em função da temperatura para as amostras cementadas por 8 h. Verifica-se a manutenção do mesmo comportamento evidenciado na Figura 56: um decréscimo na taxa e coeficiente de desgaste no intervalo entre 350-450° C, seguido por um aumento para a condição 500° C. Esse desempenho é justificado pelos mesmos argumentos expostos anteriormente: a melhora no comportamento tribológico para as condições VTA₈350-450 se deve ao incremento do teor de carbono retido em solução sólida nos interstícios da célula TCC, promovendo uma expansão do seu reticulado cristalino associado a formação de Fe₃C, o que resulta no aumento de dureza

e do campo de tensões residuais de compressão, que por sua vez promove a melhoria da resistência ao desgaste. O decréscimo na resistência ao desgaste para a condição VTA_{8500} , por sua vez, é creditado à intensa precipitação de carbonetos ocorrida para essa condição (conforme mostrado nas Figura 99 (d), Figura 100 (b), Figura 101, e Figura 103 (d)), a qual reduz as tensões residuais compressivas e dureza da matriz martensítica em função do empobrecimento do teor de carbono em solução sólida, promovendo a redução na resistência ao desgaste do material para essa condição. Por fim, reduções de taxa e coeficiente de desgaste da ordem de 60, 69, 97 e 67 % foram obtidas para as amostras cementadas a 350, 400, 450 e 500° C, respectivamente. O comparativo entre as Figura 56 e Figura 114 evidencia uma maior taxa de desgaste para a amostra cementada por 8 h quando comparada àquela cementada por 12 h (ambas a 500° C). Esse resultado se deve à primeira apresentar uma dureza inferior na região da camada de difusão (o que pode ser comprovado confrontando-se as Figura 40 e Figura 107), e espessuras de camada externa e profundidade da camada de difusão inferiores àquelas obtidas para as amostras do ciclo 12 h (o que pode ser comprovado confrontando-se as Tabela 4 e Tabela 20, e as Figura 40 e Figura 107).

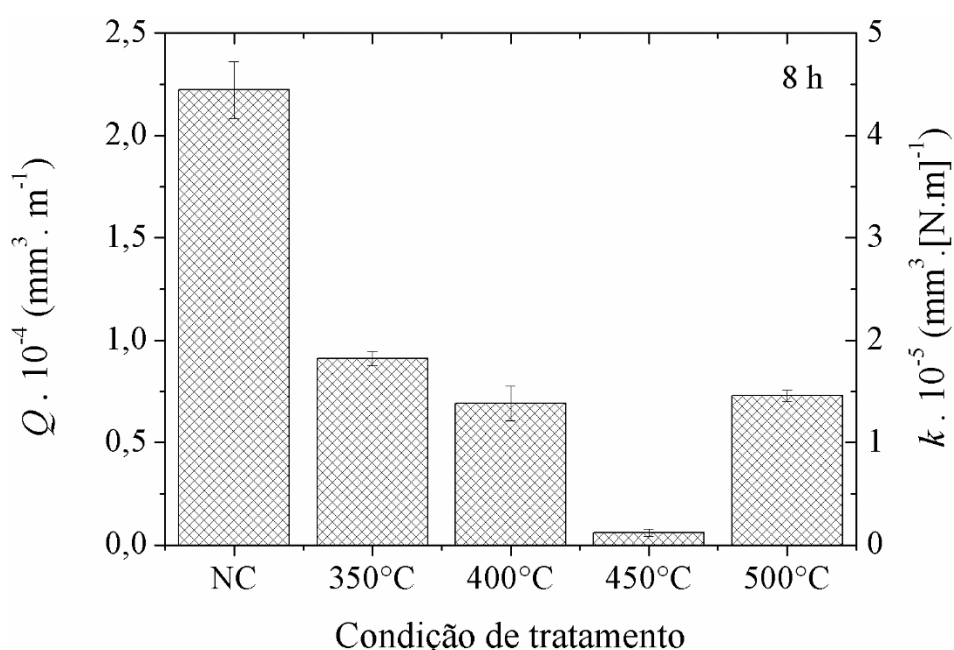


Figura 114. Taxa e coeficiente de desgaste das amostras não tratada e cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

Na Figura 115 (a-d) são apresentadas as morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras da série $VTA_{8350-500}$, respectivamente, após uma distância de deslizamento de 1000 m. Assim como verificado para a série VTA_{12} (Figura 57) os mecanismos

predominantes de desgaste foram: micromecanismos de desgaste por abrasão (microcorte e microsulcamento) e desgaste oxidativo. Para a condição VTA_g500 (Figura 115 (d)) verificou-se também a ocorrência do mecanismo de adesão. Uma possível explicação pode ser formulada considerando o acúmulo do material do corpo sobre a superfície do contra-corpo. Para esta condição, conforme mostrado na seção C.2.1, ocorreu a decomposição da fase α'_C com formação da fase α -Fe, a qual apresenta uma maior ductilidade. O aumento da ductilidade do corpo (lembrando que a dureza aumentou neste caso, porém o seu valor se deve à dureza dos carbonetos precipitados na matriz ferrítica), favorece a junção de porções de material destacadas do corpo sobre o contra-corpo. Deste modo, as forças adesivas desenvolvidas na região de contato corpo/contra-corpo aumentam em virtude do contato metal-metal. Com o movimento cíclico subsequente, há adesão na superfície do corpo com consequente transferência de material, agora da superfície da esfera (depósito de material acumulado sobre esta) para a trilha de desgaste.

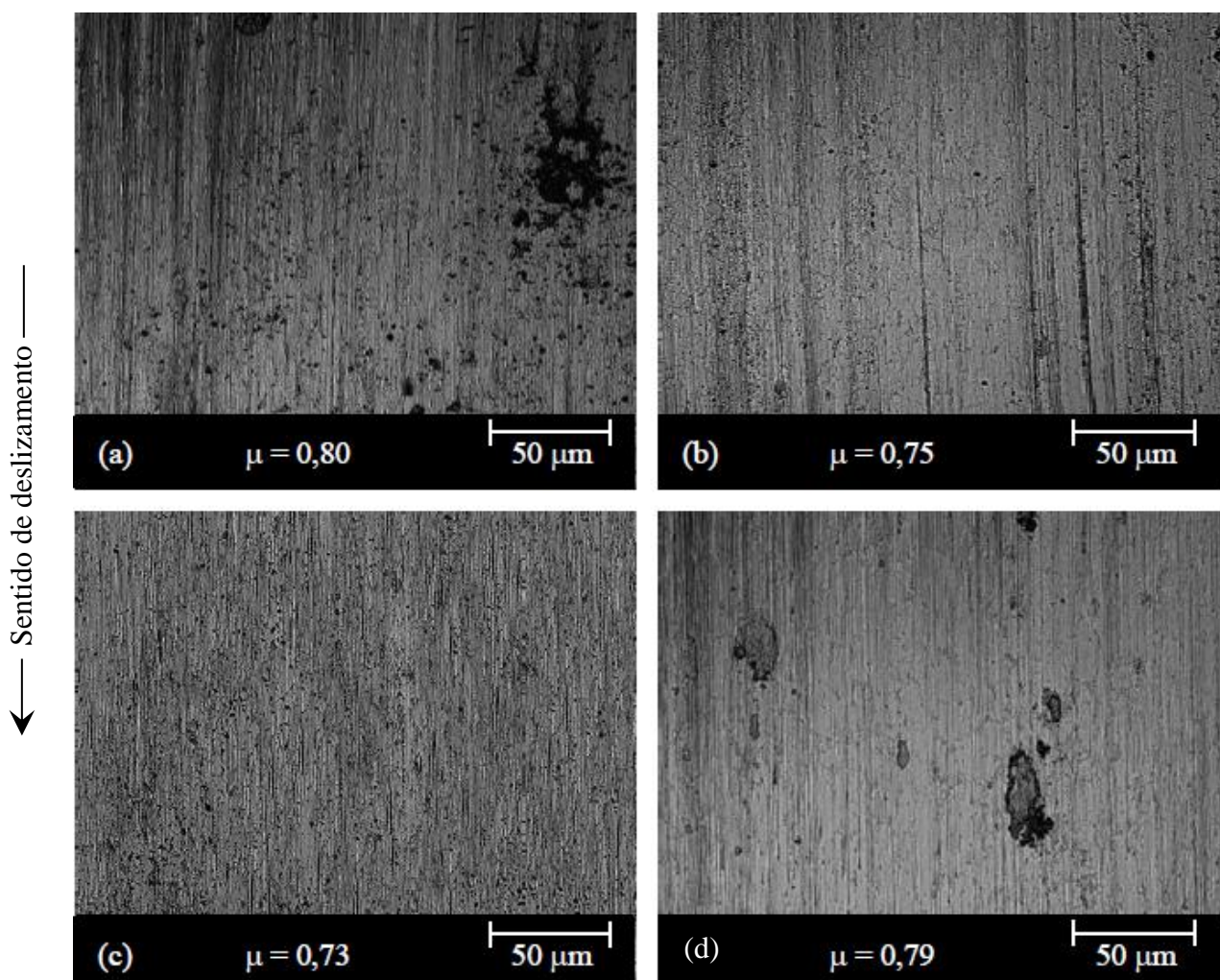


Figura 115. Morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras cementadas por 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al_2O_3 de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

Na Figura 116 é apresentada a evolução do coeficiente de atrito (μ) em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada (NC) e cementadas a plasma nas condições VTA₈350, 400, 450 e 500. Verifica-se uma diminuição do coeficiente de atrito com o acréscimo da temperatura de tratamento dentro do intervalo de 350–450° C com posterior acréscimo para 500° C. Essa variação do μ segue comportamento da dureza, e está relacionada à essa. Conforme explicado anteriormente, os substratos de menor dureza deformam-se mais facilmente, o que facilita a ruptura da tribocamada, o que resulta em um aumento na força de atrito para uma determinada carga (MOORE e TEGART 1952). É importante aqui lembrar que, embora a condição VTA₈500 tenha apresentado uma maior dureza, o valor dessa refere-se à dureza dos carbonetos precipitados, os quais estão presentes em uma matriz mole de α (vide novamente a Figura 101). O Acréscimo no valor do μ para a condição VTA₈500 pode estar vinculada à ocorrência da adesão de material do contra-corpo (depósito de material arrancado do corpo) sobre o corpo, indicada na Figura 115. Verifica-se, também, que o coeficiente de atrito (para os últimos 200 m de deslizamento) das amostras cementadas nas condições VTA₈350-500 (0,80; 0,75; 0,73 e 0,79; respectivamente), é sempre menor àquele observado para a condição NC (0,95).

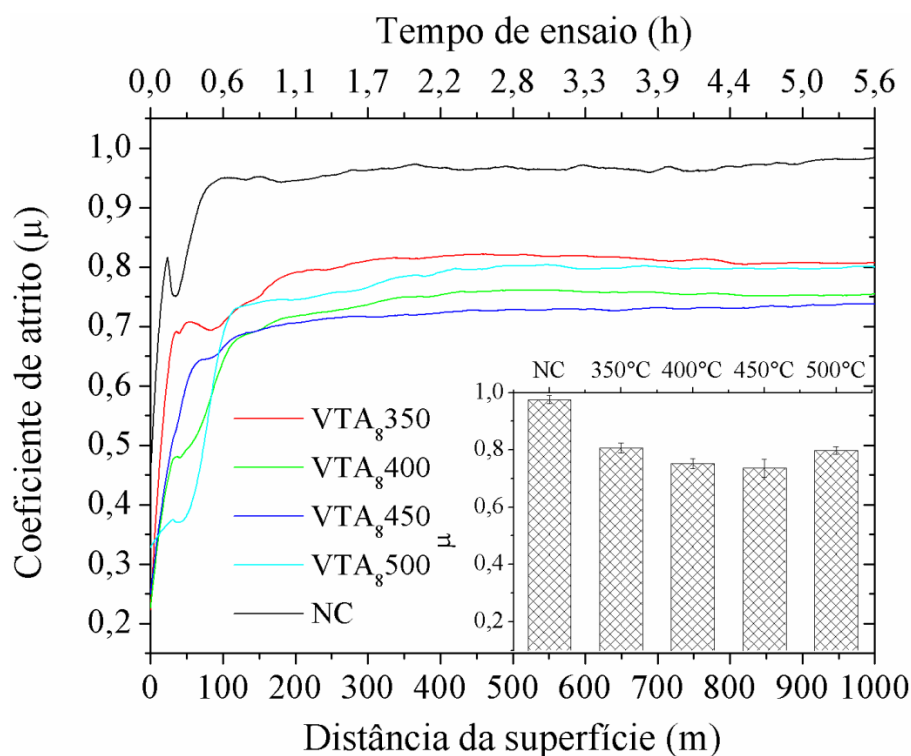


Figura 116. Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento e tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C. Ensaio tribológico realizado em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

A Figura 117 traz uma ampliação da Figura 116 ilustrando a extensão do efeito de “*running-in*” para cada condição estudada. Pode-se notar a manutenção do mesmo comportamento evidenciado anteriormente na Figura 62: o incremento da distância de “*running-in*” com o aumento da temperatura de cementação. Conforme argumentado anteriormente, esse efeito está relacionado com a rugosidade das amostras e à maior dureza e espessura das camadas tratadas, de modo que, quanto maior for o valor destas, maior será a extensão do efeito. Após o período de “*running-in*”, o coeficiente de atrito se comporta de forma distinta para as diferentes condições estudadas. Para as amostras tratadas a 350 e 400° C, o coeficiente de atrito entra em um regime transiente com um leve decréscimo inicial seguido por um acréscimo gradual até a estabilização, a qual ocorre após distâncias de deslizamento da ordem de 300 e 340 m, respectivamente. Às amostras cementadas a 450 e 500° C, por sua vez, o coeficiente de atrito sofre um acréscimo gradual no seu valor até atingir o regime permanente, o qual foi alcançado às distâncias de 250 e 450 m, respectivamente.

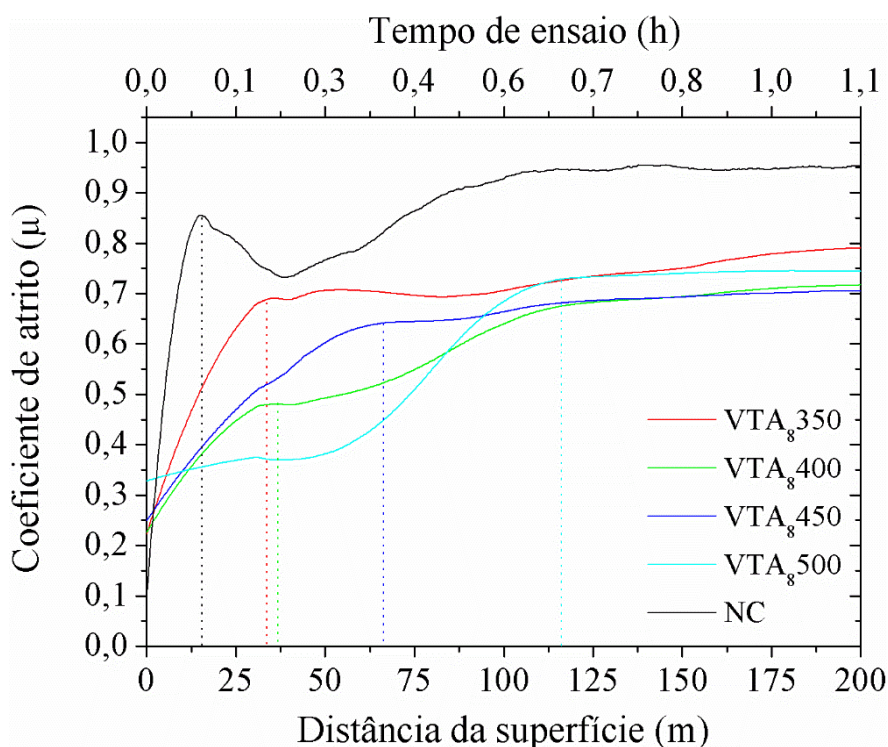


Figura 117. Ampliação da curva coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento apresentada na Figura 116.

Na Figura 118 é apresentada a variação da profundidade de penetração do contracorpo em função da distância de deslizamento. Assim como verificado para o ciclo de 12 h

(Figura 62), pode-se observar na Figura 118 a ocorrência da transição do regime de desgaste de severo para brando nas primeiras horas do ensaio. Conforme discutido anteriormente, a mudança no regime se deve ao aumento da área de contato entre corpo e contra-corpo. Nota-se que o padrão apresentado na Figura 62 é mantido: i) evidência da transferência de material do corpo para o contra-corpo (indicado pelo retrocesso da curva para o plano de referência), e ii) proporcionalidade entre a distância para a inversão do ponto de mínimo da curva com a dureza do material (material mais duro tende a deslocar o ponto para a direita). Aqui novamente ressalta-se o efeito da precipitação sobre a dureza da amostra tratada na condição VTA₁₂500: embora a dureza desta seja superior àquelas das amostras tratadas em temperaturas inferiores, o seu valor corresponde à dureza dos carbonetos precipitados na matriz ferrítica (visto a decomposição da fase α'_C evidenciada na Figura 101), sendo este um possível motivo para o desvio no padrão comportamental da curva de retrocesso do contra-corpo, observado para essa condição. Assim como observado para a condição VTA₁₂450, o ponto de inflexão para a condição VTA₈450 não é observado para a escala empregada, confirmando a baixa taxa de desgaste mostrada na Figura 114. Igualmente, a comparação entre as curvas para as condições VTA_{8,12}500 confirma a maior taxa de desgaste ocorrida para a primeira em comparação com a última.

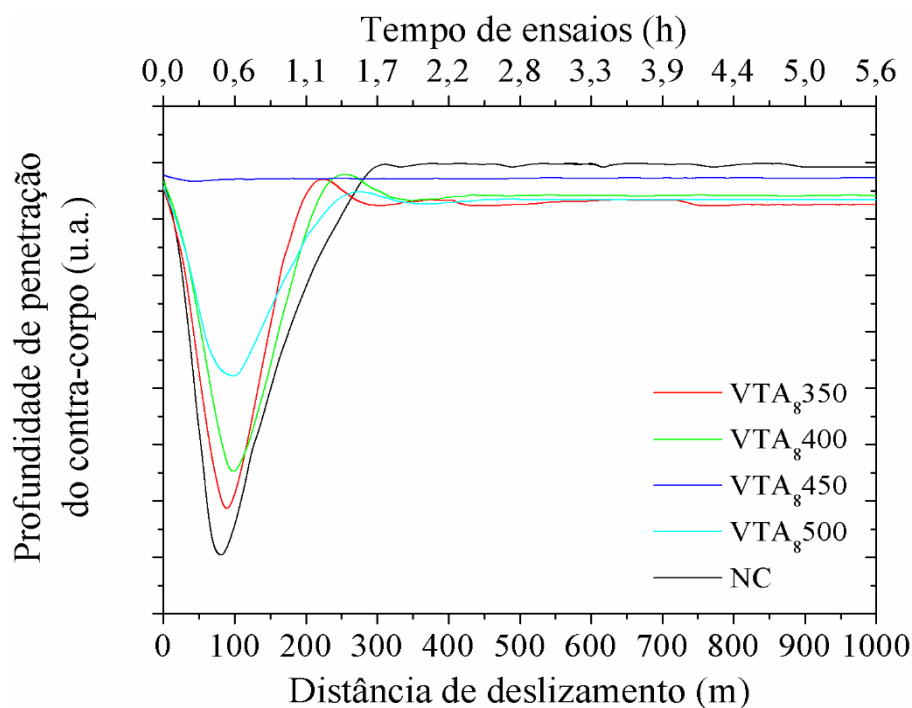


Figura 118. Profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas por 8 h a 350, 400, 450 e 500° C. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

Nos ensaios referentes à este ciclo, verificou-se um volume decrescente de *debris* formados com o aumento da temperatura de tratamento para o intervalo entre 350 a 450° C (sendo o volume desta última praticamente imperceptível), e a condição VTA₈500 com volume elevado de *debris*. Outrossim, foi avaliada a efetividade da influência do campo magnético sobre os *debris* sendo verificado que as partículas, em sua maioria, não respondem à excitação, o que evidencia que estas possivelmente são compostas por hematita (Fe₂O₃).

C.2.4.2 – Desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre

Na Figura 119 é ilustrada a evolução do volume de desgaste (V) em função da distância de deslizamento (d) para as amostras tratadas nas condições VTA₈350-500, sendo apresentado, igualmente, o comportamento da amostra não tratada. Verifica-se um decréscimo do volume removido em função da temperatura de tratamento no intervalo entre 350 a 450° C, e um acréscimo de V com o aumento da temperatura de tratamento para 500° C. Esse resultado se deve às diferenças entre as morfologias e composições da camada externa formadas, conforme mostrando anteriormente na seção C.2.1.

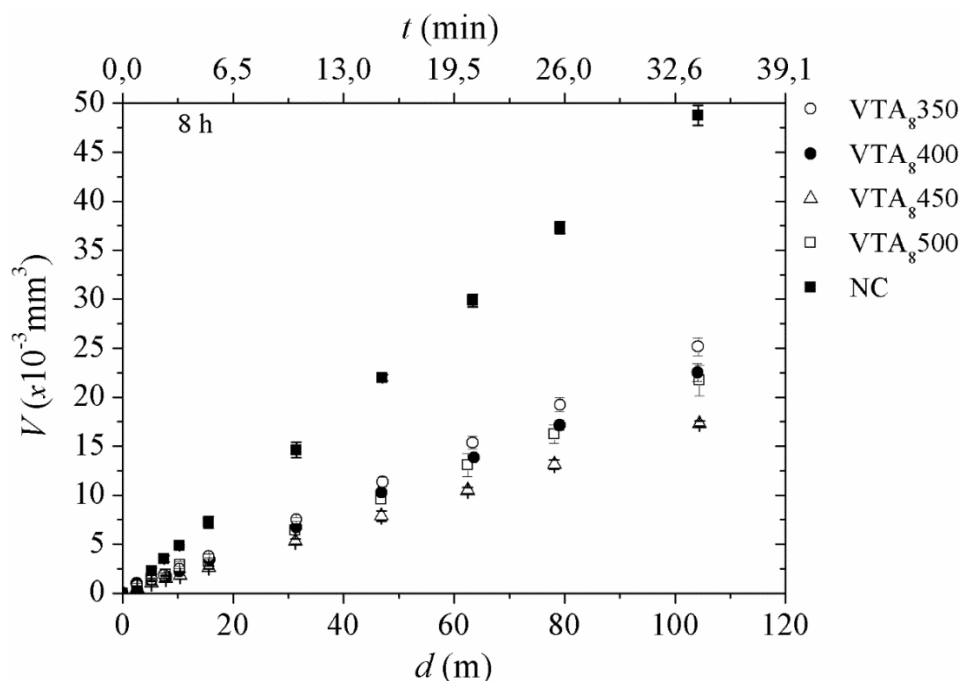


Figura 119. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 8 h entre 350 e 500° C. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al₂O₃ com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de AISI 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Na Figura 120 é apresentada a variação do coeficiente de desgaste (k) em função da distância de rolamento (d) para as amostras cementadas por 8 h entre 350 e 500° C. É apresentado, também, para fins de comparação, o comportamento da amostra não tratada (NC). Assim como verificado anteriormente na Figura 67 e Figura 81, nota-se a ocorrência de um período inicial de “*running-in*”, sendo a distância necessária à obtenção RPD crescente com a temperatura de tratamento. Conforme argumento apresentado anteriormente, esse fato provavelmente está relacionado com a espessura e dureza da camada externa, e rugosidade da superfície das amostras, as quais sofrem aumento com o incremento da temperatura de tratamento (Tabela 23). Neste contexto, na Figura 121 é apresentada a variação da profundidade da cratera de desgaste (h) em função da distância de deslizamento (d), sendo feita uma correlação do valor de h com a espessura da camada externa, através da marcação de uma linha segmentada ao longo da figura a qual representa o valor desta última. Verifica-se que o período de “*running-in*” está relacionado com a espessura da camada externa, sendo que após h ser superior ao valor desta, o sistema entra em RPD, sendo esse desempenho creditado, conforme explicado anteriormente, a morfologia e composição da camada externa, as quais são distintas para as condições em questão.

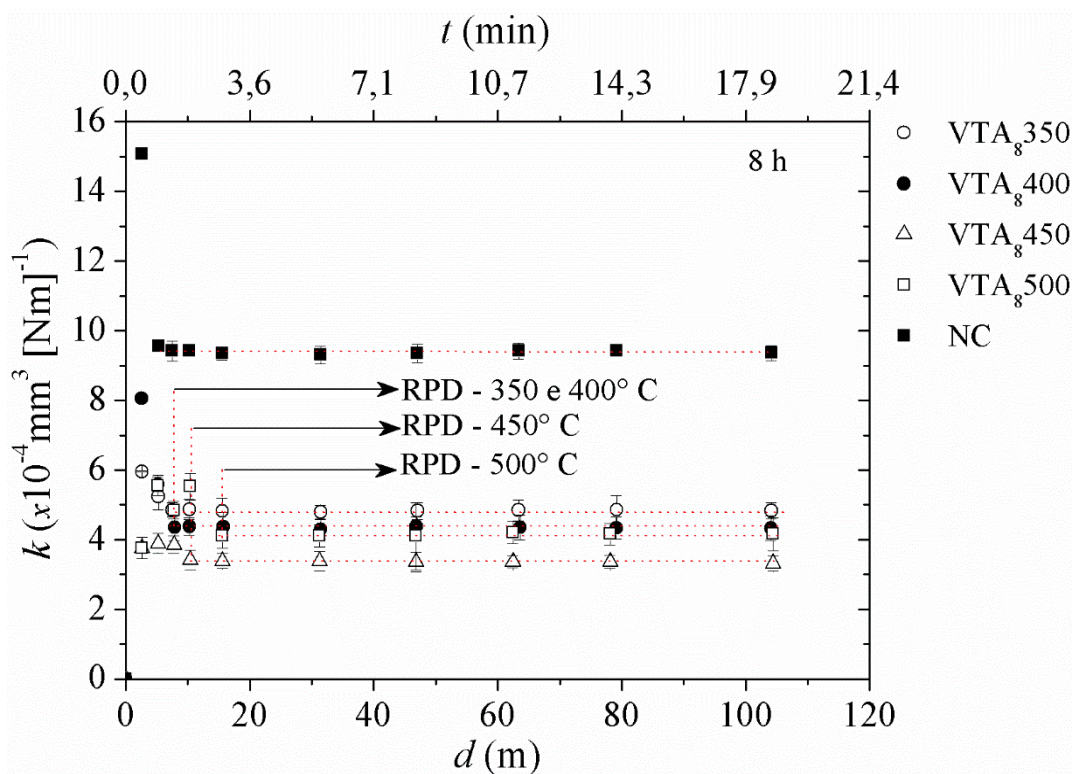


Figura 120. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 8 h entre 350 e 500° C. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

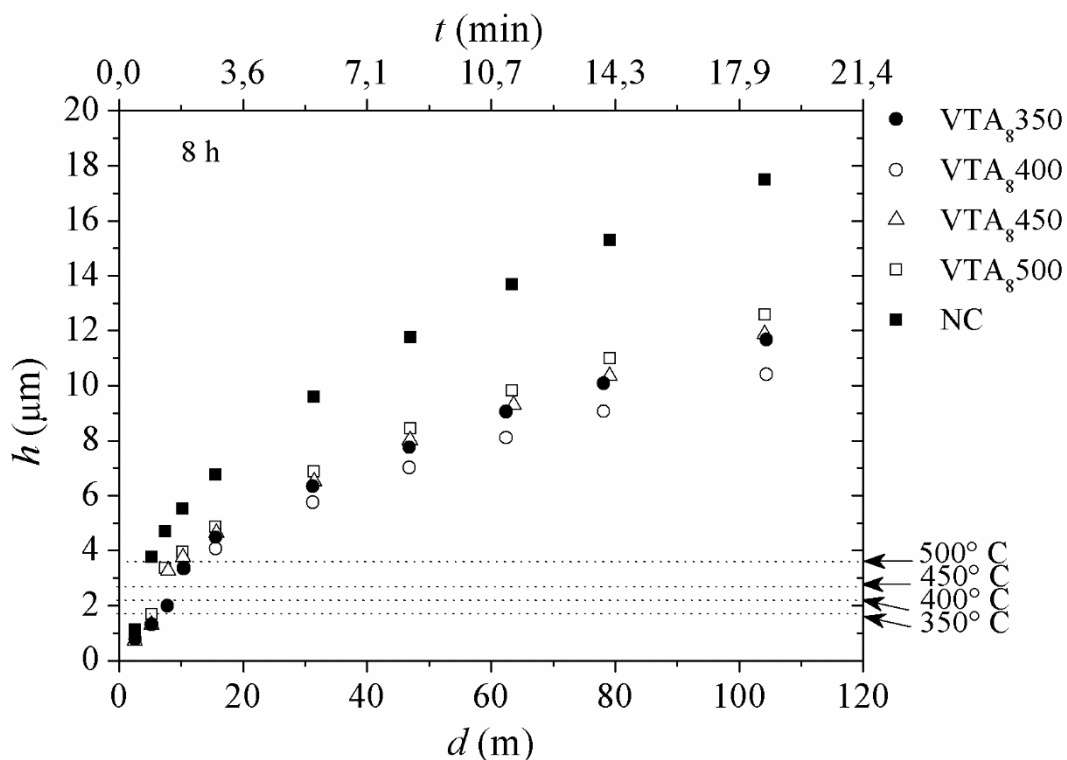


Figura 121. Profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 8 entre 350 e 500° C. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Na Figura 122 é apresentada a variação coeficiente de desgaste (k) no RPD, em função da temperatura de cementação para as amostras tratadas por 8 h, sendo os valores de k determinados partindo-se da Figura 120. Nota-se um comportamento idêntico de k quando comparados àqueles apresentados na Figura 114 para o desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco: uma redução dos seus valores no intervalo entre 350 a 450° C, com posterior ascensão para 500° C. Da mesma maneira que justificado naquele caso, a redução dos valores da taxa e coeficiente de desgaste entre 350 a 450° C se deve ao acréscimo no valor de dureza com o aumento da temperatura de tratamento. Por outro lado, o aumento nos valores de k para a condição de tratamento de 500° C, se deve à redução do teor de carbono em solução sólida na matriz da camada tratada, como consequência da intensa precipitação de partículas de segunda fase verificadas para esta condição, o que reduz a dureza da martensita na camada, consequentemente, a resistência ao desgaste do material tratado. Neste caso, apesar da dureza medida ser maior, os carbonetos são mais facilmente arrancados na matriz. Finalmente, reduções da ordem de 40, 49, 64 e 55% nos valores de k

são observadas para as condições de tratamento VTA₈350 a 500, respectivamente, quando comparadas a condição não cementada.

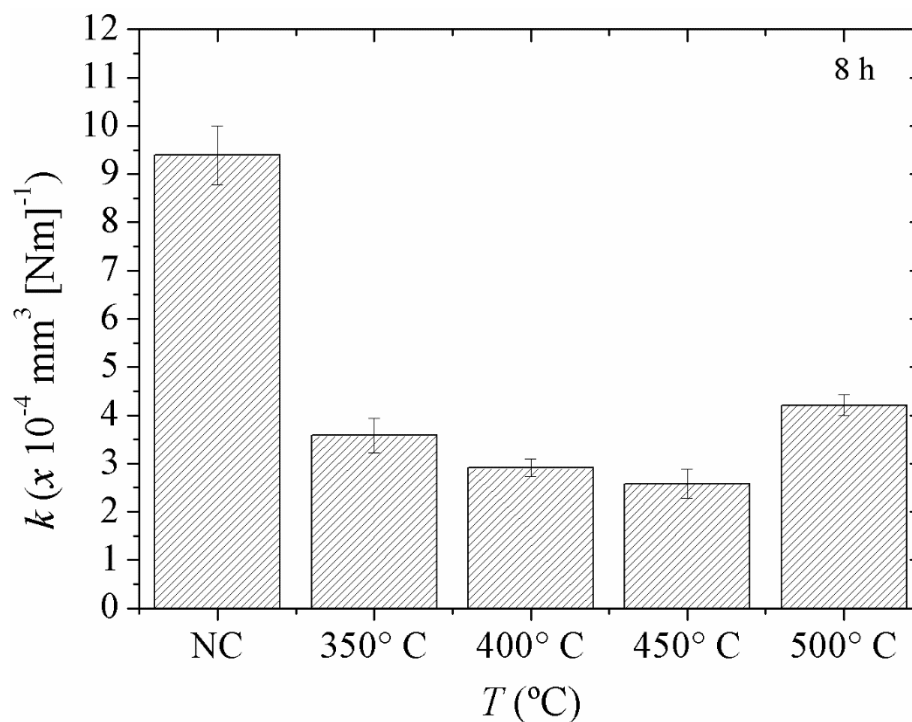


Figura 122. Variação do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas por 8 h entre 350 e 500° C. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al₂O₃ com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de AISI 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Na Figura 123 são apresentadas as micrografias das crateras de desgaste geradas nas amostras cementadas por 8 h a (a) 350, (b) 400, (c) 450 e (d) 500° C, após (1) 10 m e (2) 104 m de rolamento do contra-corpo. Da mesma forma como evidenciado anteriormente na Figura 70, verifica-se a ocorrência dos modos de desgaste abrasivo por riscamento e micro-rolamento. Pode notar, também, que embora o aumento da temperatura de tratamento não mostre grande efeito sobre a atuação do mecanismo de desgaste por micro-rolamento (visto que não se observa alterações significativas neste com o incremento da temperatura de cementação), esta tem efeito sobre o modo de desgaste por riscamento. Dessa forma, a observação da Figura 123 permite inferir que o número de riscos reduzem com o aumento da temperatura de tratamento no intervalo entre 350 à 500° C, sendo esse resultado creditado ao aumento da dureza mostrado anteriormente na Figura 106.

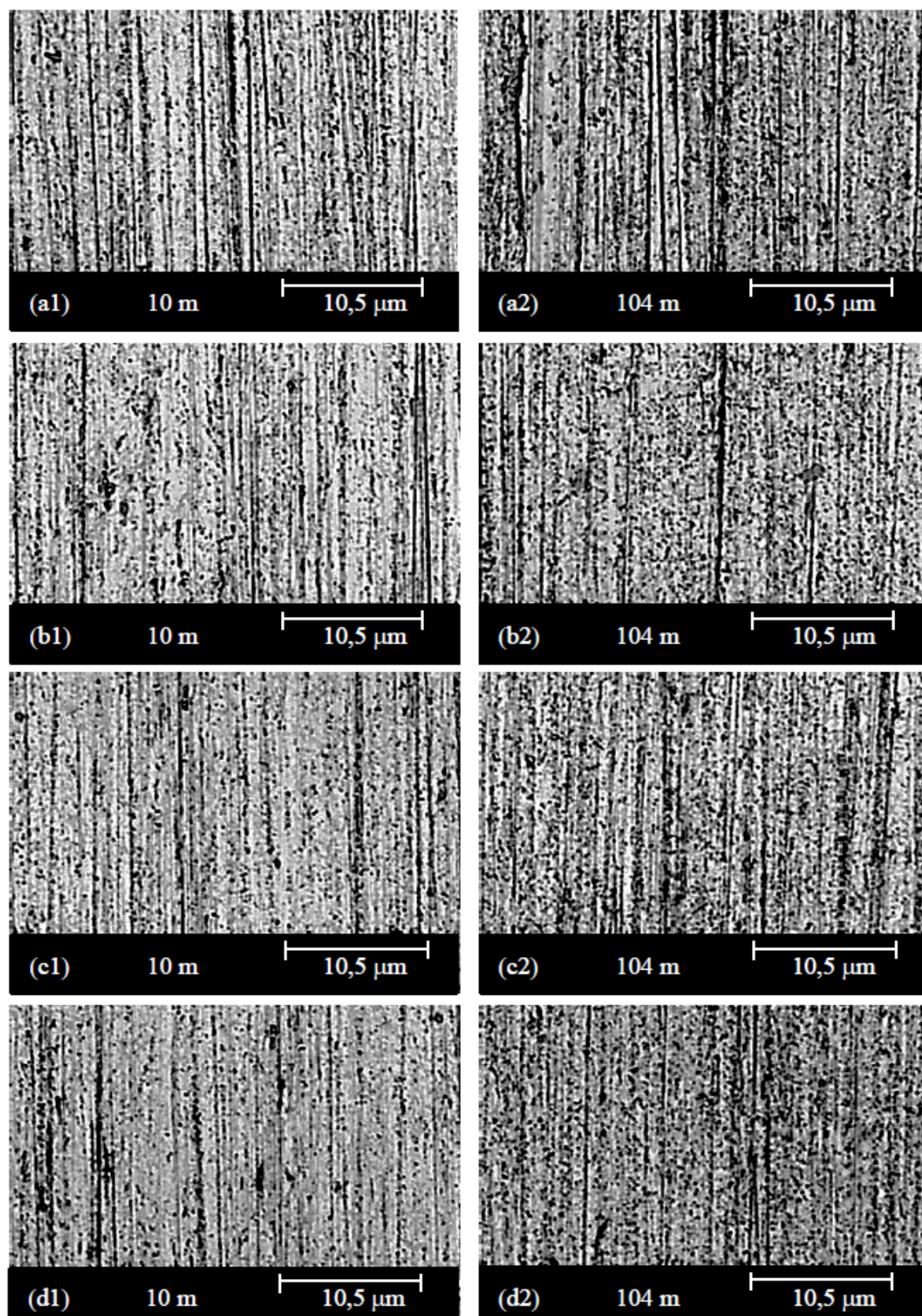


Figura 123. Morfologia das crateras de desgaste para as amostras tratadas por 8 h a (a) 350, (b) 400 e (c) 450 e (d) 500° C sob distância de deslizamento de (1) 10 m, e (2) 104 m. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

C.3 – Série VTO ciclo 400 °C

C.3.1 – Espessura da camada

Na Tabela 28 são apresentados os valores nominais das medidas da espessura da camada externa para as amostras da série VTO ciclo 400 °C. A média destes valores foi apresentada anteriormente na Tabela 5.

Tabela 28. Leituras da espessura da camada externa em função da temperatura para os tratamentos da série VTO ciclo 400 °C.

Série	400VTO			
Condição	12h	24h	36h	48h
M1	2,36	2,84	3,65	4,12
M2	2,14	3,16	3,68	4,57
M3	2,25	2,71	3,73	4,29
M4	2,03	3,49	3,96	4,75
M5	2,23	3,25	3,92	4,48
M6	2,48	2,93	3,65	4,35
M7	2,26	2,88	4,06	4,16
M8	2,18	3,12	3,79	4,28
M9	2,23	2,95	3,92	4,73
M10	2,57	3,28	3,49	4,68
Média	2,273	3,061	3,785	4,441
DP	0,159	0,239	0,176	0,234

C.3.2 – Difração de raios X

Nas Tabela 29 e Tabela 30 são sumarizadas as fases, seus ângulos de reflexão, sua simetria, seus índices de Miller, o espaçamento interplanar, sua intensidade e o pdf do banco de dados do *JCPDS* a partir do qual a identificação foi realizada. Esta compilação corresponde aos dados apresentados nas Figura 32 e Figura 33, para os ensaios de DRX nas configurações θ - 2θ e ângulo de incidência rasante, respectivamente.

Tabela 29. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração $\theta-2\theta$ das amostras cementadas por plasma a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.

VTO ₄₀₀								
Série	n °	Fase	$\theta-2\theta$	Simetria	h k l	d	I	N° do pdf
NC	1	α' (C _{0,055} Fe _{1,945})	44,1817	Tetragonal	1 0 1	2,0482	100	44-1290
VTO ₄₀₀ 12	2	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTO ₄₀₀ 24	2	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,9628	Ortorrômbica	2 1 1	1,9725	476	76-1877
VTO ₄₀₀ 36	2	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	40,6214	Ortorrômbica	2 0 1	2,2191	172	77-0255
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTO ₄₀₀ 48	3	Fe- α	44,28	Cúbica	110	2,0268	100	85-1410
	4	Fe ₃ C	37,7673	Ortorrômbica	1 1 2	2	75	03-0989
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	40,6214	Ortorrômbica	2 0 1	2,2191	172	77-0255
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
	4	Fe ₃ C	48,7653	Ortorrômbica	1 1 3	1,8659	122	85-0871
	5	Cr ₂₃ C ₆	37,7673	Cúbica	4 2 0	2,3800	50	03-1176
6	Cr ₇ C ₃	39,4909	Hexagonal	4 1 1	2,2800	70	11-0550	

Tabela 30. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração ângulo rasante das amostras cementadas por plasma a 400° C por 12, 24, 36 e 48 h.

VTO ₄₀₀								
Série	n °	Fase	$\theta-2\theta$	Simetria	h k l	d	I	N° do pdf
NC	1	α' (C _{0,055} Fe _{1,945})	44,1817	Tetragonal	1 0 1	2,0482	100	44-1290
VTO ₄₀₀ 12	2	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTO ₄₀₀ 24	2	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,9628	Ortorrômbica	2 1 1	1,9725	476	76-1877
VTO ₄₀₀ 36	2	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	40,6214	Ortorrômbica	2 0 1	2,2191	172	77-0255
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTO ₄₀₀ 48	3	Fe- α	44,28	Cúbica	110	2,0268	100	85-1410
	4	Fe ₃ C	37,7673	Ortorrômbica	1 1 2	2	75	03-0989
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	40,6214	Ortorrômbica	2 0 1	2,2191	172	77-0255
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
	4	Fe ₃ C	48,7653	Ortorrômbica	1 1 3	1,8659	122	85-0871
	5	Cr ₂₃ C ₆	37,7673	Cúbica	4 2 0	2,3800	50	03-1176
6	Cr ₇ C ₃	39,4909	Hexagonal	4 1 1	2,2800	70	11-0550	

C.4 – Série VTO ciclo 450 °C

C.4.1 – Caracterização microestrutural

As micrografias da seção transversal das amostras tratadas a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h são apresentadas na Figura 124 (a, b, c, d), respectivamente. As microestruturas apresentadas são similares às aquelas mostradas nas Figura 23 (a, b, c, d), Figura 30 (a, b, c, d) e Figura 99 (a, b, c, d). Igualmente, verifica-se que para as condições estudadas, não houve nenhuma evidência clara de sensitização ao longo da camada externa. É possível verificar uma na Figura 124 (d) uma faixa uniforme logo abaixo da camada externa a qual apresenta-se atacada mais intensamente que o núcleo, indicando a ocorrência da formação de uma camada de difusão para esta condição.

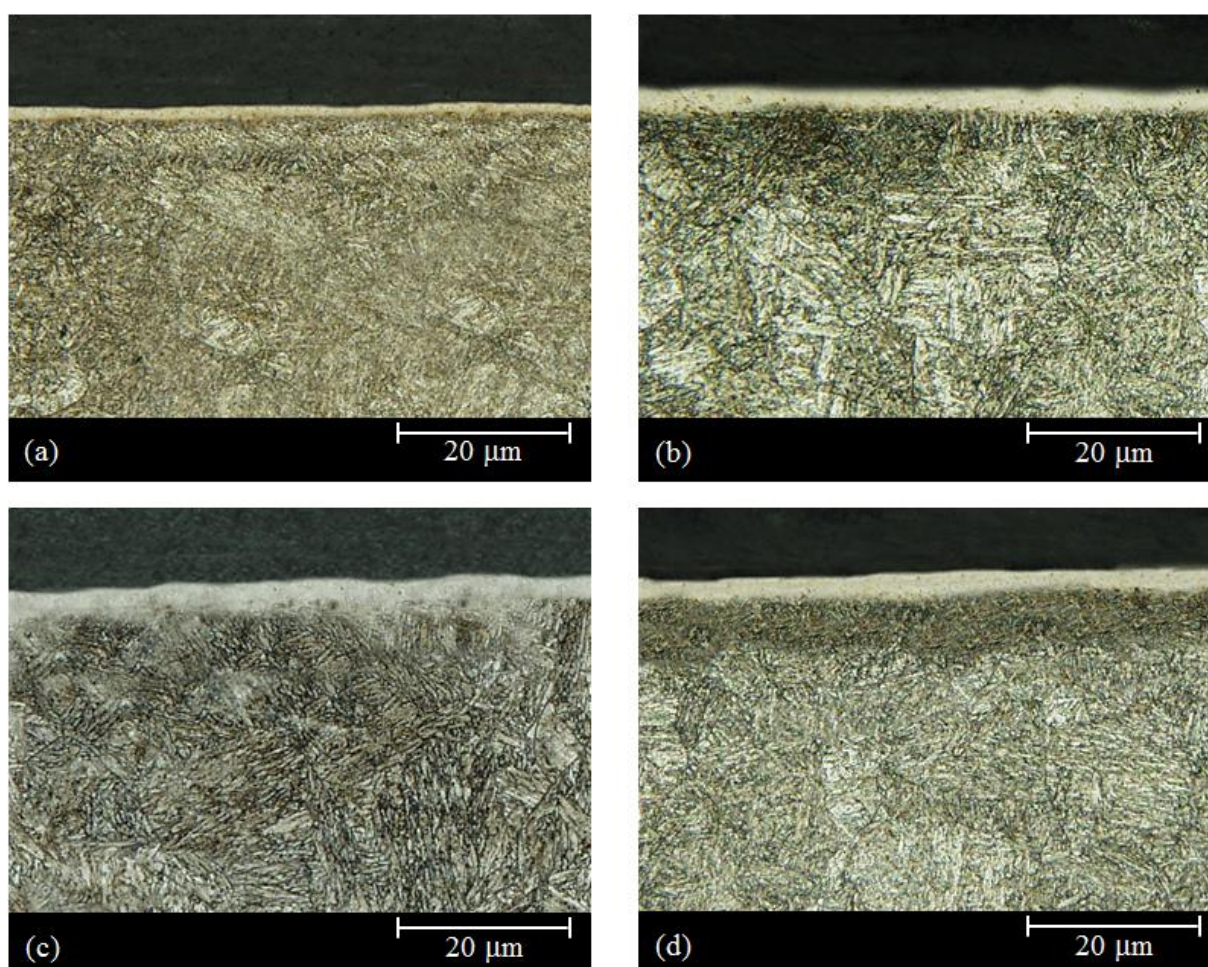


Figura 124. Micrografia da seção transversal das amostras cementadas por plasma na temperatura de 450° C por: (a) 4, (b) 8, (c) 12, e (d) 16 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa. Reagente: Marble.

Na Tabela 31 são apresentados os valores de espessura da camada externa para as condições de tratamento cujas micrografias foram ilustradas na Figura 124. Pode-se verificar um acréscimo nos valores com o acréscimo do tempo de cementação. Assim como para os dados apresentados nas Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 28, pode-se notar que o desvio padrão da média dos valores apresentam-se bastante baixos, confirmando a uniformidade de espessura da camada externa ao longo da sua extensão.

Tabela 31. Espessura da camada externa obtida nas amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma na temperatura de 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.

Série	VTO ₄₅₀			
Condição	4h	8h	12h	16h
M1	1,72	2,27	2,48	2,85
M2	1,47	2,03	2,73	3,22
M3	1,58	2,49	2,56	3,06
M4	1,36	2,39	2,73	2,97
M5	1,81	2,13	2,68	2,89
M6	1,43	2,29	2,95	3,02
M7	1,65	2,58	2,83	2,75
M8	1,43	2,37	2,24	2,95
M9	1,44	1,93	2,55	2,75
M10	1,31	2,09	2,89	2,65
Média	1,52	2,257	2,664	2,911
DP	0,163	0,208	0,212	0,169

Os padrões de difração de raios X das amostras cementadas por 450° C entre 4 a 16 h são mostrados na Figura 125. Em comparação com a condição não tratada, os picos da martensita expandida pelo carbono foram deslocados para ângulos menores. A ocorrência de picos correspondentes a fase Fe₃C para todas as condições de tempo estudadas neste ciclo também são observados. A possível presença de carbonetos de cromo não pode ser completamente descartada, dada a coincidência da reflexão de alguns picos destas fases com aqueles representativos das fases carboneto de ferro. Para a condição de tratamento de 16 h, possivelmente, a precipitação de carbonetos de cromo ocorreu em seu estágio inicial, uma vez que, nenhum indício claro de precipitação é observado na micrografia apresentada na Figura 109 (d). Na Tabela 32, é apresentado um resumo das fases metalúrgicas evidenciadas pelos padrões de DRX da Figura 125.

Na Figura 126 apresentados os padrões de DRX realizados nas profundidades de 2,1; 14,3; e 33,8 µm, obtidas após sucessivas remoções de material por polimento no corpo de

prova da condição VTO₄₅₀16. Da mesma forma que mostrado anteriormente (Figura 26, Figura 33 e Figura 103) pode-se notar que as reflexões referentes aos picos das fases carboneto desapareceram após a retirada de material da superfície à uma profundidade superior a 2,1 μm , restando somente os picos correspondentes as fase α'_C e α' .

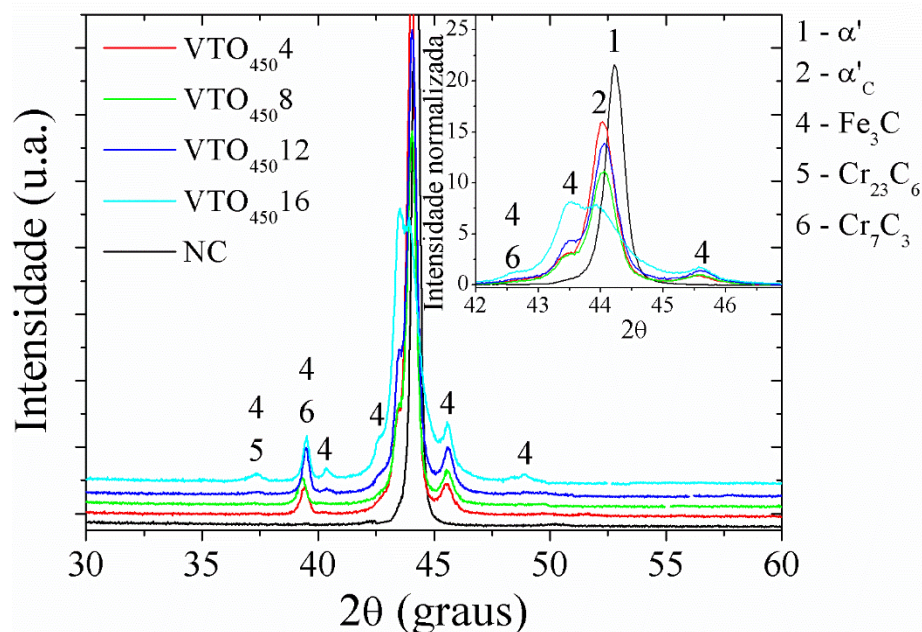


Figura 125. Padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ das amostras não tratada e cementadas na temperatura de 450° C por 4, 8, 12 e 16 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

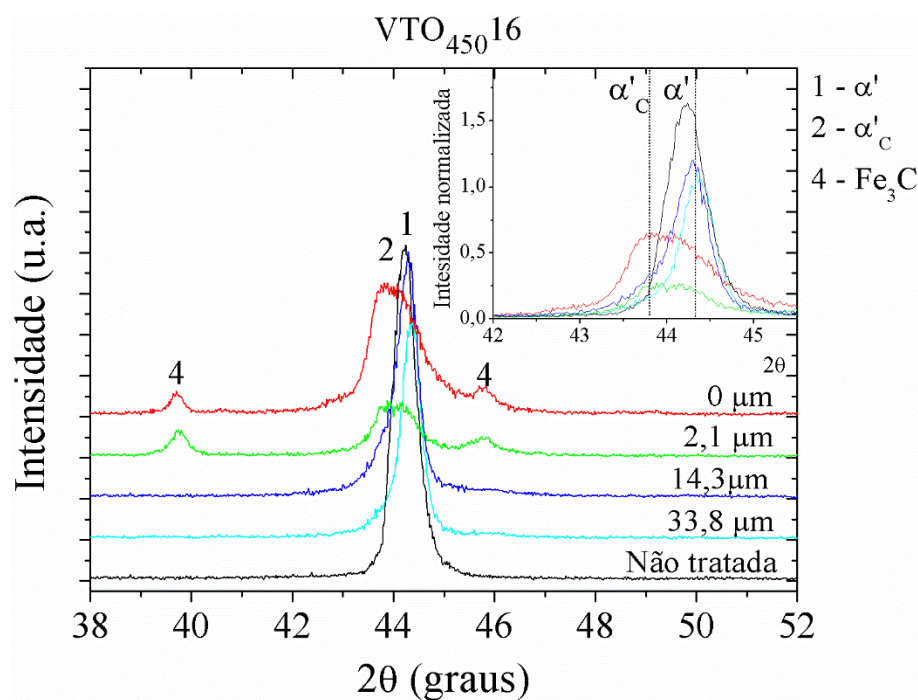
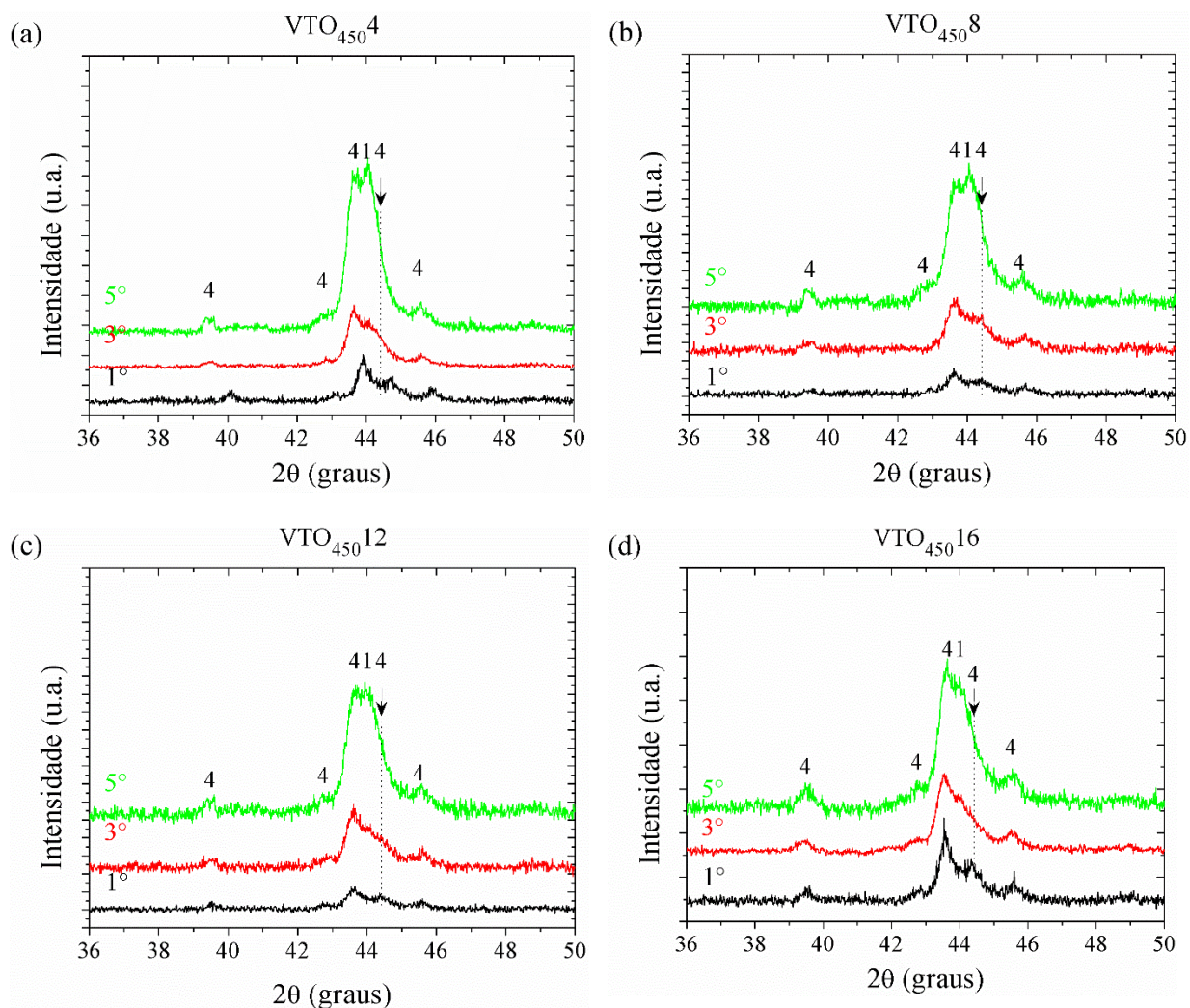


Figura 126. Padrões de difração de raios X na configuração θ - 2θ da amostra não tratada e cementada por plasma durante 16 h a 450° C (VTO₄₅₀16). As varreduras na amostra tratada foram feitas em diferentes profundidades obtidas após sucessivas remoções de material por polimento a partir da superfície plana.

Tabela 32. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração θ -2 θ das amostras cementadas por plasma a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.

VTO ₄₅₀								
Série	n °	Fase	θ -2 θ	Simetria	h k l	d	I	N° do pdf
VTO ₄₅₀ 4	1	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTO ₄₅₀ 8	1	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômbica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômbica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTO ₄₅₀ 12	1	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômbica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômbica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTO ₄₅₀ 16	1	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômbica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômbica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
	5	Cr ₂₃ C ₆	37,7673	Cúbica	4 2 0	2,3800	50	03-1176

Na Figura 127 (a, b, c, d) são apresentados, nesta ordem, os padrões de DRX na configuração ângulo rasante (com ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras cementadas na temperatura de 450 °C por 4, 8, 12 e 16 h. Verifica-se que assim como observado nas Figura 27, Figura 34 e Figura 103, a superfície mais externa das amostras é composta por carbonetos de ferro do tipo Fe₃C. Sendo que logo abaixo à essa camada delgada temos uma extensão da estrutura do material que é composta por uma solução sólida supersaturada de carbono no reticulado cristalino da martensita. A Tabela 33, apresenta um resumo das fases metalúrgicas indicadas pelos dados de DRX apresentados na Figura 127.



Onde: 1 – α' C
4 – Fe_3C

Figura 127. Padrões de difração de raios X na configuração ângulo rasante (ângulos de incidência de 1, 3 e 5°) das amostras não tratada e cementadas por plasma na temperatura de 450° C por 4, 8, 12 e 16 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Tabela 33. Sumarização das reflexões observadas nos padrões de DRX na configuração ângulo rasante das amostras cementadas por plasma a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.

VTO ₄₅₀								
Série	n °	Fase	θ -2 θ	Simetria	h k l	d	I	N° do pdf
VTO ₄₅₀ 4	1	α' C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe_3C	39,7817	Ortorrômica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe_3C	43,7368	Ortorrômica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe_3C	45,8495	Ortorrômica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTO ₄₅₀ 8	1	α' C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe_3C	39,7817	Ortorrômica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe_3C	42,8654	Ortorrômica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe_3C	43,7368	Ortorrômica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe_3C	44,5528	Ortorrômica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe_3C	45,8495	Ortorrômica	1 1 2	1,9775	65	34-0001

VTO ₄₅₀ 12	1	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômbica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômbica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
VTO ₄₅₀ 16	1	α'_C	44	Tetragonal	—	—	—	—
	4	Fe ₃ C	39,7817	Ortorrômbica	0 0 2	2,2640	40	34-0001
	4	Fe ₃ C	42,8654	Ortorrômbica	2 1 1	2,108	80	34-0001
	4	Fe ₃ C	43,7368	Ortorrômbica	1 0 2	2,068	100	03-1012
	4	Fe ₃ C	44,5528	Ortorrômbica	2 2 0	2,032	45	34-0001
	4	Fe ₃ C	45,8495	Ortorrômbica	1 1 2	1,9775	65	34-0001
	5	Cr ₂₃ C ₆	37,7673	Cúbica	4 2 0	2,3800	50	03-1176

Na Figura 128 é ilustrada a rugosidade média da superfície das amostras cementadas por plasma a 450° C durante 4, 8, 12, e 16 h. Pela análise da imagem, verifica-se incremento na rugosidade média das amostras após tratamento de cementação, sendo estes da ordem de $0,19 \pm 0,03$; $0,22 \pm 0,04$; $0,28 \pm 0,02$ e $0,34 \pm 0,02 \mu\text{m}$, perfazendo, assim, aumentos de 171, 214, 300 e 385%. Esse aumento é creditado à mesma razão descrita anteriormente.

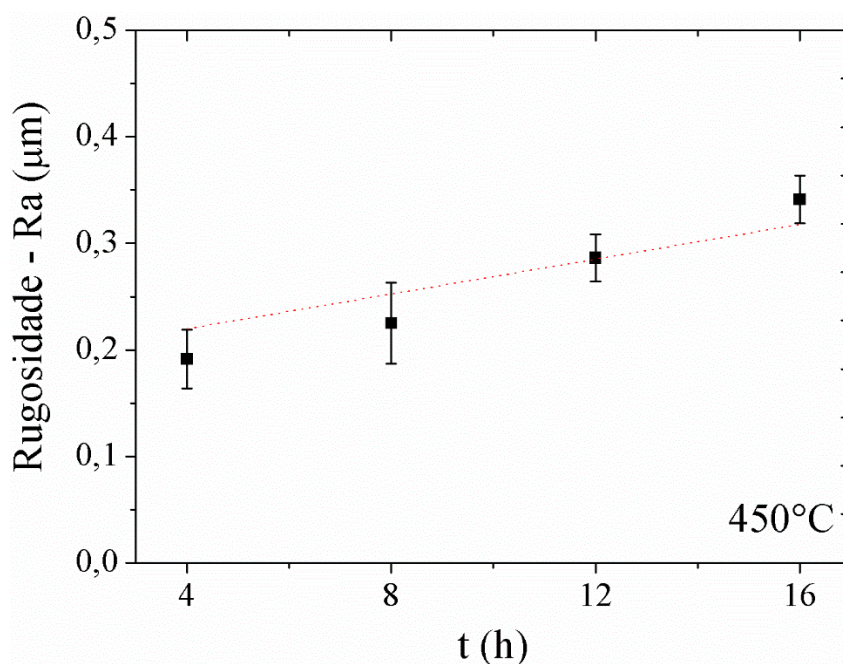


Figura 128. Rugosidade média (Ra) das amostras cementadas por plasma durante na temperatura de 450° C por 4, 8, 12 e 16. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Na Figura 129 são apresentadas as micrografias da superfície das amostras tratadas. Por meio desta é possível notar a alteração da morfologia da martensita em função do incremento da temperatura de tratamento, passando de martensita do tipo ripa para martensita

do tipo placas, com o incremento do tempo de tratamento no intervalo entre 4 a 12 h, estando este resultado associado ao aumento do teor de carbono retido no reticulado cristalino da martensita. Por outro lado, a amostra tratada por 16 h apresentou morfologia do tipo ripo, sendo este resultado relacionado à suposta precipitação de partículas de segunda fase, indicada para essa condição.

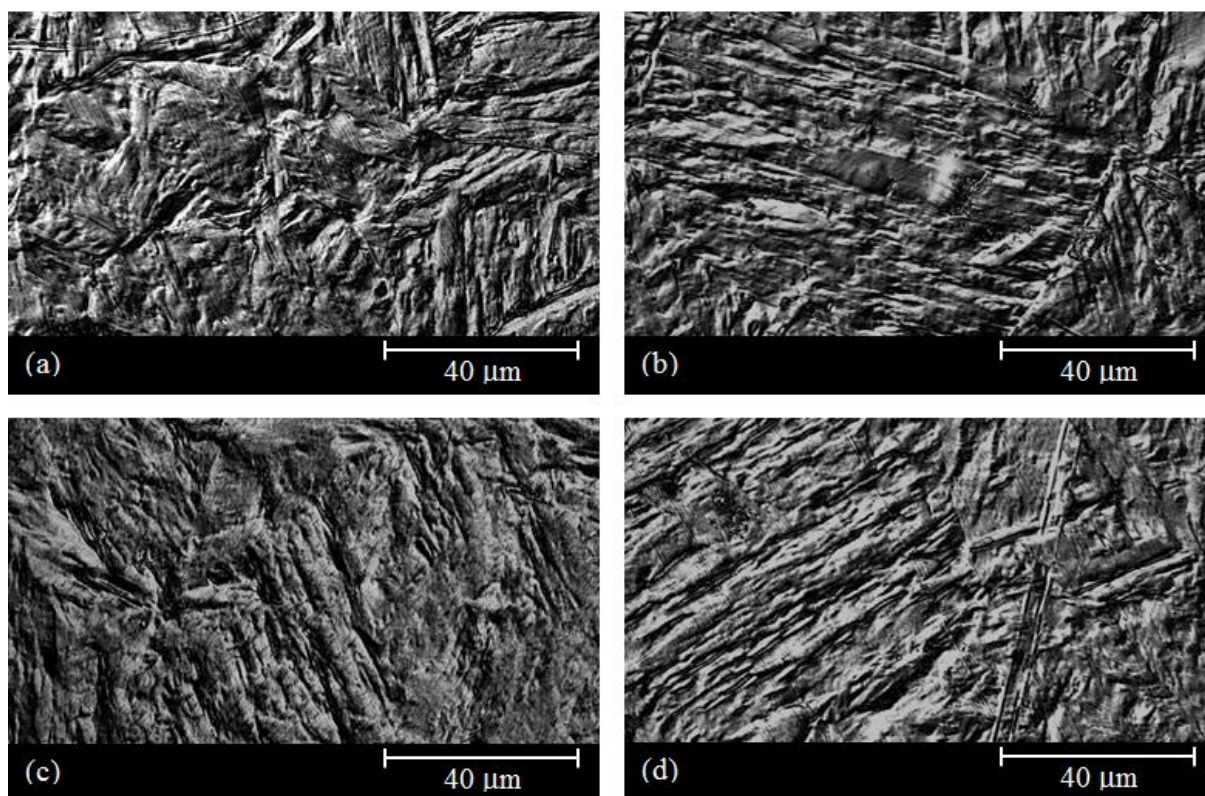


Figura 129. Micrografia das amostras cementadas por plasma na temperatura de 450° C por (a) 4, (b) 8, (c) 12 e (d) 16. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

C.4.2 – Caracterização mecânica

O resultado das medições de dureza realizadas no topo e núcleo das amostras tratadas a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h são apresentados na Figura 130. Pode-se notar que a dureza na superfície das amostras aumenta com o incremento do tempo de cementação até 12 h. Valores de 608 ± 15 , 853 ± 19 e $974 \pm 22 \text{ HV}_{0,3}$ e 708 ± 12 , 919 ± 25 , $1154 \pm 38 \text{ HV}_{0,025}$ são

observados para as amostras tratadas por 4, 8 e 12 h, respectivamente¹⁸ Por outro lado, a amostra tratada por 16 h apresentou um decréscimo da dureza quando comparada à condição VTO₄₅₀12, apresentando os valores de $979 \pm 12 \text{ HV}_{0,3}$ e $801 \pm 18 \text{ HV}_{0,025}$. Esse decréscimo na dureza está possivelmente relacionado à precipitação de carbonetos com os elementos de liga, a qual promove a redução do conteúdo de carbono em solução sólida e, conseqüentemente, a diminuição da dureza. Embora não haja evidências claras da precipitação destas fases nas caracterizações apresentadas nas Figura 124 (d) e Figura 125, acredita-se que, às condições empregadas neste tratamento produzam as condições necessária para permitir a mobilidade dos átomos de Cr ao longo da estrutura do material, e se tenha alcançado o estágio de formação de *clusters* de átomos, os quais precedem a formação de tais fases. Com base nos dados apresentados na Figura 130 pode-se inferir que tempos de tratamento muito prolongados levam à uma excessiva precipitação de carbonetos. No que diz respeito a dureza do núcleo das amostras, verifica-se um decréscimo nos seus valores de $445,6 \pm 14$ para $372,2 \pm 14 \text{ HV}_{0,025}$ para o intervalo de tratamento de 4 a 16 h. Comparando-se os valores de dureza do topo e núcleo das amostras, verifica-se incrementos de dureza da ordem de 59, 120, 202 e 163% para os tratamentos realizados por 4, 8, 12 e 16 h a 450°C , respectivamente.

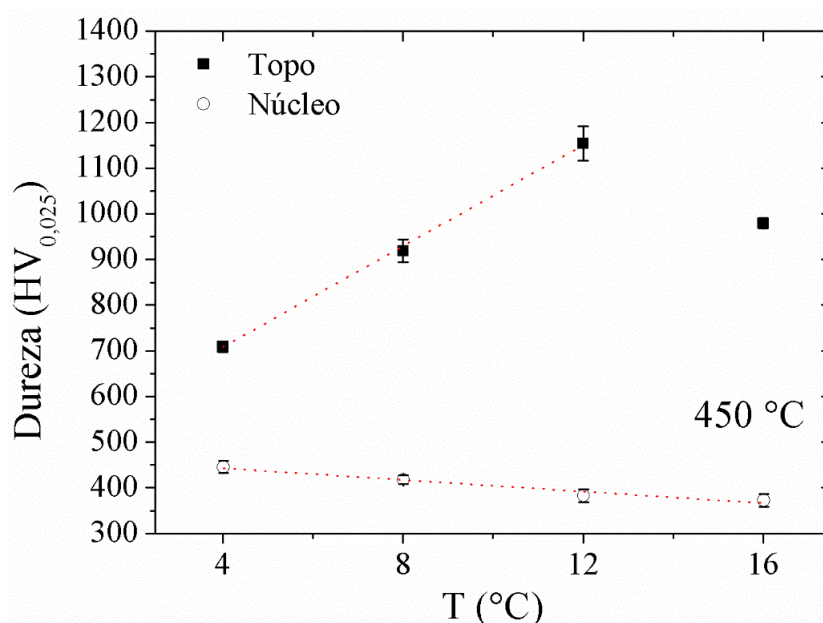


Figura 130. Medidas de dureza na escala Vickers realizadas no topo e núcleo das amostras do aço AISI 420 cementadas na temperatura de 450°C durante 4, 8, 12 e 16 h. Tratamentos realizados utilizando uma mistura gasosa de 99.5% (80% H_2 +20% Ar)+0.5% CH_4 , a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

¹⁸ Para os tratamentos realizados a 450°C por 4, 8, 12 e 16 h, os valores de profundidade de indentação calculados foram, nesta ordem, de 2,0; 1,73; 1,55 e 1,68 μm para a carga de 25 gf. Conforme visto na Tabela 31, os valores de espessura da camada externa, para estas condições foram de 1,5; 2,2; 2,6 e 2,9; respectivamente.

Na Figura 131 são apresentados os perfis de dureza das amostras cementadas a 450 °C por 4, 8, 12 e 16 h. Da mesma forma que observado na Figura 45, uma suave diminuição da dureza da superfície em direção ao núcleo pode ser verificada para todas as condições de tratamento estudadas. Valores de dureza da ordem de 668 ± 21 , 860 ± 17 , 1085 ± 20 e 915 ± 22 HV_{0,01} a uma profundidade de 5 μm foram observados para as amostras tratadas por 4, 8, 12 e 16 h, respectivamente. Pode ser notado, que os valores de dureza na superfície das amostras aumenta com o tempo de tratamento até 12 h, apresentando uma diminuição para o tratamento realizado por 16 h, em concordância com o apresentado na Figura 130. A explicação para esse resultado é a mesma que a apresentada para a Figura 130. Em adição, profundidades de endurecimento da ordem de 40, 55, 70 e 85 μm foram verificadas. A dureza média do núcleo das amostras foi de 445 ± 2 , 415 ± 2 , 382 ± 2 e 365 ± 4 HV_{0,01}, respectivamente. Esse resultado está em concordância com àquele apresentado na Figura 130.

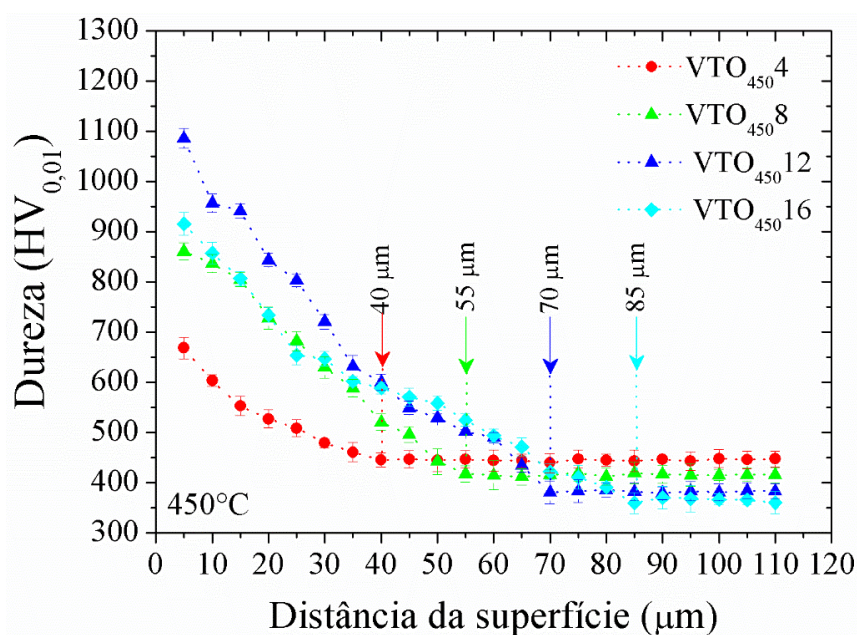


Figura 131. Perfil de dureza na escala Vickers das amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma na temperatura de 450 C durante 4, 8, 12 e 16 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6}$ Nm³ s⁻¹, e pressão de 400 Pa.

Na Figura 132 (a, b, c, d) são apresentadas, nesta ordem as macrografias com a superposição dos valores de dureza ao longo da superfície das amostras cementadas a 450 °C por 4, 8, 12 e 16 h. Verifica-se a manutenção do mesmo padrão já evidenciado anteriormente para os demais ciclos apresentado : a coloração grafite da superfície cementada, a uniformidade dos valores de dureza ao longo da superfície tratada, e a ocorrência do efeito de

borda. Neste caso, novamente, o efeito de borda foi evidenciado pelos valores de dureza medidos nas extremidades da superfície da amostra, sendo que não foram verificadas alterações significativas na morfologia da microestrutura do material nesta região. Conforme discutido previamente, esse fenômeno se deve em função da distorção da descarga elétrica ao longo da aresta da amostra, e à conseqüente alteração na distribuição da energia dos íons incidentes nestas regiões.

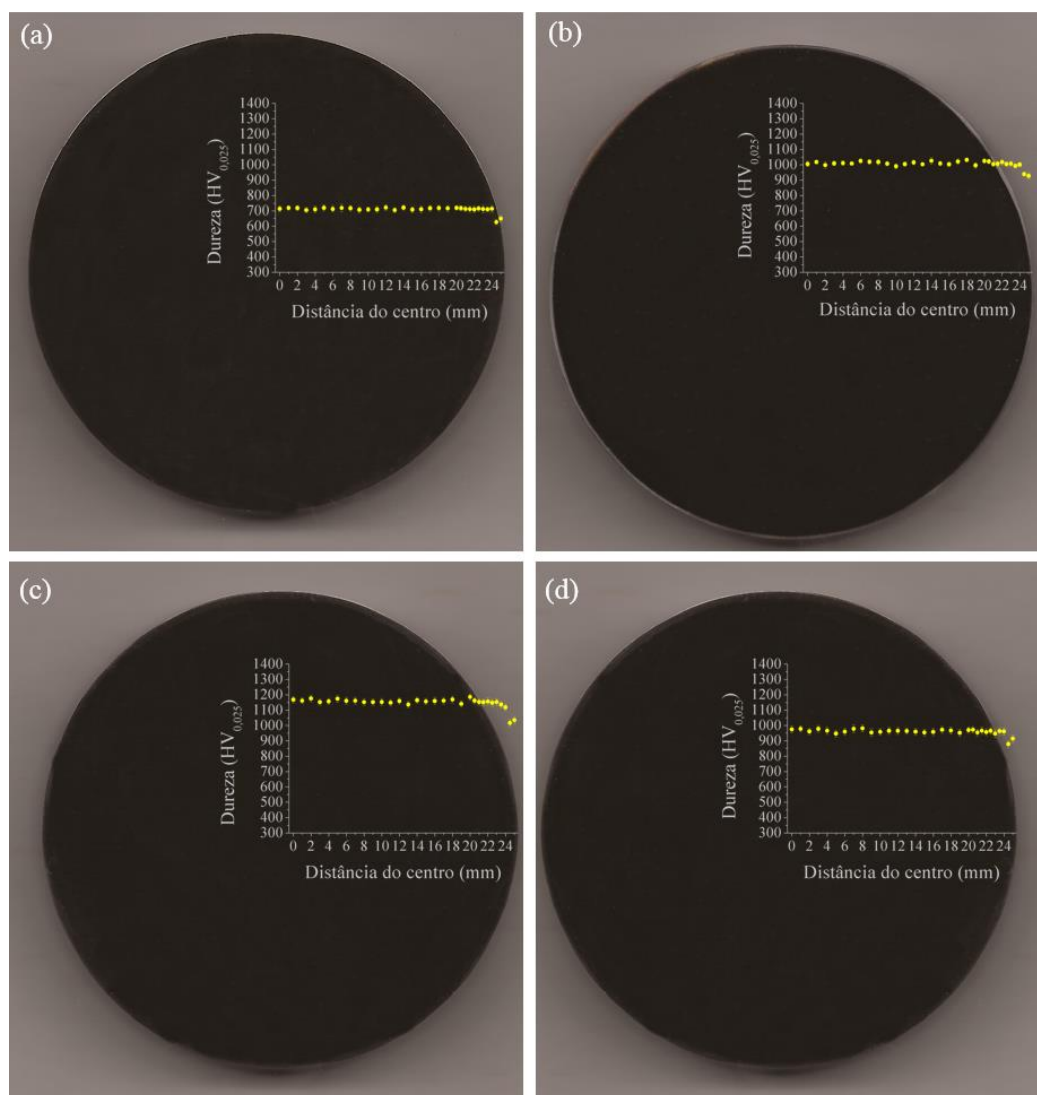


Figura 132. Macrografias, uniformidade da dureza ao longo da superfície e efeito de borda revelado pelas medidas de dureza através da superfície das amostras cementadas a 450° C por (a) 4, (b) 8, (c) 12, e (d) 16 h.

Os valores das medidas de nanodureza em função da profundidade de indentação realizadas nas amostras do ciclo em discussão são ilustrados na Figura 133 (a). Em média, valores no intervalo entre 12 a 15 GPa foram obtidos na superfície das amostras tratadas. Para todas as condi es estudadas, verifica-se um suave decréscimo da dureza da superfície em

direção ao núcleo das amostras, sendo que para as condições VTO₄₅₀4, VTO₄₅₀8 e VTO₄₅₀12 a dureza se estabilizou a partir de 765 nm de profundidade. Para a condição VTO₄₅₀16, verificou-se que, assim como ilustrado nas Figura 47 e Figura 109, o efeito da elevada rugosidade observada para essa condição (indicada na Figura 128), e/ou da diferença entre as orientações cristalográficas dos grãos, ou ainda, das partículas de segunda fase com estequiometrias distintas, sobre os valores obtidos a partir das medidas de nanodureza.

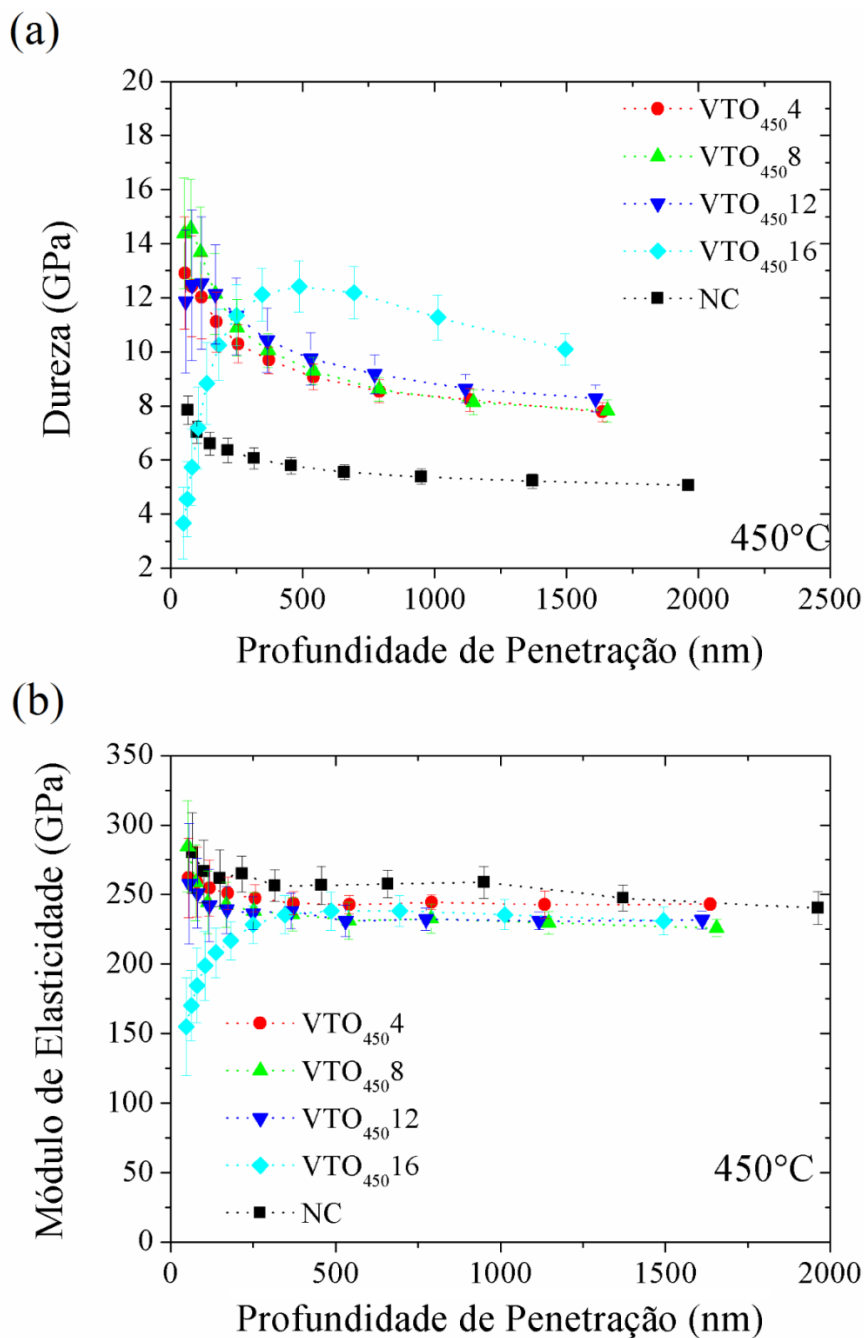


Figura 133 (a) Nanodureza e (b) módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração para as amostras do aço *AISI* 420 cementadas por plasma na temperatura de 450 C durante 4, 8, 12 e 16 h. Tratamentos realizados empregando-se uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de $1,67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, e pressão de 400 Pa.

Na Figura 133 (b) foram apresentados os valores de E em função da profundidade de penetração para as amostras cementadas a 450° C por 4 a 16 h. Nota-se que as amostras tratadas apresentam valores similares, sendo este, em média, de 240 GPa. Assim como já evidenciado anteriormente nas Figura 42 (b) e Figura 109 (b), os valores do módulo de elasticidade das amostras cementadas são, em média, inferiores ao da amostra não tratada. Porém, levando-se em consideração a dispersão dos valores medidos, estes tornam-se numericamente similares.

Os valores das razões H/E e H³/E², como também, da recuperação elástica (W_e), e as profundidades de penetração máxima (h_{max}) e de recuo residual (h_f) resultantes do ensaio de risco, para as amostras tratadas nas condições correspondentes ao ciclo em questão são apresentadas na Tabela 34. Nesta, verifica-se que os valores das relações H/E e H³/E² para as amostras cementadas são superiores ao da amostra não tratada, apresentam valores similares entre si. Essa similaridade entre os valores das razões indica que as amostras tratadas a uma mesma temperatura, independente do tempo de tratamento (entretanto para tempos “diminutos” de tratamento), apresentam uma tendência a terem propriedades similares, pelo menos na região mais próxima à superfície¹⁹. Outrossim, nota-se que a profundidade máxima do risco decresce com o aumento do tempo de tratamento no intervalo entre 4 a 12 h e cresce de 12 a 16 h. Esse resultado está em consonância com os dados de dureza apresentados anteriormente (Figura 130 e Figura 131), os quais indicam um aumento nas propriedades mecânicas no intervalo entre 4 a 12 h, e uma diminuição no intervalo entre 12 a 16 h, a qual, conforme discutido anteriormente, é creditada a precipitação das fases M₂₃C₆ e/ou M₇C₃. Finalmente, verifica-se que a recuperação elástica das amostras cementadas é superior à do material de referência (mantendo o padrão indicado para a série anterior).

Tabela 34 Razões H/E e H³/E², profundidade máxima de penetração (h_{max}), profundidade do recuo residual (h_f), e recuperação elástica (W_e) das amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h.

Condição	H/E	H ³ /E ² (GPa)	h_f (nm)	h_{max} (nm)	W_e (%)
NC	0,022 ± 0,003	0,0028 ± 0,0005	1241	1512	19 ± 04
4 h	0,038 ± 0,003	0,0140 ± 0,0032	918	1360	47 ± 05
8 h	0,039 ± 0,004	0,0135 ± 0,0040	604	1180	44 ± 06
12 h	0,038 ± 0,003	0,0140 ± 0,0030	478	1055	50 ± 08
16 h	0,039 ± 0,003	0,0151 ± 0,0060	552	1140	52 ± 07

¹⁹ É importante ter em mente que, conforme indicado Figura 131, para tempos crescentes de tratamentos, tem-se profundidades de endurecimento crescentes e, possivelmente, propriedades mecânicas e tribológicas superiores. Dessa forma, apesar dos dados apresentados na Tabela 34 evidenciarem propriedades similares para as amostras tratadas durante diferentes tempos, isso vale somente para a região mais externa da camada cementada, a qual é, possivelmente, constituída por Fe₃C.

Os perfis de penetração dos riscos obtidos nos ensaios de nanorisco realizados sobre as amostras cementadas a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h são apresentados na Figura 134 (a, b, c, d), respectivamente. Verifica-se que as profundidades dos riscos são decrescentes dentro do intervalo de tratamento de 4 a 12 h, evidenciando um incremento na resistência ao riscamento com o aumento do tempo de tratamento para o intervalo citado. Isso se deve, conforme mencionado anteriormente, ao acréscimo do teor de carbono retido em solução sólida, promovendo o incremento da resistência mecânica do material. Por outro lado, pode-se notar um aumento da profundidade do risco para a condição VTO₄₅₀16 quando comparada a VTO₄₅₀12, evidenciando a diminuição da resistência mecânica para essa condição (em concordância com a redução da dureza apontada nas Figura 130 e Figura 131). Conforme discutido anteriormente, essa redução da dureza possivelmente está relacionada a precipitação de carbonetos com os elementos de liga do aço.

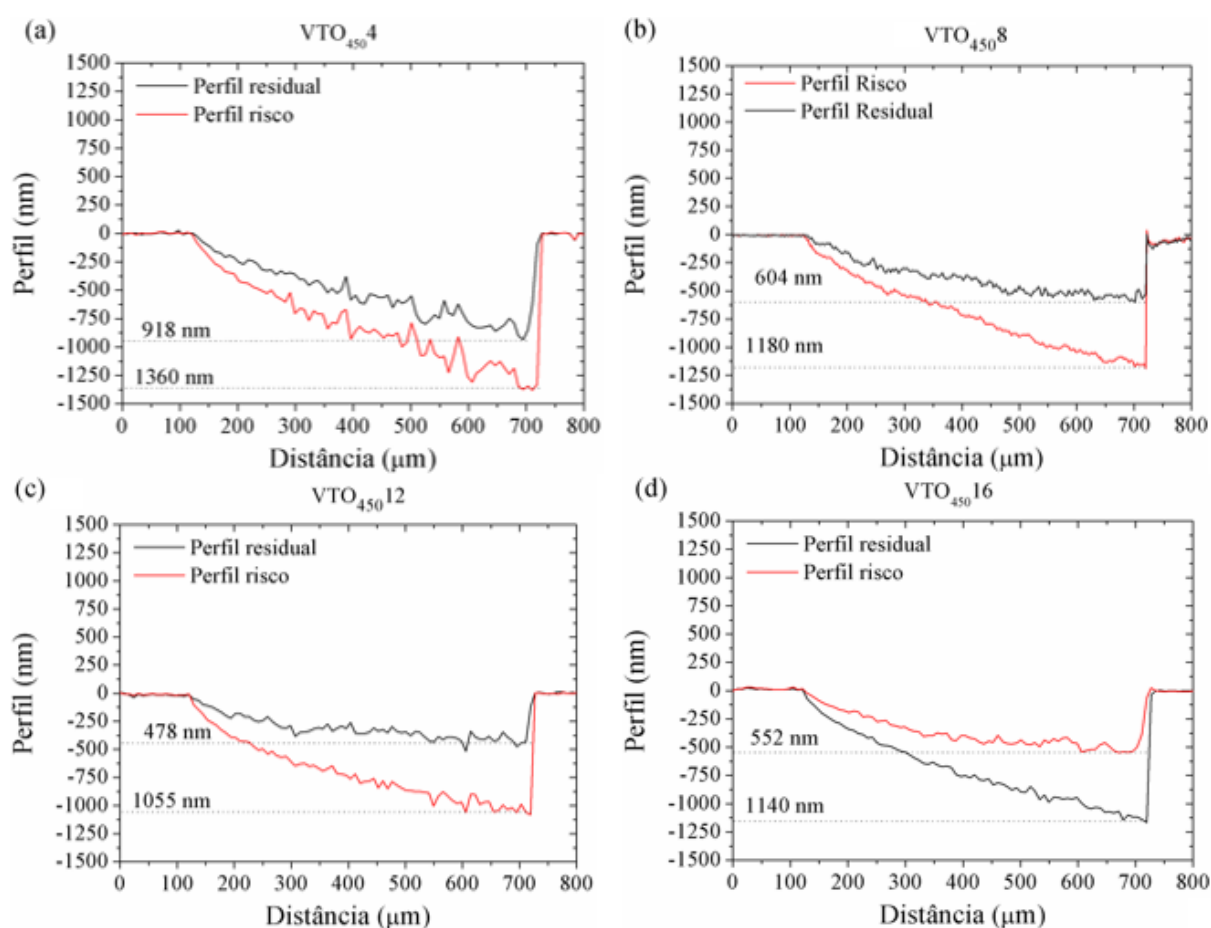


Figura 134. Perfil de penetração dos ensaios de nanorisco realizados nas amostras do aço AISI 420 cementadas por plasma a 450° C por: (a) 4, (b) 8, (c) 12 e (d) 16h. Tratamentos realizados usando uma mistura gasosa composta por 99.5% (80% H₂+20% Ar)+0.5% CH₄, a um fluxo de 1,67×10⁻⁶ Nm³ s⁻¹, e pressão de 400 Pa.

C.4.3 – Caracterização eletroquímica

Na Figura 135 são apresentados os resultados dos ensaios de potencial de circuito aberto efetuados sobre as amostras que compõem o ciclo VTO₄₅₀. Observa-se que, da mesma forma que ocorrido aos ciclos analisados anteriormente, o potencial diminui (valores mais negativos) nos instantes iniciais do ensaio, indicando a dissolução do filme no meio eletrolítico utilizado. A estabilização dos valores dos potenciais se deu para números crescentes no intervalo entre 4 a 8 h, decrescendo para tempos de cementação superiores. A condição VTO₄₅₀16 apresentou potencial inferior a condição de referência (mais negativo), e à todas as demais condições de tratamento, o potencial estabilizou-se em valores mais nobres (mais positivos) quando comparados ao da amostra não tratada. Esse resultado evidencia que, embora as técnicas de caracterização microestrutural empregadas não tenham comprovado a ocorrência da precipitação de carbonetos de cromo, essas fases estão presentes, possivelmente em escala nanométrica, promovendo a redução do teor de Cr contido em solução sólida e, por conseguinte, diminuindo a resistência à corrosão da amostra tratada.

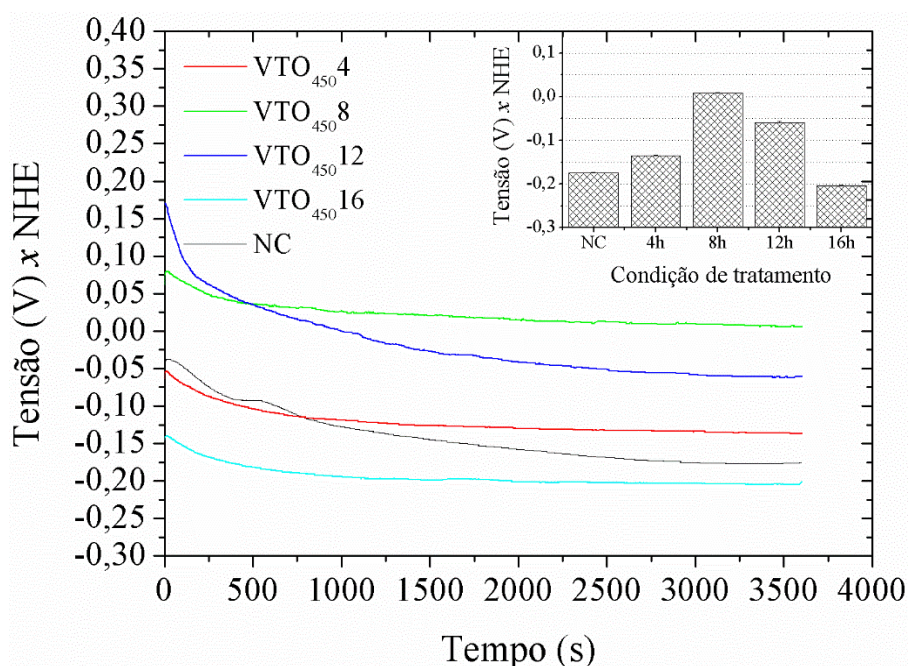


Figura 135. Curva representativa do potencial de circuito aberto (E_{corr} vs tempo) das amostras não tratada e cementadas por 4, 8, 12, e 16 h a 450° C. Ensaio de *OCP* realizados durante 1 h em uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

A Figura 136 mostra as curvas de polarização cíclica das amostras não tratada e cementadas por plasma a 450 °C, entre 4 e 16 h. É possível constatar que o potencial de corrosão para as condições de tratamento VTO₄₅₀4-12 foi deslocado para valores mais nobres (mais positivos) quando comparado ao da amostra referência. A condição VTO₄₅₀16, por outro lado, apresenta potencial mais negativo ao da condição NC, mantendo o mesmo comportamento evidenciado para o ensaio de *OCP*, e apresentado anteriormente na Figura 135. Outrossim, verifica-se que, para todas as condições, exceto a VTO₄₅₀12, a curva potenciodinâmica não evidencia a ocorrência da região de passivação. Igualmente, é possível notar que às condições de tratamento em tempos inferiores a 12 h, as curvas potenciodinâmicas apresentam-se deslocadas para densidades de corrente menores, ao passo que, para a condição de tratamento por 16 h, está é deslocada para densidades de correntes superiores ao da amostra referência. A histerese positiva indica o colapso da camada passiva com ocorrência de corrosão puntiforme. Por fim, mantendo o mesmo padrão já evidenciado nas Figura 50, Figura 54 e Figura 112, as curvas apresentadas na Figura 136 não indicam a ocorrência da repassivação, e a reversão do potencial de varredura se dá no valor limite de densidade de corrente estipulado.

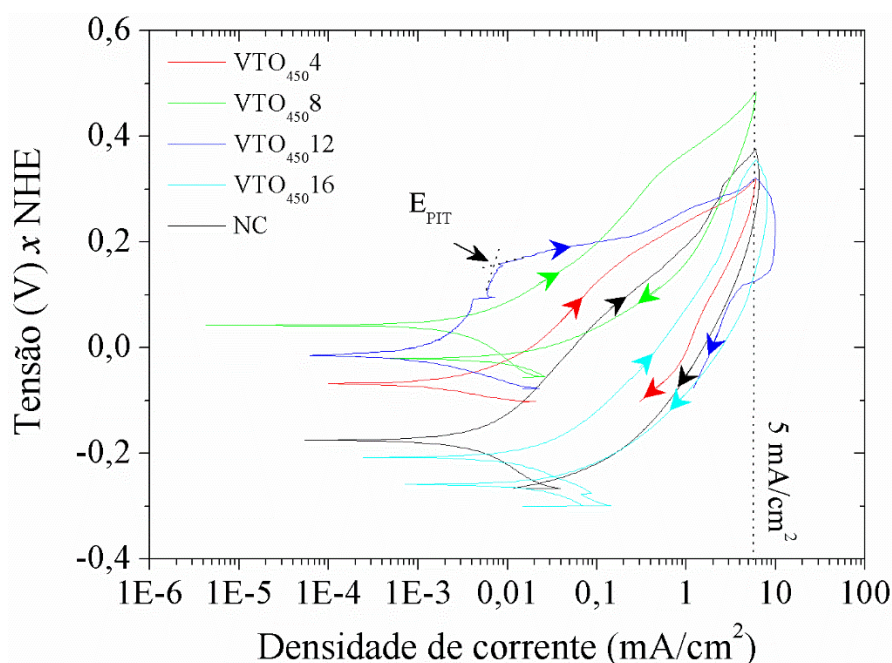


Figura 136. Curvas de polarização cíclica das amostras não tratada e cementadas por por 4, 8, 12, e 16 h a 450° C. Ensaio eletroquímico realizado empregando-se uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

A Tabela 35 reúne os valores médios do potencial de circuito aberto (*OPC*), potencial de corrosão (E_{CORR}), potencial de *pite* (E_{PIT}), densidade de corrente de corrosão (i_{CORR}), e taxa de corrosão (TC) obtidos a partir das Figura 135 e Figura 136. É importante destacar, novamente, que nenhuma condição apresentou potencial de proteção por *pite* (repassivação). O acréscimo nos valores calculados da taxa de corrosão com o tempo de tratamento confirma o decréscimo da resistência à corrosão para amostras tratadas por tempo prolongados, já evidenciado anteriormente nas Figura 135 e Figura 136.

Tabela 35. Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas de polarização cíclica e *OCP*.

Condição de tratamento	Parâmetros eletroquímicos				
	<i>OPC</i> (V x NHE)	E_{CORR} (V x NHE)	E_{PIT} (V x NHE)	i_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	TC (mm/ano)
NC	-0,1751	-0,1764	–	1,96	0,022
VTO ₄₅₀ 4	-0,13478	-0,0676	–	1,08	0,012
VTO ₄₅₀ 8	0,00845	0,0427	–	0,94	0,010
VTO ₄₅₀ 12	-0,0587	-0,0142	0,1634	1,12	0,012
VTO ₄₅₀ 16	-0,20373	-0,2082	–	2,27	0,026

A análise morfológica realizada sobre a superfície das amostras tratadas, após os testes de corrosão está de acordo com os resultados obtidos a partir do ensaio eletroquímico e de potencial de circuito aberto. Na Figura 137 (a,b,c,d) são apresentadas as morfologias das amostras cementadas a 450 °C por 4, 8, 12 e 16 h, respectivamente, após ensaio de polarização cíclica. As amostras cementadas apresentam-se menos atacadas quando comparadas à condição não tratada (Figura 52). É possível verificar uma redução na densidade dos *pites* com o aumento do tempo de tratamento no intervalo entre 4 a 12 h, com posterior acréscimo para 16 h. O acréscimo na resistência à corrosão por *pite* das amostras cementadas, e os comportamentos dissimilares destas tendo em vista as condições de tratamento empregadas, podem ser justificados pelo incremento da espessura da camada externa, e a ocorrência de precipitados de carbonetos de cromo, conforme discutido anteriormente.

Finalmente, a análise das características das soluções após a realização dos ensaios eletroquímicos, demonstrou que não houve alteração significativa nos valores do seu pH, como também, não foi verificada alterações na sua coloração, e a existência de partículas sólidas.

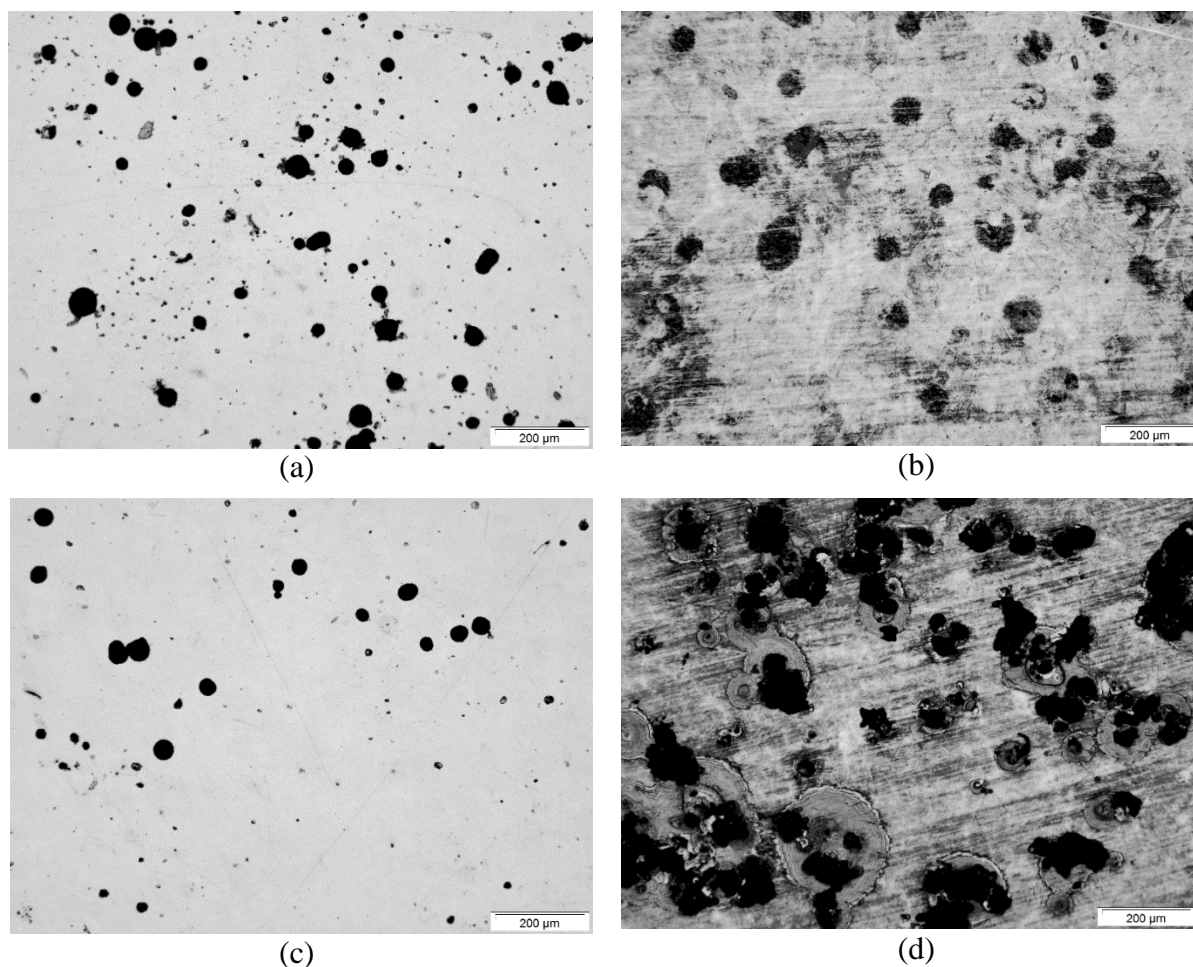


Figura 137. Morfologia da superfície das amostras tratadas a 450 °C por (a) 4, (b) 8, (c) 12, e (d) 16 h após ensaio de polarização cíclica. Ensaio eletroquímico realizado empregando-se uma solução de cloreto de sódio 0,5 mol/L (3,5% de NaCl). Eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado em KCl, e o contra-eletrodo de grafite.

C.4.4 – Caracterização tribológica

C.4.4.1 – Desgaste por deslizamento – configuração esfera sobre disco

A variação da taxa e coeficiente de desgaste com o tempo de tratamento para as amostras condições VTO₄₅₀4-16²⁰ é ilustrada na Figura 138. Verifica-se o mesmo comportamento evidenciado na Figura 71 para a série VTO ciclo 400 °C: um decréscimo na taxa e coeficiente de desgaste no intervalo entre 4 à 12 h, seguido por um aumento para a condição 16 h. Esse comportamento é justificado pelos mesmos argumentos descritos

²⁰ É importante salientar que as condições VTO₄₅₀8,12 correspondem às condições VTA_{8,12}450 apresentadas nos ciclos da série anterior.

anteriormente: a melhora no comportamento tribológico para as condições VTO₄₅₀4-12, se dá em função do aumento da dureza do material (conforme mostrado Figura 130); e o decréscimo na resistência ao desgaste para a condição VTO₄₅₀16, por sua vez, é creditado à provável formação de *clusters* de átomos, precedendo a formação das fases carboneto de cromo.

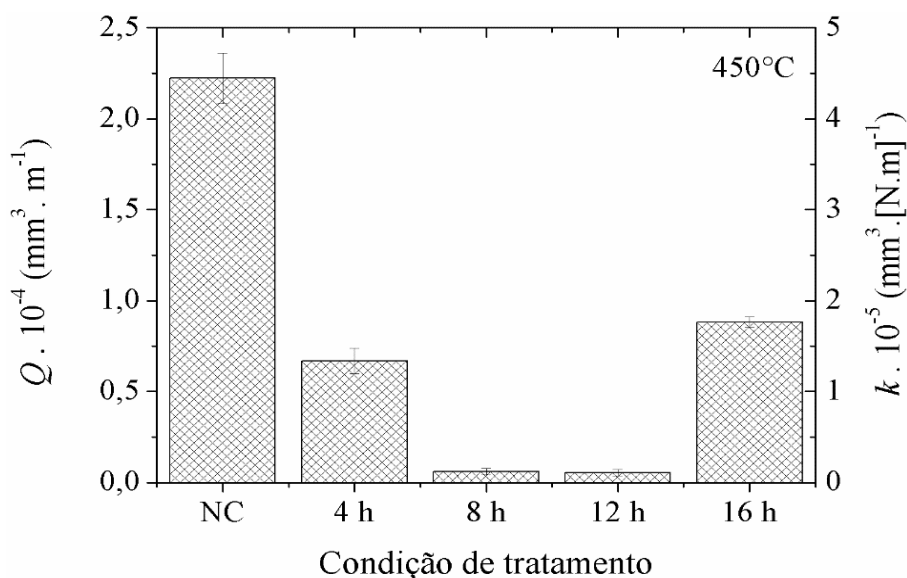


Figura 138. Taxa e coeficiente de desgaste das amostras não tratada e cementadas a 450 °C por 4, 8, 12 e 16 h. Ensaio tribológico realizado em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

A Figura 139 (a-d) apresenta a morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras cementadas a 450 °C por 4, 8, 12 e 16 h, respectivamente, após uma distância de deslizamento de 1000 m. Assim como verificado para a séries anteriores (VTA_{8,12} e VTO₄₀₀) os mecanismos de desgaste predominantes consistem nos micromecanismos de desgaste por abrasão (microcorte e microsulcamento) e desgaste oxidativo. Similarmente ao mostrado anteriormente na Figura 115 (d) para a condição VTA₈500, à condição VTO₄₅₀4 (Figura 139 (a)) verificou-se também a incidência do mecanismo de desgaste por adesão. Em analogia àquele caso, pressupõe-se que a maior ductilidade da amostra (em função da sua menor dureza), facilite a adesão de porções de material destacadas desta sobre o contra-corpo. O contato metal-metal desenvolvido entre o corpo e contra-corpo, promove o aumento das forças adesivas, favorecendo a adesão do material retido sobre o contra-corpo na trilha de desgaste.

Na Figura 140 é apresentada a evolução do coeficiente de atrito (μ) em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada (NC) e cementadas nas condições VTO₄₅₀4-16. Verifica-se uma diminuição do coeficiente de atrito

com o acréscimo do tempo de tratamento de 4 à 12 h, com posterior aumento de 12 para 16 h. Essa variação do μ segue o mesmo comportamento da dureza (Figura 130), estando provavelmente relacionado à essa propriedade, à espessura da camada externa e à rugosidade da superfície cementada. Os valores médios do coeficiente de atrito foram de 0,80; 0,73; 0,71 e 0,75, nesta ordem, para as condições VTO₄₅₀4-16.

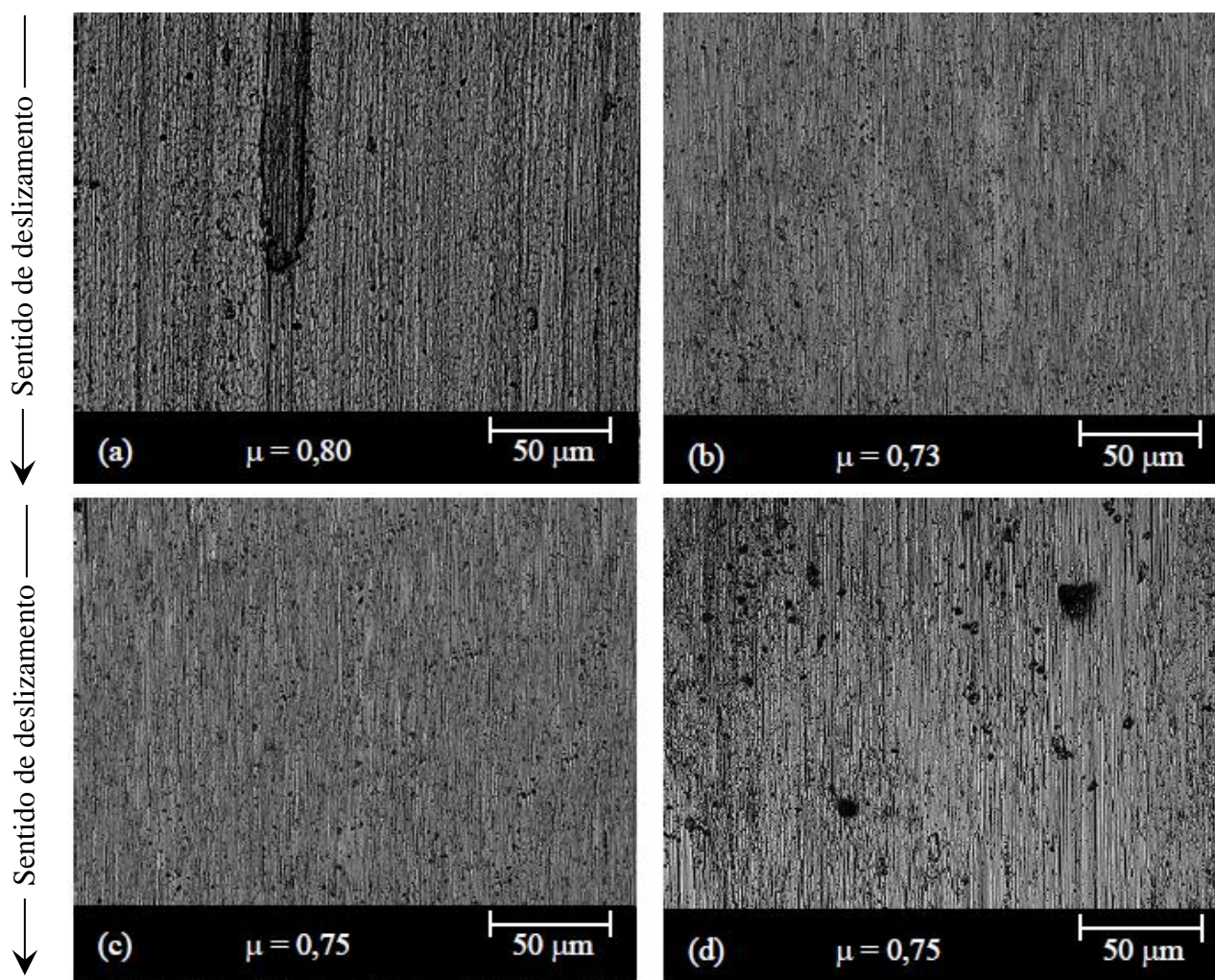


Figura 139. Morfologia das trilhas de desgaste geradas nas amostras cementadas a 450° C por (a) 4, (b) 8, (c) 12, e (d) 16h. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

Na Figura 141 é apresentada a ampliação da Figura 140 para uma distância de deslizamento de 200 m, evidenciando a variação da extensão do efeito de “*running-in*”. É possível notar pela análise da Figura 141 que todas as condições apresentam o mesmo comportamento do coeficiente de atrito para os instantes iniciais de tratamento: após o efeito de “*running-in*” o coeficiente de atrito entra em um regime transiente apresentando um crescimento gradual até atingir o regime permanente a uma distância em torno de 65 m, para todas as condições estudadas.

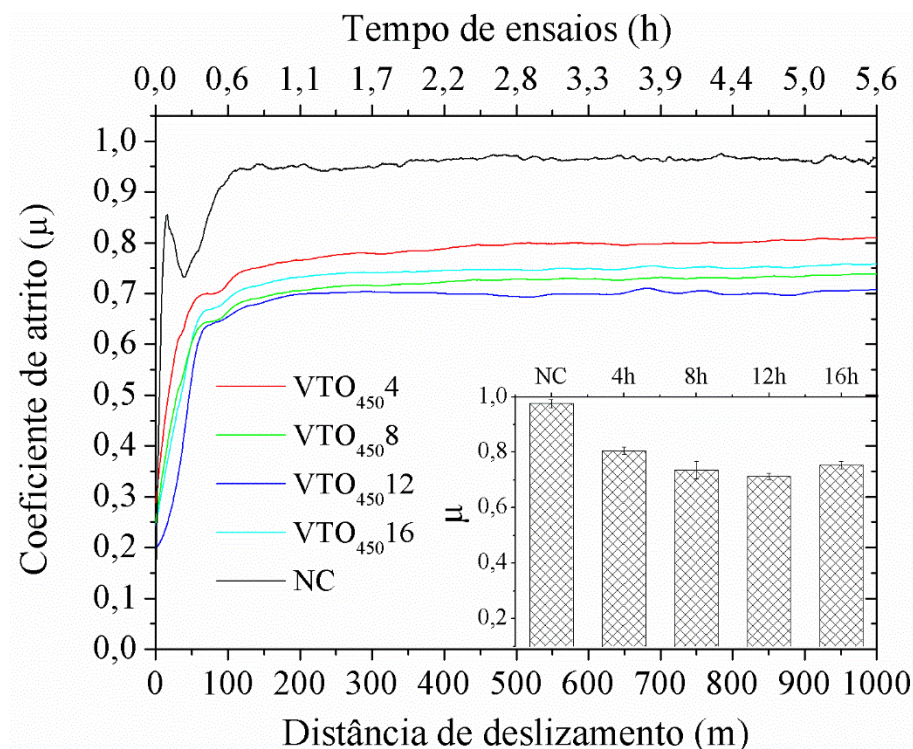


Figura 140. Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento e do tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

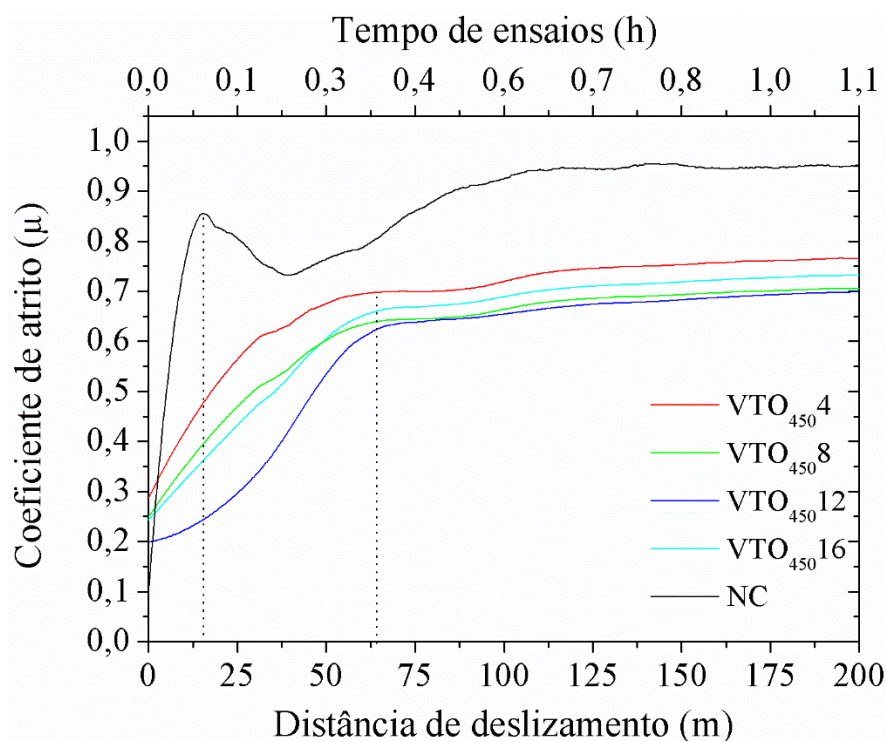


Figura 141. Ampliando da curva coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento apresentada na Figura 140.

Na Figura 142 é apresentada a variação da profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento para as amostras não tratada e cementadas a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h. Da mesma forma que evidenciado para os ciclos apresentados anteriormente (Figura 63, Figura 77 e Figura 118), pode-se verificar a mudança do regime de desgaste severo para brando, a qual se dá nas primeiras horas do ensaio. Essa alteração de regime se deve ao aumento da área de contato entre o corpo e o contra-corpo com o incremento da distância de deslizamento. Pode-se notar a repetição dos padrões apresentados nas Figura 63, Figura 77 e Figura 118: i) a eminência da transferência de material do corpo para o contra-corpo (evidenciado pelo retrocesso da curva para o plano de referência), e ii) a relação de proporcionalidade entre a distância de deslizamento para a inversão do ponto de mínimo da curva, com a dureza do material (quanto maior a dureza, maior a distância para a inversão no sentido da curva).

No que diz respeito às características dos *debris* formados, para as condições de tratamento em discussão, às condições VTO₄₅₀8,12 o volume formado foi insignificante. Já para as condições VTO₄₅₀4,16 o volume de partículas gerado foi elevado, sendo que estas não mostraram resposta à aplicação de um campo magnético, evidenciado que estas possivelmente são compostas por hematita (Fe₂O₃).

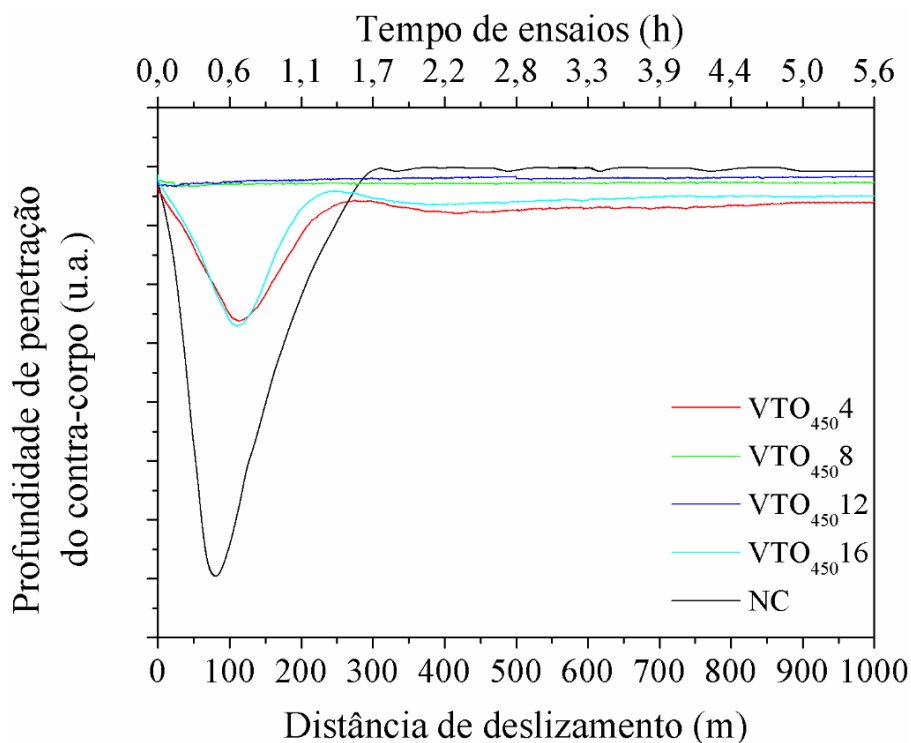


Figura 142. Profundidade de penetração do contra-corpo em função da distância de deslizamento e tempo de ensaio para as amostras não tratada e cementadas a 450° C por 4, 8, 12 e 16 h. Ensaios tribológicos realizados em condições ambiente, utilizando uma esfera de Al₂O₃ de 6 mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de 5 N para uma distância de deslizamento de 1000 m.

C.4.4.2 – Desgaste micro-abrasivo – configuração esfera rotativa livre

Na Figura 143 é apresentada a evolução do volume de desgaste (V) em função da distância de rolamento para as amostras tratadas nas condições $VTO_{450}4-16$, sendo apresentado, igualmente, o comportamento da amostra não tratada. Verifica-se um decréscimo do volume removido em função do tempo de tratamento no intervalo entre 4 a 12 h, com acréscimo de V com o incremento do tempo para 16 h. Esse resultado é creditado as variações existente na morfologia e composição da camada externa.

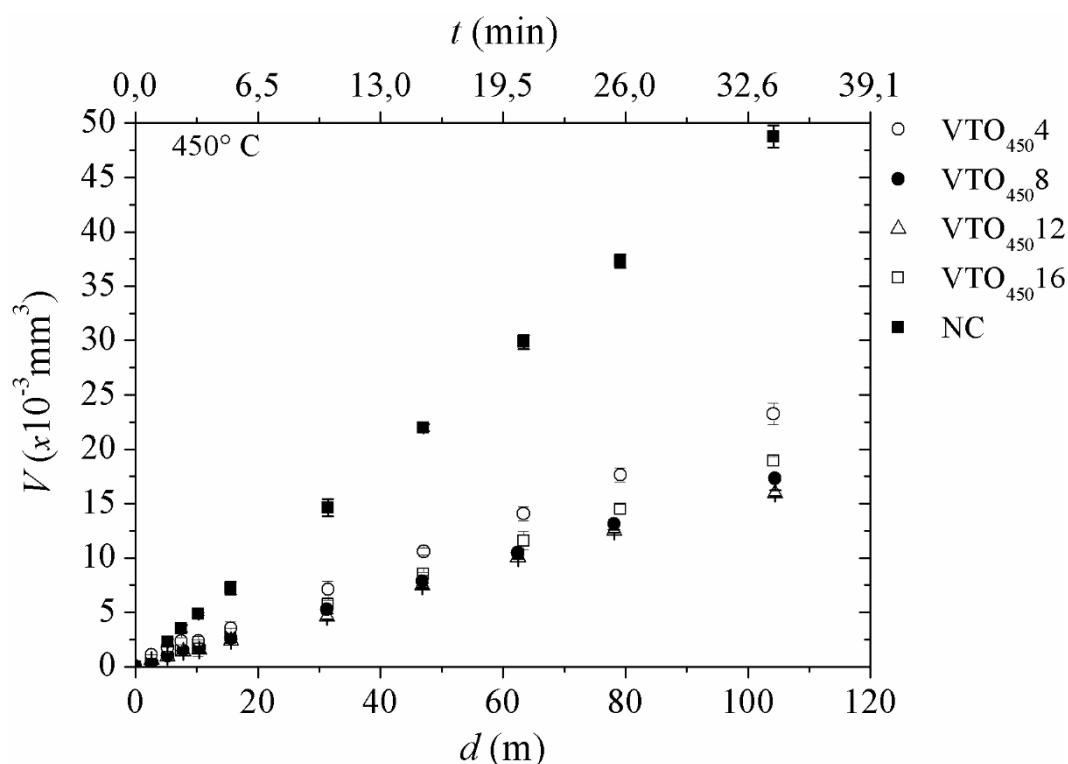


Figura 143. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento em função da distância de deslizamento para as amostras não tratada e cementadas a 450°C por 4, 8, 12, e 16 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho $1 \mu\text{m}$ como abrasivo, esfera de $AISI 52100$ com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Na Figura 144 é apresentada a variação do coeficiente de desgaste (k) em função da distância de rolamento (d) para as amostras cementadas por 4, 8, 12 e 16 h a 450°C. Comparativamente, é apresentado também, o comportamento da amostra não tratada (NC). Da mesma forma como evidenciado nas Figura 67, Figura 81 e Figura 120 nota-se a ocorrência de um período inicial de “*running-in*” o qual é proporcional à distância de deslizamento (d), sendo d crescente com o tempo de tratamento. Esse comportamento, provavelmente, está relacionado com a espessura da camada externa, a qual é crescente com o

incremento do tempo de tratamento (Tabela 31). Neste sentido, na Figura 145 apresenta a variação da profundidade da cratera de desgaste (h) em função da distância de deslizamento (d), sendo inseridas as retas segmentas para correlacionar o valor de h ao da espessura da camada externa. Nota-se que, assim como já evidenciado nos casos anteriores (Figura 68, Figura 82 e Figura 121), o período de “*running-in*” está relacionado com a espessura da camada externa, sendo que após h ser superior ao valor da espessura da camada, o sistema entra em RPD, sendo esse desempenho creditado, conforme explicado anteriormente, a morfologia e composição da camada externa, as quais são distintas para as condições de tratamento em questão.

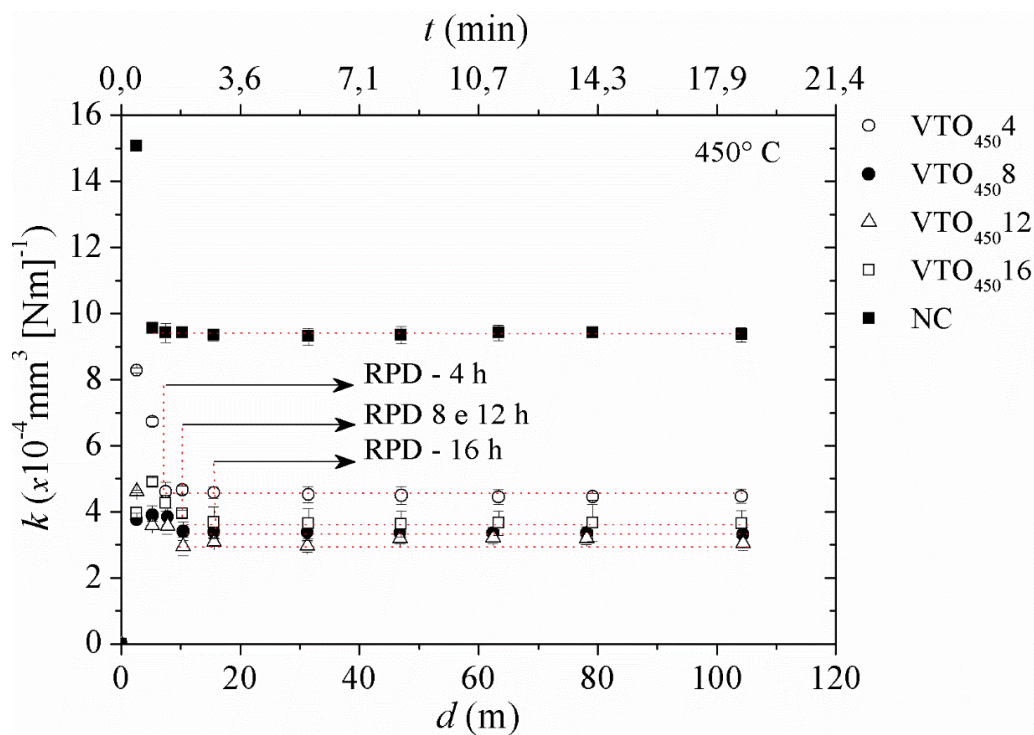


Figura 144. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 450°C por 4, 8, 12, e 16 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

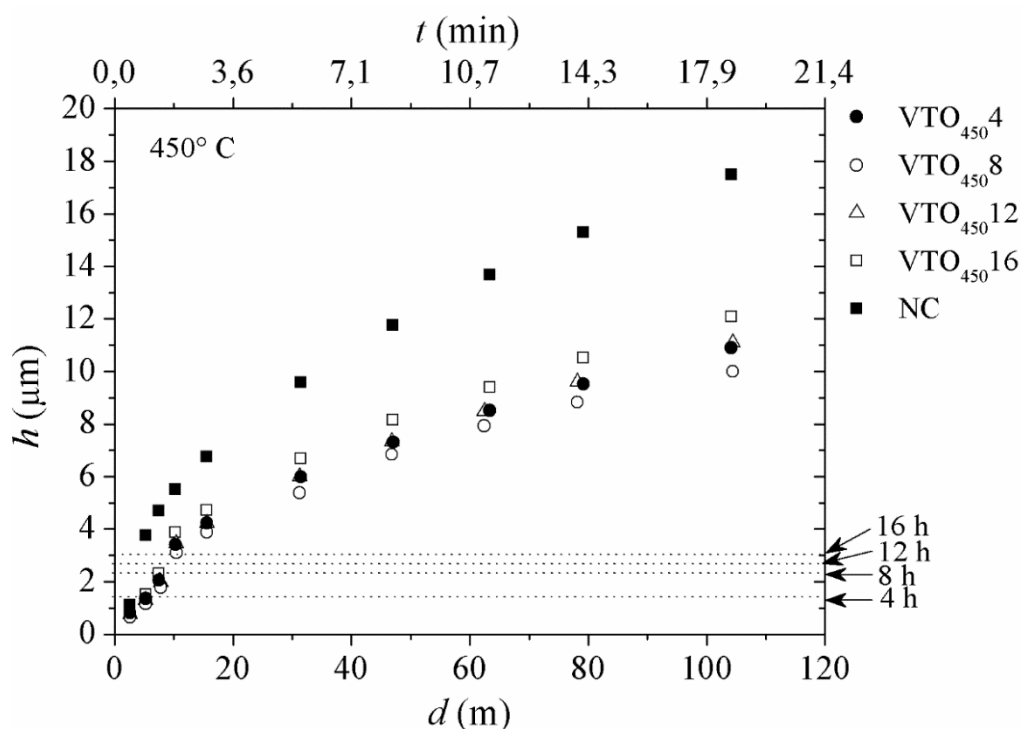


Figura 145. Profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 450° C por 4, 8, 12, e 16 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

Na Figura 146 é apresentada a variação do coeficiente de desgaste (k) no RPD, em função da tempo de cementação para as amostras tratadas a 450°C, sendo os valores de k determinados partindo-se dos valores apresentado na Figura 144. Nota-se um comportamento similar de k quando comparado àqueles apresentados na Figura 138 para o desgaste por deslizamento na configuração esfera sobre disco: uma redução dos seus valores no intervalo entre 4 a 12 h, com posterior ascensão dos valores para 16 h. Da mesma maneira como justificado naquele caso, a redução dos valores da taxa e coeficiente de desgaste entre 4 a 12 h é creditada ao acréscimo no valor de dureza com o aumento do tempo de tratamento. Por outro lado, o aumento no valor de k para a condição de tratamento de 16 h, se deve à redução do teor de carbono em solução sólida na matriz, como consequência da possível precipitação de partículas de segunda fase, o que reduz a dureza da martensita expandida, diminuindo, conseqüentemente, a resistência ao desgaste do material tratado. Reduções da ordem de 53, 64, 65 e 55% nos valores de k são observadas para as condições de tratamento VTO₄₅₀4-16, respectivamente, quando comparadas a condição não cementada.

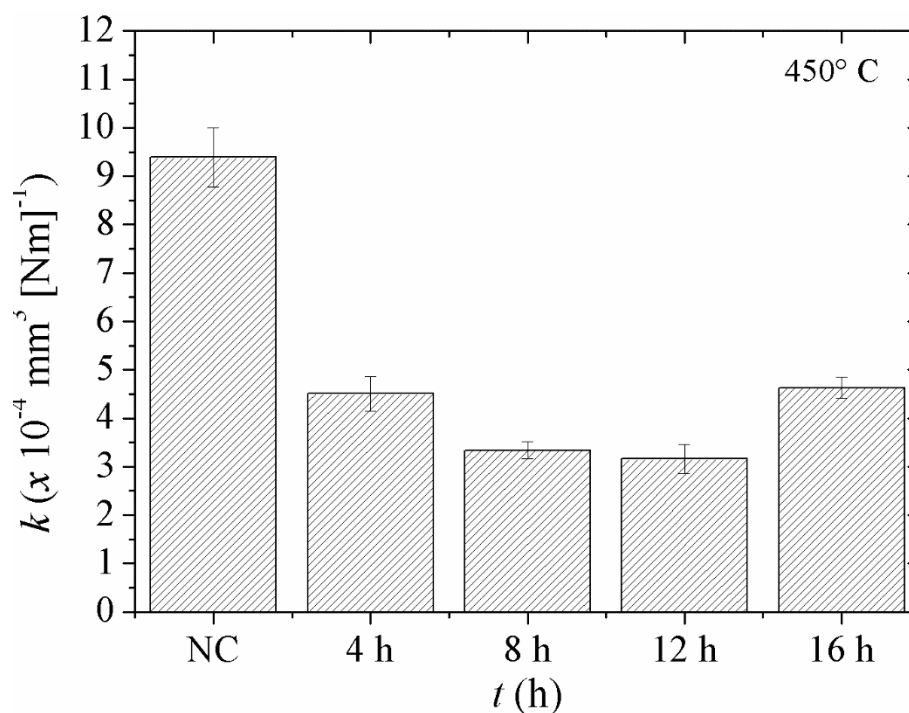


Figura 146. Variação da taxa e coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento para as amostras não tratada e cementadas a 450°C por 4, 8, 12, e 16 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

As micrografias das crateras de desgaste geradas nas amostras cementadas a 450 °C por (a) 4, (b) 8, (c) 12 e (d) 16 h, após (1) 10 m e (2) 104 m de rolamento do contra-corpo são apresentadas na Figura 147. Mantendo-se o padrão já evidenciado nas Figura 70, Figura 84 e Figura 123, verifica-se a ocorrência dos modos de desgaste abrasivo por riscamento e micro-rolamento. Igualmente, verifica-se que com o aumento da distância de deslizamento, a atuação do modo desgaste por micro-rolamento sofre acréscimo, como também o número e a profundidade dos riscos aumentam (comportamento este já evidenciado previamente nas Figura 70 e Figura 123 para as séries $\text{VTA}_{8,12}$, e na Figura 84 para a série VTO_{400}). Conforme justificativa apresentada previamente, o aumento na atuação do modo de desgaste por micro-rolamento com a distância deslizada, ocorre em função da diminuição da pressão de contato, e em função do aumento do número de partículas acumuladas na região de contato entre o corpo e contra-corpo. Já o acréscimo no número e profundidade dos riscos com a distância deslizada é consequência da redução da dureza da superfície da amostra com o aumento da profundidade da cratera desgastada, conforme visto anteriormente.

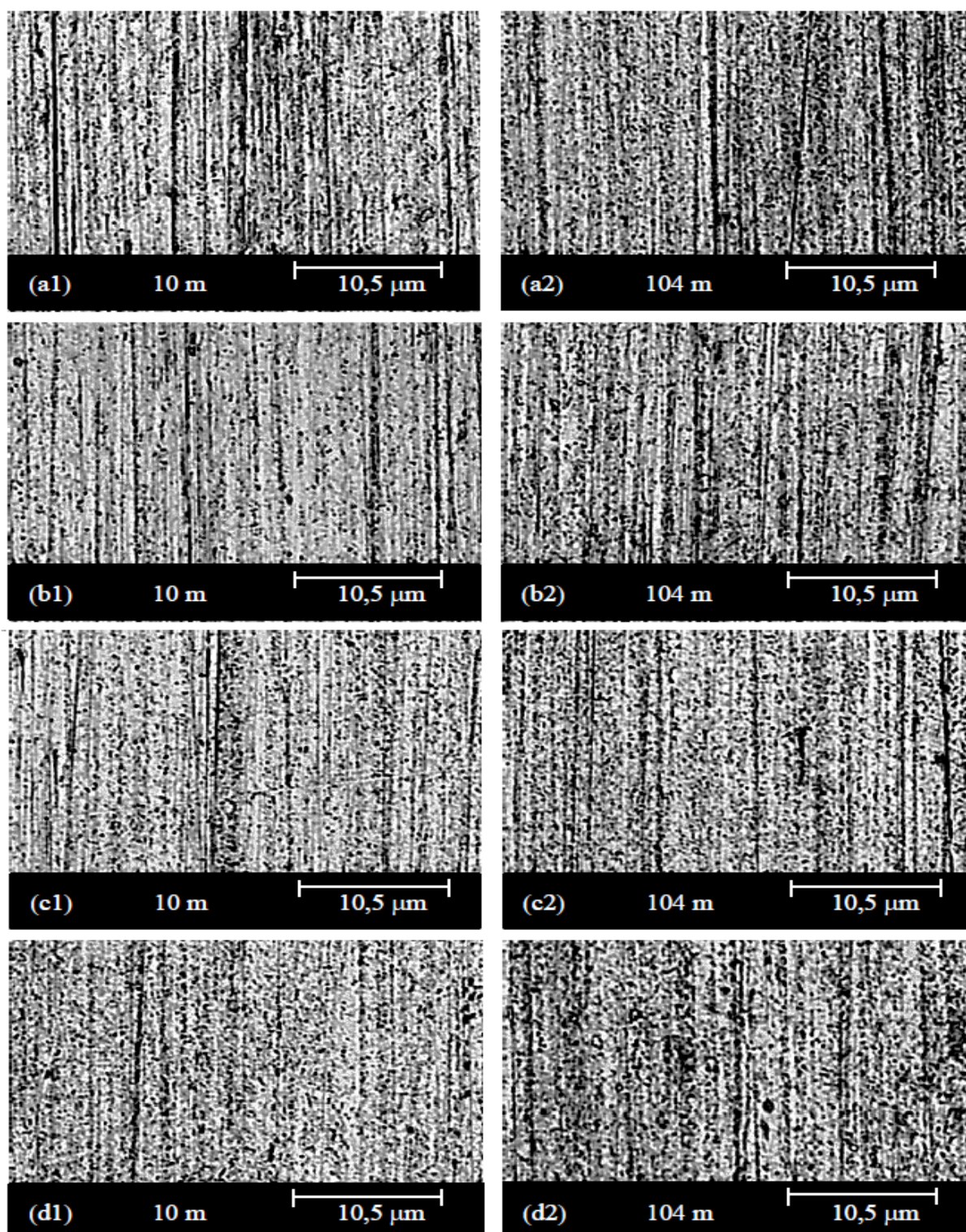


Figura 147. Morfologia das crateras de desgaste para as amostras tratadas a 450 °C por (a) 4, (b) 8 e (c) 12 e (d) 16 h sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m. Amostra cementada a 450° C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado usando uma suspensão de Al_2O_3 com tamanho 1 μm como abrasivo, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80 rpm, aplicando-se carga de 0,5 N.

APÊNDICE D: EFEITO DOS PARÂMETROS DO ENSAIO TRIBOLÓGICO SOBRE O COMPORTAMENTO AO DESGASTE MICRO-ABRASIVO DO MATERIAL TRATADO

Conforme mencionado anteriormente no Apêndice B, seção B.7, uma série de testes foi realizada com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros do ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre, sobre o comportamento tribológico do aço *AISI* 420 cementado por plasma a baixa temperatura. Estes ensaios foram realizados para a condição VTA_{12450} .

Neste sentido, antes da apresentação dos resultados obtidos neste estudo, é feita uma breve descrição das informações encontradas na literatura que versam a respeito do efeito dos parâmetros do ensaio de desgaste micro-abrasivo sobre o comportamento aos desgastes dos materiais. Os dados levantados foram utilizados para balizar os parâmetros aplicados nesta pesquisa, a qual serve como ponto de partida para determinação das condições de teste que foram empregadas nos experimentos descritos no corpo do texto da tese.

D.1 – Contextualização do tema

Dentre os diversos parâmetros do ensaio de desgaste micro-abrasivo que exercem influência sobre o tribo-sistema, podem ser enumerados a carga aplicada (força normal), velocidade de rotação do eixo de apoio da esfera de ensaio (contra-corpo), as características geométricas da esfera (tamanho e condições superficiais), as características das partículas abrasivas (material, tamanho, forma e dureza), tipo de fluido de suspensão do abrasivo, e concentração de abrasivo (GEE et al, 2003).

De acordo com a lei de Archard (1953), a taxa de desgaste (Q) apresenta um comportamento linear em função da força normal (F_N), o qual é estabelecido pela relação $Q: f(F_N)$. Com base nisso, pode-se reescrever a relação na forma $Q: \varphi(F_N)$, onde φ corresponde ao coeficiente angular da reta gerada pela união dos pontos dos dados de $Q: f(F_N)$. Bose e Wood (2005) evidenciaram um comportamento linear quando na utilização de cargas baixas (0,25 a 1 N), em ensaios de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre realizados sobre revestimento de carboneto de boro. O incremento da carga para 2 N promoveu uma quebra da linearidade da curva $Q: f(F_N)$. Embora os autores citados não tenham justificado este comportamento, possivelmente ele esteja relacionado com a alteração no mecanismo de desgaste. Neste sentido, Jones (2005) demonstrou um comportamento

similar ao observado no trabalho de Bose e Wood (2005), em ensaios de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa fixa realizados sobre nitreto de silício (Si_3N_4), compósito de *sialon*- TiB_2 e aço ferramenta D2. O autor justificou a variação da linearidade dos dados de $Q: f(F_N)$ em função da modificação do mecanismo de desgaste por rolamento (três corpos) para riscamento (dois corpos), ou em detrimento à ocorrência de “*ridging*”²¹ com o incremento da carga aplicada.

Por outro lado, o comportamento do coeficiente de desgaste em função da carga aplicada pode ser equacionado pela função $k: f(Q/F_N)$, através do desenvolvimento da equação simplificada de Archard (1953). Bello e Wood (2005) observaram um decréscimo no valor de k com o acréscimo da carga aplicada no ensaio micro-abrasivo por esfera rotativa fixa de aço-carbono revestido com poliamina 11 (PA-11). Outrossim, os autores verificaram um acréscimo linear da função $Q: f(F_N)$, confirmando a mesma tendência descrita anteriormente. Segundo a avaliação dos resultados de Bello e Wood (2005) feita por Cozza (2011) considerando que os testes tenham sido realizados para uma mesma distância de deslizamento, possivelmente não se tenha atingido o RPD para a distância de deslizamento adotada (tendo em vista que a distância de deslizamento interfere sobre a obtenção do regime permanente de desgaste, e este exerce influência sobre Q e k , de modo que os valores destes tornam-se constantes com a obtenção do RPD).

É importante mencionar, que k não corresponde à uma característica intrínseca do material em teste, mas sim relacionada ao tribo-sistema e aos parâmetros empregados durante o ensaios (KATO, 2000). Dessa forma, mantendo-se constantes o tempo de ensaio – t (sendo a distância de deslizamento proporcional à este), o raio da esfera – R (o qual influencia sobre a carga aplicada) e a velocidade de rotação do contra-corpo – n , e variando-se somente F_N , o diâmetro (d) da impressão de desgaste será diretamente proporcional à carga aplicada no ensaio (COZZA, 2011). Dessa forma, o valor de d dependerá das características do material ensaiado (corpo), podendo aumentar ou diminuir com o incremento da carga (em função da alteração do mecanismo de desgaste, incrustação de abrasivo no corpo, etc.), promovendo o mesmo efeito sobre k (o qual é proporcional ao produto $S.F_N$, sendo S (distância de deslizamento) influente sobre d).

²¹ O termo “*ridging*” se refere ao efeito do contato direto contra-corpo (esfera) e corpo (corpo-de-prova), o qual ocorre quando as partículas abrasivas não estão interpostas entre os mesmos, promovendo o contato direto entre ambos.

No que se refere à influência das características do abrasivo sobre o comportamento ao desgaste, há trabalhos publicados versando sobre a influência da concentração da pasta abrasiva e do tipo de pasta e abrasivo; como também, da sua dureza, forma e tamanho, evidenciando o efeito destes sobre os modos de falha, e sobre as características do sistema tribológico. Neste sentido, foi reportado por Trezona *et al.* (1999), a variação crescente do volume de desgaste (V) com o acréscimo na concentração da pasta abrasiva, sendo os ensaios realizados empregando carboneto de silício (SiC) com tamanho médio de partícula de $4,25\ \mu\text{m}$, como abrasivo, sobre corpo de prova de aço ferramenta. No que tange ao efeito do tipo de fluido empregado como pasta abrasiva, foi estudado por Schiffman *et. al* (2005) a influência da utilização de partículas abrasiva de SiC diluídas em água deionizada e glicerina (sendo padronizado, em uma das condições analisadas pelos autores, a composição de $20\% \text{SiC} + 80\% \text{H}_2\text{O}_{\text{deionizada}}$ ou glicerina), e constatou-se que a utilização de água deionizada promoveu um coeficiente de desgaste superior a glicerina, em um substrato de aço ferramenta revestido com nitreto de titânio, através do ensaios micro-abrasivo por esfera rotativa livre. Para este caso, os autores levantaram a hipótese de que a água deionizada promoveu um aumento do coeficiente de atrito, porém, não foi apresentado valores referentes à este (coeficiente de atrito).

Pode-se ser analisado, igualmente, no trabalho de Schiffman *et. al* (2005), o efeito do tipo de abrasivo sobre o comportamento ao desgaste dos corpos de prova. Neste trabalho, é apresentado o coeficiente de desgaste obtido utilizando uma solução abrasiva composta por $20\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 80\% \text{H}_2\text{O}_{\text{deionizada}}$, sendo possível observar que esta promoveu um valor de k inferior àquele observado para a suspensão abrasiva composta por SiC. Apesar dos autores não terem versado a respeito desse comparativo, acredita-se que essa variação esteja relacionada ao efeito do tamanho das partículas abrasivas (SiC – $4,5\ \mu\text{m}$; Al_2O_3 – $1\ \mu\text{m}$), e à forma (SiC – angular; Al_2O_3 – esférica), características estas que serão abordadas a frente.

Já o efeito da velocidade de deslizamento sobre o comportamento tribológico foi estudado por Bello e Wood (2003), Bose e Wood (2003, 2005), Gee *et al.* (2003). Entretanto, conforme apontado por Cozza (2011), os resultados de Bose e Wood (2003 e 2005) não são conclusivos, uma vez que os autores variaram concomitantemente a carga (cuja influência já foi elucidada anteriormente) e a distância de deslizamento (cujo efeito será descrito a frente). Bello e Wood (2003) e Gee *et al.* (2003) evidenciaram um decréscimo nos valores de V e k , respectivamente, com o aumento da velocidade de rotação do contra-corpo (esfera). No primeiro caso, tendo em vista que os ensaios foram realizados em tribômetro com a

configuração esfera rotativa livre, os autores creditaram esse decréscimo ao aumento do escorregamento da esfera sobre o eixo, como uma consequência do aumento da rotação. No segundo caso, levando em conta que os testes foram realizados em equipamento com a configuração esfera rotativa fixa (no qual não ocorre o efeito da oscilação da esfera citado anteriormente), os autores justificaram o comportamento citado aos efeitos hidrodinâmicos gerados entre corpo e contra-corpo. Além disso, Cozza (2011) *apud* Lancaster (1963), justificaram esse desempenho atribuindo-o ao efeito do aumento da temperatura do tribo-sistema, o qual pode ter promovido a alteração do mecanismo de desgaste.

A influência da distância de deslizamento (d)²² foi estudada em termos do seu efeito sobre a formação das crateras; volume, taxa de desgaste e coeficiente de desgaste. Trezona e Hutchings (1999), mostraram por meio de imagens os oito estágios da formação de uma cratera de desgaste, em função da distância de deslizamento. Por meio destas, é possível verificar que a definição da impressão de desgaste torna-se mais evidente com o aumento da distância de deslizamento. Trezona *et al.* (1999) mostraram que o volume de desgaste, no RPD, varia linearmente com o aumento da distância de deslizamento. Cozza (2011) demonstrou que a taxa de desgaste (Q) constitui a resultante da razão entre o volume de desgaste (V) e a distância de deslizamento (S), ou seja, $Q: V/S$, de modo que o coeficiente angular (φ) da reta gerada pela união dos pontos da função $V: f(S)$ determina o valor de Q . Dessa forma, pode-se dizer que $Q: \tan \varphi$. O referido autor também demonstrou matematicamente que o valor de Q é constante com a variação da distância de deslizamento no RPD. No que diz respeito à variação do coeficiente de desgaste (k) com a distância de deslizamento, há um consenso na literatura de que o valor desta também é constante com o aumento de S , sendo que esta continuidade no valor determina a obtenção do regime permanente de desgaste. Em alguns casos, é verificado um comportamento aleatório do valor de k com o aumento de S nos instantes iniciais do ensaio, sendo que o valor do coeficiente de desgaste tende à se estabilizar com o aumento da distância deslizada em função do alcance do regime permanente de desgaste (BOSE e WOOD 2003, BOSE e WOOD 2005).

Por fim, no que tange a influência das características do abrasivo sobre o sistema tribológico, pode-se avaliar os efeitos da dureza, forma e tamanho das partículas. Neste contexto, a dureza das partículas abrasivas influencia sobre a taxa de desgaste, de acordo com a relação $Q: f(H_A/H_S)$, onde H_A corresponde à dureza do abrasivo e H_S , à dureza do material

²² É importante aludir que, geralmente, os valores de k , Q e V são determinados em função de d , e esta influencia sobre a obtenção do regime permanente de desgaste.

que sofre desgaste (ZUM GAHR, 1987). A razão H_A/H_S determina o regime do desgaste abrasivo: caso ela seja inferior a 0,8 o regime é classificado como moderado; se for maior que 1,5 o regime é classificado como severo (PINTAUDE, 2002). No que se refere à forma da partícula, Kelly e Hutchings (2001) estudaram o efeito desta sobre a taxa de desgaste. Dentre as diversas formas, tamanhos e materiais estudados pelos autores, um comparativo entre partículas de sílica (SiO_2) com os formatos facetada (*faceted*) e blocos (*blocky*) evidenciou que a forma mais irregular (*faceted*) apresentou uma maior taxa de desgaste. Ainda, no que concerne ao tamanho das partículas abrasivas, Andrade *et al.* (2009) mostraram que o volume de material removido aumenta com o tamanho das partículas abrasivas para ensaios realizados sobre revestimentos de TiAlSiN, utilizando como abrasivo o carboneto de silício SiC. Sasada *et al.* (1984), mostraram que esse incremento do coeficiente de desgaste com o aumento do tamanho das partículas abrasivas tende a se estabilizar a partir de um tamanho crítico, onde k torna-se independente do tamanho do abrasivo.

D.2 – Seleção das variáveis estudadas e dos parâmetros do ensaio.

Os ensaios de avaliação do comportamento do aço *AISI* 420 cementado por plasma ao desgaste micro-abrasivo foram realizados em um equipamento com configuração esfera rotativa livre. Tendo em vista que, na maior parte dos trabalhos encontrados na literatura versando sobre este assunto (ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre), é relatada a utilização de esferas de aço *AISI* 52100 com 25,4 mm de diâmetro como contra-corpo, utilizou-se esta como esfera padrão para todos os ensaios.

No que diz respeito as cargas empregadas neste estudo inicial, com base nos trabalhos citados anteriormente (BOSE e WOOD 2005, JONES 2005), e considerando as limitações construtivas do equipamento, optou-se pela utilização de cargas no intervalo entre 0,1 a 0,5 N, para as quais, segundo informações apresentadas na literatura citada, não ocorre alteração do regime de desgaste, a qual promove a quebra na linearidade da função $Q: f(N)$.

No que se refere ao tipo das partículas abrasivas empregadas no estudo, optou-se pela utilização da alumina metalografica (Al_2O_3) nos tamanhos 0,05; 0,3 e 1,0 μm . A escolha por esse material se deu no intuito de avaliar somente a influência do tamanho do abrasivo, isolando os efeitos da sua forma e dureza. É importante esclarecer que a concentração de partículas abrasivas para cada uma das suspensões abrasivas empregadas foi de 0,11 g cm^{-3} .

No que concerne à velocidade de rotação do eixo sobre o qual contra-corpo é apoiado, adotou-se rotações entre 80 a 160 rpm, tomando como referência as informações apresentadas

no trabalho de Gee *et al.* (2003), onde foi verificado um decréscimo linear do volume de desgaste com a rotação do contra-corpo, para este intervalo.

Por fim, no que tange a distância de rolamento do contra-corpo, adotou-se distâncias suficientes para a obtenção do regime permanente de desgaste. A obtenção do RPD foi determinado a partir da distância de deslizamento na qual o coeficiente de desgaste tornou-se constante com o aumento da distância deslizada (S). No entanto a discussão dos resultados de $k: f(S)$ não desconsiderou a influência da morfologia superficial (camada externa) sobre a transição de um regime transitório para o regime permanente de desgaste. Embora a distância de deslizamento possa ser tratada como uma variável do ensaio, neste trabalho a variação no seu valor não teve esse intuito, mas sim, o de possibilitar a determinação do coeficiente de desgaste a partir da Eq. (13) apresentada anteriormente no Apêndice B, seção B.7.

Na Tabela 36 são apresentadas as condições de ensaio estudadas, as quais foram definidas através da interpolação dos intervalos de estudo definidos para cada variável investigada, descritos previamente. A variação dos parâmetros se deu de forma à isolar o efeito da sinergia entre as variáveis investigadas, sendo estudadas cada uma separadamente. Para esse caso, as condições estudadas são representadas na Tabela 36 pelos pontos. Dessa forma, a série de ensaios que visou investigar o efeito da carga aplicada foi realizado à velocidade de rotação de 120 rpm, utilizando abrasivo com tamanho de $1\ \mu\text{m}$ e cargas aplicadas de 0,1; 0,3 e 0,5 N. A série de testes que objetivou estudar o efeito da velocidade de rotação do eixo de apoio do contra-corpo foi realizada empregando-se a carga de 0,5 N (a qual apresentou o maior volume de desgaste na série anterior), abrasivo com tamanho de $1\ \mu\text{m}$, e rotações de 80, 120 e 160 rpm ($0,10$; $0,16$ e $0,21\ \text{m s}^{-1}$, respectivamente). Por fim, a série que teve como propósito o estudo da influência do tamanho das partículas abrasivas foi realizada empregando-se a carga de 0,5 N; velocidade de rotação do eixo do contra-corpo de 120 rpm, e suspensões abrasivas de Al_2O_3 com tamanho médio de partículas entre 0,05; 0,3 e $1\ \mu\text{m}$, com uma concentração de abrasivo padronizada em de $0,11\ \text{g cm}^{-3}$ (concentração padrão fornecida pelo fabricante).

Tabela 36. Condições dos ensaios de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa livre, tendo em vista o estudo da influência das variáveis de teste.

Velocidade da esfera		80 rpm			120 rpm			160 rpm		
Tamanho do abrasivo		0,05 μm	0,30 μm	1,00 μm	0,05 μm	0,30 μm	1,00 μm	0,05 μm	0,30 μm	1,00 μm
Carga	0,1 N									
	0,3 N									
	0,5 N			•	•	•	•			•

D.3 – Resultados obtidos.

D.3.1 – Efeito da carga aplicada.

Na Figura 148 é apresentada a evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento para as diferentes condições de ensaio estudadas. Pode-se verificar que após atingir o regime permanente de desgaste, o volume desgastado cresce linearmente com a distância de deslizamento, sendo crescente com o aumento da carga aplicada. Essa diferença de comportamento do regime com a distância de rolamento se deve à distinção entre as morfologia das regiões da camada externa e camada de difusão, conforme discutido para os casos descritos anteriormente.

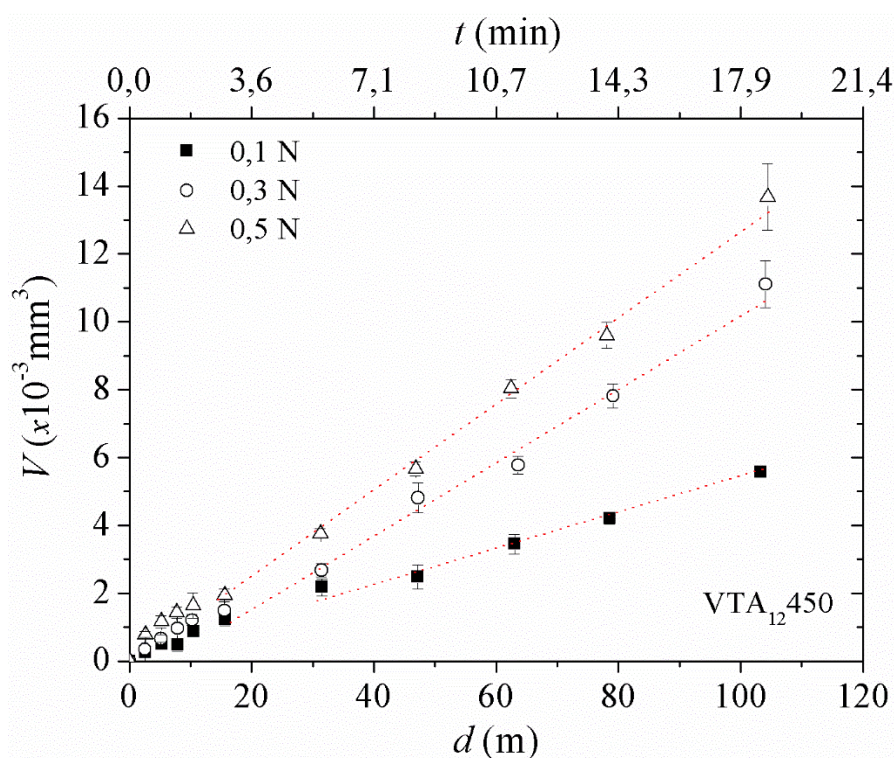


Figura 148. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanho 1 μm , esfera de AISI 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm.

Nos ensaios de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa, o regime permanente de desgaste (RPD) é atingido quando o coeficiente de desgaste (k) torna-se constante com a distância de deslizamento (d) (TREZONA *et al.* 1999). Neste sentido, na Figura 149 é

apresentada a variação do coeficiente de desgaste com a distância de rolamento para os ensaios realizados empregando-se as cargas de 0,1; 0,3 e 0,5 N. Verifica-se que o RPD é atingido em d distintas, para as diferentes condições estudadas (0,1 N: 32 m; 0,3 e 0,5 N: 16 m). É possível observar, igualmente, que para distâncias de rolamento inferiores às aquelas citadas, o valor de k apresenta um comportamento que evidencia um regime transiente de desgaste.

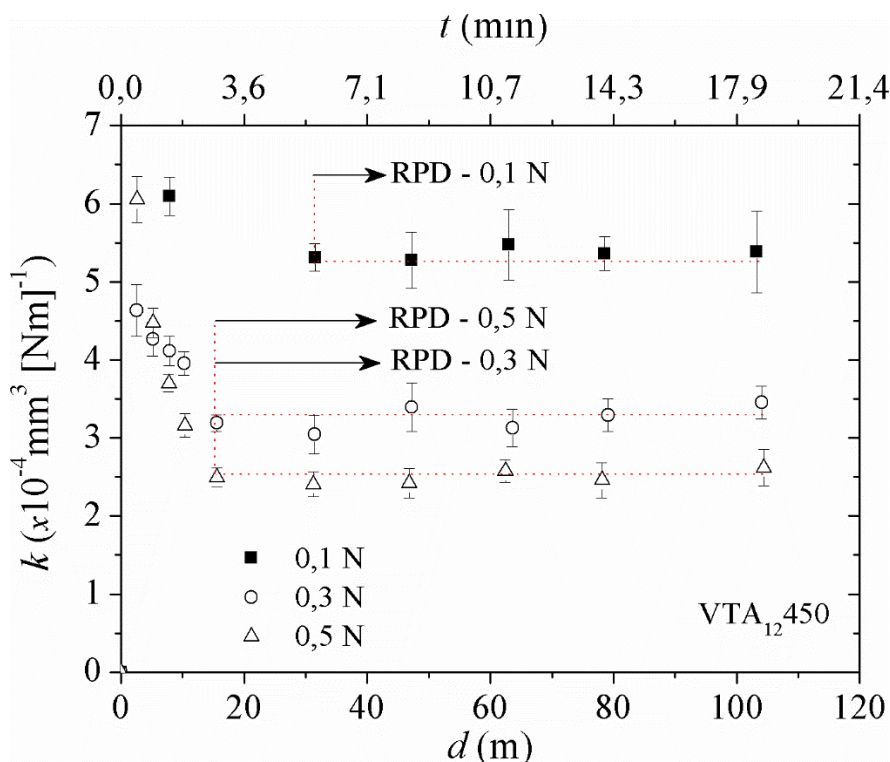


Figura 149. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanho 1 μm , esfera de *AlSi* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm.

Conforme versado por Cozza (2011), não existe uma distância de deslizamento fixa para a obtenção do regime permanente, uma vez que, esta depende das características do sistema tribológico. Neste sentido, é importante considerar o efeito da morfologia superficial do corpo (amostra cementada) sobre o regime de desgaste. Neste contexto, na Figura 150 é ilustrado a variação da profundidade da cratera de desgaste em função da distância de deslizado, para os ensaios realizado sob cargas de 0,1; 0,3 e 0,5 N. É possível observar uma relação direta entre a espessura da camada externa e a profundidade da cratera a partir da qual o RPD é alcançado, sendo que para todos os casos, o sistema entra em regime após uma profundidade de desgaste ser superior à espessura da camada externa.

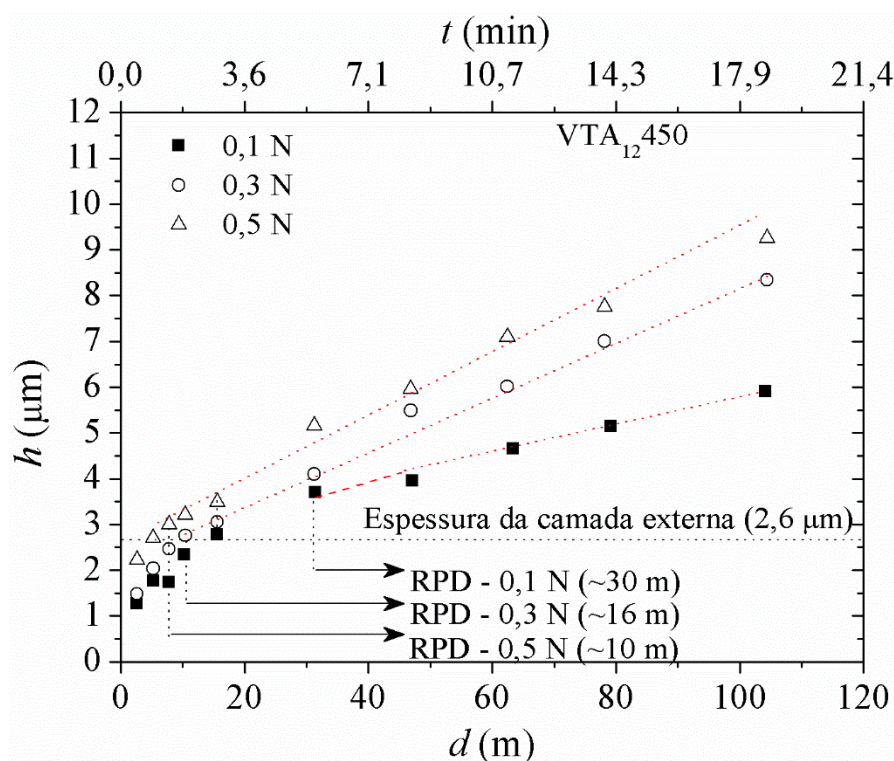


Figura 150. Variação da profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450° C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva com tamanho 1 μm , esfera de AISI 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm.

Na Figura 151 é apresentada a variação da taxa (Q) e coeficiente de desgaste (k) no RPD em função da carga (F_N) aplicada durante o ensaio micro-abrasivo. Os valores de k foram determinados a partir da Figura 149, considerando o alcance do RPD. Já os valores de Q foram determinados a partir do coeficiente angular das retas gerada a partir da função $V: f(S)$ apresentadas posteriormente na Figura 148. Pode verificar que, tanto a taxa quanto o coeficiente de desgaste variam linearmente com a carga aplicada. Igualmente, é possível notar que Q aumenta com o incremento da carga, enquanto que o k decresce. Ambos os resultados estão de acordo com dados previamente publicados na literatura e descritos anteriormente (BOSE; WOOD 2005, BELLO; WOOD (2005)).

Tendo em vista que a lei de Archard (ARCHARD 1953) estabelece que o volume de desgaste é proporcional a carga aplicada ($V: f(F_N)$), e considerando que Q é proporcional à razão entre V e a distância de deslizamento ($Q: f(V/S)$), e sabendo ainda que o k é uma função da razão entre o volume de desgaste e o produto entre a carga e a distância de deslizamento ($k: f(V/(F_N \cdot S))$), ou simplesmente $k: f(Q/F_N)$, é coerente que o aumento progressivo de S e F_N promova uma alteração linear nos valores de Q e k . A redução do valor de k com o acréscimo

de F_N se devem ao efeito desta última variável no equacionamento matemático utilizado para determinação do valor da primeira ($k: Q/F_N$).

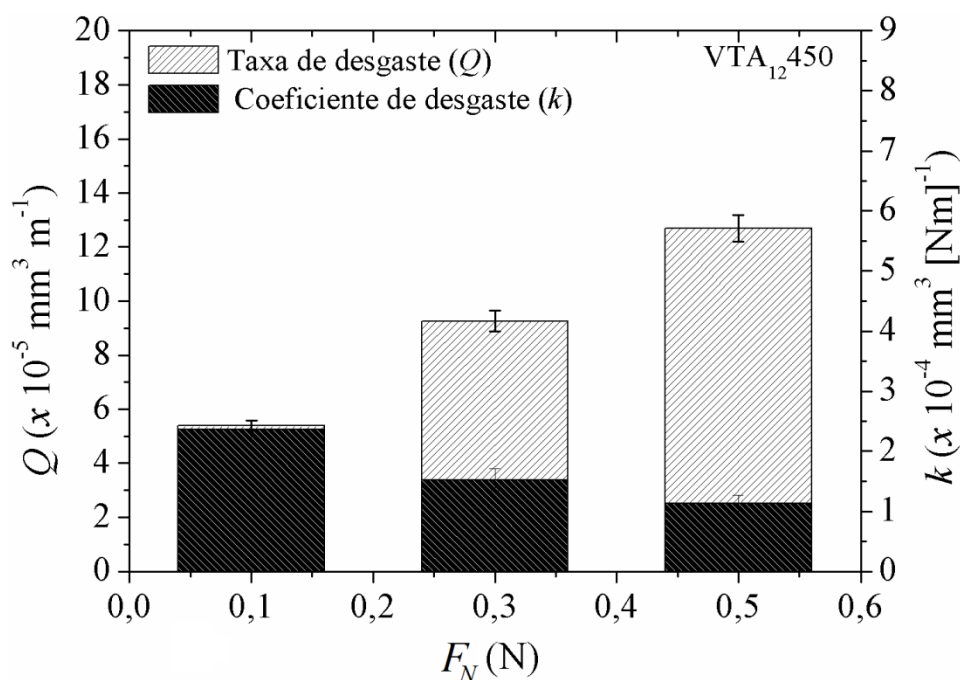


Figura 151. Variação da taxa e coeficiente de desgaste com a carga aplicada. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanho 1 μm , esfera de AISI 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm.

Na Figura 152 são apresentadas as morfologias das crateras de desgaste geradas na amostra cementada, após (1) 10 m e (2) 104 m de rolamento aplicando-se as cargas de (a) 0,1; (b) 0,3 e (c) 0,5 N. A partir da análise da Figura 152, pode-se observar que:

- (i) Ocorrência dos mecanismos de desgaste por riscamento e por microrrolamento;
- (ii) O mecanismo de desgaste por micro-rolamento diminui com o incremento da carga aplicada;
- (iii) O mecanismo de desgaste por riscamento aumenta com a distância de deslizamento e com a carga aplicada.

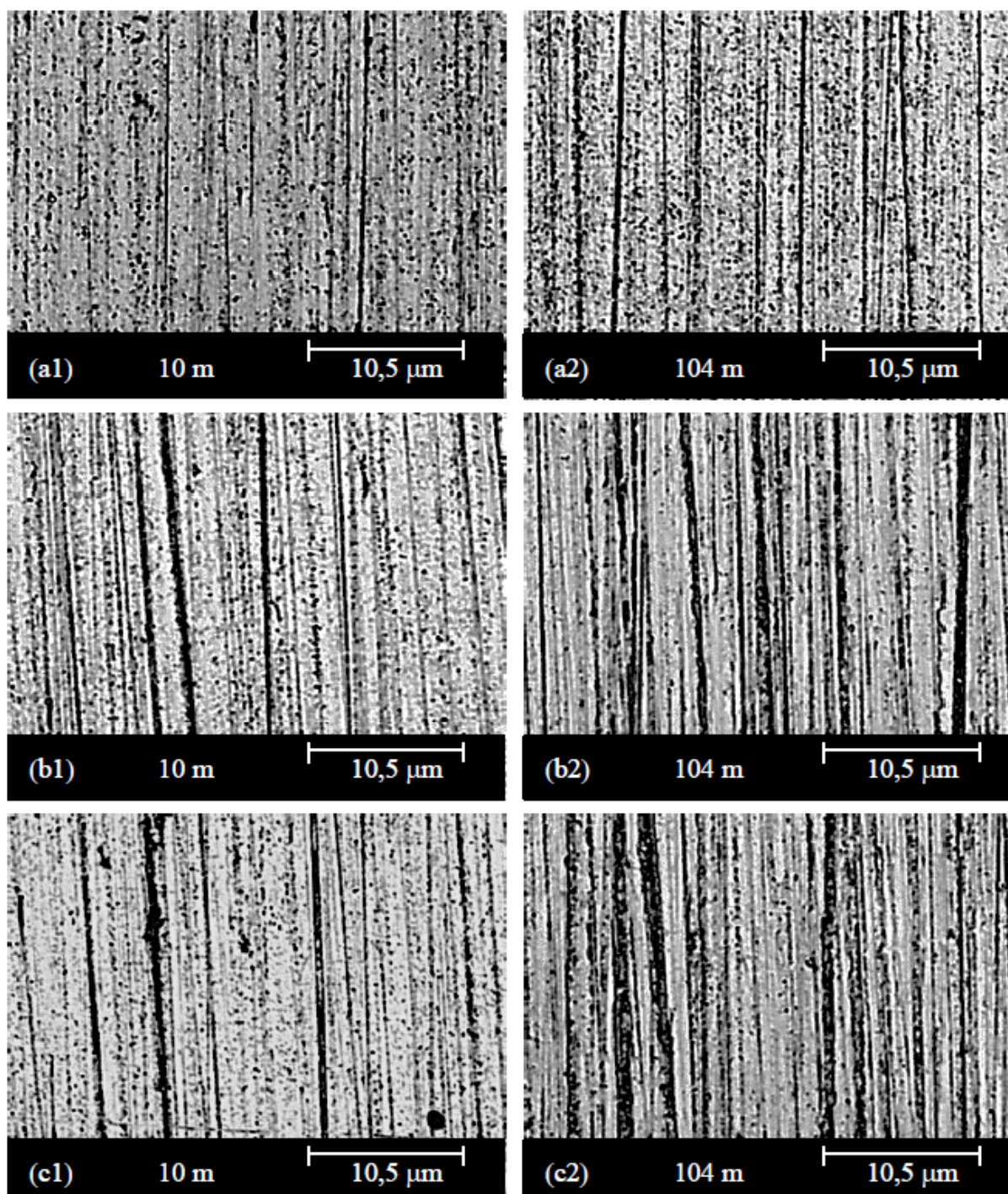


Figura 152. Morfologia das crateras de desgaste para as condições de carregamento de (a) 0,1 N, (b) 0,3 N e (c) 0,5 sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanho 1 μm , esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm.

Para a constatação (i), Cozza *et al.* (2009) justificaram a ocorrência do fenômeno de microrolamento devido a presença de partícula com diferentes tamanho na suspensão abrasiva: as marcas de microrolamento se devem às partículas abrasivas de menor tamanho,

enquanto que, os riscos àquelas de dimensões maiores; para a verificação (ii), acredita-se que a menor densidade de riscos promovida para as cargas diminutas, facilite a movimentação das partículas abrasivas de espessura inferior, uma vez que, é possível que os abrasivos pequenos venham a ficar alojados nos riscos (esse mesmo padrão foi verificado por Cozza *et al.* (2009), no entanto os autores não discutiram a respeito); sobre a observação (iii), supõe-se que com o acréscimo da carga, as partículas abrasivas vençam a resistência à deformação do material, promovendo o encruamento e arranchamento de porções a partir deste (Cozza *et al.* (2009) verificaram o mesmo comportamento, entretanto não discutiram a respeito). Por fim, à consideração (iii), com o aumento da carga aplicada, as partículas maiores são comprimidas à uma maior pressão sobre a superfície do material, vindo a promover a deformação de uma região maior, e o arranchamento de porções crescentes de material.

D.3.2 – Efeito da velocidade de rotação do eixo de apoio do contra-corpo.

A evolução do volume de desgaste em função da distância de deslizamento para as diferentes velocidades de rotação do eixo de apoio do contra-corpo é apresentado na Figura 153. Como é de se esperar, o volume de desgaste decresce com o aumento da velocidade de rotação. Outrossim, nota-se que após atingir o regime permanente de desgaste, a variação do volume de desgaste torna-se proporcional à distância de deslizamento.

Na Figura 154 é apresentado o comportamento do coeficiente de desgaste em função da distância de deslizamento, para os ensaios efetuados sob condições distintas de rotação do eixo de apoio da esfera. Verifica-se que às rotações de 80 e 120 rpm, o regime permanente de desgaste é atingido a uma distância de deslizamento de 10 e 15 m, respectivamente. Para a condição 160 rpm, por outro lado, o regime transitório de desgaste prolonga-se até distâncias maiores, sendo que o RPD é alcançado à partir de 47 m. Conforme justificado anteriormente, esse comportamento randômico do coeficiente de desgaste nos instantes iniciais do ensaio pode estar relacionado a morfologia da camada externa. Neste sentido, na Figura 154 é ilustrado a variação da profundidade da cratera de desgaste em função da distância de deslizamento. Da mesma forma como observado anteriormente na Figura 150, verifica-se a existência de uma relação direta entre a espessura da camada externa ($\alpha'_C + \text{Fe}_3\text{C}$), e à distância necessária para atingir o RPD, sendo que em todos os casos, o sistema tribológico somente entra em regime quando a profundidade da cratera de desgaste for superior a espessura da camada externa.

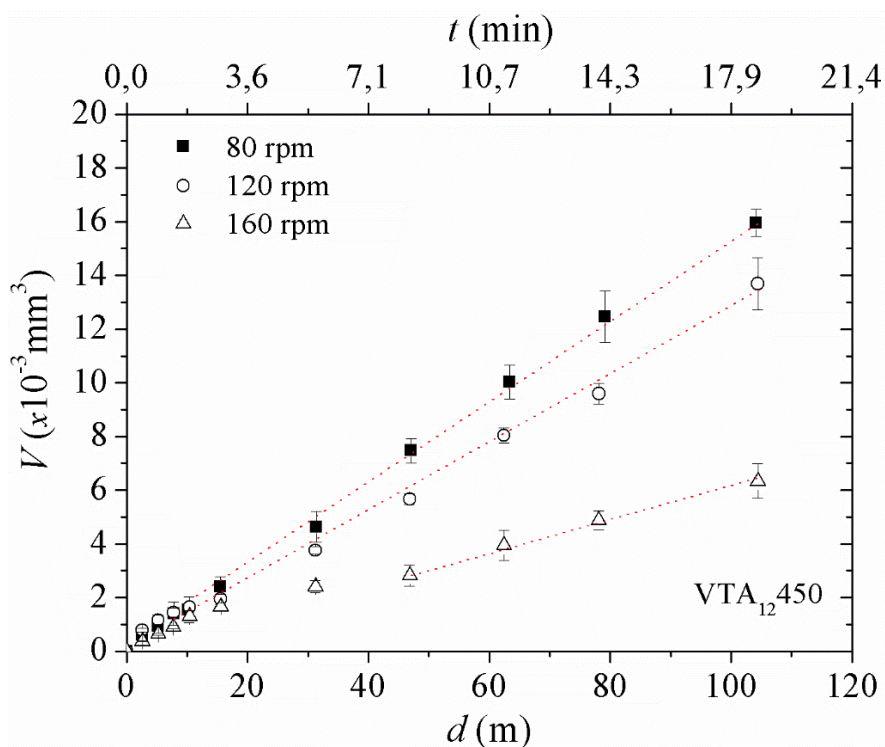


Figura 153. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanho 1 μm , carga de 0,5 N, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80, 120 e 160 rpm.

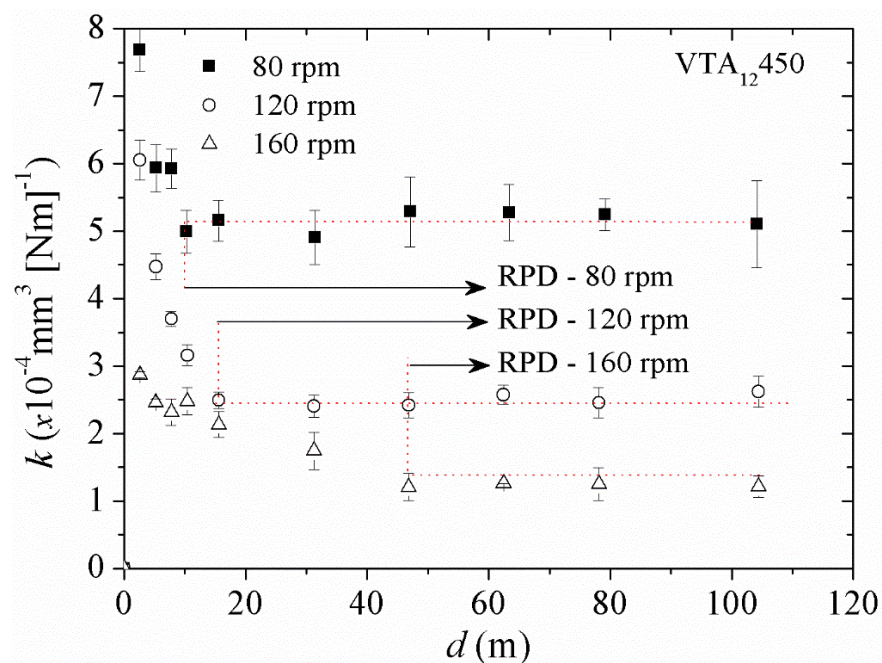


Figura 154. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanho 1 μm , carga de 0,5 N, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80, 120 e 160 rpm.

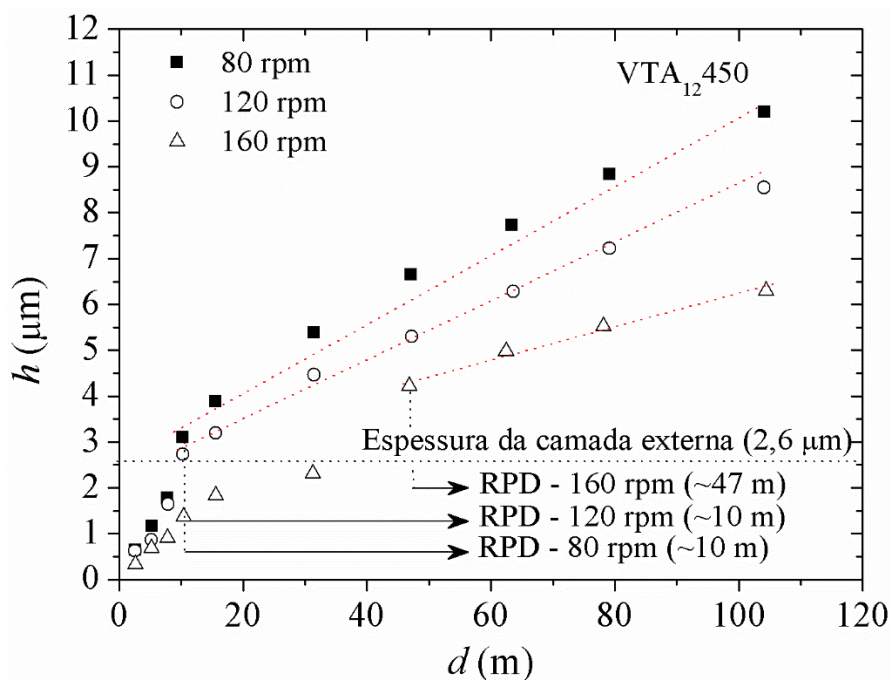


Figura 155. Variação da profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanho 1 μm , carga de 0,5 N, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80, 120 e 160 rpm.

A dependência da taxa e do coeficiente de desgaste no RPD em função da velocidade de rotação do eixo de apoio do contra-corpo é apresentada na Figura 156, sendo os valores de k e Q determinados a partir das Figura 153 e Figura 154. Nota-se que tanto a taxa quanto o coeficiente de desgaste diminuem com o acréscimo da velocidade de rotação, evidenciando a dependência destes dois fatores sobre a variável estudada. Conforme mencionado anteriormente, Bello e Wood (2003) verificaram um resultado similar em revestimentos de poliamina, sendo que os autores creditaram essa diferença no comportamento aos efeitos hidrodinâmicos que ocorrem entre corpo e contra-corpo. Essa explicação parece ser plausível, uma vez que, com a formação de um filme hidrodinâmico entre o corpo de prova e a esfera, diminui a interação do abrasivo com a amostra, reduzindo, assim, o volume de material removido por micro-abrasão.

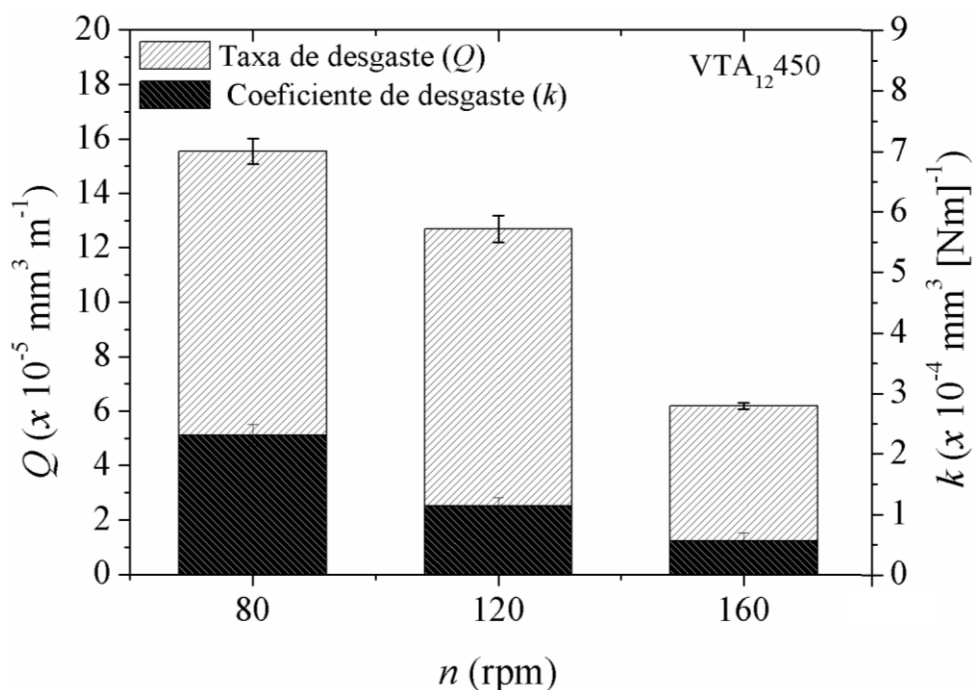


Figura 156. Variação da taxa e coeficiente de desgaste com a rotação do eixo de apoio da esfera de ensaio. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanho 1 μm , carga de 0,5 N, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80, 120 e 160 rpm.

Na Figura 157 são apresentadas as morfologias das crateras de desgaste geradas na amostra cementada, após (1) 10 m e (2) 104 m de rolamento, com uma velocidade de rotação do eixo de apoio da esfera de ensaio de (a) 80, (b) 120 e (c) 160 rpm. Analisando a Figura 157, pode-se inferir que:

- (i) O mecanismo de desgaste por micro-rolamento diminui com o aumento velocidade de rotação;
- (ii) O mecanismo de desgaste por riscamento sofre incremento com a velocidade de rotação entre 80 a 120 rpm, reduzindo após para 160 rpm;
- (iii) Para a velocidade de 160 rpm, tanto as marcas de desgaste por riscamento quanto por microrolamento diminuem consideravelmente.

Para a observação (i), supõe-se que o incremento da velocidade de rotação do eixo de apoio do contra-corpo promove um aumento no araste da suspensão abrasiva, reduzindo o tempo de interação entre as partículas abrasivas e o corpo de prova, diminuindo a parcela de material removido devido à esse mecanismo. Quanto à averiguação (ii), acredita-se que o aumento da velocidade de rotação dentro do primeiro intervalo, favorece a formação de um extrato mecânica entre os abrasivos e a esfera de ensaios, aumentando a fração de material

removido devido ao efeito do riscamento. Por fim, no que tange a constatação (iii), pode justificar a redução das marcas de desgaste tanto por riscamento quanto por rolamento à formação de um filme hidrodinâmico mais espesso, conforme apontado por Bello e Wood (2003).

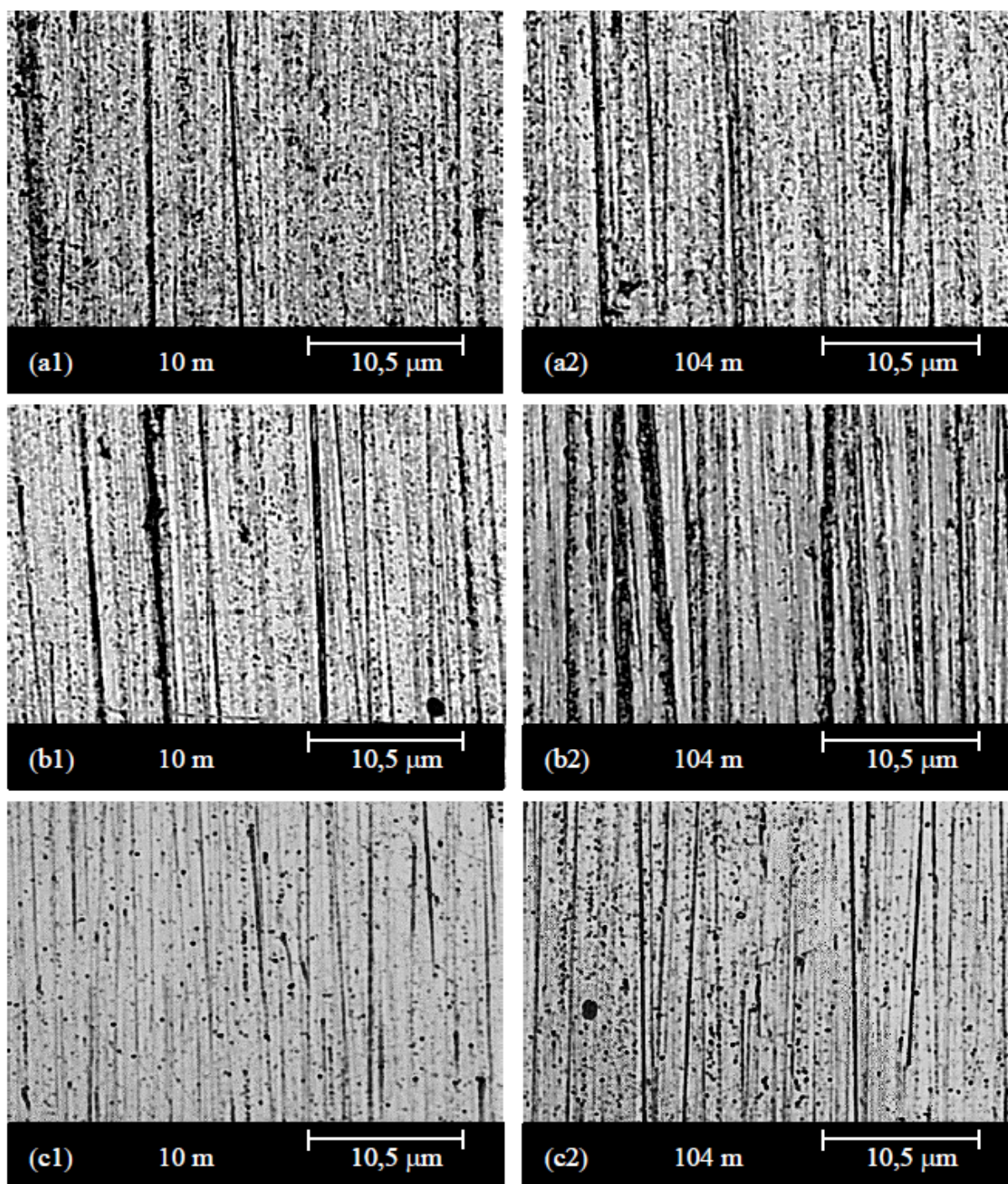


Figura 157. Morfologia das crateras de desgaste para as velocidades de rotação do eixo de apoio do contra-corpo de (a) 80 rpm, (b) 120 rpm e (c) 160 rpm sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanho 1 μm , carga de 0,5 N, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 80, 120 e 160 rpm.

D.3.3 – Efeito do tamanho do abrasivo.

A evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento e do tamanho das partículas abrasivas utilizadas no ensaio micro-abrasivo, é apresentado na Figura 158. Verifica-se que o volume de desgaste cresce com o aumento da dimensão do abrasivo empregado. Igualmente, consentido com o que foi apontando anteriormente (Figura 148 e Figura 153), após atingir o sistema tribológico entrar em regime permanente, a variação do volume de desgaste torna-se proporcional à distância de deslizamento.

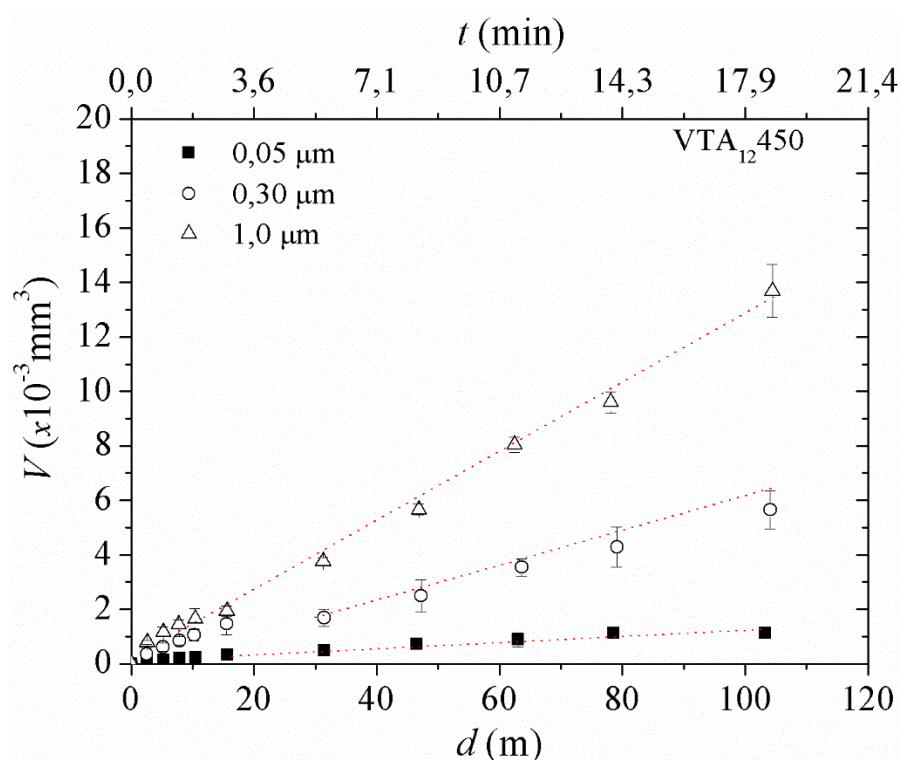


Figura 158. Evolução do volume de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450 °C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanhos de 0,05 μm , 0,3 μm , e 1 μm , esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm.

Na Figura 159 é apresentada a evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de deslizamento para os ensaios realizados utilizando abrasivos com diferentes dimensões. Nota-se que o RPD é alcançado para distâncias crescentes com o decréscimo no tamanho das partículas abrasivas (15 e 30 m, para as condições 1 e 0,3 μm , respectivamente). Esse comportamento, conforme justificado anteriormente, se deve à relação entre profundidade da cratera desgastada e espessura da camada externa, e a decrescente taxa de desgaste com a diminuição do tamanho do abrasivo (Figura 161). Por outro lado, verifica-se

que para o ensaio realizado empregando partículas abrasivas de $0,05 \mu\text{m}$, aparentemente, não se atinge o RPD sob o critério aqui estipulado.

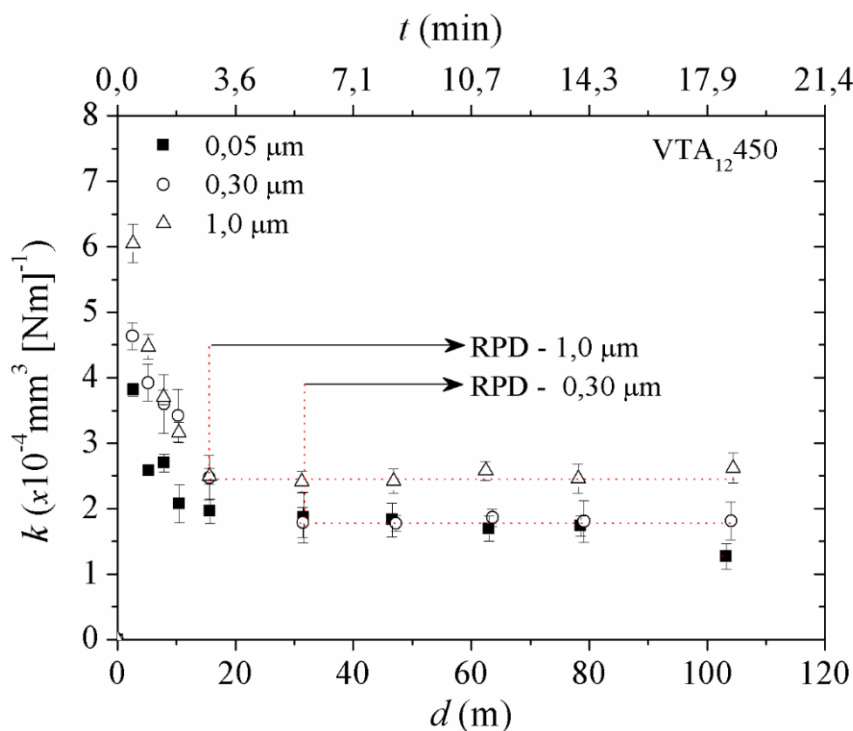


Figura 159. Evolução do coeficiente de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanhos de $0,05 \mu\text{m}$, $0,3 \mu\text{m}$, e $1 \mu\text{m}$, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de $25,4 \text{ mm}$, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm .

A Figura 160 apresenta a evolução da profundidade da cratera de desgaste em função da distância de deslizamento, e o comportamento deste em função do tamanho de partícula abrasiva adotadas no ensaio. Nota-se que, assim como nos casos apresentados anteriormente, o RPD é alcançado somente após uma profundidade de remoção ser superior à espessura da camada externa.

A variação da taxa e coeficiente de desgaste no RPD, em função do tamanho das partículas abrasivas é apresentada na Figura 161. Nota-se ambos sofrem acréscimo com o incremento do tamanho das partículas abrasivas. Esse resultado provavelmente relaciona-se com a menor área de interação entre abrasivo-corpo de prova, a qual é decrescente com o tamanho das partículas (a redução da área de contato com o aumento do tamanho das partículas abrasivas resulta no incremento da pressão de contato, aumentando a taxa de desgaste). Esse resultado está em consonância com àquele apresentado por Sasata *et al.* (1984), o qual demonstrou que o tamanho crítico (dimensões das partículas

abrasivas a partir da qual o coeficiente de desgaste torna-se constante), se dá a partir de $50 \mu\text{m}$.

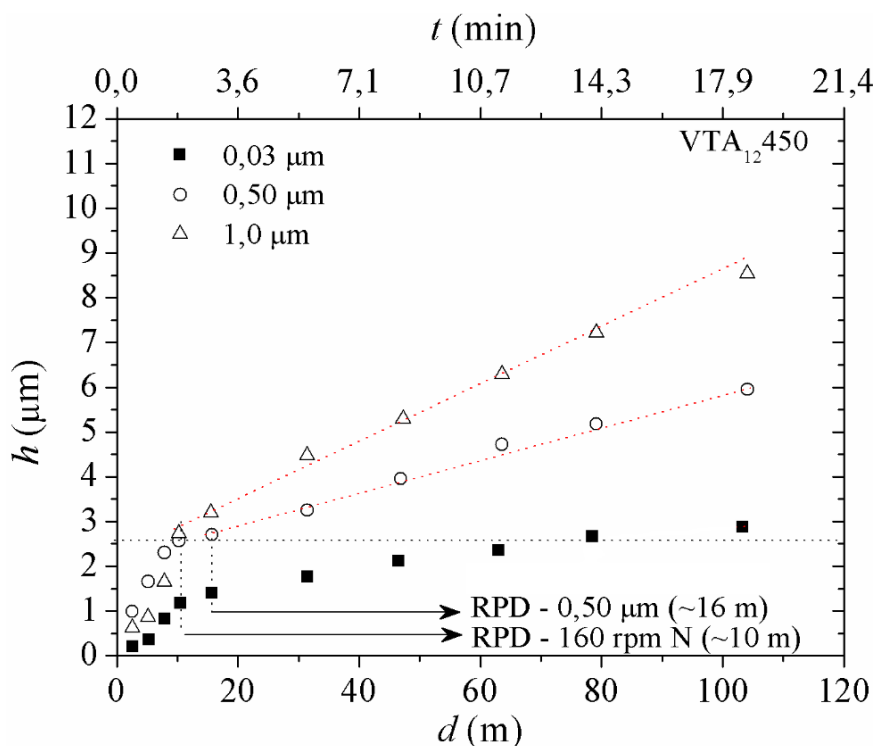


Figura 160. Variação da profundidade da cratera de desgaste em função da distância de rolamento. Amostra cementada a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanhos de $0,05 \mu\text{m}$, $0,3 \mu\text{m}$, e $1 \mu\text{m}$, esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de $25,4 \text{ mm}$, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm .

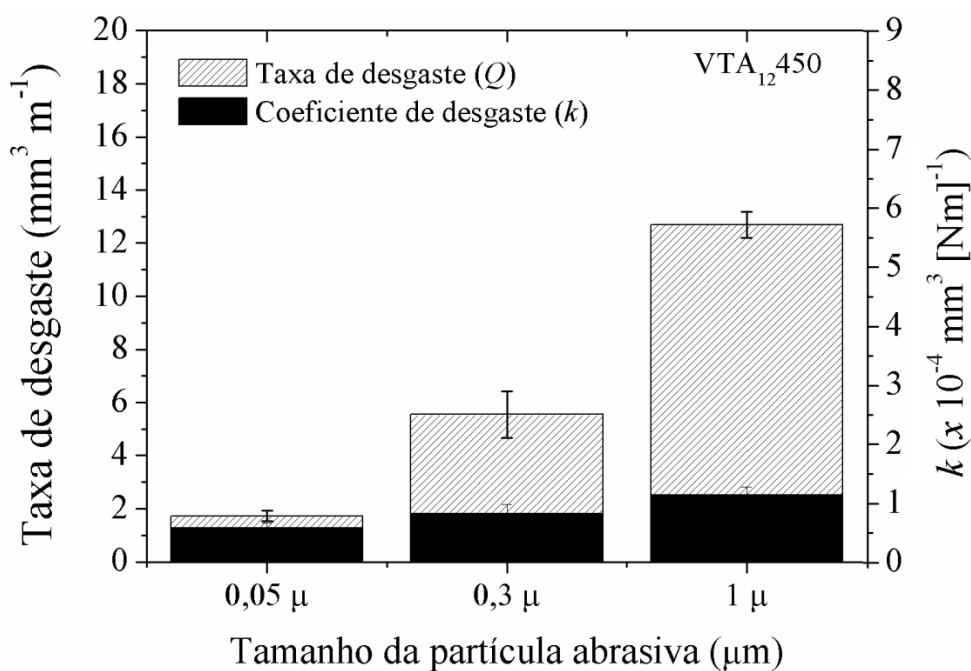


Figura 161. Variação da taxa e coeficiente de desgaste com em função da distância de rolamento. Amostra cementada a 450° C por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanhos de 0,05 μm , 0,3 μm , e 1 μm , esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm.

As morfologias das crateras de desgaste geradas na amostra cementada, após (1) 10 m e (2) 104 m de deslizamento, utilizando abrasivos com tamanhos de (a) 0,05, (b) 0,30 e (c) 1,0 μm são apresentadas na Figura 162. A partir desta, pode-se apontar que o aumento do tamanho das partículas abrasivas promove uma redução no mecanismo de desgaste por micro-rolamento e um incremento na parcela de desgaste por riscamento. Neste caso, supõe-se que, a redução no tamanho do abrasivo promova um incremento na área de contato, reduzindo, assim, a pressão de contato, facilitando o movimento de rolamento do abrasivo. Com o acréscimo nas dimensões das partículas, a maior dispersão do seu tamanho, aliado ao maior percentual de partículas de maiores, são responsáveis pelo efeito mais proeminente do desgaste por riscamento com o aumento do tamanho dos abrasivos.

D.3.3 – Considerações finais.

Com base nos resultados obtidos a partir dos testes realizados com o propósito de avaliar o efeito das variáveis do ensaio de desgaste micro-abrasivo sobre as características tribológicas do aço *AISI* 420 cementado por plasma a baixa temperatura, pode-se concluir que:

- Os modos de desgaste predominantes correspondem ao mecanismos de desgaste por riscamento e micro-rolamento;
- O regime permanente de desgaste somente é alcançado após a profundidade da cratera de desgaste ser superior à espessura da camada externa;
- A taxa de desgaste sofre acréscimo com o aumento da carga normal aplicada, enquanto que o coeficiente de desgaste sofre decréscimo;
- A taxa e o coeficiente de desgaste decrescem com o aumento da velocidade de rotação do eixo sobre o qual o contra-corpo é apoiado;
- A taxa e o coeficiente de desgaste crescem com o incremento do tamanho das partículas abrasiva; e,
- Não verificou-se a transição dos modos de desgaste por riscamento para rolamento, dentro dos inverlados de permuta adotados, para as variáveis de ensaio estudadas.

Com base nestes resultados, nos ensaios que objetivam avaliar a influência dos parâmetros tempo e temperatura de tratamento por plasma sobre a resistência ao desgaste micro-abrasivo do aço *AISI* 420 cementado, serão empregados os parâmetros do ensaio tribológico que levarão à obtenção da maior taxa de desgaste. Dessa forma, a carga aplicada será de 0,5 N; a rotação do eixo motor sobre o qual o contra-corpo está apoiado será de 80 rpm; e o tamanho dos abrasivos contidos na suspensão será de 1 μm .

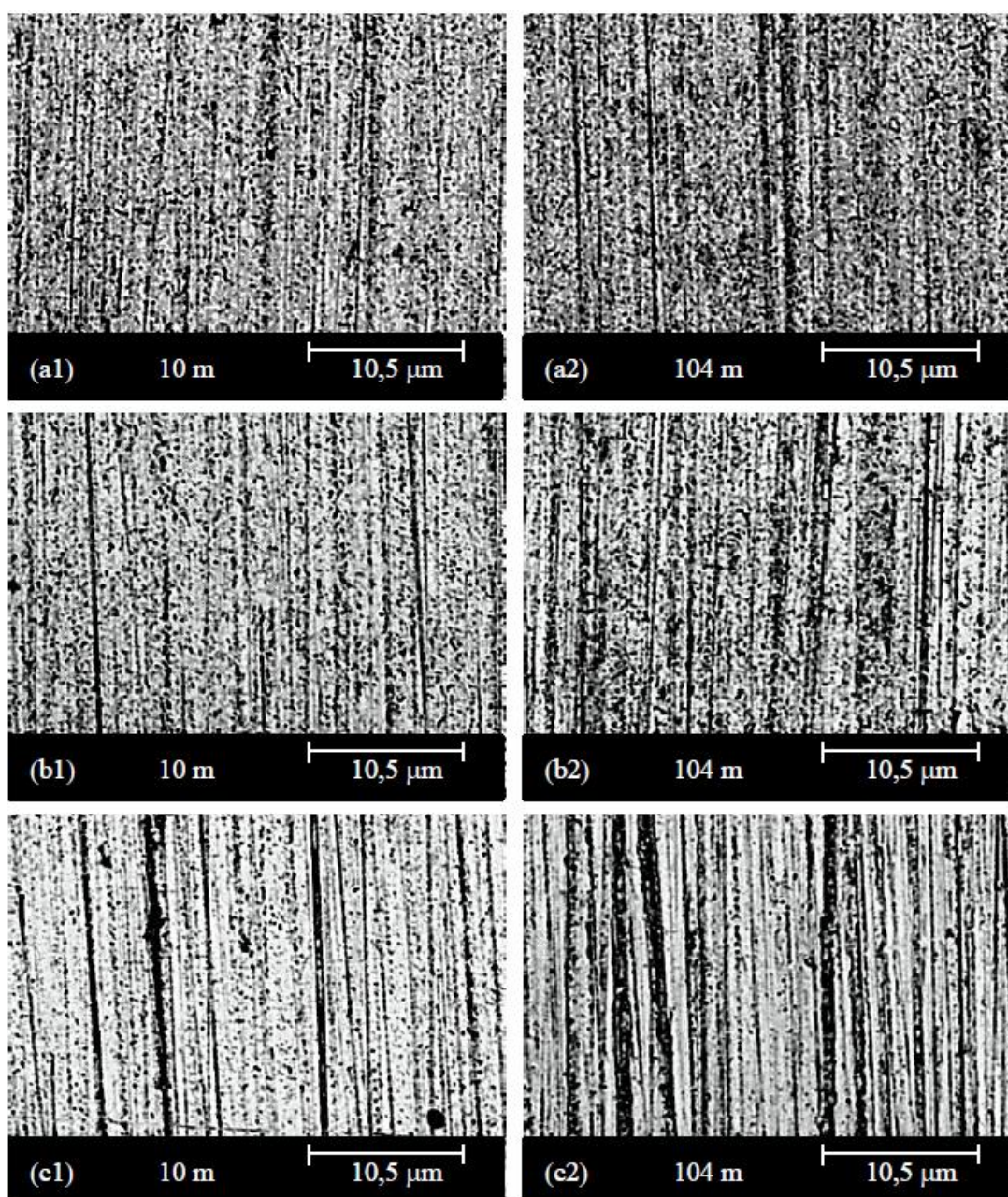


Figura 162. Morfologia das crateras de desgaste geradas utilizando os abrasivos de (a) 0,05 μm , (b) 0,3 μm e (c) 1 μm sob distância de rolamento de (1) 10 m, e (2) 104 m. Amostra cementada a 450 $^{\circ}\text{C}$ por 12 h. Ensaio micro-abrasivo realizado utilizando uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com tamanhos de 0,05 μm , 0,3 μm , e 1 μm , esfera de *AISI* 52100 com diâmetro de 25,4 mm, apoiado sobre eixo rotacionando a 120 rpm.