

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Marcos Dorigão Manfrinato

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI
321 NITRETADO E NITROCEMENTADO A PLASMA SOB SOLICITAÇÕES DE
DESGASTE, CORROSÃO E FADIGA**

Sorocaba

2023

Marcos Dorigão Manfrinato

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI
321 NITRETADO E NITROCEMENTADO A PLASMA SOB SOLICITAÇÕES DE
DESGASTE, CORROSÃO E FADIGA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência dos Materiais para obtenção do título
de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientação: Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga

Coorientadora: Profa. Dra. Odila Florêncio

Financiamento: sem bolsa

Sorocaba

2023

Marcos Dorigão, Manfrinato

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO AISI 321 NITRETADO E
NITROCEMENTADO A PLASMA SOB SOLICITAÇÕES
DE DESGASTE, CORROSÃO E FADIGA / Manfrinato
Marcos Dorigão -- 2023.
170f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Andrea Madeira Kliauga

Banca Examinadora: Adriana de Oliveira Delgado Silva,
Pedro Augusto de Paula Nascente, Pedro Augusto de
Paula Nascente, Carlos Eduardo Pinedo

Bibliografia

1. Comportamento Mecânico. 2. Nitretação e
Nitrocementação a Plasma. 3. Tribologia. I. Marcos
Dorigão, Manfrinato. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Marcos Dorigão Manfrinato, realizada em 01/09/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente (UFSCar)

Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado (USP)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Pinedo (UMC)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Luciana e meus pais Emilio e Ledersi

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Professora Dra. Andrea Madeira Kliuga pela paciência, ajuda para realizar os ensaios no DEMA-UFSCar e ampla ajuda na discussão dos resultados experimentais.

Agradeço a minha Coorientadora Professora Dra. Odila Florêncio pela ajuda nos ensaios de microdureza, leitura da tese e artigos e pelas críticas construtivas no trabalho.

Agradeço a minha esposa Luciana Sgarbi Rossino pela dedicação, apoio e companheirismo para conseguirmos crescer juntos.

Agradeço a meus pais por incentivar e demonstrar que a educação pode mudar o mundo. As minhas irmãs, meus cunhados e sobrinhos pelo carinho e incentivo,

Agradeço a Professora Dra. Idaina Vieira Aoki do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP por ajudar nos ensaios de polarização cíclica e a realizar a discussão dos resultados.

Agradeço ao Prof. Dr Roberto Carlos Veja Moron da Universidade Tecnológico Nacional do México pela realização dos ensaios de fadiga por contato esférico e os testes de riscamento.

Agradeço ao Senhor Flávio A. Luiz da empresa VAS Tecnologia Industrial pela realização das análises de tensões residuais compressivas utilizando o equipamento portátil modelo μ -X360s da marca Pulstec,

Agradeço aos membros do LABTes da FATEC Sorocaba, Larissa Solano, Miguel, Rodrigo, Felipe, Andressa, Cesinha, Rafael, Karine, Otávio, Lucas Mairinque, Maria, Hugo, João, Leandro e Maicon pela amizade, ajuda para realizar os ensaios, utilizar os softwares de análise de resultados e preparação de amostras. Agradeço a FATEC Sorocaba pela utilização dos laboratórios,

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM, da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, campus Sorocaba, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

EPÍGRAFE

“Os analfabetos do século 21 não serão aqueles que não sabem ler e escrever, mas aqueles que não sabem aprender, desaprender e reaprender.” Alvin Toffler

PREÂMBULO

Esta tese produziu os seguintes frutos:

Artigos de pesquisa:

MANFRINATO, M.D.; de ALMEIDA, L.S.; ROSSINO, L.S.; KLIAUGA, A.M.; MELO-MÁXIMO, L.; MELO-MÁXIMO, D.V.; MÓRON, R.C.. Scratch testing of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 321 steel: Influence of the treatment temperature. *Materials Letters*, v. 317, 2022, doi:10.1016/j.matlet.2022.132083.

MANFRINATO, M.D., ROSSINO, L.S., KLIAUGA, A.M., ESCOBAR-HERNÁNDEZ, MELO-MÁXIMO, J., RODRÍGUEZ-CASTRO, G. A., MORÓN, R. C.. Effect of treatment temperature on the cyclic spherical contact behavior of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 321 steel. *Journal Materials Research and Technologies*. Submetido.

MANFRINATO, M.D., ROSSINO, L.S.; KLIAUGA, A.M.; FLORÊNCIO, O.. Mechanical Properties of Indentation in Plasma Nitrided and Nitrocarburized Austenitic Stainless Steel AISI 321. *Advances in Mass and Thermal Transport in Engineering Materials IV*. Artigo aceito para publicação.

Apresentação em Congressos/Workshops:

MANFRINATO, M.D.; RODRIGUES, R.S.E.; PINTO, A.L.O.; ROSSINO, L.S.; KLIAUGA, A.M.. Estudo das propriedades tribológicas e em corrosão do aço inoxidável AISI 321. In I Congresso de Engenharia da Rede PDIMat – engBRASIL 2020, online. Natal/RN. Anais, 2020 disponível em <http://www.redepdimat/engbrasil2020>.

MANFRINATO, M.D.; ROSSINO, L.S.; KLIAUGA, A.M.; CASTRO, G.A.R.; HERNÁNDEZ, J.E.; MÓRON, R.C.. Contact fatigue assessment of nitrided AISI 321 steel. In XLIII CBrAVIC – Congresso Brasileiro de Vácuo na Indústria e na Ciência, Sorocaba/SP. Anais, 2022.

MANFRINATO, M.D.; de ALMEIDA, L.S.; ROSSINO, L.S.; KLIAUGA, A.M.; A.M.; MELO-MÁXIMO, L.; MELO-MÁXIMO, D.V.; MÓRON, R.C.. Pruebas de crackten acero AISI 321 nitrurado y nitrocarburizado: efecto de la temperatura de tratamiento. In VIII

Simposio Nacional y 1° Reunión Latinoamericana de Ingeniería de Superficies y Tribología 2022, online. Ciudad del México/Mexico. Anais, 2022

MANFRINATO, M.D., ROSSINO, L.S., KLIAUGA, A.M., FLORÊNCIO, O.. Stainless steel AISI 321 plasma nitrided and nitrocarburized. In 19th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids – DSL2023. Heraklion/Crete Greece. Anais, 2023.

MANFRINATO, M.D., ALMEIDA, L.S., MÓRON, R.C., FLORÊNCIO, O., ROSSINO, L.S. AND KLIAUGA, A.M.. Effect of Plasma Nitriding on Resistance to Microwear and Fatigue of AISI 321 Stainless Steel. In 4th International Brazilian Conference on Tribology – TRIBoBR 2023. Vitória/ES, Anais, 2023

RESUMO

MANFRINATO, Marcos Dorigão. Estudo do Comportamento do Aço Inoxidável Austenítico AISI 321 Nitretado e Nitrocementado a Plasma Sob Solicitações de Desgaste, Corrosão e Fadiga. 2023, 170p..Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2023.

O aço inoxidável austenítico AISI 321 é utilizado na indústria química, petroquímica e fertilizantes, pois pode operar em temperaturas altas (acima de 600 °C) e sob meios corrosivos. Contudo, apresenta propriedades tribológicas reduzidas. Os tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação a plasma são utilizados para aumentar a dureza superficial, resistência à fadiga, resistência ao desgaste e não deteriorar a sua resistência à corrosão pré-existente. Os parâmetros de tratamento como tempo, temperatura, mistura gasosa e pressão podem alterar a composição da camada formada nos tratamentos de nitretação e nitrocementação a plasma. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência das temperaturas de nitretação e nitrocementação a plasma na formação, microestrutura e ductilidade das camadas no aço inoxidável austenítico AISI 321 e verificar seu desempenho quando submetidos à corrosão por polarização cíclica, microdesgaste abrasivo com esfera fixa, fadiga por flexão rotativa, fadiga por contato esférico e teste de riscamento múltiplo e de indentações. A difração de raios-X demonstrou que a fase da austenita expandida rica em solutos intersticiais (nitrogênio e carbono) se formou nas superfícies tratadas a 400 °C e, que para os tratamentos de 500 °C, houve a decomposição dessa fase em CrN e γ' -Fe₄N. A expansão da rede cristalina a 400 °C foi maior para as amostras nitrocementadas do que para as nitretadas, as duas amostras apresentaram a mesma profundidade de camada. A 500°C a profundidade de camada foi maior para as amostras nitrocementadas, assim como foi maior a dureza da camada. No ensaio de corrosão por polarização cíclica em meio de 3,5% de NaCl, o tratamento de nitrocementação apresentou o maior potencial de corrosão (E_{corr}) e maior potencial de pite (E_{pite}) em relação aos demais tratamentos, portanto apresentando a maior resistência a corrosão. A resistência a corrosão foi menor para os tratamentos realizados a 500°C em relação ao material de base. Para os ensaios de comportamento mecânico e de desgaste, todas as camadas obtiveram melhor desempenho do que o material de base. Nas medidas de nanodureza as relações entre dureza (H) e módulo aparente (E), as relações H/E e H³/E² indicam a capacidade de deflexão, a capacidade de absorver energia elástica e o trabalho plástico. A camada nitrocementada a 400 °C apresentou maior ductilidade e maior capacidade de deformação, sem apresentar deslocamento ou trincas, o que resultou em melhor desempenho no ensaio de fadiga de contato esférico, a menor taxa de desgaste 3,95x10⁻⁷ mm³/Nm, alto limite de fadiga (280 MPa), pois a camada apresenta maior trabalho plástico na superfície. Na resistência ao microdesgaste, os tratamentos a 500 °C apresentaram menor resistência ao desgaste que os tratamentos realizados a 400 °C devido a maior fragilidade resultante da decomposição da austenita expandida em γ' -Fe₄N e CrN. O microtrincamento e deslocamento da camada foram os mecanismos de desgaste observados nos ensaios de microdesgaste abrasivo com esfera fixa, fadiga por flexão rotativa, fadiga de contato esférico e teste de riscamento múltiplo. A camada nitrocementada à 500 °C apresentou maior limite de fadiga (285MPa) pois apresentou a maior espessura de camada, menor gradiente de transição e dureza ao longo da camada, maior dureza e por isso provavelmente apresenta o maior nível de tensão residual compressiva que colaboraram para esse maior valor. O tratamento híbrido de difusão de nitrogênio e carbono, nitrocementação, à 400 °C apresentou o melhor desempenho no ensaio de corrosão, fadiga por contato esférico, microdesgaste abrasivo e teste de riscamento pois a camada apresenta maior ductilidade.

Palavras-chave: Nitretação à plasma, Nitrocementação à plasma, Microdesgaste, Corrosão, Fadiga por flexão rotativa, fadiga por contato esférico, teste de riscamento, AISI 321.

ABSTRACT

MANFRINATO, Marcos Dorigão. Study of the Behavior of Austenitic Stainless Steel AISI 321 Nitrided and Plasma Nitrocarburized Under Wear, Corrosion and Fatigue. 2023, 170p.. Doctoral Thesis in Materials Science – Federal University of São Carlos, Sorocaba Campus, Sorocaba, 2023.

The AISI 321 austenitic stainless steel is used in the chemical, petrochemical and fertilizer industries, as it can operate at high temperatures (above 600 °C) and under corrosive media. However, it has poor tribological properties. Thermochemical plasma nitriding and nitrocarburizing treatments are used to increase surface hardness, fatigue resistance, wear resistance and not deteriorate its pre-existing corrosion resistance. Treatment parameters such as time, temperature, gas mixture and pressure can change the composition of the layer formed in plasma nitriding and nitrocarburizing treatments. The present work aimed to evaluate the influence of plasma nitriding and nitrocarburizing temperatures on the formation, microstructure and ductility of layers in AISI 321 austenitic stainless steel and verify their performance when subjected to cyclic polarization corrosion, abrasive microwear with fixed sphere, rotary bending fatigue, spherical contact fatigue and multiple scratching and indentation tests. X-ray diffraction demonstrated that the expanded austenite phase rich in interstitial solutes (nitrogen and carbon) formed on the surfaces treated at 400 °C and that, for treatments at 500 °C, this phase decomposed into CrN and γ' -Fe₄N. The expansion of the crystal lattice at 400 °C was greater for the nitrocemented samples than for the nitrided ones, both samples had the same layer depth. At 500 °C, the layer depth was greater for the nitrocemented samples, as was the layer hardness. In the cyclic polarization corrosion test in a medium of 3.5% NaCl, the nitrocarburizing treatment showed the highest corrosion potential (E_{corr}) and the highest pitting potential (E_p) about the other treatments, therefore presenting the greatest resistance to corrosion. Corrosion resistance was lower for treatments carried out at 500 °C to the base material. For mechanical behavior and wear tests, all layers performed better than the base material. In nanohardness measurements, the relationships between hardness (H) and apparent modulus (E), the H/E and H³/E² relationships indicate the deflection capacity, the capacity to absorb elastic energy and plastic work. The nitrocemented layer at 400 °C showed greater ductility and greater deformation capacity, without showing spalling or cracking, which resulted in better performance in the spherical contact fatigue test, the lowest wear rate 3.95x10⁻⁷ mm³/Nm, high fatigue limit (280 MPa), as the layer presents greater plastic work on the surface. In terms of resistance to microwear, treatments at 500 °C showed lower wear resistance than treatments carried out at 400 °C due to greater brittleness resulting from the decomposition of expanded austenite into γ' -Fe₄N and CrN. Microcracking and peeling of the layer were the wear mechanisms observed in the abrasive microwear tests with a fixed sphere, rotary bending fatigue, spherical contact fatigue and multiple scratching tests. The layer nitrocemented at 500 °C presented a higher fatigue limit (285 MPa) as it presented the greatest layer thickness, lowest transition gradient and hardness throughout the layer, greatest hardness and therefore probably presents the highest level of compressive residual stress that contributed to this greater value. The hybrid treatment of nitrogen and carbon diffusion, nitrocarburizing, at 400 °C showed the best performance in the corrosion test, spherical contact fatigue, abrasive microwear and scratching test as the layer has greater ductility.

Keywords: Plasma nitriding, Plasma nitrocarburizing, Microwear, Corrosion, Rotary bending fatigue, spherical contact fatigue, scratch test, AISI 321.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação genérica das técnicas de revestimento utilizados pela engenharia de superfície.	16
Figura 2 - Perfis qualitativos de nitrogênio e carbono em função da espessura da camada formada em aço inoxidável austenítico para o tratamento de: (a) nitretação a plasma; (b) cementação a plasma; (c) nitrocementação a plasma.	19
Figura 3 -Perfil da camada nitrocementada a plasma no aço inoxidável austenítico AISI 316L com uma mistura gasosa de 10% N ₂ e o restante de CH ₄ , HCN e NH ₃	19
Figura 4 – Reações superficiais que ocorrem durante a nitretação a plasma de um aço carbono proposto pelo modelo de Kölbel.....	20
Figura 5– Composição esquemática da camada nitretada para um aço carbono - camada composta na superfície e logo abaixo a camada de difusão.	21
Figura 6–Diagrama isotérmico de fases Fe-C-N a 500°C.....	22
Figura 7– Diagrama de fase isotérmico para 15% Cr-Fe-N-C para temperatura de 700°C.....	22
Figura 8 -Variação do teor de metano na nitrocementação a plasma em relação a espessura da camada híbrida de austenita expandida rica em nitrogênio e em carbono, para tratamento realizados a 430 °C por 5 horas	23
Figura 9– Mecanismo de crescimento da camada nitretada no aço inoxidável austenítico em temperatura abaixo de 600°C.	25
Figura 10–Curvas de temperatura limiar em função do tempo de nitretação para os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, AISI 316 e AISI 321.....	31
Figura 11–Variáveis no processo de desgaste.	32
Figura 12–Classificação dos processos de desgaste pelos modos de desgaste.....	33
Figura 13 – Tipos de micromecanismos de desgaste.	34
Figura 14–Método esquemático do teste de riscamento.....	35
Figura 15–Exemplo esquemático de dano progressivo no teste de riscamento com carga progressiva.....	36
Figura 16 – Atlas com os defeitos do teste de riscamento.....	37
Figura 17–Equipamento de ensaio de desgaste microabraivo por (a) esfera rotativa fixa; (b) esfera rotativa livre.	38
Figura 18–Esquema do funcionamento de um equipamento de microdesgaste abrasivo por esfera fixa.	39

Figura 19 – Imagens da cratera de desgaste (a) cratera de desgaste analisada com perfilometria optica e (b) profundidade da cratera.	39
Figura 20 – Superfície da cratera analisada com MEV geradas por ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera rotativa apresentam marcas de (a) desgaste abrasivo por riscamento e (b) desgaste abrasivo por rolamento.....	40
Figura 21–Comportamento do coeficiente de desgaste (k) em função do tempo de ensaio e indicação da obtenção do regime permanente de desgaste	41
Figura 22 – Determinação da taxa de desgaste (k) por regressão linear.	42
Figura23 – A configuração do ensaio de fadiga de contato esférico incluindo o anel/cone assimétrico e as trincas laterais.....	43
Figura24 – Modelos de contatos mecânicos.....	44
Figura 25–Esquema de evolução da zona deformada plasticamente por debaixo da indentação para (a) $p_0 = p_y$; (b) $p_0 > p_y$ e (c) $p_0 \gg p_y$	45
Figura 26 - Esquema da estrutura de bicamada mostrando as transições do modo de fratura na camada frágil: (I) trinca em cone na superfície superior (revestimentos espessos), (II) trinca em anel na superfície superior e trinca radial na superfície inferior (revestimentos finos) e (III) trincas concêntricas através do anel de espessura (filmes finos).....	46
Figura 27 – Mapas de mecanismos de desgaste. (a) para o aço BS970,905M39 não tratado. (b) para nitretação a gás do aço BS970,905M39.	50
Figura 28 - Mapas de desgaste comparando o comportamento do desgaste por deslizamento a seco sob várias cargas e velocidades de deslizamento para (a) aço inoxidável 316L não tratado e (b) aço inoxidável 316L cementado; linhas de contorno representam volume de material perdido por desgaste(mm^3) para várias condições	51
Figura 29 -Efeito da superposição das tensões aplicada e residual. (a) distribuição de tensão em um eixo sob flexão; (b) perfil de distribuição típico das tensões residuais compressivas; (c) perfil resultante da superposição das tensões aplicada e residual.	57
Figura 30 –Nitretação a gás do aço inoxidável austenítico AISI 321 a 420°C por 4 horas. (a) curva SN de fadiga, (b) tensões residuais compressivas ao longo da camada nitretada.	58
Figura 31 - Formas de corrosão conforme sua aparência e diferentes causas de ataque.....	62
Figura 32 -Seção transversal das diferentes morfologias de pites.....	62
Figura 33 -Processo autocatalítico ocorrendo em corrosãopor pite.	63
Figura 34–Polarização Potenciodinâmica. (a) Arranjo esquemático para levantamento das curvas de polarização (MORETO, 2012) e (b) detalhes esquemático da célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo(MORONA, 2007).	64

Figura 35-Curva potenciodinâmica para corrosão passiva.....	65
Figura 36– Curvas de polarização para meio eletrolítico de 5% de NaCl do aço inoxidável austenítico AISI 316L para corpos de prova não tratados e nitretados a plasma em diferentes temperaturas.....	67
Figura 37–Fluxograma das etapas de trabalho.	70
Figura 38–Figura esquemática dos componentes de um equipamento de nitretação às plasma.	72
Figura 39 –Equipamento de nitretação a plasma do LABTES da FATEC Sorocaba utilizado nesse trabalho.	73
Figura 40–Esquema ilustrativo do equipamento de microdesgaste abrasivo de esfera fixa. ...	76
Figura 41-Diagrama esquemático que ilustra a geometria da calota formada pelo ensaio de microdesgaste.	77
Figura 42–Princípio do ensaio de indentação VDI 3198.....	79
Figura 43–Máquina de ensaio de fadiga de contato eletrodinâmica na marca MTS Acumen 1500N pertencente ao laboratório do grupo de engenharia de superfície do IPN Azcapotzalco-México.....	79
Figura 44–Geometria e dimensões do corpo de prova de tração de acordo com a norma ASTM E8M-16.....	80
Figura 45 –Máquina de fadiga por flexão rotativa da marca Fatigue Dynamics Inc. modelo RBF 200. Vista frontal do equipamento pertencente ao DEMA-UFSCar.....	81
Figura 46–Geometria e dimensões do corpo de prova de fadiga por flexão rotativa de acordo com a norma ASTM E466-16.	83
Figura 47–Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da camada (a) nitretada a 400 °C por 6 horas, (b) nitrocementada a 400 °C por 6 horas, (c) nitretada a 500 °C por 6 horas e (d) nitrocementada a 500 °C por 6 horas.	84
Figura 48 – Microscopia eletrônica por varredura da camada nitretada a plasma na temperatura de 500°C por 6 horas para o aço inoxidável austenítico AISI 321 (a) imagem da camada, (b) pontos de análise pontual EDS e (c) análise química em percentagem em massa e atômica. Ataque com água régia	86
Figura 49– Mapa MEV/EDS da camada nitretada a plasma na temperatura de 500°C após 6 horas.	87
Figura 50 – Análise MEV/EDS pontual para amostra nitrocementada a plasma a temperatura de 500 °C por 6 horas.	88

Figura 51 - Micrografias e respectiva linha EDS análise ao longo da camada para(a) nitretação a 400 °C; (b) nitrocementação a 400 °C; (c) nitretação a 500 °C e (d) nitrocementação a 500 °C.	89
Figura 52- Espessura da camada formada em função da dureza superficial para os tratamentos de nitretação e nitrocementação a 400°C e 500°C.	91
Figura 53– Difractogramas de raios-X e refinamento de dados utilizando o método Rietveld para os tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação a plasma (400°C e 500°C) e o metal de base.	93
Figura 54 – Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em meio de 3,5% NaCl para o aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento e nitretado e nitrocementado a plasma a 400 °C e 500 °C.	96
Figura 55 – MEV da região após a polarização cíclica do MB AISI 321, destaque para corrosão ao redor do TiN.	99
Figura 56 – Superfície do corpo (a) NC500°C, (b) N400°C e (c) AISI 321	100
Figura 57–Curvas força penetração obtidas por nanoindentação para (a) N400°C, (b) N500°C, (c) NC400°C e (d) NC500°C.	101
Figura 58 – Nanoindentação ao longo da camada formada durante os tratamentos termoquímicos, (a) perfil de microdureza e(b) perfil do trabalho plástico e perfil do trabalho total.	103
Figura 59 – Gráfico do volume removido em função da distância percorrida para o aço inoxidável austenítico AISI 321 na condição (a) sem tratamento e nitretado e nitrocementado em diferentes temperaturas, (b) nitretado e nitrocementado em diferentes temperaturas.	105
Figura 60 – Regressão linear com auxílio do software Origin® versão estudante para (a) todos os tratamentos e o material sem tratamento e (b) apenas as que foram nitretadas e nitrocementada a plasma à 400 °C e 500 °C.	106
Figura 61 – Coeficiente de atrito obtido durante os ensaios microabrasivos realizados nas quatro camadas e no metal de base (AISI 321).	108
Figura 62-Micrografias ópticas obtidas após os ensaios de desgaste microabrasivo: (a) N400°C, (b) NC400°C, (c) MB, (d) N500°C e (e) NC500°C.	109
Figura 63 – O ponto de ensaio de microdesgaste abrasivo com esfera fixa das amostras nitretada e nitrocementada a plasma no mapa de desgaste proposto por Kato e colaboradores.	109
Figura 64–Formação de óxido e ferro na calota de desgaste para (a) N400°C ensaiado por 25 minutos e (b) NC500°C ensaiada por 20 minutos.	110
Figura 65- Análise química pontual com auxílio do MEV/EDS para a amostra nitrocementada a plasma a 400°C com 15 minutos de ensaio de desgaste abrasivo com esfera fixa.	110

Figura 66 – Perfis de profundidade residual adquiridos no centro das marcas de desgaste microabrasivo.	112
Figura 67 – Resultados do teste de riscamento, (a) aspecto da superfície após o teste de riscamento, (b) comportamento do coeficiente de atrito em cada condição de tratamento termoquímico; (c) profundidade residual deixada pelos sulcos; d) Detalhes de falha com auxílio do MEV.	113
Figura 68–Ensaio de riscamento múltiplo. (a) Trilhas produzida após 100 passagens do indentador; (b) superfície formada após 50 ciclos na camada nitrocementada a 400 °C, (c) perda de volume em função da quantidade de passes; (d) Mapas de contorno COF após 100 passadas de riscamento.	116
Figura 69 – Resultados da aplicação de carga estática amostras nitretada a plasma a 400 °C e 500 °C.	118
Figura 70- Resultados da aplicação de carga estática amostras nitrocementada a plasma a 400 °C e 500 °C.	119
Figura 71–Detalhe da aplicação da carga monotônica e os respectivos modos de falha da camada para cada temperatura de nitretação e nitrocementação a plasma.	120
Figura 72 – Diâmetro e profundidade residual em função da carga normal monotônica aplicada para as camadas nitretada e nitrocementada a plasma nas temperaturas de 400°C e 500°C..	122
Figura 73 – Resultados das impressões provocadas por fadiga de contato esférico com 40% da carga crítica para as camadas nitretada e nitrocementada a plasma na temperatura de 400°C e 500°C.	123
Figura 74 - Resultados das impressões provocadas por fadiga de contato esférico com 50% da carga crítica para as camadas nitretada e nitrocementada a plasma na temperatura de 400°C e 500°C.	124
Figura 75 - Resultados das impressões provocadas por fadiga de contato esférico com 60% da carga crítica para as camadas nitretada e nitrocementada a plasma na temperatura de 400°C e 500°C.	124
Figura 76 – Análise da superfície de contato da esfera com a camada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura para a melhor condição de ensaio NC400°C e pior condição NC500°C	126
Figura 77 – Tipos de defeitos apresentados na camada para cada tratamento termoquímico em função da carga cíclica e o número de ciclos.	127
Figura 78 – Curva tensão Deformação do aço inoxidável austenítico AISI 321.	128
Figura 79 – Fotografia nitretação a plasma de corpos de prova de fadiga rotativa. (a) nitretação a plasma à 400 °C aços inoxidável austenítico AISI 321, (b) detalhe do porto amostra com os berços para colocar os corpos de prova.	130

Figura 80–Gráfico comparativo da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento e com os tratamentos de nitretação e nitrocementação a plasma a 400 °C e 500 °C.	131
Figura 81–Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento.	132
Figura 82 - Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 nitretados a plasma a 400 °C por 6 horas.....	132
Figura 83 - Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 nitretados a plasma a 500 °C por 6 horas.....	133
Figura 84 - Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 nitrocementada a plasma a 400 °C por 6 horas.	133
Figura 85- Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 nitrocementada a plasma a 500 °C por 6 horas.	134
Figura 86– Aspecto macrográfico da superfície de fratura do corpo de prova MB-2 ensaiado com amplitude de carga de 200 MPa e fraturado com 8.474.000 ciclos.....	136
Figura 87 -Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova NC500-9ensaiado com amplitude de carga de 300 MPa e fraturado com 54.500 ciclos.....	137
Figura 88-Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova NC400-11ensaiado com amplitude de carga de 285 MPa e fraturado com 540.900 ciclos.	137
Figura 89 -Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova N400-3 ensaiado com amplitude de carga de 280MPa e fraturado com 165.800 ciclos.....	138
Figura 90 – Trinca superficial no corpo de prova próximo a região de fratura para o corpo de prova (a)NC400-11 amplitude de tensão de 290 MPa e 44.800 ciclos para falhar, (b) N500-3 amplitude e tensão 300MPa e 18.700 ciclos para falhar, (c) NC400-2 amplitude de tensão 300 MPa e 34.100 ciclos para falhar e (d) NC500-3 amplitude de tensão de 290 MPa e 54.500 ciclos para falhar,	139

Figura 91– Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova MB-2 ensaiado com amplitude de carga de 200 MPa e fraturado com 8.474.000 ciclos. 140

Figura 92 - Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova NC400-11 ensaiado com amplitude de carga de 285 MPa e fraturado com 540.900 ciclos. 140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos que reportam ensaio de desgaste para camadas nitretadas para aços inoxidáveis austeníticos.....	48
Tabela 2 – Principais causas do surgimento de tensões residuais.....	55
Tabela 3 – Relação de autores que apresentaram trabalhos de tratamento de superfície e realizaram ensaios de fadiga.....	59
Tabela 4 – Efeitos dos elementos de liga na resistência a corrosão por pite nos aços inoxidáveis austeníticos.....	66
Tabela 5 – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 321, segundo especificação da norma ASTM A276-23.....	71
Tabela 6 – Parâmetros utilizados para os tratamentos a plasma.....	73
Tabela 7 – Designação dos corpos de prova de fadiga por flexão rotativa.....	82
Tabela 8 – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 321 em percentagem em peso.....	84
Tabela 9 – Os parâmetros do refinamento Rietveld.....	92
Tabela 10 - Nível de expansão percentual da austenita expandida para a nitretação e nitrocementação a plasma utilizando difração de raios-X (Cu K α). Sendo 2θ - ângulo da reflexão no difratograma; FWHM - largura de pico à meia altura; $d(hkl)$ - distância interplanar calculada pela Lei de Bragg; a - parâmetro de rede CFC; %Ep - expansão relativa do reticulado com a austenita/ferro gama (JCPDS 33-0397).....	94
Tabela 11 – Cálculo da concentração de intersticial de nitrogênio e carbono.....	95
Tabela 12 – Resultados dos testes de nanoindentação.....	102
Tabela 13 – Valores da taxa de desgaste na região de regime permanente de desgaste para o aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento e nitretado e nitrocementado a plasma à 400 °C e 500 °C.....	106
Tabela 14 - Carga crítica para a camada nitretada e nitrocementada a plasma para as temperaturas de tratamento de 400°C e 500°C.....	114
Tabela 15 – Dados da curva tensão-deformação do aço inoxidável austenítico AISI 321 submetido ao ensaio de tração.....	128
Tabela 16 - Equação de linearização conforme norma ASTM E739 para cada tratamento realizado e para o metal de base.....	134
Tabela 17 – Comparação da eficiência das camadas produzidas em seu desempenho em cada tipo de ensaio realizado nessa tese.....	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos

DEMA – Departamento de Engenharia e Materiais

UNESP - Universidade Estadual Paulista

USP – Universidade de São Paulo

IPN – Instituto Politécnico Nacional do México

FATEC – Faculdade de Tecnologia

LABTes – Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície

AISI – American Iron and Steel Institute

ASTM – American Society of Testing Materials

RPM – Rotações por Minuto

COF – Coeficiente de Atrito

CVD –Chemical Vapor Deposition

PVD – Physical Vapor Deposition

HV – Dureza Vickers

PIB – Produto Interno Bruto

WC/Co – Carboneto de Tungstênio com Cobalto

SN – Tensão e Números de Ciclos para Falhar

MEV – microscópio eletrônico de varredura

EDS – espectroscopia por dispersão de elétrons

LISTA DE SIMBOLOS

mm^3 – milímetro cúbico

sccm – vazão em centímetro cúbico por minuto

Nm – Newton metro

m – metro

nm – nanômetro

μm - micrometro

W – Watts

HV – dureza Vickers

RPM – rotações por minuto

V – volume removido

k – taxa de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)

MPa – megapascal

GPa – gigapascal

COF – coeficiente de fricção

SCF – fadiga de contato esférico

Sa – amplitude do ciclo de tensão (MPa)

Sr – coeficiente de resistência à fadiga

2N – número de ciclos para falhar

b – expoente de resistência a fadiga

Fe – ferro

Cr – cromo

TiN – nitreto de titânio

CrN – nitreto de cromo

$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ – nitreto de ferro gama

$\epsilon\text{-Fe}_{3-2}\text{N}$ – nitreto de ferro épsilon

Å - Angstrom

H – nanodureza

E – módulo elástico

We – trabalho elástico

Ecorr – potencial de corrosão

Epite – potencial de pite

P_{cr} – carga crítica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	16
2.1 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE.....	16
2.1.1 TRATAMENTO TÉRMOQUÍMICOS.....	17
2.2 DESGASTE	31
2.2.1 Ensaio de Desgaste	34
2.2.1.1 Ensaio de Riscamento	34
2.2.1.2 Ensaio de Microdesgaste	38
2.2.1.2.1 Regime Permanente de Desgaste.....	41
2.2.1.3 Fadiga de contato esférico	42
2.2.3 Efeito da Nitretação e Nitrocementação no Microdesgaste Abrasivo	47
2.3 FADIGA DOS METAIS.....	52
2.3.1 Fatores Modificantes da Curva S-N.....	53
2.4 CORROSÃO	60
2.4.1 Corrosão por Polarização Cíclica – PITE.....	62
2.5 QUESTÕES EM ABERTO NA LITERATURA	68
3 MATERIAIS E MÉTODOS	70
3.1 MATERIAIS.....	70
3.2 ANÁLISE QUÍMICA	71
3.3 NITRETAÇÃO A PLASMA	71
3.4 ANÁLISE METALOGRAFICA.....	74
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	74
3.6 ENSAIO ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO.....	75
3.7 ENSAIO DE MICRODUREZA E NANODUREZA	75
3.8 ENSAIO DE RISCAMENTO (SCRATCH TEST)	76
3.9 ENSAIO DE MICRODESGASTE ABRASIVO	76
3.10 ENSAIO DE FADIGA DE CONTATO ESFÉRICO	78
3.11 ENSAIO DE TRAÇÃO	80
3.12 ENSAIO DE FADIGA POR FLEXÃO ROTATIVA	80
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.1 ANÁLISE QUÍMICA	84
4.2 CARACTERIZAÇÃO METALOGRAFICA	84
4.3 CARACTERIZAÇÃO POR DRX.....	91
4.4 CORROSÃO POR POLARIZAÇÃO CÍCLICA.....	96
4.5 NANODUREZA POR RISCAMENTO	100
4.6 ENSAIO DE MICRODESGASTE ABRASIVO	104
4.7 TESTE DE RISCAMENTO (SCRATCH TEST)	112
4.7 ENSAIO DE FADIGA DE CONTATO ESFÉRICO	117
4.7.1 Resultados dos Ensaio Monotônicos	117
4.7.2 Resultados dos Ensaio Dinâmicos	122
4.9 ENSAIO DE TRAÇÃO	128
4.10 NITRETAÇÃO E NITROCIMENTAÇÃO A PLASMA DOS CORPOS DE PROVA DE FADIGA	129
4.10 ENSAIO DE FADIGA POR FLEXÃO ROTATIVA	130
4.11 ANÁLISE FRACTOGRÁFICAS	135
4.12 RESUMO DO DESEMPENHO DAS CAMADAS NITRETADA E NITROCIMENTADA A PLASMA	141

5. CONCLUSÕES	142
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	144
7. REFERÊNCIAS	145

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico de novos processamentos e síntese de materiais passam por constante desenvolvimento em centros de pesquisas em universidades e empresas. O avanço tecnológico é conseguido quando os materiais não resistem a certas aplicações específicas ou resposta a um estímulo (visual, som, corrente e tensão elétrica) e pesquisadores estudam a solução tecnológica ideal para cada aplicação. A engenharia de superfície é uma das áreas que estudam o avanço tecnológico de materiais com as aplicações de filmes que podem apresentar difusão ou não, para aumentar a resistência do material à corrosão, à fadiga e ao desgaste.

A engenharia de superfície busca respostas eficientes para aumentar a eficácia das plantas industriais, pois a deterioração progressiva, devido à corrosão, ao desgaste, à fadiga das superfícies metálicas leva a perda de eficiência energética e de custos de produção. No Brasil, por exemplo, as usinas de açúcar e álcool fazem uma parada anual de três a quatro meses para manutenção corretiva para reparar e/ou trocar equipamentos que foram desgastados ou corroídos durante o trabalho no ciclo produtivo do açúcar e álcool. Nos Estados Unidos, a corrosão e o desgaste de plantas industriais levam a um custo anual de centenas de bilhões de dólares. A corrosão de metais custa à economia dos Estados Unidos quase 300 bilhões de dólares ao ano, equivalendo a 4,3% do PIB americano. Valores estes que poderiam ser gastos em desenvolvimentos de novos produtos, ampliação de plantas industriais entre outros e são utilizados para correção de peças metálicas que sofreram corrosão ou desgaste. Dessa forma, desenvolver tratamentos de superfície que aumentem a vida dos componentes das plantas industriais traz como benefícios a redução de custos e aumento da eficiência e eficaz da empresa (FURTADO, 2010; GENTIL, 2011).

A nitretação e nitrocementação a plasma são tratamentos de superfície já consolidados em aplicações que exigem alta resistência ao desgaste e à corrosão. Aplicar esses tratamentos aos aços inoxidáveis vai ao encontro a esse campo de aplicação tecnológica. Alguns exemplos da literatura ilustram a potencialidade desses tratamentos termoquímicos.

No artigo publicado por Li em 2020, foi realizado o tratamento termoquímico a plasma de nitretação e nitrocementação no aço inoxidável austenítico AISI 304 para combater a corrosão por H_2S em plantas de craqueamento de petróleo. Foi observado nesse trabalho que as camadas nitretadas e nitrocementadas que apresentaram a formação da austenita expandida (“phase S”) previnem a corrosão generalizada e inibem a propagação de pites (LI et al., 2020).

No trabalho realizado por Unai em 2021, foi realizado a nitretação a plasma em diferentes temperaturas e tempos e realizada o ensaio de fadiga. A espessura da camada

nitretada aumentou com a o tempo e temperatura, sendo que a nitretação a 550°C por 4 horas produziu uma espessura de 32µm e dureza superficial de 1000HV e a tratada a 475°C por 8 horas, a plasma produziu uma camada de 8µm e dureza superficial de 1000HV. A formação de uma camada de nitreto de mesma dureza produz tensões residuais compressivas fazendo com que a aumente o limite de resistência à fadiga. Como a fadiga é um fenômeno de superfície, e a camada nitretada desloca o pico de tensão máxima para a interface entre a camada nitretada e o metal de base. Observou-se nesse trabalho que a maior espessura de camada nitretada, de mesma dureza superficial, produziu um limite de fadiga de 600MPa, enquanto uma camada de menor espessura (475°C por 8 horas) apresentou um limite de fadiga de 550MPa. O aço inoxidável sem tratamento apresentou um limite de fadiga de 200MPa, portanto, a nitretação a plasma aumentou a vida em fadiga para a temperatura de 550°C por 4 horas de tratamento em 300% (UNAL; MALEKI; VAROL, 2021).

A nitrocementação a plasma se difere da nitretação, pois a adição de carbono na atmosfera do plasma (com metano ou acetileno) durante o tratamento a baixa temperatura altera significativamente a estruturada e as propriedades mecânicas e química de aços inoxidáveis austeníticos. A adição de carbono leva à formação de uma estrutura de camada dupla (presença de austenita expandida rica em nitrogênio e logo abaixo uma camada de austenita expandida rica em carbono, que compreende uma camada enriquecida com nitrogênio no topo de uma camada enriquecida com carbono e nitrogênio, cada uma ficando, respectivamente, supersaturada com nitrogênio e carbono e livre de precipitados de nitreto e carboneto (PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2011). Verifica-se que a espessura total da camada, a uniformidade da camada e a dureza são melhoradas pela adição de carbono. A qualidade da zona difusão é afetada pela quantidade de carbono na atmosfera do plasma. O processo híbrido (nitrocementação a plasma) produz uma estrutura híbrida, que exhibe maior dureza, gradiente de dureza favorável e uma resistência à corrosão muito melhor do que o substrato de aço inoxidável individualmente nitretado e não tratado (CHEN; CHANG, 2003; SUN; HARUMAN, 2006).

Não existe um modelo único que explique como ocorre a formação dos nitretos e carbonitretos nos processos a plasma, pois são inúmeros os parâmetros de controle do processo. Outra questão importante que essa tese busca explorar são as propriedades mecânicas, dentre elas, maior limite elástico da camada (e, portanto, dureza), maior tensão residual e maior tenacidade a fratura que deve ter uma camada nitretada e nitrocementada a plasma para ter um bom desempenho tribológico, dentro de um aspecto mais amplo de solicitações mecânicas. Foram aplicadas solicitações de microdesgaste abrasivo, fadiga por contato esférico, teste de

riscamento e fadiga por flexão rotativa. Qual influência a adição de carbono e nitrogênio na camada nitrocementada a plasma na corrosão por polarização cíclica em meio salino também é questão em aberto na literatura.

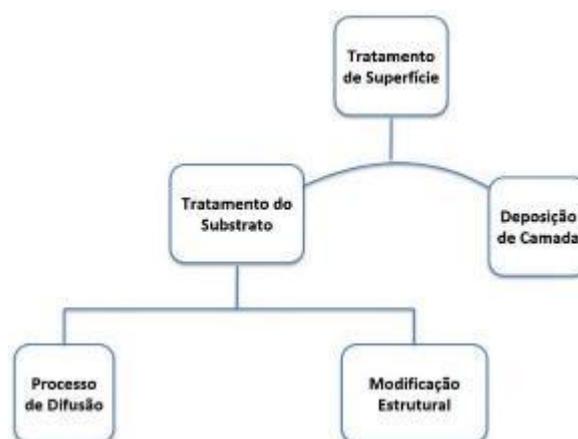
No presente trabalho, foi estudado o aço inoxidável austenítico AISI 321 (com teor de titânio) nitretado e nitrocementado a plasma na temperatura de 400 °C e 500 °C. O principal objetivo deste trabalho de doutorado é avaliar a influência da temperatura de tratamento na formação das estruturas da camada nitretada e nitrocementada, e avaliar o desempenho dessas estruturas no microdesgaste abrasivo, fadiga por contato esférico, testes de riscamento simples e múltiplo, nano- indentação, fadiga por flexão rotativa e corrosão por polarização cíclica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

A engenharia de superfície apresenta vários métodos de tratamento para melhorar as propriedades tribológicas, corrosão e fadiga dos metais (CZERWINSKI, 2012; DOSSETT; TOTTEN, 2013). As técnicas adotadas na engenharia de superfície estão apresentadas de maneira geral na Figura 1 (SILVA; MEI, 2010). Os tratamentos de superfície podem ser classificados como tratamento do substrato ou deposição de camada. Os tratamentos de superfície que realizam deposição de camada por ancoragem como, por exemplo, tintas, galvanoplastia, zincagem a fogo, PVD, CVD e metalização. Os tratamentos de superfície podem modificar o substrato de duas maneiras: por difusão ou por modificação microestrutural. A modificação microestrutura pode ser feita com a utilização e laser, maçarico e por indução, elevando a temperatura para a zona de austenitização do aço e posterior resfriamento para formar martensita até uma certa profundidade. Já o tratamento por processo de difusão ocorre a introdução de elementos intersticiais como carbono, nitrogênio e boro até uma certa profundidade e formando fases estáveis (DOSSETT; TOTTEN, 2014).

Figura 1- Classificação genérica das técnicas de revestimento utilizados pela engenharia de superfície.



Fonte: adaptado de (SILVA; MEI, 2010)

Graças à formação de camadas difundidas dos elementos químicos formando fases estáveis, tem-se o aumento da resistência a corrosão, ao desgaste e fadiga. Tem-se também uma redução significativa no coeficiente de atrito onde ocorreu a formação da camada durante o tratamento termoquímico (DOSSETT; TOTTEN, 2013).

A seguir serão apresentados os tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação a plasma, que são o foco desta tese.

2.1.1 TRATAMENTO TÉRMOQUÍMICOS

Os tratamentos termoquímicos são processos que visam o aquecimento de uma peça para que ocorra a adição de elementos químicos de baixo raio atômico (carbono, nitrogênio, boro, entre outros), por difusão. Normalmente o processo de difusão desses elementos é realizado em temperaturas entre 300 e 1200°C, o tratamento é denominado termoquímico (DOSSETT; TOTTEN, 2013; SILVA; MEI, 2010). Os objetivos dos tratamentos termoquímicos são aumentar a dureza e, com isso, aumentar a resistência ao desgaste da superfície, ao mesmo tempo em que o núcleo do material se mantém dúctil (SOARES et al., 2019), embora possa ser aplicado com outros propósitos, como o de aumentar a resistência à fadiga (MANFRINATO, 2006), a resistência à corrosão (YANG et al., 2016) e à oxidação cíclica em altas temperaturas (ATAPOUR; ASHRAFIZADEH, 2008, 2012) etc.

Os tratamentos termoquímicos mais utilizados são: Cementação, Nitretação, Cianetação, Carbonitretação, Nitrocarbonetação, Boretção e Termorreação. Estes tratamentos termoquímicos podem ser realizados em diferentes meios como sólido, líquido, gasoso e a plasma. Os fatores que influenciam no controle do processo são:

- Concentração do elemento químico (C, N ou B) e o potencial do meio (sólido, líquido, gasoso ou plasma) em que a peça está imersa.
- Capacidade da peça de absorver este elemento químico, ou seja, depende da solubilidade e do coeficiente de difusão do elemento químico no aço em certas temperaturas (SILVA; MEI, 2010).

A seguir será apresentado tratamento termoquímico a plasma visando a nitretação e a nitrocementação, que é foco desta tese.

2.1.1.1 NITRETAÇÃO E NITROCARBONETAÇÃO A PLASMA

Os tratamentos termoquímicos a plasma realizados em aços inoxidáveis austeníticos são a nitretação (mistura gasosa de N₂ e H₂), cementação (mistura gasosa de Ar, H₂ e CH₄) e nitrocementação (mistura gasosa de N₂, H₂ e CH₄). Estes tratamentos passaram a ser atrativos para as empresas pois são realizados abaixo de 600°C e com a peça já pronta. A baixa

temperatura evita o empenamento das peças e com isso, não necessitando processos posteriores de acerto das tolerâncias geométricas por processos de retificação (ALVES JUNIOR, 2001).

A nitretação e nitrocementação a plasma consistem em um processo termoquímico que introduz nitrogênio e nitrogênio/carbono atômico, respectivamente, e permite a formação de nitretos de elementos que compõem o substrato. No caso de aço carbono formam-se os nitretos γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N e aços inoxidáveis formam a austenita expandida (fase S), γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N, CrN e Cr₂N.

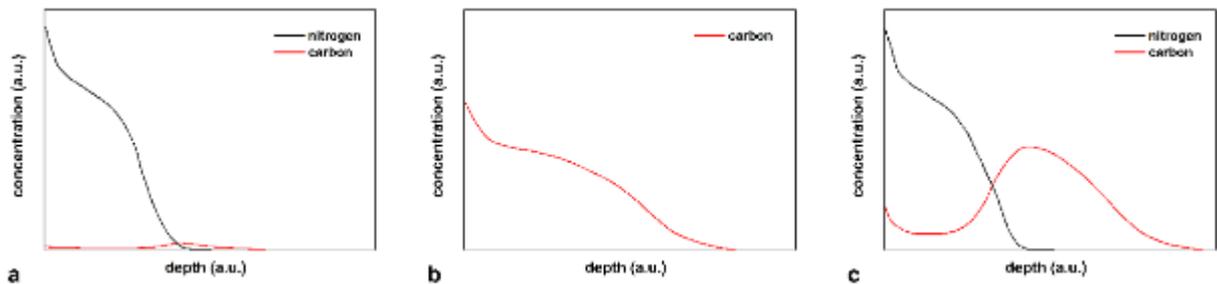
A cementação a plasma em aço inoxidável austenítico AISI 316L realizado por Pinedo em 2013 produziu a austenita expandida por carbono devido à cementação a plasma a baixa temperatura. Esta camada apresentou altas tensões compressivas, que foram induzidas no caso cementado por supersaturação de carbono e uma dureza superficial de 1000 HV0,05 foi alcançada. Já a cementação a plasma do aço inoxidável duplex AISI F51, a microestrutura inicial austenítico-ferrítica ficou supersaturada em carbono levando à formação de austenita expandida de carbono (γ C), ferrita expandida de carbono (α C) e precipitação de carbonetos M₂₃C₆. Como consequência das expansões da rede de austenita e ferrita, associadas à precipitação fina de carboneto M₂₃C₆, observou-se um forte efeito de endurecimento, com uma dureza média de 1600 HV0,05 (PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2013).

A Figura 2 apresenta os perfis dos átomos intersticiais em função da profundidade para os tratamentos de nitretação, nitrocementação e cementação a plasma para baixa temperatura de tratamento. Quando a nitretação é realizada, o perfil N versus profundidade mostra valores altos na superfície, seguido por uma queda acentuada para valores mais baixos. por um platô quase constante e, em seguida, uma diminuição ainda mais acentuada nos valores da matriz como apresentada na Figura 2(a). Para amostras cementada a plasma, observa-se uma diminuição acentuada dos valores elevados na superfície, seguida por uma diminuição mais suave nos valores da matriz, como na Figura 2(b) (BORGIOI, 2020).

A camada formada na nitrocementação a plasma é constituída por austenita expandida rica em nitrogênio e depois por austenita expandida rica em carbono e suas espessuras e dureza depende da mistura de gasosa utilizada ou pode ser formada realizando a nitretação a plasma e posterior a cementação a plasma ou vice-versa. A camada formada na nitrocementação plasma possui uma camada externa de austenita expandida rica em nitrogênio e uma camada de austenita expandida rica em carbono, como pode-se observar na Figura 3. Levando em consideração o efeito de ambos os átomos intersticiais, obtém-se um perfil mais suave, em comparação com aquele obtido com um tratamento apenas de nitretação como ilustrado na

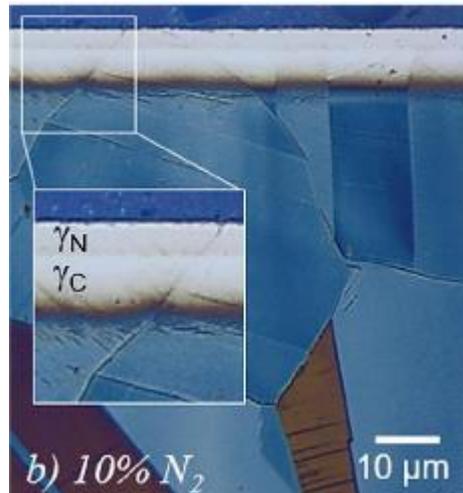
Figura 2(c)(CHEN; CHANG, 2003; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2009; DALKE et al., 2019; SUN, 2005; SUN; HARUMAN, 2006).

Figura 2 - Perfis qualitativos de nitrogênio e carbono em função da espessura da camada formada em aço inoxidável austenítico para o tratamento de: (a) nitretação a plasma; (b) cementação a plasma; (c) nitrocementação a plasma.



Fonte:(BORGIOLO, 2020)

Figura 3 -Perfil da camada nitrocementada a plasma no aço inoxidável austenítico AISI 316L com uma mistura gasosa de 10% N_2 e o restante de CH_4 , HCN e NH_3 .



Fonte:(DALKE et al., 2019)

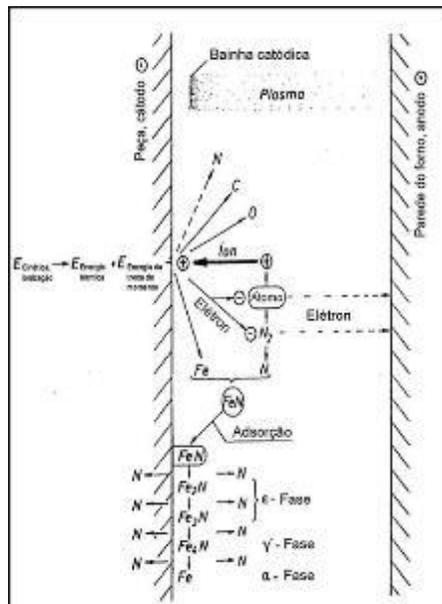
Não existe um modelo único que explique como ocorre a formação dos nitretos e carbonitretos nos processos a plasma. O plasma pode ser considerado como o quarto estado da matéria e é um gás que contém espécies eletricamente carregadas e neutras como os elétrons, íons, átomos e moléculas desassociados(EDENHOFER, 1974).Sabe-se que o processo de nitretação é controlado pela transferência de massa do plasma e interações do plasma com a superfície, enquanto o crescimento da camada é controlado por difusão dos elementos da superfície enriquecida. No plasma nitretante, existem várias moléculas complexas que

interagem entre si e com a superfície da amostra a ser nitretada. Dentre todos os modelos propostos para explicar essa interação e transferência, o proposto por Kölbel é o mais utilizado para o aço carbono (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993).

No modelo de Kölbel, a amostra (catodo) é bombardeada por íons de nitrogênio e partículas neutras com alta energia, fazendo ocorrer reações na superfície da amostra, aquecimento da amostra e gerando defeitos na rede cristalina pelo arrancamento dos átomos da sua superfície (processo de sputtering). Os átomos arrancados da superfície interagem com as espécies reativas do plasma próximas à superfície da peça, formando compostos instáveis como o FeN, os quais, ao serem adsorvidos na superfície da peça, se decompõem em nitretos estáveis como o ξ -Fe₂N, ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N, liberando átomos de nitrogênio, os quais, por sua vez, pelo processo de difusão a partir da superfície, penetram no interior da peça. Nesse mecanismo de recombinações, existirá um excesso de nitrogênio que difundirá para dentro da amostra ou voltará para o plasma e novamente reagir com os espécimes presentes, como ilustrado na Figura 4, esse mecanismo ocorre de acordo com os seguintes passos:

- Ionização da mistura gasosa;
- *Sputtering* do ferro pelas espécies ionizadas;
- Formação de nitretos de ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma;
- Deposição de nitretos de ferro na superfície da amostra.

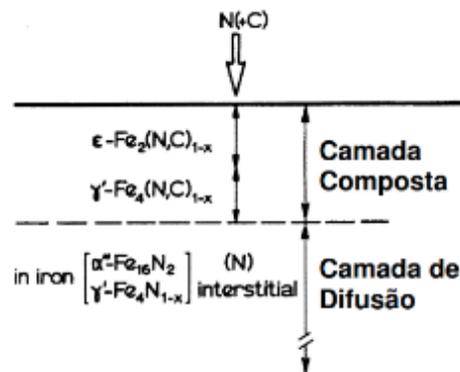
Figura 4 – Reações superficiais que ocorrem durante a nitretação a plasma de um aço carbono proposto pelo modelo de Kölbel.



Fonte: adaptado (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993)

A Figura 5 apresenta uma visão esquemática da composição da camada nitretada sendo constituída de camada composta e camada de difusão para a nitretação de um aço carbono. Na camada composta ocorre a mudança da composição química na zona de difusão devido à introdução de nitrogênio e/ou carbono intersticialmente. Ocorre a transformações de fases estáveis como γ' -Fe₄N_{1-x} e α'' -Fe₁₆N₂ na zona de difusão e o fenômeno de precipitação de nitretos estáveis como o γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N. Mudança no volume da camada devido a transformações de fases e pelo crescimento de precipitados. Tem-se também o efeito térmico devido aos diferentes coeficientes de expansão térmico das diferentes fases presentes durante a formação da camada. Estes efeitos colaboraram para a formação da camada composta e com a formação da tensão residual compressiva nessa região (ALVES JUNIOR, 2001; SOMERS, 2005).

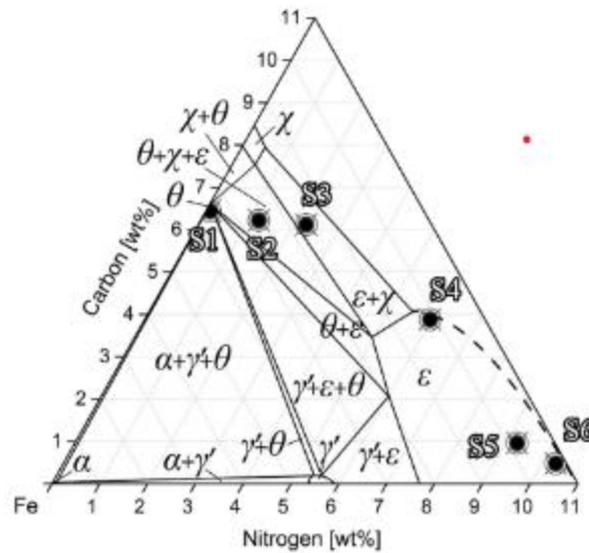
Figura 5– Composição esquemática da camada nitretada para um aço carbono - camada composta na superfície e logo abaixo a camada de difusão.



Fonte: Adaptado (SOMERS, 2005)

Para entender como ocorre a formação das fases na camada nitretada ou nitrocementada a plasma, precisamos utilizar o diagrama ternário de fases Fe-C-N, apresentado na Figura 6. Nesse sistema ternário Fe-C-N, ao realizarmos tratamentos termoquímicos (abaixo de 600°C) ocorre a introdução de elementos intersticiais como o nitrogênio e o carbono levando a formação de nitretos e carbonetos γ' , ϵ , α'' , θ , χ . Do diagrama ternário Fe-C-N, fica clara que γ' -Fe₄N e θ -Fe₃C não tem intervalo de solubilidade para C ou N, respectivamente, mas a fase ϵ -Fe₂₋₃(N,C) pode absorver carbono ou nitrogênio em um intervalo maior de composições (BRINK et al., 2017).

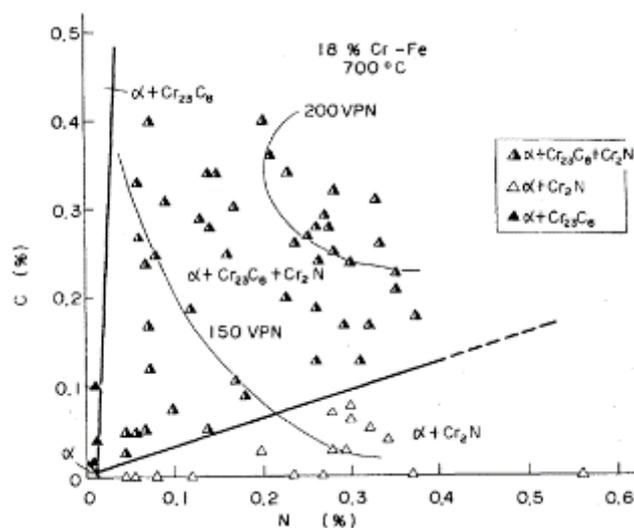
Figura 6–Diagrama isotérmico de fases Fe-C-N a 500°C.



Fonte: (BRINK et al., 2017)

As fases de equilíbrio no diagrama quaternário Fe-Cr-N-C estão apresentadas na Figura 7. Com adição de cromo ao aço carbono para transformá-lo em aço inoxidável, o diagrama de equilíbrio a 700°C prevê a formação de Cr_{23}C_6 e Cr_2N . A formação de carboneto de cromo e nitreto de cromo ocorre devido a maior afinidade pelos intersticiais (carbono e nitrogênio) do que pelo ferro. Esta maior afinidade vem da entalpia de formação dos nitretos de cromo, é uma ordem de grandeza menor do que aquela formar os nitretos de ferro (IMAI; MASUMOTO; NAKA, 1966).

Figura 7– Diagrama de fase isotérmico para 15% Cr-Fe-N-C para temperatura de 700°C.

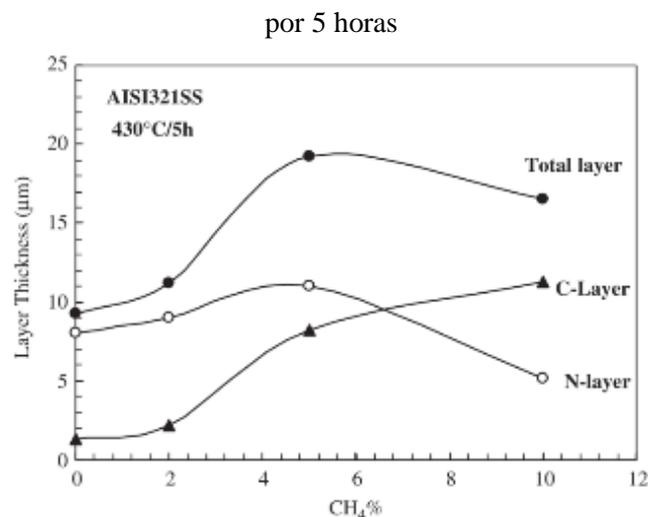


Fonte: (IMAI; MASUMOTO; NAKA, 1966)

Abaixo de 500°C, a formação das fases ricas em cromo é muito lenta, o que causa a formação de uma fase metaestável, austenita expandida, uma solução sólida supersaturada em nitrogênio que tem uma organização de curto alcance do tipo γ' -Fe₄N (STRÓŽ; PSODA, 2010). A austenita expandida também pode ser chamada de fase “S” ou γ N (BORGIOLO, 2022; SUN; LI; BELL, 1999a)

Como já estudo por Wu em 2015 e Chen em 2003 a nitrocementação a plasma demonstra que a difusão do ao longo da camada não é afetada pela presença de nitrogênio. Da mesma forma que a difusão do nitrogênio não é afetada pela presença de carbono. Os nitrogênios intersticiais sempre permanecem mais próximos da superfície do que o carbono intersticial devido à difusividade significativamente menor do carbono (em concentração equivalente). A diferença na difusividade aumenta com o aumento do teor de cromo no aço inoxidável. A capacidade de alterar os parâmetros de tratamento, como fluxo de gás, tempo de processamento e temperatura, permite a adaptação de perfis de difusão de carbono e nitrogênio em uma ampla faixa (CHEN; CHANG, 2003; WU et al., 2015). A Figura 8 apresenta o resultado do trabalho de Sun e Haruman (SUN; HARUMAN 2006) em relação a variação da mistura gasosa (aumento do teor de CH₄) na nitrocementação a plasma do aço inoxidável austenítico AISI 321 na temperatura de 430°C por 5 horas. Com o aumento do teor de metano corre uma diminuição da espessura da camada de austenita expandida rica em nitrogênio e por sua vez, ocorre o crescimento da camada da austenita expandida rica em carbono. A espessura da camada também aumenta com o teor de metano, como mostrado a Figura 8.

Figura 8 -Variação do teor de metano na nitrocementação a plasma em relação a espessura da camada híbrida de austenita expandida rica em nitrogênio e em carbono, para tratamento realizados a 430 °C



Fonte:(SUN; HARUMAN, 2006)

No trabalho realizado por Pinedo em 2011, o tratamento de nitretação a plasma a temperatura de 400 °C produziu uma camada de austenita expandida com nitrogênio contendo aproximadamente 37,2% de nitrogênio em solução com um gradiente de composição acentuado, e a composição mudando abruptamente na interface da camada de austenita expandida com nitrogênio e o substrato austenítico do metal de base. Isto produziu na camada nitretada um gradiente de dureza acentuado, a qual a dureza muda abruptamente na interface da camada de austenita expandida com nitrogênio e o substrato austenítico, de 1400 HV até a dureza do substrato de 200 HV (PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2011).

Para a nitrocementação a plasma à baixa temperatura tem-se a formação de uma bicamada que consiste em uma camada mais externa de austenita expandida com nitrogênio contendo aproximadamente 36,3% de nitrogênio e uma camada de austenita expandida rica em carbono, formada entre a camada mais externa e o substrato. No trabalho de Pinedo em 2011 não realizou-se a medida da composição de carbono da camada da austenita expandida rica em carbono, porém no trabalho de Wu em 2015 fez a medida de composição de 17% de nitrogênio na camada da austenita de nitrogênio e a camada de austenita expandida de carbono com composição de 14% de carbono de decresce menos acentuado, produzindo um perfil de dureza menos acentuado na interface da camada de austenita expandida com carbono e a austenita da matriz (PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2011; WU et al., 2015).

Já para a cementação a plasma em baixa temperatura tem-se a formação de uma camada de austenita expandida de carbono possuindo 6% de carbono em solução (PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2011). Sun em 2005 realizou a cementação a plasma do aço inoxidável austenítico 304, 316 e 321 e uma quantidade significativa de carbono, de até 3% em peso, pode ser incorporada na região superficial dos aços, formando uma camada cementada com gradiente de carbono do tipo difuso. Esta camada do tipo difusa formada faz com que a dureza da camada diminui gradualmente da superfície em direção à interface camada-núcleo e esta distribuição tão favorável de carbono é essencial para formar uma interface do tipo difusa e alcançar muita tenacidade e capacidade de suporte de carga do compósito camada-substrato. (SUN, 2005)

Como já visto, a reação do plasma na superfície do aço carbono, Figura 4, pode-se assumir que a mesma reação ocorra para um aço inoxidável austenítico, porém a formação da camada nitretada será diferente dependendo da temperatura de tratamento. Considerando a nitretação e nitrocementação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos do tipo 304 e 316 na faixa de 300 a 420°C, ocorre a formação da fase austenita expandida (CHRISTIANSEN et al., 2016; MINGOLO; TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2006). A fase austenita expandida é

metaestável, rica em nitrogênio e apresenta melhora significativa na dureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão e resistência à fadiga. A menor mobilidade do cromo abaixo de 400°C pode ser o responsável pela formação da fase austenita expandida. Para temperaturas entre 420°C e 600°C, ocorre a formação de nitretos de cromo (CrN ou Cr₂N) tendem a se formar antes dos nitretos de ferro (Fe₁₆N₂, Fe₄N e Fe₃N), por serem termodinamicamente mais estáveis (KLIAUGA, 1998).

A formação e o mecanismo de crescimento da camada nitretada e nitrocementada a plasma em aço inoxidável austenítico para temperatura abaixo de 600°C estão apresentados em 6 etapas, como ilustrado pela Figura 9. Os mecanismos de formação da camada nitretada em um aço inoxidável austenítico são:

(i) presença da fase austenita do aço inoxidável austenítico que ainda não possui a difusão do nitrogênio;

(ii) nessa região uma pequena quantidade de nitrogênio difundido e dessa forma, uma pequena parte da austenita se transforma em austenita expandida, fase rica em nitrogênio intersticial e tem-se uma grande quantidade de matriz austenita;

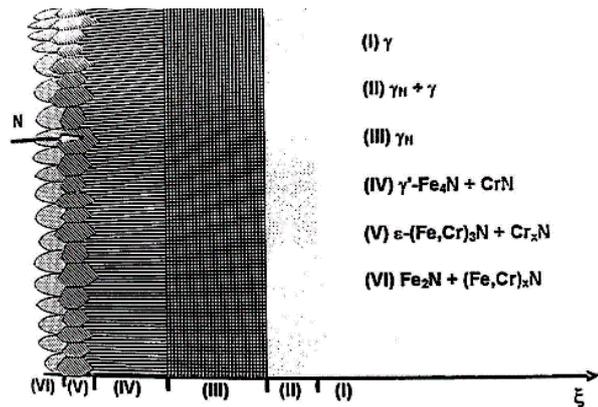
(iii) nessa região a grande quantidade de nitrogênio difundido supersatura a austenita transformando 100% da austenita em austenita expandida.

iv) a frente de crescimento a austenita é enriquecida em nitrogênio, nitretos finos de cromo (CrN) precipitam empobrecendo a matriz em cromo e elevando o teor relativo de níquel. À medida que o teor de nitrogênio aumenta, γ' -(Fe,Ni)₄N forma e segrega o cromo para a matriz adjacente;

v) na área enriquecida com cromo, ocorrem a precipitação da fase ϵ - ϵ -(Fe,Cr)₂₋₃N e o crescimento dos nitretos de cromo (Cr_xN);

vi) aumentando o teor de nitrogênio, a quantidade de nitretos aumenta e uma mistura de CrN e ϵ -(Fe,Cr)₂₋₃N é encontrada na superfície externa.

Figura 9– Mecanismo de crescimento da camada nitretada no aço inoxidável austenítico em temperatura abaixo de 600°C.



Fonte: Adaptado de (KLIAUGA, 1998)

Se analisarmos a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do ferro austenítico, átomos intersticiais como o nitrogênio e carbono estão hospedados nos sítios intersticiais. A expansão da rede cristalina provocada pelo nitrogênio nos interstícios é maior que a causada pelo carbono, mesmo o raio atômico do nitrogênio sendo menor que a do carbono (SHANKAR; SUNDARARAMAN; RANGANATHAN, 1998).

Para efeito comparativo pode-se utilizar o diagrama de fase do Fe-X, sendo X o carbono ou nitrogênio. Observa-se que a solubilidade máxima de nitrogênio no ferro CFC (γ -Fe) é cerca de 10,3% em peso a 650°C (WRIEDT; GOKCEN; NAFZIGER, 1987), e a solubilidade máxima de carbono no ferro CFC (γ -Fe) é de 9,23% em peso a 1147°C (OKAMOTO, 1992). Um aço inoxidável austenítico como o AISI 304 ou AISI 316 apresenta uma solubilidade máxima de nitrogênio de 0,54% em peso (DONG, 2010), enquanto para o carbono a solubilidade é inferior a 0,015% em peso. Após essa composição inicia-se a precipitação de carbonetos de cromo e o processo de sensitização (CAO; ERNST; MICHAL, 2003). Porém, quando se realiza tratamento termoquímico a plasma com misturas gasosas contendo nitrogênio e carbono, ocorre um aumento significativo na solubilidade desses átomos intersticiais, podendo atingir valores de solubilidade de centenas de vezes superior à solubilidade de equilíbrio (BELL, 2008; BORGIOLO, 2020; ŁĘPICKA; GRĄDZKA-DAHLKE, 2016). Como consequência da atmosfera adotada no tratamento, pode ocorrer a formação de 2 fases supersaturadas para aços inoxidáveis austeníticos, sendo em baixa temperatura:

- Fase γ N (austenita expandida rica em nitrogênio), que ainda mantém uma estrutura austenita (CFC) e pode apresentar um teor de até 38% em peso de nitrogênio (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2006), quantidade muito superior à apresentada pelo nitreto γ' -Fe₄N, (entre 19,3% e 20% em percentagem em peso) de nitrogênio (WRIEDT; GOKCEN; NAFZIGER, 1987).

- Fase γ C (austenita expandida rica em carbono) – pode apresentar um teor de até 19% em peso de carbono (CHRISTIANSEN et al., 2016).

A formação da camada da austenita expandida pode ser caracterizada por difração de raios-X. Ao observar um difratograma de uma amostra de aço inoxidável austenítico nitretado e não tratado, verifica-se o deslocamento do pico da austenita nitretada em relação ao material sem tratamento para menores valor de 2θ e o alargamento dos picos. Pode-se realizar o nível de expansão da austenita expandida em relação à austenita sem tratamento como já realizado por alguns autores (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2009; HUMMELSHØJ; CHRISTIANSEN; SOMERS, 2010)

Os níveis de expansão percentuais da austenita (%Ep), após o tratamento de nitretação a plasma, são calculados com base nos parâmetros de rede do substrato e da fase da austenita expandida em cada condição de tratamento termoquímico feito, utilizando a equação 1.

$$E_p \% = \frac{a_0^s - a_0}{a_0} 100\%$$

Equação 1

Sendo que a_0 o parâmetro de rede verdadeiro referente a matriz austenítica e a_0^s o parâmetro de rede verdadeiro para a amostra tratada que apresenta a fase austenita expandida.

Em comparação a espessura da camada nitretada, em meio contendo nitrogênio e meio com nitrogênio e carbono na mesma temperatura e tempo de tratamento, ocorre a formação de uma camada mais espessa para os tratamentos contendo a mistura de nitrogênio e carbono (nitrocementação a plasma) em relação à nitretação a plasma com apenas nitrogênio (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2005; DONG, 2010; FERNANDES et al., 2010; WU et al., 2015).

Em trabalhos recentes para caracterizar as superfícies nitretadas livres de precipitados para os aços inoxidáveis austeníticos nitretados pode ser encontrado no trabalho de Luo e Yang em 2015 (LU; YANG 2015). As análises de difração de raios-X (XRD) revelaram sua natureza monofásica, com uma distorção severa da rede e expansão da rede extremamente grande em comparação com a fase austenita normal (LUO et al., 2017), bem como uma rede tetragonal semelhante à martensita. Nos trabalhos realizados por Lei e Zhu em 2004 e por Meskinis et.al. em 2005, demonstraram que existem ligações Cr-N preferenciais nas camadas austenita expandida (LEI; ZHU, 2004; MESKINIS et al., 2005). A análise com multitécnicas, por meio de XRD, microscopia de emissão de campo, elétron de conversão Mössbauer, absorção de

raios-X perto da estrutura da borda e espectroscópios de estrutura fina de absorção estendida de raios-X, e tomografia de sonda atômica, mostraram que a fase austenita é microscopicamente heterogênea devido às diferentes estruturas eletrônicas dos componentes Fe, Cr e Ni (MARTINAVIČIUS et al., 2012, 2015). Em decorrência dessa heterogeneidade, descobriu-se que a estrutura da fase austenita expandida consiste em precipitados CrN em nanoescala dispersos em uma matriz semelhante a Fe₄N saturada em nitrogênio. Em particular, verificou-se que a austenita expandida compreende íons moleculares CrN²⁺ dispersivos a um espaçamento de aproximadamente 4,5 nm. Em termodinâmica, por outro lado, espera-se que a fase austenita expandida metaestável se decomponha em precipitados de CrN e γ' -Fe₄N, embutidos em uma matriz ferrosa com baixo teor de nitrogênio, que são termodinamicamente mais estáveis. Tal transformação ocorre não apenas nos processos de nitretação em temperaturas mais altas, por exemplo, acima de 500 °C, mas também em um aço nitretado quando recozido em altas temperaturas (LI, 2001).

Os clusters de Cr-N, na camada de austenita expandida, formada durante a nitretação a plasma de baixa temperatura de uma liga Fe-35Ni-10Cr, foram observados diretamente com auxílio de tomografia tridimensional (XIE; MIYAMOTO; FURUHARA, 2022). Embora uma solução sólida de N pareça estar presente no nível macroscópico, a caracterização nanoestrutural da camada de austenita expandida apresentou com clareza a presença de aglomerados Cr-N, como evidenciado por listras claras em padrões na tomografia computadorizada, uma estrutura modulada em imagens por microscopia de transmissão e Cr/N – com regiões ricas bem identificadas. Cálculos termodinâmicos mostraram que os aglomerados de Cr-N são formados por decomposição espinodal devido a fortes interações atrativas de Cr-N. Em comparação com a austenita retida por Fe-N com um teor de N semelhante, considera-se que a dureza extremamente alta da austenita expandida se origina do efeito sinérgico de Cr e N (XIE; MIYAMOTO; FURUHARA, 2023). No entanto, há uma clara diferença entre a nanoestrutura observada da liga de 10 Cr em este estudo e aquele para aço inoxidável relatado na literatura, portanto, uma caracterização similar de aços inoxidáveis comerciais é uma tarefa necessária para estudos futuros (XIE; MIYAMOTO; FURUHARA, 2022).

Para aços de baixa liga e aços ferramenta submetidos à nitretação e nitrocementados a plasma, a camada de composto é formada basicamente dos nitretos de γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N e, na camada de difusão, o nitrogênio é solubilizado na ferrita em forma de pequenos precipitados de nitretos dos elementos de liga (ABREU et al., 2020; DE ALMEIDA; MILAN; EDIL DA

COSTA, 2015; DE CAMPOS et al., 2020; O'BRIEN et al., 1990; OLAYA ESPARRAGOZA; GUERRERO GALVIS; VELOSA PACHECO, 2019; SERRA et al., 2020).

Um ponto importante de observação é que a temperatura de nitretação e nitrocementação a plasma devem ser realizadas a baixa temperatura ($<420^{\circ}\text{C}$) para os aços inoxidáveis austeníticos como AISI 304, AISI 316, AISI 304L e AISI 321, pois a formação da fase austenita expandida se dá em temperaturas em que o cromo tem baixa mobilidade. Esta fase apresenta melhora significativa na dureza do substrato enquanto a resistência ao desgaste apresenta uma magnitude por várias ordens de grandeza (DE CAMPOS et al., 2020; FERNANDES et al., 2010; PEREIRA NETO et al., 2016). Além disso, alguns autores atribuem a formação da fase austenita expandida à excelente resistência a corrosão (ARAÚJO et al., 2019; BOROWSKI, 2021; CISQUINI et al., 2019a; FOSSATI et al., 2006b; HUANG et al., 2021).

A fase austenita expandida por ser metaestável e, portanto, tende a se transformar, quando a temperatura de tratamento é muito alta e a duração muito longa, e pode ser observada quando a temperatura de serviço é muito alta como ilustra a Figura 4. Observou-se que, a partir da austenita expandida, tende a formar o nitreto de cromo (Cr_xN) (BELL, 2002), enquanto que, na nitrocementação a plasma, a fase austenita expandida com carbono intersticial tende a formar carbonetos de cromo (M_{23}C_6 e M_7C_3) e carboneto de Ferro $\chi\text{-M}_5\text{C}_2$ tendem a se formar (CHRISTIANSEN et al., 2016).

Em uma atmosfera redutora, a fase austenita expandida no aço inoxidável AISI 304L se decompõe em $\alpha\text{-Fe} + \text{CrN}$, enquanto para AISI 316L forma-se $\gamma\text{-Fe}$ e CrN . Para temperaturas acima de 500°C , serão formadas as fases previstas no diagrama de fases. Formará uma estrutura lamelar constituída de $\alpha\text{-Fe}$ e CrN foi relatada para AISI 316 nitretado em altas temperaturas (LI, 2001), enquanto estruturas dendríticas de $\alpha\text{-Fe}$ e CrN foram observados nos contornos de grão e dentro dos grãos de AISI 316 nitretado a plasma com fonte de alta frequência e processos de implantação de íons de imersão em plasma (MITCHELL et al., 2003).

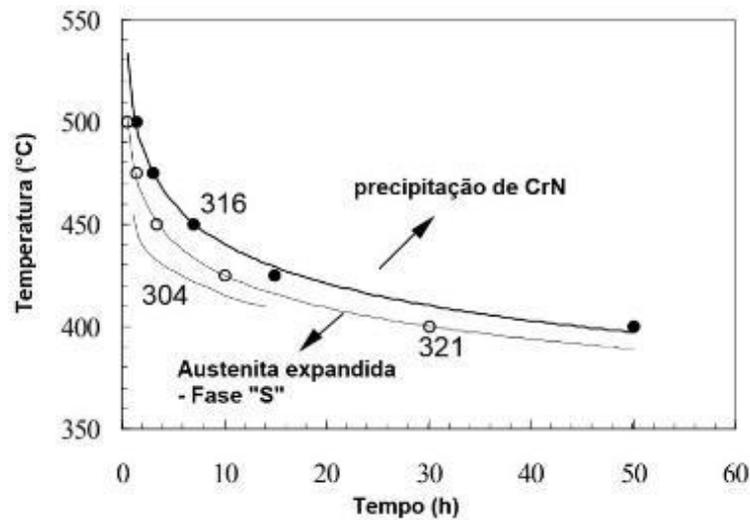
Se utilizarmos a mesma temperatura dos aços baixa liga e do aço ferramenta para realizar a nitretação e nitrocementação a plasma dos aços inoxidáveis austeníticos, provocaríamos a precipitação de compostos duros de cromo, tais como nitreto de cromo e carboneto de cromo, com esses precipitados, a matriz austenítica ficaria empobrecida de cromo e não sendo mais capaz de formar um filme passivo de óxido de cromo que é um protetor natural à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos (KLIAUGA, 1998; LO; SHEK; LAI, 2009; PEREIRA NETO et al., 2016; TUCKER; INC, 1993). Deve-se salientar que a camada de óxido presente nos aços inoxidáveis austeníticos deve ser removida por sputtering antes de iniciar o

tratamento a plasma pois essa camada passiva (não só exclusiva de aços inoxidáveis austeníticos como ligas de titânio, ligas de alumínio, aços ferramentas com alto teor de cromo) impede um tratamento uniforme, dificultando a captação de elementos intersticiais da atmosfera do plasma para o substrato (SOLANO DE ALMEIDA et al., 2020; TUCKER; INC, 1993).

A escolha dos parâmetros utilizados na nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos podem evitar a formação de fases indesejáveis, como o nitreto de cromo, que diminuem a resistência à corrosão (FOSSATI et al., 2006a)(de SOUZA et al., 2009)(CAMPOS et al., 2011)(JUNIOR et al., 2019)(KARIMOTO; NISHIMOTO, 2020)(PING et al., 2020).

Dessa forma, para manter a resistência à corrosão e, ao mesmo tempo, produzir uma camada nitretada relativamente espessa e, assim, garantir a melhoria das propriedades tribológicas (SUN; et al., 1999) é necessário dimensionar a atmosfera do plasma, a temperatura e o tempo de tratamento. Os resultados experimentais mostraram que a transição de livre de precipitação para a ocorrência de precipitação depende muito da temperatura de tratamento e, em menor medida, do tempo de tratamento e da composição química do material (BELL; LI, 2002). Para um tempo de nitretação a plasma, tem-se uma temperatura crítica e, para cada material (composição química diferente), existe uma curva limite de temperatura em função do tempo de tratamento; acima desse limite ocorre a formação do nitretos de cromo na camada nitretada. A Figura 10 apresenta as curvas de limite de temperatura em função do tempo de tratamento estabelecidas experimentalmente para três aços inoxidáveis austeníticos típicos AISI 304, AISI 316 e AISI 321(BELL; LI, 2002; SUN; LI; BELL, 1999b). Quando a temperatura e o tempo de processamento são selecionados de forma que fiquem logo abaixo da curva para cada material da Figura 10, ocorre a formação apenas da camada austenita expandida. A curva apresentada na Figura 10 possui grande importância prática no controle de processamento e formação dos constituintes na camada nitretada de aço inoxidável austenítico para obter a melhor relação de resistência combinada ao desgaste e à corrosão(BELL; LI, 2002).

Figura 10–Curvas de temperatura limiar em função do tempo de nitretação para os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, AISI 316 e AISI 321.



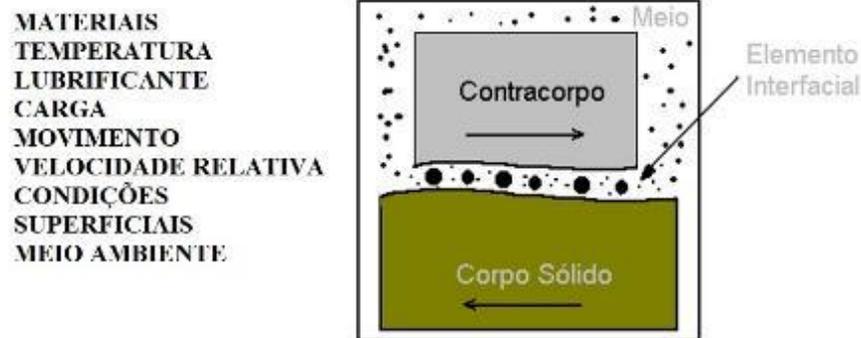
Fonte: Adaptado de Bell (BELL; LI, 2002)

2.2 DESGASTE

Ainda hoje, um dos problemas que precisa de respostas rápidas nas indústrias é o aumento da vida útil de componentes mecânicos das máquinas e equipamentos industriais. Uma das formas de aumentar a vida dos componentes mecânicos é a aplicação de revestimentos superficiais para aumentar a resistência ao desgaste. Dentre os revestimentos superficiais destacam-se a nitretação plasma, boretação, soldagem de revestimentos duros (pelos processos de eletrodos revestidos, arames tubulares e arco submerso) e metalização (HUNGER; TRUTE, 1994; SIEGMANN; ABERT, 2013).

Pode-se definir que o desgaste é a deterioração de uma superfície sólida, geralmente envolvendo perda progressiva de material, devido ao movimento relativo desta superfície em contato com outra ou com outra substância (ASTM G40, 2021). Para ocorrer o desgaste necessita-se o movimento relativo do corpo e contracorpo e dependendo dos parâmetros de um tribosistema, podem ocorrer diferentes mecanismos de desgaste. Estas variáveis incluem não somente o lubrificante, mas também a temperatura de operação, carga aplicada, movimento linear e angular das partes, velocidade relativa entre as partes, e o mais importante é o meio em que o sistema tribológico está inserido (ácido, básico, neutro, com partículas suspensas), sendo que cada uma das variáveis possui seu efeito significativo no tipo de desgaste e na taxa de desgaste de um elemento mecânico, como ilustra a Figura 11 (LUDEMA, 1996).

Figura 11–Variáveis no processo de desgaste.



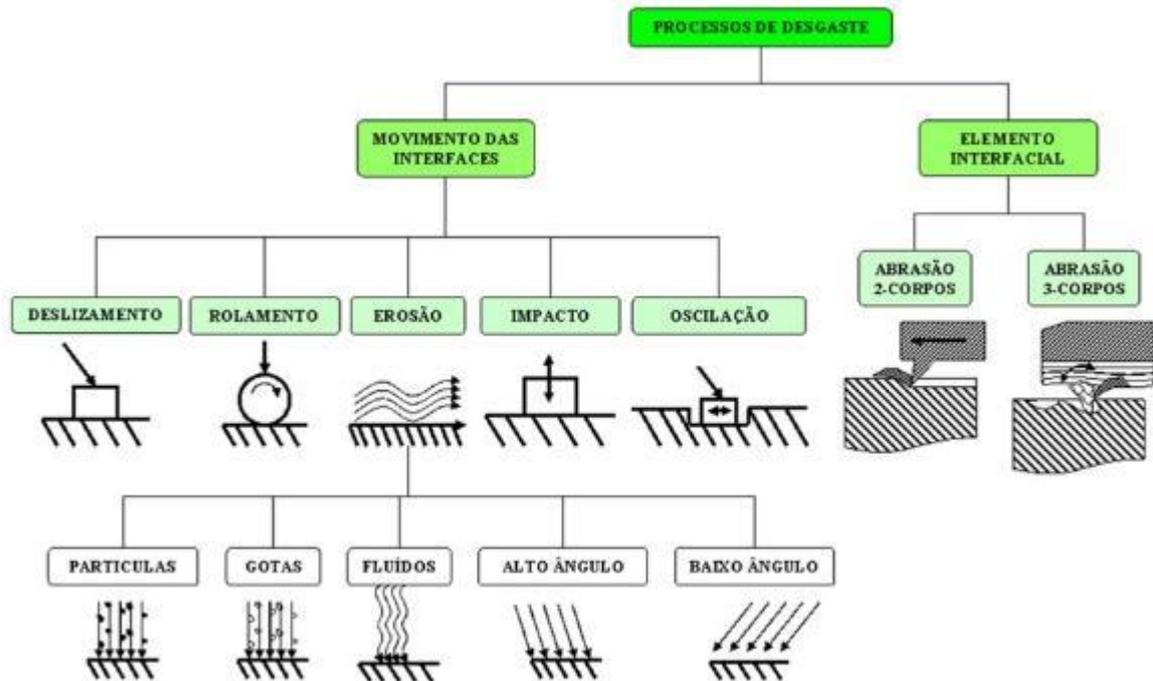
Fonte: Adaptado de (RIOFANO, 2002).

Devido à complexidade dos fatores envolvidos no desgaste, procura-se estabelecer um sistema de classificação que facilite o estudo do fenômeno e, conseqüentemente a sua prevenção. A Figura 12 apresenta esquematicamente os diferentes tipos de ação na superfície de um corpo sólido. De acordo com a forma de movimento relativo, distingue-se entre deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e erosivo. Os processos de desgaste podem ser classificados como desgaste por deslizamento, desgaste de rolamento, desgaste por oscilação, desgaste por impacto e desgaste erosivo, dependendo da cinemática do sistema. Outras descrições de processos de desgaste incluem o estado físico do contracorpo, por exemplo, sólido ou líquido, ou o ângulo de ação. Em relação ao elemento interfacial, os processos de desgaste são chamados de secos ou lubrificados. Desgaste de rolamento lubrificado ou desgaste de 2 corpos e 3 corpos (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009; ZUM GAHR, 1987).

Desgaste abrasivo é caracterizado pela remoção de material causada pela presença de partículas duras. Estas partículas duras podem estar entre ambas as superfícies em movimento relativo ou aderidas a uma dessas partes. Esse tipo de desgaste pode ser causado, ainda, pela existência de protuberâncias duras em uma ou ambas as superfícies em movimento relativo (ZUM GAHR, 1987). A partícula dura pode ser um produto do movimento entre as superfícies ou um parte de mineral presente no meio, como a sílica, alumina, entre outros ou um fragmento endurecido removido do processo de desgaste de uma das superfícies ou acrescido ao meio como terceiro corpo (DE PAULA et al., 2023).

A caracterização dos mecanismos presentes em condições de desgaste abrasivo em estudos tribológicos é vital para a análise das características de perda de massa devido ao micromecanismo atuante no tribosistema. A Figura 13 apresenta os micromecanismos de desgaste presentes no desgaste abrasivo.

Figura 12–Classificação dos processos de desgaste pelos modos de desgaste.



Fonte: Adaptado de (ZUM GAHR, 1987)

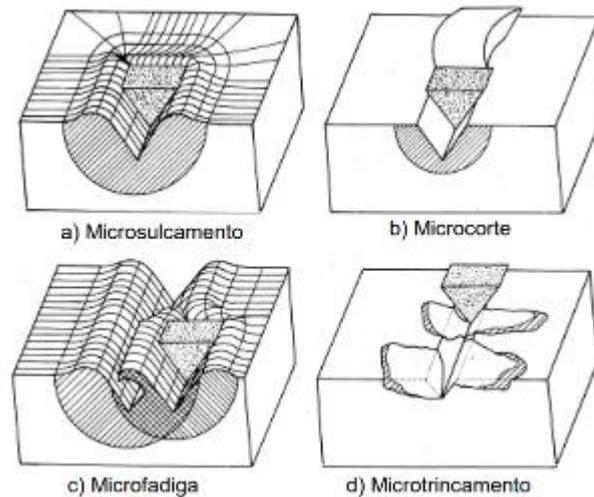
O microsulcamento apresentando na Figura 13(a) e este tipo de micromecanismo de desgaste apresenta uma elevada deformação plástica da superfície desgastada devido à ação de partículas abrasivas (ZUM GAHR, 1987). No microsulcamento, o material (pode ser revestimento ou camada nitretada) deforma-se plasticamente e desloca-se totalmente para as laterais do sulco, não ocorrendo perda de material, ou seja, nenhum material é removido, e sim escoado pelas bordas da partícula (HUTCHINGS, 1992).

Quando as condições de desgaste não permitem elevados níveis de deformação plástica do material, ocorre o mecanismo de microcorte, como ilustrado na Figura 13(b), com conseqüente produção de debris. A perda de material é equivalente ao volume do sulco produzido ocorre através do microcorte puro. Existe também o mecanismo de formação de proa, sendo um comportamento intermediário entre o microsulcamento e o microcorte. O deslocamento é limitado, podendo haver apenas a adesão entre a face da partícula e a protuberância do material (HUTCHINGS, 1992).

As partículas abrasivas podem interagir sucessivamente ou simultaneamente e, se ocorrer um regime dúctil devido às condições do desgaste, tem-se a interação descrita como microsulcamento repetitivo ou microfadiga conforme ilustra a Figura 13(c). O microtrincamento ilustrado na Figura 13(d), ocorre quando altas tensões concentradas são impostas ao material por partículas abrasivas. Esse mecanismo é esperado em abrasão de

materiais frágeis, na qual grandes porções da superfície se destacam em forma de debris, devido à formação e propagação de trincas(ZUM GAHR, 1987).

Figura 13 – Tipos de micromecanismos de desgaste.



Fonte: (ZUM GAHR, 1987)

2.2.1 Ensaio de Desgaste

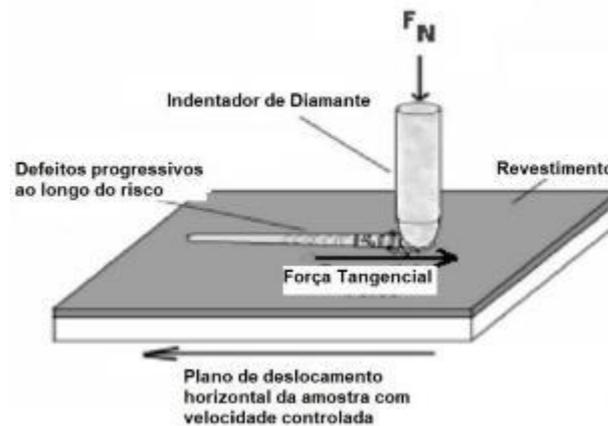
Existem muitos tipos de equipamentos nos quais podemos realizar ensaio de desgaste. Dentre eles, podemos destacar os ensaios realizados nessa tese de doutorado: o teste de riscamento é padronizado pela norma ASTM C1624 e ASTM G171, já para o ensaio de microdesgaste abrasivo com esfera fixa, assim como para o ensaio de fadiga de contato esférico não existem normas específicas. A seguir serão abordadas a revisão bibliográfica desses ensaios de desgaste.

2.2.1.1 Ensaio de Riscamento

O teste de riscamento também conhecido como *Scratch Test* é um ensaio utilizado para avaliar mecanicamente a superfície de um material através da simulação de um evento abrasivo. Este teste consiste em produzir e avaliar danos em um revestimento (deposição PVD ou CVD e tratamento termoquímicos) duro por ação de um risco de ponto único, conforme ilustra a Figura 14 (ASTM C1624, 2022). Este método de teste é aplicável a uma ampla gama de materiais, tais como metais, ligas metálicas e alguns polímeros. Os critérios principais são que o processo produza um risco mensurável na superfície que está sendo testada sem causar fratura catastrófica, lascamento ou delaminação extensa do material da superfície. Danos graves à

superfície de teste, de modo que a largura do risco não seja claramente identificável ou que as bordas do risco sejam lascadas ou distorcidas, invalida o uso deste método de teste para determinar um número de dureza do risco. Uma vez que o grau e tipo de dano superficial em um material pode variar com a carga aplicada, a aplicabilidade deste teste para certas classes de materiais pode ser limitada pela carga máxima na qual medições válidas de largura de arranhão podem ser feitas (ASTM G171, 2017).

Figura 14—Método esquemático do teste de riscamento.



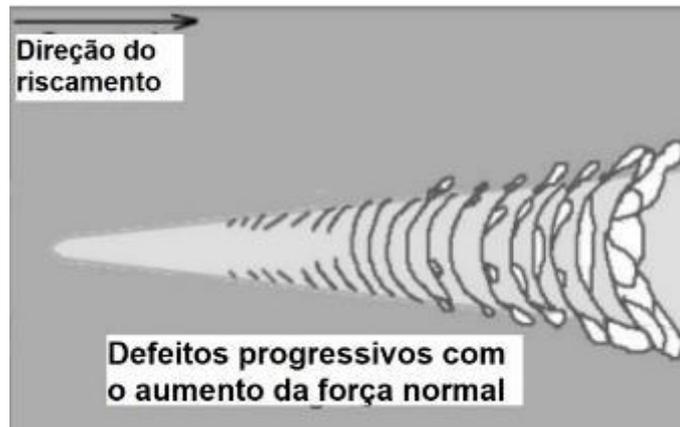
Fonte: adaptado de (ASTM C1624, 2022)

O risco é revelado em uma amostra de teste revestida por um indetador de diamante com geometria definida e tamanho da ponta (Rockwell C, raio de $200\ \mu\text{m}$) através da superfície plana da amostra aplicando a uma velocidade constante e uma velocidade controlada e medida a força normal (constante ou progressivamente crescente) como ilustra a Figura 15. Aumentando a força normal aplicada, a ponta produz danos mecânicos progressivos no revestimento e no substrato através da combinação complexa das tensões de indentação elástica/plástica, forças de atrito e tensões internas residuais no sistema revestimento/substrato.

A resistência de um material à abrasão por um único ponto pode ser afetada por sua sensibilidade à taxa de deformação do processo de deformação. Portanto, este teste é realizado em baixas velocidades de deslocamento da ponta. O uso de uma velocidade de raspagem lenta também minimiza os possíveis efeitos do aquecimento por fricção (ASTM G171, 2017).

Os níveis e tipos específicos de dano progressivo na linha do riscamento são avaliados e associados à força normal aplicada pelo indetador. A força normal que produz um tipo/nível de dano específico, definido e reproduzível, é definido como uma carga inicial crítica (L_c). Para um dado revestimento-substrato, uma ou mais cargas de riscamento críticas diferentes (L_{cn}) podem ser definidas para níveis progressivos de dano no revestimento (ASTM C1624, 2022).

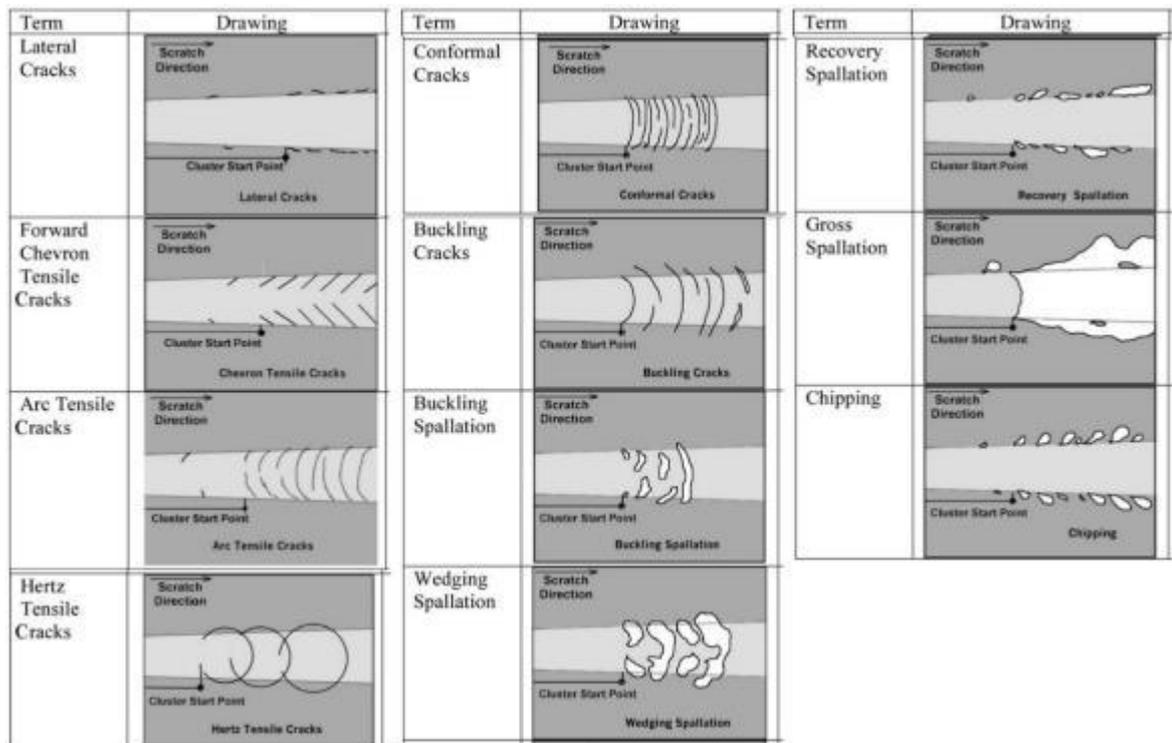
Figura 15–Exemplo esquemático de dano progressivo no teste de riscamento com carga progressiva.



Fonte: Adaptado (ASTM C1624, 2022)

Danos no revestimento são avaliados por microscopia óptica ou microscopia eletrônica de varredura, ou ambos, durante ou após o teste de riscamento ser realizado. A força tangencial e a emissão acústica dos sinais também podem ser medidas e registradas durante o teste de riscamento e usado como dados de teste suplementares para identificar diferentes níveis de dano de revestimento. A análise do microscópio eletrônico de varredura das linhas de riscamento são úteis para avaliar os recursos de dano em um nível de detalhe muito mais preciso e pode-se comparar com o atlas de riscamento da Tabela X.14 da norma ASTM C1624 com as possíveis causas do dano gerado pela passagem do indentador sobre o revestimento ou camada. A Figura 16 apresenta o atlas de defeitos de riscamento.

Figura 16 – Atlas com os defeitos do teste de riscamento.



Fonte: Adaptado (ASTM C1624, 2022)

No trabalho realizado por Kurelo e colaboradores em 2023, realizou-se a nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico AISI 316L, utilizando a técnica da gaiola catódica e descarga direta nas temperaturas de 350, 400 e 450°C e caracterizou as camadas com ensaio de riscamento. A resistência ao riscamento das superfícies nitretadas com descarga direta aumentou significativamente em comparação com a amostra não tratada. O filme das amostras tratadas com gaiola catódica apresentou menor resistência ao riscamento devido à delaminação e trincas e delaminação da camada nitretada durante o ensaio. A maior carga crítica para resistência ao riscamento foi de 63 ± 13 mN. As camadas produzidas pela técnica de descarga direta foram mais resistentes mecanicamente do que as produzidas pela técnica da gaiola catódica (KURELO et al., 2023).

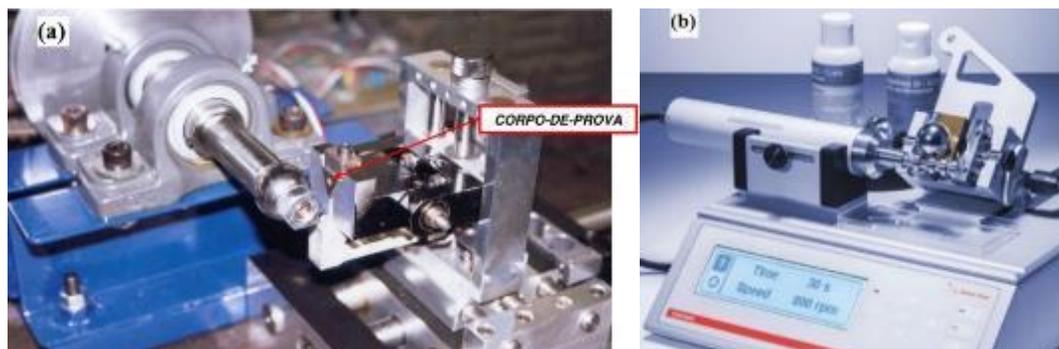
Yildiz e colaboradores em 2010, realizaram a nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico AISI 316L nas temperaturas de 400, 450 e 500°C e realizaram o ensaio de riscamento múltiplo, ou seja, realizaram 150 vezes o ensaio de riscamento no mesmo local e, em seguida, realizaram a análise da superfície com auxílio do MEV/EDS. Durante o ensaio de riscamento múltiplo, a morfologia da superfície também muda à medida que os pontos de contato se quebram durante o teste e, esta quebra da camada nitretada cria o potencial de

desgaste abrasivo, onde os detritos da camada dura atuam como componentes abrasivos de terceiro corpo. A microabrasão foi especialmente observada na amostra nitretada a 500°C. A microabrasão é conhecida por causar alta taxa de desgaste, aumentando o volume de desgaste. A dureza dos corpos nitretados a 500°C apresentou maior dureza que a camada nitretada a 400°C que contêm a fase austenita expandida na camada nitretada. A camada formada nas temperaturas de 450°C e 500°C apresentou uma camada nitretada com as fases CrN e γ' -Fe₄N. A austenita expandida possui sistemas de deslizamento mais ativos em comparação com as fases CrN e γ' -Fe₄N, causa uma diminuição no valor da taxa de desgaste. No entanto, a camada modificada com austenita expandida tem uma baixa capacidade de carga, e observou-se uma deformação plástica na camada nitretada (YILDIZ; ALSARAN, 2010).

2.2.1.2 Ensaio de Microdesgaste

Os ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera rotativa podem ser encontrados em duas configurações de equipamentos: a primeira com a esfera rotativa fixa e a outra com a esfera rotativa livre, como ilustra a Figura 17. Ainda não existe nenhuma norma que rege esse tipo de ensaio de desgaste.

Figura 17–Equipamento de ensaio de desgaste microabraivo por (a) esfera rotativa fixa; (b) esfera rotativa livre.

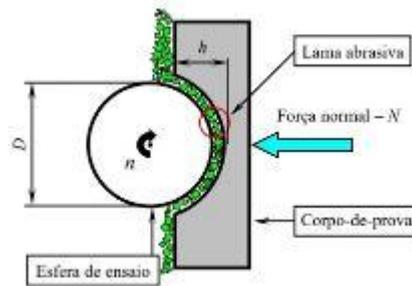


Fonte: (a) (COZZA, 2011) e (b) <https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/calotest/?sku=145166> acessado 07/05/2023

Como nesta tese será utilizado o ensaio de microdesgaste abrasivo com esfera rotativa fixa, será dada ênfase na revisão nesse tipo de ensaio e não será feita uma revisão para o ensaio de microdesgaste abrasivo com esfera rotativa livre. A Figura 18 representa o esquema de funcionamento do ensaio de microdesgaste abrasivo por esfera fixa. A esfera é fixa no eixo de

rotação e gira a uma rotação pré-determinada e encosta-se a face do corpo de prova com uma força normal definida pelo usuário. O movimento relativo entre a esfera e o corpo de prova produz uma força tangencial (força de atrito). Pode-se colocar no equipamento células de carga que podem fazer aquisição do sinal da força de atrito, carga aplicada e rotação como feito por Danelon em 2020 e Cozza 2006 (COZZA, 2006; DANELON et al., 2020). Os parâmetros que podem ser controlados durante o ensaio são a rotação da esfera, distância percorrida (tempo de ensaio), força normal, concentração, vazão e tipo de pasta abrasiva utilizada (no caso ensaio a 3 corpos)

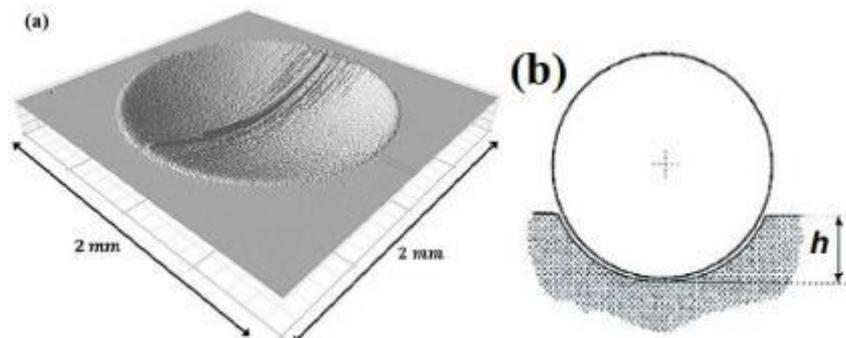
Figura 18–Esquema do funcionamento de um equipamento de microdesgaste abrasivo por esfera fixa.



Fonte: (COZZA; RODRIGUES; SCHÖN, 2015)

O contato da esfera e do corpo de prova com o movimento relativo entre eles geram uma calota esférica no corpo de prova, sendo chamada de “cratera de desgaste”. A Figura 19 mostra uma cratera de desgaste gerada em um ensaio de microdesgaste abrasivo com esfera fixa. Na cratera de desgaste são analisadas três grandezas: diâmetro da calota (d), profundidade da calota (h) e o volume removido (V).

Figura 19 – Imagens da cratera de desgaste (a) cratera de desgaste analisada com perfilometria optica e (b) profundidade da cratera.



Fonte: (a)(RESÉNDIZ-CALDERON et al., 2017) e (b)(COZZA, 2006)

Para determinar o diâmetro da cratera normalmente utiliza-se microscópio óptico, e, sabendo que a esfera fixa possui um diâmetro de 25,4mm, pode-se calcular o volume removido e profundidade da calota pelas equações 2 e 3, respectivamente.

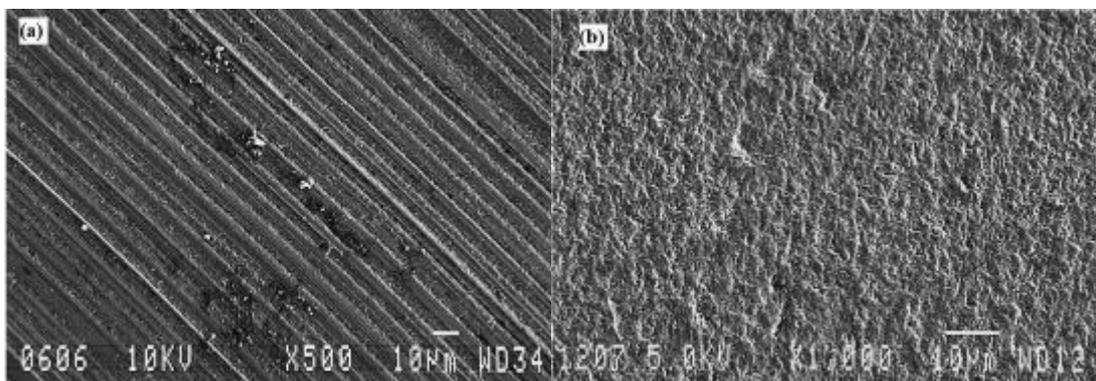
$$V = \frac{\pi d^4}{64R} \quad \text{Equação 2}$$

$$h = \frac{d^2}{8R} \quad \text{Equação 3}$$

Onde R é o raio da esfera utilizada no ensaio.

Hutchings classifica o desgaste microabrasivo em dois tipos: desgaste microabrasivo por riscamento e desgaste microabrasivo por rolamento (HUTCHINGS, 1998; TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999). O desgaste abrasivo por riscamento ocorre quando partículas abrasivas ficam aderidas em uma das superfícies (esfera ou amostra). Estas partículas aderidas realizam apenas o movimento de translação (deslizamento) sobre o corpo de prova. Já, no desgaste abrasivo por rolamento, as partículas abrasivas estão livres sobre as superfícies, rolando sobre as mesmas (HUTCHINGS, 1992, 1993). A classificação de rolamento e riscamento é feita pela análise da superfície das crateras geradas pelos ensaios, como se pode observar na Figura 20. A Figura 20(a) apresenta desgaste abrasivo por riscamento e a Figura 20(b) apresenta desgaste abrasivo por rolamento. Porém, dependendo das condições do ensaio, pode-se ter os dois modos de desgaste.

Figura 20 – Superfície da cratera analisada com MEV geradas por ensaios de microdesgaste abrasivo por esfera rotativa apresentam marcas de (a) desgaste abrasivo por riscamento e (b) desgaste abrasivo por rolamento



Fonte: (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)

2.2.1.2.1 Regime Permanente de Desgaste

A taxa de desgaste pode ser definida pela equação de Archard para o desgaste abrasivo, pode ser simplificada para ensaios de microdesgaste abrasivo com esfera pela equação 4 (HUTCHINGS, 1992).

$$k = \frac{V}{NS}$$

Equação 4

Onde:

k – Taxa de desgaste em mm^3/Nm ;

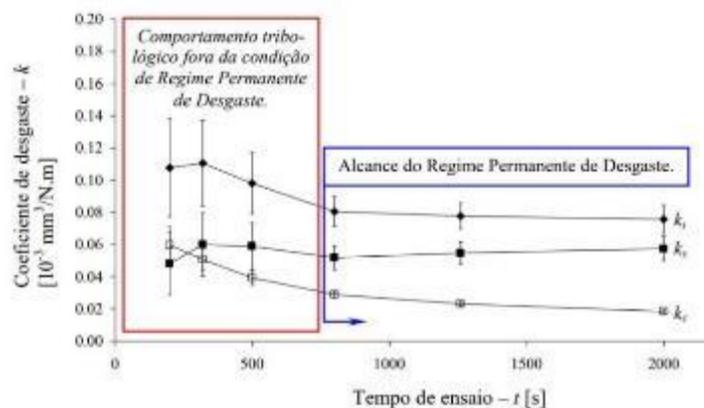
V – Volume removido em mm^3 ;

S – Distância percorrida em m;

N – Carga aplicada na esfera contra o corpo de prova em N.

Com relação ao comportamento tribológico de materiais, pode-se afirmar que o regime permanente de desgaste é atingido quando o coeficiente de desgaste (k) permanece constante ao longo do tempo (COZZA, 2006). A Figura 21 apresenta um exemplo do comportamento do coeficiente de desgaste (k) em função do tempo de ensaio para atingir o regime permanente de desgaste. Estes resultados foram obtidos para aço ferramenta AISI D2 sem revestimento e com revestimento de nitreto de titânio. O termos k_t , k_s e k_c referem-se, respectivamente, ao coeficiente de desgaste total (substrato com o revestimento), o coeficiente de desgaste do substrato (AISI D2) e por fim o coeficiente de desgaste do revestimento (TiN) (COZZA, 2013).

Figura 21 – Comportamento do coeficiente de desgaste (k) em função do tempo de ensaio e indicação da obtenção do regime permanente de desgaste



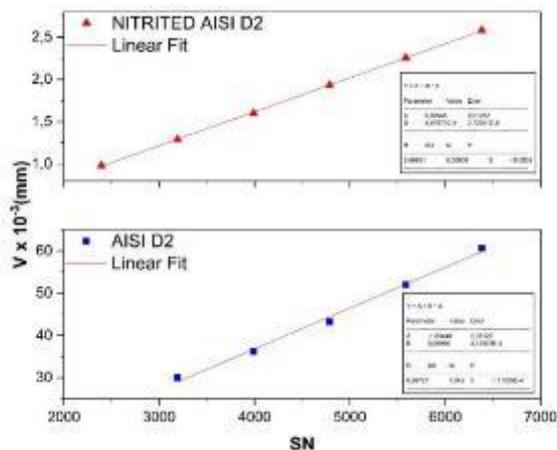
Fonte: (COZZA, 2013)

Outra maneira de definir o regime permanente de desgaste é quando se utiliza a equação 5.

$$V = K(SN) \quad \text{Equação 5}$$

No regime permanente de desgaste, a taxa de desgaste e a equação 4 tem-se uma equação do 1º grau, sendo eixo-y o volume removido e eixo-x sendo a distância percorrida multiplicada pela carga, tem-se k constante (inclinação da reta) a taxa de desgaste, como proposto por Manfrinato em 2022 e apresentado na Figura 19. No regime permanente de desgaste, a taxa de desgaste para o aço ferramenta AISI D2 é calculado por regressão linear de $4,02 \times 10^{-4} \pm 0,03 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ com um coeficiente de correlação dos dados de 0,99991 (MANFRINATO et al., 2022).

Figura 22 – Determinação da taxa de desgaste (k) por regressão linear.



Fonte: (MANFRINATO et al., 2022)

2.2.1.3 Fadiga de contato esférico

Superfícies submetidas a repetidos contatos de rolamento podem ser degradadas por muitas razões. Um importante modo de falha que limita a vida útil é o estilhaçamento de pequenas partes de sua superfície. Estes fragmentos são criados pelo crescimento de trincas de fadiga de contato perto da superfície que, eventualmente, fazem com que uma peça de material lasque e se solte. O dano resultante na superfície de contato é chamado de cratera de fragmentação (ALFREDSSON; OLSSON, 1999).

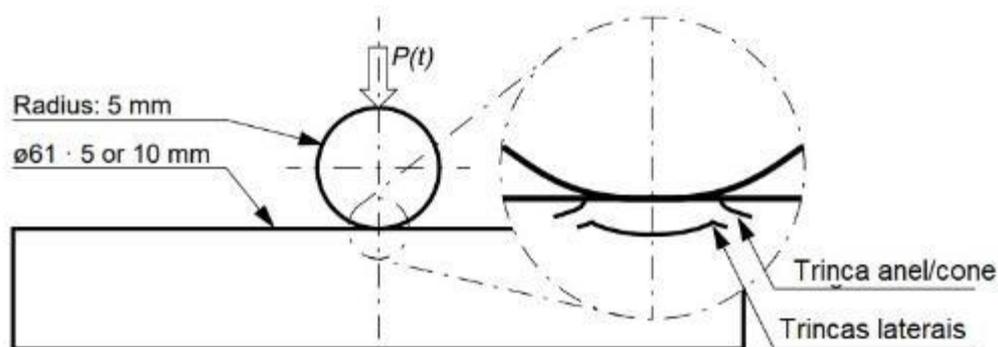
Para verificar a durabilidade dos elementos da máquina que apresentam contato, vários testes experimentais foram desenvolvidos. Normalmente, os testes são projetados para simular

a situação de carregamento de aplicações reais, incluindo controle sobre força de contato, deslizamento relativo e outros parâmetros de carregamento. Além disso, parâmetros "ambientais", por exemplo, temperatura, rugosidade da superfície, usinagem, tensões residuais, lubrificante, aditivos lubrificantes e contaminação podem variar. Exemplos de tais testes são o teste de fadiga de esfera única, o teste de quatro esferas, o teste de cinco esferas, o teste de aruela chata, o teste de haste de esfera, o teste de fadiga de contato de rolamento anel a anel barra cilíndrica é carregada entre dois rolos toroidais (ALFREDSSON; OLSSON, 1999).

A Figura 23 apresenta um esquema de fadiga de contato esférico. O resultado do experimento Fadiga de Contato Esférico (SCF) mostra que um contato local pode produzir tensões radiais de tração suficientemente grandes para criar trincas de fadiga na superfície. O teste compreende uma esfera de aço endurecido, ou alumina e/ou zircônia que é repetidamente pressionada em uma amostra de teste endurecida com uma força normal pulsante. Após alguns ciclos de carga iniciais, o estado estacionário elástico é atingido. Se a carga total estiver acima de um nível de resistência, as trincas de fadiga de contato eventualmente aparecerão (JOHNSON, 1985).

Existem vários modelos para demonstrar matematicamente o contato mecânico. Dentre estes modelos, os mais utilizados estão apresentados na Figura 24, que são: o modelo Hertz, o modelo JKR, o modelo Bradley e o modelo DMT (JOHNSON, 1985).

Figura23 – A configuração do ensaio de fadiga de contato esférico incluindo o anel/cone assimétrico e as trincas laterais.



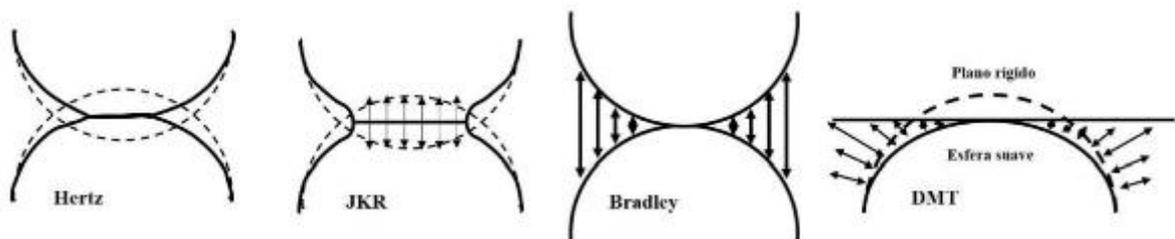
Fonte: Adaptado (JOHNSON, 1985)

A natureza do contato entre corpos sólidos foi descrita por Heinrich Hertz em 1881-1882, em sua obra intitulada "Sobre o contato de sólidos elásticos", que é o pilar principal em quase todos os problemas de contato em engenharia. O modelo ou teoria de Hertz considera a

carga aplicada como a única força existente na superfície de contato entre corpos sólidos (ALFREDSSON; OLSSON, 2000).

Em 1970, Johnson, Kendall e Robert, estabeleceram um modelo (ou teoria de JKR) baseado no modelo de Hertz, no qual estabelece que, durante o contato, as superfícies aderem umas as outras, de forma que a carga aplicada não é a única força presente, mas que a força de interação interfacial de adesão existe à medida que as superfícies em contato se deformam. O contato adesivo do modelo JKR se forma durante o ciclo de descarga, bem como na carga. O modelo JKR assim como o modelo de Hertz ele se restringe ao contato elástico esfera-esfera (JOHNSON, 1985).

Figura24 – Modelos de contatos mecânicos.



Fonte: Adaptado de (JOHNSON, 1985)

Posteriormente Bradley estipulou um modelo baseado puramente no modelo de Van der Waals, na qual considera esferas rígidas, de forma que a deformação elástica do material é desprezada, bem como os efeitos de interação das forças. Derjaguin e colaboradores em 1991 propõem um modelo denominado DMT, a qual envolve as interações ou forças de Van der Waals, a carga e a adesão. No entanto, as forças de adesão e as de Van der Waals são consideradas quando a carga aplicada é pequena, da ordem de nano e mili Newton (JOHNSON, 1985).

Acima do limite elástico, materiais dúcteis, como metais, tendem a ceder plasticamente abaixo da superfície de contato, como ilustra a Figura 25(a), onde está localizada a tensão de cisalhamento máxima ($\tau_{\text{máx}}$). A pressão de contato para fluência plástica (p_y) é dada aproximadamente por:

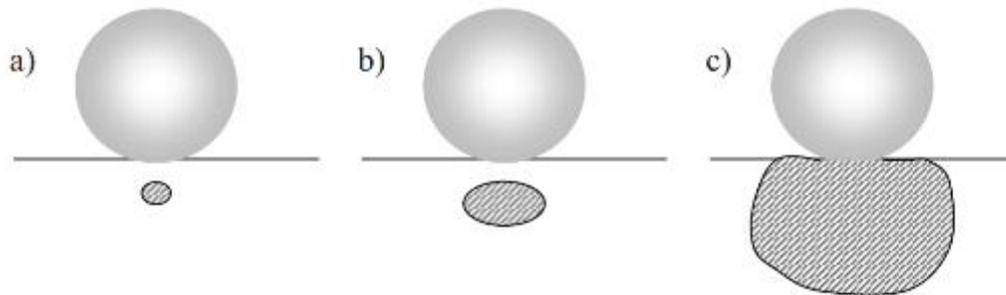
$$\tau_{\text{max}} = \frac{1}{2}Y = 0,47p_y \quad \therefore p_y = 1,1Y \quad \text{Equação 6}$$

Onde Y corresponde ao limite elástico à compressão uniaxial. À medida que a carga aplicada aumenta, a zona plástica se expande enquanto permanece restrita pela zona elástica circundante, como ilustra a Figura 25(b). Esse mecanismo favorece o fato de p_0 aumentar de

forma estável, mesmo para níveis de pressão acima de p_y , até que a zona deformada atinja a superfície livre, como ilustra a Figura 25(c). Quando este último ocorre, o material atinge seu nível de saturação plástica (TABOR, 1970).

Figura 25—Esquema de evolução da zona deformada plasticamente por debaixo da indentação para

(a) $p_0 = p_y$; (b) $p_0 > p_y$ e (c) $p_0 \gg p_y$.



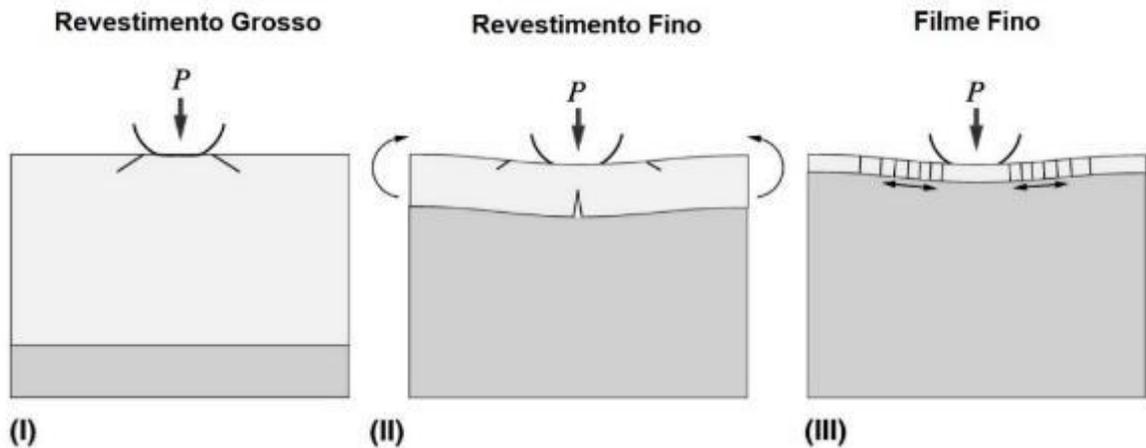
Fonte: adaptado (TABOR, 1970)

Neste ponto, os campos hertzianos são significativamente modificados e, portanto, as soluções analíticas para a transição do campo elástico para o campo plástico não são viáveis. Um modelo simplificado para um material elastoplásticos, através do qual estima as componentes de tensão em uma indentação saturada de plástico. Nesse contexto, quando a distância que delimita a área elástica do plástico é igual ou maior que o raio de contato, a solicitação de tensões máximas em tração na periferia da pegada passa de uma componente radial para uma anular ou circunferencial um (σ_{θ}) (JOHNSON, 1970). A descrição física que leva a este efeito é descrita abaixo:

- Quando a deformação é puramente elástica, o material sofre contração volumétrica substancial abaixo do penetrador. A contração tende a empurrar o material em direção ao eixo central, enquanto fora da zona de contato o material sofre tração na direção radial.
- Quando a deformação é plástica, o material tende a se mover para fora da zona de contato, aumentando assim a compressão radial na periferia da indentação.

Considere o sistema de bicamada assimétrica da Figura 26, consistindo em uma camada frágil de espessura “d” sobre um substrato espesso e complacente, com uma força de contato P atuando sobre um raio de contato “a” na superfície superior. A suposição de uma área de contato fixa (diferente de zero) garante deformação elástica até uma carga crítica para fratura, simplificando assim a análise.

Figura 26 - Esquema da estrutura de bicamada mostrando as transições do modo de fratura na camada frágil: (I) trinca em cone na superfície superior (revestimentos espessos), (II) trinca em anel na superfície superior e trinca radial na superfície inferior (revestimentos finos) e (III) trincas concêntricas através do anel de espessura (filmes finos).



Fonte: Adaptado (LAWN, 2004)

Três regiões de espessura relativa “ d/a ” são identificadas na Figura 26(LAWN, 2004; LAWN et al., 2002).

(I) **Revestimentos espessos.** O sistema se comporta como um frágil monólito, com as tensões concentradas na superfície superior. A fratura ocorre como uma trinca de cone próximo ao eixo simétrico perto do círculo de contato, onde as tensões de tração são máximas.

(II) **Revestimentos finos.** O revestimento começa a flexionar e o máximo primário em tensão de tração se desloca para a superfície inferior do revestimento. As trincas radiais iniciam na região central e se propagam nos planos medianos através do eixo de contato. Na superfície superior, o pico de tensão de tração se move para fora do círculo de contato para os ombros, formando trincas secundárias relativamente rasas.

(III) **Filmes finos.** A trinca é suprimida dentro da zona de compressão abaixo do contato hertziano, e as tensões máximas de tração voltam para a superfície superior próxima ao círculo de contato. As tensões da membrana entram em ação cada vez mais. A sobrecarga em qualquer uma dessas regiões produz trincas múltiplas, incluindo falhas de cisalhamento e delaminação, especialmente quando a plasticidade é induzida no substrato ou no revestimento.

No trabalho de Fernández-Valdés e colaboradores em 2019, foi realizada a nitretação com banho de sal do aço inoxidável austenítico AISI 316L a 580°C por 1, 3 e 5 horas e realizaram ensaio de fadiga de contato esférico com esfera de óxido de alumina de 6mm de diâmetro. A espessura da camada para o tempo de 1, 3 e 5 horas foram, respectivamente, de $1,8 \pm 0,24$, $5,1 \pm 0,32$ e $7,2 \pm 0,35$ μm e espessuras de zona de difusão de $28,1 \pm 0,49$, $45,5 \pm 0,46$ e

$62,1 \pm 0,39 \mu\text{m}$. Dano coesivo foi observado nas camadas de nitreto em uma magnitude de 400 N de carga monotônica. Para a camada mais fina ($1,8 \mu\text{m}$), a energia do processo de indentação foi transmitida principalmente para a zona de difusão, o que fornece um efeito de amortecimento para a camada de nitreto. Em contraste, no caso da espessura mais espessa ($7,2 \mu\text{m}$), a energia foi absorvida principalmente pela camada de nitreto. O comportamento mecânico das camadas de nitreto foi dirigido pelo dano cumulativo, uma vez que o dano total era uma função tanto da magnitude de carga e cargas cíclicas. A espessura mais espessa de nitreto de ferro ($7,2 \mu\text{m}$) foi menos resistente à fadiga de contato permanente. Em contraste, a espessura mais fina ($1,8 \mu\text{m}$) teve a maior resistência à fadiga. O dano por lascamento mais severo foi observado para a camada com espessura de $7,2 \mu\text{m}$ e foi resultado da liberação de energia elástica armazenada na camada de nitreto. Danos por lascamento na camada de nitreto foram causados por uma degradação progressiva do sistema sob a influência de grandes ciclos de tensão como resultado de cargas de superfície concentradas. A tensão principal máxima foi produzida na superfície devido à curvatura da camada de nitreto como resultado da deformação plástica finita da zona de difusão e do substrato. O dano coesivo de um aço AISI 316L nitretado submetido à fadiga por contato permanente foi função tanto da faixa de tensão principal máxima quanto da amplitude da distância radial (FERNÁNDEZ-VALDÉS et al., 2019).

2.2.3 Efeito da Nitretação e Nitrocementação no Microdesgaste Abrasivo

Os tratamentos de nitretação e nitrocementação a plasma em aços inoxidáveis austeníticos formam camadas de austenita expandida rica em nitrogênio e rica em nitrogênio e carbono, respectivamente. Estas fases são conhecidas por sua superior dureza e propriedades anti desgastes (FERNANDES et al., 2010; THAIWATTHANA et al., 2002).

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam baixa propriedades tribológicas e a formação de camadas superficiais endurecidas, devido aos tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação a plasma a baixa temperatura, permite aumentar as propriedades tribológicas (QIN et al., 2017). Diversos trabalhos investigaram o comportamento ao desgaste de aços inoxidáveis austeníticos nitretados a plasma (BARCELOS et al., 2017; BELL, 2002; CHENG et al., 2005; PEREIRA NETO et al., 2016; PING et al., 2020; QIN et al., 2017; SOARES et al., 2019; SUN; BELL, 1998) e nitrocementados a plasma (CHENG et al., 2005; FERNANDES, 2012; FERNANDES et al., 2010) em diferentes configurações de teste. A configuração mais frequente é a de deslizamento a seco, sendo o contracorpo um aço de referência na forma de um pino com área de contato plana ou na forma de esfera.

No artigo publicado por Li & Bell em 2004, foram apresentadas amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316, submetidas à nitretação a plasma e realizado o ensaio de desgaste pino sobre disco com uma esfera de WC/Co como contracorpo. Foram encontrados resultados que demonstram que as amostras nitretada a plasma, apresentam desgaste por oxidação e microabrasão e uma resistência ao desgaste mais de duas ordens de grandeza superior à do aço não tratado. Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos usando um aço de rolamento como contraparte no trabalho de Sun em 1998 (SUN; BELL, 1998).

A Tabela 1 compara diferentes condições de ensaio encontradas na literatura para a caracterização da camada de austenita expandida, obtidas em aços inoxidáveis austeníticos. Muitos trabalhos reportam variações significativas de taxa de desgaste e de coeficiente de atrito.

Tabela1–Trabalhos que reportam ensaio de desgaste para camadas nitretadas para aços inoxidáveis austeníticos.

Material	Contracorpo de prova	Configuração do ensaio	Carga aplicada	Resultados	Referências
AISI 316 N400°C, N500°C e N550°C por 5h	Esfera de AISI 52100 com 6,2mm e alumina de 8mm de diâmetro	rolamento	Cargas 10, 20 e 50N com esfera AISI 52100 e carga de 20N esfera alumina e distância percorrida de 1200m com velocidade de 0,2 m/s	Material sem tratamento perde mais massa que o nitretado. Boa resistência ao desgaste deve-se a presença da fase “S”	(SUN; BELL, 1998)
Super duplex F53 N350°C, N370°C, N400°C, N450°C e N550°C	Esfera de AISI 52100 com 25,4mm de diâmetro	rolamento	744RPM, 16N e 8,3N, tempo de 2, 5, 10, 15, 20, 30 e 40 minutos	Maior volume removido para carga de 16N. N400°C menor volume removido (100% fase “S”). Acima de 420°C forma CrN e diminui a resistência ao microdesgaste	(PEREIRA NETO et al., 2016)
AISI 316L N450°C tempo 2, 5 e 8hrs	Pino nitretado a 2h, 5h e 8h e disco nitretado a 2h, 5h e 8h	deslizamento	Carga no pino de 2, 5 e 8N e RPM do disco 75RPM e distância de deslizamento de 300m.	Maior tempo 8h maior dureza 754HV e maior espessura da camada produz a melhor resistência ao desgaste	(TRIWIYANTO et al., 2013)
AISI 316L e AISI 470. N400°C e N520°C.	Esfera AISI 52100 de 25,4 mm de diâmetro sem abrasivo	rolamento	Esfera AISI 52100 diâmetro 25,4mm,	A camada formada por austenita expandida apresentaram o menor desgaste. Camada nitretada a 500°C forma nitreto	(JUNIOR et al., 2019)

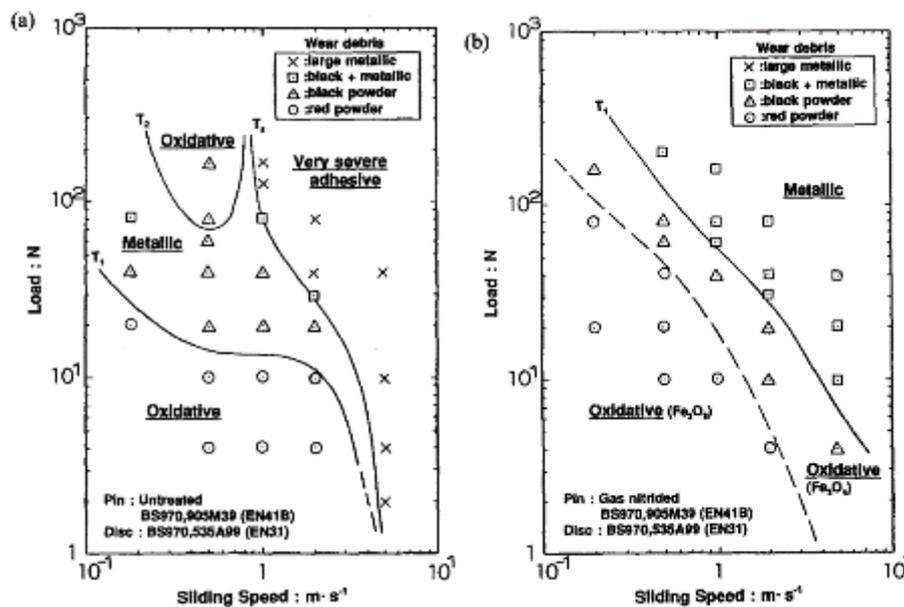
				de cromo e aumenta o volume removido em relação a nitretada a 400°C	
AISI 316L N450°C por 2, 410 hrs.	Esfera AISI 52100 de 25,4 mm de diâmetro sem abrasivo	Esfera livre (caloteste)	200RPM, 0,26 a 0,28N com carbeto de silício de grade F1200 tempo de 5, 10, 15, 10, 25, 30 minutos	A camada formada apenas com austenita expandia apresentaram o menor desgaste. A adição de yttria colaboraram para o menor taxa de desgaste	(ORDOÑEZ et al., 2019)
AISI 321 NC390°C à NC690°C	Esfera de CoWC de 3mm de diâmetro	Deslizamento oscilante	Carga de 8N, velocidade da esfera alternativa de 15mm/s por 1,5hrs	coeficiente de atrito e resistência ao NC545–590°C produz o melhor desempenho	(EL-RAHMAN, 2010)
AISI 316LN N560°C banho de sal 60 e 100min	Pino sobre disco AISI 316L com 1890 HV pino AISI 316LN	Deslizamento	Carga 3kg, disco velocidade de 2,5m/s/distância 250, 500 e 1000m.	A perda volumétrica é quase 2 a 3 menor para amostras nitretada. A taxa de desgaste diminui devido à agregação de detritos, mudança na área de contato e encruamento da faixa de desgaste.	(MURALI et al., 2023)

Fonte: próprio autor

Um aspecto importante do comportamento em desgaste é entender como o mecanismo de remoção de massa da superfície desgastada se modifica com as variáveis do processo (carga aplicada, velocidade de deslizamento). Alguns trabalhos abordam a correlação da remoção de massa, dentre eles, pode-se destacar o trabalho de Kato e colaboradores em 1994 que correlacionaram o desgaste de pino sobre disco na forma de mapas de desgaste. Kato utilizou corpos de prova de aço carbono nitretado a gás na temperatura de 520 °C por 80 horas e ocorreu a formação da camada com nitreto ϵ -Fe₂₋₃N. Os experimentos foram realizados variando a carga aplicada, RPM e tempo de ensaio para produzir os mapas. A Figura 27 apresenta os mapas produzidos por Kato e colaboradores e observa-se que os experimentos de desgaste em uma ampla faixa de velocidade de deslizamento e carga aplicada usando uma máquina pino-disco exibiram transições nítidas na taxa de desgaste com variação de carga para aços BS970,905M39 (EN41 B) não tratados e nitretados a gás. No aço não tratado, foram identificados três regimes básicos de desgaste, ou seja, desgaste leve (oxidativo), severo (metálico) e extremamente severo (adesivo muito severo). Por outro lado, o aço nitretado a gás apresentou apenas leve (oxidativo) e regime severo de desgaste (metálicos)(KATO; EYRE; RALPH, 1994).

O desgaste moderado está associado à formação de camadas irregulares de óxido nas superfícies desgastadas e à produção de detritos de desgaste oxidados muito finos (Fe_2O_3 , Fe_3O_4). Em contraste, o desgaste severo foi caracterizado por deformação plástica, transferência de metal para a superfície do disco, formação de camada "gravada em branco" e produção de grandes detritos de desgaste metálicos (Fe). A Figura 27(a) é o mapa de desgaste para aços não tratados e a Figura 27(b) o mapa do aço nitretados a gás, que mostram os regimes dominantes dos mecanismos de desgaste. Os mapas do mecanismo de desgaste foram baseados nas características dos resíduos de desgaste produzidos durante os testes de desgaste. A nitretação a gás não só reduziu a taxa de desgaste do aço, mas também expandiu a região de desgaste leve para cargas mais altas e velocidades de deslizamento. Os mapas de desgaste são muito úteis, portanto, para prever o tipo e a gravidade do desgaste para uma ampla gama de condições de operação, e, com maior desenvolvimento, eles podem ser úteis para designers e engenheiros em uma seleção de tratamentos de superfície e revestimentos para aplicações de desgaste.

Figura 27 – Mapas de mecanismos de desgaste. (a) para o aço BS970,905M39 não tratado. (b) para nitretação a gás do aço BS970,905M39.



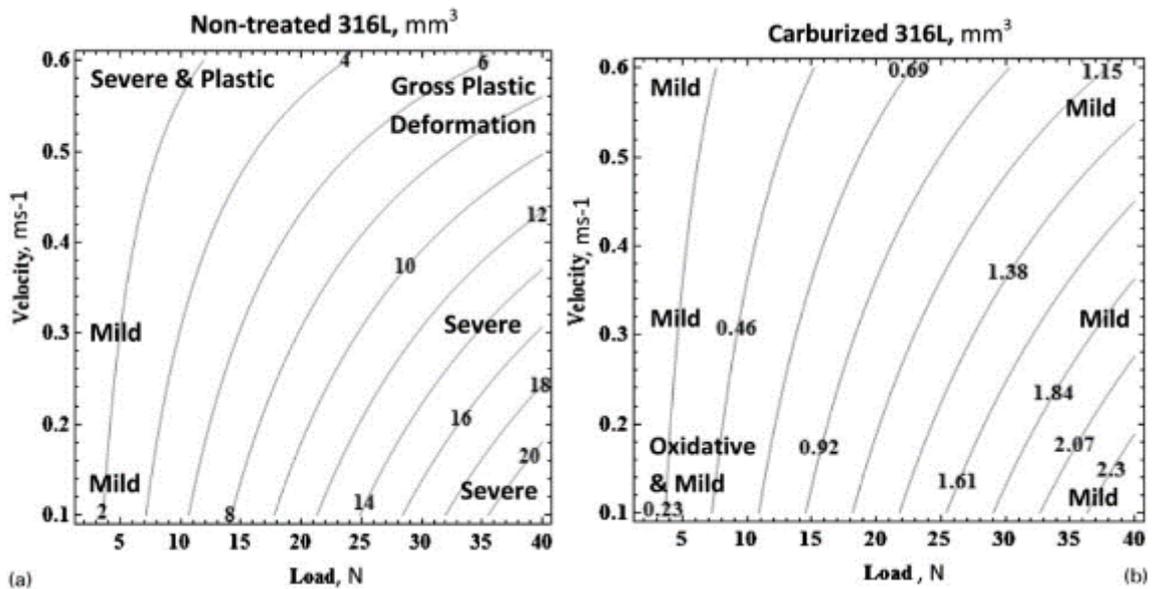
Fonte: (KATO; EYRE; RALPH, 1994)

O'Donnell e colaboradores, em 2010, estudaram o comportamento ao desgaste da camada cementada a plasma do aço inoxidável austenítico AISI 316L, a temperatura de 470 °C por 20 horas. Utilizou-se a configuração de ensaio de desgaste com pino sobre disco, sendo o pino de alumina e os discos metálicos de aços inoxidável AISI 316L, cementada e sem

tratamento. Os resultados de desgaste pino sobre disco foram reportadas no formato de mapas de desgaste, conforme ilustra a Figura 28. O mapa de mecanismos de desgaste da Figura 25 pode-se observar que, contra superfície cerâmica, o metal de base apresenta oxidação superficial branda em baixa carga e baixa velocidade e pode modificar para oxidação severa com o aumento da velocidade e para a deformação plástica severa cargas. A superfície cementada apresentou desgaste oxidativo brando em todas as condições de ensaio (O'DONNELL et al., 2010).

Na Figura 28, observa-se que, em alta velocidade de deslizamento ($0,6 \text{ ms}^{-1}$), o aço inoxidável austenítico AISI 316L não tratado apresentou extensa deformação plástica em toda a impressão de desgaste, enquanto o aço inoxidável austenítico AISI 316L cementado apresentou quase nenhuma deformação plástica. Dependendo da carga e da velocidade de deslizamento, as reduções de desgaste podem ser obtidas pela amostra cementada a baixa temperatura em relação ao material sem tratamento e está melhoria na resistência ao desgaste é atribuída ao aumento da tensão de escoamento e à tensão residual compressiva apreciável do invólucro endurecido intersticialmente. Além disso, a transição de desgaste leve-severo observada para 316L o aço inoxidável não foi observado para o aço inoxidável 316L cementado, sugerindo que o aumento da resistência superficial dos aços inoxidáveis cementados a baixa temperatura aumenta a temperatura de crítica necessária para induzir essa transição (O'DONNELL et al., 2010).

Figura 28 - Mapas de desgaste comparando o comportamento do desgaste por deslizamento a seco sob várias cargas e velocidades de deslizamento para (a) aço inoxidável 316L não tratado e (b) aço inoxidável 316L cementado; linhas de contorno representam volume de material perdido por desgaste(mm^3) para várias condições



Fonte: (O'DONNELL et al., 2010)

Com esta tese de doutorado espera-se entender o comportamento mecânico e a ductilidade da camada nitretada e nitrocementada a plasma em temperaturas diferentes e sua influência na resistência ao microdesgaste abrasivo por esfera fixa, fadiga de contato esférico e teste de riscamento.

2.3 FADIGA DOS METAIS

Utilizando a norma ASTM E1823-20b, que define termos relativos ao ensaio de fadiga e fratura, pode-se definir fadiga como um processo de mudança estrutural permanente, localizada e progressiva, que ocorre sob tensões e deformações flutuantes em algum ponto (ou em vários pontos), e que podem culminar em trincas ou fratura completa, após um número suficiente de flutuações. As origens dessas flutuações de tensão e/ou deformação podem ser as mais diversas, tais como: mecânica, térmica ou vibratória, e o fenômeno é responsável pela grande maioria das falhas que ocorrem em componentes estruturais (ASTM E1823, 2021; MILAN et al., 2004)

Com a evolução tecnológica na produção de materiais e na manufatura de bens, o estudo da fadiga tornou-se progressivamente importante e necessário, pois novos equipamentos como bombas, turbinas, compressores, aviões, automóveis, etc., estão sujeitos a carregamentos repetitivos e à vibração (DIETER, 1981). O estudo da fadiga dos metais tem envolvido pesquisadores de diferentes áreas tais como engenheiros mecânicos, engenheiros de materiais,

físicos, matemáticos e químicos há mais de um século e a cada dia o estudo dos mecanismos de falha adquire mais importância (MILAN et al., 2004).

O método de tensão-vida, S-N, foi a primeira metodologia usada para entender e de quantificar a fadiga dos metais. Foi um método de projeto de fadiga normalizado por quase 100 anos. A metodologia S-N é ainda extensivamente utilizada em aplicações de projetos cuja tensão aplicada encontra-se predominantemente dentro do regime elástico do material e as vidas resultantes (ciclos para falhar) são longos. O método de tensão-vida não é adequado em aplicações de baixo ciclo, onde as deformações aplicadas têm uma componente plástica significativa. Nesse caso, uma metodologia baseada em deformação é mais apropriada. A linha divisória entre fadiga de alto e de baixo ciclo depende do material que está sendo considerado, mas geralmente fica entre 10 e 10^5 ciclos (BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, 1990).

O método de tensão-vida, S-N, é produzido por uma máquina de fadiga por flexão rotativa e pode-se comparar a um eixo rotativo operando a uma velocidade constante e sem sobrecargas. Para esse tipo de sollicitação, as tensões máximas e mínimas são iguais e de sinal oposto (DIETER, 1981). Um ciclo de tensão flutuante pode ser devido a duas componentes, ou seja, uma tensão média, σ_m , e uma componente de tensão alternada, σ_a .

$$\sigma_r = \sigma_{m\acute{a}x} - \sigma_{m\acute{i}n} \quad \text{Equação 7}$$

No caso a tensão alternada é a metade do intervalo de tensões, como mostrada na equação 8:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_r}{2} \quad \text{Equação 8}$$

A média é a média algébrica das tensões máxima e mínima no ciclo durante o ensaio de fadiga por flexão rotativa, mostrada pela equação 8.

2.3.1 Fatores Modificantes da Curva S-N

O diagrama de Wöhler ou SN, é o gráfico da tensão alternada (S) versus o número de ciclos para falha (N). Um dos defeitos de aproximação da curva tensão-vida é que ela ignora o comportamento tensão-deformação verdadeira e trata de todas as deformações como sendo

elásticas. Os dados de ensaios SN são geralmente apresentados em um gráfico log-log, com a linha real SN representando a média de valores. Para propósitos de engenharia, o limite à fadiga, que é um nível de tensão abaixo do qual o material tem vida infinita, é geralmente tomado como sendo 10^7 ciclos. O limite de fadiga em aços ocorre devido a elementos intersticiais, tais como carbono ou o nitrogênio, que fixam as discordâncias, e isto impede que os mecanismos de escorregamento de planos cristalinos ocorram, o que leva a formação de microtrincas (BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, 1990).

O limite à fadiga de uma curva S-N pode alterar devido a vários fatores, dentre eles:

- Efeito do tamanho da amostra;
- Tipo de carregamento;
- Acabamento superficial;
- Tratamento superficial;
- Temperatura;
- Ambiente.

Ao analisar um componente de grande diâmetro em relação a um componente de menor diâmetro, observa-se que o componente grande terá um gradiente de tensão menos abrupto e, assim, um grande volume de material estará sujeito a esta alta tensão. Consequentemente, em componentes de grandes diâmetros, deverá existir uma maior possibilidade de iniciação de trinca por fadiga (BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, 1990).

O acabamento superficial é um fator importante quando se analisa a vida em fadiga de componentes mecânicos. Riscos produzidos pelas ferramentas de corte durante a usinagem, pites e riscos na superfície de um material adicionam concentradores de tensão aos que já existem devido à geometria dos componentes mecânicos (BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, 1990; DIETER, 1981).

Como as trincas de fadiga sempre se iniciam na superfície livre, qualquer tratamento superficial pode ter um efeito significativo na vida em fadiga (DIETER, 1981). Os tratamentos de superfície possuem um efeito positivo na vida em fadiga a introdução de tensões residuais compressivas (BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, 1990). A presença de tensões residuais em um elemento de engenharia pode modificar significativamente no desempenho dos materiais como, por exemplo, na capacidade dos elementos suportar cargas externas (DIETER, 1981).

A Tabela 2 apresenta as principais causas do surgimento de tensões residuais, e consequentemente, os processos que a compõem (MALUF, 2002).

Tabela 2 –Principais causas do surgimento de tensões residuais.

CAUSAS	PROCESSO
Conformação	Laminação, Trefilação, Extrusão, Forjamento, Estampagem, Roleteamento, Shot Peening, dentre outros
Tratamento Térmico/Termoquímico	Têmpera, Nitretação, Cementação, Boretção
Usinagem	Torneamento, Furação, Fresamento, Furação, Retificação, Aplainamento
Revestimento	Galvanização, Anodização, CVD, PVD.
Junções	Soldagem, Brasagem
Carregamento elastoplásticos	Tração, Compressão, Flexão, Torção

Fonte: Adaptado de (MALUF, 2002)

Existem dois tipos de tensões residuais que podem ser geradas pelos processos descritos na Tabela 2, tensões residuais compressivas (nitretação a plasma, por exemplo)(STINVILLE et al., 2010) e tensões residuais trativas (processo de soldagem a arco elétrico) (BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, 1990). As tensões residuais compressivas têm efeito benéfico na vida em fadiga e na corrosão sob tensão, além inibir a nucleação e propagação de trincas (RIAZI et al., 2017).

A nitretação a plasma (CELIK et al., 2013; MANFRINATO, 2006)(RIAZI et al., 2017), carbonitretação a plasma (EL-HOSSARY et al., 2014, 2019a), o jateamento de granalha e o roleteamento (MALUF, 2002) possuem um efeito benéfico nas propriedades de fadiga que consiste na introdução de tensões residuais compressivas na superfície do material. Desde que o material permaneça dentro do regime elástico, o princípio de superposição de tensões pode ser aplicado ao material com tensões residuais. Dessa forma, a tensão efetiva, S' , é obtida somando-se a tensão aplicada, S , a tensão residual, σ_{res} , como mostra a equação 9(BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, 1990):

$$S' = S + \sigma_{res} \quad \text{Equação 9}$$

Da mesma forma, os valores efetivos de tensões máximas e mínimas podem ser definidos, respectivamente, como mostram as equações 10 e 11:

$$S'_{m\acute{a}x} = \sigma_{m\acute{a}x} + \sigma_{res} \quad \text{Equação 10}$$

$$S'_{m\grave{i}n} = \sigma_{m\grave{i}n} + \sigma_{res} \quad \text{Equação 11}$$

Como consequência das equações 10 e 11, os valores de amplitude de tensão, tensão média e razão de tensão efetiva, na presença de um campo de tensões residuais, são dados, respectivamente, pelas equações 12 a 14:

$$S'_a = \frac{S'_{m\acute{a}x} - S'_{m\acute{i}n}}{2} = \frac{(\sigma_{m\acute{a}x} + \sigma_{res}) - (\sigma_{m\acute{i}n} + \sigma_{res})}{2} = \frac{\sigma_{m\acute{a}x} - \sigma_{m\acute{i}n}}{2} = \sigma_a \quad \text{Equação 12}$$

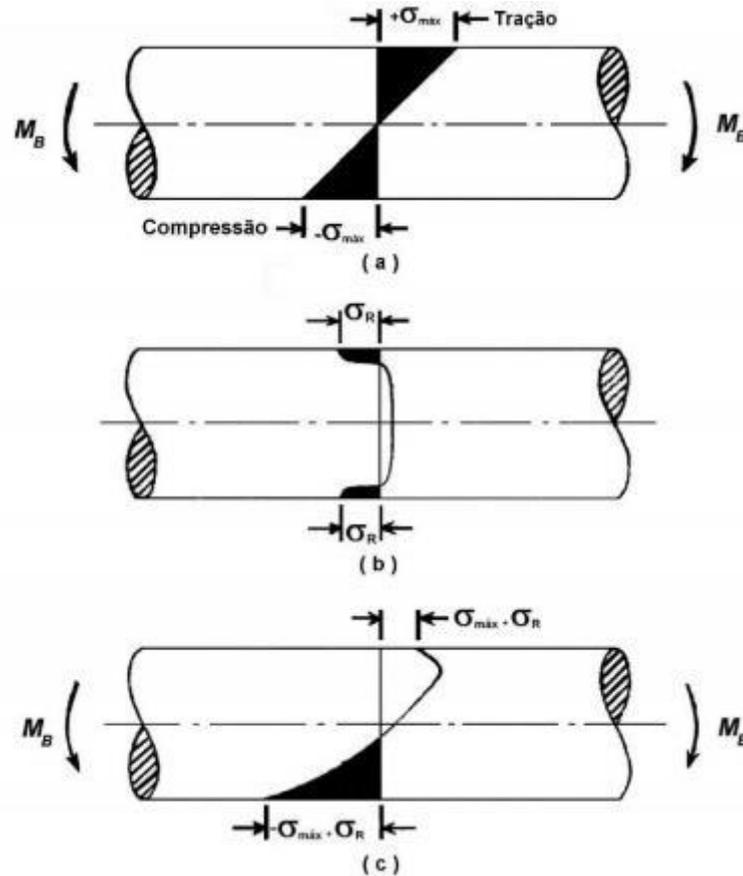
$$S'_m = \frac{S'_{m\acute{a}x} + S'_{m\acute{i}n}}{2} = \frac{(\sigma_{m\acute{a}x} + \sigma_{res}) + (\sigma_{m\acute{i}n} + \sigma_{res})}{2} = \sigma_m + \sigma_{res} \quad \text{Equação 13}$$

$$R' = \frac{S'_{m\acute{i}n}}{S'_{m\acute{a}x}} = \frac{\sigma_{m\acute{i}n} + \sigma_{res}}{\sigma_{m\acute{a}x} + \sigma_{res}} = \quad \text{Equação 14}$$

Por fim, a presença de tensões residuais não provoca alterações na amplitude de tensão, mas afeta a tensão média e a razão de carregamento. Se um material possuir tensão residual compressiva na superfície, esta reduz a tensão média e a razão de tensão, aumentando o tempo necessário para a nucleação de uma trinca neste material. Em alguns casos, quando se tem altas tensões residuais compressivas na superfície do material, como, por exemplo, em materiais submetidos a jateamento ou roleteamento, ou um tratamento termoquímico, uma trinca pode ser nucleada em regiões subsuperficiais, onde a deformação plástica gerada pelo tratamento de superfície e o nível de tensão residual compressiva são menores (BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, 1990). Exemplos de nucleação de trinca subsuperficiais podem ser observados no trabalho de nitretação a plasma a 400°C dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316 e AISI 314 feito por Manfrinato em 2006 (MANFRINATO, 2006) e no trabalho de roleteamento de ferro fundido nodular perlítico feito por Maluf em 2004 (MALUF; MILAN; SPINELLI, 2004).

A Figura 29 ilustra o efeito resultante da superposição das tensões aplicadas durante a flexão de um corpo de prova que possui tensões residuais compressivas (DIETER, 1981). A Figura 29(a) apresenta a distribuição das tensões de tração e compressão durante a flexão de um eixo. A Figura 29(b) apresenta o perfil de distribuição típica das tensões residuais compressivas produzidas por um jateamento de granalhas. A Figura 29(c) apresenta o perfil resultante da superposição das tensões aplicadas pelo momento fletor e a tensão residual compressiva. O material sem a introdução das tensões residuais compressivas apresentava a máxima tensão trativa na superfície, e após a introdução das tensões residuais compressivas ocorre uma diminuição da tensão trativa na superfície e desloca-se este pico de máxima tensão trativa para dentro do material, como ilustrado na Figura 29(c).

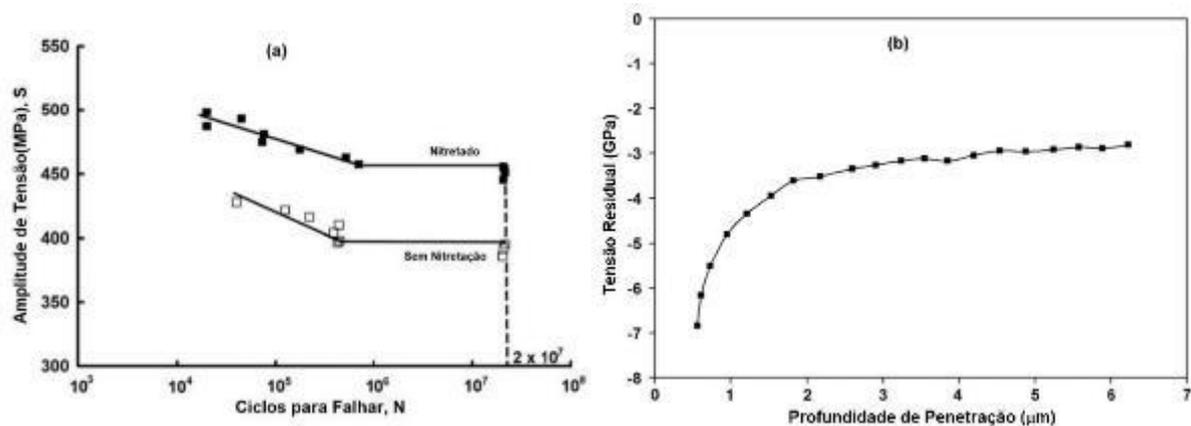
Figura 29 -Efeito da superposição das tensões aplicada e residual. (a) distribuição de tensão em um eixo sob flexão; (b) perfil de distribuição típico das tensões residuais compressivas; (c) perfil resultante da superposição das tensões aplicada e residual.



Fonte: Adaptado de (DIETER, 1981)

O aumento da dureza superficial e a formação de altas tensões compressivas residuais tornam os tratamentos de baixa temperatura processos adequados para aumentar a resistência à fadiga dos aços inoxidáveis austeníticos (BORGIOLO, 2020). Celik et al., em 2013, realizaram a nitretação a gás do aço inoxidável austenítico AISI 321 a baixa temperatura (420 °C por 4 horas) e obtiveram um aumento no limite à fadiga em relação ao mesmo aço inoxidável não tratado (CELIK et al., 2013). O limite de fadiga foi melhorado em mais de 15,4%, para uma espessura de camada de nitreto de 5 μm , como ilustra a Figura 30(a). Observou-se que a tensão residual compressiva na camada é de 6,8 GPa e diminui com a espessura da camada nitretada, conforme ilustra a Figura 30(b).

Figura 30 –Nitretação a gás do aço inoxidável austenítico AISI 321 a 420°C por 4 horas. (a) curva SN de fadiga, (b) tensões residuais compressivas ao longo da camada nitretada.



Fonte: (CELIK et al., 2013)

A nitretação a plasma possui como parâmetros de operação: o tempo de tratamento, mistura gasosa, temperatura de tratamento e tempo de tratamento, que influenciam na dureza, espessura e tipos de nitretos formados na camada nitretada. Analisando essa perspectiva de parâmetros de processo de nitretação, o trabalho de Hoshiyama et al., em 2016, realizou a nitretação a plasma com tela ativa do aço inoxidável austenítico AISI 304 a temperatura de 400 °C por diferentes tempos de nitretação (2 horas, 4 horas e 8 horas). A resistência à fadiga aumentou à medida que a espessura da camada nitretada cresceu, conforme aumentou-se o tempo de tratamento (2h - 2,4 µm e 600HV, 4h - 4 µm e 790HV, 8h - 5,8 µm e 900HV) (HOSHIYAMA; MIZOBATA; MIYAKE, 2016). A variação da espessura da camada nitretada, em função do tempo, produziu um aumento do limite de fadiga, em relação ao material sem tratamento, para o nitretado em 2 horas de tratamento de 12,7%, 4 horas de tratamento de 16,6% e 8 horas de tratamento de 18,9%.

No trabalho realizado por Allen et al., em 2003, verificou-se o comportamento em fadiga do aço inoxidável austenítico AISI 316 em relação à temperatura de tratamento de nitretação a plasma em 400 °C e 520 °C por 15 horas. Verificou-se que, para a temperatura de nitretação a plasma de 400 °C, formou apenas a austenita expandida, já a nitretação a plasma realizada a 520 °C formou uma fase rica em cromo (CrN) e γ' -Fe₄N. A temperatura alterou a formação dos constituintes da camada nitretada e isso alterou o limite de fadiga em relação ao material sem tratamento, para a nitretação a plasma realizada a 400°C, o limite aumentou 23% e, para a temperatura de tratamento a 520 °C, o limite de fadiga aumentou 30,7%. O perfil de microdureza da camada nitretada a 520 °C foi superior ao nitretado a 400 °C, demonstrando que o nitreto de cromo formado aumenta a dureza da camada, sendo assim aumenta a tensão

residual compressiva da mesma, fazendo com que o limite a fadiga também aumentasse (ALLEN et al., 2003).

Em muitas aplicações de elementos mecânicos feitos de aço inoxidável austenítico pode existir o fenômeno de fadiga junto com o de corrosão. O trabalho feito por Wang et al., em 2016, estudou o aço inoxidável austenítico AISI 304L nitretado a plasma com implantação de íons à temperatura de 400 °C por 4 horas de tratamento, o qual produziu uma camada de 10 µm. Realizaram ensaios de fadiga em meio corrosivo com solução tampão de borato em pH 8,4 e o material nitretado com implantação de íons apresentou uma resistência à corrosão-fadiga de 27,7% superior ao material não tratado. As trincas por fadiga ocorreram nos pites abertos para o material não tratado e, para o material nitretado com implantação de íons, a nucleação de trincas ocorreu na interface entre a camada nitretada e a matriz (WANG; CHE; LEI, 2016). A nucleação de trincas entre a camada nitretada e a matriz também foi observada no trabalho de Manfrinato em 2006, Allen em 2003 e Peng em 2020 (ALLEN et al., 2003; MANFRINATO, 2006; PENG et al., 2020)

A Tabela 3 apresenta alguns resultados de autores que realizaram tratamento de superfície e ensaios de fadiga.

Tabela 3 -Relação de autores que apresentaram trabalhos de tratamento de superfície e realizaram ensaios de fadiga.

Referência	Tratamento Termoquímico	σ_{fadiga}
(CELIK et al., 2013)	AISI 321 nitretado a gás a 420°C por 4 horas 100% fase “S” 1500HV Espessura da camada 5 µm	MB $\sigma_{fadiga} = 395\text{MPa}$ Nitro $\sigma_{fadiga} = 456\text{MPa}$ Tensão residual compressiva de 6,8GPa
(MANFRINATO, 2006)	AISI 304, AISI 316 nitretação a plasma a 400°C por 6 horas. Gases 80% H ₂ e 20% N ₂ 100% fase “S” Espessura da camada AISI 304 - 10 µm Espessura da camada AISI 316 - 11 µm	AISI 304 $\sigma_{fadiga} = 380\text{MPa}$ AISI 304 Nitro $\sigma_{fadiga} = 560\text{MPa}$ AISI 316 $\sigma_{fadiga} = 400\text{MPa}$ AISI 316 Nitro $\sigma_{fadiga} = 520\text{MPa}$
(ALLEN et al., 2003)	AISI 316 nitretado a plasma a 400°C e 520°C por 15hrs. Gases 75% H ₂ e 25% N ₂ AISI 316 400°C – 100% fase “S” - 10 µm – 1400HV	AISI 316 $\sigma_{fadiga} = 390\text{MPa}$ AISI 316 Nitr 400 $\sigma_{fadiga} = 480\text{MPa}$

	AISI 316 520°C – CrN - 100 μm – 1100HV	AISI 316 Nitr 520 $\sigma_{\text{fadiga}} =$ 510MPa
(THAIWATTHANA et al., 2002)	AISI 316 nitretado a plasma a 400°C por 15 horas Gases 75%H2 e 25%N2 1150HV 100% fase “S”	AISI 316 $\sigma_{\text{fadiga}} = 390\text{MPa}$ AISI 316 Nitr 400 $\sigma_{\text{fadiga}} =$ 480MPa
(HOSHIYAMA; MIZOBATA; MIYAKE, 2016)	AISI 304 nitretado a plasma a 400°C por 2h, 4h e 8h. gases Gases 50%H2 e 50%N2 2h - 2,4 μm – 600HV 4h - 4 μm – 790HV 8h – 5,8 μm - 900HV 100% fase “S”	AISI 304 $\sigma_{\text{fadiga}} = 385\text{MPa}$ AISI 304 Nitr 400 – 2h $\sigma_{\text{fadiga}} =$ 434MPa AISI 304 Nitr 400 – 4h $\sigma_{\text{fadiga}} =$ 449MPa AISI 304 Nitr 400 – 8h $\sigma_{\text{fadiga}} =$ 458MPa
(WANG; CHE; LEI, 2016)	AISI 304L nitretado a 400°C por 4h. 100% fase “S” Espessura da camada 12 μm Dureza de 13GPa HV0,1N	Fadiga axial AISI 304L $\sigma_{\text{fadiga}} = 180\text{MPa}$ AISI 304LNitr 400°C $\sigma_{\text{fadiga}} = 230\text{MPa}$
(PENG et al., 2020)	Cementação gasosa do AISI 316L a 470°C por 30 horas. Mistura gasosa CO, N2 e H2 Camada 10 μm	AISI 316L $\sigma_{\text{fadiga}} = 225 \text{ MPa}$ AISI 316L Nitr 400 $\sigma_{\text{fadiga}} = 275$ MPa

Fonte: próprio autor

Nesta tese, camadas nitretadas e nitrocementadas a plasma foram caracterizadas quanto às suas propriedades mecânicas, em especial a dureza, tensões residuais e ductilidade. Os mecanismos de formação e propagação de trincas durante o ensaio de fadiga foram analisados, com o objetivo de mostrar como a camada formada influencia no aumento do limite de fadiga por flexão rotativa.

2.4 CORROSÃO

São bastante elevados os prejuízos causados pela corrosão. Estimativas mostram que oscilam em torno de 3 a 4% do PIB, o que representa valores significativos da economia de uma nação, sendo equivalente aos gastos em educação ou mesmo em financiamento de pesquisas científicas (GEMELLI, 2001).

Os problemas de corrosão são frequentes e correm nas mais variadas atividades, como por exemplo ,nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011).

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser resumidos em quatro grupos (WOLYNEC, 2013):

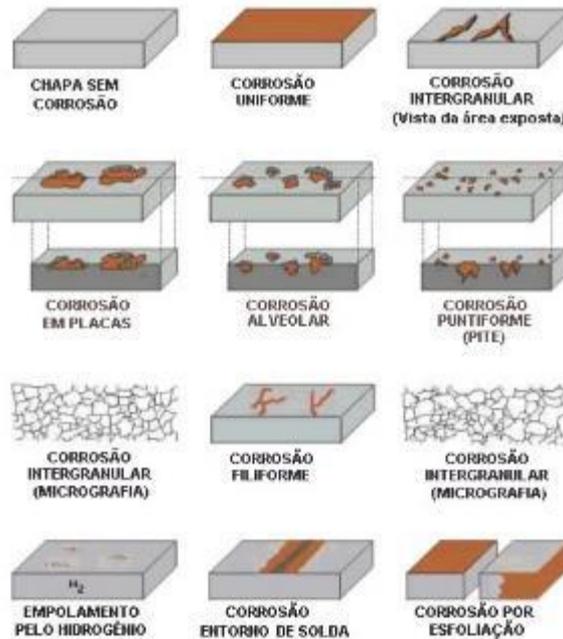
- Corrosão em meios aquosos (90%);
- Oxidação e corrosão a quente (8%);
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%);
- Corrosão por metais líquidos (0,2%).

Uma reação de corrosão implica na transferência de elétrons entre um elemento químico do material e outro meio, essa transferência de elétrons pode ocorrer através de um mecanismo químico, chamado corrosão química, ou através de um mecanismo eletroquímico, chamada corrosão eletroquímica(GEMELLI, 2001).

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são transferidos indiretamente, ou seja, difundem-se através da superfície do sólido (metal ou filme) até o ponto onde são recebidos pelo elemento do meio (oxidante). Nesse caso, o doador e o receptor encontram-se em lugares diferentes. Esse processo faz com que haja a geração de corrente elétrica na interface sólido/meio corrosivo (corrente eletrônica no metal ou iônica e eletrônica no filme e iônica no meio líquido). A região onde ocorre oxidação é chamada de anodo e aquela em que os elétrons são consumidos denomina-se catodo(WOLYNEC, 2013).

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento delas é muito importante nos processos corrosivos. As formas (ou tipos) de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas de corrosão e seus mecanismos que estão ilustrados na Figura 31, como: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercristalina), intragranular (ou transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio(GENTIL, 2011).

Figura 31 - Formas de corrosão conforme sua aparência e diferentes causas de ataque.

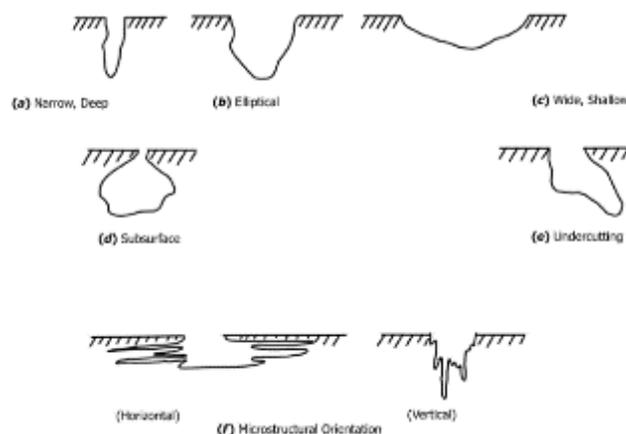


Fonte: <http://www.icz.org.br/portaldagalvanizacao/galvanizacao-corrosao.php>, acesso 20/03/2022

2.4.1 Corrosão por Polarização Cíclica – PITE

A corrosão que ocorre em pontos localizados na superfície metálica dá-se o nome de corrosão pite. Esse tipo de corrosão são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro. A norma ASTM G46-2013 apresenta diferentes formas de pites como as apresentadas na Figura 32.

Figura 32 -Seção transversal das diferentes morfologias de pites.



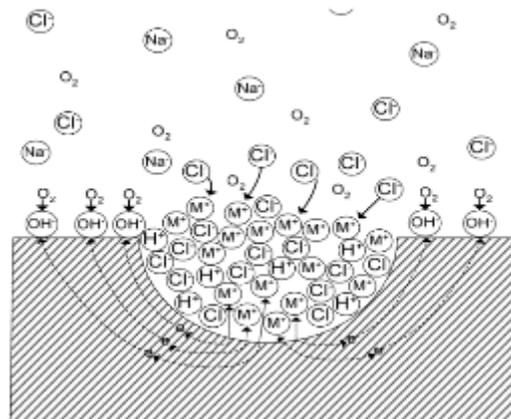
Fonte: Norma (ASTM G46, 2013).

A corrosão por pite é caracterizada por um ataque altamente localizado e se inicia em diferentes pontos da superfície de aços inoxidáveis passivos na presença de cloretos. É uma forma destrutiva de corrosão, uma vez que causa a perfuração do equipamento. É muito difícil medir quantitativamente e comprar a extensão dos pites devido à variação de profundidade e o número de pites que podem ocorrer sob idênticas condições (FONTANA, 1986).

A corrosão por pite pode iniciar de diversas formas, dentre elas podemos destacar: danos à camada protetiva de óxidos, através de fatores que podem acentuar a quebra desta camada protetora (tintas, por exemplo) danificada ou aplicada de forma incorreta; presença de não uniformidades na estrutura cristalina do metal, como a presença de inclusões (MORONA, 2007).

A corrosão por pite é regida exclusivamente por reação anódica autocatalítica, isto é, o processo de corrosão dentro dos pites produz condições as quais tanto são estimuladas quanto são necessárias pela atividade contínua dos pites, o que está apresentada na Figura 33, onde um metal é atacado por uma solução aerada de cloreto de sódio. No processo de nucleação ocorre a quebra da camada passiva na superfície do material, formando assim uma célula eletrolítica. Com isso, a diferença de potencial entre ânodo e o cátodo faz com que a dissolução anódica seja bem acentuada, originando alta densidade de corrente (FONTANA, 1986).

Figura 33 -Processo autocatalítico ocorrendo em corrosãopor pite.



Fonte: Adaptado de(FONTANA, 1986).

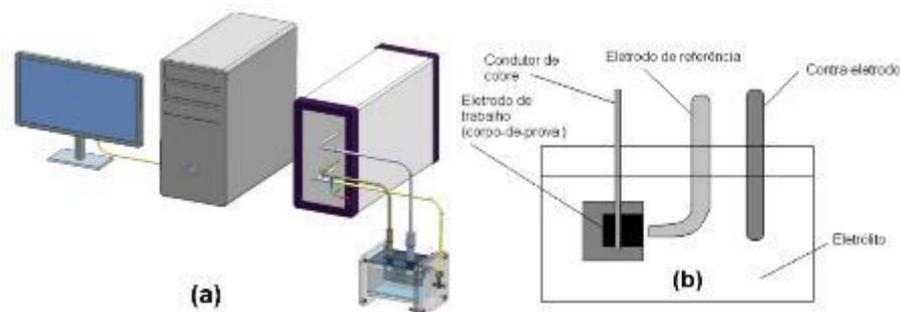
Como observado na ilustração da Figura 33, ocorre um excesso de cargas positivas produzidas devido à rápida dissolução do material, resultando na migração de íons cloreto para manter a neutralidade elétrica. Com alta presença de íons cloreto dentro do pite, ocorre a formação de grande quantidade de MCl . Como resultado da hidrólise do MCl , aumenta-se a

produção de íons H^+ , como conseqüentemente ocorre o aumento da acidez localizada, aumentando a dissolução do material com o tempo (MORONA, 2007).

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do E_{corr} (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático quanto teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial, como, por exemplo, uma bateria. Neste caso, no entanto, não se consegue manter um controle desse potencial (MORETO, 2012).

Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com o eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial. Dessa forma é possível obter as curvas de polarização experimentais que representam a relação entre potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato (MORETO, 2012). As Figuras 34(a) e 34(b) ilustram esquematicamente o arranjo experimental utilizado para o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica.

Figura 34—Polarização Potenciodinâmica. (a) Arranjo esquemático para levantamento das curvas de polarização (MORETO, 2012) e (b) detalhes esquemático da célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo(MORONA, 2007).

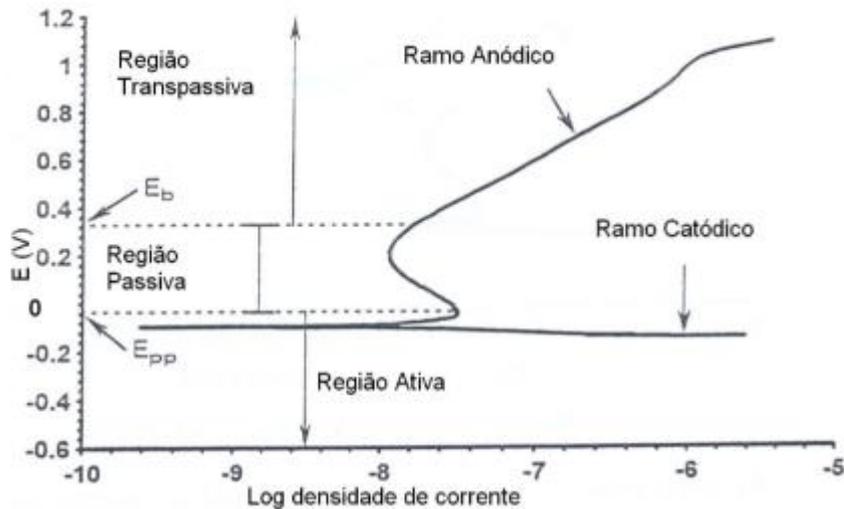


Fonte: (a) (MORETO, 2012) e (b)(MORONA, 2007)

Uma curva potenciodinâmica pode ser observada na Figura 35. Nessa curva podemos obter algumas informações, dentre elas: o potencial de passivação primário (E_{pp}) é o potencial após a qual ocorre um decréscimo de corrente ou então esta corrente se torna constante até um determinado potencial; o potencial de ruptura (E_b) é o potencial onde ocorre aumento da corrente devido ao aumento do potencial; a região passiva é a região entre o potencial de passivação primário (E_{pp}) e o potencial de ruptura (E_b); a região ativa é a região da curva onde os potenciais são menores que o potencial de passivação primário (E_{pp}); já a porção da curva

onde os potenciais são maiores que o potencial de ruptura (E_b) é denominada como sendo a região transpassiva (MORONA, 2007).

Figura 35-Curva potenciodinâmica para corrosão passiva.



Fonte (MORONA, 2007)

Os aços inoxidáveis e ligas de alumínio apresentam a formação de filme passivo na sua superfície. Esses filmes são responsáveis pela resistência a corrosão desses materiais, porém quebras localizadas desses filmes resultam na dissolução do filme de óxido e a formação de pites em uma pequena escala (FONTANA, 1986).

Como classe, o aço inoxidável é mais suscetível a danos por corrosão por pite do que muitos outros grupos de metais ou ligas. Como resultado, vários estudos de ligas foram dedicados a melhorar a resistência ao pite dos aços inoxidáveis. Os resultados estão resumidos na Tabela 4 (FONTANA, 1986).

A maioria dos ensaios de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos nitretados são de polarização cíclica utilizando solução padrão de 3,5% de NaCl, imitando a água do ar. A presença de íons de cloreto no meio eletrolítico em que os aços inoxidáveis austeníticos estão submetidos facilita a corrosão por pite e por tensão. A presença do elemento de liga nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos promove um efeito benéfico quanto aos fenômenos de corrosão localizada e por pite, como visto na Tabela 4. A presença de nitrogênio como elemento de liga amplia a faixa passiva do aço inoxidável austenítico e melhora a corrosão sob tensão em alguns meios (BABA; KODAMA; KATADA, 2002; DE LAS HERAS et al., 2017; JARGELIUS-PETTERSSON, 1999; JARGELIUS-PETTERSSON; FLYG; WESSMAN, 1999; LO; SHEK; LAI, 2009).

Tabela 4 –Efeitos dos elementos de liga na resistência a corrosão por pite nos aços inoxidáveis austeníticos.

Elemento de liga	Efeito na resistência ao pite
Cromo	Aumenta
Níquel	Aumenta
Molibdênio	Aumenta
Sílico	Diminui, porém, na presença de molibdênio ocorre aumento
Titânio e Nióbio	Decresce em meio com FeCl ₃ ; em outros casos apresenta médio efeito
Enxofre e Selênio	Decresce
Carbono	Decresce, especialmente na condição de sensitização
Nitrogênio	Aumenta

Fonte: Adaptado de (FONTANA, 1986)

Conforme classificação feita por Borgioli em 2020, o mecanismo de proteção proporcionado pelo nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos não são completamente claros e existem diferentes teorias a respeito da proteção, sendo as principais as seguintes (BORGIOI, 2020):

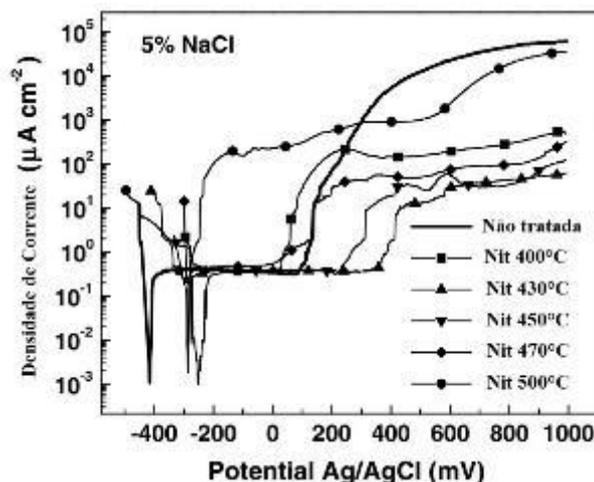
- Durante os estágios iniciais da corrosão da camada nitretada em aços inoxidáveis, os átomos de nitrogênios são liberados e podem reagir com os íons de hidrogênio (H⁺), vindos da hidrólise ocorrida, por exemplo no pite apresentando alta concentração desses íons. Dessa reação do nitrogênio e hidrogênio ocorre a formação de íons de amônio, NH₄⁺, esta formação de íons aumenta o pH localmente promovendo a repassivação (BABA; KODAMA; KATADA, 2002; BOROWSKI, 2021; JARGELIUS-PETTERSSON, 1999; OLEFJORD; WEGRELIUS, 1996). Segundo Baba em 2006, os íons formados de NH₄⁺ podem formar também nitratos que inibem a corrosão (BABA; KATADA, 2006), ou estes íons podem reagir com o cloro livre formando espécimes menos oxidantes (IVES; LU; LUO, 1991), ou ainda estes íons podem produzir uma camada de sulfato de amônio passiva (TONG; CHE; LEI, 2021).
- Durante a passivação da superfície do aço inoxidável austenítico, pode ocorrer um enriquecimento de nitrogênio na interface filme e substrato fazendo com que o ataque de ânion seja evitado (NINGSHEN et al., 2007; OLEFJORD; WEGRELIUS, 1996). Uma incorporação de íons de nitrogênio e NH₄⁺ será observada no filme passivo (OLEFJORD; WEGRELIUS, 1996).

- Os íons de nitrogênio podem acumular na camada passiva e podem ter uma ação repulsiva para o Cl^- , de modo que uma repassivação mais rápida possa ocorrer. Para aços inoxidáveis austeníticos nitretados a baixa temperatura, fez a hipótese de que devido à formação da austenita expandida que é rica em nitrogênio, o aumento da resistência à corrosão pode ser devido a mecanismos análogos aos sugeridos aos aços inoxidáveis austeníticos contendo nitrogênio (DONG, 2010; FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013; FLIS, 2010; HUANG et al., 2021; ZHU; LEI, 2000).

Quando soluções de água e cloreto de sódio são usadas como meio eletrolítico de ensaios de corrosão por polarização cíclica, amostras de aços inoxidáveis austeníticos nitretada a plasma aumentam a resistência a corrosão, desde que quantidades significativas de nitretos não estejam presentes na camada nitretada (BORGIOLO; GALVANETTO; BACCI, 2016, 2018; EL-HOSSARY et al., 2019b; EL-RAHMAN, 2010; FOSSATI et al., 2006a, 2011; GONTIJO et al., 2006; LI; BELL, 2004a; SUN; LI; BELL, 1999a)

No trabalho de Fossati et. al., em 2006, os pesquisadores realizam a nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico AISI 36L nas temperaturas de 400 °C, 430 °C, 450 °C, 470 °C e 500 °C e realizam ensaio de polarização cíclica em meio eletrolítico com 5% de NaCl. A Figura 36 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica realizada por Fossati et.al. e observa-se que as curvas das camadas nitretada, principalmente, as que possuem apenas a fase “S” (austenita expandida), apresentam maiores valores de potencial de corrosão, potencial de pite e menores valores de corrente anódica no ramo passivo da curva, em comparação com as amostras não tratadas.

Figura 36– Curvas de polarização para meio eletrolítico de 5% de NaCl do aço inoxidável austenítico AISI 316L para corpos de prova não tratados e nitretados a plasma em diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de (FOSSATI et al., 2006a)

Quando os aços inoxidáveis austeníticos são nitretados a baixa temperatura (menor que 420°C), eles apresentam a resistência a corrosão melhorada devido à formação da austenita expandida ser rica em nitrogênio, porém, se forem nitretados em temperaturas superiores ocorre a decomposição da austenita expandida com a precipitação de CrN e γ' -Fe₄N (FOSSATI et al., 2006a). O precipitado de CrN é o principal responsável pela diminuição da resistência a corrosão da camada nitretada nos aços inoxidáveis austeníticos (EL-RAHMAN, 2010)

Portanto, o entendimento da formação da camada de nitretos, variando a temperatura para nitretação e nitrocementação e sua relação com a resistência à corrosão por polarização cíclica, é uma parte importante deste trabalho de doutorado. Por fim, o próximo tópico refere-se às questões em aberto na literatura envolvendo os tratamentos a plasma e sua relação com propriedades físicas e mecânicas.

2.5 QUESTÕES EM ABERTO NA LITERATURA

A revisão da literatura aponta para algumas questões em aberto:

- Quais são as propriedades mecânicas que devem ter uma camada nitretada para ter um bom desempenho tribológico? Maior dureza produz maior limite elástico, maior tensão residual e maior tenacidade a fratura?
- Quais as diferenças entre a austenita expandida rica em nitrogênio e a austenita rica em nitrogênio e carbono nas propriedades de desgaste, fadiga, corrosão e propriedades mecânicas?
- Qual a influência do elemento carbono na austenita expandida?

Dessa forma, os objetivos desta tese são:

- Entender como a temperatura influencia na formação da camada para os tratamentos de nitretação e nitrocementação a plasma;
- Para o tratamento de nitrocementação a plasma, entender como o carbono intersticial influencia na dureza e na ductilidade da camada formada;
- Entender o comportamento mecânico e a ductilidade da camada nitretada e nitrocementada a plasma em temperaturas diferentes e sua influência na resistência ao microdesgaste em diferentes condições de solicitações: abrasivo por esfera fixa, fadiga de contato esférico e teste de riscamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para tentar resolver as questões levantadas nos objetivos foi elaborada a seguinte estratégia experimental:

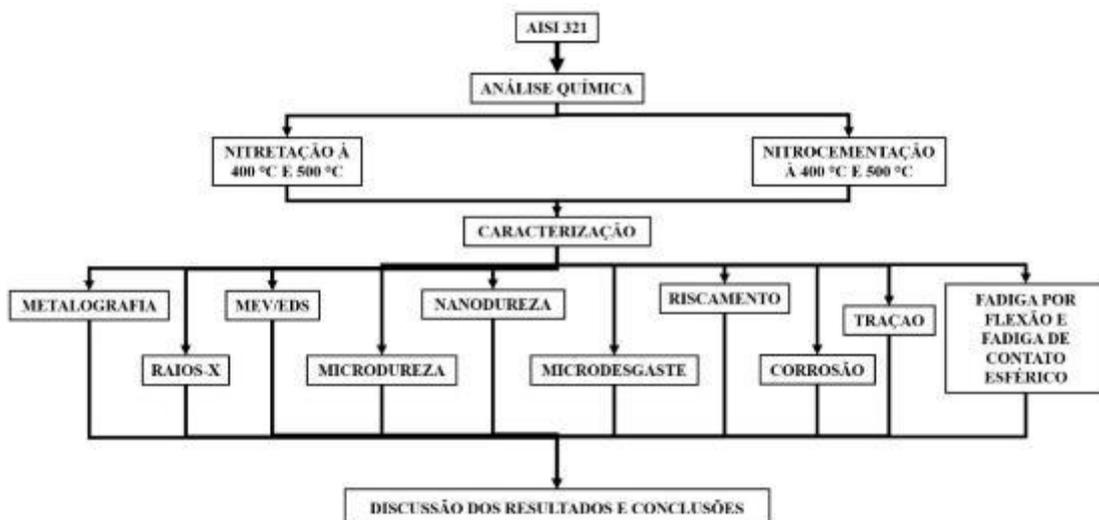
- Comparar as camadas nitretadas e nitrocementada contendo a austenita expandida e a camada decomposta em $\text{CrN} + \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$.
- Caracterização microestrutural, determinação dos potenciais de dissolução e de formação de pite em meio salino e caracterização mecânica das camadas por ensaio de dureza instrumentada.
- Caracterização da resistência ao desgaste sob as solicitações de deslizamento, desgaste abrasivo de dois corpos, fadiga de contato esférico e teste de riscamento simples e múltiplo.
- Caracterização da resistência a fadiga por flexão rotativa, ciclo reverso, analisando a influência camada-substrato na nucleação de trincas por fadiga.

3.1 MATERIAIS

O material estudado neste trabalho foi o aço inoxidável austenítico AISI 321, recebido na forma de barra com 25,4 mm de diâmetro e comprimento de 6 m no estado solubilizado.

O Fluxograma da Figura 37 apresenta as atividades de caracterização realizadas neste trabalho. Os detalhes de cada método serão discutidos no próximo item.

Figura 37–Fluxograma das etapas de trabalho.



Fonte: próprio autor

3.2 ANÁLISE QUÍMICA

A composição química nominal, em percentagem em peso, para o aço inoxidável austenítico AISI 321 está apresentado na Tabela 5, e está de acordo com a norma ASTM A276-23. Para analisar a composição química, utilizou-se um espectrômetro de emissão óptica, sendo realizadas 5 queimas e analisados todos os elementos menos o nitrogênio. O espectrômetro utilizado foi da marca Spectro modelo Oes Maxx pertencente a FATEC de Sorocaba. Para análise da composição química do elemento nitrogênio, utilizou-se um analisador elementar da marca LECO modelo série 736 pertencente a empresa PROAQT.

Tabela 5 – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 321, segundo especificação da norma ASTM A276-23.

	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%N	%Ti
Min.						17,00	9,00		
Máx.	0,08	2,00	0,045	0,03	1,00	19,00	12,00		0,7

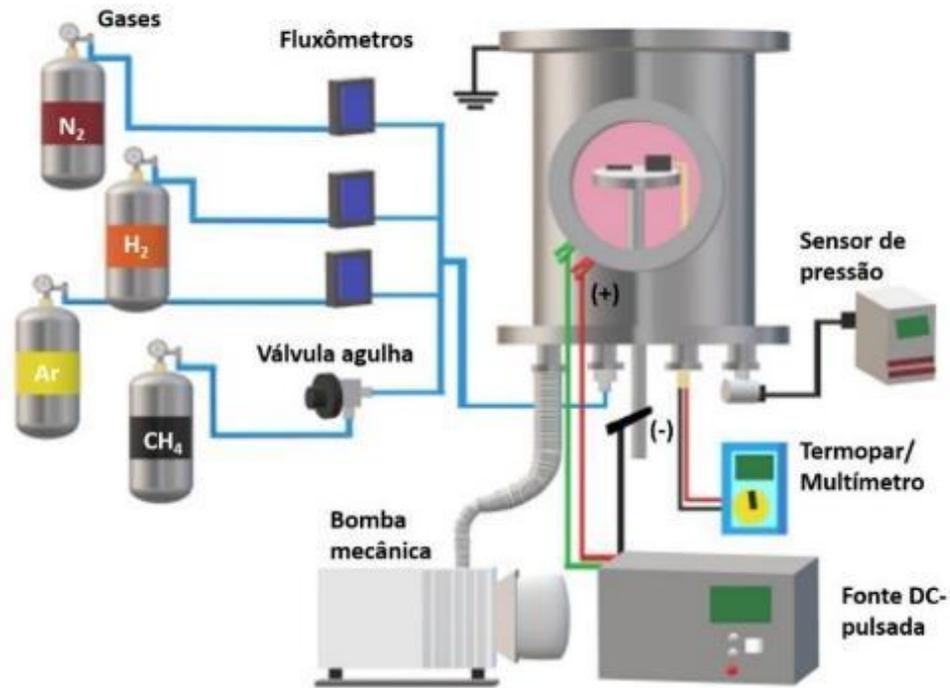
Fonte: (ASTM A276, 2023)

3.3 NITRETAÇÃO A PLASMA

Um equipamento de nitretação a plasma é constituído por uma câmara, sistema de vácuo, gases, fluxômetros, termopar, medidor de pressão, fonte de alimentação e porta amostra. Um esquema de um típico equipamento de nitretação é apresentado na Figura 38.

O equipamento de nitretação a plasma utilizado nesse trabalho, ilustrado na Figura 39, pertence ao Laboratório de Tecnologia e Engenharia de Superfície (LABTES) da FATEC Sorocaba. A flange superior e as paredes laterais são ligadas ao terminal positivo da fonte de tensão. O porta amostra é ligado ao terminal negativo da fonte de tensão, sendo este um disco de diâmetro 170mm e espessura 9mm. O porta amostra possui uma blindagem elétrica com cerâmica alumina titânia e o plasma fica confinado apenas no porta amostra. O equipamento possui um sistema automatizado de controle de vazão e mistura dos gases pelo computador com auxílio dos fluxômetros e a fonte de tensão faz o controle da tensão aplicada, corrente elétrica e da quantidade de arcos abertos durante o tratamento.

Figura 38—Figura esquemática dos componentes de um equipamento de nitretação às plasma.



Fonte: (ALMEIDA et al., 2020)

Na nitretação a plasma, existem 4 parâmetros que influenciam na espessura da camada, dureza e fases formadas. Esses 4 parâmetros são: tempo, temperatura, mistura gasosa e pressão. Neste trabalho os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 6. Foram nitretados e nitrocementados a plasma 20 corpos de prova de fadiga para cada temperatura, 12 corpos de prova no formato de disco de diâmetro de 25,4mm e espessura 12mm para cada temperatura, que foram usados para fazer os ensaios de corrosão por polarização cíclica, microdesgaste abrasivo, difração de raios-X, metalografia, teste riscamento múltiplo, teste de fadiga de contato e nanodureza.

Antes de iniciar a nitretação e a nitrocementação a plasma, realizou-se a limpeza da camada de óxido da superfície das amostras do aço inoxidável austenítico AISI 321. Para a temperatura nitretação e nitrocementação a plasma de 400 °C, realizou-se a limpeza por *sputtering* na temperatura de 350°C por 2 horas. Já para a nitretação e nitrocementação a plasma a temperatura de 500 °C o *sputtering* foi realizado a 450 °C por 2 horas. Os demais parâmetros para cada temperatura estão apresentados na Tabela 6.

Figura 39 –Equipamento de nitretação a plasma do LABTES da FATEC Sorocaba utilizado nesse trabalho.



Fonte: próprio autor

Tabela 6 –Parâmetros utilizados para os tratamentos a plasma.

Nome	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Mistura Gasosa (%)	Fluxo dos Gases (sccm)	Pressão (Torr)	Fonte de Tensão
<i>Sputtering</i> para N400°C e NC400°C	350	2	80% Ar 20% H ₂		2	265V 1,3A 365W
<i>Sputtering</i> para N500°C e NC500°C	450	2	80% Ar 20% H ₂		2	310V 1,3A 420W
N400°C	400	6	75% N ₂ 25% H ₂	N ₂ -750 H ₂ - 220	26,7	336V 1,3A 470W
N500°C	500	6	75% N ₂ 25% H ₂	N ₂ -750 H ₂ - 220	26,5	420V 2,0A 860W
NC400°C	400	6	75% N ₂ 22% H ₂ 3% CH ₄	N ₂ -750 H ₂ - 220 CH ₄ - 30	26,3	457V 1,0A 470 W
NC500°C	500	6	75% N ₂ 22% H ₂ 3% CH ₄	N ₂ -750 H ₂ - 220 CH ₄ - 30	26,1	542V 1,4A 780W

Fonte: próprio Autor.

3.4 ANÁLISE METALOGRÁFICA E FRACTOGRAFICA

Para analisar a camada formada após os tratamentos termoquímicos, realizou-se a preparação metalográfica conforme a norma ASTM E3. Para isso, as amostras foram cortadas no sentido perpendicular com auxílio da eletroerosão a fio. Após o corte, os corpos de prova foram embutidos em baquelite, lixadas utilizando lixas de grana 120, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2000, e depois polidas na sequência de óxido de cromo 10 μ m e alumina 0,05 μ m (ASTM E3, 2017). Para revelar a camada nitretada e nitrocementada a plasma, utilizou-se o reagente água régia (70% ácido clorídrico + 20% ácido nítrico + 10% água).

As análises metalográficas foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo elétrons retroespalhados. O MEV de bancada é do fabricante HITACHI modelo TM3000, com módulo EDS para análise química pontual, pertencente ao Laboratório de Biomassa da UFSCar Campus Sorocaba.

As análises fractográficas foram realizadas nas superfícies de fratura dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 com tratamento termoquímico e sem tratamento fraturados em fadiga por flexão rotativa. O critério de escolha dos corpos de prova foi baseado nos critérios de vida em fadiga próximos a 5×10^4 e 2×10^6 ciclos para fraturar. Antes das análises, as superfícies de fratura foram limpas por ultrassom em álcool isopropílico. Para a análise das superfícies de fratura pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi utilizado o mesmo MEV de bancada da HITACHI com a finalidade de se observar as morfologias das superfícies de fratura nas regiões de nucleação, propagação em estágio II e fratura final. Além disso, analisou-se a camada nitretada que trincou durante os ensaios de fadiga por flexão rotativa.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para determinar a estrutura cristalina e os respectivos parâmetros de rede das superfícies submetidas a nitretação e nitrocementação a plasma utilizou-se a técnica de difração de raios-X, utilizando um difratômetro D5000 da Siemens pertencente ao DEMA-UFSCar, equipado com um monocromador de grafite e um tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$). As medidas de difração de raios-X foram realizadas com passo de $0,05^\circ/2\theta$, com 2θ variando de 35° a 120° .

3.6 ENSAIO ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO

Os ensaios eletroquímicos foram realizados para obter o potencial de corrosão, potencial de pite, densidade de corrente para passivação e densidade de corrente passiva. Utilizou-se um potenciostato da marca Gamry Instruments, modelo Reference 600, com um software de aquisição de dados pertencente ao Laboratório de Corrosão do Departamento da Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. Utilizou-se uma célula eletroquímica clássica de três eletrodos com área exposta do eletrodo de trabalho de 1 cm^2 . Utilizou-se um eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat})}$, e um contra eletrodo de platina, para promover a corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo.

As medidas foram programadas para iniciar a aquisição dos dados após 30 minutos de potencial de circuito aberto. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto e fazendo a varredura com 1 mV/s e limitando a corrente de retorno em 2 mA/cm^2 , retornando até o potencial de circuito aberto. O eletrólito utilizado foi a solução de 3,5% de NaCl , à temperatura ambiente de 25°C . Realizaram-se três ensaios para creditar confiabilidade aos resultados obtidos para cada uma das condições de tratamento de nitretação e nitrocementação a plasma nas temperaturas de 400°C e 500°C .

3.7 ENSAIO DE MICRODUREZA E NANODUREZA

Para determinar a microdureza superficial das amostras antes e após o tratamento termoquímicos foram realizados ensaios de microdureza Vickers (HV). Utilizou-se um microdurômetro da marca Mitutoyo, modelo HM 100 série 810 pertencente a FATEC Sorocaba. Utilizou-se uma carga de 20gf em todas as amostras com um tempo de aplicação de 15s. Os ensaios foram realizados na superfície, varrendo a superfície em formato X, realizando no total de 20 medidas, reportando a média e o desvio padrão para cada condição de tratamento de nitretação e nitrocementação.

Um nanoindentador Hysitron TI 950 Triboindenter, pertencente ao Instituto Politécnico Nacional do México, foi utilizado para obtenção das propriedades mecânicas das diferentes condições de tratamento superficial. Ao menos 9 indentações foram realizadas sobre a superfície de cada condição, usando um tempo de carregamento de 5 s, holding time de 2 s e 5 s de tempo de descarregamento com uma carga de 1 mN. A respectiva carga foi selecionada com o objetivo de não ter influência do substrato das medidas experimentais, o que só é possível

caso o perfil de profundidade gerado não ultrapassasse 10% a espessura da camada tratada (que possui aproximadamente 10 μm).

3.8 ENSAIO DE RISCAMENTO (SCRATCH TEST)

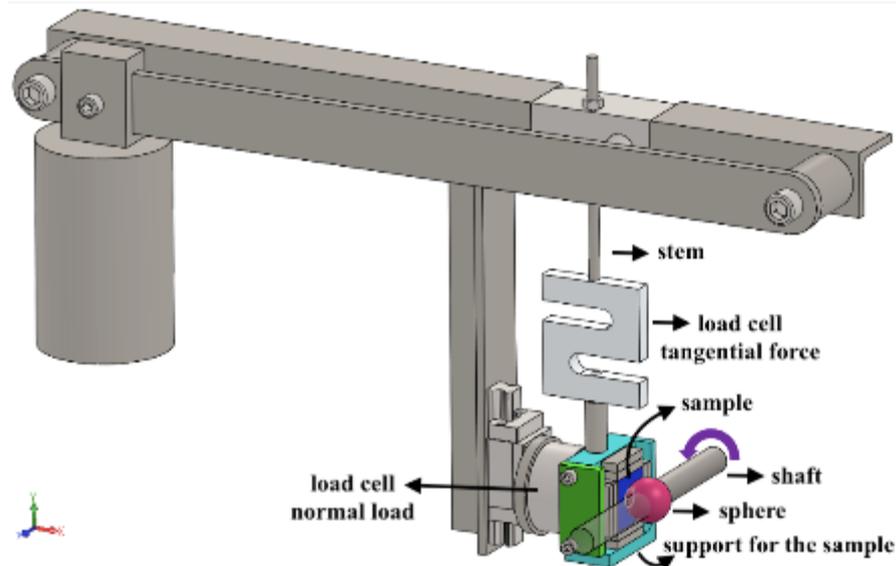
Os ensaios de riscamento foram realizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-EPUSP). O equipamento utilizado foi um microtribometro CETR, modelo UMT-2. Foi utilizada 10N como pré-carga, aumentando a carga progressivamente (modo *progressiveload*). Foi utilizado um indentador cônico de diamante, com ângulo de 120° e raio de ponta de 200 μm . A taxa de deslocamento foi programada em 10 mm/min para todos os tratamentos termoquímicos realizados e para o metal de base, gerando uma trilha de aproximadamente 5 mm de comprimento. Foi feito apenas um riscamento para determinar os parâmetros de cada camada nitretada e nitrocementada e, em seguida, realizaram-se repetições de riscamento no mesmo local, fazendo riscamento múltiplos com 25, 50, 75 e 100 passes.

Após os ensaios de riscamento, as superfícies foram analisadas com auxílio de um microscópio cofocal para determinar o volume removido nos riscamento, profundidade dos sulcos e perfil do riscamento. Com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), realizou-se a análise da superfície do riscamento para analisar trincas, destacamento da camada nitretada/nitrocementada e adesão.

3.9 ENSAIO DE MICRODESGASTE ABRASIVO

Os ensaios de desgaste foram realizados em uma máquina de microdesgaste com esfera fixa, sem a utilização de material abrasivo (terceiro corpo) e à temperatura ambiente. O esquema de fixação da esfera e do corpo de prova na máquina de microdesgaste abrasivo com esfera fixa está apresentado na Figura 40. A esfera fixa possui um diâmetro de 25,4 mm que gira a 150 RPM, com uma carga aplicada de 8 N. O contato da esfera na superfície do corpo de prova produz uma calota esférica que mantém uma relação geométrica com a esfera que a produziu. Os ensaios foram realizados no LABTes da FATEC Sorocaba.

Figura 40—Esquema ilustrativo do equipamento de microdesgaste abrasivo de esfera fixa.

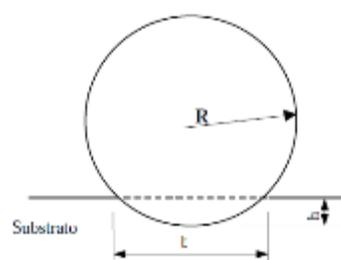


Fonte: Próprio autor

Para demonstrar a evolução do volume perdido no corpo de prova, devido à formação da calota, os corpos de prova foram submetidos a tempos de ensaio de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos para a realização das curvas de perda de volume (mm^3) em função do tempo de ensaio (minutos) para o metal de base AISI 321, nitretadas a 400 °C e 500 °C e nitrocementadas a 400 °C e 500 °C. Para conferir confiabilidade nos ensaios de microdesgaste abrasivo foram realizados 3 ensaios para cada tempo de ensaio e condição de tratamento termoquímico.

O contato entre a esfera e a superfície da amostra produz uma região desgastada com formato de uma calota esférica. Conhecendo-se o diâmetro da calota, pode-se determinar a quantidade de material removido durante o ensaio (HUTCHINGS, 1998). A Figura 41 ilustra a formação da calota no ensaio de microdesgaste. Para medir o diâmetro da calota impressa, foi usado um estereoscópio da marca OLYMPUS – modelo SZ61, com câmera de 6 megapixels e software Análise 2.0.

Figura 41-Diagrama esquemático que ilustra a geometria da calota formada pelo ensaio de microdesgaste.



Fonte:(RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996)

b

Para uma calota de desgaste com geometria esférica, produzida por uma esfera de raio “R” em uma amostra plana, o volume desgastado pode ser calculado de acordo com a equação 15:

$$V = \frac{\pi b^4}{64R} \quad \text{para } b \ll R \quad \text{Equação 15}$$

em que:

R = raio da esfera (mm);

b = diâmetro médio da calota (mm);

V = volume de desgaste (mm³).

Pode-se também determinar o coeficiente de desgaste (k) em função da distância percorrida (S) e da carga aplicada (N), de acordo com a equação 16 (HUTCHINGS, 1998):

$$V = K(SN) \quad \text{Equação 16}$$

3.10 ENSAIO DE FADIGA DE CONTATO ESFÉRICO

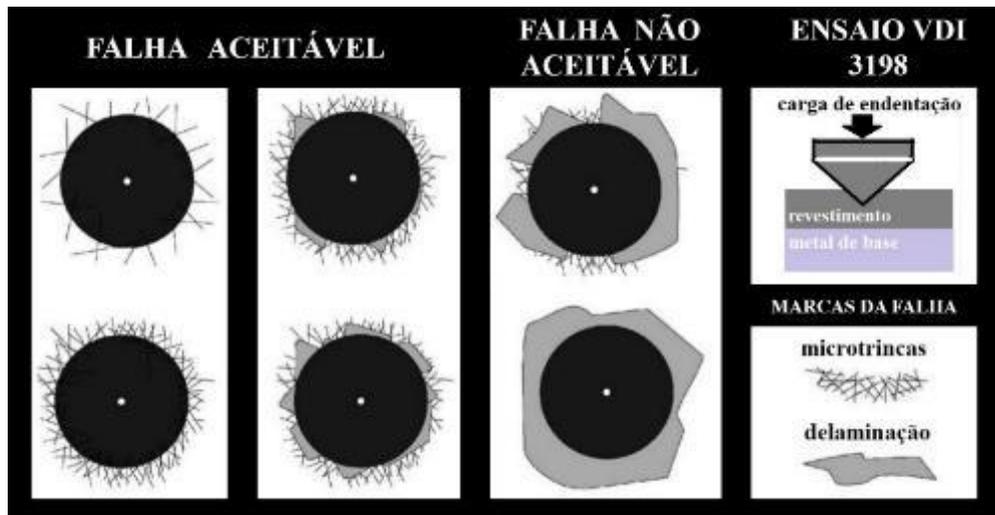
Os danos nas camadas nitretadas e nitrocementadas a plasma no aço inoxidável austenítico devido à fadiga de contato esférico foram avaliados quantitativamente com cargas aplicadas perpendicularmente à superfície plana. Os ensaios de fadiga de contato esférico foram conduzidos em duas etapas: a primeira foi com cargas estáticas para se determinar a carga crítica das camadas nitretada e nitrocementadas a plasma para as temperaturas de tratamento de 400°C e 500°C. A segunda etapa foi a aplicação de cargas dinâmicas com diferentes números de ciclos em subcargas críticas. Para as duas etapas foram utilizadas uma esfera de alumina (Al₂O₃) de 3mm de diâmetro.

A primeira etapa dos ensaios de fadiga de contato esféricos foi realizada com cargas estáticas de forma ascendente da seguinte maneira 100N, 200N, 300N, 400N, 500N, 600N, 700N, 800N, 900N e 1000N, em forma de triplicada e aplicada a cada condição do tratamento termoquímico de nitretação e nitrocementação a plasma do aço inoxidável austenítico AISI 321. Posteriormente, determinou-se a carga crítica (P_{cr}) para cada condição de tratamento.

Estabelecida a carga crítica de cada tratamento termoquímico, iniciou-se a segunda etapa com aplicação de cargas flutuantes de 40%, 50%, 60% e 70% da carga crítica (P_{cr}) com a quantidade de ciclos de 100, 1000, 10000, 50000 e 100000 ciclos. Realizou-se triplicada para

cada carga e ciclos alternados. Utilizou-se uma frequência de 5Hz e precarga de 5N. O critério de dano está baseado na norma VDI 3198 (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003), conforme ilustra a Figura 42.

Figura 42–Princípio do ensaio de indentação VDI 3198.



Fonte: Adaptado de(VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003).

Os ensaios de fadiga por contato esférico foram realizados no Laboratório do grupo de pesquisa em engenharia de superfície do IPN (Instituto Politécnico Nacional – Unidade Azcapotzalco – México) sob a orientação do professor Dr. German Anibal Rodríguez Castro e o pós-doutorando Roberto Carlos Veja Morón. Foi utilizada uma máquina eletrodinâmica da marca MTS Modelo Acumen 1500N, como ilustra a Figura 43.

Figura 43–Máquina de ensaio de fadiga de contato eletrodinâmica na marca MTS Acumen 1500N pertencente ao laboratório do grupo de engenharia de superfície do IPN Azcapotzalco-México.



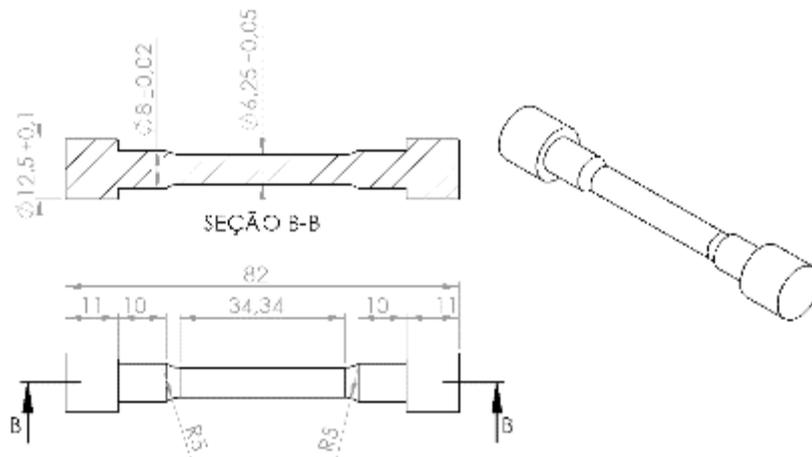
Fonte: Cortesia do Laboratório do grupo de engenharia de superfície do IPN Azcapotzalco-México.

3.11 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados em temperatura ambiente com uma velocidade de deformação de 2 mm/min ao corpo de prova da Figura 44, em uma máquina e tração universal da marca Instron modelo 550 com a utilização de extensômetro a laser. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM E8M-21 (ASTM E8M, 2021). Foram determinados pelo ensaio de tração os valores do limite de resistência, módulo de elasticidade, tensão de escoamento e alongamento percentual. O valor da tensão de escoamento é importante para definir as cargas aplicadas no ensaio de fadiga por flexão rotativa.

Os corpos de tração foram usinados conforme as dimensões apresentadas na Figura 44, respeitando a norma ASTM E8M-16. Foram feitas 3 repetições para cada condição de tratamento termoquímico.

Figura 44–Geometria e dimensões do corpo de prova de tração de acordo com a norma ASTM E8M-16.



Fonte: Adaptado da (ASTM E8M, 2021)

3.12 ENSAIO DE FADIGA POR FLEXÃO ROTATIVA

Os ensaios de fadiga por flexão rotativa foram realizados conforme especificação da norma ASTM E466-21 (ASTM E466, 2021). Utilizou-se uma máquina de fadiga por flexão rotativa da marca Fatigue Dynamics Inc. modelo RBF 200 pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, ilustrada na Figura 45. A tensão é aplicada na área de menor secção transversal do corpo de prova, Figura 45, é introduzida por meio de um momento

fletor rotativo na extremidade da fixação livre do corpo de prova. A variação desse momento no corpo de prova ocorre com o deslocamento de um peso sobre uma régua graduada localizada na parte inferior da máquina. Para determinar o momento aplicado a menor secção transversal do corpo de prova utiliza-se a equação 17.

$$M = \frac{\pi}{32} S \phi^3 \quad \text{Equação 17}$$

Onde as variáveis são:

M – momento em N.mm;

S – tensão em MPa;

ϕ – diâmetro menor da área útil do corpo de prova, em mm.

Como a máquina utilizada nos ensaios de fadiga por flexão rotativa possui a escala graduada em libra força-polegada (lbf-in), a equação 17 precisou ser modificada com as conversões de medidas para adequar-se ao momento aplicado, como apresentado na equação 18.

$$M = 8,68919 \times 10^{-4} S \phi^3 \quad \text{Equação 18}$$

Agora as variáveis ficam:

M – momento em lbf-in;

S – tensão em MPa;

ϕ – diâmetro da menor secção transversal do corpo de prova, em mm.

Figura 45 –Máquina de fadiga por flexão rotativa da marca Fatigue Dynamics Inc. modelo RBF 200.

Vista frontal do equipamento pertencente ao DEMA-UFSCar.



Fonte: (próprio autor)

Para o levantamento das curvas S-N nos ensaios de fadiga por flexão rotativa, foram aplicados 5 níveis de tensão. O primeiro nível próximo ao limite de escoamento (90% da tensão de escoamento) para que um ponto seja obtido rapidamente. Em seguida, outros corpos de provas foram ensaiados em tensões sucessivamente mais baixas, até se obter o limite de fadiga (*run out*), os corpos de prova que atinjam o número de ciclos de 10^7 ciclos.

Para os ensaios de fadiga por flexão rotativa, foram utilizados 5 níveis de tensão para cada condição de ensaios, e para cada nível de tensão aplicada foram utilizados 3 corpos de prova. A designação dos corpos de prova para cada condição de ensaio de fadiga está apresentada na Tabela 7. A designação dos corpos de prova de fadiga por flexão rotativa é feita 4 primeiros dígitos a condição de tratamento e 2 últimos dígitos é o número do corpo de prova utilizado.

Tabela 7 – Designação dos corpos de prova de fadiga por flexão rotativa.

	Designação do corpo de prova
AISI 321 – sem tratamento	MB-XX
AISI 321 – nitretado à 400°C	N400-XX
AISI 321 – nitretado à 500°C	N500-XX
AISI 321 – nitrocementado à 400°C	NC400-XX
AISI 321 – nitrocementado à 500°C	NC500-XX

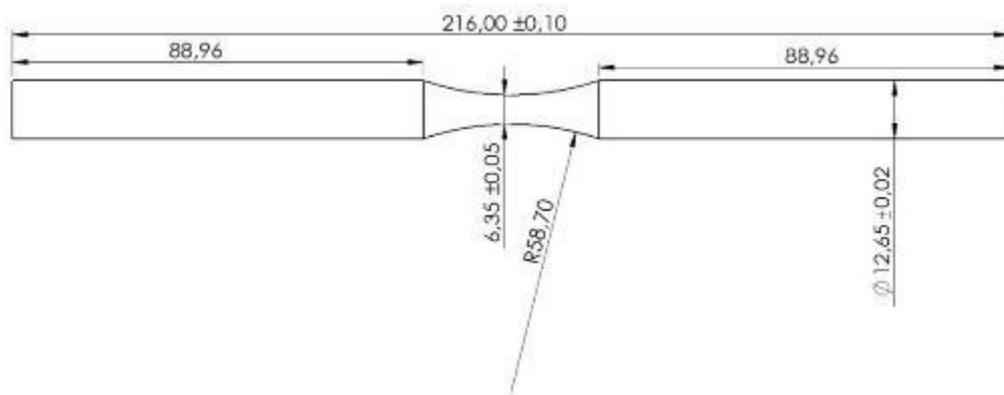
Fonte: próprio autor

O número de níveis de tensão utilizados no ensaio e a quantidade de corpos de prova por nível de tensão foram determinados de acordo com a norma ASTM E739-15, de maneira que a taxa de repetição (*replication*) na faixa de 50 a 75% determinada, utilizando a equação 19 (ASTM E739, 2015).

$$\%REPETIÇÃO = \left[1 - \frac{N^{\circ} \text{ DE NÍVEIS DE TENSÃO}}{\text{TOTAL DE CORPOS DE PROVA}} \right] * 100\% \quad \text{Equação 19}$$

A apresentação dos resultados dos ensaios de fadiga e da curva S-N foram realizados de acordo com as normas ASTM E468-18 e ASTM E739-15 (ASTM E468, 2018; ASTM E739, 2015). Os corpos de fadiga por flexão rotativa foram usinados conforme as dimensões apresentadas na Figura 46, de acordo com a norma ASTM E466-16.

Figura 46–Geometria e dimensões do corpo de prova de fadiga por flexão rotativa de acordo com a norma ASTM E466-16.



Fonte: próprio Autor

Foram usinados 120 corpos de prova para satisfazer todas das condições propostas nesse trabalho. Após a usinagem os corpos de prova, foram lixados no torno mecânico com 1000RPM na sequência de lixas 120, 220, 320, 420, 600, 800, 1200 e 2500. Após o lixamento foram polidos com pasta de óxido de cromo. Os corpos de prova, após o polimento, foram submetidos a limpeza em água quente e sabão neutro para retirar as impurezas de óleos, gorduras e impurezas oriundas do polimento.

Após os ensaios de fadiga, os resultados foram utilizados para construção da curva SN com bandas de confiança de 95%, conforme especificação da norma ASTM E739-15. De acordo com a norma, os resultados podem ser linearizados conforme a equação exponencial 20.

$$S_a = S_f(2N)^b \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

S_a – amplitude do ciclo de tensão;

S_f – coeficiente de resistência a fadiga;

$2N$ – número de ciclos para falhar;

b – expoente de resistência a fadiga.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos por diversas técnicas de análise das amostras submetidas à nitretação e nitrocementação a plasma a 400 °C e 500 °C com um tempo de tratamento de 6 horas.

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 8 apresenta a composição química em percentagem em peso, analisadas na FATEC de Sorocaba. Os resultados da Tabela 8 estão de acordo com a norma ASTM 276-17.

Tabela 8—Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 321 em percentagem em peso.

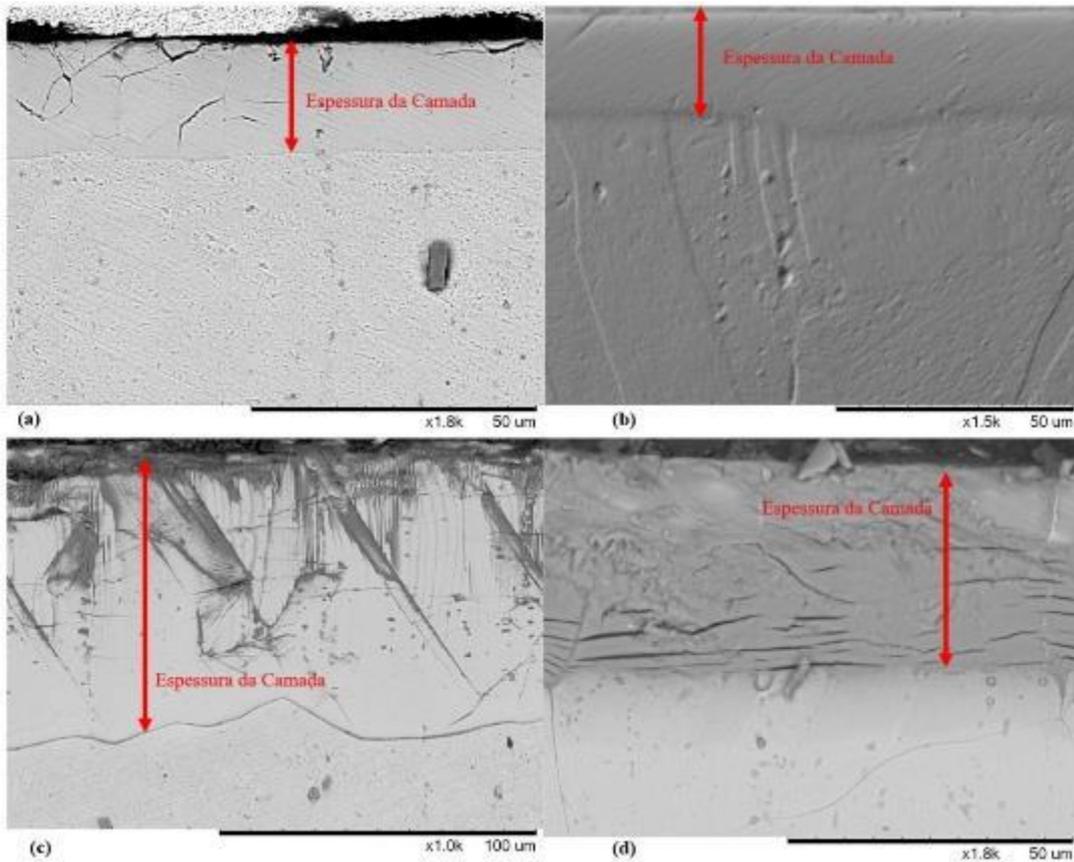
	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%N	%Ti
realizado	0,05	1,88	0,032	0,02	0,87	18,91	8,57	0,025	0,59

Fonte: próprio autor

4.2 CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA

A Figura 47 apresenta o perfil das camadas formadas e a espessura da camada da austenita expandida para a nitretação e nitrocementação a plasma a 400 °C e a 500°C. A espessura das camadas obtidas a 500 °C foi maior do que à temperatura de 400°C, tanto para a nitretação quanto para a nitrocementação a plasma. As camadas produzidas na temperatura de 500°C apresentam queima (escurecimento da camada composta) devido à presença da fase CrN que diminui a resistência à corrosão, como já visto por Borgioli em 2020 (BORGIOI, 2020).

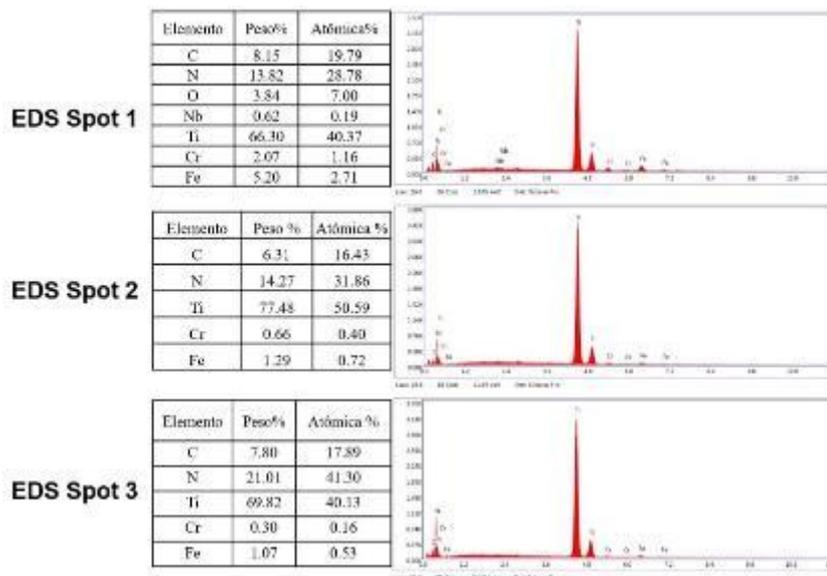
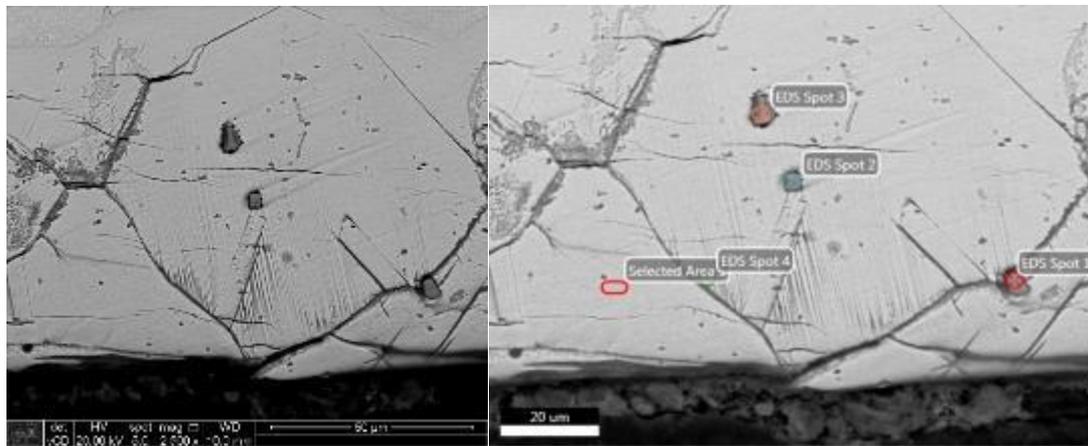
Figura 47—Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da camada (a) nitretada a 400 °C por 6 horas, (b) nitrocementada a 400 °C por 6 horas, (c) nitretada a 500 °C por 6 horas e (d) nitrocementada a 500 °C por 6 horas.



Fonte: próprio autor

Tanto na região da camada nitretada, quanto no metal de base, observa-se a presença de intermetálicos como observado na Figura 48(a). A análise química pontual identificada na Figura 48(b) como spot 1, spot 2 e spot 3 foi realizada via MEV/EDS e os resultados apresentados na Figura 48(c). O intermetálico foi identificado como sendo o nitreto de titânio (TiN), pré-existente no metal de base e observado em todas as amostras (Figura 48(a)) utilizadas neste trabalho de doutorado.

Figura 48 – Microscopia eletrônica por varredura da camada nitretada a plasma na temperatura de 500°C por 6 horas para o aço inoxidável austenítico AISI 321 (a) imagem da camada, (b) pontos de análise pontual EDS e (c) análise química em percentagem em massa e atômica. Ataque com água régia

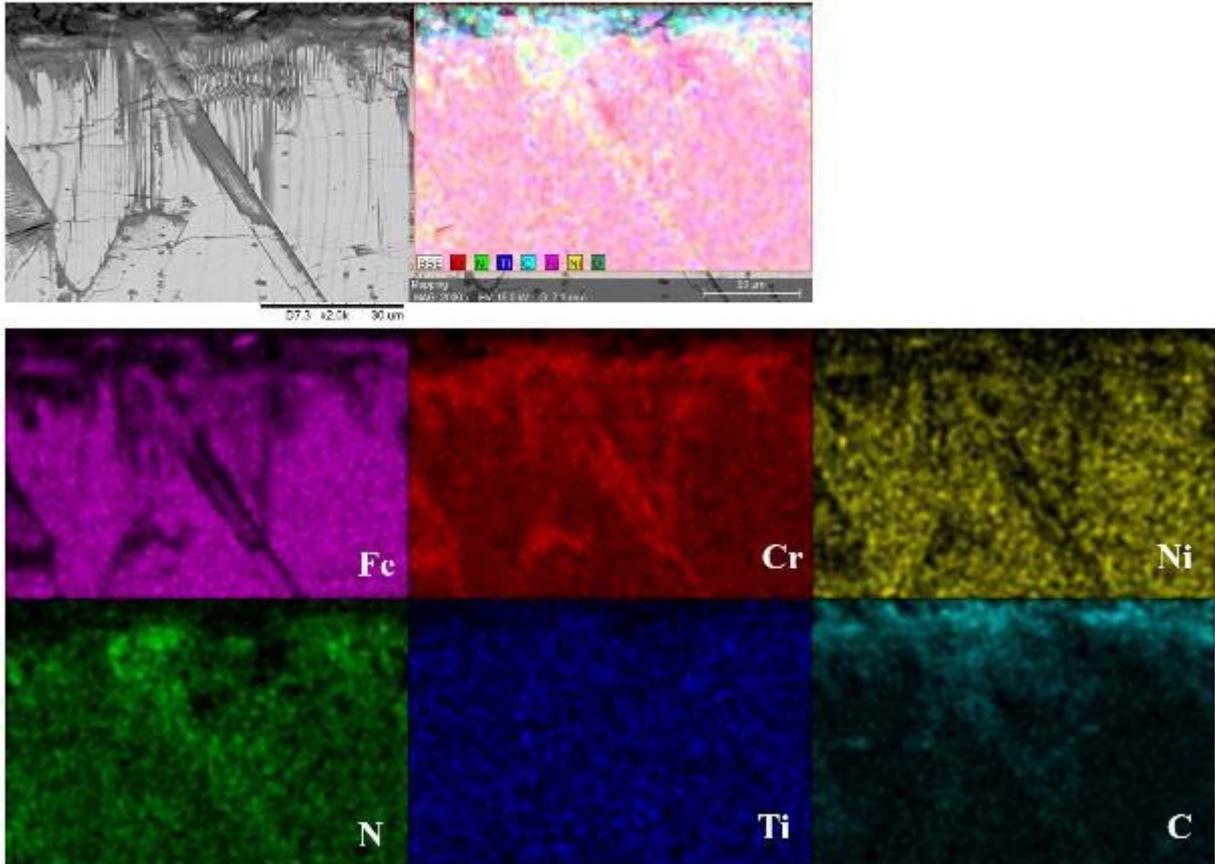


Fonte: próprio autor

A Figura 49 apresenta o mapa EDS da amostra nitrocementada a plasma na temperatura de 500 °C. Observa-se que ocorrem regiões ricas em cromo e nitrogênio e outras regiões ricas em ferro e níquel. Observa-se também que ocorre a formação da superfície para dentro da camada a formação de uma estrutura fibrosa muito fina, nas Figuras 45, 46 e 47 no interior dos antigos grãos de austenita. Na Figura 49, essa estrutura apresenta maior concentração de cromo. Kliauga em 1998 observou por microscopia eletrônica de transmissão que em camadas nitretadas a gás a 540 °C pode ocorrer a separação e crescimento cooperativo do nitreto de ferro-níquel (γ' -(Fe,Ni)₄N) e nitreto de ferro-cromo (Fe,Cr)_xN. Já em amostras nitretadas a plasma a 400°C, o nitreto rico em cromo aparece distribuído e precipitado no interior de ripas

de γ' -Fe₄N(KLIAUGA, 1998). A maior concentração de cromo pode sugerir a formação de precipitados dessa fase nas interface de γ' , como observado por Xie et. al.. Em temperaturas mais baixas, a formação de Cr_xN se inicia com uma decomposição espinodal (XIE; MIYAMOTO; FURUHARA, 2023).

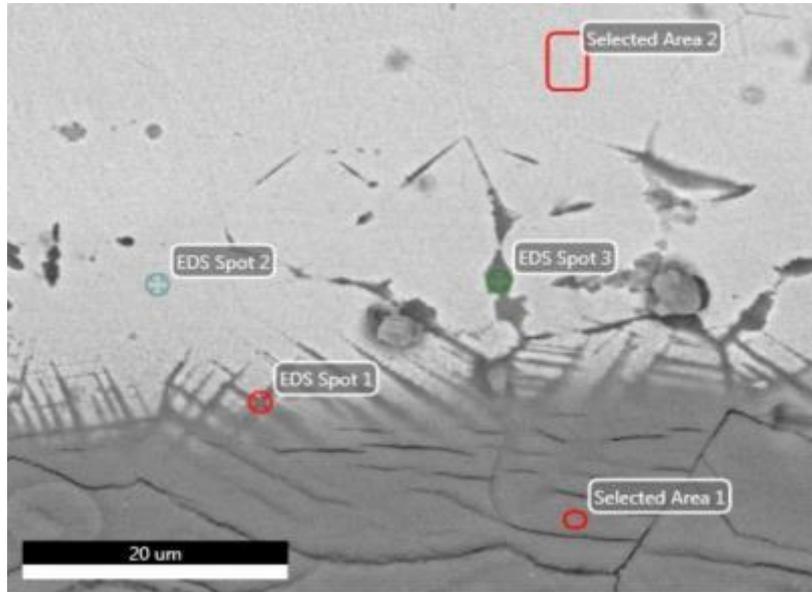
Figura 49– Mapa MEV/EDS da camada nitretada a plasma na temperatura de 500°C após 6 horas.



Fonte: próprio autor

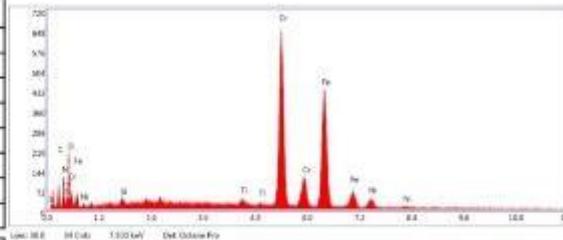
O mapa EDS da Figura 47 apresenta a composição química em alguns pontos na camada nitrocementada a plasma, a temperatura de 500 °C. A região *Select area 2* representa o material de base e tem percentagem de elementos de liga substitucionais compatíveis com a composição do material apresentado na Tabela 8. Os valores obtidos para os elementos carbono e nitrogênio podem ser usados como referência de intensidade, mas não são quantitativos, já que a técnica não tem precisão para detecção de elementos com número atômico abaixo de 11. Na região de difusão (*spot 2*) e na camada (*spot 1* e área selecionada 1) detecta-se a presença de nitrogênio e um enriquecimento de cromo.

Figura 50 – Análise MEV/EDS pontual para amostra nitrocementada a plasma a temperatura de 500 °C por 6 horas.



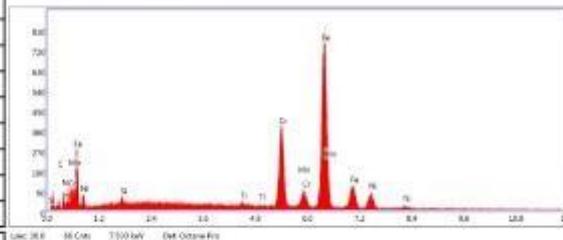
EDS Spot 1

Elemento	Peso %	Atômica %
C	8.69	22.50
N	9.86	21.89
O	6.37	12.37
Si	0.17	0.18
Ti	0.88	0.57
Cr	33.82	20.22
Fe	36.51	20.32
Ni	3.69	1.96



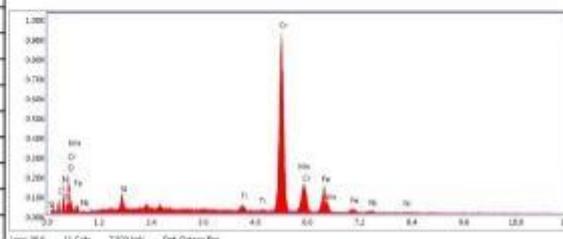
EDS Spot 2

Elemento	Peso%	Atômica %
C	5.41	18.14
N	5.77	16.60
Ni	7.43	5.10
Si	0.56	0.80
Ti	0.64	0.54
Cr	18.33	14.20
Mn	2.21	1.62
Fe	59.64	43.00



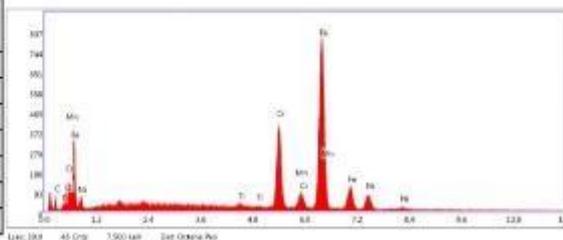
EDS Area 1

Elemento	Peso %	Atômica %
C	7.14	18.05
N	12.26	26.57
O	6.38	12.11
Si	1.10	1.19
Ti	0.91	0.57
Cr	56.28	32.85
Mn	2.90	1.60
Fe	12.35	6.71
Ni	0.68	0.35



EDS Area 2

Elemento	Peso %	Atômica %
C	6.57	23.76
O	1.38	3.74
Ti	0.66	0.60
Cr	18.69	15.61
Mn	2.08	1.64
Fe	63.06	49.05
Ni	7.57	5.60



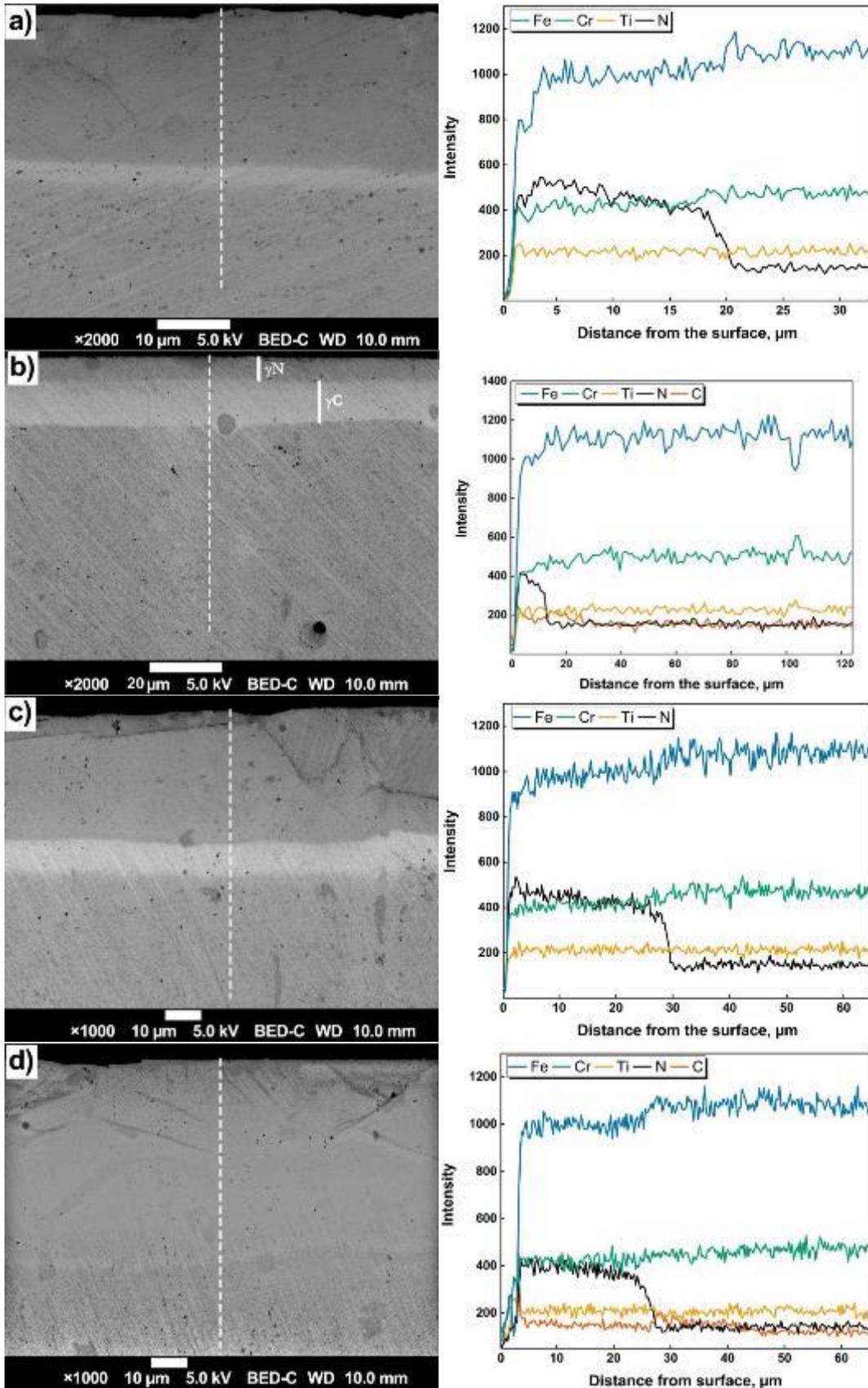
Fonte: próprio autor

A análise química pontual no ponto *Spot 1* da Figura 47 apresenta um alto teor de cromo sendo este ponto possivelmente o início da precipitação de pequenos CrN (começa ocorrer corrosão e oxidação da camada da austenita expandida) como discutido no modelo Kliauga. A análise química pontual no ponto *Spot 2* da Figura 47 apresenta uma região com nitrogênio e a formação da fase austenita expandida sem a precipitação de CrN e a formação da fase γ' -Fe₄N.

A Figura 51 apresenta a análise do perfil das camadas utilizando o MEV/EDS, estas medidas são apenas comparativas, pois precisa realizar a calibração do sistema com um aço baixo carbono (ARMCO) para calibração do sistema, a qual não foi realizado durante a realização dos ensaios.

Analisando a Figura 51 determinou-se as seguintes espessuras de camada para cada tratamento: N400°C = 18,1±0,6 µm, NC400°C = 20,3±0,4 µm, N500°C = 41,8±1,3 µm e NC500°C = 52,5±2,2 µm. Os tratamentos realizados a 500 °C apresentaram maiores espessuras de camadas em relação aos tratamentos realizados a 400 °C e, para a mesma temperatura de tratamento, a nitrocementação apresenta maior espessura de camada em relação a nitretação a plasma. Na Figura 51(a) observa-se a formação de uma camada branca, chamada de austenita expandida rica em nitrogênio, já na Figura 51(b), a camada nitrocementada é composta primeiramente por uma camada de austenita expandida rica em nitrogênio (γ N) de 6 µm de espessura e depois tem-se a presença da austenita expandida rica em carbono (γ C) com 14 µm de espessura (CISQUINI et al., 2019b; DALKE et al., 2019). Analisando a linha de EDS da Figura 51(b) observa-se que o teor de nitrogênio começa a diminuir abruptamente na espessura 8 µm e tem-se o aumento o teor de carbono aumentando e mantendo um patamar até uma espssura de 20 µm e começa a diminuir gradativamente. Para ambos os tratamentos de nitrocementação a plasma (NC400°C e NC500°C), observa-se um ligeiro incremento de carbono antes da queda do sinal de nitorgênio, isso tem sido chamado de “efeito empurrador - *pushing effect*” do nitrogênio sobre o carbono, o nitrogênio tem uma alta solubilidade na austenita, o que leva a altos níveis de nitrogênio níveis próximos à superfície e contribui para a mobilidade dos átomos de carbono para o interior do aço (CZERWIEC et al., 2009; LEE, 2009).

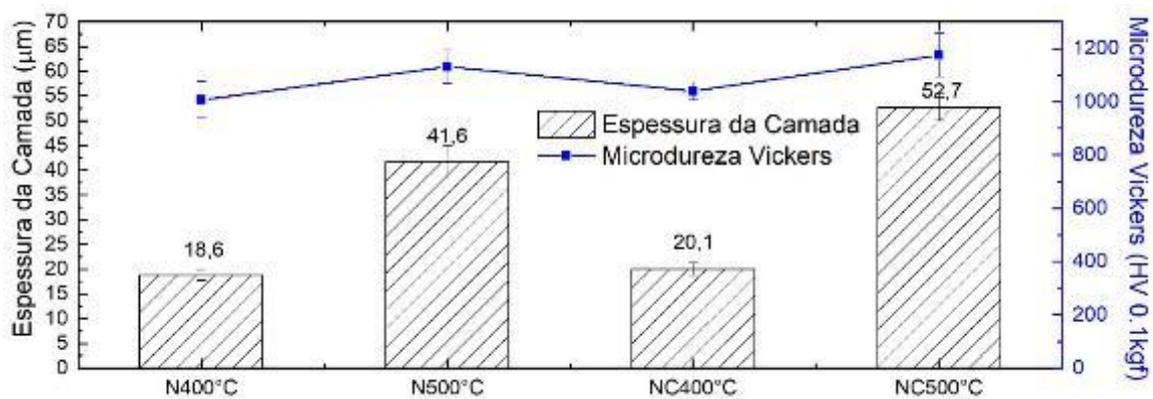
Figura 51 - Micrografias e respectiva linha EDS análise ao longo da camada para(a) nitretação a 400 °C; (b) nitrocementação a400 °C; (c) nitretação a 500 °C e (d) nitrocementação a 500 °C.



Fonte: próprio autor

A Figura 52 apresenta a espessura da camada composta e dureza em função da temperatura de nitretação e nitrocementação a plasma. A nitretação a plasma a 400°C apresentou uma espessura de camada de 18,6 μm e uma dureza superficial de 1040HV e a nitrocementação a plasma feita na mesma temperatura apresentou uma camada de 20,1 μm e dureza superficial de 1080 HV. O ataque com água régia acabou oxidando a camada formada para a temperatura de 500 °C, como já era esperado, pois a formação de nitreto de cromo diminui a resistência à corrosão de aços inoxidáveis (EL-RAHMAN, 2010; SPIES, 2015; TIAMIYU et al., 2019a). Observa-se que os tratamentos realizados a 500 °C produziram uma maior espessura de camada em relação à temperatura de 400 °C como já observado por El Raman em 2010 e Zhidokov em 2020 (EL-RAHMAN, 2010; ZHIDKOV et al., 2020). A nitretação a plasma realizada a 500 °C produziu uma camada de 41,6 μm e uma dureza 1.130 HV e a nitrocementação a plasma na mesma temperatura apresentou uma espessura de camada de 52,7 μm e uma dureza de 1.178 HV.

Figura 52- Espessura da camada formada em função da dureza superficial para os tratamentos de nitretação e nitrocementação a 400°C e 500°C.



Fonte: próprio autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR DRX

Os difratogramas apresentados, na Figura 53, foram refinados através do método de Rietveld e os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 9. A presença da fase austenita expandida nos difratogramas da Figura 53 ocorrem para os tratamentos realizados na temperatura de 400 °C, sendo uma característica clássica dessa fase seus picos de difração alargados (FWHM – largura de pico a meia altura) e deslocados para ângulos de difração 2θ menores que os observados para a austenita sem tratamento (ORDOÑEZ et al., 2019; WANG

et al., 2012). Observa-se a formação da austenita expandida para a nitretação a plasma a 400°C e a formação da austenita expandida rica em carbono na nitrocementação a plasma a 400°C. Estes dois comportamentos são efeitos da introdução de uma grande quantidade de nitrogênio na austenita, que pode atingir a 40% at, sendo esse valor muito acima ao limite de solubilidade da matriz (10,3%at) (RAGHAVAN, 1997). A ocupação dos interstícios octaédricos da rede CFC aumenta à medida que a concentração de nitrogênio sobe.

Tabela 9-Os parâmetros do refinamento Rietveld.

Samples	R _{exp} (%)	R _{wp} (%)	X ²
AISI 321	9,39	10,93	1,35
N400°C	7,00	10,33	2,18
NC400°C	5,87	9,48	2,61
N500°C	8,50	9,43	1,23
NC500°C	5,79	7,10	1,50

Fonte: próprio autor

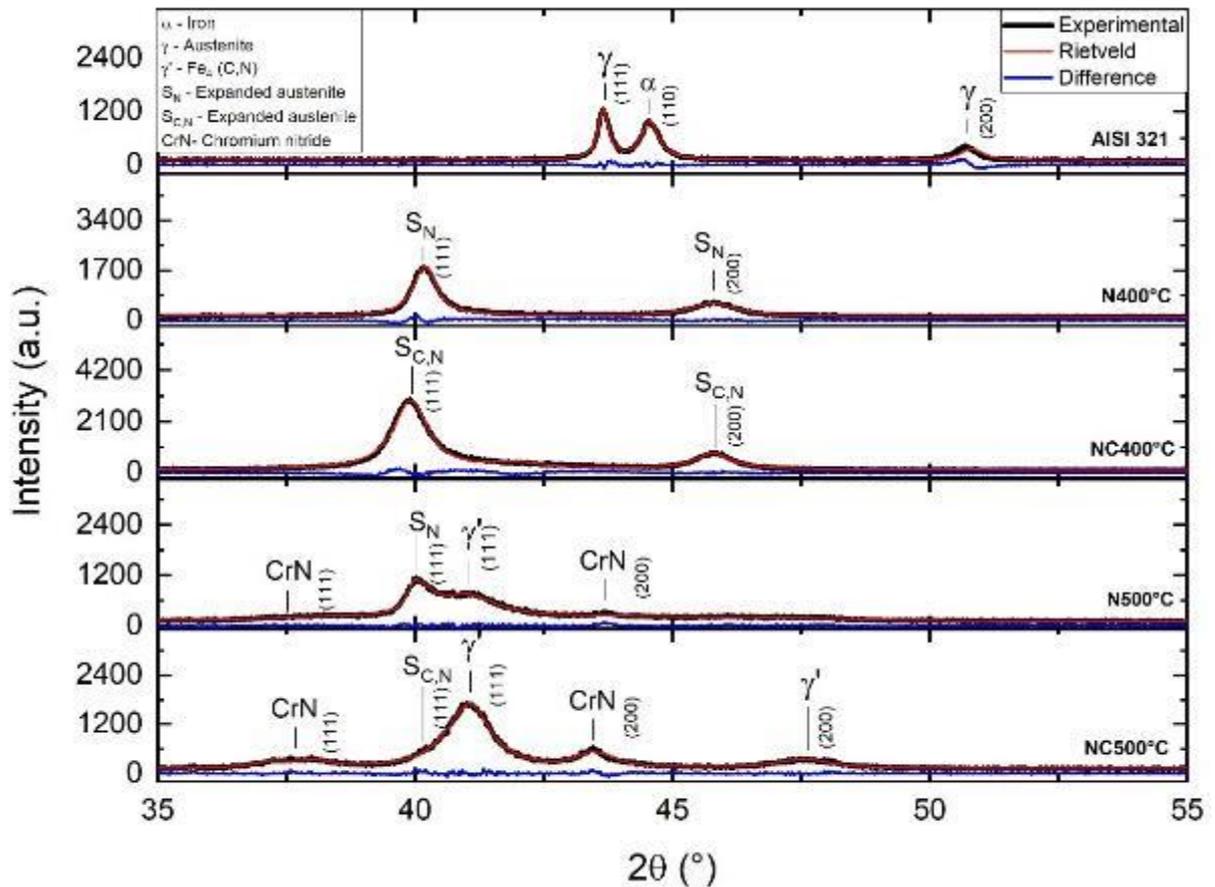
A difusividade anisotrópica do intersticial (RIVIÈRE et al., 2007; STINVILLE et al., 2010) somada ao abaixamento da energia para formação das falhas de empilhamento, causada pela presença de nitrogênio, geram distorções elásticas no reticulado cristalino, produzindo assim o alargamento dos picos dos difratograma da Figura 53. Os átomos de cromo ficam distribuídos de maneira aleatória na matriz, lembrando que o cromo possui forte afinidade química com o nitrogênio, estes fatos favorecem a implantação do nitrogênio intersticial na matriz ferrosa. Quando se realiza um tratamento híbrido (nitrocementação a plasma) com a introdução de nitrogênio e carbono a camada formada da austenita expandida é distorcida pela introdução do nitrogênio e os átomos de carbono ocupam os interstícios. De acordo com a literatura, o limite de solubilidade de carbono na austenita pode ser de 19 %at (CHRISTIANSEN et al., 2016).

Os níveis de expansão percentuais da austenita (%E_p), após o tratamento de nitretação a plasma, foram calculados com base nos parâmetros de rede do substrato e da fase da austenita expandida em cada condição de tratamento termoquímico feito, utilizando a equação 21.

$$E_p \% = \frac{a_0^S - a_0}{a_0} 100\%$$

Equação 21

Figura 53– Difratomogramas de raios-X e refinamento de dados utilizando o método Rietveld para os tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação a plasma (400°C e 500°C) e o metal de base.



Fonte: próprio autor

A Tabela 10 apresenta o nível da expansão percentual da austenita para o tratamento de nitretação e nitrocementação a plasma e observa-se que os tratamentos termoquímicos aumentaram a largura de pico a meia altura e a fase da austenita expandida presente na camada de compósito produz a expansão da rede cristalina até 10% como apresentado por Dong em 2010 (DONG, 2010).

Para os tratamentos realizados, a temperaturas de 500 °C, ocorreu a decomposição da austenita expandida e a formação da fase γ' -Fe₄N e CrNe dessa forma, não se tem como calcular a expansão da austenita.

Utilizando os dados da Tabela 10 e os valor da composição química do aço inox AISI 321 na Tabela 8 determinou-se a profundidade de penetração da radiação nos picos (111) e (200) para a nitrocementação realizada a 400°C, e as profundidades foram de 1,87 μm e 2,98 μm , respectivamente. Como já observado, a camada nitrocementada é constituída de uma fase

de austenita expandida rica em nitrogênio seguida de uma fase austenita rica em carbono. A primeira camada apresentou espessura de 10 μm e segunda camada 6 μm , como visto na Figura 51. Dessa forma, o valor calculado da expansão da austenita expandida para a camada nitrocementada na Tabela 10 é uma análise da expansão da fase austenita expandida rica em nitrogênio com carbono intersticial e não uma análise de expansão da camada rica em carbono.

Tabela 10 - Nível de expansão percentual da austenita expandida para a nitretação e nitrocementação a plasma utilizando difração de raios-X (Cu $K\alpha$). Sendo 2θ - ângulo da reflexão no difratograma; FWHM - largura de pico à meia altura; $d(hkl)$ - distância interplanar calculada pela Lei de Bragg; a - parâmetro de rede CFC; %Ep - expansão relativa do reticulado com a austenita/ferro gama (JCPDS 33-0397).

	(hkl)	2θ	FWHM[°]	$d[\text{Å}]$	$a[\text{Å}]$	%Ep
MB	(111)	43,665	0,2461	2,0889	3,6181	
	(200)	50,685	0,4505	1,809	3,618	
NITRETAÇÃO À 400°C	(111)	40,2047	0,585	2,2432	3,8853	7,3851
	(200)	45,8947	1,156	1,9775	3,955	9,3145
NITROCEMENTAÇÃO À 400°C	(111)	39,9699	0,8923	2,2575	3,9101	8,0705
	(200)	45,7773	0,932	1,9823	3,9636	9,5799

Fonte: próprio autor

No campo da austenita expandida, o trabalho realizado por Christiansen e colaboradores, em 2010, relata sobre a dilatação da rede de austenita para os intersticiais de nitrogênio e carbono, e estabelece uma função do parâmetro de rede da austenita expandida para determinar a relação de átomos intersticiais $\gamma\text{N}/\gamma\text{C}$. As amostras que eles usaram para os experimentos de nitretação e cementação foram em folhas finas de aço inoxidável austenítico AISI 316 livre de tensões após o tratamento. Segundo esses autores, para o aço AISI 316 o nitrogênio é um dilatador muito mais forte em comparação ao carbono (CHRISTIANSEN; HUMMELSHØJ; SOMERS, 2010).

Para a Tabela 10, pode-se calcular a fração atômica de nitrogênio (X_n) e carbono (X_c) para os tratamentos de nitretação e nitrocementação a plasma utilizando os parâmetros de rede (a) para os picos (100) (200) e com auxílio das equações 22 e 23 proposta por Christiansen e colaboradores em 2010.

$$a = 0,1017X_N + 0,3592 \quad \text{Equação 21}$$

$$a = 0,068X_C + 0,3597 \quad \text{Equação 22}$$

A Tabela 11 apresenta os valores da concentração intersticial (% atômica) de nitrogênio e carbono em função dos picos para cada tratamento termoquímico. O tratamento nitrocementação a plasma é a mesma concentração de nitrogênio (80%) da nitretação adicionada a porcentagem de 3% de CH₄, diminuindo a porcentagem de 20% de hidrogênio para 17%. Como o cálculo de X_C é para a cementação pura e o tratamento de nitrocementação a plasma utiliza a mesma condição da nitretação a plasma, pode-se calcular X_C corrigido com a equação 24.

$$X_C \text{ corrigido} = X_C - X_N \quad \text{Equação 23}$$

Tabela 11 – Cálculo da concentração de intersticial de nitrogênio e carbono.

	(hkl)	a[nm]	X _N	X _C	X _C corrigido	%Ep
NITRETAÇÃO À 400°C	(111)	0,38853	0,28839			7,3851
	(200)	0,3955	0,35693			9,3145
NITROCEMENTAÇÃO À 400°C	(111)	0,39101		0,46044	0,17205	8,0705
	(200)	0,39636		0,53911	0,1821	9,5799

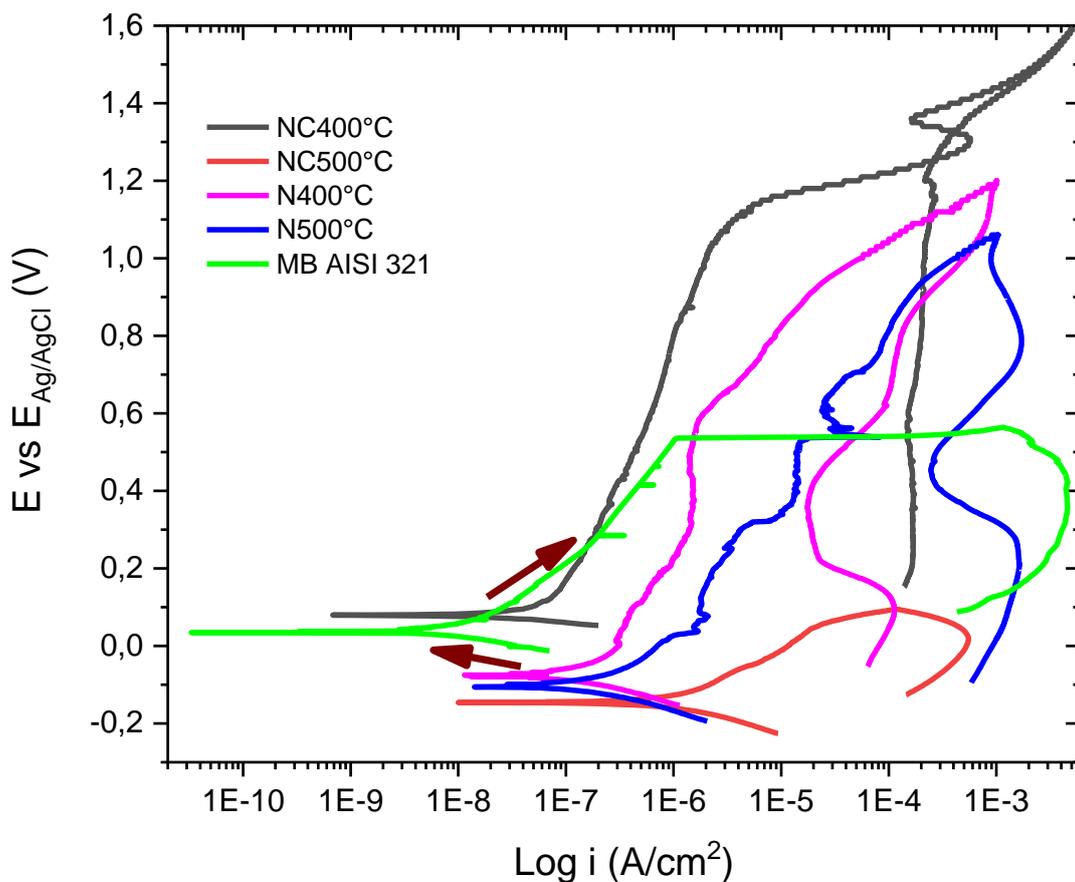
Fonte: próprio autor

A composição química intersticial de carbono na nitrocementação a plasma a 400°C apresenta para os picos (111) e (200) uma concentração de carbono intersticial de 0,172 e 0,182, respectivamente. Para a análise da concentração intersticial de carbono na camada nitrocementada a 400 °C deve-se levar em consideração que a espessura da camada de austenita expandida rica em nitrogênio é maior que a profundidade de penetração da radiação utilizada na análise de difração de raios-X e os valores encontrados são representativos do carbono que está difuso dentro dessa austenita. Dessa forma, este carbono difuso na austenita expandida rica em carbono, produz uma maior expansão relativa da austenita (%Ep) para o tratamento de nitrocementação a plasma em relação à nitretação a plasma realizada a 400 °C.

4.4 CORROSÃO POR POLARIZAÇÃO CÍCLICA

A Figura 54 apresenta o resultado de corrosão por polarização cíclica. Observa-se que o tratamento de nitrocementação a plasma a 400 °C melhorou o potencial de corrosão e o potencial de pite em relação ao aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento. O tratamento de nitretação a plasma a 400 °C apresentou menor potencial de corrosão, porém apresentou um maior potencial de pite em relação ao aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento. Os tratamentos de nitretação e nitrocementação a temperatura de 500 °C apresentaram menor potencial de corrosão que o aço inoxidável AISI 321 sem tratamento e apresentaram corrosão generalizada, sem ter um potencial para formar o pite.

Figura 54 – Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em meio de 3,5% NaCl para o aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento e nitretado e nitrocementado a plasma a 400 °C e 500 °C.



Fonte: próprio autor

Durante a nitretação a plasma a 400 °C, ocorre a formação da fase austenita expandida pela difusão de nitrogênio e isto melhora as propriedades de corrosão da superfície. Este efeito

benéfico no comportamento em corrosão foi observado por vários pesquisadores (CHEN et al., 2022; HÄNNINEN et al., 2001; LO; SHEK; LAI, 2009; SUN et al., 2022),

O mecanismo de proteção devido à introdução de nitrogênio na camada ainda não está claramente definido e diferentes teorias foram propostas, porém duas são as que mais são utilizadas por pesquisadores da área de tratamento termoquímico, sendo elas.

- Quando os átomos intersticiais de nitrogênio são liberados no início do processo de corrosão, estes átomos de nitrogênio interagem com os íons H^+ da solução e formam íons de amônio (NH_4^+) conforme a reação estabelecida por Jargelius em 1999 (JARGELIUS-PETTERSSON, 1999):



Os íons de amônio formado provocam o aumento de pH no primeiros pites formados promovendo sua repassivação (BABA; KODAMA; KATADA, 2002; JARGELIUS-PETTERSSON, 1999; KADOWAKI et al., 2020; OLEFJORD; WEGRELIUS, 1996; VEHOVAR et al., 2002).

- Durante a etapa de passivação, ocorre um aumento na concentração de nitrogênio na interface entre o filme e o substrato passivo, impedindo que ocorra o ataque de ânions (NINGSHEN et al., 2007; OLEFJORD; WEGRELIUS, 1996).

Para a camada nitretada formada apenas pela austenita expandida rica em nitrogênio, a alcalinização local da solução promovida pelos íons de amônio da equação 23 é o principal mecanismo para justificar o aumento da resistência à corrosão (FLIS-KABULSKA; SUN; FLIS, 2013; ZHU; LEI, 2000).

Considerando que a camada é dupla (austenita expandida rica em nitrogênio e posterior austenita expandida em carbono) para a nitrocementação a plasma, e esta mudança não levou a nenhuma mudança no estado do filme passivo em comparação com a camada nitretada. Na Figura 54, para a amostra nitrocementada a plasma a 400 °C apresenta maior potencial de corrosão ($E_{corr} = 0,0796V$) e potencial de pite ($E_{pit} = 1,118V$), é caracterizada por propriedades melhores devido à presença de átomos de carbono assim como os átomos de nitrogênio liberados no estágio inicial do processo de corrosão. Estes átomos (carbono e nitrogênio) reagem com os íons H^+ para formar cátions metálicos (equação 23 e equação 24) que produzem o aumento de pH nos pites, desta forma provocando a repassivação (BOROWSKI, 2021).

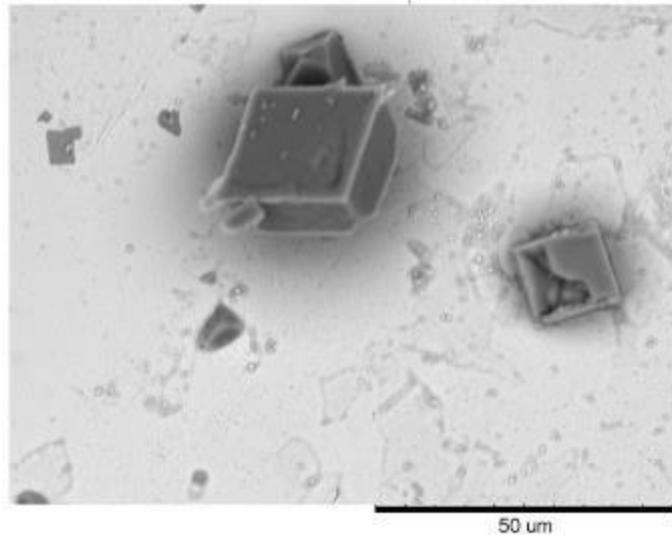


Para o material base sem tratamento a curva de polarização cíclica apresentou na região catódica da curva do metal de base a tensão é aumentada a uma taxa 1mV/s e ocorrem pontos que ocorre picos de aumento da corrente elétrica quando aumenta a tensão. Nessa região, ocorre a corrosão galvânica entre a matriz austenítica e o nitreto de titânio, como ilustra a Figura 55, e, quando ocorre a total dissolução da matriz ao redor do precipitado, ocorrem pequenos crescimentos da corrente elétrica e depois retorna à posição inicial. Ao aumentar a tensão, ocorre pequeno crescimentos da corrente elétrica e depois retorna a posição inicial. Quando ocorre esse crescimento, está ocorrendo corrosão ao redor do nitreto de titânio, formando micropilhas localizadas (RODRIGUES et al., 2019). Ao ocorrer a corrosão ao redor do nitreto de titânio, ele solta-se e, dessa forma, cessa a corrente elétrica, ocorrendo a passivação dessa região pela formação novamente do óxido de cromo (CHANG; LI; GU, 2019).

A causa da nucleação do pite nem sempre é de natureza local, embora as alterações ou defeitos intrínsecos na interface do metal e a solução (por exemplo, inclusões que emergem através da película passiva em aços inoxidáveis) representem frequentemente núcleos para dissolução local. Baseado nas observações encontrada nas literaturas (LEBAN; TISU, 2013; LIM; KIM; KWON, 2005; TIAMIYU et al., 2019b), pode-se supor que a iniciação dos pites foi causada pela quebra do filme passivo devido à dissolução preferencial da matriz adjacente às partículas de TiN. A inclusão do TiN, de acordo com a literatura (DUTTA et al., 2006; LEBAN; TISU, 2013; LIM; KIM; KWON, 2005; MENG et al., 2010), é catódico em relação à matriz do aço inoxidável. A maioria das inclusões de TiN observadas na superfície dentro dos pites após o ensaio de polarização cíclica, estão aprisionados na microestrutura, cercadas por lacunas causadas pela dissolução anódica da matriz austenítica do aço inoxidável que favorecem sua soltura no decorrer do processo corrosivo.

As curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras nitretadas apresentaram uma região de passivação, caracterizada pela instabilidade atual após um certo potencial, antes da abertura do pite e aumentar a corrente elétrica e manter o potencial. Esses picos (corrosão metaestável) podem estar correlacionados com reações microgalvânicas entre as fases da matriz austenítica e nitreto (TiN), talvez quebrando o filme passivo em torno de partículas, as quais são restauradas rapidamente, aumentando a corrente momentaneamente. pelo menos, atua sinergicamente com a necessidade de iniciar um processo de remoção nitreto de titânio (RODRIGUES et al., 2019). A Figura 55 que apresenta imagens de microcorrosão galvânica ao redor do nitreto de titânio.

Figura 55 – MEV da região após a polarização cíclica do MB AISI 321, destaque para corrosão ao redor do TiN.

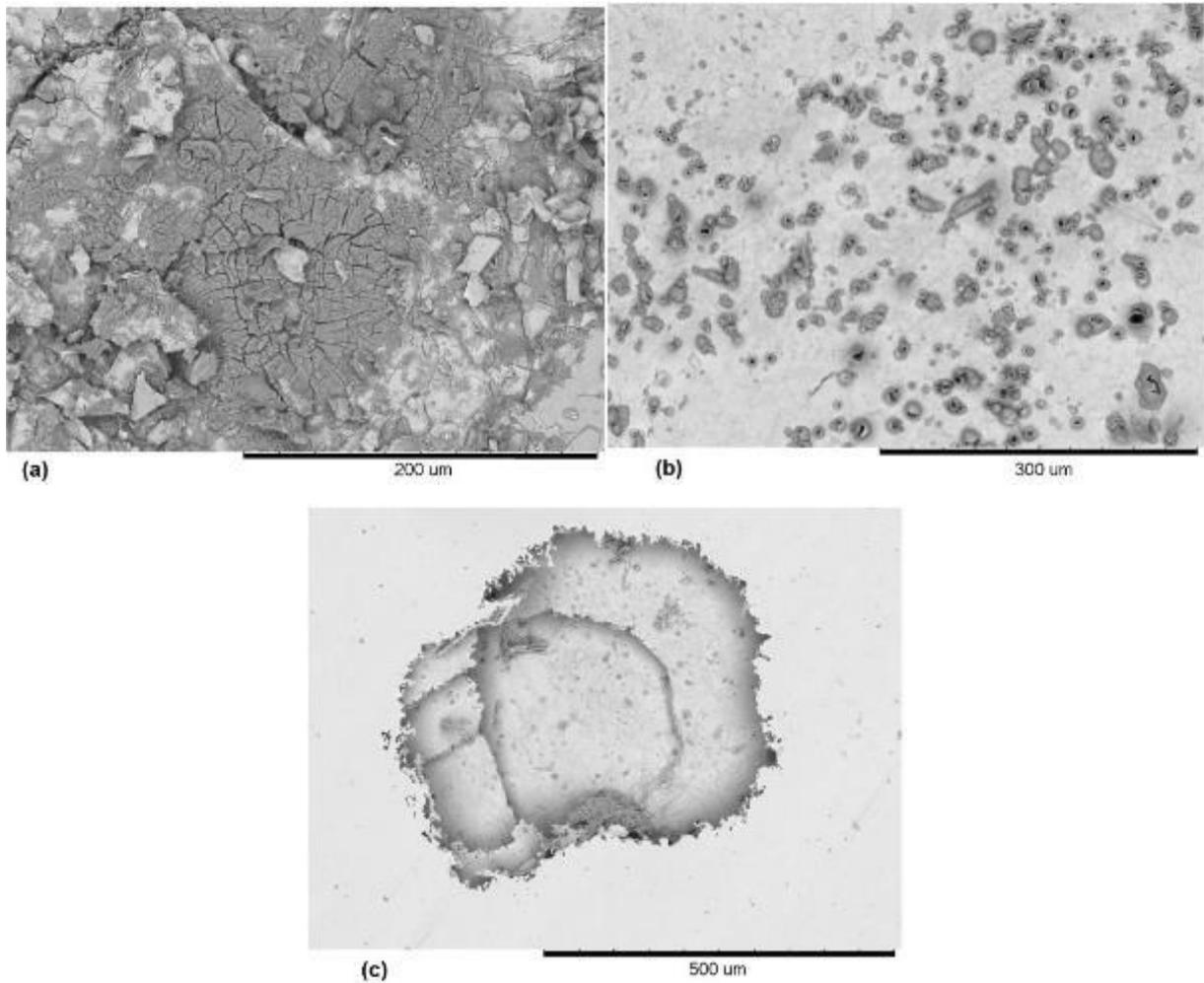


Fonte: próprio autor

A Figura 56 apresenta as superfícies após o ensaio de corrosão por polarização cíclica. A Figura 56(a) apresenta a corrosão generalizada na superfície do aço inoxidável AISI 321 nitrocementado a plasma a 500°C. O mesmo aspecto craquelado descrito por Aranha em 2016 foi observado nas amostras nitretadas a 500°C (ARANHA et al., 2016). A formação de CrN retira o cromo de solução sólida, impedindo a formação de camada passiva, resultando em mudança do mecanismo de corrosão por pite para corrosão generalizada como observado por Alphonsa em 2015 e Borgioli em 2022 (ALPHONSA; RAJA; MUKHERJEE, 2015; BORGIOLI, 2022). Para as amostras nitretada e nitrocementada a plasma a 400°C, a superfície após o ensaio ficou como apresentada na Figura 56(b). Já para a amostra sem tratamento a plasma, aço inoxidável austenítico AISI 321, observou-se a formação de um a dois pites na região de ensaio de polarização cíclica, como ilustra a Figura 56(c).

Os resultados da polarização cíclica e análise das superfícies de corrosão indicam que a camada de γ' -Fe₄N + CrN, gerada a 500 °C, não favoreceu a formação de uma camada passiva e reduziu a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 321. A presença de austenita expandida com carbono e nitrogênio foi mais eficiente do que somente com nitrogênio na redução do mecanismo de corrosão por pites em ambiente salino.

Figura 56 – Superfície do corpo (a) NC500°C, (b) N400°C e (c) AISI 321



Fonte: próprio autor

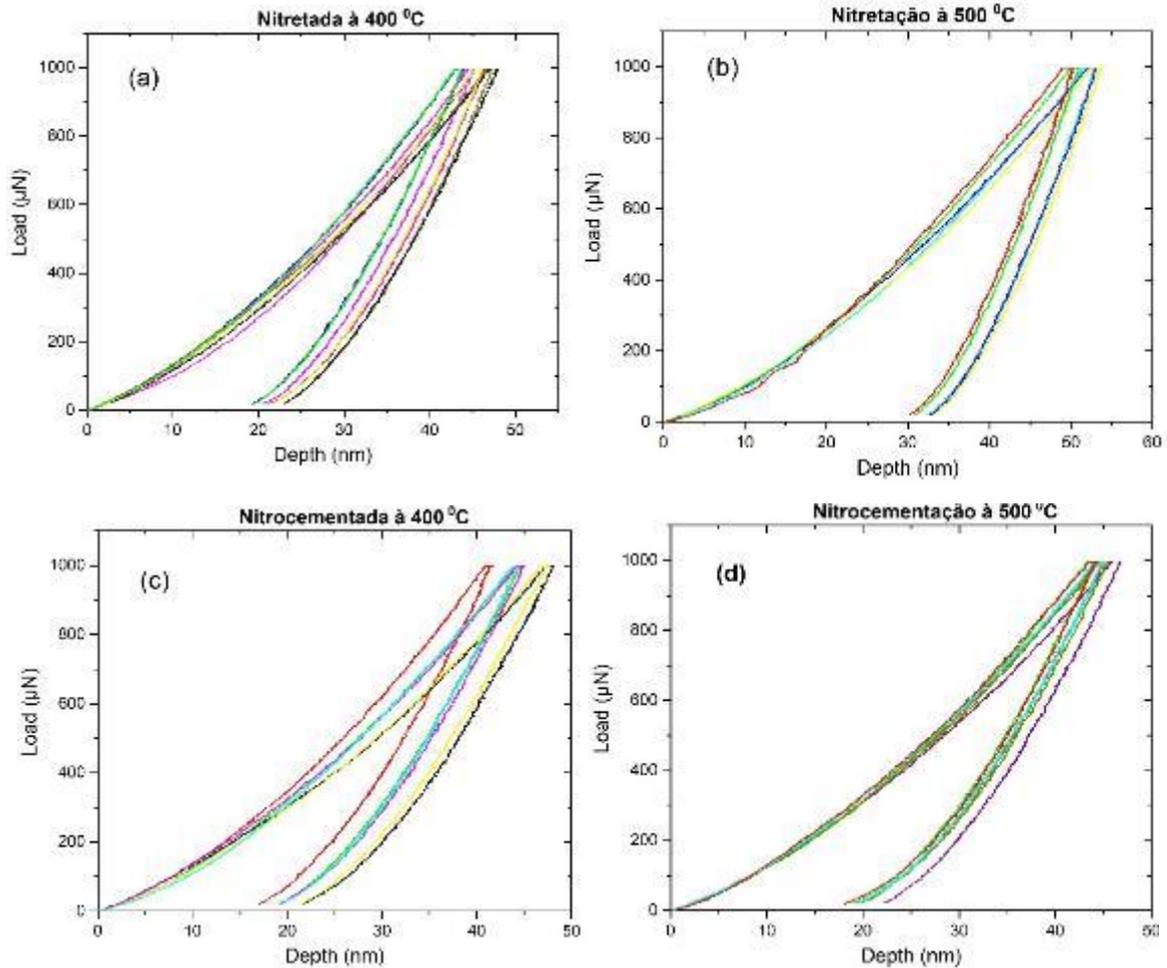
4.5 NANODUREZA POR RISCAMENTO

Os resultados isolados de dureza e módulo elástico que a nanodureza por riscamento, podem ser apresentados em forma de relação direta entre dureza e módulo elástico (H/E) e este, costuma ser um indicador confiável de boa resistência ao desgaste de uma camada nitretada (LEYLAND; MATTHEWS, 2000).

A Figura 57 apresenta as curvas carga-descarga adquiridas durante os ensaios de nanoindentação realizados na superfície das quatro camadas produzidas, enquanto a Tabela 12 reúne propriedades mecânicas (H - dureza e E_r - módulo elástico), trabalho elástico (W_e) e as relações H/E_r e H^3/E_r^2 . A dureza das camadas aumentou cerca de 4 vezes em relação ao substrato aço AISI 321, variando de 15,4 a 16,1 GPa. Em relação aos valores das relações H/E

e H^3/E^2 , quanto maior o valor da relação, mais dúctil é a camada, sendo que a camada NC400°C apresentou o maior valor.

Figura 57—Curvas força penetração obtidas por nanoindentação para (a) N400°C, (b) N500°C, (c) NC400°C e (d) NC500°C.



Fonte; próprio autor

Uma medida da deformação elástica até a falha em materiais sem plasticidade dada pela relação H/E está relacionada à dissipação de energia no contato mecânico; a chance de ocorrer uma deformação dentro do regime elástico aumenta quanto maior for a relação H/E . Além disso, espera-se que uma deformação plástica ocorra para maiores valores da relação H^3/E^2 de modo que pode associar resistência à deformação plástica ou capacidade de carga (BEAKE, 2022). Para a nitrocementação do aço inoxidável austenítico, realizada por Wener foi observado que o carbono intersticial na camada aumenta a deformação plástica (WERNER et al., 2022), o que pode explicar os valores da Tabela 12, sendo que o tratamento NC400°C apresentou valores elevados de H/E e H^3/E^2 .

Tabela 12–Resultados dos testes de nanoindentação.

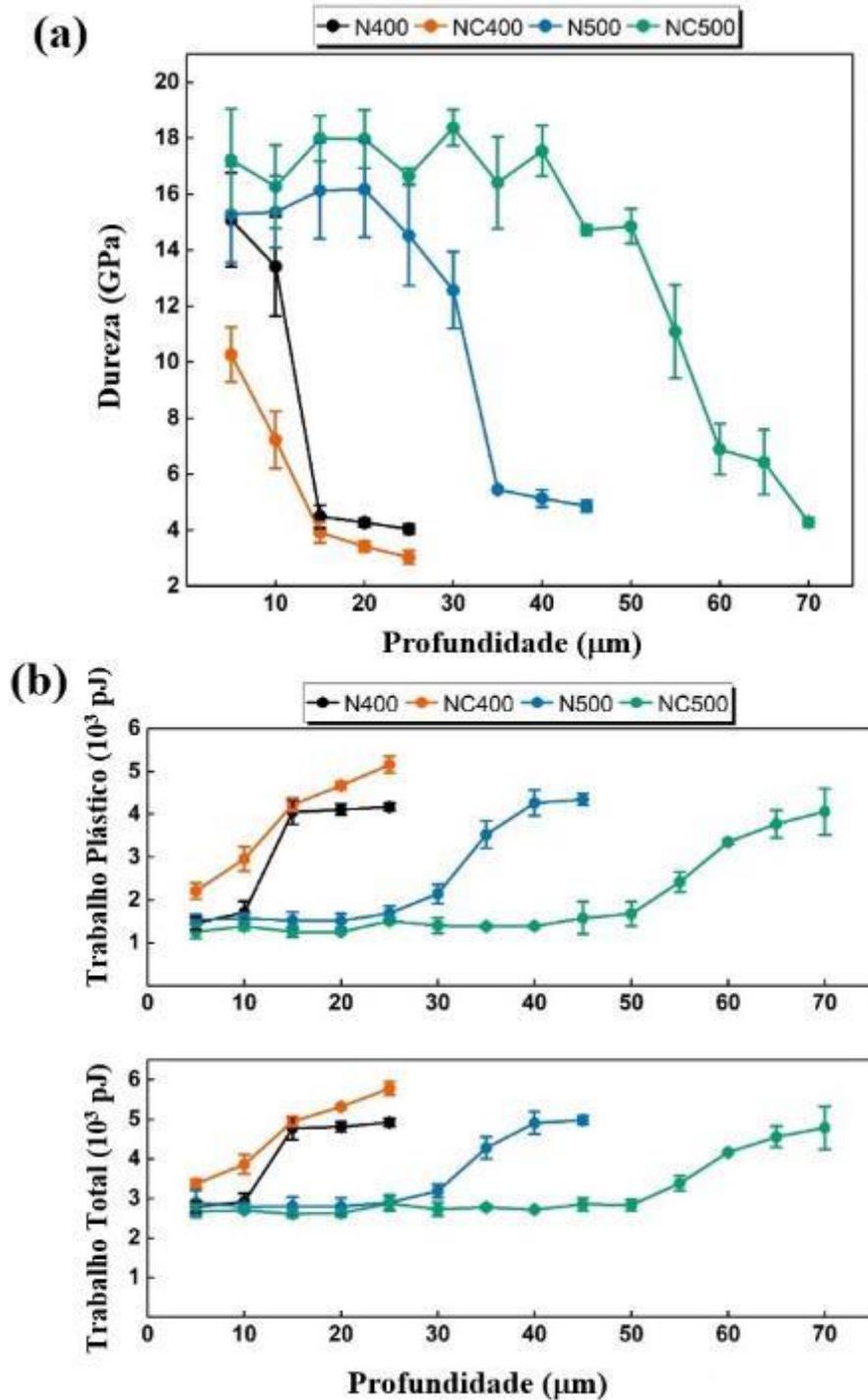
Condição	H [GPa]	Er[GPa]	H/Er	H³/E²	We
N400°C	15,4 ± 1,1	200 ± 7,3	0,0771	0,0913	0,54
N500°C	16,1 ± 0,6	218,1 ± 8,9	0,0738	0,0878	0,64
NC400°C	15,7 ± 1,0	196,5 ± 9,3	0,0798	0,1001	0,51
NC500 °C	16,1 ± 0,3	217,5 ± 6,0	0,0741	0,0882	0,61
AISI 321 MB	4,1 ± 0,4	135,5 ± 10,3	0,016	0,00058	0,23

Fonte: próprio autor

Os perfis de dureza (H), ao longo da profundidade das camadas estudadas nesta tese de doutorado, estão apresentados na Figura 58(a). Nesta Figura pode-se observar que todos os tratamentos termoquímicos realizados a 400 °C apresentaram perfis do tipo difuso e os tratamentos realizados a 500 °C apresentam perfis do tipo platô. O perfil platô apresentado para as camadas realizadas a 500 °C são devido a formação do CrN e γ' -Fe₄N que endurecem a camada no início do perfil de nanodureza mas em contrapartida deixa ela frágil. Para os tratamentos a 400 °C, próximo à superfície, o N400°C atingiu cerca de 15 GPa, enquanto o NC400°C atingiu ~10 GPa. Com relação aos tratamentos a 500 °C, o N500°C atingiu cerca de 15 GPa, enquanto o valor de ~17 GPa foi registrado para o NC500°C. Este aumento de dureza é explicado pelo teor de nitrogênio na camada e pela formação de compostos de CrN, como apresentado na difração de raios-X. Independentemente do tratamento, uma dureza entre 3 e 4 GPa foi estimada abaixo das camadas.

A Figura 58 (b) mostra os resultados do trabalho plástico (WP) e do trabalho total de indentação (WT) ao longo da profundidade das camadas. Esses resultados são extraídos das curvas carga-deslocamento obtidas durante a penetração, a área sob a curva de carregamento representa o trabalho total durante a penetração e a área sob a curva de descarga representa o trabalho elástico de penetração (WE); portanto, a energia absorvida pela deformação plástica (trabalho plástico) é estimada de acordo com $WP = WT - WE$ (CISQUINI et al., 2019b; DALKE et al., 2019). Esses componentes podem ser empregados para caracterização de propriedades plásticas de materiais (CZERWIEC et al., 2009), mas também podem ser associados ao desempenho de fadiga de contato, teste de riscamento e desgaste de camadas produzidas por difusão (tratamentos termoquímicos) (ESCOBAR-HERNÁNDEZ et al., 2021).

Figura 58 – Nanoindentação ao longo da camada formada durante os tratamentos termoquímicos, (a) perfil de microdureza e (b) perfil do trabalho plástico e perfil do trabalho total.



Fonte: próprio autor

Neste perfil de dureza, observa-se que perto da superfície (~5 μm), NC400°C apresentou o maior valor de WP, este desempenho acima de outras amostras continua ao longo da profundidade da camada. Em contraste, NC500°C apresenta valores menores de WP e WT perto

da superfície, seguido de perto por N400°C e N500°C. Ter um WP maior é benéfico para a resistência para à fadiga de contato esférico e ao teste de riscamento porque revela uma maior capacidade de absorção de energia, assim, a camada pode suportar melhor o contato cíclico imposto pela contraparte durante o ensaio.

A energia perdida na forma de calor na deformação plástica, bem como a energia elástica armazenada dentro da amostra, é descrita pelo trabalho plástico (WP) (LEE, 2009).

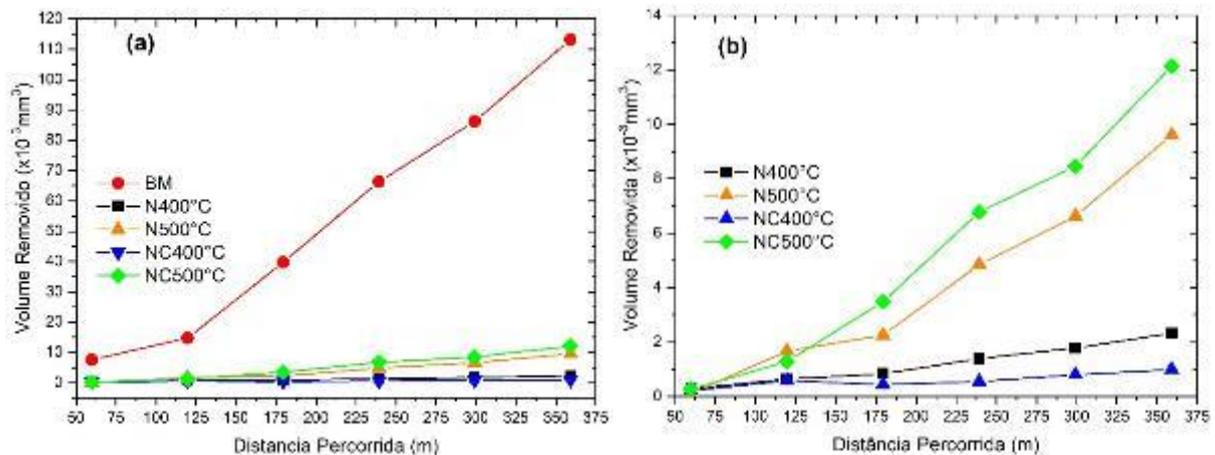
4.6 ENSAIO DE MICRODESGASTE ABRASIVO

A Figura 59(a) mostra o resultado de volume removido em função da distância percorrida pela esfera. A distância percorrida é calculada a partir do número de rotações da esfera de trabalho. Observa-se que o aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento apresenta o maior volume removido em função do aumento da distância percorrida. Observa-se que os tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação para as temperaturas de 400 °C e 500 °C aumentaram a resistência ao desgaste em relação ao sem tratamento, como já observado nos trabalhos de Araújo em 2019, Pereira Neto em 2016 e Bell 2002 (ARAÚJO et al., 2019; BELL, 2002; PEREIRA NETO et al., 2016).

A Figura 59(b) demonstra que as camadas nitretadas e nitrocementadas a plasma em 500°C não melhoraram a resistência ao desgaste como já observado no trabalho de Sun em 1998 (SUN; BELL, 1998). Os trabalhos realizados pelos pesquisadores Dalibon (2012), Pereira Neto (2016) e Araújo Junior (2019) observaram que os detritos (produto de desgaste se transforma em terceiro corpo) de desgaste produzidos durante o ensaio de desgaste microabrasivo para amostras nitretadas em temperaturas altas (presença de CrN) podem intensificar a solitação de desgaste, principalmente quando os detritos são duros, aumentando assim a severidade do desgaste como observado na Figura59(b) (ARAÚJO et al., 2019; DALIBON et al., 2012; PEREIRA NETO et al., 2016). Os melhores resultados para o microdesgaste abrasivo foram obtidos para a temperatura de tratamento a 400°C, na qual ocorreu a formação da austenita expandida rica em nitrogênio para nitretação a plasma e a formação da austenita expandida rica em carbono para a nitrocementação a plasma. A nitrocementação a plasma apresentou o menor volume de desgaste em função da distância percorrida devido à camada composta ser maior que a camada nitretada a mesma temperatura e pelo fato de que a difusão de nitrogênio e carbono produz uma camada com gradiente de dureza. Este gradiente de dureza produz uma maior deformação plástica, o que favorece a

deformação da mesma, como observada no trabalho de Werner em 2022 (WERNER et al., 2022).

Figura 59 – Gráfico do volume removido em função da distância percorrida para o aço inoxidável austenítico AISI 321 na condição (a) sem tratamento e nitretado e nitrocementado em diferentes temperaturas, (b) nitretado e nitrocementado em diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor

Os resultados obtidos na Figura 59(a) indicam que o regime permanente de desgaste foi obtido a partir da distância percorrida de 180 m para todas as condições ensaiadas com carga aplicada fixa em 8N. O regime permanente de desgaste (k) pode ser calculado pela inclinação da reta, utilizando a equação 16 e replotando o gráfico com o eixo-y sendo o volume removido e o eixo-x o produto da distância percorrida pela carga aplicada de 8 N. A inclinação da reta gerada pela regressão linear de primeira ordem apresentará a taxa de desgaste, como realizado por Manfrinato em 2022 (MANFRINATO et al., 2022)

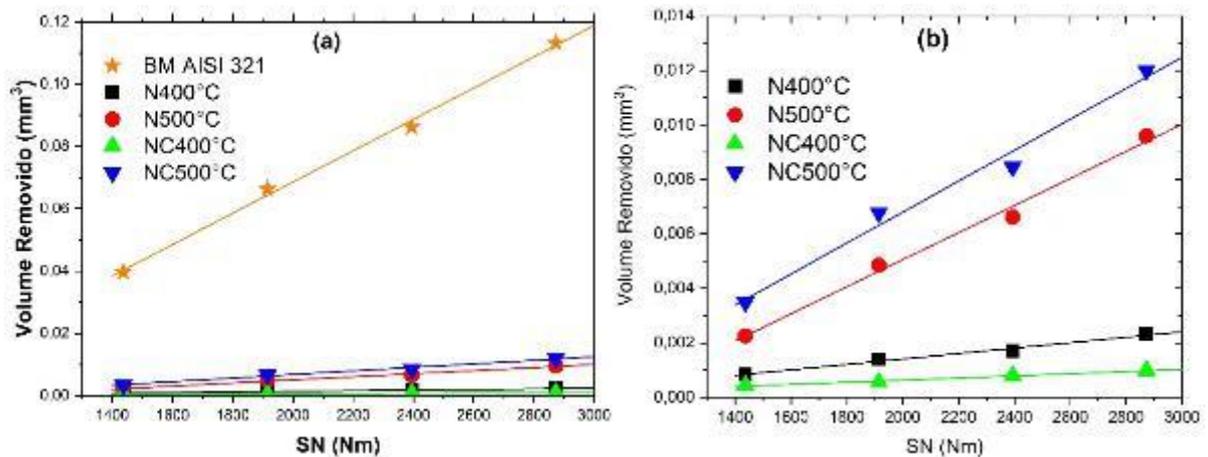
O regime permanente de desgaste não é uma propriedade dos materiais ou do revestimento/tratamento superficial, mas sim uma propriedade do tribosistema utilizado. Sob condições tribológicas idênticas, o tempo de ensaio para o qual o regime permanente de desgaste é obtido, pode diferir em função do material ou do revestimento/tratamento superficial (COZZA, 2018; COZZA; RODRIGUES; SCHÖN, 2015; COZZA; TANAKA; SOUZA, 2009).

A Figura 60 e a Tabela 13 apresentam os resultados da regressão linear no regime permanente de desgaste e os valores de taxa de desgaste ($\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$). O coeficiente de determinação (R^2) é a medida de ajuste de um modelo estatístico linear generalizado, como a regressão linear simples com o volume desgastado para cada tempo de ensaio. Quanto maior o R^2 , melhor ele se ajusta aos dados experimentais. As regressões apresentaram um ajuste de 99%. A maior taxa de desgaste foi para o material de base, $5,02 \times 10^{-5} \text{ mm}^3(\text{Nm})^{-1}$ e a menor taxa

de desgaste foi de $3,9505 \times 10^{-7} \text{ mm}^3(\text{Nm})^{-1}$ para o material nitrocementado a plasma a 400°C - duas ordens de grandeza menor que o material de base. Para os tratamentos realizados a 500°C , a taxa foi 10 vez menor que o material de base.

A taxa de desgaste para o microdesgaste abrasivo com esfera fixa a seco apresentada na Tabela 13 e Figura 60, depende estreitamente da temperatura de nitretação e nitrocementação a plasma, como observado por Li em 2004 e Cisquini em 2019 (CISQUINI et al., 2019a; LI; BELL, 2004b). A camada constituída de austenita expandida rica em nitrogênio (N400 °C) e a formada por austenita expandida rica em nitrogênio e carbono (NC400 °C) apresentam a menor taxa de desgaste. Já a nitretação e na nitrocementação a plasma, realizada a 500°C , contendo nitretos de cromo e a fase γ' -Fe₄(N,C) resultou em maior taxa de desgaste, como observado por Li em 2008 e Ordonez em 2019 (LI et al., 2008; ORDOÑEZ et al., 2019).

Figura 60 – Regressão linear com auxílio do software Origin® versão estudante para (a) todos os tratamentos e o material sem tratamento e (b) apenas as que foram nitretadas e nitrocementada a plasma à 400°C e 500°C .



Fonte: próprio autor

Tabela 13 – Valores da taxa de desgaste na região de regime permanente de desgaste para o aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento e nitretado e nitrocementado a plasma à 400°C e 500°C .

Condição	Taxa de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)	Desvio padrão	R ²
BM AISI 321	$502,13 \times 10^{-7}$	$20,37 \times 10^{-7}$	99,84%
N400°C	$9,94497 \times 10^{-7}$	$0,8466 \times 10^{-7}$	99,28%
N500°C	$51,4766 \times 10^{-7}$	$1,542 \times 10^{-7}$	99,57%
NC400°C	$3,9507 \times 10^{-7}$	$0,3899 \times 10^{-7}$	99,04%
NC500°C	$56,0604 \times 10^{-7}$	$5,176 \times 10^{-7}$	99,10%

Fonte: próprio autor

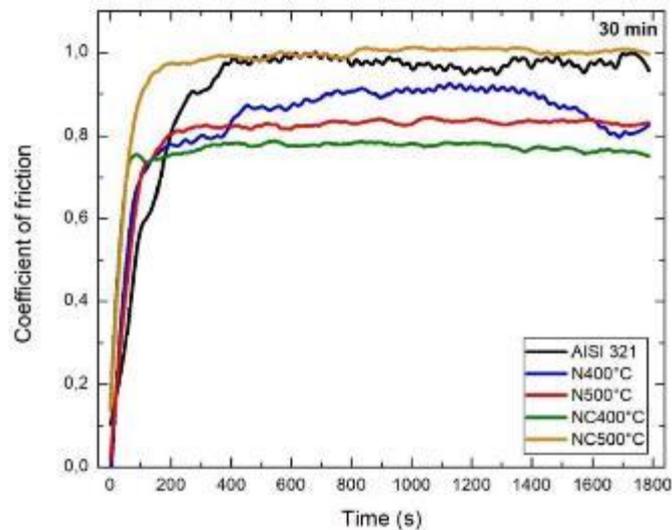
No trabalho de Sun em 2006, um aço inoxidável austenítico AISI 321 foi nitretado e nitrocementado a plasma a 410 °C por 15 horas. Observou-se uma queda abrupta de dureza na interface da camada composta nitretada, enquanto na camada nitrocementada a plasma a dureza diminuiu gradativamente da camada composta para o núcleo. Essa distribuição de dureza gradativa é atribuída à estrutura híbrida da camada composta, com duas zonas de austenita expandida a mais externa rica em nitrogênio e mais interna rica em carbono. Esse gradiente aumentou a capacidade de suportar de carga e a tenacidade da superfície da camada nitrocementada a plasma (SUN; HARUMAN, 2006).

No trabalho de Werner em 2022, realizou-se a cementação a baixa temperatura de aços inoxidáveis austeníticos. Os resultados de EBSD do perfil da camada da austenita expandida mostraram que expansão da rede cristalina induzida pelo carbono foi acomodada parcialmente com deformação plástica, manifestada pela rotação da rede e uma maior desorientação em direção à superfície (WERNER et al., 2022). Tanto a direção da rotação da rede quanto o grau dependem exclusivamente da orientação original do grão, como observado por Templier em 2010 e Stinville em 2015 (STINVILLE et al., 2015; TEMPLIER et al., 2010). A ocorrência de acomodação elasto-plástica da expansão da rede tem implicações no perfil de dureza e no perfil de tensão residual compressiva ao longo da camada composta e de difusão o que implicará no comportamento à fadiga de corpos de prova nitrocementados a plasma.

A Figura 61 apresenta o coeficiente de fricção durante os ensaios de microdesgaste abrasivo com esfera fixa. O corpo de prova nitrocementado a plasma a 400°C apresentou o menor coeficiente de fricção. O corpo de prova nitretado a 400°C apresenta um aumento do coeficiente de fricção após 400 segundos e volta a decrescer a 1500 segundos. O maior coeficiente de fricção foi observado para o corpo de prova nitrocementado a 500 °C. A redução do coeficiente de fricção para a nitrocementação a plasma a 400 °C com 3% de CH₄ foi constatado por Chen em 2003 (CHEN; CHANG, 2003).

A Figura 62 apresenta a superfície da calota formada durante o ensaio de microdesgaste para um tempo de 20 minutos de ensaio e, em todas as condições, ocorre um mix de riscamento e rolamento. Observa-se que para a os tratamentos realizados a 500 °C são idênticas e apresentam riscamento e rolamento.

Figura 61 – Coeficiente de atrito obtido durante os ensaios microabrasivos realizados nas quatro camadas e no metal de base (AISI 321).

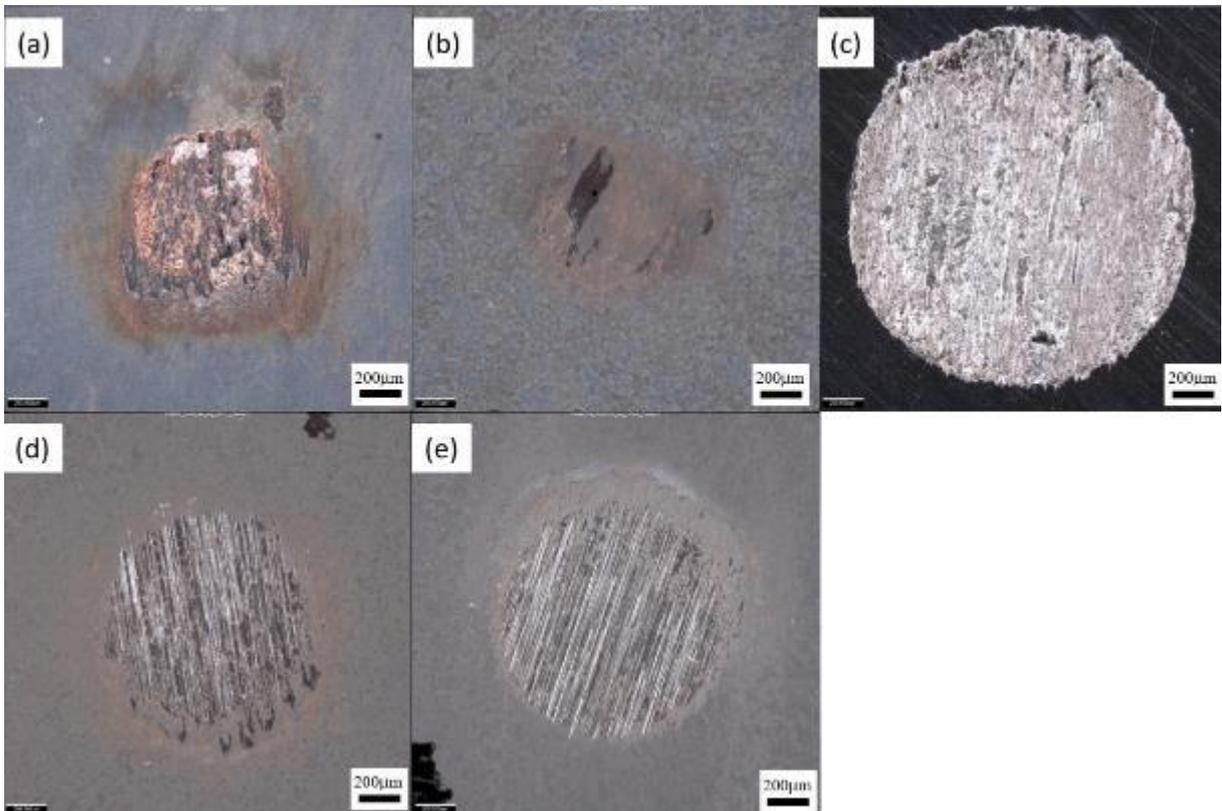


Fonte: próprio autor

A Figura 62 apresenta o perfil da calota e observa-se que, para os tratamentos realizados a temperatura de 500°C (Figura 62(d) e Figura 62(e)) e para o metal de base sem tratamento ocorre o efeito Ridge's. Conforme observado por Shipway em 2000, a partir de um certo tempo de ensaio, as partículas abrasivas (pedaços da camada de CrN e material removido do corpo de prova sem tratamento) tomam caminhos preferenciais e, dessa forma, não irão atuar entre a esfera e a superfície da calota, provocando o contato direto entre estes dois elementos acarretando a formação de sulcos e cumes (SHIPWAY; HODGE, 2000).

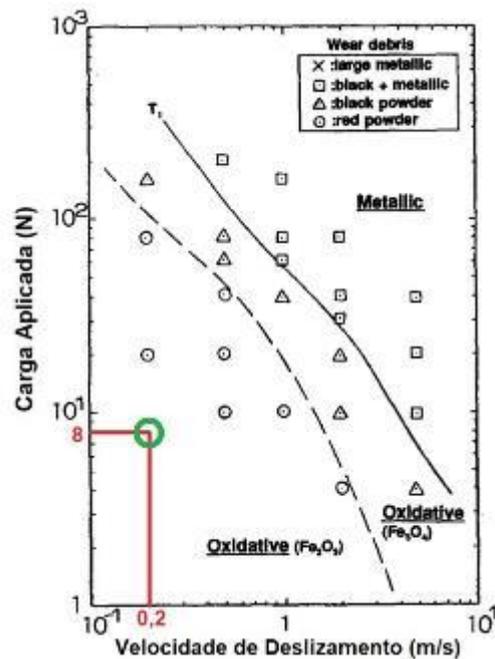
Analisando a Figura 62, observa-se na região da calota a coloração vermelha. Os detritos de desgaste são partículas vermelhas e pulverizadas e oxidadas (Fe_2O_3) que foram geradas a partir do desgaste da esfera em contato com a camada nitretada e nitrocementada do aço inoxidável austenítico, em velocidades de deslizamento e carga aplicada relativamente baixas. As condições de ensaio de carga de 8 N e 150 RPM de rotação da esfera de 25,4mm de diâmetro foram comparadas com o mapa de desgaste elaborado por Kato e colaboradores, em 1994, para o ensaio pino sobre disco (apresentado na Figura 27(b)). Tem-se a Figura 63 mostrando que a formação de oxido de ferro para camada nitretadas coincide com o mecanismo de oxidação previsto por esses autores (KATO; EYRE; RALPH, 1994). (KATO; EYRE; RALPH, 1994). Para a amostra sem tratamento não se observou a formação da camada de oxido na condição de ensaio.

Figura 62-Micrografias ópticas obtidas após os ensaios de desgaste microabrasivo: (a) N400°C, (b) NC400°C, (c) MB, (d) N500°C e (e) NC500°C.



Fonte: próprio autor

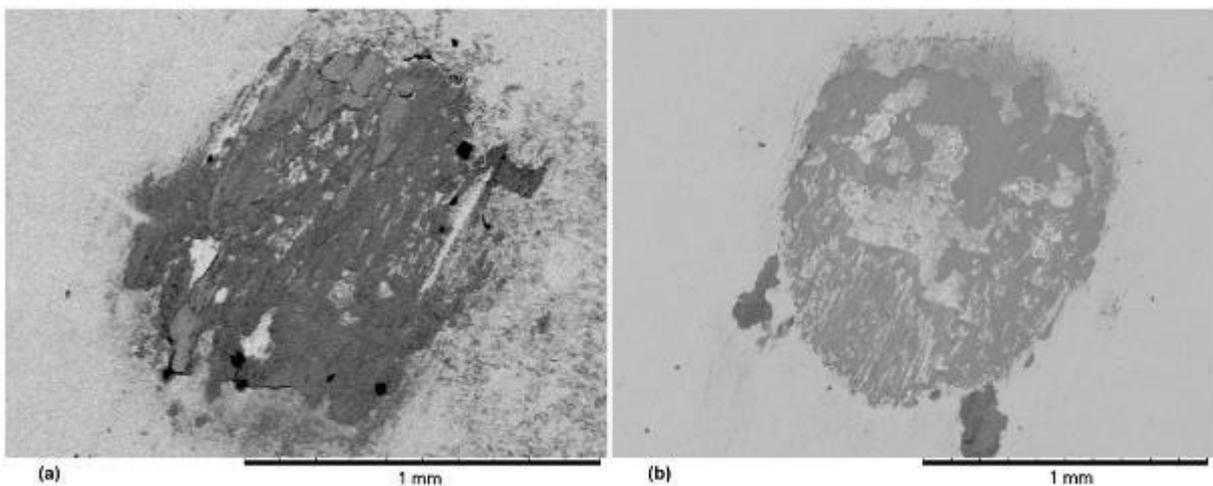
Figura 63 – O ponto de ensaio de microdesgaste abrasivo com esfera fixa das amostras nitretada e nitrocementada a plasma no mapa de desgaste proposto por Kato e colaboradores.



Fonte: adaptado de (KATO; EYRE; RALPH, 1994)

A Figura 64 apresenta a calota de desgaste e a camada de óxido de ferro formada após o ensaio de microdesgaste abrasivo com esfera fixa, como foi previsto pelo mapa de desgaste da Figura 63. A Figura 64(a) é uma calota da amostra nitretada a plasma a 400 °C e ensaiada por 25 minutos. Já a Figura 64(b) é a calota da amostra nitrocementada a plasma a 500 °C e ensaiada por 20 minutos.

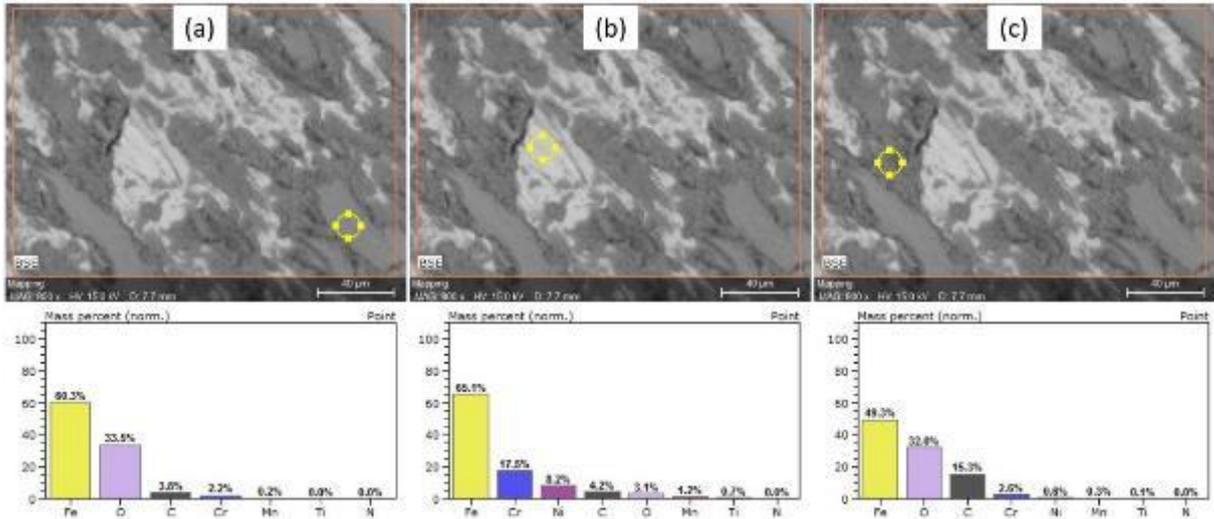
Figura 64—Formação de oxido e ferro na calota de desgaste para (a) N400°C ensaiado por 25 minutos e (b) NC500°C ensaiada por 20 minutos.



Fonte: próprio autor

Para demonstrar que os pontos escuros são a camada de óxido de ferro, formado durante o ensaio de microdesgaste abrasivo, realizou-se a análise química pontual com auxílio do MEV/EDS e os pontos das análises e a composição química em percentagem em peso estão apresentadas na Figura 65. A Figura 65(a) e Figura 65(c), o ponto analisado é sobre a camada escura e observa-se a presença de ferro e oxigênio em maior composição em percentagem em peso, demonstrando que estes pontos são óxido de ferro. Já o ponto analisado na Figura 65(b) é sobre a parte metálica da calota esférica e a composição química em percentagem em peso é aproximadamente a composição química do aço inoxidável austenítico AISI 321 apresentada na Tabela 8.

Figura 65- Análise química pontual com auxílio do MEV/EDS para a amostra nitrocementada a plasma a 400°C com 15 minutos de ensaio de desgaste abrasivo com esfera fixa.



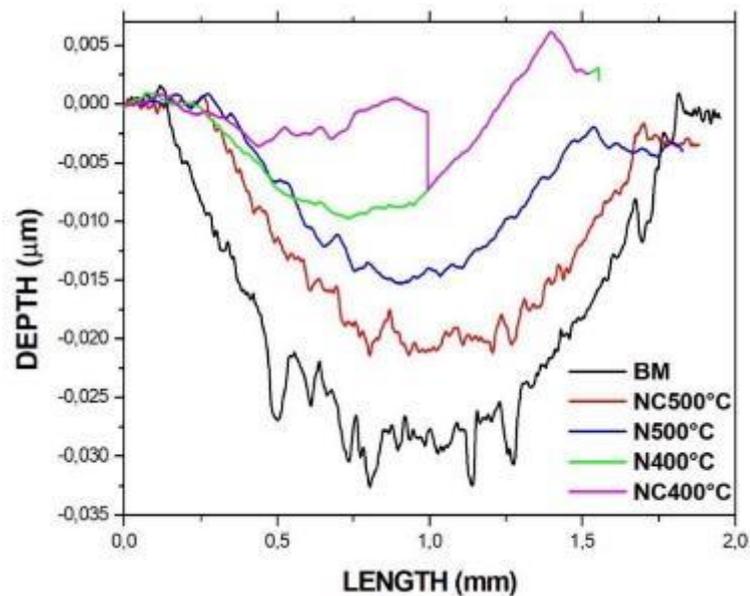
Fonte: próprio autor

A Figura 66 apresenta os perfis transversais das calotas de desgaste. Observa-se que as calotas têm profundidade menor que a espessura da camada ($20\mu\text{m}$ para os tratamentos a 400°C , $30\mu\text{m}$ para amostra NC 500°C e $50\mu\text{m}$ para amostra N 500°C). O micromecanismo de desgaste foi o de microsulcamento para as amostras nitretadas e nitrocementada a plasma a 400°C . Isso ocorre devido à passagem de partículas abrasivas sobre a superfície de desgaste, gerando desgaste por deformação plástica (HUTCHINGS, 1992). Para as amostras tratadas a 500°C , a situação de trincamento das camadas propicia uma situação de desgaste a três corpos com predominância do mecanismo de microcorte.

Outra observação importante é que a camada nitretada e nitrocementada apresenta uma dureza maior que a esfera de desgaste de aço AISI 52100 temperada e revenida com dureza de 60HRC, e a perda de massa ocorreu tanto no corpo quanto no contracorpo. Por isso, que a cada ensaio de microdesgaste ocorreu a troca da esfera.

A maior profundidade da calota da Figura é de $20\mu\text{m}$ para NC 500°C e a camada possui $42\mu\text{m}$. Como proposto por Lawn em 2004, a camada nitretada e nitrocementada a plasma tratadas a 400°C e 500°C se comportam como um revestimento fino – Tipo II, com a camada sofrendo a deformação plástica constante na região do contato da esfera com a calota formada na camada nitretada ou nitrocementada (LAWN, 2004).

Figura 66 – Perfis de profundidade residual adquiridos no centro das marcas de desgaste microabrasivo.

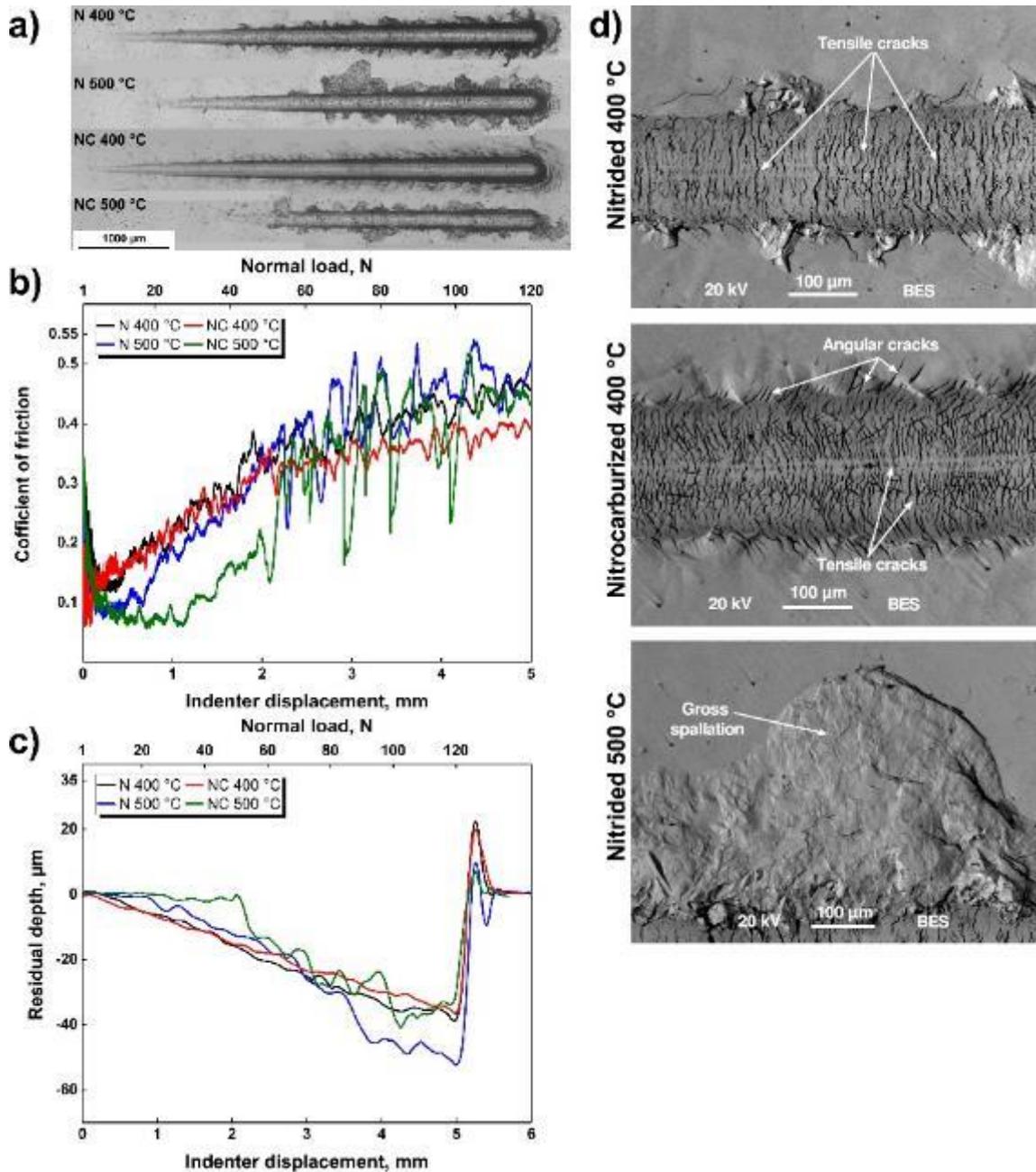


Fonte: próprio autor

4.7 TESTE DE RISCAMENTO (SCRATCH TEST)

Os resultados de riscamento único estão apresentados na Figura 67. Os ensaios atingiram profundidade de risco maior do que a profundidade de camada, como apresenta a Figura 67(c). O aumento da temperatura de nitretação e nitrocamadação a plasma teve um efeito negativo no desempenho das camadas no teste de riscamento, pois os mecanismos de falha pioraram com o aumento da temperatura, conforme ilustra a Figura 67(a). Esta fragilidade das camadas para os tratamentos realizados a 500°C ocorreu devido à formação γ' -Fe₄N e CrN. Observa-se que, na Figura 67(b), o coeficiente de atrito (COF) para a amostra nitretada a plasma a 400 °C e nitrocamadação a plasma a 400 °C antes de 2 mm de deslocamento são o mesmo valor. Após 2 mm de deslocamento, a amostra nitretada a plasma a 400°C surge o mecanismo de sulcamento com deslocamento de material para as bordas do risco, enquanto na amostra nitrocamadação a plasma a 400°C manteve um comportamento menos flutuante e apresentando no final do ensaio o menor valor do coeficiente de atrito 0,39, como ilustra a Figura 67(b).

Figura 67 – Resultados do teste de riscamento, (a) aspecto da superfície após o teste de riscamento, (b) comportamento do coeficiente de atrito em cada condição de tratamento termoquímico; (c) profundidade residual deixada pelos sulcos; d) Detalhes de falha com auxílio do MEV.



Fonte: próprio autor

Com relação as amostras nitretadas e nitro cementada a plasma a 500 °C o COF registrou a fragmentação da camada, as flutuações severas estão relacionadas à fragmentação de grande área ao redor do risco deixado pelo indentador. As camadas tratadas a 400 °C apresentaram maior sulcamento e acúmulo de material deformado à frente dos riscos, revelando um comportamento mais dúctil, como ilustra a Figura 67(c). A profundidade residual máxima de

50 μm foi encontrada na amostra nitretada a 500 °C. A Figura 67(d) apresenta algumas falhas na superfície de riscamento analisadas com auxílio do microscópio eletrônico de varredura.

A Tabela 14 apresenta as cargas críticas para os ensaios de riscamento simples para a cada condição de tratamento. As trincas hertzianas se formam devido à tensão radial ao redor do penetrador, forma-se uma trinca angular e então se propaga da superfície através da camada, formando uma rede composta pela interseção de múltiplas trincas à medida que o penetrador se move. O campo de tensão de tração atrás do penetrador produz trincas de tração, o movimento do penetrador causa trincas perpendiculares à direção de deslizamento. As trincas de tração ocorreram em todas as camadas nitretadas e nitrocementada independente a temperatura de tratamento. As trincas angulares são formadas devido à alta concentração de tensão atrás do penetrador na borda da pista; a camada se deforma plasticamente e a tensão de compressão neste local é liberada assim que o penetrador passa.

Tabela 14 - Carga crítica para a camada nitretada e nitrocementada a plasma para as temperaturas de tratamento de 400°C e 500°C.

Tipo de Falha	Carga Crítica, N			
	N 400 °C	N 500 °C	NC 400 °C	NC 500 °C
Lc ₁ Trinca Hertzian	16.9±0.6	25.2±1.3	-----	36.1±2
Lc ₂ Trinca de tração	22.6±1.1	32.7±2.8	17.3±1.8	40.2±1
Lc ₃ Trinca Angular	-----	-----	30.6±1.6	-----
Lc ₄ Fragmentação	40.4±2.4	40.4±2.4	-----	-----
Lc ₅ Fragmentação grosseira	-----	70.1±3.3	-----	54.2±1.3

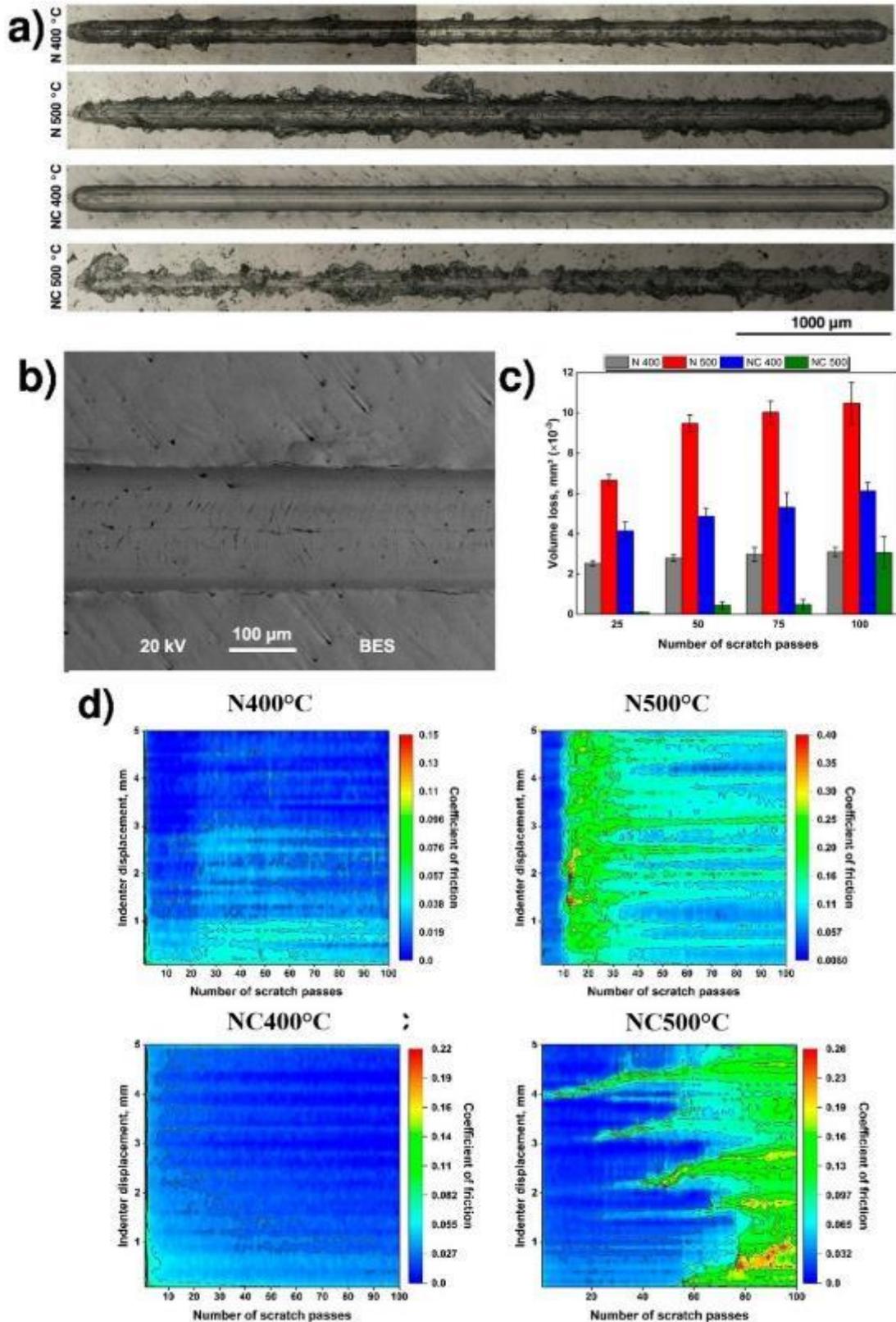
Fonte: próprio autor

A caracterização do modo de falha foi baseada no artigo de Bull de 1991. Foi observado que a falha de fragmentação se inicia com a formação de trincas de cisalhamento de compressão à frente do penetrador; essas trincas têm lados inclinados atuando como cunha e se propagando com o movimento do penetrador; a gravidade aumenta e faz com que a cunha levante a camada mais longe (BULL, 1991). Finalmente, a fragmentação grosseira se origina quando em algum ponto do deslocamento do penetrador, uma trinca é formada abaixo da superfície e então se propaga para ambos os lados da pista e além, causando o desprendimento de grandes áreas (LAUKKANEN et al., 2006; MENESES-AMADOR et al., 2018; MORÓN; DELGADO-

BRITO; CAMPOS-SILVA, 2021). A fragmentação grosseira ocorreu apenas nas amostras nitretadas e nitrocementada a plasma na temperatura de 500°C, sendo que nessa temperatura ocorre a formação de nitreto de cromo (CrN).

A Figura 68 apresenta as trilhas do ensaio de riscamento múltiplo, em particular a Figura 68(a) apresenta o ensaio de riscamento após 100 passes mantendo carga fixa de 15N para todas os passes, e observa-se a presença de fragmentação grosseira para a temperatura de tratamento de 500°C e alguns pontos para a camada nitretada a 400°C. A Figura 68(b) apresenta detalhes do MEV para a camada nitrocementada a temperatura de 400°C e se observa-se a presença de trincas de tração. A perda de volume produzidas nas camadas após os ciclos de riscamento de 25, 50, 75 e 100 ciclos pode ser observada na Figura 68(c). A integridade da camada foi prejudicada pelo aumento da temperatura de tratamento, as camadas de 500 °C apresentaram piores mecanismos de falha, por exemplo. Fragmentação grosseira. Em contraste, pequenas falhas foram observadas nas camadas de 400°C, particularmente nas amostras nitrocementada a plasma a 400°C, como ilustra a Figura 68(b), que após 100 passes não possui fragmentação. Considerando a perda de volume após 100 passes, a amostra nitretada a plasma a 400 °C apresenta o melhor desempenho e a amostra nitrocementada a plasma a 400°C apresenta um valor intermediário. A camada nitrocementada a plasma a 500°C apresentou um desempenho peculiar, apresentando excelente integridade em ciclos baixos (25 e 50), mas uma vez que a tensão acumulada supera sua capacidade de carga, a perda de volume aumenta significativamente e ocorrem fragmentações. A Figura 68(d) apresenta os mapas de contorno de atrito após 100 passes e observa-se que as camadas tratadas na temperatura de 400°C apresentaram COF mais baixo e mais estável durante todo o ensaio, sendo a camada nitretada a plasma a 400°C a melhor entre todas. Para camadas tratadas na temperatura de 500°C, as rupturas de COF refletem as fragmentações e as interações entre detritos e o penetrador. Para a camada nitrocementada a 500°C é revelado como a camada começou a fraturar pronunciadamente em torno de 70 passes. A partir desses gráficos de COF é evidente que o aumento da temperatura de tratamento resultou em maior COF, associado às falhas de fragmentação.

Figura 68—Ensaio de riscamento múltiplo. (a) Trilhas produzida após 100 passagens do indentador; (b) superfície formada após 50 ciclos na camada nitrocementada a 400 °C, (c) perda de volume em função da quantidade de passes; (d) Mapas de contorno COF após 100 passadas de riscamento.



Fonte: próprio autor

No ensaio de riscamento simples e múltiplo a ponteira apresenta dureza relativa superior a camada nitretada e nitrocementada a plasma. A profundidade de penetração apenas para o riscamento simples é igual a espessura da camada nitretada e nitrocementada a plasma e para o riscamento múltiplo a profundidade do riscamento é superior a espessura da camada e dessa forma, de acordo com Lawn em 2004, as camadas se comportam como filme finos, conforme ilustra a Figura 26. A trinca é suprimida dentro da zona de compressão abaixo do contato da ponteira, e as tensões máximas de tração voltam para a superfície superior próxima ao círculo de contato. As tensões da membrana entram em ação cada vez mais. A sobrecarga em qualquer uma dessas regiões produz trincas múltiplas, incluindo falhas de cisalhamento e delaminação, especialmente quando a plasticidade é induzida no substrato ou no revestimento(LAWN, 2004).

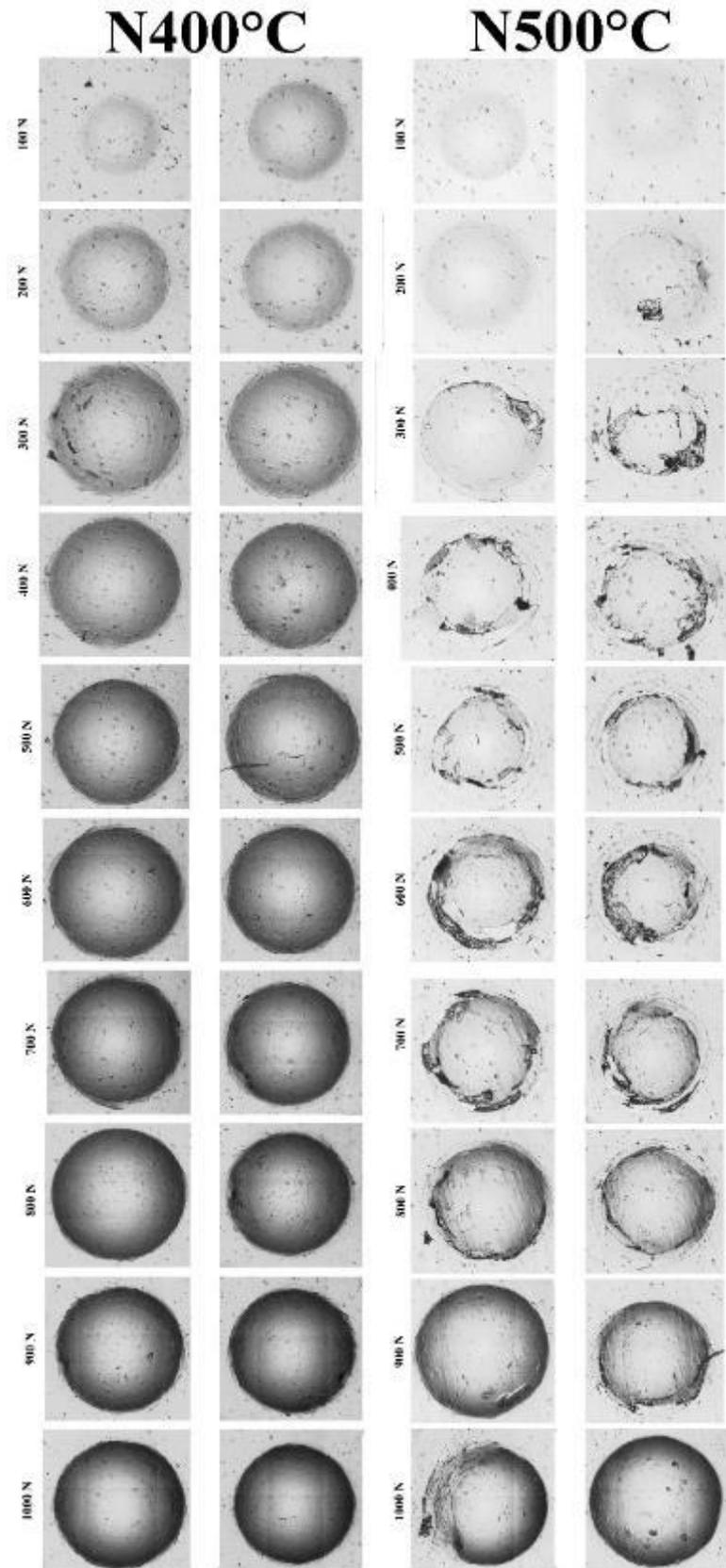
4.7 ENSAIO DE FADIGA DE CONTATO ESFÉRICO

Os resultados do ensaio de fadiga de contato esférico serão divididos em 2 partes: resultados dos ensaios estáticos e resultados dos ensaios dinâmicos. Essa divisão facilitará a melhor compreensão do procedimento experimental adotado.

4.7.1 Resultados dos Ensaios Monotônicos

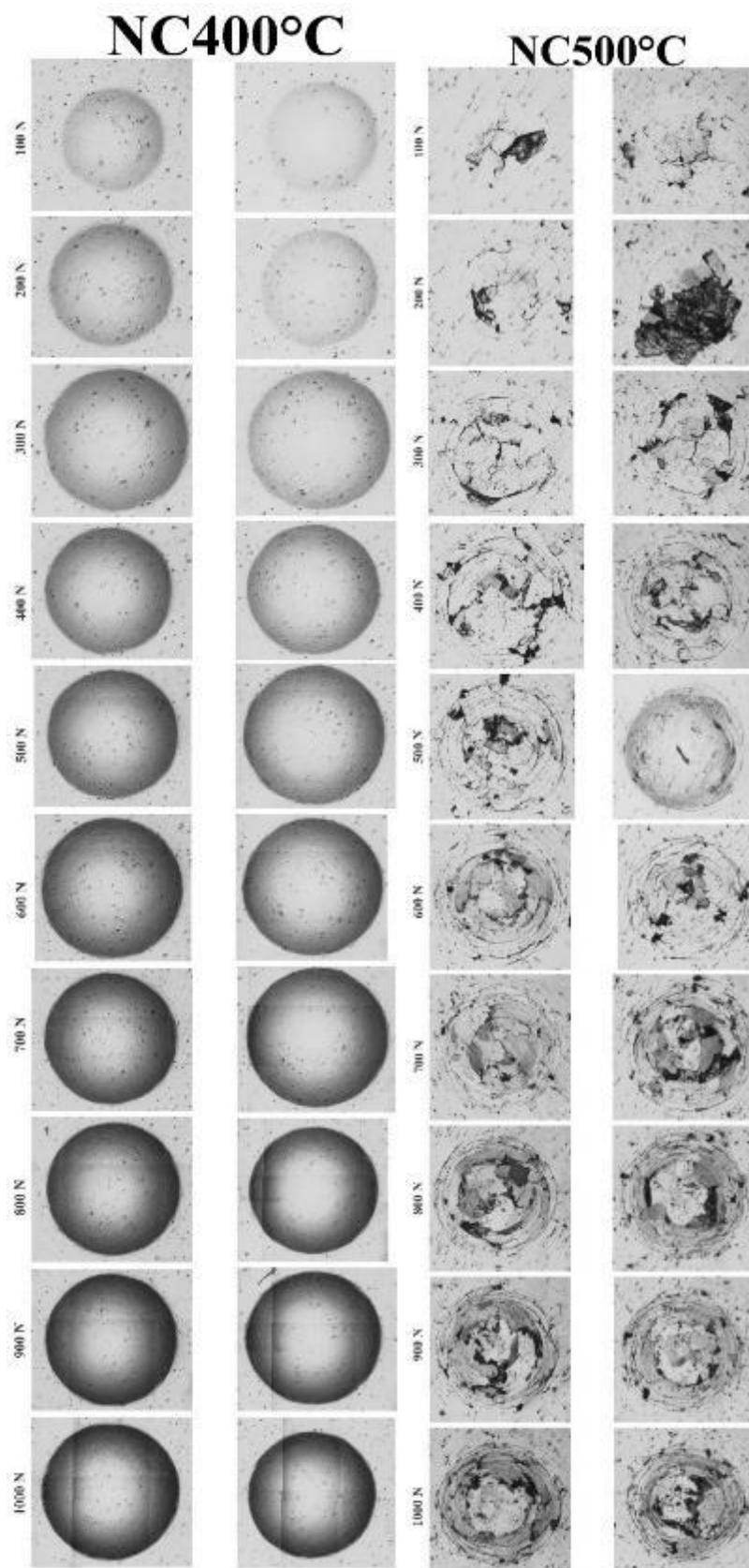
A Figura 69 apresenta os resultados dos ensaios estáticos para a nitretação a plasma a 400 °C e 500 °C e a Figura 70 apresenta os resultados para a nitrocementação a plasma. As micrografias de carga monotônica das camadas gerais, esses testes foram realizados com uma faixa de carga normal entre 100 e 1000 N, com incrementos de 100 N. Esta etapa teve como objetivo a identificação da carga crítica, que é a carga normal onde é produzido um dano coesivo específico e reprodutível. Neste trabalho foi estabelecida a fissura circunferencial como a falha crítica, a camada que apresentou a melhor integridade após o ensaio foi considerada para determinação da carga crítica. Ao avaliar os danos produzidos pelas cargas monotônicas, pode-se observar que as camadas de 400 °C apresentaram melhor desempenho em comparação às camadas de 500 °C, nesta última ocorreram falhas catastróficas; mesmo com o primeiro teste, NC500 °C apresentou algumas lascas.

Figura 69 – Resultados da aplicação de carga estática amostras nitretada a plasma a 400 °C e 500 °C.



Fonte: próprio autor

Figura 70- Resultados da aplicação de carga estática amostras nitrocementada a plasma a 400 °C e 500 °C.

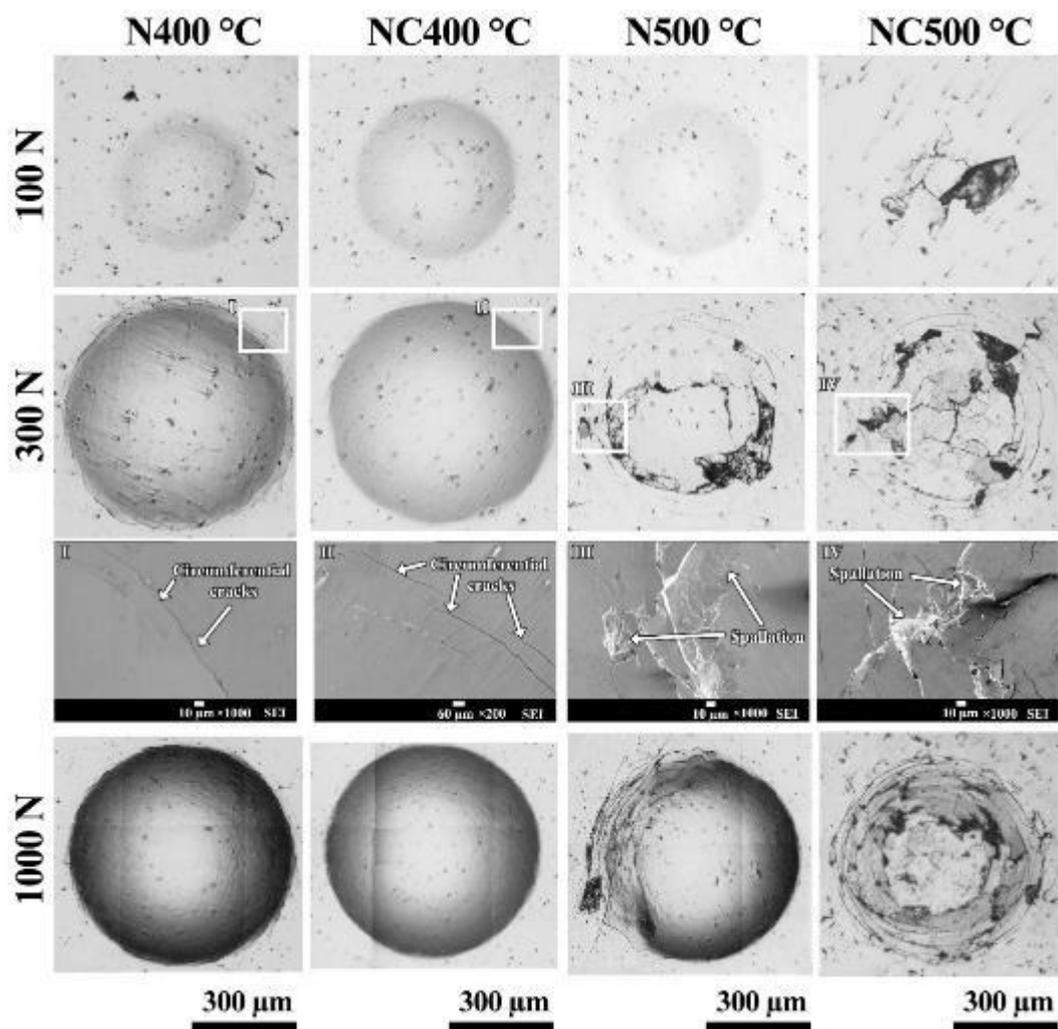


Fonte: próprio autor

Essa mudança na resistência à carga monotônica pode estar associada à composição de fases das camadas de 500 °C, onde ocorreu a decomposição da austenita expandida (fase “S”), levando à formação de fases mais duras, porém mais frágeis, contendo Fe₄N e CrN. Como pode ser visto no ensaio de nanodureza da Figura 58(b), as camadas produzidas na temperatura de 500 °C apresentaram relações H/E e H³/E² mais baixas, sua menor capacidade de deflexão junto com o substrato pode explicar as falhas catastróficas, além disso, sua capacidade de absorver energia elástica é diminuída, seu menor WP pode ser associado a esta observação.

Com relação ao efeito da temperatura de tratamento nesses ensaios de carga monotônica, pode-se observar que as camadas de 500 °C apresentaram pior desempenho, mesmo com a carga mais baixa, a NC500°C apresentou destacamentos da camada, Figura 71, que ilustra a baixa tenacidade da camada.

Figura 71—Detalhe da aplicação da carga monotônica e os respectivos modos de falha da camada para cada temperatura de nitretação e nitrocementação a plasma.

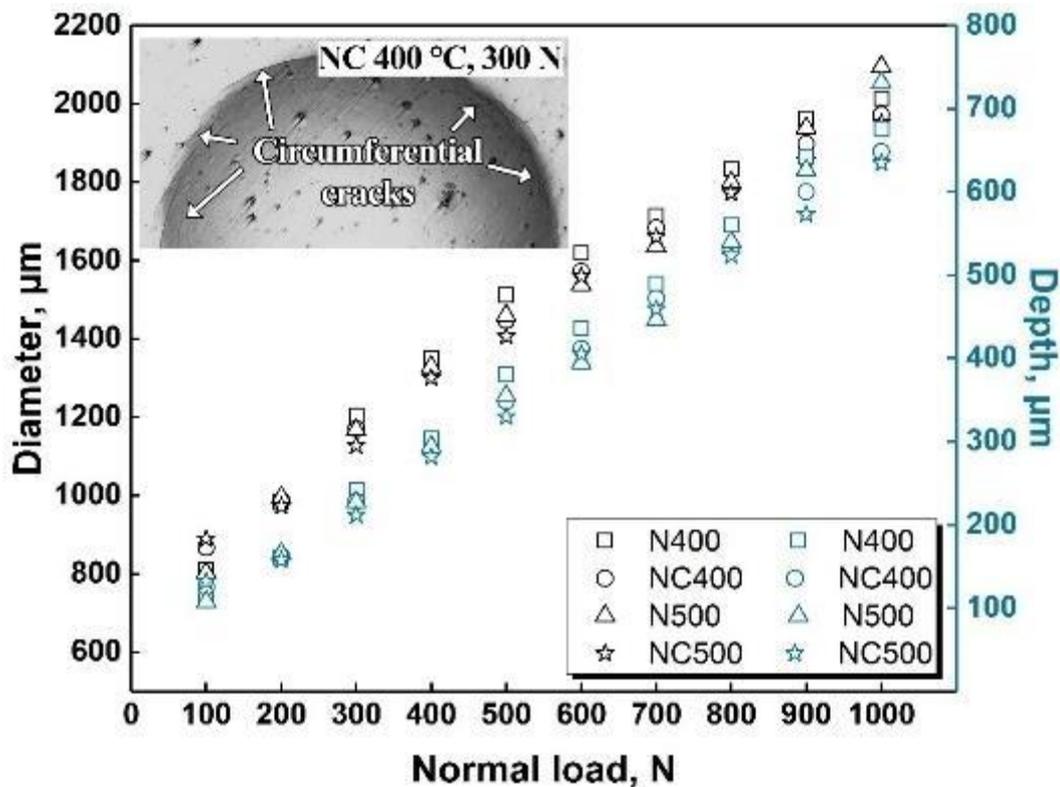


Fonte: próprio autor

Em contraste, as camadas de 400 °C mostraram uma melhor integridade depois de testadas, o dano coesivo produzido mesmo na carga mais alta foi apenas na forma de fissuras sem lascamento, as propriedades mecânicas associadas à austenita expandida permitiram uma melhor absorção da carga mecânica imposta. Comparando as condições N400°C e NC400°C, a camada nitrocementada (NC400°C) apresentou um desempenho um pouco melhor, a difusão de átomos de C na rede cristalina concedeu uma maior capacidade de absorção de energia à camada. A avaliação da integridade das camadas após esses testes revelou que as camadas de 400 °C apresentaram melhor desempenho em comparação com as camadas de 500 °C. Mesmo nos testes de 300 N, que foi estabelecido como a carga crítica, a integridade das camadas de 500 °C não foi satisfatória, tanto N500°C quanto NC500°C apresentaram delaminação, essas falhas aumentaram sua magnitude até as falhas catastróficas observadas com 1000 N.

A Figura 72 apresenta o gráfico dos diâmetros (d) e profundidades (h) em função da carga normal; esses dados foram obtidos das micrografias ópticas adquiridas do conjunto geral de experimentos. O diâmetro foi medido diretamente com o auxílio do software ImagePro Plus 6.2, enquanto a profundidade teórica foi calculada a partir de $h = d^2 \cdot R^{-1}$ (μm), onde d (μm) é o diâmetro da impressão de fadiga de contato monotônico e R (μm) é o raio da esfera de alumina (1,5 mm) empregado como contrapartida. Pode-se observar que o diâmetro das impressões aumentou linearmente com o aumento da carga normal. Na primeira e menor carga, ou seja, 100 N, a camada N500°C apresentou o menor diâmetro e profundidade, isso pode ser explicado por sua composição de fase, CrN e γ' -Fe₄N apresentam propriedades mecânicas ligeiramente superiores, portanto, possuem maior resistência a testes de fadiga de contato monotônico em baixas cargas. No entanto, no final da faixa de carga, a camada N500°C apresentou o maior diâmetro e profundidade, associados à falha catastrófica produzida com 1000 N. Apesar da NC500°C apresentar menor profundidade e diâmetro após testes de 1000 N, sua integridade é afetada, conforme Figura 72 mostra, portanto, é descartado como uma boa camada de desempenho. Seguindo NC500°C no comportamento de menor diâmetro e profundidade está a camada NC400°C, com a maior carga, esta camada atingiu um diâmetro em torno de 1970 μm e uma profundidade de cerca de 648 μm ; portanto, juntamente com sua integridade após os ensaios, a NC400°C pode ser considerada como a camada com melhor desempenho nestes ensaios de carga monotônica.

Figura 72 – Diâmetro e profundidade residual em função da carga normal monotônica aplicada para as camadas nitretada e nitrocementada a plasma nas temperaturas de 400°C e 500°C.



Fonte: próprio autor

Como observado a profundidade da calota em função da variação da carga estática na Figura 72, são maiores que a espessura da camada nitretada e nitrocementada a plasma, dessa forma, de acordo com Lawn em 2004 as camadas funcionam como um filme fino. A trinca é suprimida dentro da zona de compressão abaixo do contato da esfera de alumina, e as tensões máximas de tração voltam para a superfície superior próxima ao círculo de contato. As tensões da membrana entram em ação cada vez mais. A sobrecarga em qualquer uma dessas regiões produz trincas múltiplas, como observada para as temperaturas de tratamento de 500°C, incluindo falhas de cisalhamento e delaminação. Conforme observado no perfil de trabalho plástico da camada, a camada NC400°C apresenta maior trabalho plástico na superfície da camada e aumenta com a espessura e isso produz uma maior ductilidade dessa camada.

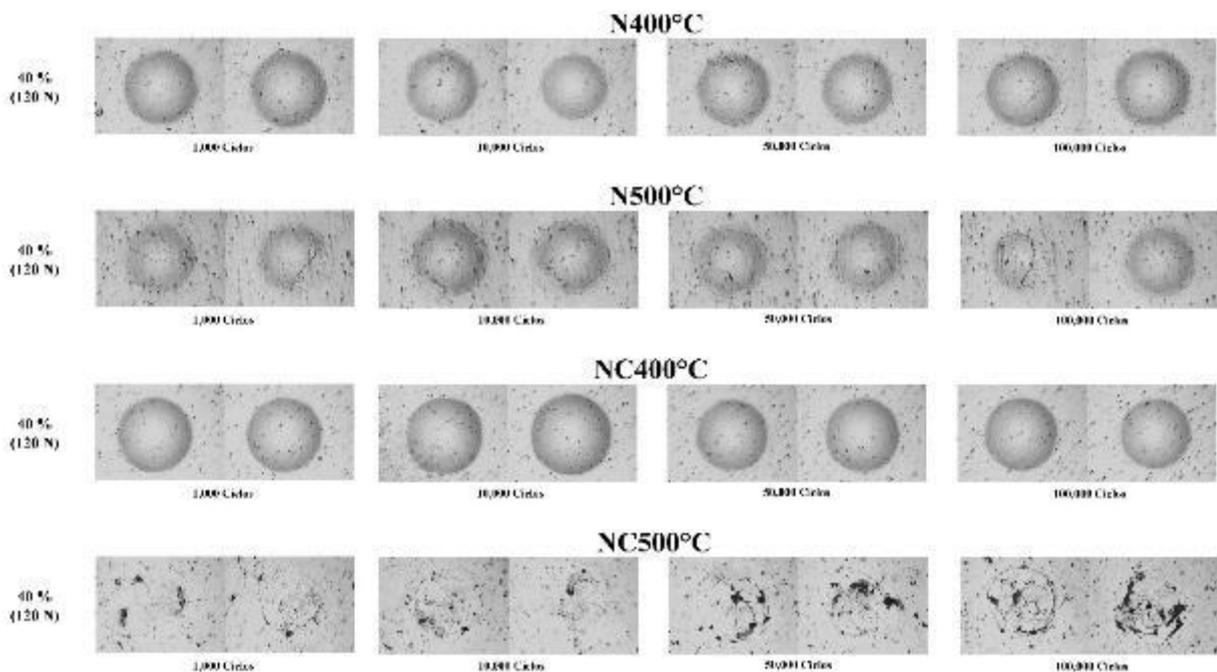
4.7.2 Resultados dos Ensaios Dinâmicos

Após estabelecer a carga crítica de 300 N, foram realizados os ensaios cíclicos entre 10^3 e 10^5 ciclos, aplicando três cargas subcríticas 120 N (40%), 150 N (50%) e 180 N (60%) em

cada camada. A evolução dos mapas de falha para a carga subcrítica de 120 N está apresentada na Figura 73, com a carga subcrítica de 150 N na Figura 74 e pôr fim a Figura 75 apresenta a carga subcrítica de 180N. Pode-se observar que o NC400°C resistiu notavelmente ao contato cíclico imposto nos experimentos gerais, mesmo na condição extrema de fadiga de contato (180 N e 10^5 ciclos), não foram produzidas arrancamento e soltura da camada e apenas pequenas trincas na periferia do contato foram observadas. Em contraste, é evidente que o sistema NC500°C camada/substrato não foi capaz de absorver a energia elástica produzida durante as indentações repetidas pela esfera de alumina. Grandes trincas circunferenciais e pequenas lascas podem ser observadas mesmo na condição inicial de fadiga de contato (120 N e 10^3 ciclos), essas falhas aumentaram sua magnitude à medida que as condições de teste aumentavam.

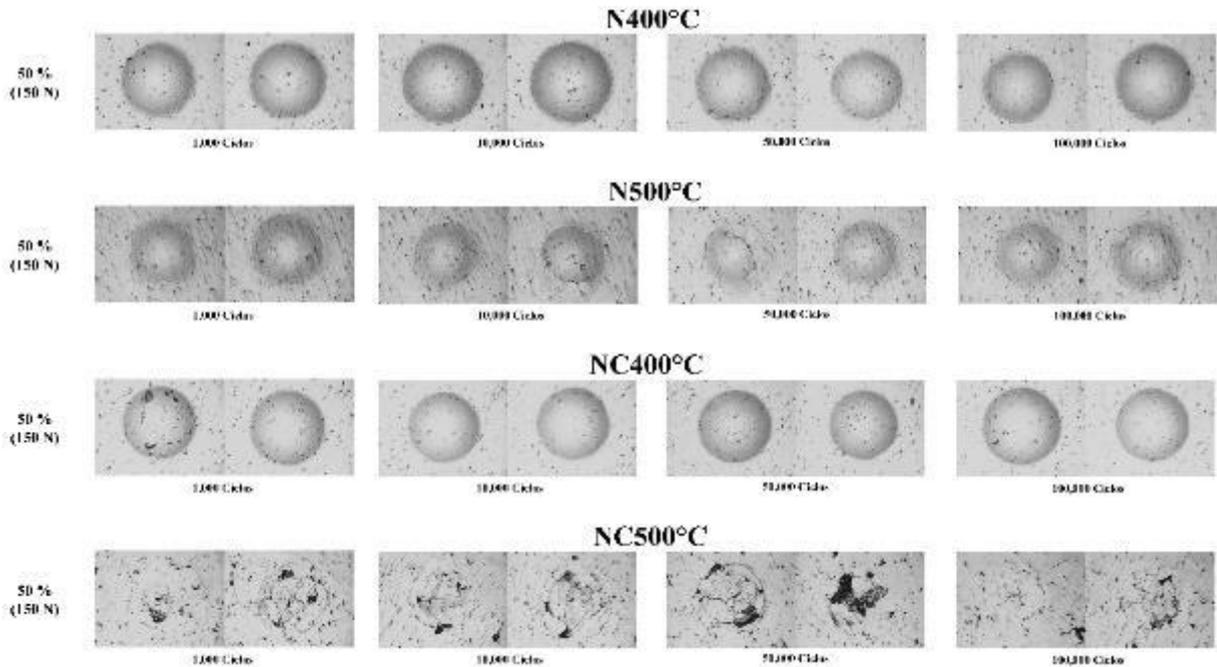
As trincas circunferenciais são formadas pelo estado de tensão residual de tração produzido na periferia das marcas de fadiga de contato, esse estado aumenta com o número de ciclos até atingir o início da trinca (RAMÍREZ et al., 2015). Além disso, a energia elástica armazenada na camada aumenta continuamente com o número de ciclos, até o ponto que supera a capacidade da camada de absorção de energia e é então liberada, fraturando a camada e causando as trincas e destacamentos na camada nitretada e nitrocementada a plasma(ESCOBAR-HERNÁNDEZ et al., 2021; FERNÁNDEZ-VALDÉS et al., 2019).

Figura 73 – Resultados das impressões provocadas por fadiga de contato esférico com 40% da carga crítica para as camadas nitretada e nitrocementada a plasma na temperatura de 400°C e 500°C.



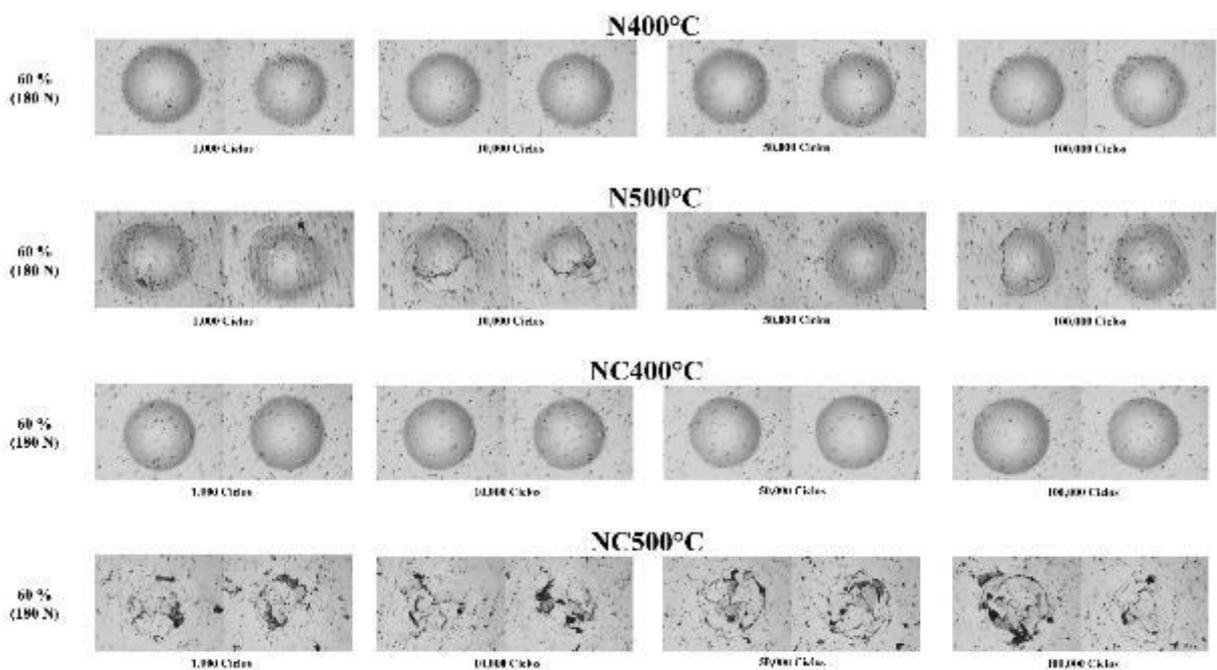
Fonte: próprio autor

Figura 74 - Resultados das impressões provocadas por fadiga de contato esférico com 50% da carga crítica para as camadas nitretada e nitrocementada a plasma na temperatura de 400°C e 500°C.



Fonte: próprio autor

Figura 75 - Resultados das impressões provocadas por fadiga de contato esférico com 60% da carga crítica para as camadas nitretada e nitrocementada a plasma na temperatura de 400°C e 500°C.



Fonte: próprio autor

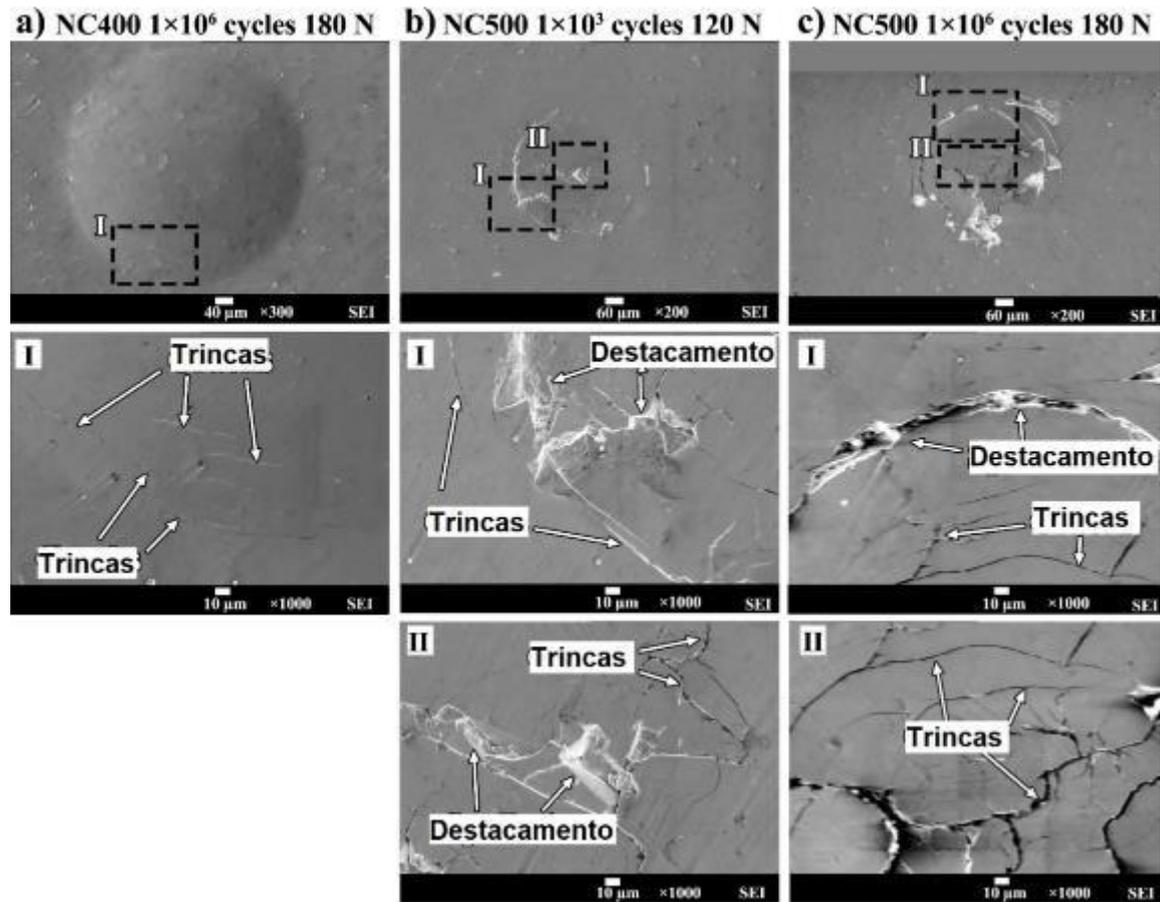
De acordo com os resultados dos testes de indentação instrumentada e fadiga de contato, a temperatura de tratamento teve um efeito adverso no desempenho das camadas. Quando a temperatura de tratamento é de 500 °C, ocorre formação de CrN e γ' -Fe₄N; essas fases apresentaram maior dureza em comparação com as camadas de 400 °C, porém, sua capacidade de absorção de energia e capacidade de carga (associada a WE, WT, H/E e H²/E³) diminuíram, resultando na formação de trincas circunferenciais e escamações em todas as etapas dos testes cíclicos.

A Figura 76 apresenta as micrografias e a microscopia eletrônica de varredura dos mecanismos de falha produzidos nas camadas NC400°C e NC500°C (melhor e pior resultados, respectivamente).

Pode-se observar na Figura 76 que a camada NC400°C no maior número de ciclos (1×10^5) apresentou uma alta resistência ao carregamento de contato cíclico, nessas condições experimentais não foram produzidas trincas circunferenciais e nem destacamento da camada. A ausência de dano coesivo significativo ao redor da área de contato pode ser vista nos detalhes do MEV, onde apenas alguma deformação plástica pode ser vista. Quanto às regiões de contato para o corpo de prova NC500°C, apresentou destacamento severo e apresentou uma camada fraturada, pode-se observar que a camada foi impedida de seguir a deflexão do substrato.

A camada nitrocementada a plasma a 400 °C apresentou um desempenho notável associado às suas propriedades mecânicas, enquanto a camada nitretada a 500 °C apresentou falhas catastróficas como pode ser visto na Figura 76.

Figura 76 – Análise da superfície de contato da esfera com a camada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura para a melhor condição de ensaio NC400°C e pior condição NC500°C



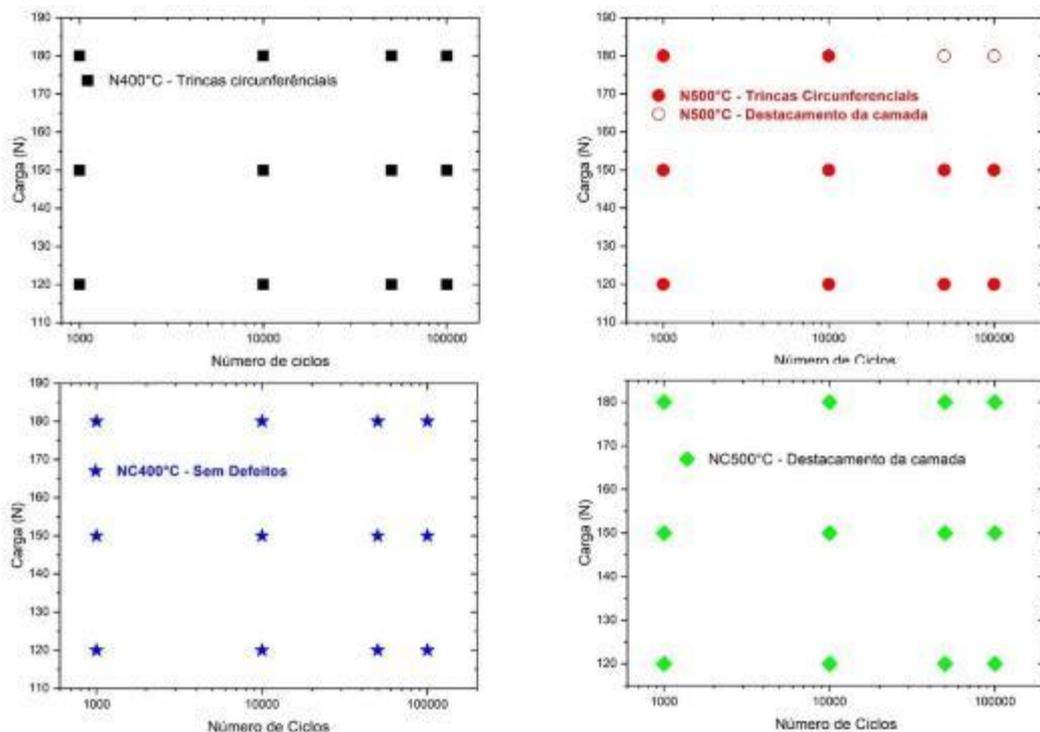
Fonte: próprio autor

A Figura 77 apresenta o dano observado durante ensaios cíclicos nas camadas, considerando diferentes números de ciclos e três carregamentos subcríticos. Quando cargas cíclicas são aplicadas às amostras, a quantidade de dano é maior do que em cargas monotônicas sozinhas. Pode-se observar que as amostras N400°C, NC500°C e N500°C foram sensíveis ao efeito de cargas cíclicas, enquanto nas condições experimentais empregadas; entretanto as amostras nitrocementada a plasma, NC400°C, não foi. Para a camada N400°C, trincas circunferenciais foram observadas após cada etapa analisada. Em contraste, o NC400°C apresentou uma alta resistência ao carregamento cíclico, pois após cada teste realizado, não foram encontradas trincas circunferenciais nem destacamento. Em relação ao N500°C, pode-se observar que trincas circunferenciais foram produzidas desde a menor carga e número de ciclos, mas a severidade dessa falha aumentou a remoção por fratura, estas foram observadas apenas na maior carga subcrítica e 5×10^4 e 1×10^5 ciclos. Por fim, a camada NC500°C apresentou o

pior comportamento de carregamento cíclico, foram observados destacamentos desde o primeiro estágio analisado: 120 N de carga e 1000 ciclos.

Pela análise da Figura 77, pode-se observar que a temperatura de tratamento termoquímico teve influência determinante no comportamento à fadiga de contato das camadas. As camadas formadas na temperatura de 400 °C apresentaram melhor desempenho em comparação com as camadas formadas a 500 °C, pois apresentou fraturas e destacamento das camadas. Considerando que a camada N400°C apresentou trincas circunferenciais de menor magnitude e a NC400°C suportou a carga de fadiga imposta sem lascamentos ou trincas, sua capacidade de absorção de energia permitiu esse desempenho. Entre N400°C e NC400°C pode-se observar que o tratamento de nitrocementação a plasma apresentou melhor desempenho que o N400°C. A fase formada de austenita expandida rica em carbono conferiu a camada nitrocementada a plasma apresentar a melhor propriedade mecânica da camada em carregamentos cíclicos.

Figura 77 – Tipos de defeitos apresentados na camada para cada tratamento termoquímico em função da carga cíclica e o número de ciclos.



Fonte: próprio autor

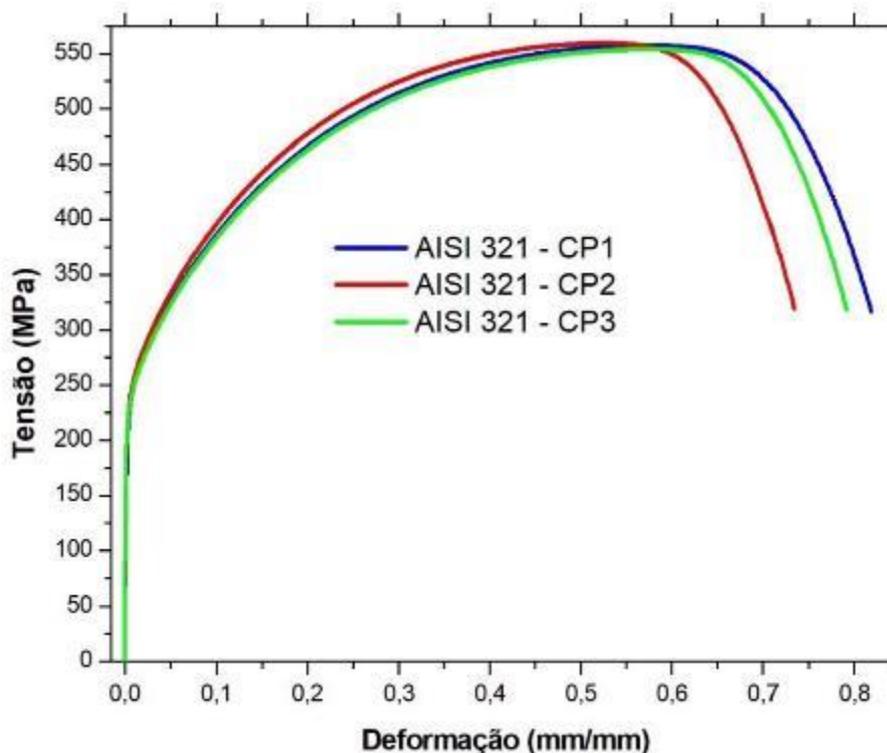
Nos ensaios de desgaste, foram utilizados diferentes pares de corpo-contracampo; as superfícies após tratamento termoquímico versus esfera rotativa de aço, esfera de cerâmica, ponta cônica de diamante. Carregamento monotônico e cíclico. Para 400 °C obteve-se austenita

expandida com maior capacidade de deformação plástica e tenacidade e à 500 °C obteve-se camadas contendo γ' -Fe₄N e CrN, com alta dureza, mas baixa tenacidade. A austenita expandida com solução sólida contendo carbono e nitrogênio foi mais eficiente em todas as configurações de ensaio. Já as amostras com γ' -Fe₄N e CrN apesar de maior dureza resultam em predominância de trincamento e ruptura frágil da camada levando a maiores coeficientes de atrito e taxas de desgaste.

4.9 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente, em 3 corpos de prova para o aço inoxidável austenítico AISI 321. A Figura 78 mostra o gráfico da tensão em função da deformação para o aço inoxidável austenítico AISI 321. A média dos resultados de tração e os desvios padrão da tensão máxima, tensão de escoamento e módulo de elasticidade estão apresentados na Tabela 15.

Figura 78 – Curva tensão Deformação do aço inoxidável austenítico AISI 321.



Fonte: próprio autor

Tabela 15 – Dados da curva tensão-deformação do aço inoxidável austenítico AISI 321 submetido ao ensaio de tração.

	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)
MB 321 – CP1	73,6718	220,56	557,47
MB 321 – CP2	93,0871	225,23	559,70
MB 321 – CP3	101,763	221,63	554,28
MÉDIA	89,51	222,47	557,15
DESVIO PADRÃO	14,38	2,44	2,72

Fonte: próprio autor

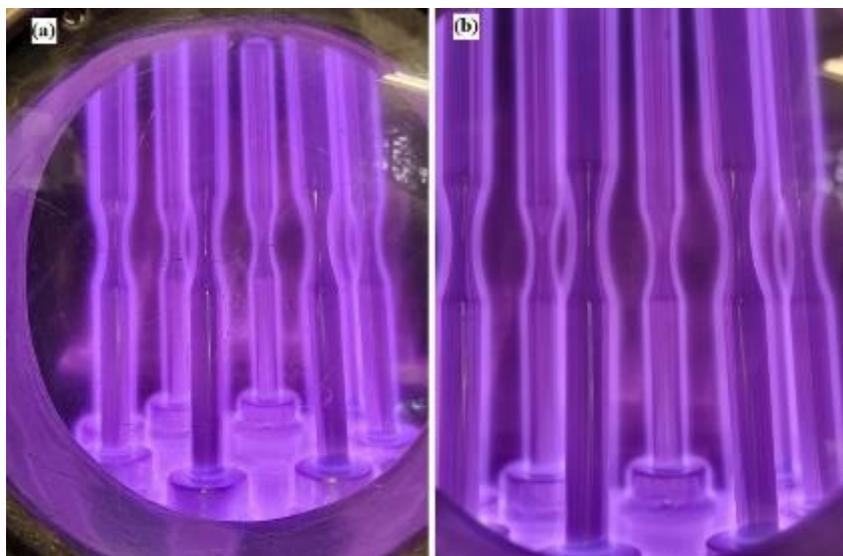
Os resultados do ensaio de tração apresentados na Tabela 15, mostram os resultados de módulo elástico, tensão de escoamento e limite de resistência do material na condição inicial. O limite de escoamento de $222,74 \pm 2,44$ MPa foi utilizado para determinar os níveis de tensões aplicados dentro do regime elástico para a realização dos ensaios de fadiga por flexão rotativa.

4.10 NITRETAÇÃO E NITROCEMENTAÇÃO A PLASMA DOS CORPOS DE PROVA DE FADIGA

Os parâmetros de nitretação e nitrocementação a plasma nas temperaturas de 400 °C e 500°C foram os mesmos da Tabela 6. Realizou-se a limpeza por *sputtering* por 2 horas dos corpos de prova, e em seguida, foram introduzidos os gases para realizar a nitretação e nitrocementação nas respectivas temperaturas.

A Figura 79 mostra os corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 sendo nitretados a plasma na temperatura de 400°C. Observa-se que o plasma (banha catódica) envolveu completamente os corpos de prova durante o tratamento. Foram realizados 2 lotes de tratamento, com 8 corpos de prova de fadiga por flexão rotativa por lote para nitretação a plasma a 400 °C e 500 °C e para nitrocementação a plasma a 400 °C e 500 °C. Os corpos de prova foram intercalados na posição vertical em um porta-amostra com berço para encaixe, como ilustra Figura 79(b). Após o término de cada lote de tratamento, os corpos foram resfriados dentro da câmara em vácuo até atingir a temperatura ambiente

Figura 79 – Fotografia nitretação a plasma de corpos de prova de fadiga rotativa. (a) nitretação a plasma à 400 °C aço inoxidável austenítico AISI 321, (b) detalhe do porto amostra com os berços para colocar os corpos de prova.



Fonte: próprio autor

4.10 ENSAIO DE FADIGA POR FLEXÃO ROTATIVA

Os resultados dos ensaios de fadiga de alto ciclo em corpos de prova não nitretados, nitretados e nitrocementados a 400°C e 500°C, são apresentados nas Figuras 80.

A Figura 80 apresenta a curva tensão e número de ciclos para falhar, obtidas para o ensaio de fadiga por flexão rotativa para o aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento, nitretada e nitrocementada a plasma a 400 °C e 500 °C. Observa-se que os tratamentos de nitretação e nitrocementação a plasma nas duas temperaturas aumentaram a vida em fadiga como já observado por Celik em 2013, Allen em 2003 e Manfrinato em 2006(ALLEN et al., 2003; CELIK et al., 2013; MANFRINATO, 2006).

Celik realizou a nitretação gasosa com 60% NH₃e 40% N₂ na temperatura de 420°C observou um aumento de limite de fadiga de 61 MPa. Allen utilizou o aço inoxidável AISI 316 nitretado a plasma a 400 °C e 520 °C por 15 horas com uma mistura gasosa de 75% H₂ e 25%N₂. O limite de fadiga aumentou 80 MPa após o primeiro tratamento e 120 MPa após o segundo tratamento.

As curvas da tensão pelo número de ciclos para cada um dos tratamentos termoquímicos, realizados nesta tese de doutorado, e o material de base sem tratamento estão apresentados entre as Figuras 81 e 85. Nestas curvas SN, podem ser observados os resultados estatísticos para cada tratamento de nitretação e nitrocementação a plasma e o metal de base

sem tratamento, calculados com base na norma ASTM E739-2015, que define as faixas de confiança de 95%. O intervalo de confiança foi assinalado com as curvas hiperbólicas em linha descontinua nos gráficos. A análise estatística foi realizada sem resultados de *run out* (corpo de prova que atingiram vida infinita 1×10^7 ciclos sem romper) como realizado por Winck (WINCK et al., 2013).

Os resultados do limite de fadiga obtidos são os seguintes:

190 MPa – AISI 321 sem tratamento

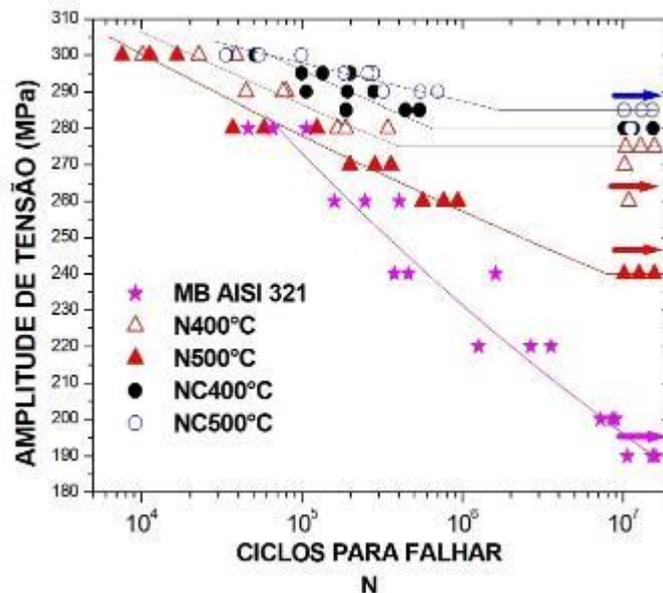
275 MPa – N400°C

240 MPa – N500°C

280 MPa – NC400°C

285 MPa – NC500°C

Figura 80–Gráfico comparativo da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento e com os tratamentos de nitretação e nitrocementação a plasma a 400 °C e 500 °C.

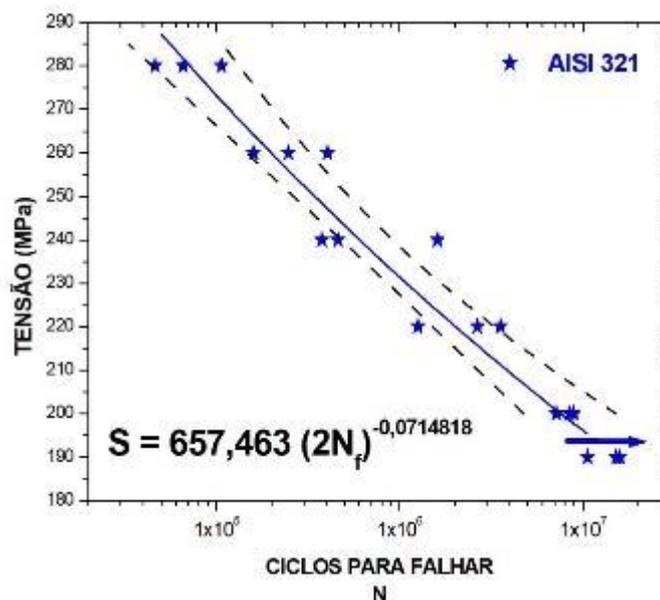


Fonte: próprio autor

Os valores de limite de resistência a fadiga dos corpos de prova submetidos aos tratamentos termoquímicos tiveram o aumento de vida em fadiga entre 50 MPa (NC 500) e 95 MPa (NC500) com relação ao material inicial, semelhante ao encontrado na literatura (ALLEN et al., 2003; CELIK et al., 2013). Devido à formação de nitretos na camada (austenita expandida ou $\text{CrN} + \gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$) houve um aumento da dureza (consequentemente também do limite de escoamento na superfície) e introdução de tensões residuais compressivas, que irão retardar o

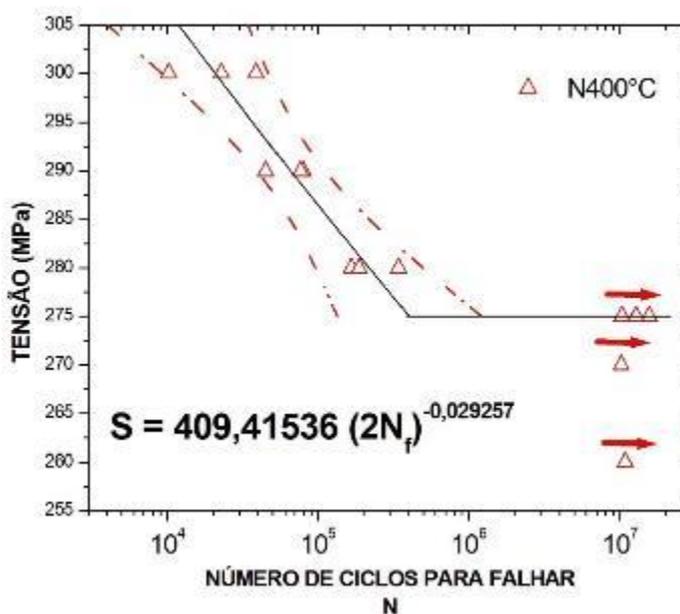
processo de nucleação de trincas por fadiga. Outro efeito foi o aumento das tensões de ruptura por fadiga na região de baixo ciclo.

Figura 81–Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 sem tratamento.



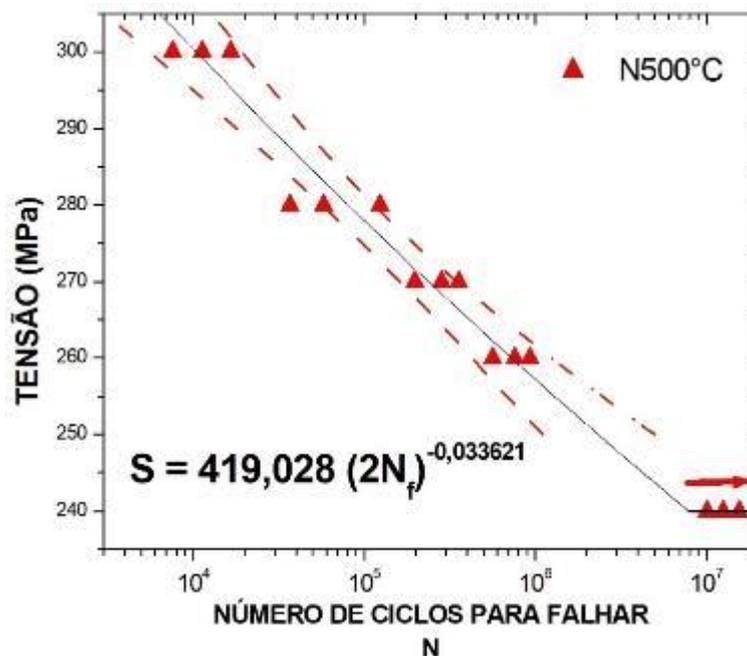
Fonte: próprio autor

Figura 82 - Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 nitretados a plasma a 400 °C por 6 horas.



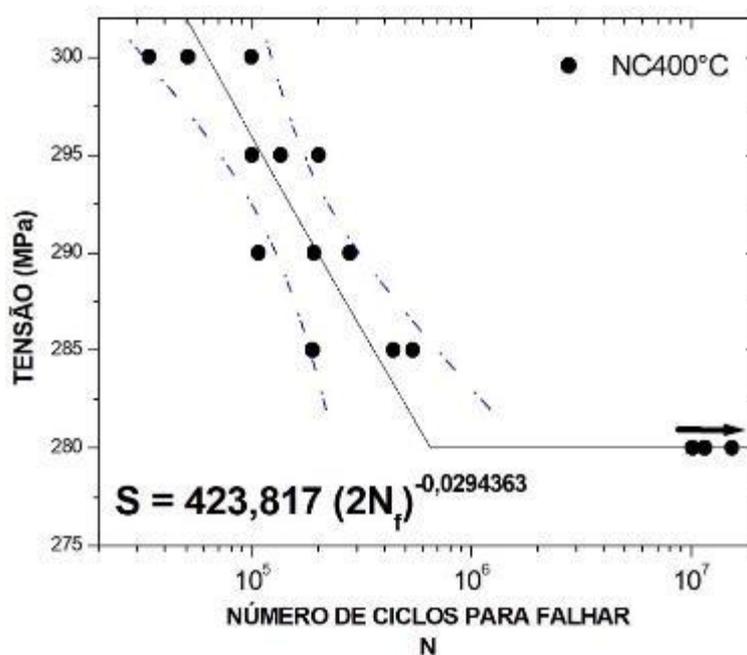
Fonte: próprio autor

Figura 83 - Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 nitretados a plasma a 500 °C por 6 horas.



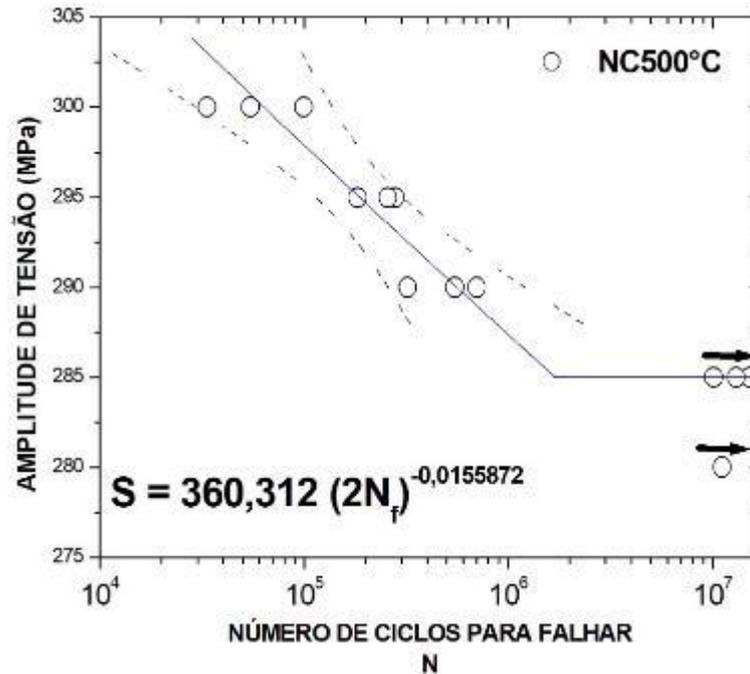
Fonte: próprio autor

Figura 84 - Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 nitrocementada a plasma a 400 °C por 6 horas.



Fonte: próprio autor

Figura 85- Gráfico da tensão em função do número de ciclos para falhar no ensaio de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico AISI 321 nitrocementada a plasma a 500 °C por 6 horas.



Fonte: próprio autor

Observa-se, na Tabela 16, que o expoente de resistência a fadiga de maior valor foi para o NC500°C, sendo que apresentou um limite de fadiga de 285MPa e que o expoente de resistência à fadiga para o NC400°C e N400°C são bem próximos, sendo que o NC400°C apresentou o 280MPa e 275MPa, respectivamente,

Tabela 16 -Equação de linearização conforme norma ASTM E739 para cada tratamento realizado e para o metal de base

Condição	$S=S_0(2Nf)^b$
MB AISI 321	$S=657,463(2Nf)^{-0,071482}$
N400°C	$S=409,415(2Nf)^{-0,029257}$
N500°C	$S=419,028(2Nf)^{-0,033621}$
NC400°C	$S=423,817(2Nf)^{-0,0294363}$
NC500°C	$S=360,312(2Nf)^{-0,0155872}$

Fonte: próprio autor

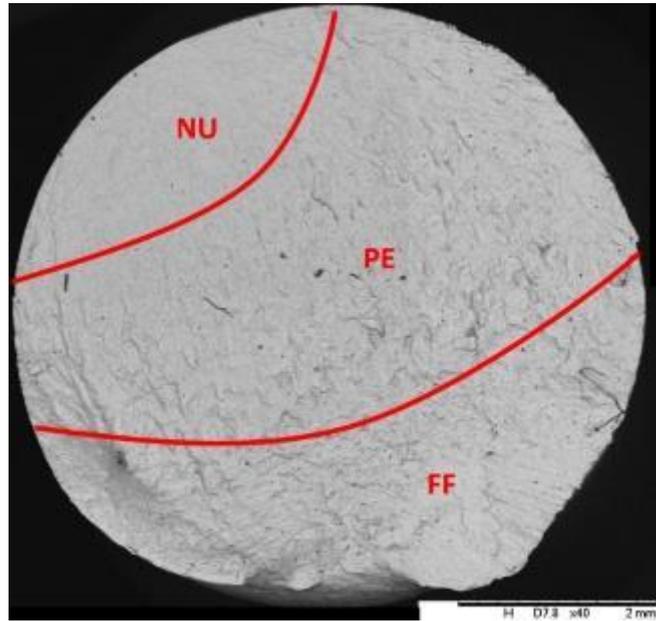
Comparando os resultados de fadiga do metal de base não tratado (AISI 321) com a nitretação e nitrocementação a plasma a 400 °C e 500 °C, ocorreu um aumento de 44,73% para N400°C, 26,31% para N500°C, 47,36% para NC400°C e 50% para NC500°C. Para todos os tempos de nitretação a plasma, houve uma melhora no comportamento de vida à fadiga do aço inoxidável austenítico AISI 321. No entanto, o maior ganho na vida à fadiga foi associado ao tratamento de nitrocementação a plasma a 500 °C. Como mostrado anteriormente, estes valores são provavelmente a consequência de maior dureza superficial e maior gradiente de dureza, resultando em maiores valores de tensões residuais compressivas como já observado por Celik(CELIK et al., 2013)para o material nitrocementado a plasma.

A maior influência nas vidas de fadiga de alto ciclo provavelmente se deve à formação de nitretos na camada e, conseqüentemente, ao aumento da dureza e à introdução de tensões residuais compressivas, que indiretamente causam um atraso no processo de nucleação de trincas por fadiga. Essa mudança de desempenho ocorreu em virtude da introdução de tensões residuais compressivas que se contrapõem às trativas na região da camada composta, fazendo com que a nucleação de trincas na superfície ficasse mais difícil de nuclear como observado por Winck (WINCK et al., 2013).

4.11 ANÁLISE FRACTOGRÁFICAS

A topografia da superfície de fratura do corpo de prova do metal de base AISI 321 (MB-2), fraturado e ensaiado com uma amplitude de tensão de 200 MPa, e fraturou com 8.474.000 ciclos é apresentada na Figura 86. Nesta Figura 86, é possível identificar os três estágios típicos da fratura por fadiga: nucleação de trinca, propagação uniforme da trinca e fratura final (DIETER, 1981; MILAN et al., 2004). Um único ponto de nucleação de trinca pode ser identificado na superfície de fratura identificado como NU (nucleação). Na etapa de propagação de trinca, é possível identificar uma superfície de fratura brilhante e perpendicular à direção de carga, identificada na Figura 86 como PE (propagação estável da trinca). O aspecto final fosco é a superfície de fratura final que apresentou aspecto fibroso identificada como FF (fratura final).

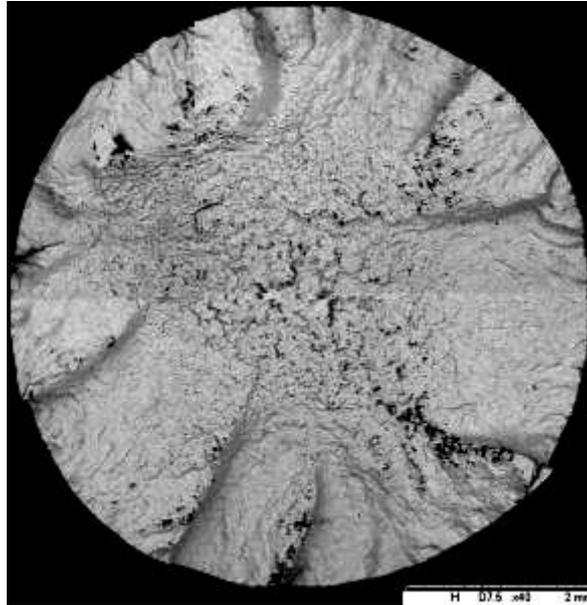
Figura 86– Aspecto macrográfico da superfície de fratura do corpo de prova MB-2 ensaiado com amplitude de carga de 200 MPa e fraturado com 8.474.000 ciclos.



Fonte: próprio autor.

Observou-se que os corpos de prova sem tratamento térmico apresentaram um único sítio de nucleação de trinca para amplitude de tensão menor que 260 MPa. Para amplitude de tensão acima de 260 MPa, a superfície de fratura apresentou vários sítios de nucleação de trinca. Os corpos de prova nitretados e nitrocementados a plasma, independente da temperatura de tratamento, apresentaram a presença de vários sítios de nucleação de trincas, ocasionando uma superfície típica denominada de catraca (ROCHA; CAMARINHA; REIS, 2023), conforme pode-se observar na Figura 87, Figura 88 e Figura 89.

Figura 87 -Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova NC500-9 ensaiado com amplitude de carga de 300 MPa e fraturado com 54.500 ciclos.



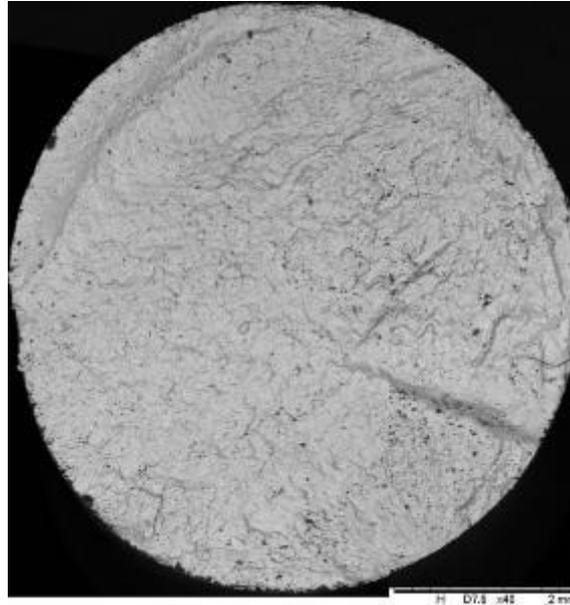
Fonte: próprio autor.

Figura 88-Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova NC400-11 ensaiado com amplitude de carga de 285 MPa e fraturado com 540.900 ciclos.



Fonte: próprio autor.

Figura 89 -Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova N400-3 ensaiado com amplitude de carga de 280MPa e fraturado com 165.800 ciclos.



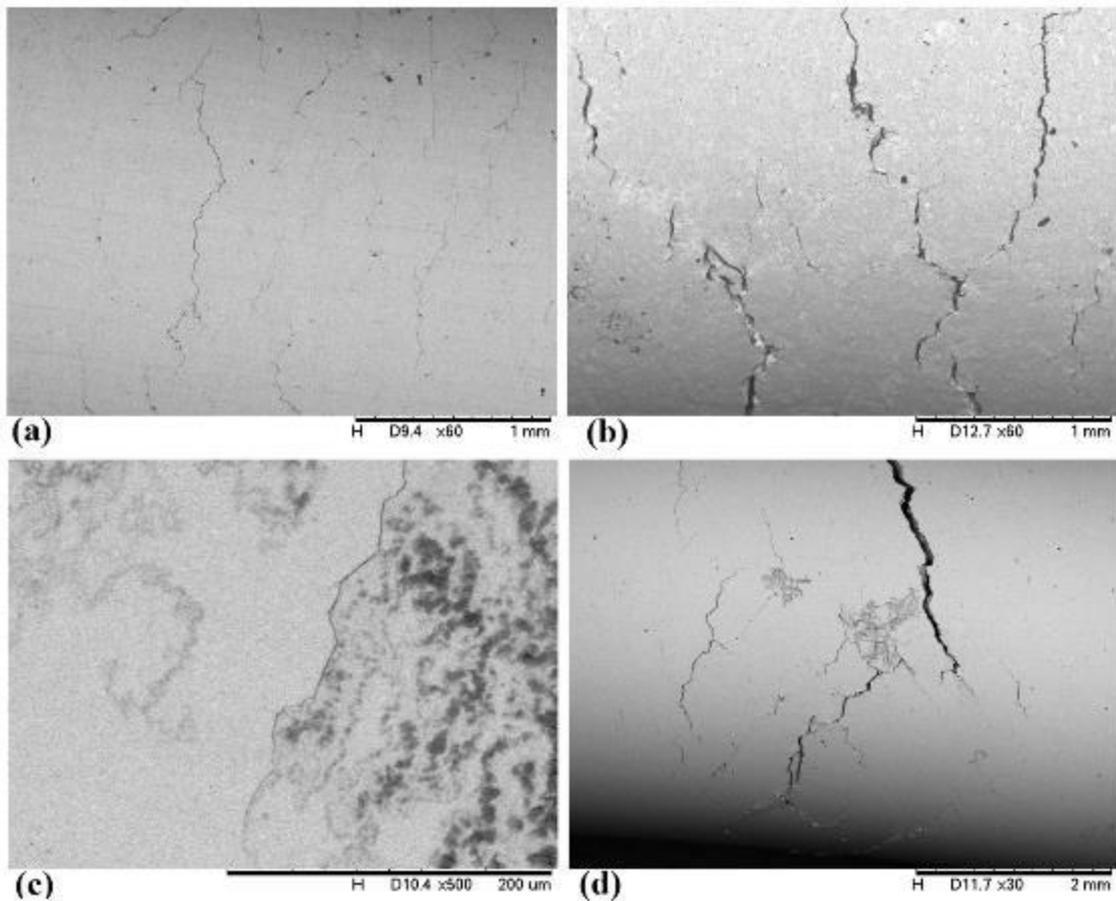
Fonte: próprio autor.

O limite de resistência à fadiga das camadas nitretadas possuem uma relação direta com a dureza da camada formada e está com as tensões residuais gerados por estas, como já observado por Winck em 2023 (WINCK et al., 2013). Portanto, as camadas nitretadas e nitrocementadas a plasma devem ter, além de dureza e formação de tensões residuais compressivas, uma boa ductilidade, para suportar a alta amplitude de tensão aplicada ao corpo de prova, ou seja, ao alto momento fletor em tração atuando na superfície do corpo de prova, fazendo com que a camada nitretada e nitrocementada rompa para acomodar a deformação sofrida pelo corpo de prova durante o ensaio de fadiga. Dessa forma, ao trincar a camada, vários sítios de nucleação e propagação de trincas surgem no corpo de prova durante o ensaio, com isso gerando a fratura do tipo marca de catraca. A Figura 90 apresenta a superfície dos corpos de prova nitretados e nitrocementados com trincas na camada logo abaixo da superfície de fratura.

As trincas superficiais na superfície dos corpos de prova submetidos ao ensaio de fadiga por flexão rotativa, apresentada na Figura 90, se devem ao comportamento mecânico das camadas como um filme fino como proposto por Lawn em 2004(LAWN, 2004). A trinca é suprimida dentro da zona de compressão, na interface da camada e o metal de base. As tensões máximas de tração diminuem na superfície do corpo de prova devido às tensões compressivas geradas na camada nitretada ou nitrocementada a plasma. Esse pico de tensão trativa máximo

na interface produz trincas múltiplas, incluindo falhas de cisalhamento e delaminação, especialmente quando a camada não produz um trabalho plástico alto ao longo da camada nitretada e nitrocementada a plasma.

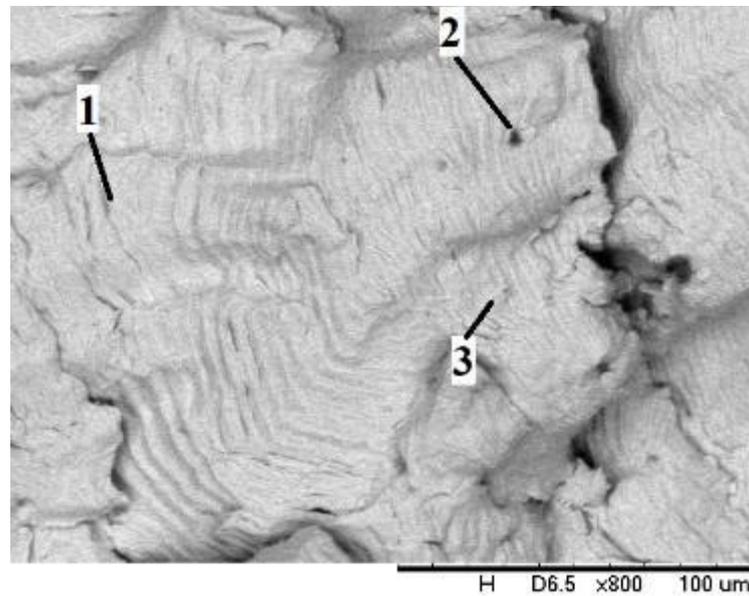
Figura 90 – Trinca superficial no corpo de prova próximo a região de fratura para o corpo de prova (a) NC400-11 amplitude de tensão de 290 MPa e 44.800 ciclos para falhar, (b) N500-3 amplitude e tensão 300MPa e 18.700 ciclos para falhar, (c) NC400-2 amplitude de tensão 300 MPa e 34.100 ciclos para falhar e (d) NC500-3 amplitude de tensão de 290 MPa e 54.500 ciclos para falhar,



Fonte: próprio autor.

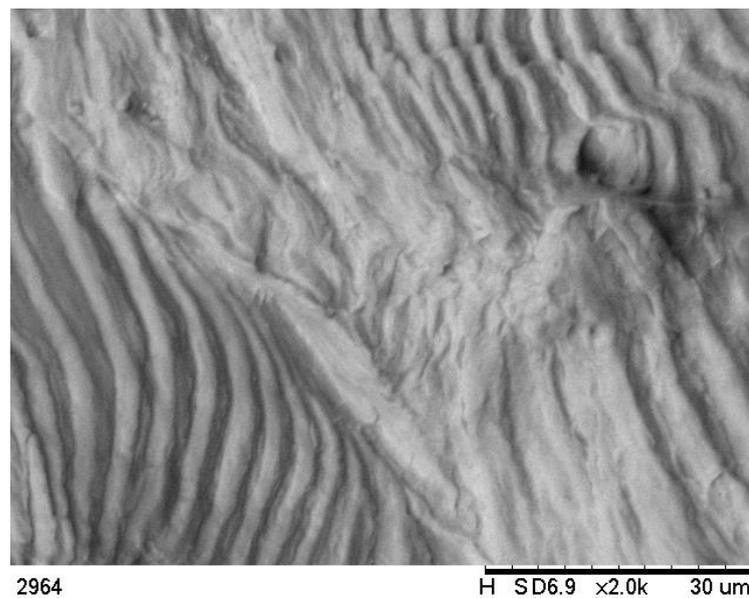
A Figura 91 e Figura 92 apresentam a região de propagação estável da trinca (PE). Para o MB-2 pode-se observar a presença de estrias de propagação de trincas por fadiga em estágio II, observando que as estrias de propagação possuem um espaçamento de $1\mu\text{m}$ para a Figura 91. O ponto 1 indica local não há mais estrias de propagação, o ponto 2 indica poro e o ponto 3 apresenta as trincas de propagação. A Figura 92, mostra a região de estrias de propagação de trinca estável para o corpo de prova nitrocementado a plasma NC400-11 ensaiado com amplitude de tensão de 285 MPa e fraturou com 540.900 ciclos.

Figura 91– Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova MB-2 ensaiado com amplitude de carga de 200 MPa e fraturado com 8.474.000 ciclos.



Fonte: próprio autor.

Figura 92 - Aspecto micrográfico da superfície de fratura da região de propagação estável da trinca para o corpo de prova NC400-11 ensaiado com amplitude de carga de 285 MPa e fraturado com 540.900 ciclos.



Fonte: próprio autor.

Dois fatores contribuíram para o aumento da resistência à fadiga de ciclo totalmente reverso em flexão; a tenacidade da camada e a existência de uma zona de difusão na transição camada-substrato. Nas amostras nitrocementada, a zona de difusão foi mais extensa do que nas nitretadas e isso elevou significativamente o limite de fadiga. As camadas mais dúcteis de austenita expandia contribuiu para o aumento da vida em fadiga, enquanto as camadas compostas de γ' -Fe₄N + CrN proporcionaram vários sítios para nucleação de trincas de fadiga.

4.12 RESUMO DO DESEMPENHO DAS CAMADAS NITRETADA E NITROCEMENTADA A PLASMA

Para demonstrar a relevância de cada tratamento a plasma em relação ao metal de base, a Tabela 17 pontua cada experimento em relação ao seu desempenho relativo seguindo a seguinte classificação: ● ruim, ○ regular, ○○ ótimo e ○○○ excelente.

A camada NC400°C apresentou o melhor desempenho no ensaio de corrosão por polarização cíclica (Ecorr e Epite), microdesgaste com esfera fixa, teste de riscamento e fadiga de contato esférico e não foi excelente apenas na fadiga de flexão rotativa. O pior desempenho foi observado no tratamento N500°C devido à formação de CrN e γ' -Fe₄N.

Tabela 17 – Comparação da eficiência das camadas produzidas em seu desempenho em cada tipo de ensaio realizado nessa tese.

	N400°C	N500°C	NC400°C	NC500°C
Ecorr	●	●	○○○	●
Epite	○○	●	○○○	●
Microdesgaste com esfera fixa	○○	○	○○○	○
Teste de riscamento	○○	○	○○○	○
Fadiga de contato esférico	○	●	○○○	●
Fadiga por flexão rotativa	○	○	○○	○○○

Fonte: próprio autor.

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos de nitretação e de nitrocementação a plasma no aço inoxidável austenítico AISI 321 apresentaram camadas compostas homogêneas e a espessura de camada aumentou com a temperatura de tratamento (400 °C e 500 °C). O tratamento de nitrocementação a plasma apresentou maior espessura da camada formada para a temperatura de 400 °C e 500 °C em relação a camada nitretada a plasma nas mesmas temperaturas.

A análise de difração de raios-X apresentou, para temperatura de 400 °C, as fases e austenita expandida rica em nitrogênio (S_N); para o tratamento de nitretação a plasma, a fase austenita expandida rica em nitrogênio e carbono ($S_{C,N}$) para a nitrocementação a plasma. Para a temperatura de 500°C ocorreu a precipitação de nitreto de cromo e nitreto de ferro. A fase austenita expandida não é considerada uma estrutura CFC ideal, o que ocorre para esta fase é uma expansão anômala dos planos que compõem a rede. Os níveis de expansão percentuais para a fase austenita expandida rica em nitrogênio e carbono é maior que a austenita expandida rica em nitrogênio.

A resistência à corrosão diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento das amostras nitretada e nitrocementada a plasma (500 °C), devido à formação de CrN. Os resultados da polarização cíclica e análise das superfícies de corrosão indicam que a camada de $\gamma'Fe_4N + CrN$ gerada a 500 °C não favoreceu a formação de uma camada passiva e produziu corrosão generalizada. A presença de austenita expandida com carbono e nitrogênio foi mais eficiente do que somente com nitrogênio a redução do mecanismo de corrosão por pites em ambiente salino.

A dureza superficial das camadas aumentou com o aumento da temperatura de tratamento.

O perfil de nanodureza demonstra que as camadas nitrocementadas possuem um gradiente de diminuição da dureza menor após a camada composta do que a camada nitretada que ao final da camada composta tem uma queda acentuada de dureza. A camada nitrocementada a 400°C apresentou o maior valor de trabalho plástico (WP), e este valor está associado a um comportamento mais dúctil da camada. Ter um trabalho plástico maior (WP) é benéfico para o desempenho da camada na fadiga de contato esférica, microdesgaste abrasivo, teste de riscamento e fadiga por flexão rotativa, pois a camada apresenta uma maior capacidade de absorção de energia. As camadas formadas a 500 °C apresentaram relações H/E e H^3/E^2 mais baixas, sua menor capacidade de deflexão junto com o substrato pode explicar as falhas de delaminação e trincamento no ensaio de riscamento, fadiga de contato esférico e trincamento

da camada durante o ensaio de fadiga por flexão rotativa. Além disso, sua capacidade de absorver energia elástica é diminuída, seu menor WP pode estar associado a essa baixa ductilidade da camada.

Nos ensaios de desgaste foram utilizados diferentes pares corpo-contracopo, as superfícies após o tratamento termoquímico versus esfera de cerâmica, ponta cônica de diamante, carregamento monotônico e cíclico. O tratamento realizado à 400°C, obteve-se austenita expandida com maior capacidade de deformação plástica e tenacidade e a 500°C obteve-se camadas contendo γ' Fe₄N + CrN com alta dureza, mas baixa tenacidade. A austenita expandida com solução sólida contendo carbono e nitrogênio foi a mais eficiente em todas as configurações de ensaio. Já as amostras com γ' Fe₄N + CrN, apesar de maior dureza, resultaram em predominância de trincamento e ruptura frágil da camada, levando a maiores coeficientes de atrito e taxas de desgaste.

No ensaio de fadiga por flexão rotativa, todas as camadas aumentaram a resistência à fadiga em relação ao material de base. O tratamento de nitrocementação a 500 °C apresentou uma maior espessura e dureza e isso contribuiu para aumentar as tensões residuais compressivas da camada que diminuiu a intensidade da tensão na superfície dos corpos de prova. Porém, acima do limite de fadiga, a camada formada, independente a temperatura de tratamento acabou trincando e formando vários sítios de propagação de trinca e apresenta superfície de fratura típica de marca de catraca. A camada nitrocementada a 400 °C apresenta menor dureza e espessura que a camada tratada a 500 °C e apresentou um limite de fadiga 5 MPa menor devido a sua camada apresentar um comportamento plástico superior as demais camadas, e dessa forma, consegue absorver uma maior deformação plástica durante a amplitude de tensão, sem trincar.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Realizar nitrocementação a plasma a 400°C variando a porcentagem de metano (CH₄) de 1% até 15% e verificar microestrutura formada, perfil de dureza/nanodureza e realizar os ensaios de fadiga de contato, teste de riscamento simples e múltiplo, fadiga de rotativa por flexão axial para verificar o comportamento mecânico das camadas formadas.

Realizar nitretação e nitrocementação a plasma a 400 °C e 500 °C e produzir camadas com a mesma espessura e realizar ensaio de fadiga por flexão rotativa e comparar a tensão residual produzida em cada camada, possuindo a mesma espessura, porém com tempos de tratamento diferentes.

7. REFERÊNCIAS

- ABREU, L. H. P. et al. Plasma nitriding of AISI M2 steel: performance evaluation in forming tools. **Surface Engineering**, v. 36, n. 5, 2020.
- ALFREDSSON, B.; OLSSON, M. Standing contact fatigue. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, v. 22, n. 3, p. 225–237, mar. 1999.
- ALFREDSSON, B.; OLSSON, M. Initiation and growth of standing contact fatigue cracks. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 65, n. 1, p. 89–106, jan. 2000.
- ALLEN, C. et al. The effect of fretting on the fatigue behaviour of plasma nitrided stainless steels. **Wear**, v. 254, n. 11, p. 1106–1112, out. 2003.
- ALMEIDA, L. S. et al. Estudo do efeito dos parâmetros do tratamento da limpeza a plasma na adesão e resistência ao desgaste de filmes DLC em liga de Ti6Al4V. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 39, p. 42–55, 2020.
- ALPHONSA, J.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 100, p. 121–132, nov. 2015.
- ALVES JUNIOR, C. **Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações**. 1º edição ed. Natal: Editora UFRN, 2001.
- ARANHA, B. S. D. R. et al. Avaliação Eletroquímica do Efeito da Adição de Nanopartículas no Polimento Químico da Liga AA6062T5. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, 5 abr. 2016.
- ARAÚJO JUNIOR, E. et al. Effect of ionic plasma nitriding process on the corrosion and micro-abrasive wear behavior of AISI 316L austenitic and AISI 470 super-ferritic stainless steels. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 2180–2191, abr. 2019.
- ASTM A276. ASTM A276/A276M-17, Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes. **American Society for Testing and Materials**, v. 1, n. 1, p. 8, 2023.
- ASTM C1624. ASTM C1624-22 Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. **ASTM Special Technical Publication**, 2022.
- ASTM E1823. ASTM E1823-20b, Standard Terminology Relating to Fatigue and Fracture Testing. **American Society for Testing and Materials**, v. 1, n. Reapproved, p. 25, 2021.
- ASTM E3. ASTM E3-17 - Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. **American Society for Testing and Materials**, v. 1, n. Reapproved, 2017.
- ASTM E466. ASTM E466-21, Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials. **American Society for Testing and Materials**, v. 1, n. Reapproved, 2021.
- ASTM E468. ASTM E468-18 Standard Practice for Presentation of Constant Amplitude Fatigue Test Results for Metallic Materials. **American Society for Teting and Materials**, v. 1, n. Reapproved, 2018.
- ASTM E739. ASTM E739-15. Standard practice for statistical analysis of linear or linearized stress-life (S–N) and strain-life (e–N) fatigue data. **American Society for Testing and Materials**, v. 1, n. Reapproved, 2015.
- ASTM E8M. ASTM E8/E8M - Standard test methods for tension testing of metallic materials.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2021.

ASTM G171. ASTM G171-03(2017) Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus. **ASTM Special Technical Publication**, 2017.

ASTM G40. ASTM G40-21: Standard Terminology Relating to Wear and Erosion. **American Society for Testing and Materials**, v. i, 2021.

ASTM G46. ASTM G46-2013. Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting. **ASTM Special Technical Publication**, 2013.

ATAPOUR, M.; ASHRAFIZADEH, F. Tribology and cyclic oxidation behavior of plasma nitrided valve steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 20, p. 4922–4929, jul. 2008.

ATAPOUR, M.; ASHRAFIZADEH, F. Cyclic Oxidation Behavior of Plasma Nitrided Valve Steel. **Physics Procedia**, v. 32, p. 853–860, 2012.

BABA, H.; KATADA, Y. Effect of nitrogen on crevice corrosion in austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 48, n. 9, p. 2510–2524, set. 2006.

BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, n. 10, p. 2393–2407, out. 2002.

BANNANTINE, J.A.; COMER, J.J.; HANDROCK, J. L. **Fundamentals of Metals Fatigue Analysis**. 1° edition ed. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1990.

BARCELOS, M. A. et al. Wear resistance of AISI 304 stainless steel submitted to low temperature plasma carburizing. **REM - International Engineering Journal**, v. 70, n. 3, p. 293–298, set. 2017.

BEAKE, B. D. The influence of the H/E ratio on wear resistance of coating systems – Insights from small-scale testing. **Surface and Coatings Technology**, v. 442, p. 128272, jul. 2022.

BELL, T. Surface engineering of austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, v. 18, n. 6, p. 415–422, 19 dez. 2002.

BELL, T. Current Status of Supersaturated Surface Engineered S-Phase Materials. **Key Engineering Materials**, v. 373–374, p. 289–295, mar. 2008.

BELL, T.; LI, C. X. **Plasma Thermochemical Processing of Austenitic Stainless Steel for Combined Wear and Corrosion Resistance**. SAE International Off-Highway Congress 2002. **Anais...**Las Vegas: 19 mar. 2002Disponível em: <<http://papers.sae.org/2002-01-1337/>>

BORGIOLO, F. From Austenitic Stainless Steel to Expanded Austenite-S Phase: Formation, Characteristics and Properties of an Elusive Metastable Phase. **Metals**, v. 10, n. 2, p. 187, 28 jan. 2020.

BORGIOLO, F. The “Expanded” Phases in the Low-Temperature Treated Stainless Steels: A Review. **Metals**, v. 12, n. 2, p. 331, 14 fev. 2022.

BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. **Vacuum**, v. 127, p. 51–60, maio 2016.

BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Corrosion behaviour of low temperature nitrided nickel-free, AISI 200 and AISI 300 series austenitic stainless steels in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 136, p. 352–365, maio 2018.

BOROWSKI, T. Enhancing the Corrosion Resistance of Austenitic Steel Using Active Screen Plasma Nitriding and Nitrocarburising. **Materials**, v. 14, n. 12, p. 3320, 15 jun. 2021.

BRINK, B. K. et al. The ternary Fe-C-N system: Homogeneous distributions of nitrogen and

- carbon. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 431–437, jan. 2017.
- BULL, S. J. Failure modes in scratch adhesion testing. **Surface and Coatings Technology**, v. 50, n. 1, p. 25–32, jan. 1991.
- CAMPOS, M. et al. Improving the empirical model for plasma nitrided AISI 316L corrosion resistance based on Mössbauer spectroscopy. **Hyperfine Interactions**, v. 203, n. 1–3, p. 105–112, 30 nov. 2011.
- CAO, Y.; ERNST, F.; MICHAL, G. . Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature. **Acta Materialia**, v. 51, n. 14, p. 4171–4181, ago. 2003.
- CELIK, O. et al. Fatigue performance of low temperature nitrided AISI 321 grade austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 565, n. 1, p. 38–43, mar. 2013.
- CHANG, R.; LI, J.; GU, J. Effect of nitrogen on microstructure and corrosion resistance of Cr15 super martensitic stainless steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 54, n. 3, p. 225–232, 3 abr. 2019.
- CHEN, F. S.; CHANG, C. N. Effect of CH₄ addition on plasma nitrocarburizing of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 173, n. 1, 2003.
- CHEN, S. et al. High-Nitrogen Nickel-Free Stainless Steel: An Attractive Material with Potential for Biomedical Application. **steel research international**, p. 2200355, 28 nov. 2022.
- CHENG, Z. et al. Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2–3, p. 195–200, fev. 2005.
- CHRISTIANSEN, T. L. et al. On the Carbon Solubility in Expanded Austenite and Formation of Hägg Carbide in AISI 316 Stainless Steel. **steel research international**, v. 87, n. 11, p. 1395–1405, nov. 2016.
- CHRISTIANSEN, T. L.; HUMMELSHØJ, T. S.; SOMERS, M. A. J. Expanded austenite, crystallography and residual stress. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 242–247, 19 maio 2010.
- CHRISTIANSEN, T. L.; SOMERS, M. A. J. Stress and composition of carbon stabilized expanded austenite on stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**. vol. 40, n. 8, p. 1791-1798, 2009
- CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. **Surface Engineering**, v. 21, n. 5–6, p. 445–455, 19 out. 2005.
- CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. A. J. Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 3, p. 675–682, mar. 2006.
- CISQUINI, P. et al. Effect of the roughness produced by plasma nitrocarburizing on corrosion resistance of AISI 304 austenitic stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 1897–1906, 2019a.
- CISQUINI, P. et al. Micro-abrasive wear resistance of the duplex expanded austenite layer phases produced by plasma nitrocarburizing. **Wear**, v. 436–437, p. 203039, out. 2019b.
- COZZA, R. C. **Estudo do comportamento do coeficiente de desgaste e dos modos de desgaste abrasivo em ensaios de desgaste micro-abrasivo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica de Projeto de Fabricação) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 217.2006
- COZZA, R. C. **Estudo do desgaste e atrito em ensaios micro-abrasivos por esfera rotativa**

fixa em condições de força normal constante e pressão constante. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica de Projeto de Fabricação) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 290. 2011.

COZZA, R. C. A study on friction coefficient and wear coefficient of coated systems submitted to micro-scale abrasion tests. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 224–233, jan. 2013.

COZZA, R. C. Estudo da obtenção do Regime Permanente de Desgaste em ensaios de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa conduzidos em corpos-de-prova de WC-Co P20 e aço-ferramenta M2. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 5 mar. 2018.

COZZA, R. C.; RODRIGUES, L. C.; SCHÖN, C. G. Analysis of the micro-abrasive wear behavior of an iron aluminide alloy under ambient and high-temperature conditions. **Wear**, v. 330–331, p. 250–260, maio 2015.

COZZA, R. C.; TANAKA, D. K.; SOUZA, R. M. Friction coefficient and abrasive wear modes in ball-cratering tests conducted at constant normal force and constant pressure—Preliminary results. **Wear**, v. 267, n. 1–4, p. 61–70, jun. 2009.

CZERWIEC, T. et al. Fundamental and Innovations in Plasma Assisted Diffusion of Nitrogen and Carbon in Austenitic Stainless Steels and Related Alloys. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, n. 6–7, p. 401–409, 18 jul. 2009.

CZERWINSKI, F. Thermochemical Treatment of Metals. In: **Heat Treatment - Conventional and Novel Applications**. InTech, 1^o edition, p. 73–112, 2012.

DALIBON, E. L. et al. Tribological Properties of SiN_x Films on PH Stainless Steel with and Without Nitriding as a Pre-treatment. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 313–320, 2012.

DALKE, A. et al. Solid carbon active screen plasma nitrocarburizing of AISI 316L stainless steel: Influence of N₂-H₂ gas composition on structure and properties of expanded austenite. **Surface and Coatings Technology**, v. 357, p. 1060–1068, jan. 2019.

DANELON, M. R. et al. Estudo do efeito da nitretação iônica a plasma na resistência ao desgaste do aço SAE 1020 utilizado em matriz de conformação. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 39, n. 2, p. 142, 21 ago. 2020.

DE ALMEIDA, E. A. DOS S.; MILAN, J. C. G.; EDIL DA COSTA, C. Acquired Properties Comparison of Solid Nitriding, Gas Nitriding and Plasma Nitriding in Tool Steels. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 27–35, fev. 2015.

DE CAMPOS, L. DE A. P. et al. Evaluation of Nitriding, Nitrocarburizing, Organosilicon Interlayer, Diamond-Like Carbon Film and Duplex Plasma Treatment in the Wear and Corrosion Resistance of AISI 4340 Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, vol. 29, p. 8107-8121, 2020.

DE LAS HERAS, E. et al. Plasma nitriding of 316L stainless steel in two different N₂-H₂ atmospheres - Influence on microstructure and corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 313, p. 47–54, mar. 2017.

DE PAULA, A. F. M. et al. Synergism between tribological parameters – “micro-abrasive concentration level”, “micro-abrasive particle type”, and “liquid type” of a micro-abrasive slurry composition on the micro-abrasive wear behaviour of Fe-30Al-6Cr (at.%) iron aluminide alloy. **Wear**, v. 524–525, p. 204867, jul. 2023.

DE SOUZA, D.A.; BARBOSA, G.C.; CANAL, G.P.; PINTO, F.A.M.; CUNHA, A.G.; GONTIJO, L. C. Nitretação a plasma dos aços inoxidáveis AISI 304L E AISI 316L: efeito do

tempo na formação das fases S e dos nitretos de cromo. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 28, n. 3–4, p. 39–43, 2009.

DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**. 2° edition ed. New York,: McGraw-Hill, 1981.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65–98, 18 mar. 2010.

DOSSETT, J. L.; TOTTEN, G. E. (EDS.). **Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**. 1° edition, New York, ASM International, 2013.

DOSSETT, J. L.; TOTTEN, G. E. **Heat Treating of Irons and Steels**. 1° edition, New York, ASM International, 2014.

DUTTA, R. S. et al. Characterization of microstructure and corrosion properties of cold worked Alloy 800. **Corrosion Science**, v. 48, n. 9, p. 2711–2726, set. 2006.

EDENHOFER, B. Physikalische und metallkundliche Vorgänge beim Nitrieren im Plasma einer Glimmentladung. **HTM Journal of Heat Treatment and Materials**, v. 29, n. 2, p. 105–112, 1 mar. 1974.

EL-HOSSARY, F. M. et al. Effect of rf Plasma Carbonitriding on the Biocompatibility and Mechanical Properties of AISI 321 Austenitic Stainless Steel. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 04, n. 02, p. 33–42, 2014.

EL-HOSSARY, F. M. et al. Influence of Rf plasma carbonitriding on AISI304L, SSMn6Ni and SSMn10Ni for nuclear applications. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, p. 096596, 24 jul. 2019a.

EL-RAHMAN, A. M. A. An investigation on the microstructure, tribological and corrosion performance of AISI 321 stainless steel carbonitrided by RF plasma process. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 2, p. 674–681, out. 2010.

ESCOBAR-HERNÁNDEZ, J. et al. Fatigue damage assessment from cyclic spherical contact of borided and nitrided H13 steel. **Materials Letters**, v. 285, p. 129118, fev. 2021.

FERNANDES, F. A. P. et al. Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316L austenitic stainless steel. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 40, n. 2, p. 175–179, 2010.

FERNANDES, F. A. P. **Produção e caracterização de camadas nitretadas e nitrocementadas por plasma nos aços UNS S31603, S31254 e S41425**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 135, 2012.

FERNÁNDEZ-VALDÉS, D. et al. Standing contact fatigue behavior of nitrided AISI 316L steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 377, n. April, p. 124871, 2019.

FLIS-KABULSKA, I.; SUN, Y.; FLIS, J. Monitoring the near-surface pH to probe the role of nitrogen in corrosion behaviour of low-temperature plasma nitrided 316L stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 208–215, ago. 2013.

FLIS, J. Corrosion and passivation of plasma nitrided stainless steels. **Surface Engineering**, v. 26, n. 1–2, p. 103–113, 19 fev. 2010.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering. Third edition**. 1° edition, New York, McGraw-Hill Book Company, 1986.

FOSSATI, A. et al. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 6, 2006.

- FOSSATI, A. et al. Improvement of corrosion resistance of austenitic stainless steels by means of glow-discharge nitriding. **Corrosion Reviews**, v. 29, n. 5–6, 1 jan. 2011.
- FURTADO, P. **Pintura Anticorrosiva dos Metais**. 1° edição, Rio de Janeiro, Editora LTC, 2010.
- GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. 1° edição, Rio de Janeiro, Editora LTC, 2001.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6° edição ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011.
- GONTIJO, L. C. et al. Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 3, p. 1093–1096, nov. 2006.
- HÄNNINEN, H. et al. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 117, n. 3, p. 424–430, nov. 2001.
- HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology: Contact Mechanisms, Deposition Techniques and Application**. 2nd edition, Amsterdam, Elsevier, 2009.
- HOSHIYAMA, Y.; MIZOBATA, R.; MIYAKE, H. Mechanical properties of austenitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1041–1044, 15 dez. 2016.
- HUANG, Z. et al. Structure and corrosion behavior of ultra-thick nitrided layer produced by plasma nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 405, p. 126689, jan. 2021.
- HUMMELSHØJ, T. S.; CHRISTIANSEN, T. L.; SOMERS, M. A. J. Lattice expansion of carbon-stabilized expanded austenite. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 7, p. 761–763, out. 2010.
- HUNGER, H. J.; TRUTE, G. Boronizing to produce wear-resistant surface layers. **Heat Treatment of Metals**, v. 21, n. 2, 1994.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. 1° Edition, London, CRC Press, 1992.
- HUTCHINGS, I. M. Mechanisms of wear in powder technology: A review. **Powder Technology**, v. 76, n. 1, 1993.
- HUTCHINGS, I. M. Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach. **Tribology International**, v. 31, n. 1–3, p. 5–15, jan. 1998.
- IMAI, Y.; MASUMOTO, T.; NAKA, M. Structural Diagrams of the Quaternary 18%Cr-Fe-C-N System. **Journal of the Japan Institute of Metals**, v. 30, n. 8, p. 747–754, 1966.
- IVES, M. ; LU, Y. ; LUO, J. . Cathodic reactions involved in metallic corrosion in chlorinated saline environments. **Corrosion Science**, v. 32, n. 1, p. 91–102, jan. 1991.
- JARGELIUS-PETTERSSON, R. F. . Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 41, n. 8, p. 1639–1664, ago. 1999.
- JARGELIUS-PETTERSSON, R. F. A.; FLYG, J.; WESSMAN, S. The Influence of Nitrogen Alloying on the Pitting and Crevice Corrosion of Austenitic and Duplex Stainless Steels. **Materials Science Forum**, v. 318–320, p. 489–494, out. 1999.
- JOHNSON, K. L. The correlation of indentation experiments. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 18, n. 2, p. 115–126, abr. 1970.

- JOHNSON, K. L. **Contact Mechanics**. 1^o edition, London, Cambridge University Press, 1985.
- KADOWAKI, M. et al. Roles of Interstitial Nitrogen, Carbon, and Boron in Steel Corrosion: Generation of Oxyanions and Stabilization of Electronic Structure. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 8, p. 081503, 5 jan. 2020.
- KARIMOTO, T.; NISHIMOTO, A. Plasma-nitriding properties of cocrfemnni high-entropy alloys produced by spark plasma sintering. **Metals**, v. 10, n. 6, 2020.
- KATO, H.; EYRE, T. S.; RALPH, B. Wear mechanism map of nitrided steel. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, n. 5, p. 1703–1713, maio 1994.
- KLIAUGA, A. M. A layer growth mechanism proposed on studies on a gas nitrided AISI 316 L austenitic stainless steel. **Steel Research**, v. 69, n. 3, p. 102–106, mar. 1998.
- KURELO, B. C. E. S. et al. Tribo-Mechanical Behavior of Films and Modified Layers Produced by Cathodic Cage and Glow Discharge Plasma Nitriding Techniques. **Metals**, v. 13, n. 2, p. 430, 19 fev. 2023.
- LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G. Compound Layer Formation During Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburising. **Surface Engineering**, v. 9, n. 1, p. 69–76, 2 jan. 1993.
- LAUKKANEN, A. et al. Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface, Part III: Fracture toughness calculation and influence of residual stresses. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 12–13, p. 3824–3844, mar. 2006.
- LAWN, B. R. et al. Overview: Damage in brittle layer structures from concentrated loads. **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 12, p. 3019–3036, 31 dez. 2002.
- LAWN, B. R. Fracture and deformation in brittle solids: A perspective on the issue of scale. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 22–29, 3 jan. 2004.
- LEBAN, M. B.; TISU, R. The effect of TiN inclusions and deformation-induced martensite on the corrosion properties of AISI 321 stainless steel. **Engineering Failure Analysis**, v. 33, p. 430–438, 2013.
- LEE, I. The effect of molybdenum on the characteristics of surface layers of low temperature plasma nitrocarburized austenitic stainless steel. **Current Applied Physics**, v. 9, n. 3, p. S257–S261, maio 2009.
- LEI, M. K.; ZHU, X. M. Chemical state of nitrogen in a high nitrogen face-centered-cubic phase formed on plasma source ion nitrided austenitic stainless steel. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 22, n. 5, p. 2067–2070, set. 2004.
- ŁĘPICKA, M.; GRĄDZKA-DAHLKE, M. Direct Current and Pulsed Direct Current Plasma Nitriding of Ferrous Materials a Critical Review. **Acta Mechanica et Automatica**, v. 10, n. 2, p. 150–158, 1 jun. 2016.
- LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1–2, 2000.
- LI, C. .; BELL, T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, n. 6, p. 1527–1547, jun. 2004a.
- LI, C. .; BELL, T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear**, v. 256, n. 11–12, p. 1144–1152, jun. 2004b.
- LI, G. et al. Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 12, p. 2749–

2754, mar. 2008.

LI, L. et al. Low-Temperature Nitrocarburizing of Austenitic Stainless Steel for Combat Corrosion in H₂S Environments. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 51, n. 8, p. 4242–4256, 21 ago. 2020.

LI, X. Y. Joint Second Prize Low Temperature Plasma Nitriding of 316 Stainless Steel – Nature of S Phase and Its Thermal Stability. **Surface Engineering**, v. 17, n. 2, p. 147–152, 2001.

LIM, Y. S.; KIM, J. S.; KWON, H. S. Pitting corrosion of the laser surface melted Alloy 600. **Journal of Nuclear Materials**, v. 336, n. 1, p. 65–72, 2005.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 29 maio 2009.

LUDEMA, K. C. **Friction, Wear, Lubrication**. 1° Edition, New York, CRC Press, 1996.

LUO, Q. et al. Tribological properties and wear mechanisms of DC pulse plasma nitrided austenitic stainless steel in dry reciprocating sliding tests. **Wear**, v. 376–377, p. 1640–1651, abr. 2017.

MALUF, O. “**Influência do roleteamento no comportamento em fadiga de um ferro fundido nodular perlítico**”. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

MALUF, O.; MILAN, M. T.; SPINELLI, D. Effect of Surface Rolling on Fatigue Behavior of a Pearlitic Ductile Cast Iron. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 13, n. 2, p. 195–199, 1 abr. 2004.

MANFRINATO, M. D. “**Influência da nitretação a plasma no comportamento em fadiga dos aços inoxidáveis austeníticos AISI-SAE 304 e 316**”. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MANFRINATO, M. D. et al. Plasma Nitriding Effect on Tribological Behavior of AISI D2 tool steel: Understanding of Wear Rate. **International Journal of Engineering Research and Applications**, v. 22, n. 11, p. 178–185, 2022.

MARTINAVIČIUS, A. et al. Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 60, n. 10, p. 4065–4076, jun. 2012.

MARTINAVIČIUS, A. et al. Atom probe tomography characterization of nitrogen induced decomposition in low temperature plasma nitrided 304L austenitic stainless steel. **Materials Letters**, v. 139, p. 153–156, jan. 2015.

MENESES-AMADOR, A. et al. Contact fatigue performance of cobalt boride coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 353, n. September, p. 346–354, nov. 2018.

MENG, F. et al. The role of TiN inclusions in stress corrosion crack initiation for Alloy 690TT in high-temperature and high-pressure water. **Corrosion Science**, v. 52, n. 3, p. 927–932, 2010.

MESKINIS, S. et al. XPS study of the ultrathin a-C:H films deposited onto ion beam nitrided AISI 316 steel. **Applied Surface Science**, v. 249, n. 1–4, p. 295–302, ago. 2005.

MILAN, M. T. et al. **Metais: Uma Visão Objetiva**. 1° Edição, São Carlos, Editora Suprema, 2004.

MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4215–4218, dez. 2006.

- MITCHELL, D. R. . et al. Characterisation of PI3 and RF plasma nitrided austenitic stainless steels using plan and cross-sectional TEM techniques. **Surface and Coatings Technology**, v. 165, n. 2, p. 107–118, fev. 2003.
- MORETO, J. A. **Estudo da corrosão e corrosão-fadiga em ligas de Al e Al - Li de alta resistência para aplicação aeronáutica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- MORÓN, R. C.; DELGADO-BRITO, A. M.; CAMPOS-SILVA, I. Scratch resistance of cobalt boride layer subjected to a diffusion annealing process. **Materials Letters**, v. 309, p. 131352, fev. 2021.
- MORONA, M. T. **Ensaio eletroquímicos e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável iso 5832-1**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais), Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba, 111 p., 2007.
- MURALI, A. P. et al. Sliding wear behaviour of salt bath nitrided 316LN austenitic stainless steel. **Applied Surface Science Advances**, v. 15, p. 100401, jun. 2023.
- NINGSHEN, S. et al. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 481–496, fev. 2007.
- O'BRIEN, J. M. et al. Plasma (Ion) Nitriding of Steels. In: **ASM Metals Handbook**. [s.l: s.n.]. v. 4.
- O'DONNELL, L. J. et al. Wear maps for low temperature carburised 316L austenitic stainless steel sliding against alumina. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 284–292, 19 maio 2010.
- OKAMOTO, H. The C-Fe (carbon-iron) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 13, n. 5, p. 543–565, 1 out. 1992.
- OLAYA ESPARRAGOZA, G. A.; GUERRERO GALVIS, A.; VELOSA PACHECO, A. Characterizing the Mechanical Properties of Steel AISI-SAE 4140 to Apply a Plasma Nitriding Process. **TECCIENCIA**, v. 13, n. 24, p. 73–80, 9 set. 2019.
- OLEFJORD, I.; WEGRELIUS, L. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels. **Corrosion Science**, v. 38, n. 7, p. 1203–1220, jul. 1996.
- ORDOÑEZ, M. F. C. et al. Microstructure and micro-abrasive wear of sintered yttria-containing 316L stainless steel treated by plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 374, p. 700–712, set. 2019.
- PENG, Y. et al. Effect of low-temperature surface hardening by carburization on the fatigue behavior of AISI 316L austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 769, p. 138524, jan. 2020.
- PEREIRA NETO, J. O. et al. Wear and Corrosion Study of Plasma Nitriding F53 Super duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1241–1252, 22 set. 2016.
- PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Low temperature nitriding, nitrocarburising and carburising of AISI 316L austenitic stainless steel. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 5, n. 2, p. 73–77, 12 jun. 2011.
- PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 2, p. 209–214, jun. 2013.
- PING, J. et al. Structural, tribological and corrosion properties of plasma nitrided-chromized-316L stainless steel in air and artificial seawater. **Surface Topography: Metrology and**

Properties, v. 8, n. 1, 2020.

QIN, X. et al. Erosion-wear and intergranular corrosion resistance properties of AISI 304L austenitic stainless steel after low-temperature plasma nitriding. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 1094–1101, mar. 2017.

RAGHAVAN, V. The Cr-Fe-N-Ni System (Chromium-Iron-Nitrogen-Nickel). **Journal of Phase Equilibria**, v. 18, n. 2, p. 158–172, abr. 1997.

RAMÍREZ, G. et al. A comparative study of the contact fatigue behavior and associated damage micromechanisms of TiN- and WC:H-coated cold-work tool steel. **Tribology International**, v. 88, p. 263–270, ago. 2015.

RESÉNDIZ-CALDERON, C. D. et al. Micro-Abrasion Wear Resistance of Borided 316L Stainless Steel and AISI 1018 Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 11, p. 5599–5609, 16 nov. 2017.

RIAZI, H. et al. Influence of simultaneous aging and plasma nitriding on fatigue performance of 17-4 PH stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 703, p. 262–269, ago. 2017.

RIOFANO, R. M. M. **Efeito dos teores de Si em aços ultra-resistentes e do V em aços ferramenta sinterizados nitretados ionicamente, sobre a resistência à abrasão**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

RIVIÈRE, J. P. et al. Microstructure of expanded austenite in ion-nitrided AISI 316L single crystals. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 19–20, p. 8210–8214, ago. 2007.

ROCHA, E. G.; CAMARINHA, M. G. G.; REIS, D. A. P. Análise fractográfica da liga AA 7075-T6 submetida à fadiga na condição de tratamento RRA e nitretada a plasma. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 28, n. 1, 2023.

RODRIGUES, C. A. D. et al. Effect of titanium nitride (TiN) on the corrosion behavior of a supermartensitic stainless steel. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 1, p. 28–36, jan. 2019.

RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, n. 1–3, p. 231–239, fev. 1996.

SERRA, P. C. et al. Estudo de nitretação a plasma e tratamento duplex em brocas de aço rápido. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 2, 2020.

SHANKAR, P.; SUNDARARAMAN, D.; RANGANATHAN, S. Clustering and ordering of nitrogen in nuclear grade 316LN austenitic stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 254, n. 1, p. 1–8, mar. 1998.

SHIPWAY, P. .; HODGE, C. J. . Microabrasion of glass – the critical role of ridge formation. **Wear**, v. 237, n. 1, p. 90–97, jan. 2000.

SIEGMANN, S.; ABERT, C. 100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop. **Surface and Coatings Technology**, v. 220, p. 3–13, abr. 2013.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3ª edição ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 2010.

SOARES, L. A. DA S. et al. Influência da nitretação a plasma na resistência ao microdesgaste abrasivo e na corrosão ciclica do AISI 304. **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**, v. 47, n. 1, p. 18–24, 2019.

SOMERS, M. A. J. Residual Stress Induced by Nitriding and Nitrocarburizing. In: LU, J. (Editor). **Handbook on Residual Stress**. 1^o edition, Society for Experimental Mechanics Edittor, 126–134, 2005.

SPIES, H.-J. Corrosion behaviour of nitrided, nitrocarburised and carburised steels. In: **Thermochemical Surface Engineering of Steels**. 1^o edition, Elsevier, p. 267–309, 2015

STINVILLE, J. C. et al. Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 12–13, p. 1947–1951, mar. 2010.

STINVILLE, J. C. et al. Modeling of the lattice rotations induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel. **Acta Materialia**, v. 83, p. 10–16, jan. 2015.

STRÓŽ, D.; PSODA, M. TEM studies of plasma nitrided austenitic stainless steel. **Journal of Microscopy**, v. 237, n. 3, p. 227–231, mar. 2010.

SUN, J. et al. Effects of Alloying Elements and Microstructure on Stainless Steel Corrosion: A Review. **Steel Research International**, v. 93, n. 5, p. 2100450, maio 2022.

SUN, Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 168, n. 2, p. 189–194, set. 2005.

SUN, Y.; BELL, T. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear**, v. 218, n. 1, p. 34–42, jun. 1998.

SUN, Y.; HARUMAN, E. Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel. **Vacuum**, v. 81, n. 1, p. 114–119, set. 2006.

SUN, Y.; LI, X.; BELL, T. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. **Surface Engineering**, v. 15, n. 1, p. 49–54, 2 fev. 1999a.

SUN, Y.; LI, X. Y.; BELL, T. X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 19, p. 4793–4802, 1999b.

TABOR, D. The hardness of solids. **Reviews of Physics in Technology**, v. 1, n. 3, p. 145–179, 1 jan. 1970.

TEMPLIER, C. et al. On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16–17, p. 2551–2558, maio 2010.

THAIWATTHANA, S. et al. Mechanical and chemical properties of low temperature plasma surface alloyed 316 austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, v. 18, n. 2, 2002.

TIAMIYU, A. A. et al. Corrosion behavior of metastable AISI 321 austenitic stainless steel: Investigating the effect of grain size and prior plastic deformation on its degradation pattern in saline media. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–18, 2019.

TONG, S.; CHE, H. L.; LEI, M. K. High-resolution TEM characterization of epitaxial passivation for a high nitrogen face-centered-cubic phase formed on AISI 304L austenitic stainless steel in borate buffer solution. **Electrochimica Acta**, v. 393, p. 139075, out. 2021.

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

TRIWIYANTO, A. et al. The Influence of Nitriding Time of AISI 316L Stainless Steel on

Microstructure and Tribological Properties. **Asian Journal of Scientific Research**, v. 6, n. 2, p. 323–330, 15 mar. 2013.

TUCKER, R. C.; INC, P. S. T. **ASM Handbook : Volume 5 - Surface Engineering**. 5° edition, New York, ASM International Publisher, 1994.

UNAL, O.; MALEKI, E.; VAROL, R. Comprehensive analysis of pulsed plasma nitriding preconditions on the fatigue behavior of AISI 304 austenitic stainless steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 28, n. 4, p. 657–664, 12 abr. 2021.

VEHOVAR, L. et al. Investigations into the stress corrosion cracking of stainless steel alloyed with nitrogen. **Materials and Corrosion**, v. 53, n. 5, p. 316–327, maio 2002.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143–144, p. 481–485, dez. 2003.

WANG, J. et al. Influence of time on the microstructure of AISI 321 austenitic stainless steel in salt bath nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 15, p. 3399–3404, mar. 2012.

WANG, K. S.; CHE, H. L.; LEI, M. K. Corrosion-fatigue properties of plasma-based low-energy nitrogen ion implanted AISI 304 L austenitic stainless steel in borate buffer solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 288, p. 30–35, fev. 2016.

WERNER, K. V. et al. Low Temperature Carburizing of Stainless Steels and the Development of Carbon Expanded Austenite*. **HTM Journal of Heat Treatment and Materials**, v. 77, n. 1, p. 3–15, 15 fev. 2022.

WINCK, L. B. et al. Surface nitriding influence on the fatigue life behavior of ASTM A743 steel type CA6NM. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 844–850, out. 2013.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1° edição. São Paulo: Edusp, 2013.

WRIEDT, H. A.; GOKCEN, N. A.; NAFZIGER, R. H. The Fe-N (Iron-Nitrogen) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 8, n. 4, p. 355–377, ago. 1987.

WU, D. et al. Diffusion profiles after nitrocarburizing austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 279, p. 180–185, out. 2015.

XIE, Y.; MIYAMOTO, G.; FURUHARA, T. Nanosized Cr-N clustering in expanded austenite layer of low temperature plasma-nitrided Fe-35Ni-10Cr alloy. **Scripta Materialia**, v. 213, p. 114637, maio 2022.

XIE, Y.; MIYAMOTO, G.; FURUHARA, T. High-throughput investigation of Cr-N cluster formation in Fe-35Ni-Cr system during low-temperature nitriding. **Acta Materialia**, v. 253, p. 118921, jul. 2023.

YANG, W. J. et al. Enhancement of mechanical property and corrosion resistance of 316 L stainless steels by low temperature arc plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 298, p. 64–72, 25 jul. 2016.

YILDIZ, F.; ALSARAN, A. Multi-pass scratch test behavior of modified layer formed during plasma nitriding. **Tribology International**, v. 43, n. 8, p. 1472–1478, ago. 2010.

ZHIDKOV, I. S. et al. XPS characterization of surface layers of stainless steel nitrided in electron beam plasma at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 386, p. 125492, mar. 2020.

ZHU, X. M.; LEI, M. K. Pitting corrosion resistance of high nitrogen f.c.c. phase in plasma

source ion nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1–3, p. 400–403, set. 2000.

ZUM GAHR, K. H. **MICROSTRUCTURE AND WEAR OF MATERIALS**. 1° edition, Amesterdan, Elsevier, 1987.