

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ROGÉRIO BREGANON

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO  
CA-6NM NITRETADO POR PLASMA EM ENSAIO DE RISCAMENTO LINEAR

CURITIBA

2015

ROGÉRIO BREGANON

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO  
CA-6NM NITRETADO POR PLASMA EM ENSAIO DE RISCAMENTO LINEAR

Dissertação apresentada como requisito para obter o grau de Mestre em Engenharia Mecânica, do Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto.

CURITIBA

2015

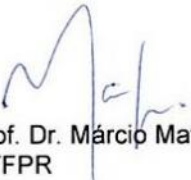
## TERMO DE APROVAÇÃO

ROGÉRIO BREGANON

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO  
CA-6NM NITRETADO POR PLASMA EM ENSAIO DE RISCAMENTO LINEAR

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

Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. Márcio Mafra  
UTFPR

  
Prof. Dr. Abel André Cândido Recco  
UDESC

  
Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
UFPR

Curitiba, 5 de agosto de 2015.

## FICHA CATALOGRÁFICA

---

B833c

Breganon, Rogério

Comportamento tribológico do aço inoxidável martensítico CA-6NM nitretado por plasma em ensaio de riscamento linear/ Rogério Breganon. – Curitiba, 2015.

115 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2015.

Orientador: Silvio Francisco Brunatto .

Bibliografia: p. 104-110.

1. Nitrução. 2. Aço inoxidável. 3. Tribologia. I. Universidade Federal do Paraná. II. Brunatto, Silvio Francisco. III. Título.

CDD: 671.73242

---

## DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais,  
Bento e Cleonice

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por essa grande realização.

Ao Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto por ter me oferecido a oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde pelo imprescindível apoio para a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Abel André Cândido Recco pela disponibilização e atenção no equipamento de ensaio de desgaste.

Ao Amigo Gismar Schilive de Souza pelas noites em frente ao reator de plasma, tribômetro e pelas discussões que contribuíram para enriquecer o trabalho.

Ao Amigo Ricardo Kertscher pelo apoio e tempo que passamos estudando.

Ao Osmair Jorge Ferreira dos Santos, pelo apoio na preparação das amostras.

Ao Gustavo Takehara pelo apoio na medição de Rugosidade.

Ao Cristiano Brunetti pelo apoio no DRX e hospedagem em sua casa.

À Sara Blunk pelo apoio na medição de Nanodureza.

Ao meu irmão Ricardo Breganon pelo apoio.

À Ane Cheila Rovani, pelas discussões e apoio no uso do tribômetro.

À Eliane Siqueira Razzoto pelo apoio nas metalografias.

Ao Alexandre José Gonçalves pelo apoio nas imagens de MEV.

Ao Adriano David dos Anjos pela importante discussão sobre o trabalho.

Aos amigos do Instituto Federal do Paraná – IFPR/Campus Campo Largo.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

## EPÍGRAFE

*A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original*

Albert Einstein

## RESUMO

Tratamentos de superfícies, tais como a nitretação por plasma têm sido amplamente utilizado em diversas aplicações industriais, pois melhoram consideravelmente as propriedades mecânicas, tribológicas e químicas dos materiais. Este trabalho aborda a utilização do processo de nitretação por plasma a baixa temperatura no aço inoxidável martensítico CA-6NM, visando à melhoria das propriedades tribológicas por riscamento linear. As amostras foram nitretadas com temperaturas de 300, 350 e 400 °C em períodos de tratamentos de 6, 12 e 24 horas, com fluxo gasoso de 300sccm, mistura gasosa de 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub> a uma pressão de 4,0 Torr. As camadas tratadas foram caracterizadas por microscopia ótica, difração de Raios-X, medidas de microdureza, nanodureza e rugosidade, além do ensaio de desgaste utilizando o tribômetro na configuração de riscamento linear, com carga constante de 4 e 8 N com indentador de diamante. Melhoras acentuadas no comportamento tribológico das amostras nitretadas por plasma são observadas quando comparadas com as propriedades do material original não nitretado.

**Palavras-chave:** Nitretação por plasma. CA-6NM. Riscamento linear.

## ABSTRACT

Surface treatments such as plasma nitriding have been widely used in various industrial applications because they significantly improve the mechanical, tribological and chemical properties of materials. This work discusses in terms of the linear scratch test the use of plasma nitriding performed at low temperatures in the martensitic stainless steel CA-6NM, aiming to improve its tribological properties. Samples were nitrided at temperatures of 300, 350 and 400 °C for periods of treatments of 6, 12 and 24 hours, with gas flow rate of 300 sccm, gas mixture composition of 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub>, at a pressure of 4 Torr. The treated layers were characterized by optical microscopy, (XRD) X-rays diffraction, hardness, nanohardness and roughness measurements, in addition to wear test using the tribometer in the scratch test configuration, with two different constant loads, constant loads 4 and 8 N and diamond indenter. Improved tribological properties were obtained for the plasma nitrided surfaces when confronted with those verified for the non-treated original substrates.

**Keywords:** Plasma nitriding. CA-6NM. Scratch test.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Diagrama de fases Fe-Cr-Ni, para razão cromo/níquel igual a 3:1 [7]...	22
FIGURA 2 - Diagrama de transformação de resfriamento contínuo (TRC) do aço CA-6NM [15].	23
FIGURA 3 - Diagrama de variação de dureza em função da temperatura de revenimento do CA-6NM [15].	23
FIGURA 4 - Percentual de austenita formada em função da temperatura de revenimento do aço CA-6NM [17].	24
FIGURA 5 - Teor de austenita à temperatura elevada e à temperatura ambiente [5].	24
FIGURA 6 - Efeito do teor de carbono na morfologia da martensita (Adaptado por GRACIOSO 2003, apresentado por MARDER 1978) [20].	25
FIGURA 7 - Curva de Tensão x densidade de corrente e os diferentes regimes de descarga elétrica possíveis (Adaptado por SEEBER-2008, apresentado por JONES-1975) [27].	27
FIGURA 8 - Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente [26].	28
FIGURA 9 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [26].	29
FIGURA 10 - Diagrama de equilíbrio Fe-N reproduzido de JACK [41].	34
FIGURA 11 - Interações físicas entre as partículas abrasivas e a superfície dos materiais [56].	40
FIGURA 12 - Variação da resistência ao desgaste abrasivo com a tenacidade à fratura [55].	41
FIGURA 13 - Relação de áreas relativas ao fator de abrasão ( $F_{ab}$ ) [59].	42
FIGURA 14 - (a) Figura demonstrativa do ensaio de riscamento linear. (b) representação idealizada do ensaio de riscamento, onde [R] é o raio, [ ] é a	

metade do ângulo do indentador, [d] a profundidade de penetração e [F <sub>t</sub> ] força tangencial [67].	48
FIGURA 15 - Perda de massa durante o teste de rolamento-deslizamento com carga de 100 Kg, 400 RPM do aço AISI 440C nitretado por plasma a 510 °C [80].	53
FIGURA 16 - Padrão da amostra do aço CA-6NM.	58
FIGURA 17 - Trilha representativa do ensaio de riscamento com indicativo do sentido do risco (SR).	61
FIGURA 18 - Sistema tribológico do estudo.	62
FIGURA 19 - Matriz das medições do perfil de nanodureza.	63
FIGURA 20 - Micrografia da matéria-prima, matriz martensítica. Reagente Vilella.	65
FIGURA 21 - Difratoograma obtido para o aço ASTM CA-6NM na condição inicial.	66
FIGURA 22 - Micrografias de seção transversal das amostras nitretadas na temperatura de 300 °C e tempos de 6, 12 e 24 h, a partir do uso dos reagentes Marble e Nital-10%, conforme indicado.	68
Figura 23 - Micrografias de seção transversal das amostras nitretadas na temperatura de 350 °C e tempos de 6, 12 e 24 h, a partir do uso dos reagentes Marble e Nital-10%, conforme indicado.	69
FIGURA 24 - Micrografias de seção transversal das amostras nitretadas na temperatura de 400 °C e tempos de 6, 12 e 24 h, a partir do uso dos reagentes Marble e Nital-10%, conforme indicado.	70
FIGURA 25 - Estudo da cinética do processo de nitretação em função: (a) da temperatura; e (b) do tempo de tratamento.	72
FIGURA 26 - Padrões de DRX das superfícies nitretadas em função da temperatura de tratamento, obtidos para os tempos de: (a) 6 h; (b) 12 h; e (c) 24 h.	73
FIGURA 27 - Padrões de DRX com detalhe para 2 entre 36° e 54° das superfícies nitretadas em função da temperatura de tratamento, obtidos para os tempos de: (a) 6 h; (b) 12 h; e (c) 24 h.	74
FIGURA 28 - Padrões de DRX das superfícies nitretadas em função do tempo de tratamento, obtidos para as temperaturas de: (a) 300; (b) 350; e (c) 400 °C.	76

FIGURA 29 - Padrões de DRX com detalhe para 2° entre 36° e 54° das superfícies nitretadas em função do tempo de tratamento, obtidos para as temperaturas de: (a) 300; (b) 350; e (c) 400 °C. ....	78
FIGURA 30 - Microdureza de topo obtidos para amostras tratadas para tempos de (a) 6; (b) 12; e (c) 24 h em função da temperatura; e para temperaturas de (d) 300; (e) 350; e (f) 400 °C em função do tempo de tratamento.....	80
FIGURA 31 - Perfis de Nanodureza obtidos para amostras tratadas para tempos de (a) 6; (b) 12; e (c) 24 h em função da temperatura ; e para temperaturas de (d) 300; (e) 350; e (f) 400 °C em função do tempo de tratamento. ....	82
FIGURA 32 - Imagem da trilha com a carga aplicada de 4 N.....	84
FIGURA 33 - Coeficiente de atrito com carga constante de 4 N das amostras tratadas para tempos de (a) 6; (b) 12; e(c) 24 h em função da temperatura; e para temperaturas de (d) 300; (e) 350; e (f) 400 °C em função do tempo de tratamento. ....	85
FIGURA 34 - Imagem da trilha com a carga aplicada de 8 N.....	87
FIGURA 35 - Perfil 3D das trilhas de desgaste obtidas.....	88
FIGURA 36 - Seção transversal das trilhas de desgaste obtidas.....	89
FIGURA 37 - Coeficiente de atrito com carga constante de 8 N das amostras tratadas para tempos de (a) 6; (b) 12; e (c) 24 h em função da temperatura; e para temperaturas de (d) 300; (e) 350; e (f) 400 °C em função do tempo de tratamento. ....	91
FIGURA 38 - Relação do Coeficiente de atrito (COF) x tempo de tratamento das amostras. ....	92
FIGURA 39 - Relação do parâmetro fator de abrasão ( $F_{ab}$ ) x tempo de tratamento das amostras.....	94
FIGURA 40 - Relação do coeficiente de desgaste específico em função de: (a) dureza de topo, e (b) espessura de camada.....	96
FIGURA 41 - Relação do coeficiente de desgaste específico ( $k$ ) x tempo de tratamento das amostras.....	97

FIGURA 42 - Aspecto da superfície em seu estado original (antes do ensaio de riscamento) e após realização do ensaio de riscamento com carga de 8 N (no interior da trilha), para as diferentes condições de estudo das amostras tratadas por 6 h.....	98
FIGURA 43 - Aspecto da superfície em seu estado original (antes do ensaio de riscamento) e após realização do ensaio de riscamento com carga de 8 N (no interior da trilha), para as diferentes condições de estudo das amostras tratadas por 12 h.....	99
FIGURA 44 - Aspecto da superfície em seu estado original (antes do ensaio de riscamento) e após realização do ensaio de riscamento com carga de 8 N (no interior da trilha), para as diferentes condições de estudo das amostras tratadas por 24 h.....	100

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição química do aço CA-6NM [9].....	25
TABELA 2 - Propriedades mecânicas do aço CA-6NM na condição de tratamento à temperatura 1065 °C, resfriado ao ar e revenido (590-620 °C) [21].....	25
TABELA 3 - Variação da energia livre de Gibbs ( G) nas temperaturas indicadas IHSAN (1999) apud ALLENSTEIN [46]. ....	36
TABELA 4 - Valores de COF encontrados no estudo de MARCHEV <i>et al.</i> [76].....	52
TABELA 5 - Composição química do aço inoxidável martensítico CA-6NM. ....	65
TABELA 6 - Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas nitretadas em ( $\mu\text{m}$ ), por microscopia ótica para todas as condições de tratamento. ....	71
TABELA 7 - Coeficiente de atrito para carga constante de 4 N.....	86
TABELA 8 - Coeficiente de atrito para carga constante de 8 N.....	92
TABELA 9 - Fator de abrasão – ( <i>Fab</i> ).....	93
TABELA 10 - Valores médios (+ desvio padrão amostral) dos coeficientes de desgaste.....	95
TABELA 11 - Comparativo das medições de rugosidade na superfície e no interior da trilha na condição não-tratada.....	112
TABELA 12 - Comparativo das medições de rugosidade na superfície e no interior da trilha por 6 horas de tratamento. ....	112
TABELA 13 - Comparativo das medições de rugosidade na superfície e no interior da trilha por 12 horas de tratamento. ....	113
TABELA 14 - Comparativo das medições de rugosidade na superfície e no interior da trilha por 24 horas de tratamento. ....	113
TABELA 15 - Ficha JCPDS para os padrões de DRX estudados. ....	114

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha'_N$	- Fase martensita expandida
$\gamma'_N$	- Fase austenítica expandida
AIMM	- Aços Inoxidáveis Martensíticos Macios
ASTM	- American Society for Testing Materials
AISI	- American Iron and Steel Institute
COF, $\mu$	- Coeficiente de atrito
Fab	- Fator de abrasão
Fe- $\alpha$ , $\alpha$	- Fase cúbica de corpo centrado, fase alfa, martensita
Fe- $\gamma$ , $\gamma$	- Fase cúbica de face centrada, fase gama, austenita
JCPDS	- Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k	- Coeficiente de desgaste específico - dimensional
K	- Coeficiente de desgaste - adimensional
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
NPP	- Nitretação por Plasma
NPPBT	- Nitretação por Plasma a baixa Temperatura
SR	- Sentido do risco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1	JUSTIFICATIVAS	18
1.2	OBJETIVO GERAL	18
1.2.1	Objetivos Específicos	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	20
2.1.1	Aço Inoxidável Martensítico CA-6NM	20
2.2	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLASMA	26
2.2.1	O Plasma	26
2.2.1.1	<i>Descargas elétricas</i>	27
2.2.1.2	<i>Regiões do Plasma</i>	28
2.2.1.3	<i>Interação Plasma-Superfície</i>	29
2.2.2	Nitretação Por Plasma	30
2.2.3	Características das Camadas Nitretadas	31
2.2.3.1	<i>Formação de Fases durante a Nitretação segundo o sistema Fe-N</i>	33
2.2.3.2	<i>Formação de Fases durante a Nitretação segundo o sistema Fe-Cr-N</i>	35
2.2.4	Nitretação de Aços Inoxidáveis	37
2.3	TRIBOLOGIA E O DESGASTE	38
2.3.1	Desgaste Abrasivo	39
2.3.2	Quantificação do Desgaste	42
2.3.2.1	Atrito	43
2.3.2.2	<i>Coeficiente de Desgaste</i>	45
2.3.3	Ensaio de Riscamento Linear	47
2.3.4	Carga Crítica	50
2.3.5	Estudos de Desgaste em Aços Inoxidáveis Martensíticos Nitretados por Plasma	51

<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>57</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	57
3.2	PREPARO DAS AMOSTRAS	58
3.3	NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS	59
3.4	ENSAIO DE RISCAMENTO LINEAR DAS AMOSTRAS	60
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E RISCADAS	62
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>65</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	65
4.2	NITRETAÇÃO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA	67
4.2.1	Análise Metalográfica	67
4.2.2	Análise por difração de Raios-X	72
4.2.3	Microdureza	79
4.2.4	Nanodureza	81
4.3	DESGASTE	83
4.3.1	Teste de Riscamento	83
4.3.1.1	<i>Resultados dos pré-testes de riscamento com carga de 4 N</i>	83
4.3.1.2	<i>Resultados dos testes de riscamento com carga de 8 N</i>	86
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>102</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>104</b>
	<b>APÊNDICE 1</b>	<b>111</b>
	<b>ANEXO 1</b>	<b>114</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A seleção adequada de materiais e a aplicação de técnicas de modificação de superfícies, como a nitretação por plasma, podem favorecer de maneira significativa na redução das perdas econômicas devido ao desgaste.

O emprego dessa tecnologia possibilitou o uso de temperaturas de tratamento mais baixas (<500 °C), em comparação com os processos convencionais de nitretação em meio líquido ou gasoso. Baixas temperaturas significam baixo consumo de energia, baixa distorção do componente, tornando assim possível o tratamento de uma ampla faixa de materiais, incluindo os aços inoxidáveis [1].

A nitretação por plasma é um processo de tratamento termoquímico que consiste em um endurecimento superficial pela incorporação de nitrogênio formando uma camada de nitretos na superfície do material. No processo, a amostra é bombardeada pelas espécies do plasma, produzidas por uma descarga elétrica em uma mistura gasosa normalmente constituída de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> [2].

Esse processo tem por objetivo agregar propriedades específicas às superfícies tratadas, dentre as quais se podem destacar: aumento da dureza superficial, elevação da resistência à fadiga, melhora da resistência à corrosão, diminuição do coeficiente de atrito e aumento da resistência ao desgaste [3].

O aço inoxidável martensítico CA-6NM é amplamente utilizado para a fabricação de máquinas e componentes hidráulicos, como turbinas, bombas, válvulas e tubos. Para a maioria das aplicações estas peças são submetidas à condição de operação, onde boas propriedades mecânicas tais como resistência à deformação e tenacidade, além da resistência ao desgaste, são obrigatórias. Diferentes técnicas de modificação da superfície tais como cementação, carbonitretação, nitretação, entre outras, têm sido empregadas de modo a melhorar as propriedades tribológicas e a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis [4].

Considerando os fatos, propõe-se nesse trabalho estudar o comportamento tribológico por riscamento linear de superfícies modificadas através da técnica de nitretação por plasma a baixa temperatura (NPPBT) do aço inoxidável martensítico CA-6NM.

## 1.1 JUSTIFICATIVAS

A utilização de um aço inoxidável martensítico do tipo CA-6NM, enquanto substrato justifica-se pelo conjunto de propriedades mecânicas que os aços martensíticos apresentam quando comparados com os austeníticos, apresentando maiores níveis de resistência mecânica e mantendo adequada a tenacidade devido ao seu baixo teor de carbono, aliada à elevada temperabilidade. Além disso, o comportamento tribológico por riscamento de superfície do aço CA-6NM nitretado por plasma a baixa temperatura, está ainda por ser devidamente explorado e explicado.

Desta forma, tendo em vista a falta de pesquisas e estudos experimentais abordando este tema, vislumbra-se através desta pesquisa a obtenção de dados pertinentes ao meio acadêmico e industrial, os quais permitam afirmar que a aplicação do processo estudado sobre o aço, referente a seu comportamento tribológico, seja viável.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é estudar o efeito do tempo e temperatura da nitretação por plasma do aço CA-6NM, bem como no comportamento tribológico deste aço pela técnica do riscamento linear.

### 1.2.1 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, foram constituídos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar experimentos de nitretação por plasma variando o tempo e temperatura de tratamento;
- Caracterizar as amostras tratadas quanto à microestrutura e dureza;

- Caracterizar as camadas formadas através de difração de Raios-X buscando identificar as fases formadas;
- Realizar ensaios de riscamento linear;
- Comparar o comportamento tribológico através dos resultados obtidos por riscamento linear; e
- Classificar os mecanismos do desgaste abrasivo pelo ensaio de riscamento linear.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis constituem-se em um grupo de aços de alta liga baseados nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, onde o cromo é considerado o elemento mais importante, pois tem fundamental importância no seu caráter inoxidável. Para ser considerado inoxidável o aço deve ter um mínimo de 10,5 % em peso de cromo em solução sólida, que é a menor porcentagem de cromo necessária para a formação de uma camada superficial, estável e passiva de óxidos de cromo, que protege as camadas superficiais da corrosão [5].

O sistema Fe-Cr representa a base para os aços inoxidáveis, e outros elementos são adicionados com o intuito de introduzir propriedades específicas. Dentre os elementos adicionados, os mais comuns são; níquel, molibdênio, cobre, titânio, nióbio e nitrogênio. O carbono está normalmente presente em quantidades que variam de 0,03% até 1,0% para aços martensíticos [6].

Dependendo dos elementos de liga presentes e do tratamento térmico a estrutura dos aços inoxidáveis pode ser ferrítica, austenítica ou martensítica, sendo estas as três principais classes de aços inoxidáveis. No presente trabalho, são apresentados de forma sistêmica alguns importantes dados sobre o aço inoxidável martensítico ASTM CA-6NM.

#### 2.1.1 Aço Inoxidável Martensítico CA-6NM

Como alternativa aos aços inoxidáveis tradicionais foram desenvolvidos os aços inoxidáveis martensíticos fundidos, a exemplo do aço CA-6NM, que apresenta baixo teor de carbono e adição dos elementos níquel e molibdênio. Este aço tem interesse para aplicação em componentes de pequenas ou de grandes seções, a exemplo de rotores de turbinas, compressores, componentes da indústria química, carcaças de válvulas e da área de petróleo [7].

Esta categoria foi desenvolvida na Suíça na década de 1960 com o propósito de atender novos requisitos de propriedades, sendo dentre eles a melhora na soldabilidade como o principal, obtido através da diminuição do teor de carbono, aumento do teor de níquel e da adição de molibdênio [8]. Encontra-se em uma categoria especial de aços inoxidáveis martensíticos, chamados de macios (AIMM), mediante a redução do teor de carbono e adição adequada de níquel. A partir disso, aços inoxidáveis martensíticos macios de baixo carbono passaram a possuir composições químicas de: máximo de 0,08% C, 12 a 17% Cr, 3,4 a 6% Ni e até 2,5% Mo [9].

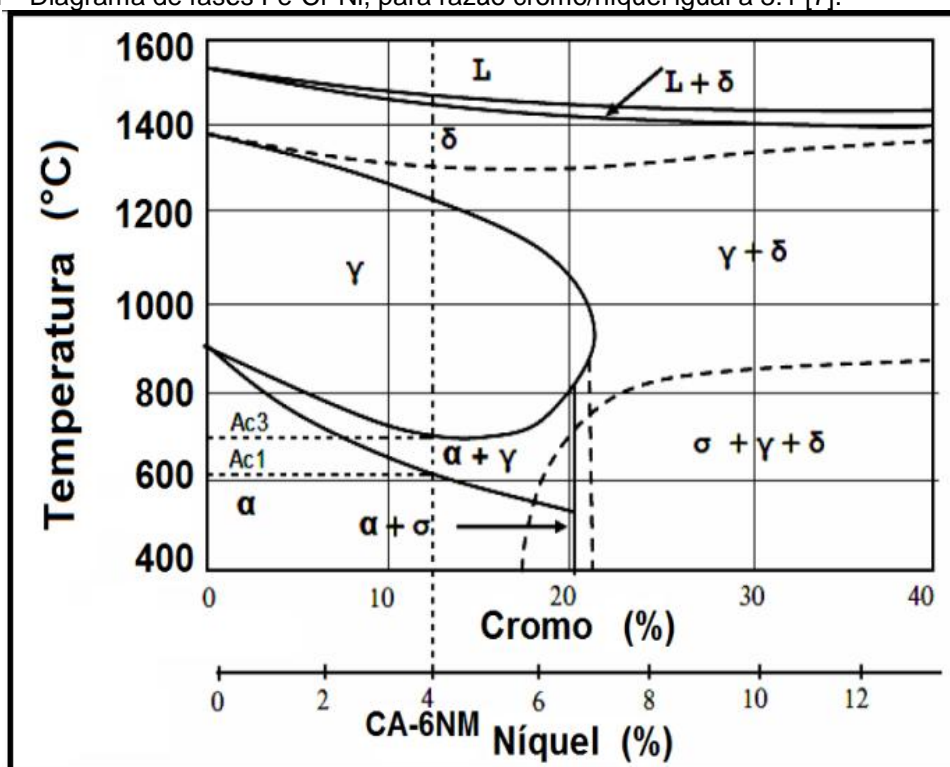
Dentro desta categoria merece destaque o aço CA-6NM, usado para a realização do presente trabalho. Este aço é classificado segundo a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) como A743 grau CA-6NM [9]. A primeira letra refere-se a sua resistência em meios corrosivos (C) e a segunda letra indica o valor nominal do teor de cromo e níquel. Com o correspondente aumento do teor de Cr e Ni, a designação se altera de A a Z. Neste caso "A", indica teor de níquel abaixo de 10% e cromo abaixo de 15%. Os números que seguem as duas primeiras letras indicam a percentagem máxima em peso de carbono ( $\% \times 100$ ). Finalmente, as letras subsequentes correspondem à primeira letra dos elementos de liga presentes no material, nesse caso, Níquel (Ni) e Molibdênio (Mo) [10]. Assim a designação para o aço CA-6NM refere-se a um aço resistente à corrosão com composição de 13% Cr, contendo no máximo 0,06 % C, ligado com níquel e molibdênio. De acordo com FERREÑO *et al.* [11], o aço CA-6NM possui teores elevados de Ni se comparado com os demais aços inoxidáveis martensíticos.

Os aços martensíticos com baixo teor de carbono, como o aço ASTM A743 CA-6NM, são normalmente temperados e revenidos. A excelente tenacidade destes materiais é proveniente da fina dispersão de austenita na martensita durante o tratamento de revenido na temperatura da ordem de 600 °C [12]. Uma ampla faixa de propriedades mecânicas pode ser alcançada neste grupo onde a resistência mecânica pode variar entre 600 e 1500 MPa e a dureza pode alcançar valores da ordem de até 500 HB. Tudo resulta do tratamento térmico empregado, que além de promover aumento nas propriedades mecânicas, pode propiciar excelentes propriedades de resistência à corrosão em diversos meios, bem como promover boa soldabilidade [13].

Na Figura 1 é apresentada uma seção vertical do diagrama Fe-Cr-Ni para uma relação fixa entre Cr/Ni de 3:1 similar à verificada para o aço CA-6NM, o qual apresenta aproximadamente 12%Cr e 4%Ni. Note-se que para o aço estudado a transformação  $\alpha/\gamma$ , no aquecimento, é concluída para temperaturas superiores a 700 °C, muito embora alguns autores recomendem temperaturas entre 1010 – 1065 °C, na qual ocorre a homogeneização dos elementos segregados, a dissolução de carbonetos e decomposição da ferrita delta oriunda do material fundido [10,14,15].

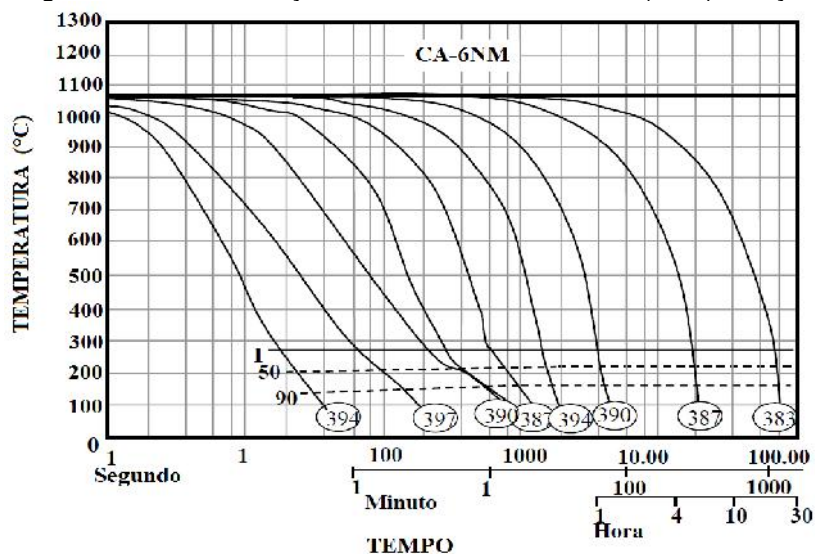
Assim sendo, para nitretações realizadas abaixo de 600 °C pode-se evidenciar que a nitretação ocorre no campo ferrítico (Fe- $\alpha$ ), o que implica na manutenção da estrutura martensítica cúbica para amostras temperadas e revenidas.

FIGURA 1 - Diagrama de fases Fe-Cr-Ni, para razão cromo/níquel igual a 3:1 [7].



A liga CA-6NM apresenta microestrutura essencialmente martensítica, mesmo com velocidades de resfriamento extremamente lentas, da ordem de 30 horas, durante a têmpera, conforme Figura 2.

FIGURA 2 - Diagrama de transformação de resfriamento contínuo (TRC) do aço CA-6NM [15].

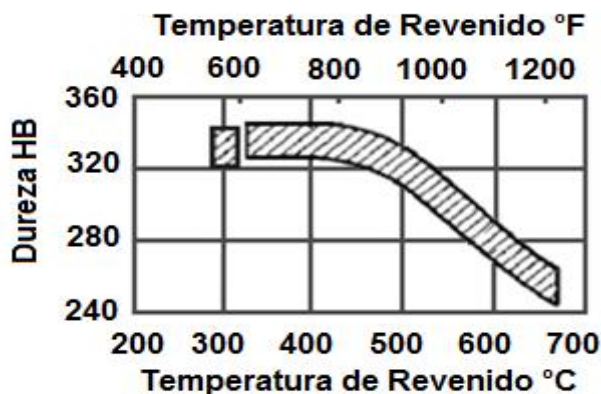


Observando o diagrama TRC do aço CA-6NM, como apresentado na Figura 2, a temperatura de início (I) e 90% da transformação martensítica é aproximadamente 275 e 100 °C , respectivamente.

A alta temperabilidade destes aços é atribuída principalmente à presença de níquel e cromo, permitindo que peças de grandes seções, de até 1,0 metro de diâmetro, formem martensita em seu núcleo com resfriamento ao ar [16].

A Figura 3 mostra a relação da dureza em função da temperatura de revenimento do material, sendo possível observar uma inclinação de queda de dureza para temperaturas de revenimento maiores que 500 °C.

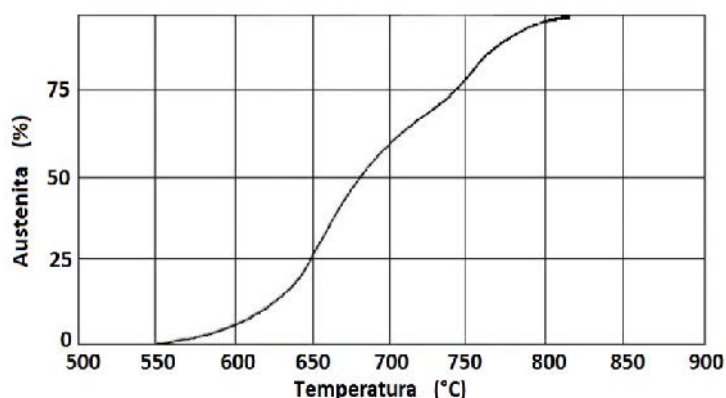
FIGURA 3 - Diagrama de variação de dureza em função da temperatura de revenimento do CA-6NM [15].



A liga pode apresentar quantidades apreciáveis de austenita retida porque esta configuração fornece a melhor combinação de resistência, ductilidade, dureza e tenacidade [11]. O percentual de austenita formada, em função da temperatura de revenimento é mostrado na Figura 4, onde a austenita começa a se formar a 550 °C e aumentando progressivamente com a temperatura de revenimento.

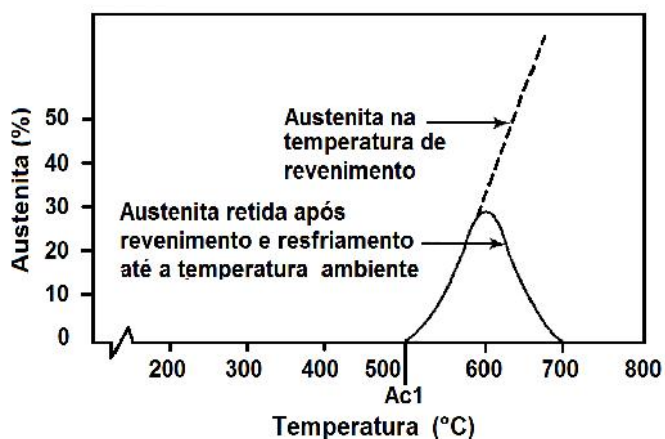
É importante frisar que o percentual de austenita indicado na Figura 4 corresponde a austenita total, a qual sob resfriamento posterior, pode se transformar parcialmente ou totalmente em martensita, dependendo da temperatura de revenimento.

FIGURA 4 - Percentual de austenita formada em função da temperatura de revenimento do aço CA-6NM [17].



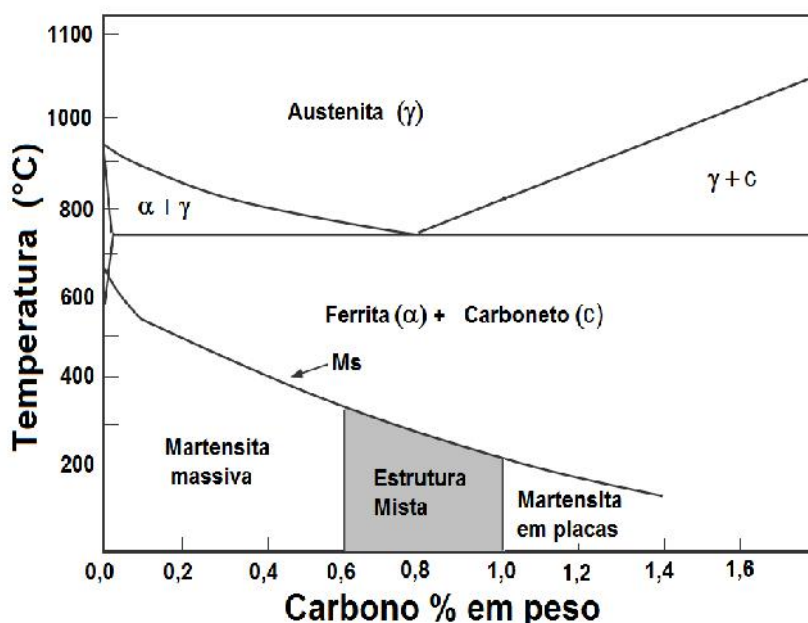
Neste sentido a Figura 5 mostra a quantidade de austenita estável, a qual é função da temperatura de revenimento após resfriado a temperatura ambiente.

FIGURA 5 - Teor de austenita à temperatura elevada e à temperatura ambiente [5].



O aço CA-6NM possui estrutura martensítica cúbica apresentada na forma de ripas ou massiva, devido ao baixo teor de carbono [18, 19]. Essa morfologia em ripas ou massiva da martensita é formada em aços com teores de carbono não superiores a 0,6 % em peso, ao passo que na morfologia em placas ou lenticular o teor de carbono é superior a 1%, como pode ser observado na Figura 6.

FIGURA 6 - Efeito do teor de carbono na morfologia da martensita (Adaptado por GRACIOSO 2003, apresentado por MARDER 1978) [20].



A Tabela 1 apresenta a composição química da norma ASTM A743 [9] e a Tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas na condição temperada e revenido.

TABELA 1 - Composição química do aço CA-6NM [9].

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	V	Nb	Referência
0,060 máx.	1,00 máx.	1,00 máx.	11,5-14,0	3,5 - 4,5	0,4-1,0	0,04 máx.	0,03 máx.	0,50 máx.	0,05 máx.	--	ASTM A743 CA-6NM

TABELA 2 - Propriedades mecânicas do aço CA-6NM na condição de tratamento à temperatura 1065 °C, resfriado ao ar e revenido (590 - 620 °C) [21].

Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao Escoamento (MPa)	Alongamento em 50mm (%)	Redução em área (%)	Dureza HB	Energia de impacto Charpy (J) Entalhe V
814	676	20	60	264	58

## 2.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS ASSISTIDOS POR PLASMA

Os tratamentos termoquímicos combinam a ação do calor com a ação química, empregando-se meios contendo elementos metálicos ou não metálicos. O resultado é a formação de uma camada difusiva na superfície de uma peça, com a finalidade de melhorar as propriedades da superfície, tais como dureza e resistência ao desgaste [22].

Esses tratamentos termoquímicos assistidos por plasma são processos versáteis, reprodutíveis e que envolvem o uso de temperaturas relativamente baixas durante o processo. Além disso, é possível um maior controle sobre a microestrutura do material tratado através do ajuste dos parâmetros do plasma, como por exemplo a pressão, a composição da atmosfera gasosa, tensão ou corrente, obtendo-se assim uniformidade e controle do tipo de camada formada em curto tempo de tratamento [23-24].

Dentre os processos termoquímicos de endurecimento de superfície utilizados está a nitretação por plasma (NPP), também chamada inicialmente de nitretação iônica ou nitretação em descarga luminescente.

A nitretação por plasma (NPP) é um tratamento termoquímico que promove a adição e difusão do nitrogênio na superfície de um material, tanto em solução sólida como na forma de nitretos e nos demais compostos contendo nitrogênio. As espécies ativas no plasma, em especial o nitrogênio atômico, são produzidas em processos colisionais que se difundem no material após colidir com a superfície em tratamento. Assim, a temperatura da amostra tem influência direta sobre a taxa de difusão, mas é no ambiente gasoso que se produzem as espécies que vão reagir com o material em tratamento [25].

### 2.2.1 O Plasma

O plasma é considerado o quarto estado da matéria e é definido como um gás constituído de espécies eletricamente carregadas e neutras, como elétrons, íons, átomos e moléculas neutras [24].

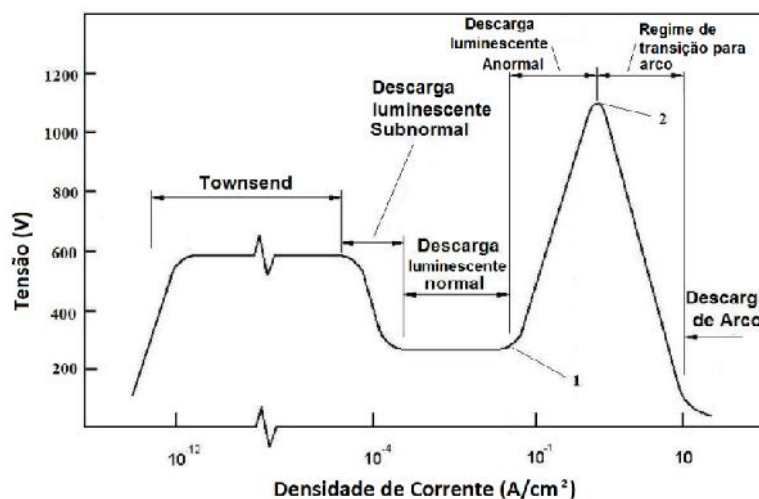
O termo plasma refere-se ao gás ionizado numa condição de quase neutralidade, com igual densidade de cargas positivas e negativas. Nos plasmas utilizados em processamento de materiais o grau de ionização apresenta valores na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ , ou seja, um íon para cerca de 10.000 a 100.000 átomos ou moléculas neutras [26].

A formação do plasma ocorre pelo fornecimento de uma quantidade de energia ao gás, o qual é suficiente para ionizar átomos e/ou moléculas. Essa energia pode ser fornecida na forma de calor ou através de descargas elétricas de corrente contínua, de rádio frequência ou de micro-ondas [26].

### 2.2.1.1 Descargas elétricas

As descargas elétricas para geração do plasma, quando utilizadas em tratamentos termoquímicos, são obtidas através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio gasoso mantido à baixa pressão. Na Figura 7 é apresentado um modelo esquemático dos principais regimes de descarga considerando-se uma curva característica da tensão versus corrente entre dois eletrodos e uma descarga de corrente contínua. Nela podemos observar os diferentes regimes de descarga, tais como: Townsend, Corona, Subnormal, Normal, Anormal e de Arco.

FIGURA 7 - Curva de Tensão x densidade de corrente e os diferentes regimes de descarga elétrica possíveis (Adaptado por SEEBER-2008, apresentado por JONES-1975) [27].

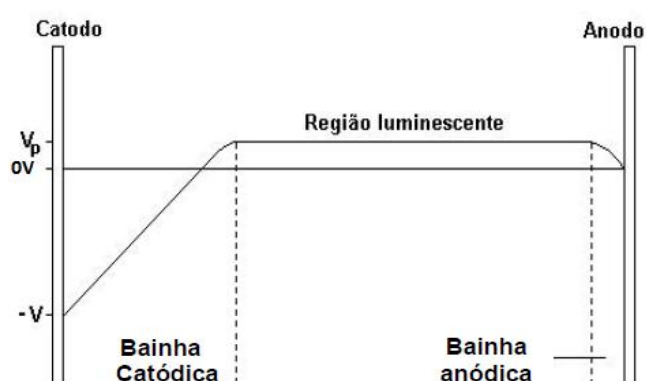


Dentre esses regimes destaca-se a descarga luminescente anormal, a qual é a mais importante para aplicação de tratamentos por plasma. Nessa descarga há geração de espécies de maior energia e o cátodo é completamente envolvido pela descarga, proporcionando um tratamento homogêneo em toda a peça. Tal regime também possibilita a aplicação de tensões elevadas entre os eletrodos, o que desencadeia uma grande ionização do gás com consequente obtenção de altas densidades de corrente [28].

### 2.2.1.2 Regiões do Plasma

A Figura 8 mostra uma representação esquemática da distribuição de potencial ao longo das regiões do plasma. Após o plasma atingir o regime permanente a descarga apresenta três regiões distintas: uma região luminescente central (região equipotencial) e duas regiões escuras próximas ao cátodo e ânodo (bainhas catódica e anódica, respectivamente).

FIGURA 8 - Regiões presentes e distribuição de potencial na descarga luminescente [26].



É na região equipotencial, também denominada de região luminescente, que ocorrem as principais reações do plasma como ionização, dissociação e excitação de átomos e/ou moléculas [26].

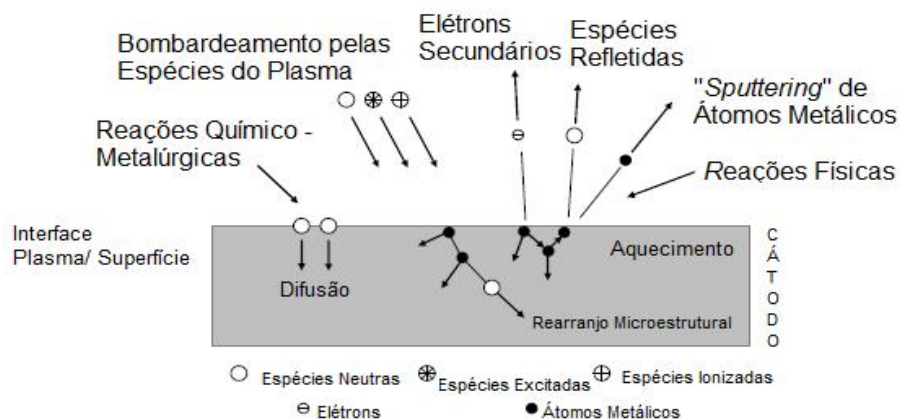
Na região da bainha catódica tem-se um forte campo elétrico, o qual é responsável pela aceleração das espécies carregadas eletricamente, sendo as

negativas aceleradas em direção à região equipotencial e as positivas atraídas na direção do cátodo. A bainha anódica é caracterizada por apresentar um campo elétrico de baixa intensidade, sendo este capaz de aprisionar uma quantidade suficiente de elétrons na região equipotencial, uma vez que somente os elétrons com elevada energia conseguem alcançar o ânodo [26].

### 2.2.1.3 Interação Plasma-Superfície

A Figura 9 mostra as possíveis interações do bombardeamento do cátodo pelas espécies que compõem o plasma (espécies excitadas, neutras e íons) pode causar na superfície de um componente em tratamento no cátodo do sistema.

FIGURA 9 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [26].



Segundo CHAPMAN [26], uma espécie ao atingir a superfície da peça pode sofrer reflexão, causar aquecimento da peça, ser implantada em camadas atômicas superficiais, provocar o arrancamento de átomos da superfície em tratamento, promover alterações microestruturais (como a formação de vacâncias), proporcionar reações químicas com o substrato e também causar a emissão de elétrons secundários.

Esses elétrons secundários serão acelerados em direção à região luminescente, participando de maneira importante da manutenção da descarga e

promovendo novas reações (colisões) envolvendo as espécies do plasma, sendo as mais importantes:

- Ionização:  $e^- + N_2 \Rightarrow e^- + e^- + N_2^+$
- Excitação:  $e^- + N_2 \Rightarrow e^- + N_2^*$
- Dissociação:  $e^- + N_2 \Rightarrow e^- + N + N$
- Relaxação:  $N_2^* \Rightarrow N_2 + h\nu$

onde,

$e^-$  é elétron;  $N_2^+$  são átomos ou moléculas ionizadas;

$N_2^*$  são átomos ou moléculas excitadas; N são átomos de nitrogênio;  $N_2$  são moléculas de nitrogênio; e

$h\nu$  corresponde a um fóton.

De modo genérico, pode-se dizer que as reações acima verificadas formam um meio físico-químico ativo que interage com a superfície da peça, sendo responsável pela formação de camadas nitretadas no processo de nitretação por plasma.

### 2.2.2 Nitretação Por Plasma

A técnica de Descarga Luminescente (DL) utilizada para fins de nitretação, também conhecida como nitretação por plasma (NPP), ficou assim conhecida por operar nesse tipo de descarga na qual a quantidade de excitação e ionização do gás é grande o suficiente para que o plasma seja visível a olho nu. A técnica foi patenteada em 1931 por J.J. Egan nos EUA e, em 1932, patenteada por Berghaus na Alemanha, sendo registrado o seu uso comercial somente em 1960 [24].

A nitretação por plasma (NPP) tem sido empregada com sucesso para modificar as superfícies de vários materiais de engenharia, a fim de melhorar as suas propriedades metalúrgicas e mecânicas. Uma das muitas vantagens da NPP, quando comparada à nitretação gasosa convencional, reside nos efeitos de

pulverização catódica por íons positivos energéticos que, efetivamente, removem ou desestabilizam fases contaminantes, tal como os óxidos de superfície do componente. Acelera-se assim a transferência de massa de nitrogênio do plasma para o componente [29]. Para os aços inoxidáveis, esse tratamento pode dar origem às seguintes fases expandidas: austenita expandida, martensita expandida e ferrita expandida [30].

O bombardeio de íons altera constantemente a composição da primeira camada de átomos da superfície. Esta alteração desencadeia o processo difusivo que irá influenciar na composição abaixo da superfície até uma profundidade que dependerá da temperatura, tempo de tratamento, estrutura e composição do substrato [31].

Na aplicação da nitretação por plasma em aços inoxidáveis, deve-se atentar ao fato da elevada presença de cromo nesse tipo de material. Esse elemento é um forte formador de nitretos, fazendo com que estes aços formem camadas de difusão pequenas, favorecendo a formação da camada de compostos, que apresenta elevada dureza em função dos nitretos de cromo formados. Para se evitar a formação nitretos durante a nitretação, pode-se realizar o tratamento a baixas temperaturas [32]. Conforme LARISCH *et al.* [33] e BLAWERT *et al.* [34], são consideradas baixas temperaturas aquelas menores que 400 °C, uma vez que nesta temperatura nitretos de cromo tendem a se formar, dependendo do tempo de tratamento.

### 2.2.3 Características das Camadas Nitretadas

O tipo de camada nitretada formada na superfície de um material, quando submetido ao processo de nitretação por plasma, pode ser controlado através de alguns parâmetros de tratamento, tais como: diferença de potencial elétrico, atmosfera nitretante, pressão, tempo e temperatura. Dependendo da configuração utilizada nestas variáveis a camada nitretada formada pode ser constituída por uma única fase ou ser composta por mais fases [24].

A temperatura de nitretação é um dos principais parâmetros do processo. Maiores temperaturas de tratamento aumentam a profundidade de penetração do nitrogênio em decorrência da maior difusão existente [18].

O mecanismo básico dos tratamentos de nitretação por plasma é a formação de precipitados de Fe-N, resultante da reação entre o plasma e a superfície do metal. Esses nitretos precipitados formados na superfície podem consistir em diferentes fases, tais como,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e outros, no qual a morfologia dos precipitados é influenciada pela mistura gasosa, tempo e temperatura durante o processo de nitretação por plasma, além do tipo de material do substrato em tratamento. A variação dos nitretos precipitados tem considerável influência no aumento da dureza superficial e nas propriedades mecânicas e tribológicas do material [35]. Quando do tratamento de aços inoxidáveis, nitretos de cromo do tipo CrN e Cr<sub>2</sub>N podem ser esperados.

Em geral, nitretação por plasma a baixa temperatura (NPPBT) em materiais ferrosos e aços carbono e/ou de baixos teores de liga, resultam em uma camada que pode ser formada por  $\gamma' + \epsilon$ ,  $\epsilon$  ou  $\gamma'$  adjacente à superfície (normalmente chamada de camada branca ou composta) e uma zona de difusão mais espessa abaixo da camada de compostos. A zona de difusão de aços ligados geralmente contém uma fina dispersão de nitretos dos elementos de liga presentes nos aços [36].

KURELO [37], estudando os aços inoxidáveis nitretados por plasma, verificou a formação das fases como martensita expandida por nitrogênio ( $\alpha'_N$ ), austenita expandida por nitrogênio ( $\gamma'_N$ ), fase épsilon ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-x</sub>N), fase gama linha ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) e fases de nitretos de cromo, dependendo da temperatura de tratamento.

As fases  $\alpha'_N$  e  $\gamma'_N$  são formações metaestáveis, sendo caracterizadas por soluções sólidas supersaturadas com alta dureza e formam-se pela introdução intersticial de nitrogênio na matriz ferrosa [38].

A fase  $\alpha'_N$  foi inicialmente observada por KIM [39]. Em materiais com estrutura martensítica, esta fase é formada em camadas produzidas pela inserção de N. As camadas produzidas por tratamentos por plasma, após difração de Raios-X, revela o alargamento e o deslocamento das reflexões da martensita para

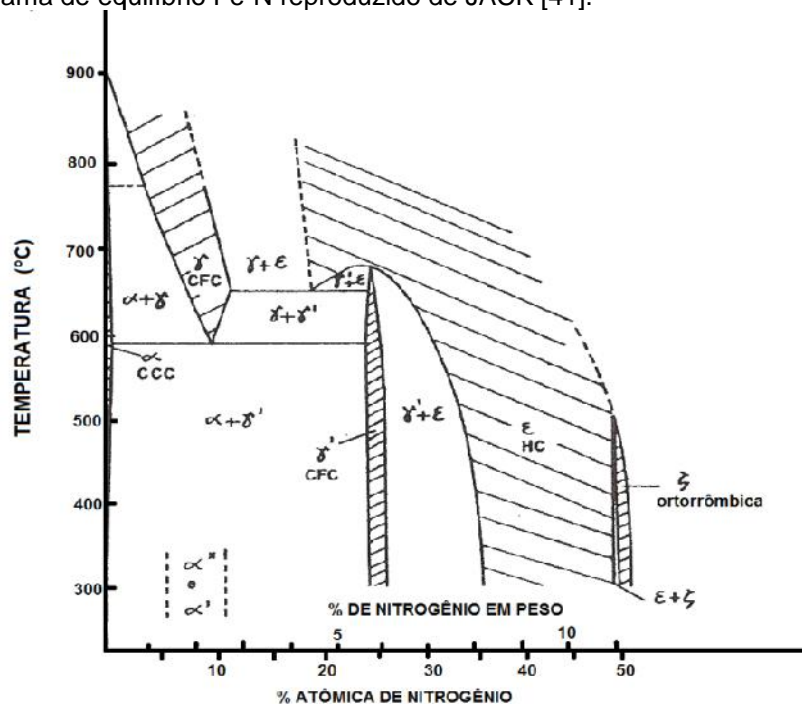
baixos ângulos de difração, podendo também ser verificados reflexões referentes à  $\gamma'_N$ , nitretos de ferro e nitretos de cromo. No caso de aços com estrutura martensítica, a produção de fases expandidas aparenta ser acompanhada pela formação de nitretos. Isto pode indicar que a faixa temperatura e tempo para produção de uma camada homogênea de  $\alpha'_N$  seja bastante estreita.

A fase  $\gamma'_N$ , também denominada de fase-S ou austenita expandida, diferencia-se da austenita do substrato com picos deslocados para menores ângulos e mais alargados. Essa fase apresenta grande aumento de dureza superficial, atribuído à distorção causada por um forte endurecimento por átomos de N nas posições intersticiais. Essa fase apresenta um grande potencial em aplicações onde se exige resistência ao desgaste, fadiga, mantendo-se ou até melhorando, as propriedades de corrosão [40].

#### *2.2.3.1 Formação de Fases durante a Nitretação segundo o sistema Fe-N*

Nas temperaturas usuais de nitretação, a solubilidade máxima de nitrogênio na ferrita é da ordem de 0,1 % em peso. Quando o teor de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade, ocorre à precipitação de compostos intermetálicos denominados nitretos. Conforme o diagrama de fases Fe-N, demonstrado na Figura 10, o primeiro nitreto a se formar é denominado de  $\gamma'$ , de estequiometria  $Fe_4N$ , com reticulado cristalino Cúbico de Face Centrada e com uma composição de nitrogênio próxima de 5,9% em massa, estável até a temperatura de 680 °C.

FIGURA 10 - Diagrama de equilíbrio Fe-N reproduzido de JACK [41].



Caso o teor de nitrogênio exceda o valor de 6,1% em massa, ocorre à precipitação simultânea do nitreto  $\varepsilon$ , de estequiometria  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , com estrutura cristalina Hexagonal Compacta [42].

Todos os nitretos de ferro são metaestáveis. A fase  $\text{Fe}_2\text{N}$ - $\zeta$  é indesejável em aplicações mecânicas devido a sua alta fragilidade. Além disso, em torno de 420 °C e à pressão de 1 atm, esta fase se decompõe liberando nitrogênio e evoluindo para  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ - $\varepsilon$  [43].

Conforme referenciado, durante o processo de nitretação ocorre geralmente a formação de duas camadas distintas conhecidas como (i) camada ou zona de compostos, formada das fases  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , e (ii) zona de difusão, formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz e, ainda, alguns precipitados dispersos de nitretos de ferro ou nitretos dos elementos de liga presentes no aço [24].

O crescimento da camada nitretada é um processo controlado por difusão. Com relação ao tempo de tratamento, o crescimento obedece a um comportamento do tipo parabólico, apresentando normalmente um aumento linear da profundidade de nitretação em função da raiz quadrada do tempo [44]. Aplicando as leis de Fick, verifica-se a dependência da profundidade de nitretação em relação ao tempo de

nitretação e ao coeficiente de difusão do nitrogênio no substrato, conforme descrito pela equação (1).

$$d = c \sqrt{Dt} \quad (\text{Equação 1})$$

onde,

d = Espessura da camada (m).

c = Constante

D = Coeficiente de difusão (m<sup>2</sup>/s).

t = Tempo (s).

### 2.2.3.2 Formação de Fases durante a Nitretação segundo o sistema Fe-Cr-N

As ligas com elevado teor de cromo exibem uma forte tendência de interação entre os componentes cromo e nitrogênio. A interação entre estes elementos é suficientemente forte para a formação dos nitretos de cromo, os quais possuem um elevado poder endurecedor na matriz. Nestas condições ocorrem reações complexas de precipitação de nitretos de elemento de liga, tais como o CrN e Cr<sub>2</sub>N [45].

Segundo PINEDO [42], em ligas onde o elemento substitucional interage com o nitrogênio, no caso da liga estudada, o cromo, a cinética da nitretação da liga depende da força de interação entre o elemento e o nitrogênio, ou seja, depende:

- (i) da facilidade de nucleação e crescimento do precipitado;
- (ii) da concentração do elemento de liga;
- (iii) do potencial de nitretação da mistura gasosa; e
- (iv) da temperatura de nitretação.

A intensidade de interação é também determinada pela concentração do elemento de liga no aço. Por exemplo, o Cr possui uma interação classificada como

intermediária até a concentração de aproximadamente 5,6% em peso. Acima desta concentração a interação entre o Cr e N é considerada forte [42].

O nível de interação pode ser medido a partir dos dados da variação da energia livre de Gibbs, a qual determina a espontaneidade de reação. Na Tabela 3, são apresentados os valores da variação da energia livre de Gibbs ( $G = H - T \cdot S$ ) para a formação dos nitretos de ferro e de cromo nas temperaturas tipicamente utilizadas na nitretação de 500, 600, 700 e 753 K. Deve-se ter em mente que a fase mais estável do sistema em estudo é a que apresenta  $G$  mais negativo. É possível observar grande diferença dos valores de  $G$  entre a formação dos precipitados considerados (CrN e Fe<sub>4</sub>N), sendo que para a fase Fe<sub>4</sub>N o  $G$  é maior que zero, indicando que esta formação não é espontânea, diferentemente dos nitretos de cromo (Cr<sub>2</sub>N e CrN) que tem  $G$  menor que zero, apresentando espontaneidade na sua formação. Dados complementares podem ser encontrados em JACK (1975) apud ALLENSTEIN [46].

Outro fator a ser considerado é a composição da liga. No caso estudado, o aço ASTM CA-6NM apresenta em sua composição 12% de cromo, 4% de níquel e aproximadamente 84% em ferro, sendo observada a formação de nitretos de ferro, assim como nitretos de cromo para as temperaturas referenciadas.

TABELA 3 - Variação da energia livre de Gibbs ( $G$ ) nas temperaturas indicadas IHSAN (1999) apud ALLENSTEIN [46].

Temperatura (K)	Nitretos formados $G$ (kJ/mol)		
	CrN	Cr <sub>2</sub> N	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N
500	-76,708	-86,811	13,510
600	-69,069	-79,459	18,410
700	-61,551	-72,244	23,481
753	XX	XX	26,266

PINEDO [47], estudando o comportamento do aço AISI 420 nitretado por plasma com mistura gasosa de 75%N<sub>2</sub> + 25%H<sub>2</sub> e temperaturas entre 480 e 550 °C, por tempos de 1 a 16 horas, observou a redução da resistência à corrosão, decorrente da retirada de cromo de solução sólida, durante a formação de CrN.

ALLEINSTEIN [46], estudando o aço CA-6NM nitretado por plasma com mistura gasosa 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub> verificou a presença de CrN para temperatura de 400 °C e tempo de tratamento de 6 horas.

Nos aços inoxidáveis nitretados por plasma, a camada pode apresentar os compostos  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>2-3</sub>N, Cr<sub>2</sub>N e CrN, dependendo do percentual de nitrogênio da mistura dos gases e da quantidade de cromo na liga, além do tempo e temperatura de tratamento [43].

#### 2.2.4 Nitretação de Aços Inoxidáveis

Segundo LARISCH *et al.* [33], a profundidade de difusão do nitrogênio em substratos de aços inoxidáveis aumenta com a elevação da temperatura. Esse fato é justificado pelo aumento do coeficiente de difusão decorrente da elevação da temperatura de tratamento, facilitando assim a difusão do nitrogênio na superfície do aço.

BLAWERT *et al.* [34], alertam para o cuidado com a temperatura no tratamento de nitretação dos aços inoxidáveis. Recomendam para nitretar este tipo de aço em temperaturas inferiores a 400 °C uma vez que, para temperaturas elevadas, verifica-se a formação de precipitados ricos em cromo. E ainda, se a quantidade de cromo na matriz diminuir abaixo de 10,5%, o aço perde sua capacidade de formação da camada passiva.

PINEDO [48], estudando os aços inoxidáveis (austeníticos e martensíticos), observou que a nitretação até a temperatura de 400 °C evita a perda de resistência à corrosão e, através da mudança microestrutural, promovem um aumento de dureza superficial para valores de até 1500 HV.

ALLENSTEIN [46], estudando o aço inoxidável CA-6NM, obteve resultados significativos para o comportamento à corrosão e manutenção de inoxidabilidade do aço em temperatura de nitretação de 350 °C e mistura de 5%N<sub>2</sub> em longos tempos de tratamentos, decorrentes da obtenção de superfícies ricas da fase metálica da austenita expandida. A intensidade da fase austenita expandida e o deslocamento dos picos de difração das fases Fe- $\alpha'$ <sub>N</sub> e Fe- $\gamma'$ <sub>N</sub>, aumentam com o tempo de nitretação para condição de nitretação de 350 °C e mistura de 5%N<sub>2</sub>. Observou também que para temperatura de 350 °C aumenta-se a resistência ao desgaste, sendo, entretanto, verificado processo de erosão por cavitação nas amostras

nitretadas. Previamente a este resultado, foi também analisada a variação do percentual de nitrogênio na mistura gasosa, sendo verificado o comportamento para os percentuais de 5 e 90%N<sub>2</sub>. Diante disso, verificou-se que a saturação da superfície por nitrogênio tende a ser melhor ao se utilizar misturas com altos percentuais de H<sub>2</sub>, o que estaria correlacionado ao poder redutor do hidrogênio.

Ainda segundo ALLENSTEIN [46], o uso de elevados teores de H<sub>2</sub> (95%) apresenta papel fundamental no processo de enriquecimento superficial do aço CA-6NM com nitrogênio, sendo este o responsável pelo processo de limpeza mais efetivo, devido a sua capacidade em produzir espécies de nitrogênio atômico.

### 2.3 TRIBOLOGIA E O DESGASTE

Em 1966, uma publicação inglesa do “*Department of Education and Science*” introduziu o termo tribologia, o qual foi definido como a ciência da interação entre superfícies em movimento relativo. A tribologia estuda o atrito, desgaste e lubrificação de superfícies e as suas interações [49].

A caracterização tribológica envolve estudos sobre as reais condições de uso do material, assim como os estudos sobre o coeficiente de atrito e taxa de desgaste. Estes estudos podem ser aplicados em diversas áreas utilizando-se um equipamento chamado tribômetro, utilizado para medição de propriedades de atrito e desgaste de combinações de materiais e lubrificantes sob condições específicas de carga, velocidade, temperatura e atmosfera.

O desgaste não é uma propriedade intrínseca ao material e sim uma propriedade derivada de um sistema. Logo para um mesmo sistema, ele depende das variáveis presentes neste sistema. Uma prática usual na seleção de materiais e tratamentos é a realização de uma comparação entre vários pares tribológicos (sistemas), selecionando-se o que apresenta melhor desempenho [50].

Um dos principais tipos de desgaste estudados em tribologia é o desgaste abrasivo, devido a sua importância financeira e ocorrência.

Existe uma série de classificações diferentes para desgaste. O desgaste pode ocorrer como perda de material ou dano superficial [51].

Segundo BAYER [52], o desgaste pode ser classificado pelas seguintes condições:

- Aparência dos vestígios de dano: sulcamentos, cavacos, lascamentos, riscamento, trincas entre outros;
- Local onde o desgaste ocorreu, lubrificado ou não-lubrificado, sob deslizamento ou rolamento, entre outros;
- Mecanismos físico-químicos que causaram a perda de material (adesão, abrasão, delaminação, oxidação e/ou corrosão).

Para o presente trabalho são apresentados de forma sistêmica alguns importantes dados sobre desgaste abrasivo, que é o principal mecanismo de desgaste em estudo.

### 2.3.1 Desgaste Abrasivo

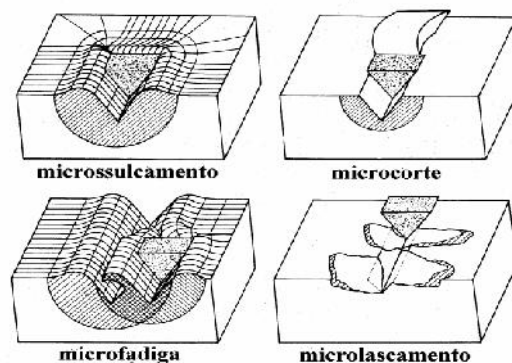
Desgaste por abrasão é o fenômeno que ocorre quando partículas duras deslizam ou são forçadas contra uma superfície metálica em relação à qual estão em movimento, provocando, por deslocamento ou amassamento, a remoção do material. De todos os diferentes tipos de desgaste, o desgaste abrasivo é o que ocorre em mais de 50% dos casos, sendo considerado como o mais severo e o mais comumente encontrado na indústria [53].

HUTCHINGS [54] classifica os mecanismos causadores do desgaste abrasivo considerando a verificação do desgaste por deformação plástica e por fratura frágil. Na fratura frágil, o trincamento ocorre em contatos repetidos quando as partículas duras concentram tensões maiores que o limite de resistência nas superfícies dos materiais, geralmente frágeis. Nestes casos, grandes fragmentos de desgaste são destacados das superfícies devido à formação e propagação de trincas. O desgaste abrasivo pode ser classificado quanto ao aspecto da superfície desgastada (micromecanismo) em microsulcamento, microcorte, microlascamento e microfadiga, assim definidos:

- a) **Microsulcamento:** deformação plástica sem perda de material, gerando um sulco com conseqüente formação de acúmulos frontais e laterais do material movimentado. Em algumas situações este micromecanismo pode acarretar a perda de material devido à ação simultânea ou sucessiva de muitas partículas abrasivas;
- b) **Microcorte:** (microrriscamento) formação de microcavacos com pequena deformação plástica lateral.
- c) **Microlascamento:** (trincamento) formação de grandes partículas de abrasão devido à formação e interação de fissuras. Ocorre quando as tensões impostas superam as tensões críticas para a formação e propagação de trincas, sendo um mecanismo restrito a materiais frágeis.
- d) **Microfadiga:** este mecanismo é incapaz de riscar ou indentar a superfície do material. Na microfadiga as taxas de desgaste são inferiores aos demais micromecanismos.

Predominantemente, o microsulcamento muda para microcorte com o aumento da dureza do material desgastado [55], conforme ilustrado na Figura 11.

FIGURA 11 - Interações físicas entre as partículas abrasivas e a superfície dos materiais [56].



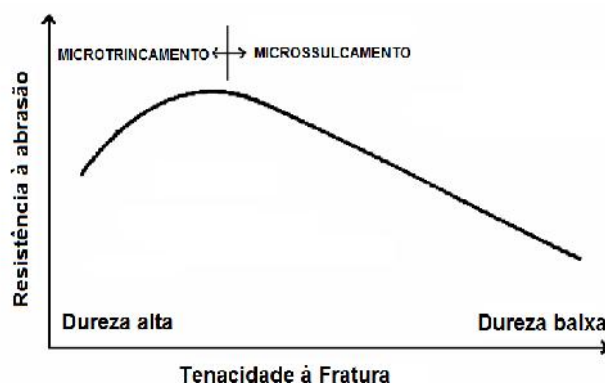
Os micromecanismos ilustrados na Figura 11 são condizentes para as superfícies ensaiadas por teste de riscamento linear e de interesse neste trabalho.

Em situações de desgaste abrasivo os micromecanismos, normalmente o microcorte e o microsulcamento, atuam conjuntamente na formação dos sulcos. Esses são os micromecanismos dominantes quando se trata de desgaste abrasivo de materiais dúcteis. Com isso, uma proporção de material pode ser deslocada para os lados pelo sulcamento formado ou removida diretamente pelo corte ocorrido [55].

Em materiais, assim como em microconstituintes com plasticidade limitada, a possibilidade de ocorrer microcorte diminui. Segundo LAWN; MARSHALL (1979) apud PINTAÚDE [57], o microtrincamento passa a ser predominante quando a profundidade do sulco formado ultrapassa uma profundidade crítica. Esta profundidade seria proporcional ao quadrado da razão entre a tenacidade à fratura e a dureza do material desgastado, representado por  $(Kc/H)^2$ , parâmetro que possui dimensões de comprimento. Pode-se prever também a ocorrência de microtrincamento com o conceito de força crítica ( $p_{crit}$ ), que é proporcional à razão  $Kc^4/H^3$ . A fratura frágil passa a ser efetiva quando a força aplicada pelo abrasivo excede  $p_{crit}$ .

A Figura 12 ilustra de forma esquemática a variação da resistência ao desgaste abrasivo com a tenacidade à fratura.

FIGURA 12 - Variação da resistência ao desgaste abrasivo com a tenacidade à fratura [55].



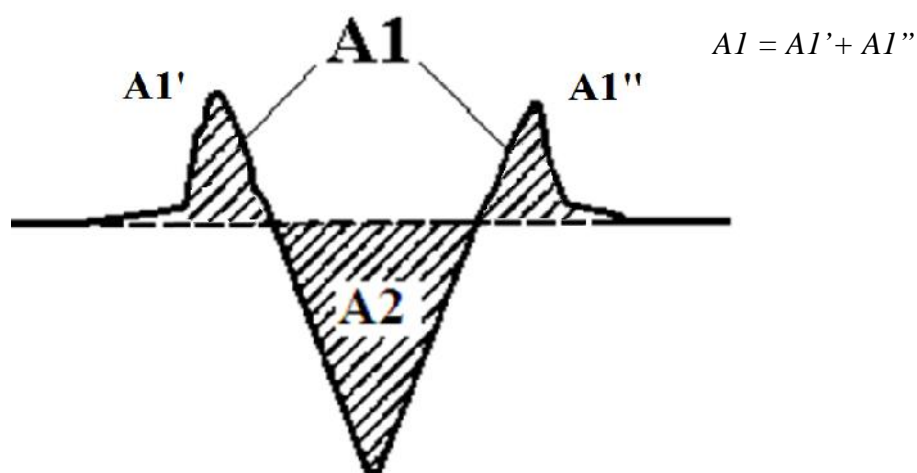
A Figura 12 mostra que há uma combinação entre dureza e tenacidade à fratura, na qual se atinge um “ponto ótimo” para a resistência à abrasão. A partir desse ponto, reduções na tenacidade farão com que o material sofra microtrincamento.

### 2.3.2 Quantificação do Desgaste

Um modelo elaborado por ZUM GAHR, para desgaste abrasivo a dois corpos, pode ser utilizado para avaliar a resistência à abrasão dos materiais metálicos submetidos a condições severas [58].

Este modelo apresenta a relação entre as áreas de material deslocado plasticamente na direção das bordas do sulco e a área do sulco, como demonstrado na Figura 13, definindo-se o chamado fator de abrasão ( $F_{ab}$ ).

FIGURA 13 - Relação de áreas relativas ao fator de abrasão ( $F_{ab}$ ) [59].



A razão entre as áreas pode ser representada pelo parâmetro  $F_{ab}$ , ou fator de abrasão definido pela equação (2).

$$F_{ab} = \frac{(A2 - A1)}{A2} \quad \text{(Equação 2)}$$

onde,

$A1$  = Área da seção transversal relativa ao material deslocado produzido pelo ensaio de riscamento, ou seja, soma do  $A1'$  com o  $A1''$ .

$A2$  = Área da seção transversal relativa ao sulco produzido pelo ensaio de riscamento.

Os micromecanismos de desgaste abrasivo podem ser expressos por meio deste fator, conforme se segue [55]:

- $F_{ab} = 0$ : significa microssulcamento puro.
- $F_{ab} = 1$ : significa que apenas o microcorte está operando.
- $F_{ab} > 1$ : significa microtrincamento relacionado aos materiais frágeis.

Muitos pesquisadores consideram que o fator  $F_{ab}$  é uma parcela do coeficiente de desgaste  $K$  (BUTTERY; ARCHARD, 1981/71; MOORE, 1980; ZUM GAHR, 1987) apud PINTAÚDE [57].

### 2.3.2.1 Atrito

Em situações envolvendo deslizamento ou rolamento, um termo associado ao desgaste é o atrito. O atrito pode ser definido como a força que se opõe ao movimento relativo entre duas superfícies. Genericamente, a magnitude da força de atrito é descrita em termos de um coeficiente de atrito, que é a razão entre a força de atrito e a força normal que pressiona os corpos entre si [60].

Foi o engenheiro e artista renascentista Leonardo da Vinci que primeiro postulou uma abordagem científica ao atrito, introduzindo pela primeira vez o conceito de coeficiente de atrito [54]. As leis de atrito são:

1ª) a força de atrito  $F_A$  necessária para iniciar ou sustentar o movimento relativo entre dois corpos é proporcional à força normal  $F_N$ . Expressa pela equação 3:

$$F_A = \mu F_N \quad \text{(Equação 3)}$$

2ª) a força de atrito  $F_A$  é independente da área de contato aparente  $A_a$  entre os corpos em contato; e

3ª) a força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

O coeficiente de atrito é considerado como sendo a variável dependente de parâmetros operacionais (temperatura, velocidade, pressão de contato), de lubrificantes, de propriedades do substrato e dos filmes superficiais [61].

Uma descrição apresentada por BAYER [52], para uma expressão geral do atrito, é o somatório de todas as forças que se opõe ao movimento relativo de duas superfícies, como por exemplo, forças associadas com a adesão e abrasão (em que está considerado o sulcamento).

Uma abordagem sobre o atrito foi levantada por HWANG *et al.* [62] para um sistema de pino-sobre-disco com cargas baixas de 2 a 5 N a seco. Um importante aspecto observado neste estudo foi o coeficiente de atrito, o qual aumenta quando uma partícula se forma na interface, sendo atribuído ao mecanismo de sulcamento da superfície pela partícula. Outra constatação foi que a aglomeração na interface das partículas geradas aumenta nos materiais com dureza menor.

Os mecanismos básicos de atrito são a adesão e deformação plástica, fenômenos que ainda são objetos de discussão. Em princípio, energia de atrito é dissipada através de deformações nas camadas superficiais por mecanismos elásticos, plásticos, viscoelásticos e/ou através de microfraturas de partículas da superfície sob cisalhamento ou uniões entre interfaces adesivas [63].

O modelo de Bowden e Tabor, que estuda o atrito sob deslizamento, propõe que a força de atrito é resultante de dois mecanismos: força de adesão e força de deformação. Ambos os fenômenos (adesão e deformação) contribuem de modo importante para a dissipação de energia sob atrito que, embora aborde o efeito adesão, incluem a deformação plástica da superfície das asperezas, indicando que as propriedades mecânicas da superfície do material são também importantes BOWDEN & TABOR 1950 apud SERBINO [63].

Quando as superfícies com asperezas entram em contato ocorrem deformações elásticas e plásticas para acomodar a tensão, conforme proposto por Bowden e Tabor. Estes autores dividiram a força de atrito em dois componentes  $F_p$  (penetração) e  $F_a$  (adesão), formulando a teoria da deformação plástica, aonde, durante o desgaste severo, as superfícies em contato irão se conformando plasticamente até que a área de cada pico ou patamar em contato atinja um

determinado tamanho, que é dado pela relação  $L/H$  (carga/dureza) BOWDEN & TABOR 1950 apud SERBINO [63].

A força de atrito da componente penetração é gerada pela dissipação da energia por deformação plástica quando ocorre a interação entre asperezas, sendo que as asperezas do metal mais duro produzirão marcas na superfície mais “mole” devido a ação desta penetração. Porém, o componente de adesão é controverso, uma vez que é difícil mensurar a força adesiva entre duas superfícies “normais” de engenharia sob condições “normais”. Então, Bowden e Tabor sugeriram que, possivelmente, a adesão seria causada por dois fatores. No primeiro, a adesão de uma extensa região da superfície é recoberta com filmes de óxidos ou outros elementos adsorvidos e somente asperezas mais altas irão penetrar nestes filmes para ocorrer o contato metal-metal necessário para ocorrer adesão; no segundo, refere-se à existência de uma grande região elasticamente deformada, abaixo de uma pequena região com tensão residual gerada por deformação plástica. Nesta última, quando a carga se altera, a força elástica libera a união adesiva, rompendo-a, e por consequência, parte significativa da adesão não é medida.

### 2.3.2.2 Coeficiente de Desgaste

Existem modelos matemáticos que descrevem a relação entre o desgaste abrasivo e a dureza. A maioria deles apresenta como ponto de partida a equação de Archard [59], expressa pela equação 4, originalmente desenvolvida para o desgaste por deslizamento.

$$W = K \frac{L}{H} \quad (\text{Equação 4})$$

onde,

$W$  = taxa de desgaste, perda volumétrica por distância percorrida, ou seja,

$\frac{\Delta V (\text{Volume})}{S (\text{Distância})}$  ( $\text{mm}^3/\text{m}$ ) obtida no ensaio;

$L$  = carga aplicada (N);

$K$  = coeficiente de desgaste adimensional e menor que 1; e

$H$  = Dureza ( $\text{N/mm}^2$ ).

JACOBSON *et al.* [64] apresentou em seus estudos a expressão  $K$  através da equação 5:

$$K = Fab \times \mu p \quad (\text{Equação 5})$$

onde,

$\mu p$  = componente de deformação do coeficiente de atrito.

O coeficiente de desgaste  $K$  é de importância fundamental e consiste num parâmetro de comparação do rigor dos processos de desgaste em diferentes sistemas tribológicos. Portanto, a equação de desgaste de Archard fornece valiosos parâmetros que descrevem o rigor do desgaste através do coeficiente  $K$ . Entretanto, sua validade não pode ser usada para afirmar a existência ou não de um determinado mecanismo de remoção de material [65], pois seu valor tende a ser constante para um mesmo sistema utilizado.

BLICKENSDEFER *et al.* [66], comparando vários tipos de desgaste abrasivo no aço A514 e em ferro fundido branco, observou que os valores encontrados de  $K$  (coeficiente de desgaste adimensional) eram similares, e isto foi atribuído à representatividade do sistema. Para ensaios a dois corpos (*Slurry* e Pino sobre disco), os valores de  $K$  foram 18 e 19 ( $10^{-3}$ ) para o aço e 0,60 e 0,67 ( $10^{-3}$ ) para ferro fundido branco, respectivamente.

A equação 4 consolidou a ideia intuitiva de que a resistência ao desgaste abrasivo é dependente da dureza. Este critério, embora tenha limitações desde o ponto de vista teórico, é extremadamente útil no sentido prático, pois para uma grande maioria das aplicações que envolvem abrasão é possível descartar um grande conjunto de materiais em função da sua dureza, mesmo que ela seja determinada de forma macroscópica (LARSEN-BASSE, 1983 e apud PINTAÚDE, 2002) [57].

Em aplicações de engenharia a razão  $K/H$ , expressa pela equação 6, é muito usual. O símbolo  $k$  é chamado de coeficiente de desgaste específico é representado pela unidade  $\text{mm}^3(\text{N.m})^{-1}$ , o qual indica o volume do material removido pelo desgaste ( $\text{mm}^3$ ) em função da distância de deslizamento (m) e o contato da carga em (N), conforme segue [54]:

$$k = \frac{K}{H} \quad (\text{Equação 6})$$

onde,

$k$  = coeficiente de desgaste específico ( $\text{N.mm}^{-2}$ )<sup>-1</sup>;

$K$  = coeficiente de desgaste adimensional; e

$H$  = Dureza ( $\text{N/mm}^2$ ).

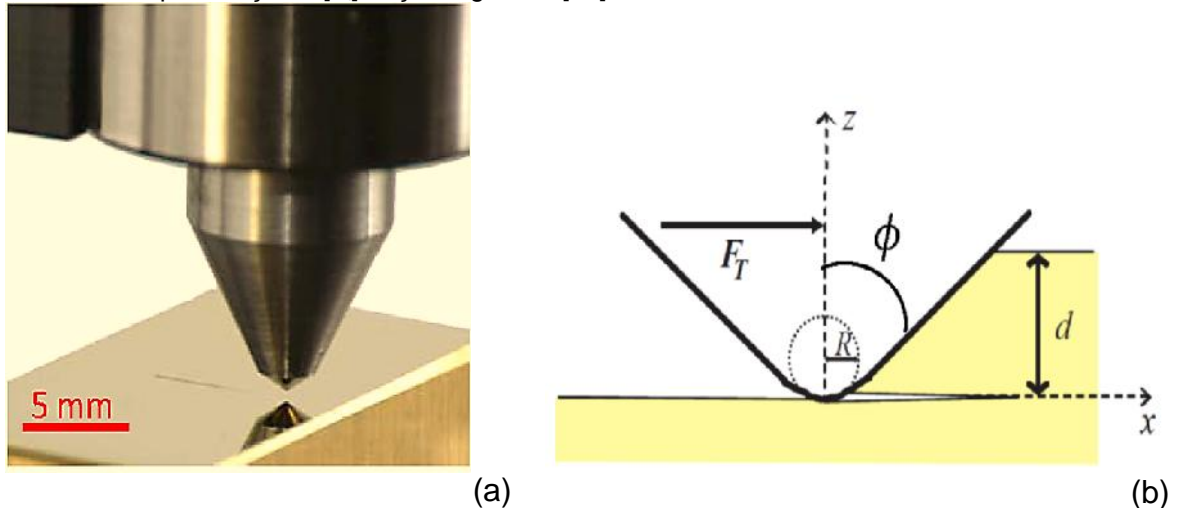
### 2.3.3 Ensaio de Riscamento Linear

O desgaste por riscamento ou ranhuramento é definido por ZUM GAHR [55] como desgaste devido à penetração de partículas duras ou asperezas da superfície de um contra-corpo duro em superfícies mais “moles” de um sólido em contatos sob deslizamento. Frequentemente, os danos superficiais pelo contato por riscamento de sólidos são chamados apenas de desgaste abrasivo, pois, neste caso, a abrasão é o mecanismo mais importante para o desgaste.

O ensaio de riscamento linear consiste em pressionar uma ferramenta (indentador), normalmente do tipo Rockwell C de diamante com raio de 200  $\mu\text{m}$ , através da superfície de um material de menor dureza a uma dada profundidade de penetração para testes de resistência de cerâmica, danos de polímeros e metais, e controle de qualidade de filmes finos e revestimentos, possibilitando dentre outras a investigação do início e da propagação de trincas, bem como a dos mecanismos de remoção de material durante o ensaio de riscamento [67]. A Figura 14 apresenta uma imagem demonstrativa do ensaio.

O ensaio de riscamento linear instrumentado, sob a ação de uma carga constante ou crescente, tem sido utilizado para avaliar adesão e mecanismos de falhas em camadas e recobrimentos duros, comumente utilizados em aplicações nas quais a resistência ao desgaste é necessária [68].

FIGURA 14 - (a) Figura demonstrativa do ensaio de riscamento linear. (b) representação idealizada do ensaio de riscamento, onde  $[R]$  é o raio,  $[\phi]$  é a metade do ângulo do indentador,  $[d]$  a profundidade de penetração e  $[F_T]$  força tangencial [67].



O ensaio de riscamento simula convenientemente um monoevento abrasivo, no qual um indentador produz, sobre a superfície do material em análise, um sulco com características particulares, envolvendo tanto deformações plásticas da superfície quanto possíveis trincas, debris ou delaminações [69]. Este ensaio tem por objetivo [70]:

- Esclarecer ou classificar os mecanismos de deformação e/ou remoção de material;
- Avaliar ou classificar materiais em relação à resistência à abrasão;
- Medir dureza ao risco; e
- Avaliar a adesão de um revestimento de superfície sobre um substrato.

Segundo ADLER *et al.* [71], o ensaio por riscamento linear tem sido usado para estudar o desgaste abrasivo de metais. Eles investigaram o desgaste por riscamento linear com indentador de diamante no aço inoxidável AISI 304. O

desgaste neste caso é medido pela integração da área entre o perfil do risco e a superfície original. Com relação à carga aplicada, constataram que com baixas cargas o desgaste ocorre por ciclos repetidos de deslizamento, enquanto para altas cargas a formação de debris pode ser considerada imediata a cada contato.

Para estudar o comportamento do atrito e a evolução de danos na superfície sob contato deslizante, FAROKHZADEH *et al.* [72] utilizaram o ensaio de riscamento linear na liga de titânio Ti-6Al-4V, nitretada por plasma a baixa temperatura com 3%N<sub>2</sub>, por 24 horas. Os parâmetros utilizados foram a carga constante de 0,5, 1, 5, 10, 20 N e aplicação de carga em rampa de 0 a 20 N, utilizando indentador de diamante tipo Rockwell C de 200 µm de raio e velocidade de 10 mm/min. Esse estudo resultou no levantamento de cargas críticas na superfície do material, no qual a primeira carga crítica iniciou em 0,75 N, sendo observada pelo aparecimento das primeiras trincas na superfície nitretada, além de uma redução significativa no coeficiente de atrito.

SANJUÁN *et al.* [68], estudaram o comportamento tribológico por riscamento linear do aço inoxidável AISI 410 nitretado por plasma com mistura gasosa de 75%N<sub>2</sub> + 25%H<sub>2</sub>, em temperatura de 400°C, por 20 horas. Como resultado da nitretação, obtiveram uma camada da ordem de 20 µm de espessura, dureza de 1470 HV<sub>0,001</sub>, contendo martensita expandida e nitretos de ferro do tipo  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. O ensaio de riscamento linear foi realizado utilizando um indentador Rockwell C com ângulo de 120° e raio de ponta de 200 µm, rampa de carga de 1 a 50 N, velocidade de 0,16 mm/s, com trilhas de 10 mm de comprimento. Para os valores de coeficiente de atrito da superfície nitretada é encontrado valor inferior a 0,1 para carga de 8 N. A carga crítica para a amostra estudada é 20 N, caracterizada pelos critérios de emissão acústica e visual, com o aparecimento de trincas. O mecanismo de falha apresentado é decorrente do deslocamento do indentador que causa esforços de tração na camada. As trincas correspondem aos locais em que a tensão de ruptura da camada nitretada é superada pela tensão de tração exercida pelo indentador em movimento. Em seus estudos, os autores atribuíram a causa da diminuição dos valores de coeficiente de atrito de 0,35 (amostra não-tratada e carga de 45 N) para 0,2 (amostra nitretada por plasma e carga de 45 N), com consequente melhoria na resistência ao desgaste, à presença de martensita expandida e nitretos na superfície do aço nitretado.

JIMÉNEZ *et al.* [73], estudaram o comportamento tribológico do aço inoxidável UNS31803 duplex nitretado por plasma com mistura gasosa de 75%N<sub>2</sub> + 25%H<sub>2</sub>, em temperatura de 400 °C, por 20 horas. As propriedades tribológicas foram avaliadas através do ensaio de riscamento linear utilizando um indentador cônico de diamante tipo Rockwell, com ângulo de 120°, raio de ponta de 200 µm, com rampa de carga 1 a 10 N, velocidade de 0,1 mm/s e com riscos de 6 mm de comprimento. Os valores do coeficiente de atrito são de aproximadamente 0,2 para a amostra não-tratada e de 0,12 para a amostra nitretada, para carga de 8 N. Em outra avaliação realizada em seus estudos, os autores observaram que durante o microsulcamento com a formação de bordas ocorre o aumento nas flutuações do sinal, possivelmente devido a instabilidades resultantes do contato do indentador com o material, causando o aumento do coeficiente de atrito. Utilizando critério visual para observação das falhas na camada nitretada, verificaram a presença de trincas na camada, ou seja, falha coesiva, atribuída ao fato de que a nitretação por plasma induzir gradientes de concentração de nitrogênio em solução sólida, produzindo fases expandidas no material do seu estudo.

#### 2.3.4 Carga Crítica

Após a realização do ensaio é possível determinar a carga crítica, definida como evento de falha. Essas falhas podem ser do tipo coesiva (falhas no revestimento ou no substrato com o surgimento de trincas) e falhas do tipo adesiva (falhas na interface, que corresponde a delaminação) [74].

O conjunto revestimento-substrato comporta-se como um único sistema mecânico que reage sob deformações produzidas por solicitações externas em condições de serviço. Vários critérios podem ser utilizados para identificar as cargas críticas de falha, dentre eles: mudanças no coeficiente de atrito ou na força tangencial e distância do ponto de início do risco até o evento de falha ou detecção de ruído acústico por sensores de emissão acústica, dedicados [68].

O risco produzido na superfície é avaliado microscopicamente e os diferentes tipos de danos causados pelo indentador, no recobrimento ou camada, são relacionados com cargas críticas de falha [68]. A carga crítica depende dos

parâmetros do teste como geometria do indentedor, carga aplicada, além das propriedades da amostra, tais como: dureza, rugosidade, módulo de elasticidade, microestrutura [75].

Com relação à carga aplicada durante o ensaio de riscamento, outros três métodos também podem ser utilizados para definição da carga crítica, sendo eles: aplicação de carga constante, aplicação de rampa de carga progressiva e aplicação de rampa de carga incremental.

Como método utilizado no presente estudo, destaca-se a aplicação de carga constante, no qual a carga é mantida constante e, posteriormente, verifica-se o comportamento pelo critério visual pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 2.3.5 Estudos de Desgaste em Aços Inoxidáveis Martensíticos Nitretados por Plasma

Apesar de escassa a literatura no contexto do presente trabalho, que envolve ensaio de riscamento linear em aço inoxidável martensítico, alguns estudos são aqui enfatizados no sentido de melhor correlacionar o comportamento ao desgaste do sistema proposto.

MARCHEV *et al.* [76], estudaram o comportamento da camada nitretada em função do coeficiente de atrito do aço AISI 410 nitretado entre 400 e 566 °C, com mistura gasosa de 65%N<sub>2</sub> + 35%H<sub>2</sub>, pressão de 2,8 Torr, para 96 e 120 h. O ensaio de desgaste realizado foi do tipo pino contra disco, com carga de 20 N, não lubrificado. Os resultados na temperatura de nitretação de 400 °C, para ambos os tempos, foram extremamente eficazes em diminuir o atrito e melhorar o desgaste em comparação com a condição de temperado e revenido (austenitizado a 982 °C - revenido a 316 °C) e também nitretado em temperaturas mais elevadas. Os valores de COF obtidos são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 - Valores de COF encontrados no estudo de MARCHEV *et al.* [76].

Temperatura (°C)	Tempo (h)	COF
Não nitretada	-	0,7-0,8
400	96	0,2
400	120	0,1
455	96	0,4-0,5
565	96	0,4-0,5

Os resultados de MARCHEV *et al.* [76], indicam que à temperatura de 455 °C obtém-se camada nitretada com elevado COF. Estas camadas tem espessuras superiores a 160 µm de profundidade, sendo compostas de nitretos com fina dispersão de CrN. Para temperatura de 400 °C, camadas com baixo COF foram obtidas. Através dos dados de DRX, os autores observaram fases martensíticas Fe- $\alpha'_N$  em solução sólida supersaturada. Neste caso, os baixos valores de COF podem estar associados a esta fase ou também à presença de multifases com estrutura refinada. Os autores apresentam ainda, como hipótese, que a variação da composição, a partir da existência de um pequeno gradiente de concentração de N e com uma variação gradual de dureza entre a superfície tratada e o substrato, resulta em uma maior tenacidade para a superfície tratada.

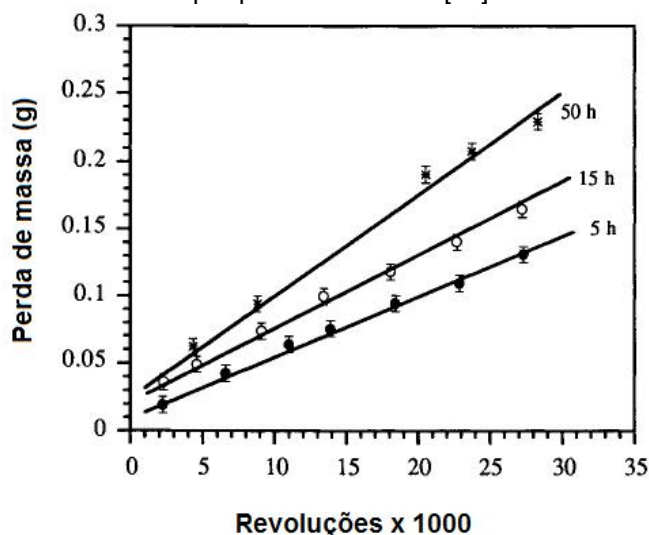
XI *et al.* [77], estudaram o comportamento ao desgaste por erosão e de erosão-corrosão do aço AISI 420 nitretado por plasma a baixa temperatura (350 °C e a 550 °C), por 15 horas, com mistura gasosa de 25%N<sub>2</sub> + 75%H<sub>2</sub>, e concluíram que as camadas nitretadas são formadas por Fe<sub>3</sub>N e fase Fe- $\alpha'_N$  (martensita expandida por N), supersaturada por nitrogênio em solução sólida para temperatura de 350 °C. No entanto, para 550 °C verificaram a ocorrência de precipitação de CrN, que diminuiu a resistência à erosão-corrosão do aço.

ALLENSTEIN *et al.*[78], estudaram o comportamento à erosão por cavitação do aço CA-6NM nitretado por plasma a baixa temperatura (350 °C), com mistura gasosa de 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub> e tempos de 6, 12 e 24 h. Apresentaram que a melhoria da resistência à erosão por cavitação das superfícies nitretadas ocorreu devido a formação de austenita expandida por nitrogênio (Fe- $\gamma'_N$ ) na superfície da matriz de martensita revenida, alterada com N (Fe- $\alpha'_N$ ), com um melhor resultado para o tempo de 24 horas.

CORENGIA *et al.* [79], estudaram o atrito e o desgaste por rolamento-deslizamento no Aço AISI 410 nitretado por plasma, com mistura gasosa de 25%N<sub>2</sub> + 75%H<sub>2</sub>, por 20 horas. O comportamento tribológico foi realizado comparando-se a amostra nitretada com dureza de 1000 HV<sub>25g</sub> e a amostra não-tratada com dureza de 200 HV<sub>25g</sub>, pelo ensaio de pino contra disco a seco, com velocidade de 0,7 m/s e carga constante de 8 N, para uma distância de deslizamento de 800 m, usando uma esfera de alumina como contra-corpo, a fim de determinar a evolução do coeficiente de atrito. Os valores de COF para a amostra não-tratada foi de 0,7 e de 0,45 para a amostra nitretada. A melhoria das propriedades tribológicas para o aço AISI 410 nitretado por plasma é o resultado de uma combinação de microestrutura com precipitação de CrN e da elevada dureza superficial, conferindo a amostra nitretada resistência à deformação plástica.

SUN *et al.* [80], estudaram o comportamento ao desgaste do aço inoxidável martensítico AISI 440C nitretado por plasma com mistura gasosa de 25%N<sub>2</sub> + 75%H<sub>2</sub> e temperatura constante de 510 °C, para vários tempos de tratamentos, variando entre 5 a 50 horas. O comportamento ao desgaste foi investigado para as condições de contato por rolamento, deslizamento e combinado com cargas aplicadas entre 20 a 200 kg. Analisando apenas os resultados em função do tempo de nitretação para carga aplicada de 100 kg, conclui-se que para tempos maiores a 50 horas de nitretação, obtém-se menor resistência ao desgaste em relação a 15 e 5 horas, respectivamente, como demonstrado na Figura 15.

FIGURA 15 - Perda de massa durante o teste de rolamento-deslizamento com carga de 100 Kg, 400 RPM do aço AISI 440C nitretado por plasma a 510 °C [80].



Sun *et al.* [80], atribuíram o comportamento ao desgaste por rolamento-deslizamento a seco a uma fina camada de nitreto de ferro, na ordem de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , formada durante a nitretação. Os resultados indicaram que esta camada de característica frágil é prejudicial para a resistência ao desgaste. Dessa forma, o aumento do desgaste, com concomitante o aumento do tempo de nitretação, pode ser atribuído à camada mais espessa produzida durante a nitretação. Assim, o comportamento ao desgaste pode estar determinado pela absorção de nitrogênio na superfície e o tamanho e morfologia do nitreto precipitado.

ESFANDIARI *et al.* [81], estudaram o comportamento do aço AISI 17/4PH nitretado por plasma, com mistura gasosa 25%N<sub>2</sub> + 75%H<sub>2</sub> e várias temperaturas de tratamentos (350 a 500 °C), para tempos de 5, 10, 20 e 30 horas. O ensaio tribológico utilizado foi pino contra disco, à seco. Os resultados mostraram que a nitretação por plasma reduziu efetivamente o coeficiente de atrito e melhorou a resistência ao desgaste abrasivo. O melhor resultado encontrado foi na temperatura de 420 °C e tempo de 10 h, atribuído ao valor de dureza e a formação da fase  $\gamma'_N$ .

TUCKART *et al.* [82], apresentaram em seus estudos o comportamento ao desgaste por deslizamento a seco do aço AISI 420, nitretado por plasma, com mistura gasosa de 25%N<sub>2</sub> + 75%H<sub>2</sub> e temperatura de 400 °C, por 20 horas. Camadas de 20  $\mu\text{m}$ , com dureza de 1080 HV, foram obtidas. O ensaio de desgaste foi realizado à velocidade de 0,81 mm/s, para um total de 15000 rotações, com cargas de 200 e 500 N. O melhor resultado apresentado foi para a carga de 200 N, o qual está relacionado às fases formadas durante a nitretação com a presença de Fe- $\alpha'_N$ , -Fe<sub>3</sub>N e CrN.

XI *et al.* [83], estudaram o comportamento ao desgaste do aço AISI 420 nitretado por plasma a baixa temperatura (350 °C), com mistura gasosa de 25%N<sub>2</sub> + 75%H<sub>2</sub> por 15 horas, comparativamente com amostras não tratadas. Dentre os ensaios de desgaste abordados destaca-se o ensaio de esfera contra disco e o ensaio erosivo. No ensaio de esfera contra disco foi utilizado esfera de 4,75 mm de diâmetro, com velocidade de 6,91 m/min, carga constante de aproximadamente 5 N e tempo de 30 minutos. Para o ensaio de erosão seguiu-se a norma ASTM-G76-04. Concluíramos autores que o comportamento tribológico da amostra nitretada foi melhor quando comparada à amostra não-tratada. Para o

ensaio de esfera contra disco, houve redução no valor do coeficiente de atrito (0,8 amostra não tratada, para 0,65 para amostra tratada) e diminuição da perda de massa da amostra nitretada durante o ensaio de erosão (de 8,86 mg para 2,35 mg) em relação à amostra não tratada. Os resultados dessa melhoria foram atribuídos à combinação do aumento da dureza de 289 HK<sub>0,025</sub> para 1229 HK<sub>0,025</sub>, a formação das fases  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e Fe- $\alpha'$ <sub>N</sub> supersaturada por nitrogênio em solução sólida, e a elevadas tensões residuais compressivas.

YANG *et al.* [84], demonstraram o comportamento tribológico do aço 2Cr13 nitretado por plasma com mistura gasosa de 40%N<sub>2</sub> + 60%H<sub>2</sub>, temperatura de 490 °C, por 40 horas, em comparação com a condição não nitretada, além de comparado com nitretação gasosa de NH<sub>3</sub>, temperatura de 520 °C, por 20 horas. O comportamento tribológico foi observado através do ensaio de pino contra disco, sob vácuo com cargas de 30 e 90 N, com velocidade de 1,6 m/s, e para uma distância de 2000 m. Destacando-se os resultados para a carga de 30 N, valores de coeficiente de atrito de aproximadamente 0,56 para superfície não tratada, 0,4 para superfície tratada por nitretação gasosa e 0,33 para superfície nitretada por plasma, bem como valores de dureza de 276, 1000 e 1300 HV<sub>0,1</sub> e taxa de desgaste de 3, 0,6 e 0,4 (x 10<sup>-2</sup> m<sup>3</sup>/km), foram obtidos respectivamente. Para os dois tratamentos de nitretação as fases formadas foram  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e CrN.

ÇETIN *et al.* [85], avaliaram comparativamente o comportamento do aço AISI 420 nitretado por plasma e enriquecido com nitrogênio pela técnica de implantação iônica. A nitretação por plasma foi realizada na temperatura de 530 °C, por 15 horas, com mistura gasosa de 65%N<sub>2</sub> + 25%H<sub>2</sub>. O ensaio de desgaste realizado foi pino contra-disco com carga de 5 N, tendo-se como resposta uma redução na área do desgaste de 21 μm<sup>2</sup> na condição não tratada e de 6 μm<sup>2</sup> na condição nitretada por plasma.

WINCK *et al.* [86], estudaram o comportamento a fadiga do aço CA-6NM nitretado por plasma, com mistura gasosa de 20%N<sub>2</sub> + 80%H<sub>2</sub>, com temperatura de 500 °C e tempos de tratamentos de 1, 3 e 5 horas. Para todos os tratamentos de nitretação, a camada formada apresentou as fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e CrN. Em relação à amostra não tratada, todos os resultados apresentaram aumento substancial na dureza superficial e um aumento substancial da vida da fadiga. O

melhor resultado obtido foi com o tempo de 1 hora, para o qual a dureza superficial foi aumentada em 385% e o limite a fadiga aumentado em 23%, à rotação de 2 milhões de ciclos. Este resultado está associado com a formação da camada de nitretos mais finas (2  $\mu\text{m}$ ) quando comparado com 5 horas de tratamento (6  $\mu\text{m}$ ) e então, como a difusão é dependente do tempo - para tempos menores - maiores quantidades de nitretos permanecem perto da superfície. Isso cria maior diferença de dureza entre a superfície e o substrato, causando, portanto, tensões residuais mais elevadas do que nas amostras onde as profundidades das camadas são maiores. Para tempos menores de nitretação, o nitrogênio é apresentado como uma camada fina que tende a expandir a rede cristalina do ferro.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção são apresentados os procedimentos utilizados na realização da parte experimental deste trabalho. Primeiramente é realizada a caracterização da matéria-prima utilizada para confecção das amostras, seguidos do tratamento de nitretação por plasma a baixa temperatura (NPPBT), ensaio de desgaste por riscamento linear e procedimentos empregados para caracterização das superfícies em estudo.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Nesse trabalho foi utilizado o aço inoxidável martensítico CA-6NM procedente de uma pá de turbina que pertencia a Usina Hidrelétrica de Salto Caxias - PR.

Para verificação da condição inicial da matéria-prima as amostras foram caracterizadas por espectrometria de emissão ótica, medições de dureza, difração de Raios-X e análise metalográfica.

A espectrometria de emissão ótica foi realizada em equipamento da marca Baird, com rastreabilidade internacional em certificados emitidos pelo National Institute of Standards & Technology, instalado na empresa Spectroscan Tecnologia de Materiais Ltda. O padrão utilizado para calibração do equipamento foi o Brammer Standard BS 88E. Para os obtenção dos resultados foram realizados 3 testes e efetuado a média dos valores.

As medições de dureza do material foram realizadas no durômetro digital Mitutoyo HR-300, na escala Rockwell C (HRC), utilizando carga e 150 Kgf, e a microdureza com medições realizadas no microdurômetro Vickers, Mitutoyo - série HM 100. Os equipamentos estão instalados no Instituto Federal do Paraná, Campus Campo Largo. Os valores obtidos são resultados da média ( $\bar{x}$ ) e desvio padrão (+s) de 4 medidas efetuados em cada amostra.

A difração de Raios-X (DRX) foi realizada com o objetivo de identificar as fases presentes do material. O equipamento utilizado foi o Shimadzu XRD-6100,

com radiação de Cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), utilizando corrente de 20 mA, tensão de 40 kV, com velocidade de varredura de  $1^\circ/\text{min}$ , de  $30$  a  $120^\circ$  pelo método -2, instalado no Instituto Federal do Paraná, Campus Paranaguá.

A análise metalográfica seguiu as etapas de corte, lixamento, polimento e ataque químico. Foram utilizadas lixas de granulometria 320, 400, 600 e 1200, seguida de polimento em suspensão de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de  $1 \mu\text{m}$  e, por fim, realizado ataque metalográfico com reagente químico Vilella (1 g de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorídrico e 100 ml de álcool etílico).

### 3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

O procedimento realizado nas amostras, previamente ao tratamento de nitretação, constituiu de corte em serra, fresamento, retificação, seguido por lapidação, sendo este o acabamento superficial definido para os estudos, a fim de simular uma aplicação industrial, como as superfícies de válvulas.

As amostras foram cortadas nas dimensões de  $60 \times 20 \times 10 \text{ mm}$ , conforme Figura 16. Foi realizado um furo de 15 mm de profundidade e diâmetro de 5 mm em uma das faces de  $60 \times 10 \text{ mm}$ , com objetivo de fixar a amostra no cátodo do reator de plasma.

FIGURA 16 - Padrão da amostra do aço CA-6NM.



Depois de cortadas as amostras foram lapidadas para a condição de rugosidade de  $S_a 0,18 (0,01)$ ,  $S_q 0,24 (0,01)$ ,  $S_z 1,86 (0,08)$ ,  $S_{ku} 4,13 (0,18)$ ,  $S_{tr} 0,45 (0,33)$  e  $S_{sk} -0,30 (0,05)$ , conforme Apêndice 1. Para tanto, usou-se um

procedimento industrial de lapidação específico com abrasivo de diamante com tamanho médio de 0,5  $\mu\text{m}$ , rotacionando as amostras contra um disco de ferro fundido com restrição de movimento por uma máscara, e pressão de contato de 8,3 KPa.

Antes do tratamento, os parâmetros de superfície foram medidos com o auxílio de um rugosímetro 3D de interferometria de luz branca, modelo Talysurf CCI-lite, marca Taylor Hobson, de resolução vertical 0,01 nm ( $0,1^\circ\text{A}$ ), instalado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. Foram realizadas 3 medidas em uma área de  $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ , para cada lado da amostra, distribuídas nas duas extremidades e no centro da amostra.

Após a NPPBT, as amostras foram cortadas por eletroerosão a fio, nas dimensões 30 x 20 x 10 mm, para uso no ensaio de desgaste. Os cortes foram realizados na empresa Artis Matriz.

### 3.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS

Os tratamentos de nitretação por plasma foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) da Universidade Federal do Paraná, utilizando-se um reator de plasma com as seguintes características:

- Câmara de vácuo cilíndrica, de 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro, construída de aço inoxidável.
- Bomba de Vácuo mecânica de duplo estágio da marca Edwards com capacidade de deslocamento de  $20,5 \text{ m}^3/\text{h}$ .
- Medidor de pressão absoluta de membrana capacitiva de 100 Torr de fundo de escala da marca Edwards.
- Fluxímetros mássicos da marca Edwards, com capacidade máxima de fluxo de gás de 500 sccm.
- Cilindros de gases  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , com pureza de 99,999%.

- Fonte de potência de corrente contínua pulsada de onda quadrada de 4,2 kHz com período de pulso ( $t_{on+off}$ ) de 240  $\mu$ s e tensão de pico de  $680 \pm 20$  V.
- Termopar chromel-alumel, do tipo K de diâmetro 1,63 mm, com proteção metálica de aço AISI 310 e isolamento cerâmico, utilizado para medição de temperatura, inserido dentro do suporte no cátodo.
- Multímetros Minipa para as medições de tensão e corrente.

Os parâmetros utilizados para os tratamentos de nitretação por plasma foram os seguintes:

- a) temperaturas de 300, 350 e 400 °C;
- b) pressão de 4 Torr;
- c) tempos de 6, 12 e 24 horas; e
- d) fluxo gasoso de 5 cm<sup>3</sup>/s e mistura gasosa de 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub>.

Previamente ao tratamento, foram adotados procedimentos para limpeza, sendo iniciado por ultrassom das amostras em éter de petróleo durante 10 minutos, seguindo de obtenção de vácuo limite de  $10^{-2}$  Torr. Posteriormente, ocorreu a limpeza sob plasma com fluxo de hidrogênio de 4 cm<sup>3</sup>/s e descarga elétrica em H<sub>2</sub>, com temperatura de 200 °C, pressão de 3 Torr, por 10 minutos.

O controle de temperatura durante o processo foi realizado pelo tempo de pulso ligado ( $T_{on}$ ) da fonte de potência.

### 3.4 ENSAIO DE RISCAMENTO LINEAR DAS AMOSTRAS

A definição da carga aplicada no ensaio de riscamento foi iniciada tomando-se como base os estudos de FAROKHZADEH [72], o qual utilizou uma rampa de carga de 0 a 20 N.

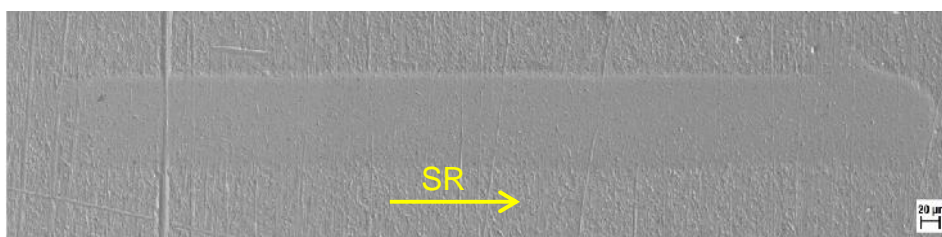
De início foram realizados pré-testes, com cargas de 1 a 4 N, utilizando um tribômetro UMT Multi-Specimen Test System, CETR, na Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Joinville, e célula de carga, CETR, modelo DFM-0,5 para cargas variando de 0,05 a 5 N, com 0,25 mN de resolução. Neste caso, os testes iniciais foram realizados com carga aplicada de 4 N, referente a 80% do valor máximo célula de carga. Porém, os riscos obtidos não apresentaram trilhas perceptíveis, tornando difícil a interpretação dos resultados de forma diferenciada.

Na sequência, novos testes foram realizados utilizando-se um tribômetro UMT Multi-Specimen Test System, CETR, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, com célula de carga CETR, modelo DFH-1 de 0,1 a 10 N, com 0,5 mN de resolução, com carga máxima aplicada de 8 N, referente a 80% do valor de fundo de escala da célula de carga. Para os testes aqui realizados foram usadas cargas de 1 a 7 N, sendo que neste caso os testes apresentaram flutuações de carga da ordem de 20%, decorrentes de instabilidades do sistema utilizado.

Por fim, com a aplicação de uma carga de 8 N, a instabilidade do sistema citada anteriormente foi eliminada e, conseqüentemente, definiu-se este valor como adequado para ser realizado no presente trabalho.

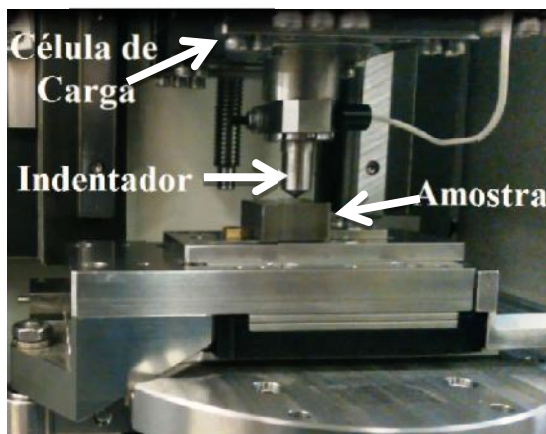
O ensaio de riscamento consistiu na aplicação de um indentador de diamante tipo Rockwell, com raio de 200  $\mu\text{m}$ , sem lubrificação, sendo portanto do tipo à seco, com velocidade de deslocamento de 10 mm/min e carga constante de 8 N na superfície das amostras, produzindo-se trilhas de 5 mm de comprimento, conforme Figura 17. Todas as amostras foram ensaiadas com teste de riscamento simples, ou seja, apenas um passe em um único sentido foi aplicado para efeito do presente estudo. Para cada condição de nitretação as superfícies de estudo foram submetidas a 3 riscos, com espaçamento de 2 mm entre os eles.

FIGURA 17 - Trilha representativa do ensaio de riscamento com indicativo do sentido do risco (SR).



A Figura 18 apresenta o padrão de montagem da amostra no tribômetro para a execução do ensaio de riscamento, destacando-se a célula de carga, o indentador e a amostra.

FIGURA 18 - Sistema tribológico do estudo.



A partir do ensaio de riscamento foram determinados os valores dos coeficientes de atrito das amostras e, posteriormente, calculados os valores do fator de abrasão ( $Fab$ ) e o coeficiente de desgaste específico ( $k$ ), conforme equação (6), apresentada no item 2.3.2.2, atribuindo-se como constante a carga aplicada e o comprimento das trilhas.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E RISCADAS

Após a realização do tratamento de nitretação por plasma e dos ensaios de riscamento, foram realizados as análises metalográficas para levantamento da camada obtida. Os reagentes utilizados foram o Marble (4 g de  $CuSO_4$ , 20 ml de ácido clorídrico e 20 ml de água destilada) e o Nital-10% (10% de  $HNO_3$  + 90% de  $C_2H_6O$ ). O objetivo de se usar o Nital-10% foi de procurar observar possível sensitização da camada nitretada, conforme procedimento usado por ALLENSTEIN *et al.* [87].

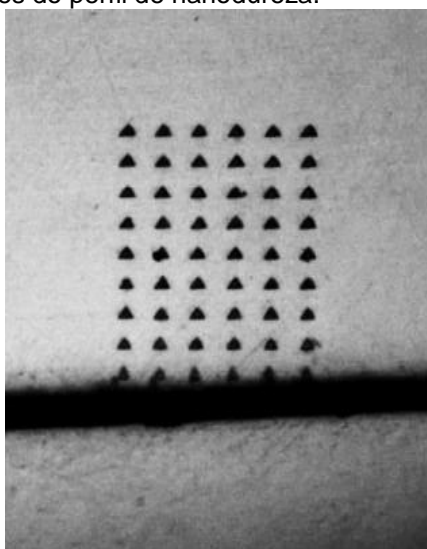
A fim de medir a espessura da camada para obtenção das micrografias das camadas, foi utilizado o microscópio óptico Olympus BX51M, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi também realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, objetivando caracterizar as condições superficiais no interior das trilhas após riscamento.

As medições de microdureza de topo foram realizadas no microdurômetro Mitutoyo série HM 100, a fim de estimar a dureza efetiva da camada superficial utilizando-se cargas de 50, 100, 200 e 300 gf e tempo de aplicação de carga de 15 segundos. Os valores apresentados são resultados obtidos da média de 3 medidas.

A técnica de nanoindentação instrumentada foi empregada na seção transversal das amostras nitretadas para obtenção de perfis de dureza. O equipamento utilizado foi NANO INDENTER XP, marca MTS SYSTEMS, instalado no Laboratório de Propriedades Nano-Mecânicas do departamento da Física da Universidade Federal do Paraná, Campus Centro Politécnico. Nestes ensaios foram utilizadas carga de 4 gf e 6 carregamentos/descarregamentos para cada ponto. Para cada amostra, foi realizado um total 60 indentações, conforme Figura 19.

FIGURA 19 - Matriz das medições do perfil de nanodureza.



O grau de acabamento, obtido na lapidação resultando em rugosidade da superfície das amostras do presente estudo, impediu usar a técnica de nanoindentação para a medição de dureza superficial de topo.

As medições de rugosidade das superfícies nitretadas e das trilhas de desgaste foram realizadas com o auxílio de um rugosímetro 3D de interferometria de luz branca da marca Talysurf CCI lite. Estas foram realizadas numa área de  $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ , repetidas 3 vezes em locais aleatórios (extremidades e centro) da superfície. O mesmo equipamento foi utilizado para a medição do perfil da trilha de desgaste, a fim de obter a relação dos valores das áreas do sulco e das bordas do risco.

Por fim, as amostras nitretadas foram caracterizadas por difração de Raios-X, utilizando-se o mesmo equipamento Shimadzu XRD-6100, descrito anteriormente, com radiação de Cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), utilizando-se o método  $\theta$ - $2\theta$ , ou seja, corrente de 20 mA, tensão de 40 kV e com velocidade de varredura de  $1^\circ/\text{minutos}$  de  $30$  a  $120^\circ$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos após o tratamento de NPPBT, visando entender a melhor condição de tratamento para o comportamento ao desgaste por riscamento linear no aço CA-6NM.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

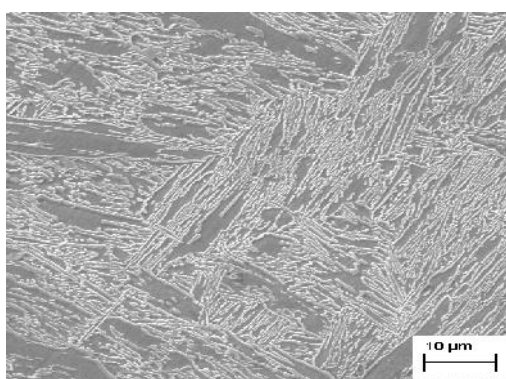
O aço utilizado está de acordo com a norma ASTM A743. A Tabela 5 apresenta a composição química do aço obtida através da espectrometria de emissão ótica. Os valores de referência especificados são apresentados para fins de comparação. Observa-se uma pequena discrepância para os valores de Ni e Mo, os quais estão ligeiramente abaixo do esperado.

TABELA 5 - Composição química do aço inoxidável martensítico CA-6NM.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	V	Nb	Referência
0,060 máx.	1,00 máx.	1,00 máx.	11,5- 14,0	3,5 - 4,5	0,4- 1,0	0,04 máx.	0,03 máx.	0,50 máx.	0,05 máx.	--	<b>ASTM A 743 CA-6NM</b>
0,013	0,94	0,533	12,43	3,32	0,382	0,023	0	0,402	0,052	0,016	<b>AMOSTRA</b>

A microestrutura do material na condição temperado e revenido, como adquirido, é apresentada na Figura 20, a qual foi obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), deixando evidente a matriz de martensita ( $Fe-\alpha'$ ).

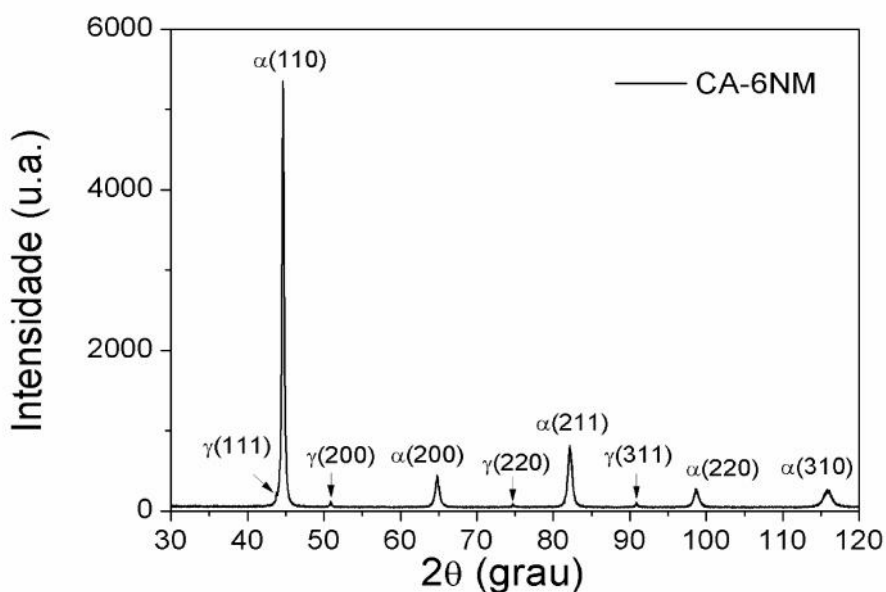
FIGURA 20 - Micrografia da matéria-prima, matriz martensítica. Reagente Vilella.



As medições de dureza resultaram no valor médio de 27 (+0,8) HRC (278 HV) e as de microdureza resultaram no valor médio de 292 (+3,6) HV<sub>0,3</sub> (29 HRC). Segundo a Figura 3 para esta dureza o revenimento da liga foi feito entre 600 e 660 °C.

A Figura 21 apresenta o difratograma de Raios-X do aço CA-6NM na condição inicial, não-nitretado, confirmando a presença de duas fases distintas observadas através dos picos da fase Fe- $\alpha$  (segundo a ficha JCPDS 34-0396), representativa da matriz de martensita revenida, a qual tende a ser cúbica e não tetragonal, em função da condição de revenimento que as amostras apresentam antes de serem submetidas ao tratamento de nitretação e da fase Fe- $\gamma$  (segundo a ficha JCPDS 33-0397), caracterizando a presença de austenita no aço.

FIGURA 21 - Difratograma obtido para o aço ASTM CA-6NM na condição inicial.



A aparente pequena quantidade de austenita verificada no padrão de DRX da Figura 21 (inferior a 5%), estimada em função das intensidades relativamente baixas dos picos de Fe- $\gamma$ , pode estar relacionada ao pouco teor de C (5 vezes menor que o máximo prescrito na norma) e ao pouco teor de Ni (cerca de 26% menor que o indicado pela norma para seu valor máximo de 4,5% e cerca de 5% menor que o mínimo previsto pela referida norma para este aço, o qual é de 3,5%), conforme Tabela 5.

## 4.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA

São apresentados nesta sequência os resultados obtidos para os tratamentos de NPPBT, realizados com mistura gasosa 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub>, avaliando as variações de temperatura de tratamento de 300, 350 e 400 °C, para os tempos de 6, 12 e 24 horas.

### 4.2.1 Análise Metalográfica

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os resultados da análise metalográfica da seção transversal, usando-se microscopia ótica, objetivando caracterizar a camada nitretada das amostras nas condições nitretadas com variações de temperatura de 300, 350 e 400 °C para os tempos de tratamento de 6, 12 e 24 horas, atacadas quimicamente com reagente Marble, por 3 segundos de imersão. Para evidenciar a ocorrência de sensitização, as amostras foram submetidas, também, ao ataque químico utilizando o reagente Nital-10% por 30 s. Apesar de que nas temperaturas estudadas não ser esperado a precipitação de 2ª fase do tipo nitreto de cromo, os resultados metalográficos com Nital-10% indicam, ao menos para o tempo mais longo, de 24 horas, uma 2ª fase de aspecto escuro, disperso ao longo da camada nitretada, a qual tem um aspecto geral esbranquiçado, indicando que o Nital-10% não atacou a matriz como um todo. Neste caso, a precipitação evidenciada é forte indicativo de que esta camada (obtida para 400 °C e 24 horas) está sensitizada, o que não é desejável em se tratando de aços inoxidáveis, já que para esta condição a resistência à corrosão do conjunto camada + substrato tende a ser muito prejudicada. Este resultado em destaque, obtido para a amostra nitretada a 400 °C por 24 horas praticamente torna a condição de estudo não recomendada para aplicações de desgaste, já que o seu comportamento ao desgaste pode ser deteriorado pela perda da resistência a corrosão, conforme XI *et al.* [77], em seu estudo sobre erosão-corrosão.

Os resultados aqui obtidos são confirmados logo à frente pelos padrões de DRX das superfícies estudadas, conforme apresentadas nas Figuras 26, 27, 28 e 29.

FIGURA 22 - Micrografias de seção transversal das amostras nitretadas na temperatura de 300 °C e tempos de 6, 12 e 24 h, a partir do uso dos reagentes Marble e Nital-10%, conforme indicado.

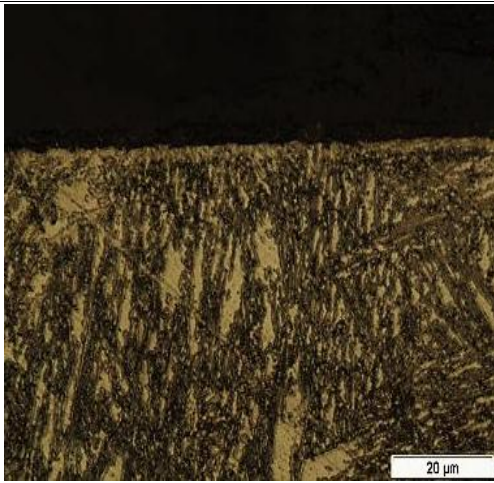
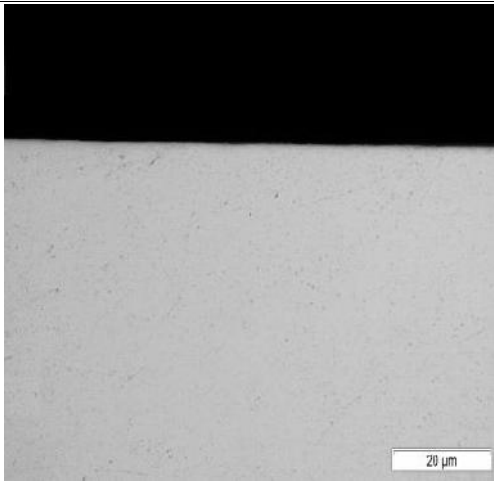
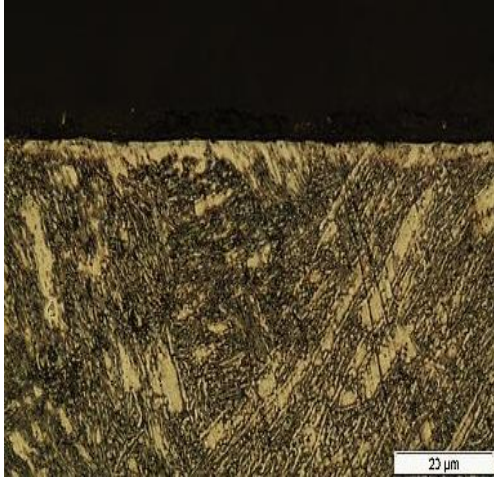
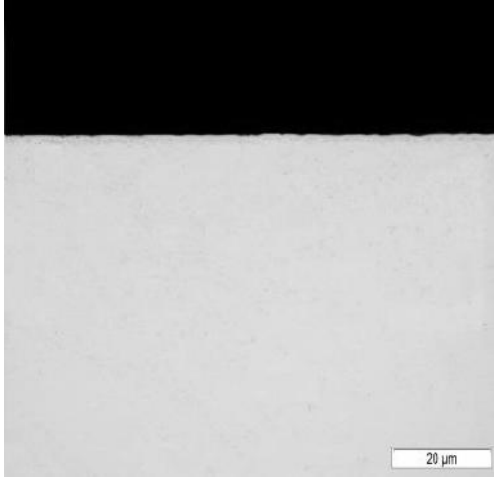
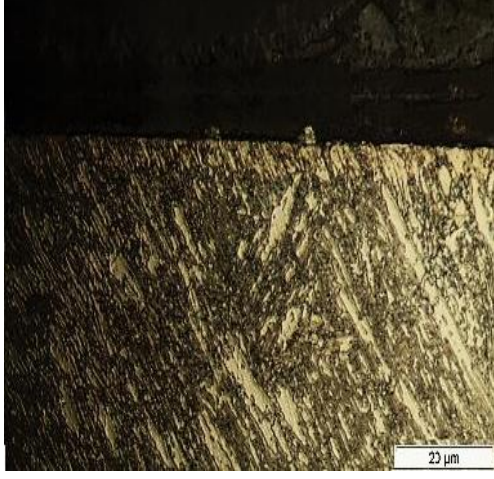
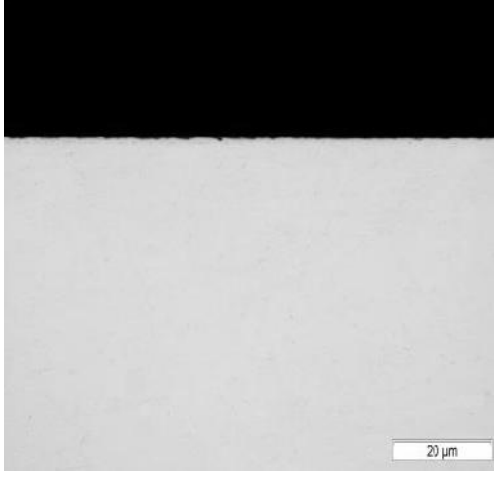
Condição	300 °C	
	Marble	Nital-10%
6 h		
12 h		
24 h		

Figura 23 - Micrografias de seção transversal das amostras nitretadas na temperatura de 350 °C e tempos de 6, 12 e 24 h, a partir do uso dos reagentes Marble e Nital-10%, conforme indicado.

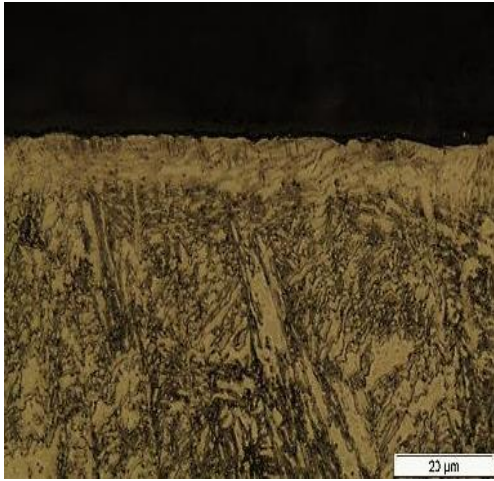
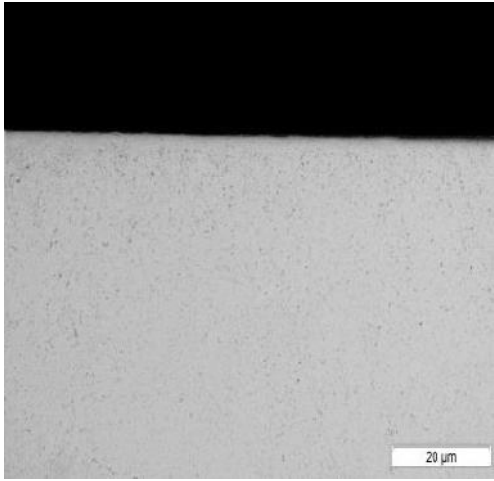
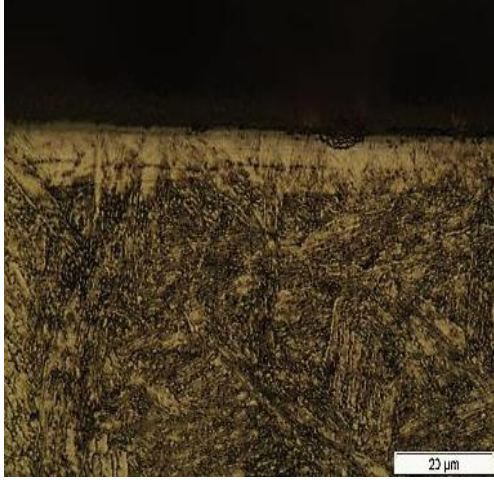
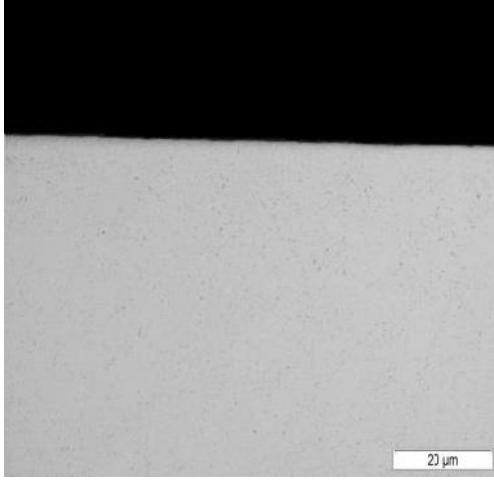
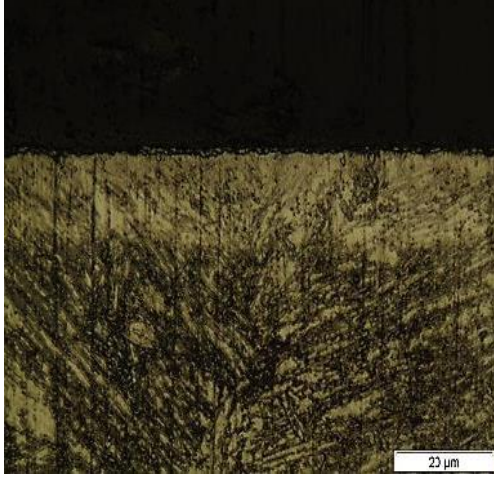
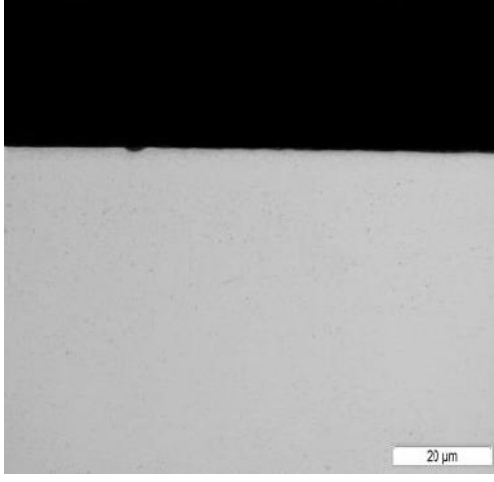
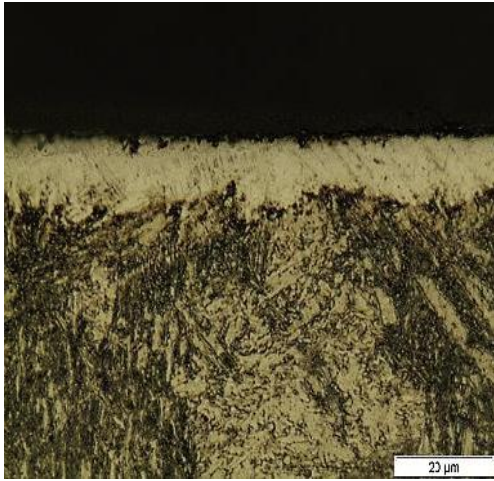
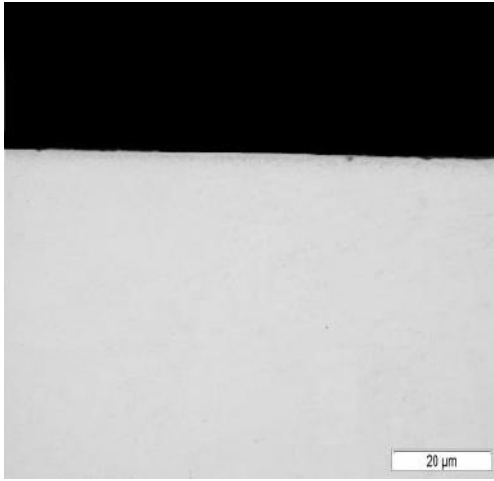
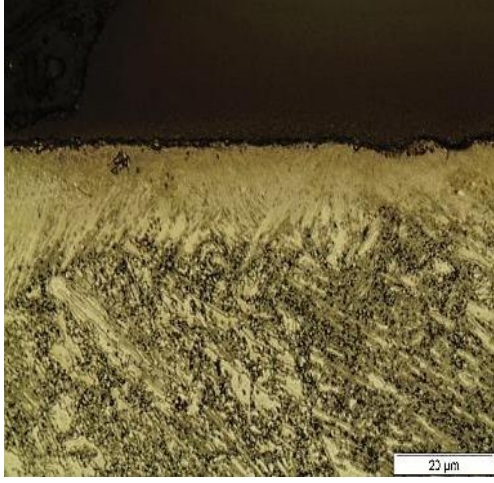
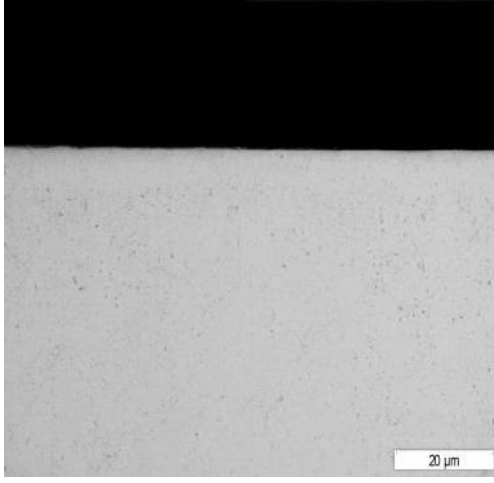
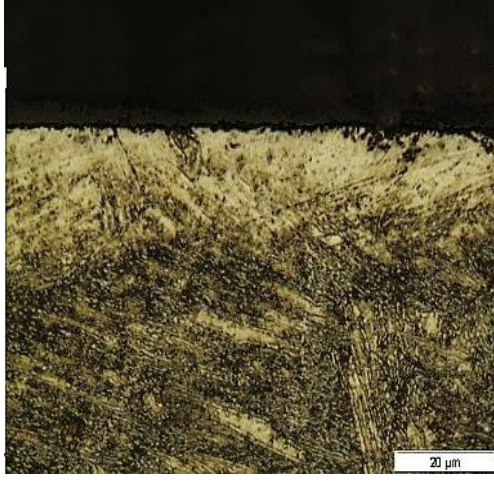
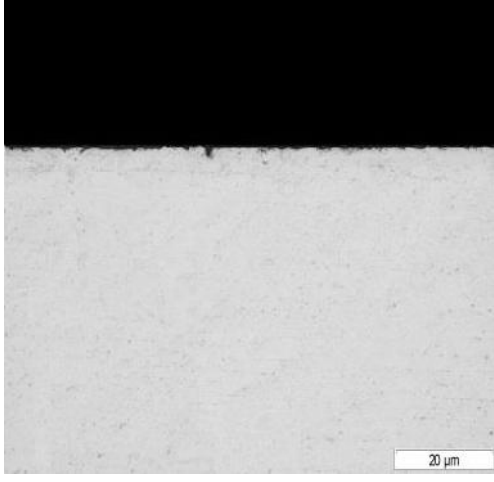
Condição	350 °C	
	Marble	Nital-10%
6 h		
12 h		
24 h		

FIGURA 24 - Micrografias de seção transversal das amostras nitretadas na temperatura de 400 °C e tempos de 6, 12 e 24 h, a partir do uso dos reagentes Marble e Nital-10%, conforme indicado.

Condição	400 °C	
	Marble	Nital-10%
6 h	 Micrograph showing the surface of a sample treated with Marble reagent for 6 hours. The surface exhibits a dark, irregular, and porous appearance, indicating the formation of a nitride layer. A scale bar in the bottom right corner indicates 20 μm.	 Micrograph showing the surface of a sample treated with Nital-10% reagent for 6 hours. The surface appears smooth and uniform, with no visible nitride layer. A scale bar in the bottom right corner indicates 20 μm.
12 h	 Micrograph showing the surface of a sample treated with Marble reagent for 12 hours. The surface shows a more pronounced and dense dark, porous layer compared to the 6-hour treatment. A scale bar in the bottom right corner indicates 20 μm.	 Micrograph showing the surface of a sample treated with Nital-10% reagent for 12 hours. The surface remains smooth and uniform, with no visible nitride layer. A scale bar in the bottom right corner indicates 20 μm.
24 h	 Micrograph showing the surface of a sample treated with Marble reagent for 24 hours. The surface displays a very dense and thick dark, porous layer, indicating significant nitride formation. A scale bar in the bottom right corner indicates 20 μm.	 Micrograph showing the surface of a sample treated with Nital-10% reagent for 24 hours. The surface remains smooth and uniform, with no visible nitride layer. A scale bar in the bottom right corner indicates 20 μm.

A Tabela 6 apresenta as medições de espessura da camada nitretada, com reagente Marble, através das Figuras 22, 23 e 24, referente à média de 3 medidas realizadas em diferentes posições da camada nitretada. Fica evidenciado que quanto maior a temperatura e o tempo de tratamento, maior a espessura da camada, conforme esperado para processos termicamente ativados.

TABELA 6 - Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas nitretadas em ( $\mu\text{m}$ ), por microscopia ótica para todas as condições de tratamento.

Condição	6 h	12 h	24 h
300 °C	2,63 (0,7)	5,3 (1,4)	6,3 (1,1)
350 °C	7,5 (0,6)	9,8 (1,3)	15,2 (0,7)
400 °C	12,4 (1,5)	15 (1,7)	25,7 (2,3)

Os valores de espessura de camada estão próximos aos valores encontrados por ALLENSTEIN [46], estudando o mesmo aço nas mesmas condições de nitretação, onde se evidenciam valores da ordem de 12  $\mu\text{m}$  para 6 horas e temperatura de 400 °C de tratamento.

A Figura 25(a) apresenta o efeito da temperatura na cinética do processo de nitretação. A temperatura apresenta o efeito dominante na cinética de formação de fases e no desenvolvimento da camada nitretada, quando comparado com o efeito do tempo. Isto é facilmente evidenciado pela lei de Arrhenius, considerando a difusão atômica na qual o coeficiente de difusão é determinado por uma função exponencial versus temperatura, dado pela equação (7).

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

onde,

$D_0$  = constante pré-exponencial independente da temperatura;

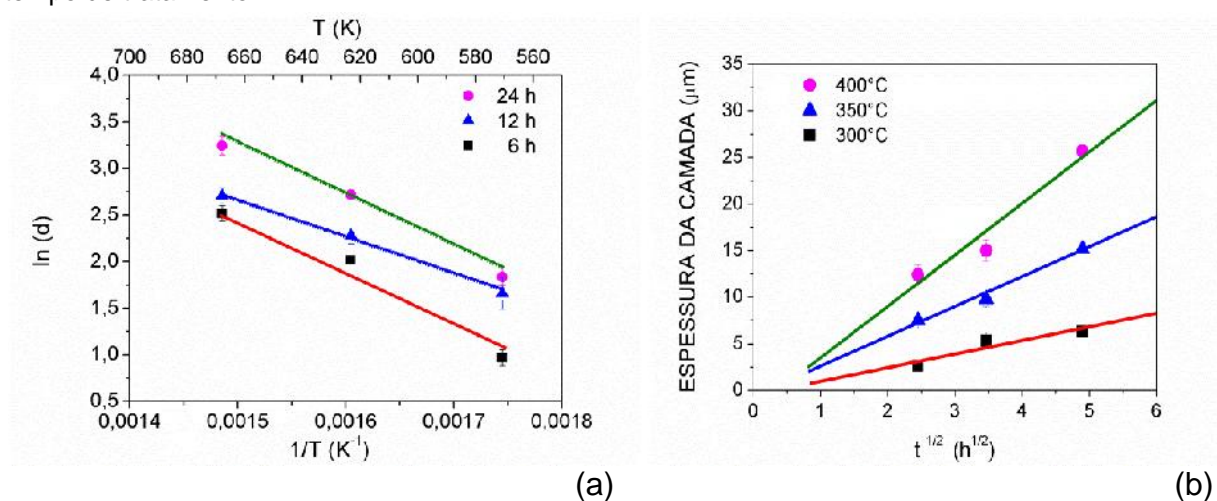
$Q$  = energia de ativação para difusão;

$R$  = constante dos gases; e

$T$  = temperatura absoluta.

A Figura 25(b) apresenta o efeito do tempo de tratamento no crescimento da camada nitretada, descrito pelo mecanismo da difusão, relacionando a espessura da camada produzida como uma função da raiz quadrada do tempo de tratamento para as temperaturas de 300, 350 e 400 °C. De um modo geral, a tendência de relação linear é observada em ambos os casos da Figura 25, confirmando o domínio da difusão atômica no desenvolvimento da camada nitretada.

FIGURA 25 - Estudo da cinética do processo de nitretação em função: (a) da temperatura; e (b) do tempo de tratamento.

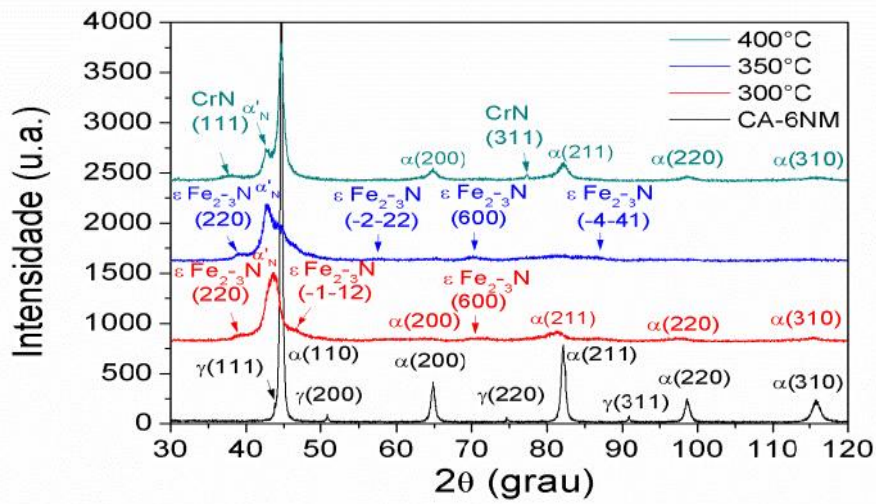
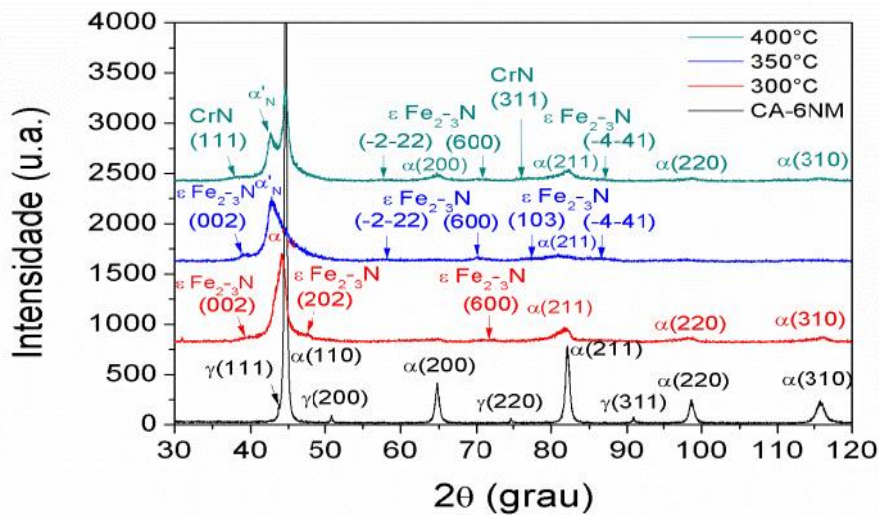
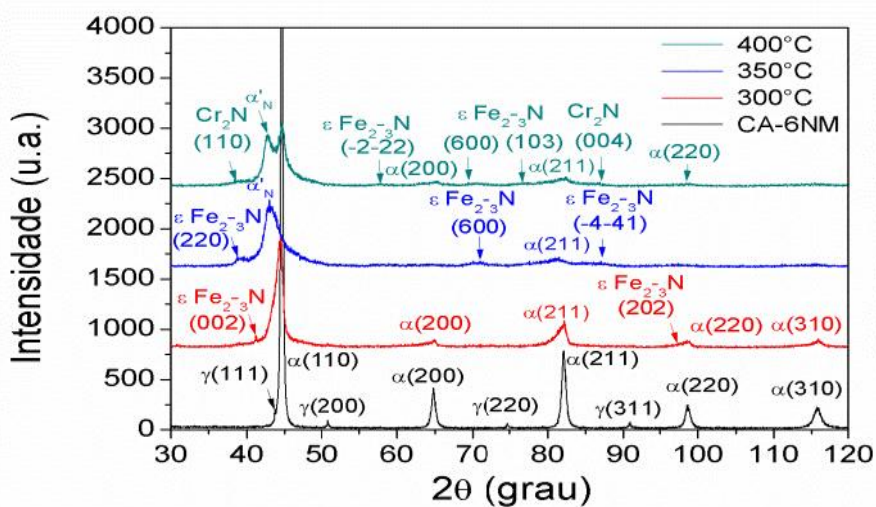


#### 4.2.2 Análise por difração de Raios-X

Pela difração de Raios-X na configuração  $\theta = 2\theta$  das amostras nas condições nitretadas em 6, 12 e 24 horas, respectivamente, as fases são identificadas para temperaturas de 300, 350 e 400 °C de tratamento.

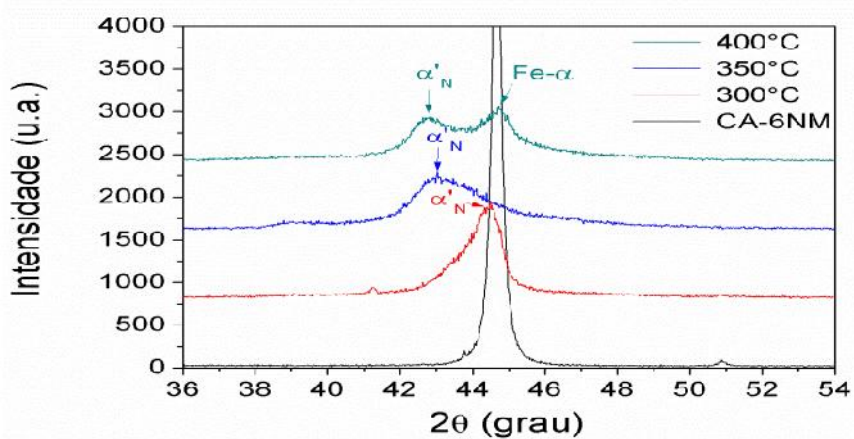
Nas Figuras 26(a,b,c) se pode observar a presença de nitreto de ferro  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>-<sub>3</sub>N, em concordância com as fases Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> (ficha JCPDS 73-2103) e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (ficha JCPDS 1-1236), além das fases originais do aço CA-6NM (no caso Fe- $\alpha$ ), sendo cúbica de corpo centrado (ficha JCPDS 34-396) e a fase Fe- $\gamma$ , sendo cúbica de face centrada (ficha JCPDS 33-0397), as quais também se encontram na forma expandida. A fase CrN também pode estar presente, dependendo da condição de estudo. É o caso das condições 6, 12 e 24 horas na temperatura de 400 °C que apresentam picos da fase CrN.

FIGURA 26 - Padrões de DRX das superfícies nitretadas em função da temperatura de tratamento, obtidos para os tempos de: (a) 6 h; (b) 12 h; e (c) 24 h.

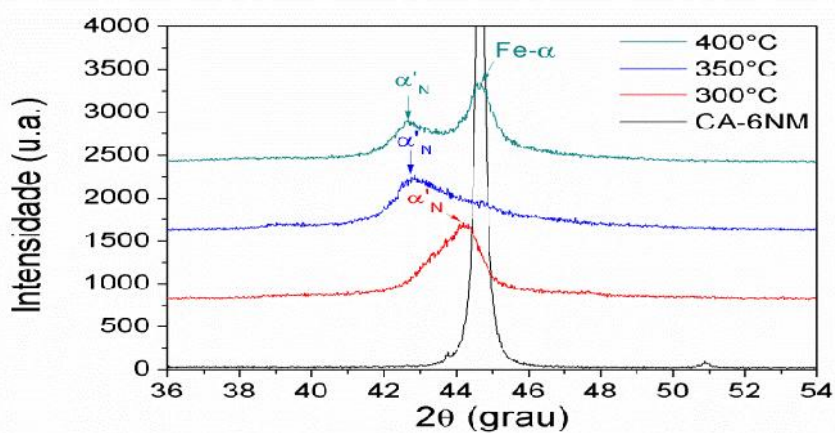


As Figuras 27(a,b,c) apresentam a ampliação dos padrões de DRX para ângulos  $2\theta$  variando de 36 a 54°. Os resultados indicam que quanto maior a temperatura, maior é o deslocamento relativo para ângulos  $2\theta$  menores da fase  $\alpha'_N$  expandida entre 42 e 44°.

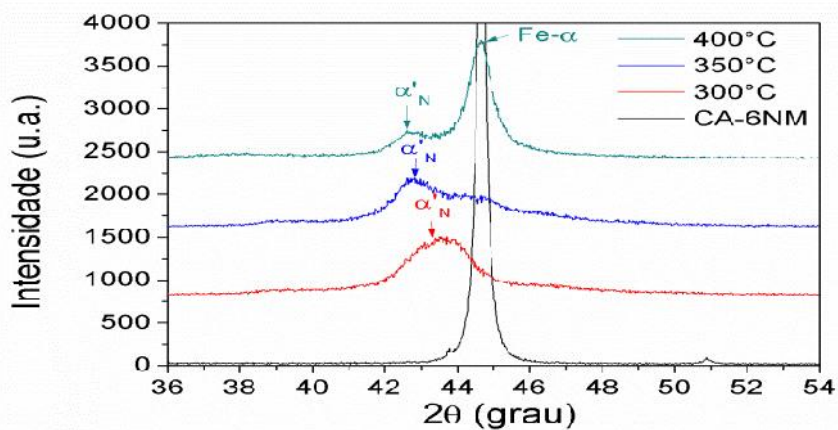
FIGURA 27 - Padrões de DRX com detalhe para  $2\theta$  entre 36° e 54° das superfícies nitretadas em função da temperatura de tratamento, obtidos para os tempos de: (a) 6 h; (b) 12 h; e (c) 24 h.



(a)



(b)



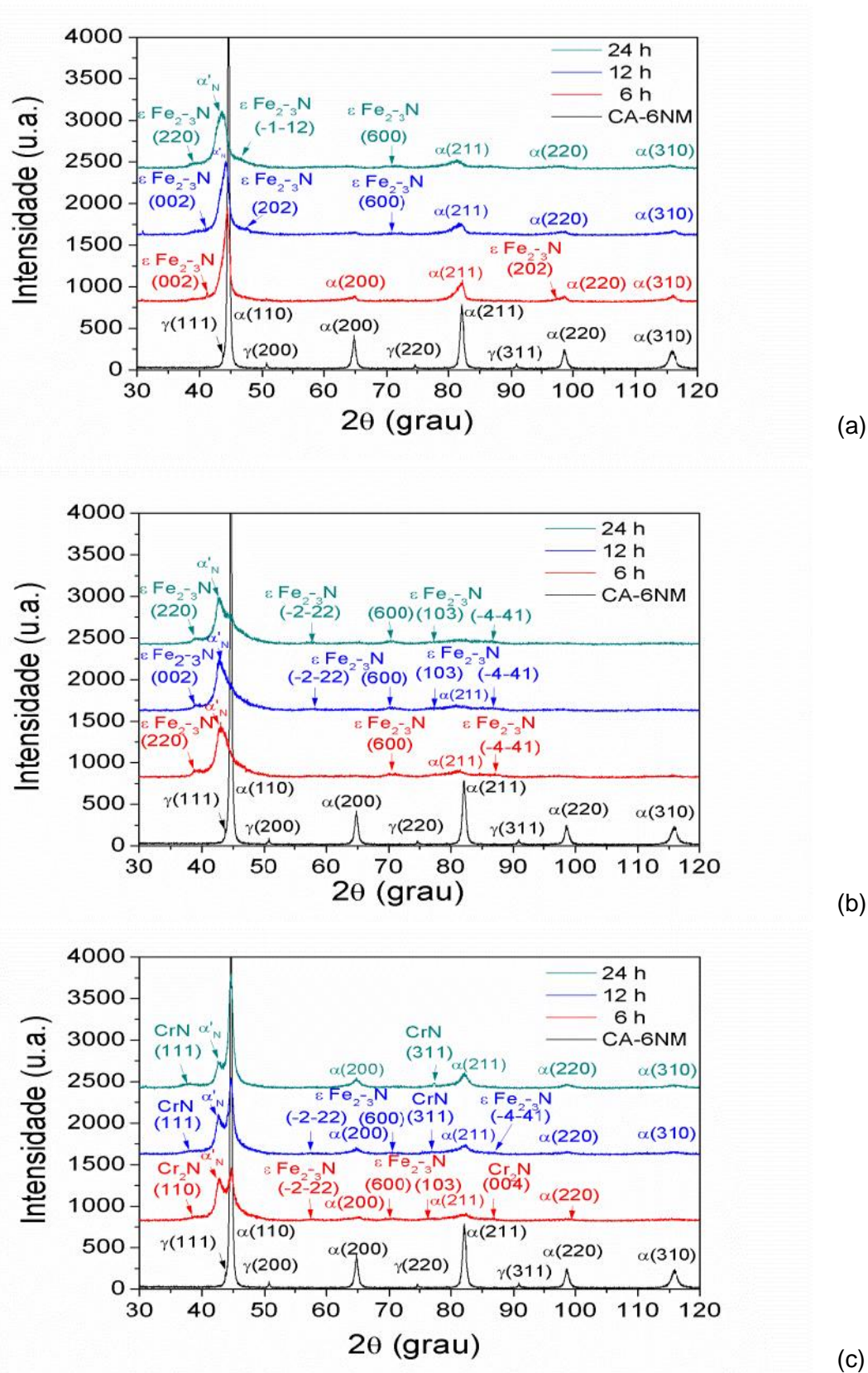
(c)

É observado que na temperatura de 350 °C, não ocorre à precipitação de nitretos de cromo, mantendo-se o nitrogênio como intersticial, deslocando os picos da fase Fe- $\alpha$  para ângulos 2 $\theta$  menores, como consequência da expansão da rede do ferro, saindo do ângulo original de 44 °, para 42° para o tempo de 24 horas. Já na temperatura de 300 °C o deslocamento dos picos da fase Fe- $\alpha$  são menores devido à menor energia de ativação para nitretação deste aço, saindo do ângulo original de 44 °, para 43° para o tempo de 24 horas.

Por fim, a formação de nitretos de cromo tem seu início a 400 °C, sendo este efeito mais nítido para o tempo mais longo de tratamento, o que é evidenciado pela presença do pico da fase Fe- $\alpha$  (martensita revenida ou ferrita), em destaque nas Figuras 27(a,b,c), a qual apresenta aumento de intensidade tanto maior quanto maior também é o tempo de tratamento, indicando uma precipitação de nitreto de cromo mais intensa. Este resultado está de acordo com o observado nas micrografias da Figura 24, quando do uso do reagente Nital-10%. Este resultado também foi observado no trabalho de Tese de ALLENSTEIN [46].

Para efeitos comparativos os difratogramas da Figura 26 também são apresentados em função do tempo de tratamento, conforme Figuras 28(a,b,c).

FIGURA 28 - Padrões de DRX das superfícies nitretadas em função do tempo de tratamento, obtidos para as temperaturas de: (a) 300; (b) 350; e (c) 400 °C.



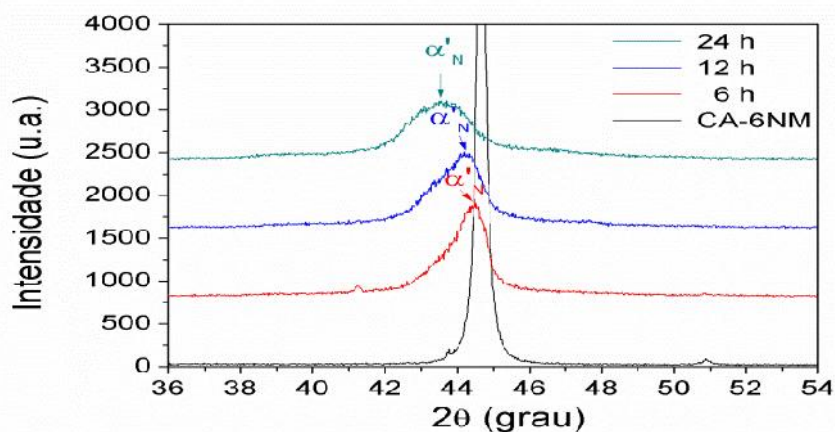
As Figuras 29(a,b,c) apresentam a ampliação dos padrões de DRX para ângulos  $2\theta$  variando de 36 a 54°. Os resultados indicam que quanto maior o tempo, para as temperaturas de 300 e 350 °C, maior é o deslocamento relativo para ângulos  $2\theta$  menores da fase  $\alpha'_N$  expandida entre 42 e 44°. Porém, para a temperatura de 400 °C, verifica-se uma tendência inversa, ou seja, o pico da fase  $\alpha'_N$  para 24 horas tende a se deslocar para ângulo  $2\theta$  maior relativo ao obtido para 12 horas, com conseqüente aumento da intensidade do pico da fase Fe- $\alpha$ .

De forma resumida, com o aumento do tempo, verifica-se com o maior enriquecimento de N, um maior deslocamento do pico relativo a 100% de intensidade da fase Fe- $\alpha$ , para ângulos  $2\theta$  menores, ou seja, para a esquerda da posição original do mesmo. Na temperatura de 300 °C não há precipitação de partículas de 2ª fase. Portanto pode-se esperar um aumento na dureza obtida na superfície da peça tratada somente por meio da maior supersaturação da rede cristalina do ferro, ou por solução sólida intersticial, o que se atribui à formação da fase  $\alpha'_N$ .

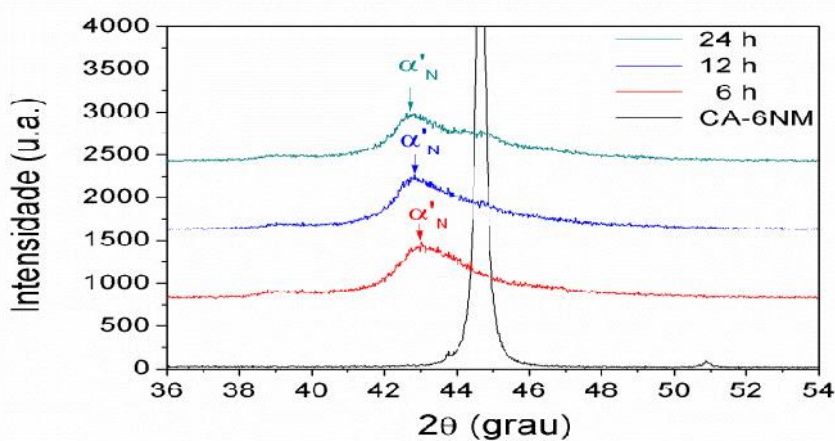
A tendência de alargamento dos picos poderia estar relacionada com as tensões compressivas na rede, devido à inserção de nitrogênio na forma intersticial. Os resultados acima também foram verificados por ALLENSTEIN [46].

O mesmo ocorre pela intensificação da difusão, devido à maior temperatura de tratamento utilizada, onde o pico da fase Fe- $\alpha$ , sai do ângulo de 44° para o ângulo de 42°, ( $\alpha'_N$ ) indicando uma maior supersaturação. Porém, conforme já comentado, deve-se enfatizar que para o tempo de 24 horas, observa-se também tendência de aparecimento do pico original de 44° ( $\alpha'$ ), o que está associado ao início da decomposição da fase  $\alpha'_N$ , indicando possível precipitação de nitreto de cromo. Esta tendência é comprovada para amostras nitretadas a 400 °C, onde os picos originais da fase  $\alpha'$  aparecem de forma bem definida confirmando a premissa. Segundo SUN *et al* [40], com o aumento na temperatura de tratamento, o cromo adquire mobilidade, o que possibilita sua ligação com o nitrogênio, com temperaturas a partir de aproximadamente 400 °C, no processo de nitretação.

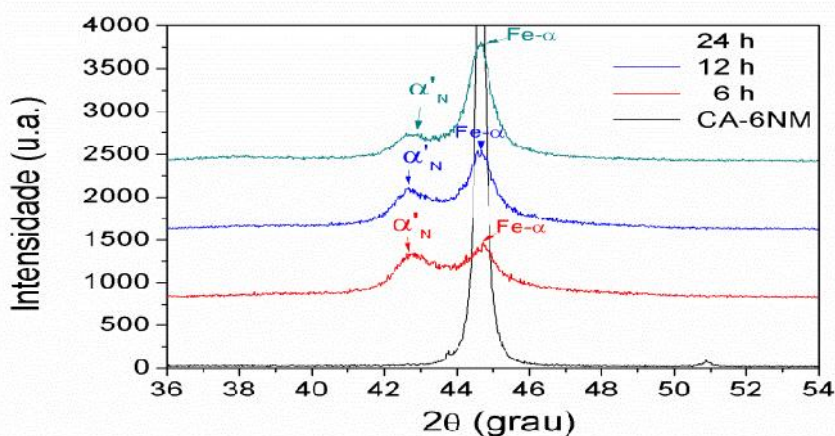
FIGURA 29 - Padrões de DRX com detalhe para  $2\theta$  entre  $36^\circ$  e  $54^\circ$  das superfícies nitretadas em função do tempo de tratamento, obtidos para as temperaturas de: (a)  $300^\circ\text{C}$ ; (b)  $350^\circ\text{C}$ ; e (c)  $400^\circ\text{C}$ .



(a)



(b)



(c)

As cartas de difração das fases que foram aqui usadas para a interpretação dos difratogramas obtidos, estão apresentadas no Anexo 1.

### 4.2.3 Microdureza

A Figura 30 apresenta os resultados de microdureza na escala Vickers obtidas no topo das superfícies tratadas. Valores maiores de dureza são observados quando do uso de cargas menores. Conforme apresentado nas Figuras 22, 23 e 24, as camadas nitretadas mais finas tendem a apresentar valores de dureza menores do que o real, em função da menor dureza do núcleo do substrato, a qual passa a exercer forte influência no valor final da dureza medida. Para efeitos comparativos os valores de microdureza são apresentados em função da temperatura, conforme Figuras 30(a,b,c) , para diferentes tempos de tratamento e em função do tempo de tratamento, e conforme Figuras 30(d,e,f), para diferentes temperaturas.

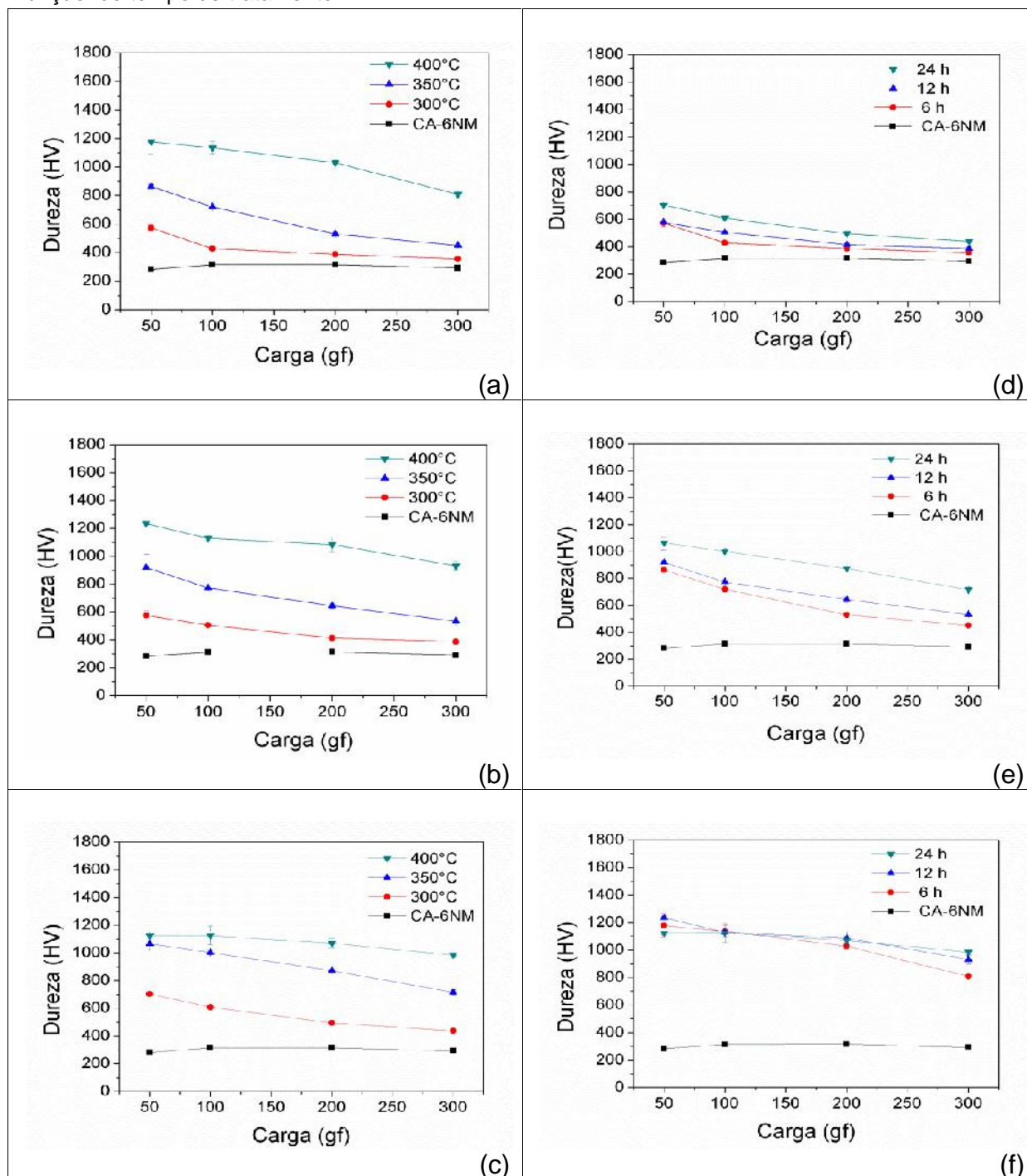
Na Figura 30(a) é possível observar na temperatura de 300 °C valores de dureza de 572 HV<sub>0,050</sub>. Nas temperaturas de 350 e 400 °C foram observadas durezas de 863 HV<sub>0,050</sub> e 1178 HV<sub>0,050</sub>, respectivamente.

Na Figura 30(b) é possível observar na temperatura de 300 °C valores de dureza de 575 HV<sub>0,050</sub>. Nas temperaturas de 350 e 400 °C foram observadas durezas de 920 HV<sub>0,050</sub> e 1235 HV<sub>0,050</sub>, respectivamente.

Na Figura 30(c) para a temperatura de 300 °C, foram medidos valores de dureza de 703 HV<sub>0,050</sub>. Nas temperaturas de 350 e 400 °C foram observadas durezas de 1065 HV<sub>0,050</sub> e 1120 HV<sub>0,050</sub>, respectivamente.

Os resultados da Figura 30(f), se comparados aos obtidos nas Figuras 30(d,e), merecem ser destacados, pois o efeito da alta temperatura de tratamento é fortemente evidenciado independente do tempo usado.

FIGURA 30 - Microdureza de topo obtidos para amostras tratadas para tempos de (a) 6; (b) 12; e (c) 24 h em função da temperatura; e para temperaturas de (d) 300; (e) 350; e (f) 400 °C em função do tempo de tratamento.



A partir dos resultados de dureza medidos, observa-se que o aumento dos valores de dureza é referente às fases formadas, espessura da camada e tensões residuais, porém, no presente trabalho, tensões residuais não foram medidas.

Por fim, para as temperaturas de 300 e 350 °C, quanto maior a carga aplicada, menor os valores de dureza medidos, devido à influência do substrato, por consequência de uma fina espessura de camada. Por tanto, para a temperatura de 400 °C o efeito do substrato pode ser desconsiderado.

#### 4.2.4 Nanodureza

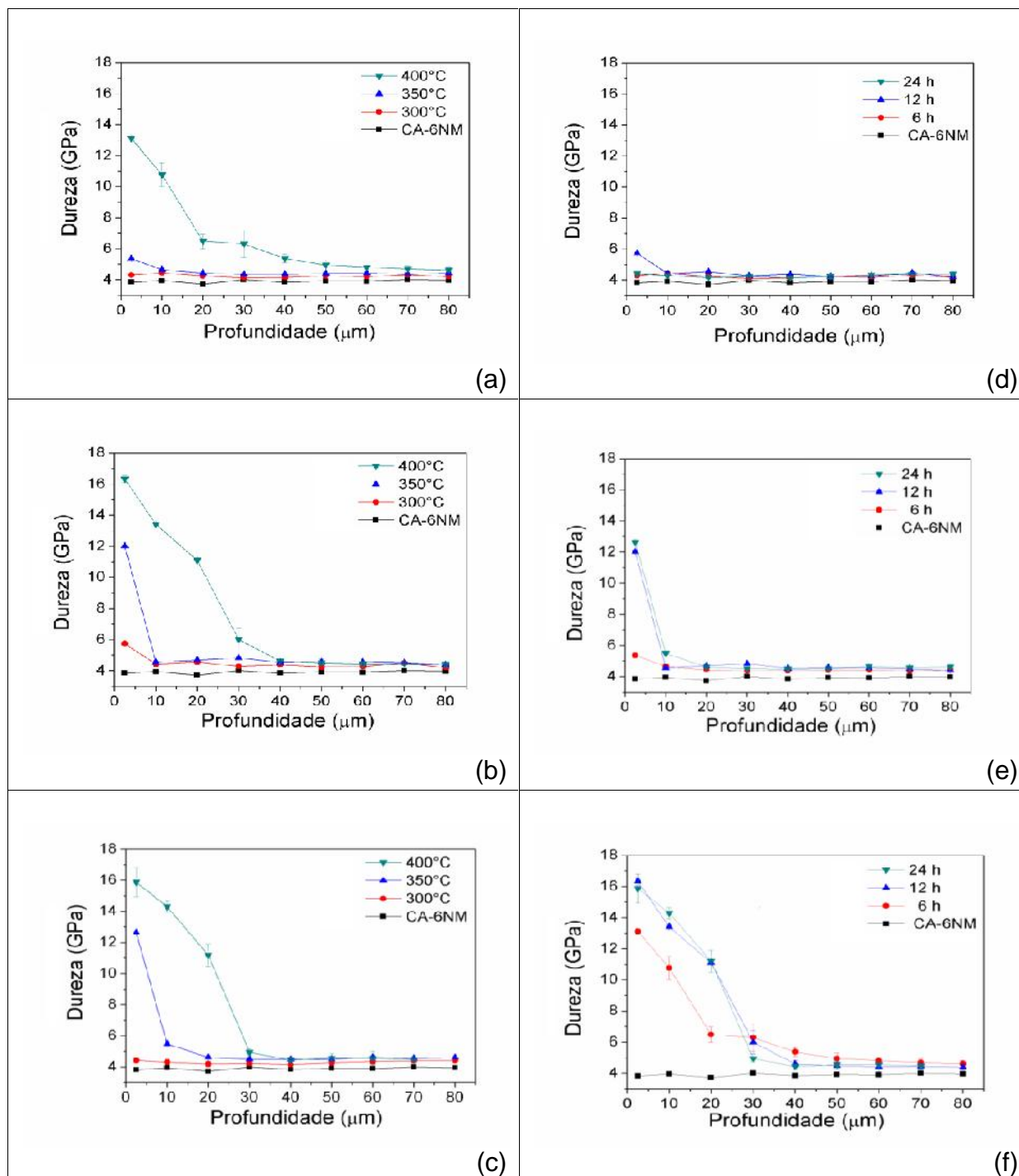
Os perfis de nanodureza no presente trabalho foram obtidos a partir de uma matriz de endentação 6 x 10, conforme mostrado na Figura 19. Para efeitos comparativos, os perfis de nanodureza são apresentados em função da temperatura, conforme as Figuras 31(a,b,c) para diferentes tempos de tratamento e em função do tempo, conforme as Figuras 31(d,e,f) para diferentes temperaturas de tratamento.

Na Figura 31(a) para 6 h de tratamento é possível observar próximo à superfície valores de dureza da ordem das obtidas para os substratos não tratados (4 GPa) nas temperaturas de 300 e 350 °C. Na temperatura de 400 °C foi observado dureza de 13 GPa (1300 HV), o que se explica pela formação do nitreto de cromo CrN, para esta condição de tratamento e, também, pelo maior enriquecimento com N na camada tratada, dado a maior ativação térmica obtida com a maior temperatura estudada, gerando distorções no reticulado e aumentando as tensões residuais.

Na Figura 31(b) para tempo de 12 h é possível observar valores de dureza superficiais próximos aos do substrato na temperatura de 300 °C. Na temperatura de 350 °C o valor de dureza foi de 12 GPa (1200 HV) e na de 400 °C foi observada dureza de 16 GPa (1600 HV), proveniente da formação de nitreto de cromo CrN.

Na Figura 31(c), para tempo de 24 h, é possível observar junto à superfície da amostra tratada a 300 °C valores de dureza próximos à do substrato não-tratado. Na temperatura de 350 °C o valor de dureza é de 13 GPa (1300 HV), proveniente da expansão da rede cristalina do ferro pelo N difundido dentro da martensita revenida e na temperatura de 400 °C foi observado dureza de 16 GPa (1600 HV), proveniente da formação do nitreto de cromo CrN.

FIGURA 31 - Perfis de Nanodureza obtidos para amostras tratadas para tempos de (a) 6; (b) 12; e (c) 24 h em função da temperatura ; e para temperaturas de (d) 300; (e) 350; e (f) 400 °C em função do tempo de tratamento.



Esta mesma interpretação usada para as Figuras 31(a,b,c) é igualmente válida para as Figuras 31(d,e,f), já que se tratam dos mesmos perfis.

Para os tempos de 6, 12 e 24 h, na temperatura de 400 °C, Figura 31(f), pode-se observar os maiores valores de dureza ao longo dos perfis obtidos, os quais

são devidos à obtenção do CrN, conforme esperado. Por outro lado, conforme demonstrado nas Figuras 31(d,e), respectivamente, os perfis de endurecimento menos profundos foram obtidos para as amostras nitretadas nas temperaturas de 300 e 350 °C, o que era esperado, já que o tratamento de nitretação por plasma é regido pelas leis da Difusão.

Merece destaque o fato de que para ambas as representações usadas o efeito da temperatura é fortemente destacado, evidenciando-se maiores profundidades de nitretação na medida em que a temperatura aumenta. Para o caso do tempo, este efeito passa a ser notado apenas para os tempos mais longos de tratamento.

### 4.3 DESGASTE

Na sequência são apresentados os resultados do comportamento tribológico das amostras não-tratada e nitretadas nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C e tempos de 6, 12 e 24 horas.

#### 4.3.1 Teste de Riscamento

Os testes de riscamento foram feitos aplicando-se cargas de 4 e 8 N. Conforme informado anteriormente, com a carga de 4 N são apresentados os resultados dos pré-testes e, com a carga de 8 N, são apresentados os resultados dos testes de riscamento deste trabalho.

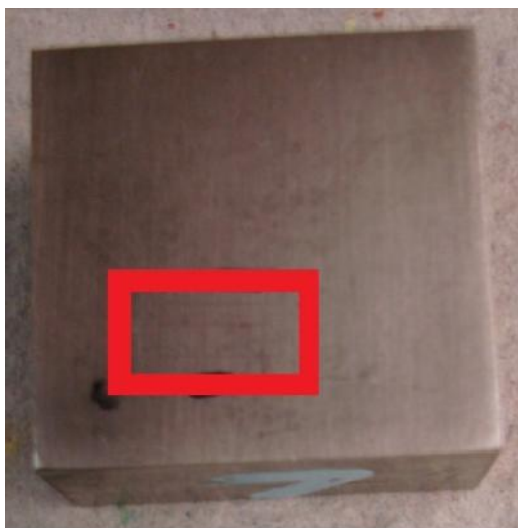
##### 4.3.1.1 Resultados dos pré-testes de riscamento com carga de 4 N

Os pré-testes de riscamento foram realizados com carga constante de 4 N, em trilhas de 5 mm de comprimento.

i) Aspectos típicos dos riscos obtidos

A Figura 32 apresenta a imagem dos riscos com a carga aplicada de 4 N, na qual é possível observar a presença de trilhas muito pouco perceptíveis, mesmo com o auxílio de recursos óticos para a caracterização. Esse fato pode ser atribuído à elevada dureza da camada ou à baixa carga aplicada, conforme observado por MARTINS [88].

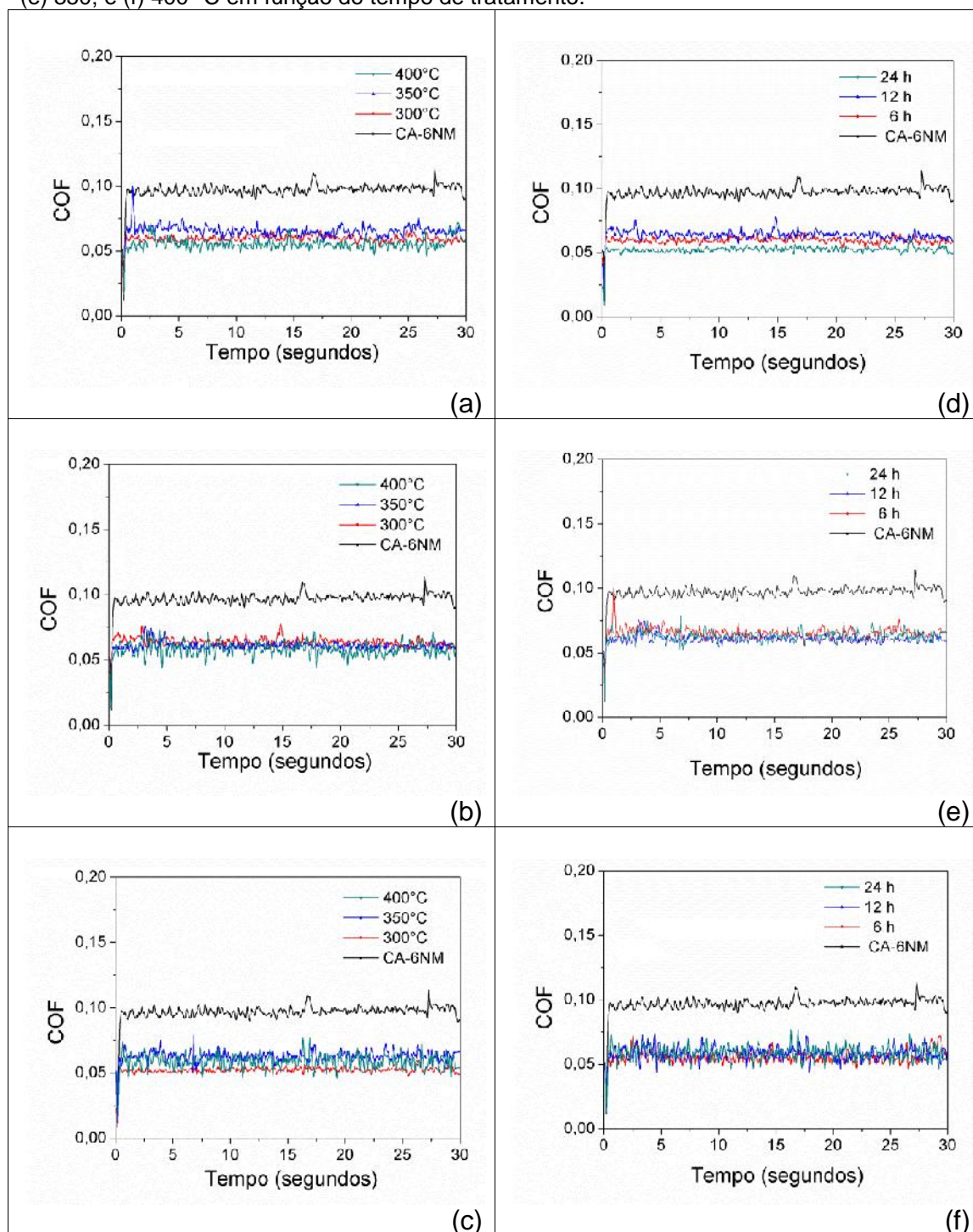
FIGURA 32 - Imagem da trilha com a carga aplicada de 4 N.



ii) Coeficiente de atrito para os riscos obtidos

Os valores obtidos para o coeficiente de atrito para os pré-testes com carga constante de 4 N, em função do tempo e temperatura de tratamentos, são apresentados na Figura 33.

FIGURA 33 - Coeficiente de atrito com carga constante de 4 N das amostras tratadas para tempos de (a) 6; (b) 12; e (c) 24 h em função da temperatura; e para temperaturas de (d) 300; (e) 350; e (f) 400 °C em função do tempo de tratamento.



A Tabela 7 apresenta a média dos valores referentes a 3 medições de coeficientes de atritos para a carga de 4 N.

TABELA 7 - Coeficiente de atrito para carga constante de 4 N.

	Sem nitretação	300 °C	350 °C	400 °C
6 h	0,093 (0,006)	0,059 (0,001)	0,065 (0,001)	0,056 (0,001)
12 h	-	0,063 (0,001)	0,061 (0,001)	0,056 (0,001)
24 h	-	0,050 (0,001)	0,062 (0,001)	0,058 (0,002)

Com a carga constante de 4 N é possível notar que o valor do coeficiente de atrito da amostra não-tratada é superior ao observado nas amostras nitretadas, mas o comportamento das amostras nitretadas é similar para todas as condições de estudo. Este fato pode ser atribuído à baixa carga aplicada no ensaio e à menor influência do substrato em relação às camadas obtidas. Em função disto, optou-se por realizar o presente estudo aumentando-se a carga de ensaio.

Como a célula de carga do equipamento da UDESC não comportava valores de carga maiores optou-se pela mudança do equipamento, tendo sido todo o restante do trabalho realizado com o equipamento de desgaste da UTFPR, o qual possibilitou a realização de riscos com uma carga maior de 8 N, conforme já reportado.

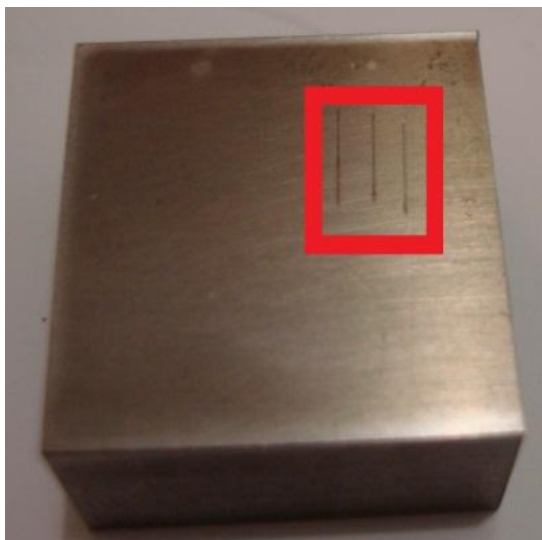
#### 4.3.1.2 Resultados dos testes de riscamento com carga de 8 N

Os testes de riscamento foram realizados com carga constante de 8 N, em trilhas de 5 mm de comprimento.

##### i) Aspectos típicos dos riscos obtidos

A Figura 34 apresenta a imagem dos riscos com a carga aplicada de 8 N, na qual é possível observar a presença de trilhas perceptíveis para a caracterização, diferentemente do observado quando dos riscos feitos com a carga aplicada de 4 N.

FIGURA 34 - Imagem da trilha com a carga aplicada de 8 N.

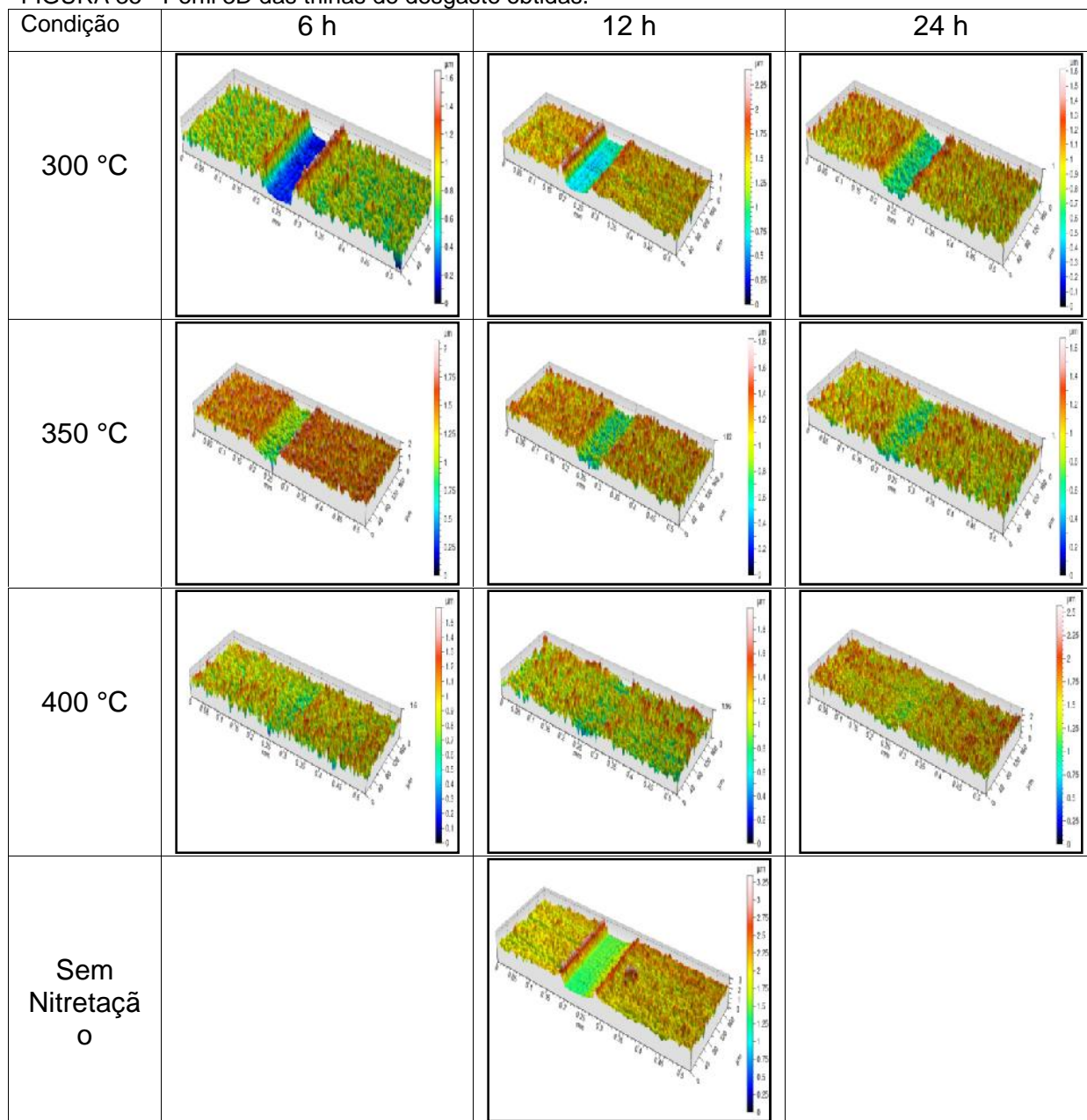


ii) Perfilometria dos riscos obtidos

A técnica de perfilometria 3D foi utilizada para caracterizar os riscos dos testes de riscamento, quanto à presença ou não de bordas, conforme mostrado na Figura 35. Posteriormente foi analisada a seção transversal da trilha, conforme mostrado na Figura 36. Para cada risco o *software* do equipamento usado, considera um total de 200 tomadas de dados ao longo do risco feito, para gerar 1 único perfil, obtendo-se um perfil médio para cada trilha realizada.

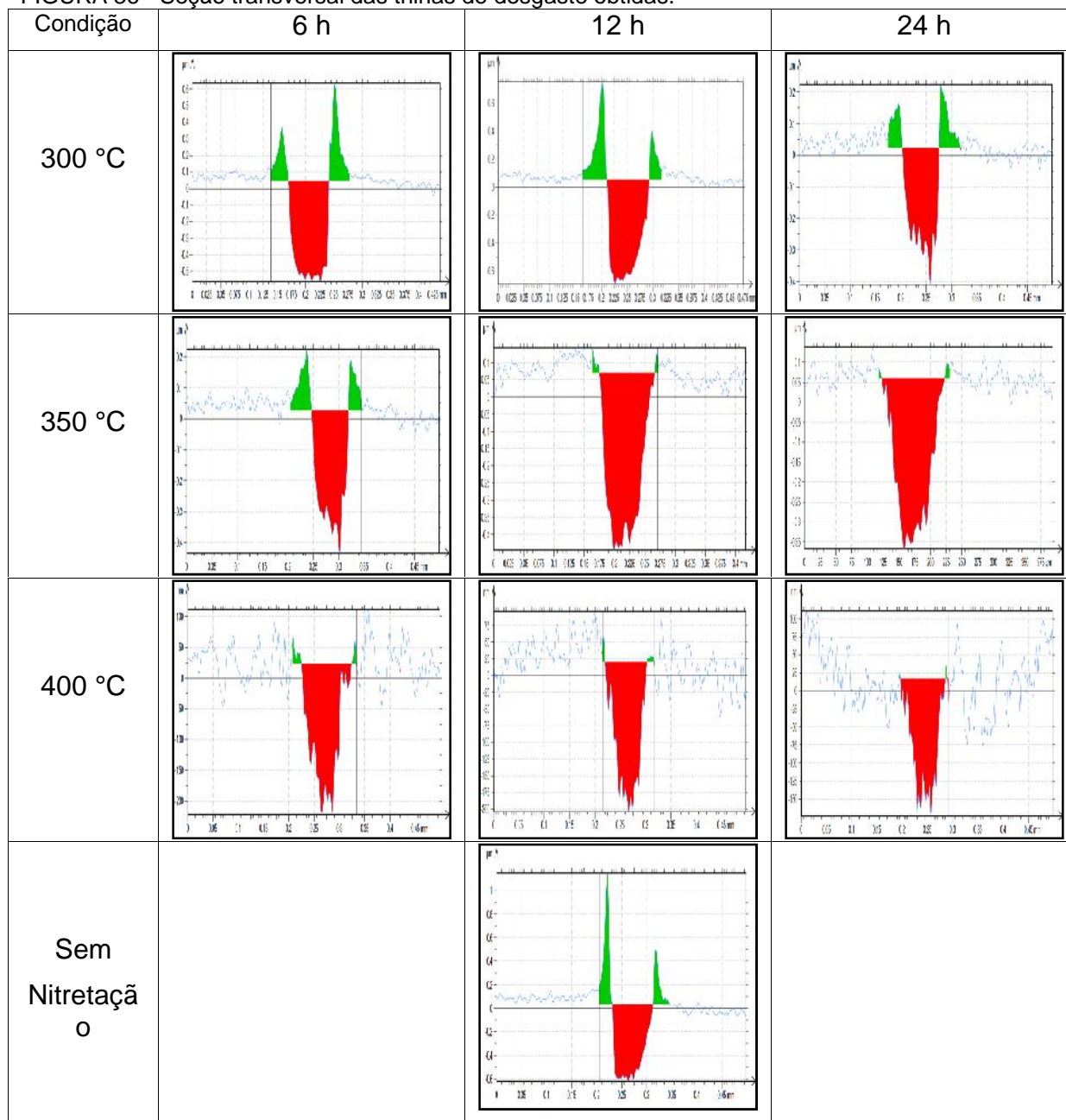
É possível observar na Figura 35 diferentes comportamentos dos riscos apresentados para a carga constante de 8 N, na qual são evidenciadas diferentes profundidades dos riscos para todos os casos em estudo, sendo que escalas diferentes são observadas junto aos mesmos.

FIGURA 35 - Perfil 3D das trilhas de desgaste obtidas.



Por fim, na Figura 36 são apresentadas a seção transversal das trilhas obtidas, as quais são utilizadas na sequência para quantificar os valores do fator de abrasão ( $F_{ab}$ ) para cada caso estudado.

FIGURA 36 - Seção transversal das trilhas de desgaste obtidas.



Os resultados da Figura 36 claramente indicam importantes mudanças no comportamento dos perfis das trilhas de desgaste, o que é atribuído à mudança dos mecanismos de desgaste abrasivo, representada pela formação ou não formação de bordas laterais junto às trilhas.

O aparecimento das bordas é evidente para a condição não-tratada, e tratada à 300 °C, por 6, 12 e 24 horas e a 350 °C por 6 horas. Nas demais condições, todas as amostras apresentam pouca formação de bordas laterais, fato

condizente entre as amostras nitretadas com valores de espessura de camada superiores a 9  $\mu\text{m}$  e 900 HV de dureza, respectivamente, o que foi verificado para as condições de 350 °C por 12 e 24 horas e 400 °C por 6, 12 e 24 horas.

### iii) Coeficiente de Atrito dos riscos obtidos

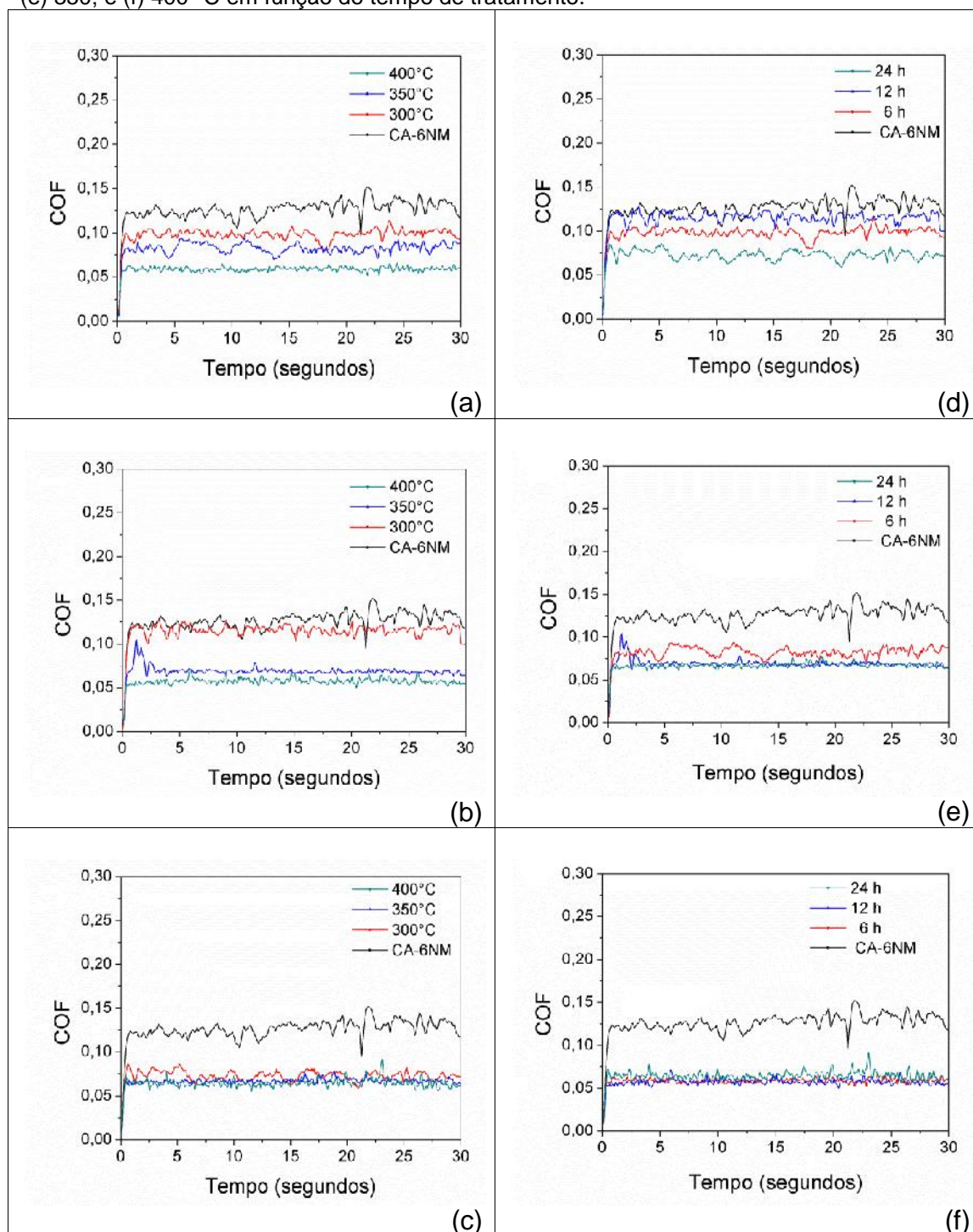
Os valores obtidos para o coeficiente de atrito para os testes de riscamento com carga constante de 8 N, em função do tempo e temperatura de tratamentos, são apresentados na Figura 37.

Um destaque especial para os resultados apresentados para os tempos de 6, 12 e 24, em função da temperatura de tratamento – ver Figuras 37(a,b,c), é o decréscimo no coeficiente de atrito em função do aumento da temperatura de tratamento.

As Figuras 37(d,e,f) apresentaram comportamentos diferentes em função do tempo de tratamento para temperaturas fixas. Na temperatura de 300 °C o menor valor de coeficiente de atrito foi encontrado para o tempo de 24 horas, mesmo comportamento apresentado na temperatura de 350 °C. Na temperatura de 400 °C, o menor valor de coeficiente de atrito é apresentado para o tempo de 12 horas.

É possível observar também um comportamento diferenciado para as condições de NPP com temperatura de 300 °C e tempos de 6, 12 e 24 horas, para a temperatura de 350 °C por 6 horas e para a condição não-tratada. Essas amostras apresentaram um aumento significativo nas flutuações do sinal. O mesmo comportamento foi encontrado por JIMÉNEZ *et al.* [73], e foi atribuído à instabilidade resultante do contato do indentador com o material, proveniente da formação das bordas.

FIGURA 37 - Coeficiente de atrito com carga constante de 8 N das amostras tratadas para tempos de (a) 6; (b) 12; e (c) 24 h em função da temperatura; e para temperaturas de (d) 300; (e) 350; e (f) 400 °C em função do tempo de tratamento.



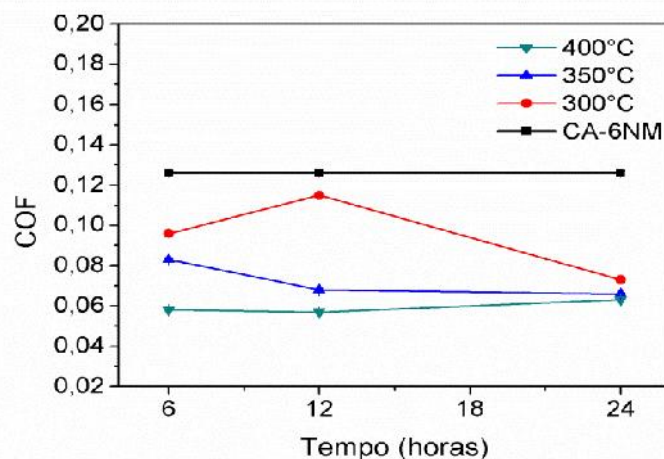
A Tabela 8 apresenta valores médios para COF obtidos a partir de 3 medições de coeficientes de atritos para a carga de 8 N.

TABELA 8 - Coeficiente de atrito para carga constante de 8 N.

	Sem nitretação	300 °C	350 °C	400 °C
6 h	0,126 (0,001)	0,096 (0,001)	0,083 (0,001)	0,058 (0,001)
12 h	-	0,115 (0,001)	0,068 (0,001)	0,057 (0,001)
24 h	-	0,073 (0,001)	0,066 (0,001)	0,063 (0,001)

O comportamento do coeficiente de atrito apresentou uma diminuição dos valores medidos em todas as condições de nitretação, quando comparado com a condição não-tratada, conforme representado pela Figura 38, tendo sido este o mesmo comportamento encontrado por XI *et al.* [77]. Essa diminuição é atribuída à maior espessura da camada formada, a qual apresenta um maior suporte junto ao substrato, no caso do estudo para a carga de 8 N.

FIGURA 38 - Relação do Coeficiente de atrito (COF) x tempo de tratamento das amostras.



A diminuição do coeficiente de atrito é também atribuída à combinação do aumento da dureza, bem como à formação das fases  $\text{-Fe}_3\text{N}$ , nitretos de Cr,  $\alpha'_\text{N}$  supersaturada por nitrogênio em solução sólida e a elevadas tensões residuais compressivas, conforme CORENGIA *et al.* [79] e XI *et al.* [83].

Outra condição relevante para a diminuição do coeficiente de atrito pode ser atribuída ao mecanismo de desgaste abrasivo, ou seja, se o mecanismo for corte

menor serão os valores de COF e, se o mecanismo for sulcamento, maior serão os valores de COF. O sulcamento é atribuído a materiais com durezas menores, os quais tendem a formar bordas, com aglomeração de partículas, conforme HWANG *et al.* [62].

Por fim, SANJUÁN *et al.* [68] atribuiu a diminuição do coeficiente de atrito à presença de martensita expandida na superfície do aço nitretado, o que efetivamente ocorreu neste trabalho, conforme os resultados de DRX cujos padrões indicam a formação desta fase nas superfícies aqui estudadas.

#### iv) Fatores de Abrasão e Coeficientes de Desgaste dos riscos obtidos

Neste tópico são apresentados o comportamento tribológico das amostras através do fator de abrasão ( $Fab$ ) e do coeficiente de desgaste específico dimensional ( $k$ ).

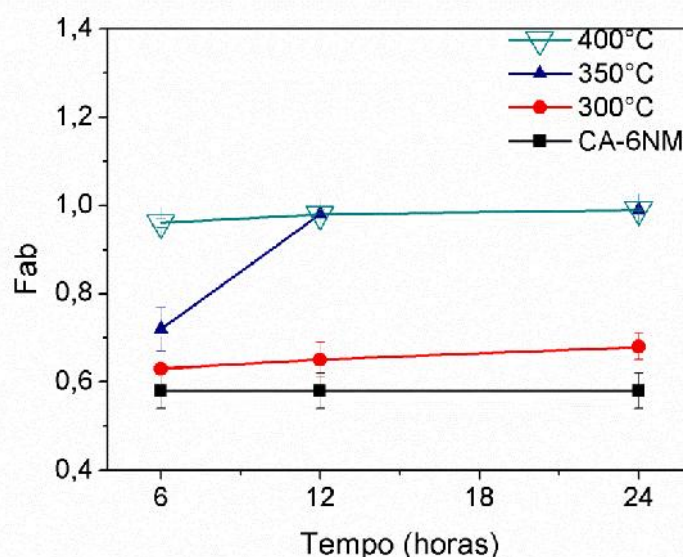
A Tabela 9 apresenta os resultados encontrados para o  $Fab$ , na qual é possível observar que na condição não-tratada o valor é menor que nas demais condições. Isso ocorre em virtude de que o substrato apresenta uma tendência a sulcamento, com formação de empilhamento nas bordas. Conforme ZUM GAHR [55], em situações de desgaste abrasivo, os micromecanismos de desgaste, normalmente o microsulcamento e o microcorte, atuam de forma conjunta, fato este observado a partir dos valores de  $Fab$ . Neste caso, a condição de microsulcamento tende a ocorrer para valores de  $Fab = 0$ . Com base nos resultados de perfilometria 3D e nos cálculos realizados, o menor valor de  $Fab$  para as condições de estudo foi 0,58, para a amostra não-tratada, lembrando que os valores de  $Fab$  foram estimados a partir do procedimento explicado na Figura 13.

TABELA 9 - Fator de abrasão – ( $Fab$ ).

	6 h	12 h	24 h
Sem Nitretação	0,58 (0,04)	-	-
300 °C	0,63 (0,01)	0,65 (0,04)	0,68 (0,03)
350 °C	0,72 (0,05)	0,98 (0,01)	0,99 (0,01)
400 °C	0,96 (0,01)	0,98 (0,01)	0,99 (0,01)

Com o aumento da temperatura e da espessura da camada nitretada o parâmetro  $F_{ab}$  tende a 1, conforme evidenciado na Figura 39, fato indicativo da mudança do micromecanismo de desgaste, ou seja, o sistema apresentou transição do microsulcamento para o microcorte, confirmado através dos valores apresentados. Essa mudança de mecanismo fica evidenciada para espessuras de camada superiores a 9  $\mu\text{m}$ , que tendem a resistir melhor à carga aplicada no estudo, sem a nucleação de trincas e falhas. A transição dos mecanismos de desgaste abrasivo, de microsulcamento para microcorte é atribuída ao aumento da dureza do material, conforme ZUM GAHR [55].

FIGURA 39 - Relação do parâmetro fator de abrasão ( $F_{ab}$ ) x tempo de tratamento das amostras.



Por outro lado, conforme mostrado na Tabela 10, o parâmetro  $K$  (coeficiente de desgaste adimensional) apresenta uma variação pequena nos valores, o que ocorre em virtude deste ser representativo de um mesmo sistema, no presente caso. Para efeitos de cálculo de  $K$  foi utilizado somente o coeficiente de atrito ( $\mu$ ), modificando-se a fórmula da equação 5 para a seguinte forma .

$$K = F_{ab} \times \mu$$

(Equação 8)

A adoção do novo formato para a equação 8, onde se usa apenas o coeficiente de atrito ( $\mu$ ), está fundamentada nos estudos de BOWDEN & TABOR 1950 apud SERBINO [63].

TABELA 10 - Valores médios (+ desvio padrão amostral) dos coeficientes de desgaste.

	6 h		12 h		24 h	
	K	$k \text{ (N.mm}^{-2}\text{)}^{-1} \times 10^{-6}$	K	$k \text{ (N.mm}^{-2}\text{)}^{-1} \times 10^{-6}$	K	$k \text{ (N.mm}^{-2}\text{)}^{-1} \times 10^{-6}$
Sem Nitretação	0,069 (0,005)	22,4 ( $5 \cdot 10^{-7}$ )	-	-	-	-
300 °C	0,061 (0,001)	10,7 ( $6 \cdot 10^{-7}$ )	0,071 (0,011)	12,6 ( $6 \cdot 10^{-6}$ )	0,050 (0,015)	7,1 ( $6 \cdot 10^{-6}$ )
350 °C	0,059 (0,006)	7,1 ( $2 \cdot 10^{-7}$ )	0,067 (0,001)	7,4 ( $5 \cdot 10^{-8}$ )	0,065 (0,003)	6,2 ( $1 \cdot 10^{-7}$ )
400 °C	0,057 (0,009)	4,9 ( $2 \cdot 10^{-6}$ )	0,056 (0,002)	4,6 ( $6 \cdot 10^{-8}$ )	0,063 (0,001)	5,6 ( $4 \cdot 10^{-8}$ )

Para o parâmetro  $k$  (coeficiente de desgaste dimensional), observa-se uma tendência de queda em função da variação de temperatura de tratamento para os tempos fixos estudados, sendo apresentado como melhor resultado obtido, o coeficiente de desgaste dimensional  $k$  para a condição de 12 horas e temperatura de 400 °C.

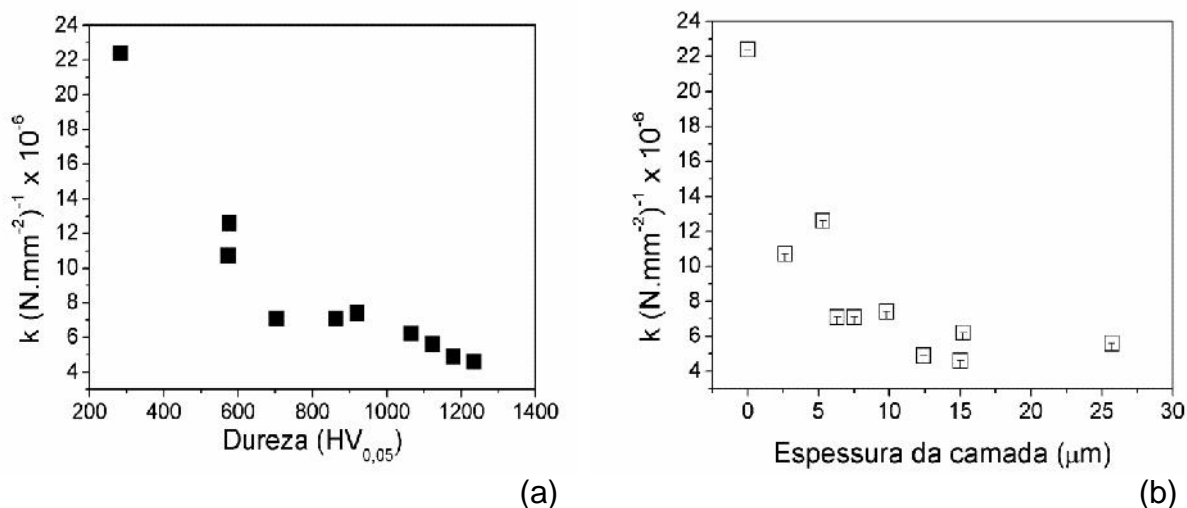
O fato da melhor condição de tratamento encontrada para o comportamento ao desgaste abrasivo, pelos valores de  $k$ , estar atribuída à temperatura de 400 °C, está diretamente relacionado aos valores de dureza e a espessura da camada, conforme observado nos estudos de WINCK *et al.* [86]. Segundo WINCK *et al.* [86], para tempos menores de tratamento, verifica-se a presença de nitretos perto da superfície, criando uma maior diferença de dureza entre a superfície e o substrato, causando por decorrência tensões residuais compressivas mais elevadas do que nas amostras onde as profundidades das camadas são maiores. Este caso foi verificado para a condição de tratamento de 400 °C e tempo de 12 horas. Para o tempo maior de 24 horas nesta temperatura de 400 °C, o aumento relativo do  $k$  poderia ser atribuído à mais intensa presença da fase Fe- $\alpha$  (ferrita), conforme os resultados de DRX apresentados na Figura 29(c).

Embora do ponto de vista teórico a aplicação dos cálculos de  $k$  seja mais complexa, nas aplicações práticas é utilizado como parâmetro usual a resistência ao desgaste abrasivo - que é dependente da dureza, conforme utilizado no presente

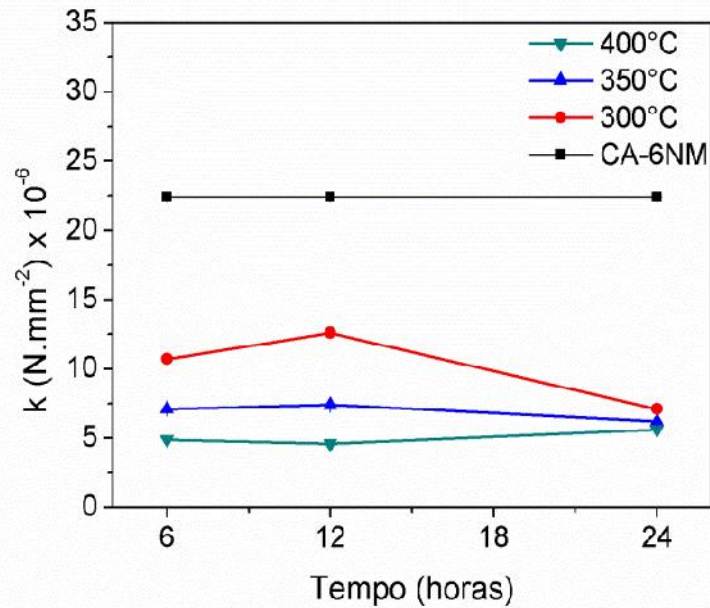
estudo, podendo-se assim classificar um conjunto de materiais pela resistência ao desgaste abrasivo.

As Figuras 40(a,b) apresentam a relação dos valores médios do parâmetro  $k$  em função da dureza e da espessura da camada nitretada, respectivamente.

FIGURA 40 - Relação do coeficiente de desgaste específico em função de: (a) dureza de topo, e (b) espessura de camada.



Conforme pode ser verificado nas Figuras 40(a,b) o aumento no valor tanto da dureza superficial do material, quanto da espessura da camada, leva à redução do valor do coeficiente de desgaste dimensional ( $k$ ), fato que acontece nas amostras em estudo e pode ser melhor evidenciado na Figura 41. A Figura 41 apresenta a variação de  $k$  para todas as condições aqui estudadas. Essa tendência é extremamente útil no sentido prático, para aplicações que envolvem abrasão, conforme LARSEN-BASSE (1983) apud PINTAÚDE [57].

FIGURA 41 - Relação do coeficiente de desgaste específico ( $k$ ) x tempo de tratamento das amostras.

Conforme expresso na Figura 41 é possível observar nos resultados obtidos de coeficiente de desgaste específico uma redução significativa da ordem de 80% para a melhor condição, que foi para temperatura de 400 °C por 12 horas, quando comparado com a amostra não-tratada.

v) Microscopia Eletrônica de Varredura dos riscos obtidos

As Figuras 42, 43 e 44 apresentam as superfícies das amostras, antes do ensaio de riscamento e depois do ensaio de riscamento, para as condições de estudo de 6, 12 e 24 horas nas diferentes temperaturas estudadas respectivamente.

FIGURA 42 - Aspecto da superfície em seu estado original (antes do ensaio de riscamento) e após realização do ensaio de riscamento com carga de 8 N (no interior da trilha), para as diferentes condições de estudo das amostras tratadas por 6 h.

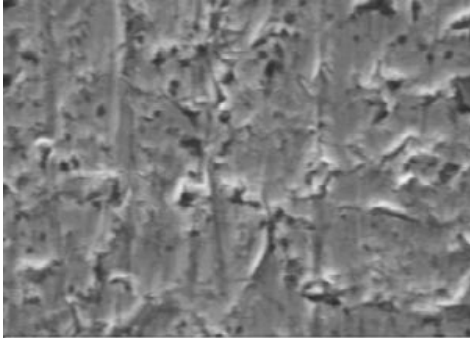
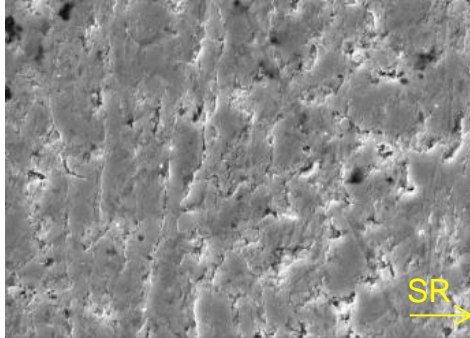
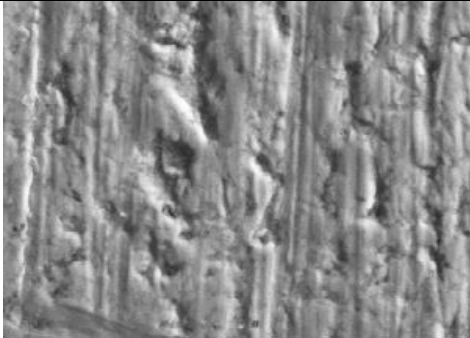
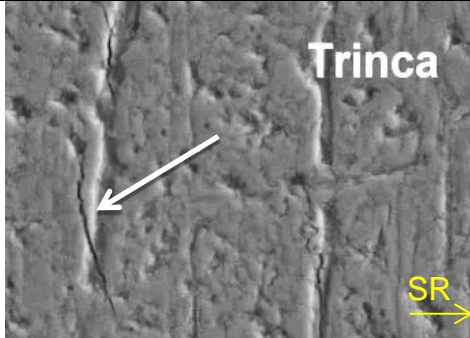
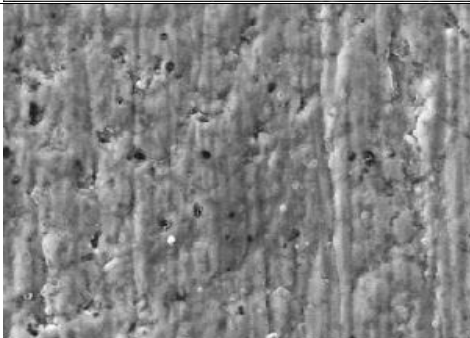
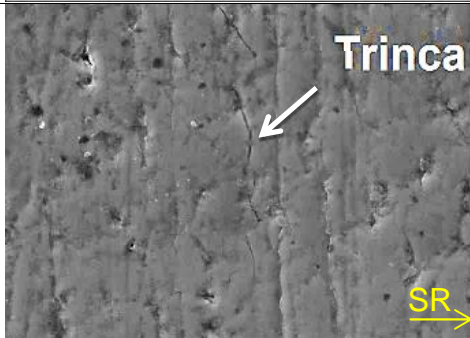
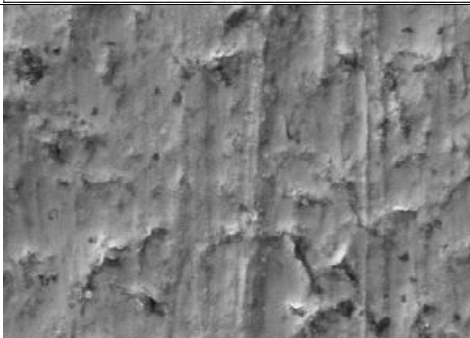
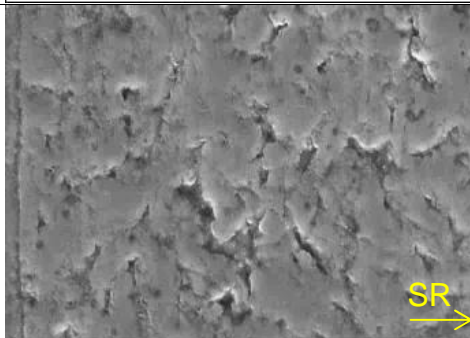
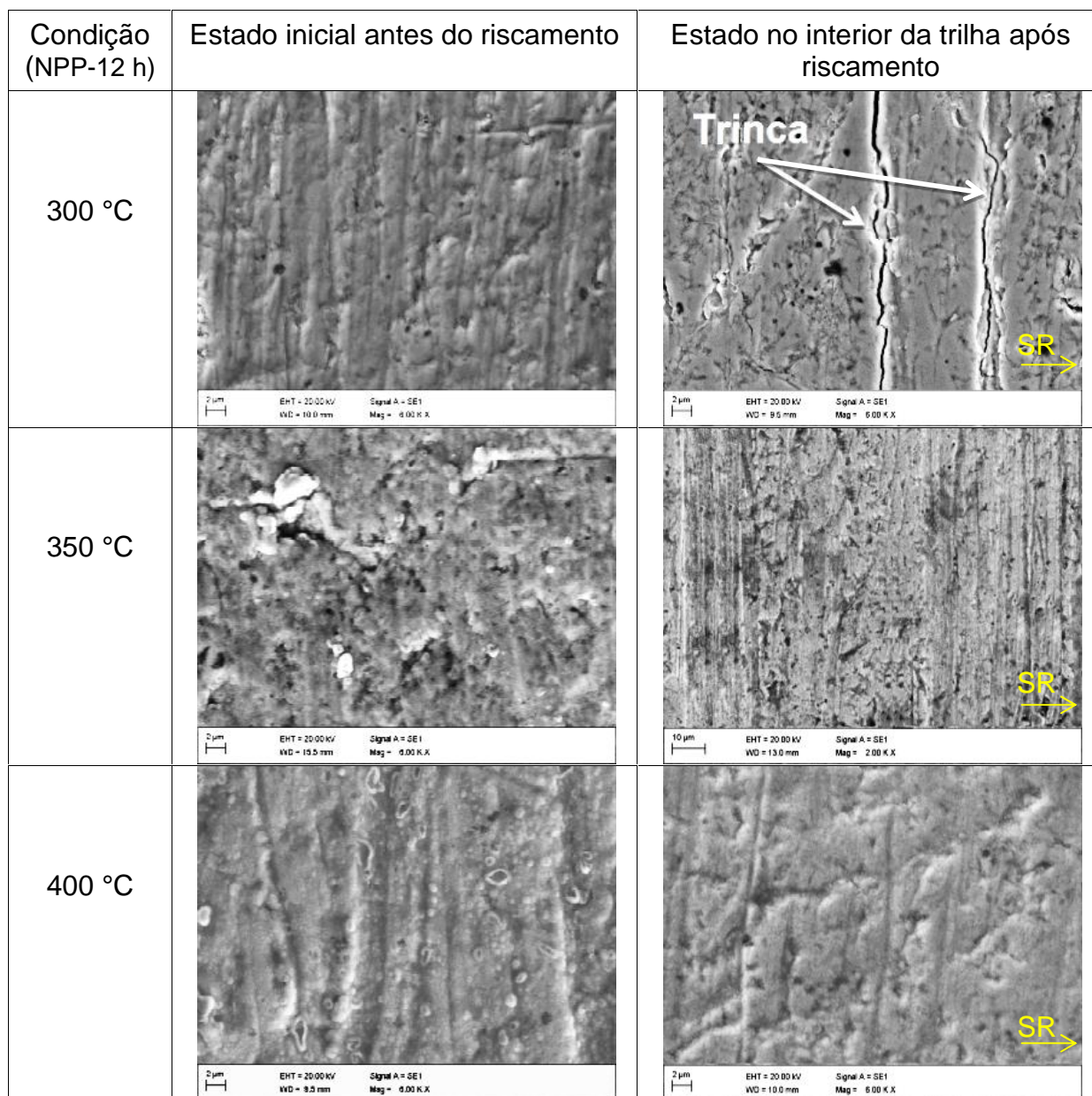
Condição (NPP-6 h)	Estado inicial antes do riscamento	Estado no interior da trilha após riscamento
não tratada	 <p>2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 8.3 mm Mag = 6.00 K.X</p>	 <p>2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 10.0 mm Mag = 6.00 K.X</p>
300 °C	 <p>2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 10.0 mm Mag = 6.00 K.X</p>	 <p>2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 10.0 mm Mag = 6.00 K.X</p>
350 °C	 <p>2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 10.0 mm Mag = 6.00 K.X</p>	 <p>2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 10.0 mm Mag = 6.00 K.X</p>
400 °C	 <p>2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 11.0 mm Mag = 6.00 K.X</p>	 <p>2 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 14.5 mm Mag = 6.00 K.X</p>

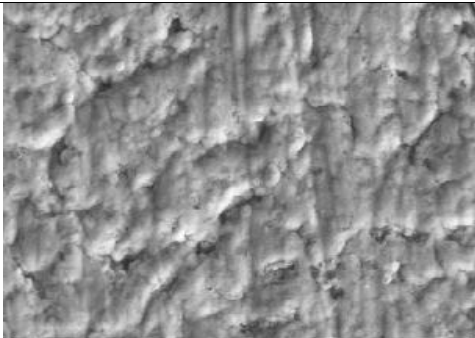
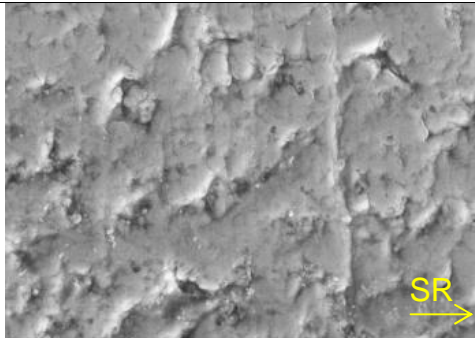
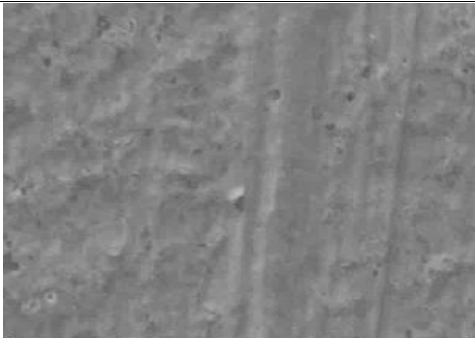
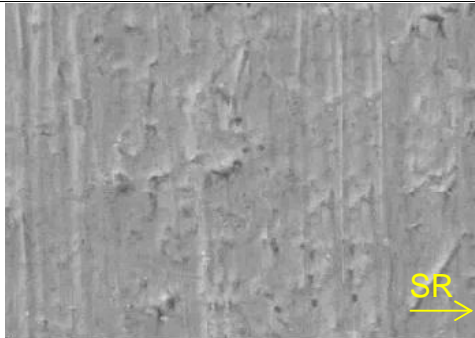

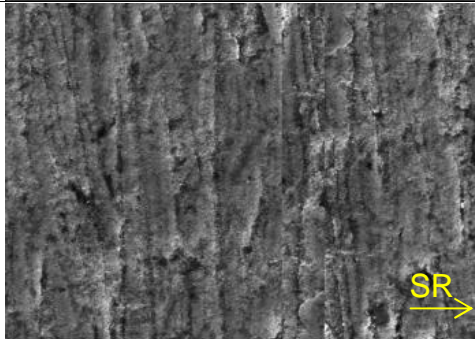
FIGURA 43 - Aspecto da superfície em seu estado original (antes do ensaio de riscamento) e após realização do ensaio de riscamento com carga de 8 N (no interior da trilha), para as diferentes condições de estudo das amostras tratadas por 12 h.



As condições de tratamento com temperatura de 300 °C para tempos de 6 e 12 horas e de 350 °C para tempo de 6 horas apresentaram trincas na camada nitretada. HUTCHINGS [54] correlacionou que o processo de trincamento ocorre quando um material duro exerce tensões maiores que o limite de resistência das superfícies dos materiais, em contato, as quais sendo geralmente frágeis, apresentam tenacidade reduzida fazendo com que o material sofra

microtrincamento. SANJUÁN *et al.* [68] e JIMÉNEZ *et al.* [73] também observaram a presença de trincas na camada nitretada de seus estudos, caracterizada por falha coesiva. Segundo estes autores, as trincas correspondem aos locais em que a tensão de ruptura da camada nitretada é superada pela tensão de tração exercida pelo indentador em movimento.

FIGURA 44 - Aspecto da superfície em seu estado original (antes do ensaio de riscamento) e após realização do ensaio de riscamento com carga de 8 N (no interior da trilha), para as diferentes condições de estudo das amostras tratadas por 24 h.

Condição (NPP-24 h)	Estado inicial antes do riscamento	Estado no interior da trilha após riscamento
300 °C	 <p data-bbox="427 1104 903 1144">2 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 10.0 mm Mag = 6.00 K X</p>	 <p data-bbox="954 1104 1430 1144">2 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 10.0 mm Mag = 6.00 K X</p>
350 °C	 <p data-bbox="427 1485 903 1525">2 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 11.5 mm Mag = 6.00 K X</p>	 <p data-bbox="954 1485 1430 1525">2 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 12.5 mm Mag = 6.00 K X</p>
400 °C	 <p data-bbox="427 1865 903 1906">2 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 15.5 mm Mag = 6.00 K X</p>	 <p data-bbox="954 1865 1430 1906">2 µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 WD = 13.0 mm Mag = 6.00 K X</p>

As demais amostras apresentaram comportamento condizente com o esperado sem qualquer ocorrência de trinca, confirmados pelos valores do fator de abrasão *Fab* evidenciado na Tabela 9, os quais indicam ocorrência dos mecanismos de microssulcamento e microcorte tão somente, com ausência de microtrincamento.

## 5 CONCLUSÃO

No estudo do comportamento ao desgaste por teste de riscamento linear do aço inoxidável martensítico CA-6NM nitretado por plasma com mistura gasosa de 5%N<sub>2</sub> + 95%H<sub>2</sub> e variações de tempo de 6, 12 e 24 horas e temperaturas de 300, 350 e 400 °C chegou-se as seguintes conclusões:

- Os tratamentos de nitretação produziram camadas contínuas, com suas espessuras aumentadas com a temperatura e o tempo de tratamento, conforme esperado para processos termicamente ativados;
- Todas as camadas obtidas por NPPBT promoveram melhorias acentuadas no desempenho tribológico, quando comparado com o substrato;
- Com o aumento da dureza nas superfícies tratadas, uma considerável queda no coeficiente de desgaste pode ser observada;
- A utilização de temperaturas mais altas de tratamento (maiores que 350 °C) leva a um aumento da resistência ao desgaste, observados em função dos menores valores de *k* e COF obtidos neste caso;
- A condição de tratamento com temperatura de 400 °C e tempo de 12 h foi a que apresentou melhor comportamento tribológico;
- O mecanismo de desgaste mudou de microssulcamento para microcorte em função do aumento da dureza do material. Além disso, verificou-se pelos valores de *Fab* obtidos, os quais se apresentam intermediários entre 0 e 1 respectivamente, que ambos os mecanismos atuam conjuntamente na formação dos sulcos das trilhas de desgaste; e
- Microtrincamento tende a ocorrer para condições de menores temperaturas e menores tempos de tratamento, no caso para 300 °C por 6 e 12 horas e para 350 °C por 6 horas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando complementar e continuar o presente estudo, e considerando os resultados aqui obtidos, são apresentadas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Variar a mistura gasosa para estudo do comportamento ao teste de riscamento;
- Estudar a variação de velocidade do teste de riscamento no comportamento dos valores de COF;
- Estudar outras cargas aplicadas ao teste de riscamento;
- Variar os tipos de ensaios de desgaste;
- Avaliar o comportamento ao desgaste utilizando ensaio de riscamento com multipasses; e
- Estudar corrosão na condição de melhor desempenho tribológico observado.

## REFERÊNCIAS

- [1] FERNANDES, F. A. P. **Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31603, S31254 e S41425.** São Carlos, 2012 Tese (Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo.
- [2] WANKE, Cesar Henrique. **Influência da Temperatura e da atmosfera do plasma na nitretação iônica do aço rápido M2 convencional e sinterizado.** Joinville, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados) - Universidade do Estado de Santa Catarina, p01.
- [3] ITAL, T. C.; **Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5 Ph.** Curitiba, 2008. Dissertação de mestrado, UTFPR.
- [4] ESPITIA, L. A.; VARELA, L.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. **Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel.** Wear 30, 2013, p.449 – 456.
- [5] LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels.** 1° Edition. Ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2005.
- [6] AMERICA SOCIETY FOR METALS – ASM (1994)a **ASM Specialty Handbook: Stainles Steels,** ASM International, USA, p.576.
- [7] FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels.** Springer-Verlag Wien New York, 1988, p.179 –185.
- [8] CRAWFORD, J. D., K. ROHRIG, e S. BECHET. **High-strength cast Stainless steels with enhanced corrosion resistance. Stainless steel castings: STP 756** (ASTM International), 1982. p.355 – 368.
- [9] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A743/A743M/95e1: **Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application.** December, 1997.
- [10] BILMES, P. D.; SOLARI, M.; LIORENTE, C. L. **Characteristics and Effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals. Materials Characterization.** 2001, p. 285 – 296.
- [11] FERREÑO, D.; ÁLVAREZ, J.A.; RUIZ, E.; MÉNDEZ, D.; RODRÍGUEZ, L.; HERNÁNDEZ, D. **Failure analysis of a Pelton turbine manufactured in soft martensitic stainless steel casting. EngineeringFailureAnalysis2011,** p.256 – 270.

- [12] KRUPPA, R. G.; PUKASIEWICZ, A. G.; KOVALESKI, J. L.; LUZ, A. A. **A influência do Aporte Térmico na metalurgia de soldagem de revestimentos de aço inoxidável com cobalto**. Revista de Engenharia e Tecnologia, 2011.
- [13] STEEL Casting Handbook, 6ª ed. USA: Malcolm Blair, Thomas L. Stevens, ASM.
- [14] PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. **Handbook of Stainless Steel**. Ed Mc Graw Hill. New York. 1977.
- [15] CRAWFORD, J. D. CA-6NM– An Update. 29th Annual Steel Founders' Society of America Technical and Operating Conference and printed in Steel Foundry Facts (Issue 313), 1974.
- [16] STRAUBE, H. **Developments for Additional Improvement of Low Carbon Martensitic Cr-Ni Stainless Steels. Conference on Materials Development in Turbo Machinery Design**. Cambridge, UK, Set. 1988, p 12 – 14.
- [17] NIEDERAU, HERMANN, J. **State of Development of Soft Martensitic Stainless Chromium-Nickel Steels**. Ed. Kurt H. Miska, Climax Molybdenum Company, Phoenix, 1977.
- [18] MAFTOUM, R. A. **Influência do Nitrogênio Adicionado Por SHTPN na Resistência à Erosão por Cavitação do Aço Inoxidável Martensítico**. Curitiba, 2012. Dissertação (Mestrado do PPGEM) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- [19] GOOCH, T. G. **Heat Treatment of Welding 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel for Sour Service**. Welding Research Supplement. July, 1995, p 213 – 222.
- [20] GRACIOSO, J. F. F. **Efeito das Condições de Têmpera na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de um Aço Inoxidável Martensítico Fundido CA6NM**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p. 07.
- [21] KUBOTA Metal Corporation. **Alloy Data Sheet CA6NM**. Ontario, Canada, 1996.
- [22] GRÄFEN, W.; EDENHOFER, B. **New developments in thermos-chemical diffusion processes**. Surface and Coatings Technology, v.200, 2005, p.1830 – 1836.
- [23] FIGUEROA, A. C. **Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio**. Departamento de Física aplicada – Instituto de Física “ Gleb Wataghin”. 2004, Universidade Estadual de Campinas , Campinas – SP.
- [24] ALVES JR., C. **Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Ed. UFRN, Natal, 2001.
- [25] KOVACS W.; RUSSELL W. **An introduction to ion nitriding: What is it?, Why is it used?** in: Spalvins, 1986.

- [26] CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [27] SEEBER, A.; **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal**. Tese de doutorado. UFSC, Florianópolis – SC Brasil – 2008.
- [28] 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 (DECO)**. Tese de Doutorado. UFSC, Florianópolis – SC – Brasil – 2000.
- [29] EDENHOFER, B. **Physical and metallurgical aspects of ion Nitriding, Heat Treat. Met.**, I (1) (1974) p.23.
- [30] KIM, S.K. **Characteristic of martensitic stainless steel nitrided in a low pressure RF plasma**. Surface and Coatings Technology, v.163-164, 2003, p.380 – 385.
- [31] **Sputtering in the Surface Analysis of Solids a Discussion of some Problems** – Coburn, J.W – J. Vac. Sci. Technol. Vol. 13,5, 1976, p.1037 – 1044.
- [32] LIANG, W., J. SHIJUN, E S. JUNCAI. **Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel**. Surface & Coatings Technology, 2006, p. 5067 – 5070.
- [33] LARISCH, B.;BRUSKY,U.;SPIES, H. J. **Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures**. Surface and Coatings Technology. V.116-119, 1999, p.205 – 211.
- [34] BLAWERT, C., MORDIKE, B.L., COLLINS, G.A., SHORT, K.T., TENDYS, J. **Influence of Process Parameters on the Nitriding of Steels by Plasma Immersion Ion Implantation**. Surface & Coatings Technology, 1998, p. 240 – 247.
- [35] RAD, H.F.; AMADEH, A.; MORADI, H. **Wear assessment of plasma nitrided AISI H11 steel**. Materials and Design 32, 2011, p.2635 – 2643.
- [36] INAL, O.T.; OZBAYSAL, K.; METIN, E.S.; PehlivanTurk, N.Y in: T. Spalvins, W.L. Kovacs (Eds.), **Proceedings of the 2nd International Conference on Ion Nitriding Carburizing**.18-20 September, 1989. Cincinnati, Ohio, USA, 1990, p. 147.
- [37] KURELO, B. C. E. S. **Nitretação de Aços Inoxidáveis: Austenítico (AISI316), Supermartensítico (HP13CR) e Martensítico (AISI420) por descarga luminosa e descarga luminosa com gaiola catódica**. Ponta Grossa, 2013. Dissertação Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- [38] DONG, H. **S-phase Surface Engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr Alloys**. International Materials Reviews, v.55, n.2, 2010, p. 65 – 98.
- [39] KIM, S.K. **Characteristic of martensitic stainless steel nitrided in a low pressure RF plasma**. Surface and Coatings Technology, v.163-164, 2003, p.380 – 385.

- [40] SUN, Y.; LI, X. Y.; BELL, T. **X-ray diffraction characterization of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels**. Journal of Materials Science, v34, 1999, p.4793 – 4802.
- [41] JACK, K.H. **The Iron-Nitrogen system: The Crystal structures of  $\epsilon$ -Phase Iron Nitrides**. Acta Cryst.,V.S, 1952 p. 401-411.
- [42] PINEDO, C. E. **Estudo morfológico e cinético da nitretação por plasma pulsado do aço inoxidável martensítico AISI 420**, São Paulo, 2000, Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [43] FRISK, K. A. **Thermodynamic Evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N Systems**. Div. of Physical Metallurgy – Royal Inst. of Technology, S- 10044 Stockholm, Sweden. Calphad v. 15, 1991, n° 1, p. 79 – 106.
- [44] MITTEMEIJER, E. J. & SOMERS, M.A.J.; **“Thermodynamics, Kinetics, and Process Control of Nitriding”**. Surface Engineering, V.13, n°6, 1997, p. 483 – 497.
- [45] PINEDO, C. **Tratamento Térmico e Superficial do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 Destinado a Moldes para Injeção de Polímeros Parte II – tratamento superficial**. 2° Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes - ABM, 21 a 23 de Setembro, São Paulo/SP.
- [46] ALLENSTEIN, A. N. **Modificação da Superfície Pela Introdução de Nitrogênio no Aço Inoxidável Martensítico Utilizado em Componentes Hidráulicos**. Curitiba, 2011. Tese (Doutorado Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Ciências dos Materiais) Universidade Federal do Paraná.
- [47] PINEDO, C. E. MONTEIRO, W. A. **Tratamento térmico e de nitretação sob plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420**. Technol. Metal. Mater. Miner. São Paulo, v.8, 2011, p.86 – 90.
- [48] PINEDO, C E., **Nitretação por plasma de aços inoxidáveis**. Metalurgia & Materiais, 2004, p. 162 – 164.
- [49] MARINESCU I. **Preface - Tribology of Abrasive Machining Processes**, 2004, Pages vii-x, Ohio.
- [50] STACHOWIAK, G.W. **Mechanisms and Practice**. Wear – Materials. England. 2006, p.478.
- [51] LUDEMA, K.C. **Selecting material for Wear resistance**. Wear of Materials 1981.
- [52] BAYER, R. G. **Mechanical Wear Prediction and Prevention**. 1ª. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 1994, p. 657.
- [53] KOTECKI, D.J., OGBORN, J.S. **Abrasion Resistance of Iron-Based Hard facing Alloys**. Welding Journal, EUA, 1995, p. 269 – 278.
- [54] HUTCHINGS , I. M. **Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials**, London, Edward Arnold, 1992.

- [55] ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and Wear of Materials** – Tribology Series v. 10, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [56] MURRAY, M.J., MUTTON, P.J. and WATSON, J.D.: **Abrasive wear mechanisms in steels**. Wear of Materials 1979.
- [57] PINTAÚDE. G., **Análise dos Regimes Moderados e Severo de Desgaste Abrasivo utilizando Ensaio Instrumentados de Dureza**. São Paulo 2002. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [58] STACHOWIAK, G.W.; BATCHLOR, A.W. **Engineering Tribology**. The Netherlands: Tribology Series Elsevier, v. 24, 2003.
- [59] BUTTERY, T.C., ARCHARD, J.F. **Grinding and abrasive wear**. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers.1970, 185 p.537 – 552.
- [60] BUNDINSK, M. K. **Engineering Materials: Properties and Selection**. 6<sup>a</sup>ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999, p. 714.
- [61] AJAYI. O. O.; LUDEMA, K.C. **Surface damage of structural ceramics: Implications for wear modeling**. Wear, Mechanical Engineering Department, University of Michigan, Ann Arbo, 1988, p. 237 – 257.
- [62] HWANG, D. H.; KIM, D.E. and LEE, S.J. **Influence of wear particle interaction in the sliding interface on friction of metals**. Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Shinchondong 134, Seoul 120-749, South Korea Wear 225–229, 1999, pg. 427 – 439.
- [63] SERBINO, E. M. **Um estudo dos mecanismos de desgaste em disco de freio automotivo ventilado de ferro fundido cinzento perlítico com grafita lamelar**. São Paulo 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).
- [64] JACOBSON, S.; WALLEN, P. and HOGMARK, S. **Fundamental Aspects of Abrasive Wear Studied by a New Numerical Simulation Model**. Wear 123, 1988 p.207 – 223.
- [65] BRESSAN, J. D.; COMELI, F. W. **Estudo da resistência ao desgaste do aço AISI 420 tratado termicamente, nitretado e com revestimentos aspergidos de carboneto de cromo e níquel**. COBEM, 2001. Uberlândia/MG, dezembro/2001.
- [66] BLICKENS DERFER, R.; MADSEN, B.W. and TYLCZAK, J.H. **Comparison of Several Types of Abrasive Wear Tests**. Albany Research Center , Oregon p. 313 – 323.
- [67] AKONO, A. T.; ULM, F.J. **An improved technique for characterizing the fracture toughness via scratch test experiments**. Wear 313, 2014, p.117 – 124.
- [68] SANJUÁN, L. A. E.; JIMÉNEZ, L. B. V.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; **MICROSTRUCTURE AND SCRATCH TEST ON PLASMA NITRIDED AISI 410 STAINLESS STEEL** . ABM, 2013, v.68, p.81.

- [69] ARRAES, P.F de M. LIMA, B. H. MIKOS, W. L. **Caracterização da Seção Transversal de Sulcos Gerados em Superfícies a Partir do Teste de Riscamento (Scratch Test) Via Perfilometria Ótica 3D Sem Contato.** XIX Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica. 2014.
- [70] ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook: Friction, Lubrification, and Wear Technology** v.18, 1992, p. 820.
- [71] ADLER, T. A.; WALTERS, R. P. **Wear and scratch hardness of 304 stainless steel investigated with a single scratch test.** *Wear* 162-164, 1993, p. 713 – 720.
- [72] FAROKHZADEH, K.; EDRISY, A.; PIGOTT, G.; LIDSTER, P. **Scratch resistance analysis of plasma-nitrided Ti–6Al–4V alloy.** *Wear* 302, 2013, p. 845 – 853.
- [73] JIMÉNEZ, L. B. V.; SANJUÁN, L. A. E.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. **Efeito da nitretação a plasma em baixa temperatura do aço UNS S31803 sobre as propriedades tribológicas medidas em ensaio de esclerometria linear instrumentada.** *ABM*, v. 69, 2014.
- [74] CORUJEIRA GALLO, S., FIGUEROA, C. A. AND BAUMVOL, I. J. R. **Premature thermal fatigue failure of aluminium injection dies with duplex surface treatment.** *Materials Science and Engineering*, 2010, v. 527, p. 7764 – 7769.
- [75] SERGICI, O. A.; RANDALL, X. N. **Explaining the principles and the terminology of the scratch test.** *Advanced Materials & processes*, 2006, p. 41 – 43.
- [76] MARCHEV, K.; 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*. 1996, p. 229 – 233.
- [77] XI, Y. T.; LIU, D.; DONG, H. **Improvement of erosion and erosion–corrosion resistance of AISI420 stainless steel by low temperature plasma nitriding.** *Applied Surface Science*. 2008, p. 5953 – 5958.
- [78] ALLENSTEIN, A. N.; LEPIENSKI, C. M.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. **Improvement of the cavitation erosion resistance for low-temperature plasma nitride CA-6NM martensitic stainless steel.** *Wear*, 2013, p. 159 – 165.
- [79] 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*, 2006, p. 479 – 485.
- [80] SUN, Y.; BELL, T.; WOOD, G.; **Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel.** *Wear*, 1994, p. 131 – 138.
- [81] ESFANDIARI, M.; DONG, H. **Plasma surface engineering of precipitation hardening stainless steels.** *Surface Engineering*, 2006, v.22, p. 86 – 91.
- [82] TUCKART, W.; INSAUSTI, J.; FORLERER, E.; LURMAN, L. **Sliding behavior of ion nitrided AISI 420 stainless steel.** *Surface Engineering*, 2005, v.21, p. 463 – 468.

- [83] 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, 2008, v.21, p.21 – 29.
- [84] YANG, J.; LUI, Y.; YE, Z.; YANG, D.; HE, S. **Microstructural and tribological characterization of plasma – and gas-nitrided 2Cr13 steel in vacuum.** Materials and Design. 2011, p. 808 – 814.
- [85] ÇETIN, A.; TEK, Z.; ÖZTARHAN, A.; ARTUNÇ, N. **A comparative study of single and duplex treatment of martensitic AISI 420 stainless steel using plasma nitriding and plasma nitriding-plus-nitrogen ion implantation techniques.** Surface & Coatings Technology, 2007, p. 8127– 8130.
- [86] WINCK, L.B.; FERREIRA, J.L.A.; ARAUJO, J. A.; MANFRINATO, M.D.; SILVA, C.R.M. **Surface nitriding influence on the fatigue life behavior of ASTM A743 steel type CA6NM.** Surface & Coatings Technology, 2013, p.844 – 850.
- [87] ALLENSTEIN, A. N.; LEPIENSKI, C.M.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. **Plasma nitriding using high H<sub>2</sub> content gas mixtures for a cavitation erosion resistant steel.** Applied Surface Science, 2013, p, 15-24.
- [88] MARTINS, M. A. **Esclerometria Linear do Aço ABNT 8550.** Congresso brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Aracajú, 2013.

## APÊNDICE 1 – RESULTADOS DA MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE

Os parâmetros utilizados para a medição de rugosidades foram:

- $S_q$ , é um parâmetro de dispersão, definido como a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios do perfil em relação ao plano médio;
- $S_{sk}$ , que indica a simetria da curva de distribuição de amplitudes em relação à linha média do perfil;
- $S_{ku}$ , que representa a curtose da distribuição de altura, ou nivelamento da distribuição de alturas dos picos, estatisticamente, se o valor é maior que zero então a distribuição em questão é mais alta, afunilada e concentrada que uma distribuição normal;
- $S_p$ , que representa a máxima altura dos picos;
- $S_v$ , que representa a profundidade máxima dos vales;
- $S_z$ , que corresponde aos valores de amplitude entre o mais alto pico e o mais profundo vale de cinco regiões da imagem;
- $S_a$ , que representa a média aritmética da rugosidade superficial;
- $S_{tr}$ , que representa a textura superficial;
- $S_{td}$ , que representa direção da textura;
- $S_{dq}$ , que representa a raiz quadrada média da inclinação da superfície topográfica avaliada; e
- $S_{ds}$ , que representa a densidade de cumes da superfície.

As medições de rugosidade obtidas durante o ensaio de desgaste tanto nas superfícies das amostras como também no interior das trilhas, na condição não-tratada, e nas condições de 6, 12 e 24 horas de tratamento para as temperaturas de estudo, estão apresentadas nas Tabelas 11, 12, 13 e 14. Os resultados apresentados referem-se à média de 3 medições realizadas, sendo o desvio padrão indicado entre parêntesis.

TABELA 11 - Comparativo das medições de rugosidade na superfície e no interior da trilha na condição não-tratada.

Condição/ Parâmetro	Não-tratada	
	Superfície	trilha
Sq ( $\mu\text{m}$ )	0,24 (0,01)	0,28 (0,02)
Ssk	-0,30 (0,05)	-0,41 (0,04)
Sku	4,13 (0,18)	2,10 (0,11)
Sp ( $\mu\text{m}$ )	0,87 (0,02)	0,59 (0,01)
Sv ( $\mu\text{m}$ )	0,99 (0,06)	0,84 (0,09)
Sz ( $\mu\text{m}$ )	1,86 (0,08)	1,44 (0,04)
Sa ( $\mu\text{m}$ )	0,18 (0,01)	0,24 (0,02)
Str	0,45 (0,33)	0,04 (0,22)
Std ( $^\circ$ )	1,69 (1,99)	0,35 (0,97)
Sdq	0,17 (0,01)	0,02 (0,02)
Sds (1/mm <sup>2</sup> )	18688 (659)	11285 (489)

TABELA 12 - Comparativo das medições de rugosidade na superfície e no interior da trilha por 6 horas de tratamento.

Condição/ Parâmetro	300°C		350°C		400°C	
	Superfície	trilha	Superfície	trilha	Superfície	trilha
Sq ( $\mu\text{m}$ )	0,24 (0,02)	0,06 (0,01)	0,31 (0,01)	0,18 (0,03)	0,30 (0,01)	0,18 (0,01)
Ssk	-0,24 (0,24)	0,25 (0,33)	-1,26 (0,57)	-0,32 (0,12)	-0,24 (0,35)	-0,22 (0,30)
Sku	4,94 (1,86)	3,24 (1,99)	13,1 (7,57)	5,08 (3,58)	5,13 (2,20)	3,15 (1,22)
Sp ( $\mu\text{m}$ )	1,00 (0,24)	0,32 (0,20)	1,24 (0,18)	1,12 (0,12)	1,20 (0,11)	0,64 (0,43)
Sv ( $\mu\text{m}$ )	1,14 (0,47)	0,21 (1,00)	2,94 (1,22)	0,95 (1,11)	1,43 (0,60)	0,79 (0,22)
Sz ( $\mu\text{m}$ )	2,15 (0,71)	0,54 (0,82)	2,58(0,15)	2,07 (0,87)	2,64 (0,71)	1,43 (0,99)
Sa ( $\mu\text{m}$ )	0,18 (0,01)	0,05 (0,02)	0,23 (0,01)	0,14 (0,01)	0,22 (0,01)	0,14 (0,02)
Str	0,60 (0,01)	0,11 (0,09)	0,26 (0,15)	0,22 (0,11)	0,67 (0,09)	0,72 (0,01)
Std ( $^\circ$ )	176 (1,76)	0,34 (2,23)	154 (23,7)	0,57 (2,12)	6,16 (4,86)	72,2 (1,12)
Sdq	0,18 (0,01)	0,02 (0,02)	0,22 (0,01)	0,07 (0,01)	0,21 (0,01)	0,08 (0,03)
Sds (1/mm <sup>2</sup> )	22991 (367)	9587 (188)	19972 (684)	10953 (239)	21816 (786)	10318 (213)

TABELA 13 - Comparativo das medições de rugosidade na superfície e no interior da trilha por 12 horas de tratamento.

Condição/ Parâmetro	300 °C		350 °C		400 °C	
	Superfície	trilha	Superfície	trilha	Superfície	trilha
Sq ( $\mu\text{m}$ )	0,25 (0,01)	0,09 (0,03)	0,27 (0,01)	0,16 (0,02)	0,33 (0,01)	0,30 (0,02)
Ssk	-0,35 (0,12)	-1,75 (0,24)	-0,02 (0,01)	-0,53 (0,13)	-0,09 (0,20)	-0,18 (0,10)
Sku	4,46 (0,39)	19,8 (3,11)	3,75 (0,04)	3,72 (0,07)	4,47 (0,98)	3,11 (0,05)
Sp ( $\mu\text{m}$ )	0,95 (0,01)	0,60 (0,03)	1,02 (0,02)	0,59 (0,04)	1,41 (0,46)	1,15 (0,31)
Sv ( $\mu\text{m}$ )	1,50 (0,53)	1,00 (0,40)	0,98 (0,01)	1,00 (0,11)	1,39 (0,18)	0,95 (0,22)
Sz ( $\mu\text{m}$ )	2,08 (0,12)	1,60 (0,52)	2,01 (0,04)	1,59 (0,08)	2,80 (0,64)	2,10 (0,29)
Sa ( $\mu\text{m}$ )	0,19 (0,01)	0,06 (0,01)	0,21 (0,02)	0,13 (0,02)	0,25 (0,01)	0,24 (0,03)
Str	0,16 (0,05)	0,10 (0,08)	0,78 (0,03)	0,72 (0,02)	0,41 (0,24)	0,05 (0,01)
Std ( $^\circ$ )	117 (0,55)	179 (3,02)	6,49 (3,97)	15,2 (3,50)	5,41 (3,39)	119 (0,57)
Sdq	0,18 (0,01)	0,03 (0,01)	0,20 (0,01)	0,08 (0,01)	0,21 (0,01)	0,11 (0,02)
Sds (1/mm <sup>2</sup> )	21244 (164)	7935 (343)	20802 (861)	9961 (177)	19828 (115)	11014 (256)

TABELA 14 - Comparativo das medições de rugosidade na superfície e no interior da trilha por 24 horas de tratamento.

Condição/ Parâmetro	300 °C		350 °C		400 °C	
	Superfície	trilha	Superfície	trilha	Superfície	trilha
Sq ( $\mu\text{m}$ )	0,31 (0,03)	0,14 (0,05)	0,37 (0,03)	0,17 (0,07)	0,42 (0,04)	0,33 (0,02)
Ssk	-0,76 (0,12)	-0,26 (0,11)	-0,33 (0,29)	-0,39 (0,15)	-1,53 (1,15)	-0,38 (0,90)
Sku	8,32 (0,19)	4,05 (0,33)	4,29 (0,74)	3,51 (0,58)	4,03 (0,23)	3,92 (0,21)
Sp ( $\mu\text{m}$ )	1,10 (0,03)	0,58 (0,10)	1,35 (0,18)	0,64 (0,20)	1,85 (0,63)	1,33 (0,88)
Sv ( $\mu\text{m}$ )	2,70 (1,22)	0,98 (1,00)	1,58 (0,21)	0,73 (1,21)	3,58 (1,55)	1,41 (0,99)
Sz ( $\mu\text{m}$ )	3,81 (1,19)	1,56 (0,66)	2,94 (0,36)	1,38 (0,24)	5,43 (2,18)	2,75 (1,33)
Sa ( $\mu\text{m}$ )	0,21 (0,01)	0,11 (0,07)	0,28 (0,02)	0,14 (0,04)	0,29 (0,01)	0,25 0,01()
Str	0,20 (0,31)	0,21 (0,28)	0,19 (0,15)	0,68 (0,19)	0,31 (0,28)	0,12 (0,20)
Std ( $^\circ$ )	132 (76,0)	107 (1,87)	175 (2,40)	68,7 (1,66)	178 (0,35)	56,7 (0,88)
Sdq	0,21 (0,01)	0,06 (0,01)	0,23 (0,01)	0,09 (0,01)	0,22 (0,01)	0,19 (0,02)
Sds (1/mm <sup>2</sup> )	23786 (422)	9994 (213)	21821 (412)	11392 (298)	19776 (762)	30302 (882)

## ANEXO 1 – FASES DO DIFRATOGRAMA

A Tabela 15 abaixo apresenta as fichas utilizadas para a interpretação das fases presentes nos difratogramas.

TABELA 15 - Ficha JCPDS para os padrões de DRX estudados.

Ficha JCPDS 34-0396 (Fe- $\alpha$ )						
2 Theta – ficha	2 Theta - medido	h	k	l	Intensidade	
44,4836	44,66	1	1	0	100	
64,7775	64,8	2	0	0	20	
81,9832	82,16	2	1	1	50	
98,4718	98,7	2	2	0	18	
115,758	115,86	3	1	0	30	

Ficha JCPDS 33-0397 (Fe- $\gamma$ )						
2 Theta – ficha	2 Theta - medido	h	k	l	Intensidade	
43,5817	43,78	1	1	1	100	
50,7908	50,88	2	0	0	45	
74,6972	74,7	2	2	0	26	
90,6943	90,9	3	1	1	30	

Ficha JCPDS 73-2103 (Fe <sub>24</sub> N <sub>10</sub> )						
2 Theta – ficha	2 Theta - medido	h	k	l	Intensidade	
30,39	30,84	2	0	1	25	
39,06	38,78	2	2	0	171	
41,54	41,22	0	0	2	229	
46,16	46,58	-1	-1	2	1	
58,34	58,16	-2	-2	2	159	
70,77	70,8	6	0	0	122	
87,54	86,76	-4	-4	1	67	

Ficha JCPDS 1-1236 (Fe <sub>3</sub> N)						
2 Theta – ficha	2 Theta - medido	h	k	l	Intensidade	
76,08	77,44	1	0	3	25	
96,5743	97,54	2	0	2	5	

Ficha JCPDS 76-2494 (CrN)						
2 Theta – ficha	2 Theta - medido	h	k	l	Intensidade	
37,59	37,92	1	1	1	846	
76,2	76,96	3	1	1	183	

Ficha JCPDS 79-2159 (Cr <sub>2</sub> N)						
2 Theta – ficha	2 Theta - medido	h	k	l	Intensidade	
87,16	86,96	0	0	4	19	
37,83	38,42	1	1	0	146	