

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

RICARDO ALEX ZARZYCKI

YAGO MAGALHÃES

**RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL ISO 5832-1 NITRETADO
A PLASMA COM FLUXO PULSADO DE NITROGÊNIO**

CURITIBA

2022

**RICARDO ALEX ZARZYCKI
YAGO MAGALHÃES**

**RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL ISO 5832-1 NITRETADO
A PLASMA COM FLUXO PULSADO DE NITROGÊNIO**

**Scratch resistance of ISO 5832-1 plasma nitrited stainless steel with pulsed
nitrogen flow**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Mecânica da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador(a): Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli.
Coorientador(a): Prof. Dr. Márcio Mafra.

CURITIBA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**RICARDO ALEX ZARZYCKI
YAGO MAGALHÃES**

**RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL ISO 5832-1 NITRETADO
A PLASMA COM FLUXO PULSADO DE NITROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Mecânica da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 24/junho/2022

Euclides Alexandre Bernardelli
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Curitiba

Felipe Augusto de Aguiar Possoli
Mestre
Instituto Federal do Paraná (IFPR) - Campus Jacarezinho

Giuseppe Pintaude
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Curitiba

**CURITIBA
2022**

Dedicado às nossas famílias,
alicerce de nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

Nosso profundo agradecimento à UTFPR, essa rede de servidores e colegas que nos proporcionaram apoio, auxílio e conhecimento, sem os quais não seria possível ter concluído este trabalho.

Agradecimento especial aos professores Dr. Euclides Alexandre Bernardelli e Dr. Márcio Mafra pelos auxílios e orientações dadas no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradecemos aos nossos familiares e amigos por todo o suporte incondicional.

RESUMO

A obtenção de camadas nitretadas com diferentes concentrações de nitrogênio utilizando nitretação a plasma com fluxo pulsado de gás nitrogênio tem se mostrado como uma alternativa promissora para modificação de superfície de aços inoxidáveis austeníticos. Nesse contexto, este trabalho avaliou o efeito de diferentes concentrações de nitrogênio na camada nitretada do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 na resistência ao desgaste, avaliada por meio de ensaio de riscamento. Foram realizadas nitretações com fluxo pulsado de gás nitrogênio utilizando-se dois ciclos com duração de duas horas, o primeiro o 2P0218, com *duty cycle* 10%, e o segundo 2P1010, com *duty cycle* 50%. Durante o tempo de fluxo de gás nitrogênio desligado, permaneciam em fluxo os demais gases empregados no tratamento (hidrogênio e argônio). Uma nitretação com fluxo de gás nitrogênio contínuo (2C), também de duas horas de duração, foi realizada para fins de comparação. As amostras foram submetidas a um ensaio de riscamento de carga progressiva e de carga constante utilizando ponta de diamante geometria Rockwell C, e interferometria óptica. O ensaio de riscamento de carga progressiva empregou cargas de 1 N a 180 N. O ensaio de riscamento de carga constante foi realizado com carregamento de 5 N. As amostras riscadas foram analisadas por DRX, MEV e interferometria óptica. Essas análises mostraram que, em todas as nitretações houve a presença de camadas duplas (γ_N/γ_C) e a camada γ_N é maior para os maiores *duty cycles*, sendo 2C a mais espessa. A mesma tendência pôde ser observada para o deslocamento do pico da austenita para a camada nitretada, sendo ele maior para maiores *duty cycles*, a amostra 2C mostrou maior deslocamento do pico da austenita γ nas análises de DRX, enquanto a 2P0218 mostrou um deslocamento menor do pico, apontando para menores teores de nitrogênio na camada. Análises apontaram que as perdas de volume ocorridas e a espessura de camada removida foram sensivelmente diferentes entre as amostras, sendo a 2C a que menos desgastou, enquanto a 2P0218 teve maior desgaste. A amostra 2P1010 apresentou resultados intermediários. A partir das análises por interferometria óptica, MO e MEV, foi possível observar que o mecanismo predominante no desgaste das camadas nitretadas foi o microsulcamento ao invés do microcorte, pois a deformação plástica das camadas é mais presente que a remoção de material.

Palavras-chave: aço ISO 5832-1; ensaio de riscamento; fluxo pulsado de nitrogênio; desgaste.

ABSTRACT

Obtaining nitrided layers with different concentrations of nitrogen using plasma nitriding method with pulsed nitrogen flow has been shown to be a promising alternative for surface modification of austenitic stainless steels. In this context, this work evaluated the effect of different concentrations of nitrogen in the nitrided layer of ISO 5832-1 austenitic stainless steel on wear resistance, evaluated by means of a scratch test. Nitriding was performed with pulsed nitrogen flow using two cycles lasting two hours, the first 2P0218, with 10% duty cycle, and the second 2P1010, with 50% duty cycle. During the time the nitrogen gas flow was turned off, the other gasses used in the treatment (hydrogen and argon) remained flowing in the reactor. A plasma nitriding with continuous nitrogen flow (2C), lasting two hours also, was performed for comparison purposes. The samples were subjected to a progressive load and constant load scratching test using Rockwell C geometry diamond tip. The progressive load scratching test used loads from 1 N to 180 N. The constant load scratching test was carried out with a load of 5 N. The scratched samples were analyzed by XRD, SEM and optical interferometry. These analyzes showed that, in all nitriding cycles, there was the presence of double layers (γ_N/γ_C) and the γ_N layer is greater for the highest duty cycles, with 2C being the thickest. The same trend could be observed for the displacement of the austenite peak of the nitrided layer, being it higher for higher duty cycles, the 2C sample showed a greater displacement of the γ austenite peak in the XRD analysis, while 2P0218 showed a smaller peak displacement, indicating for lower nitrogen contents in the layer. Analyzes showed that the volume losses that occurred and the layer thickness removed were significantly different between the samples, with 2C being the one that was the least subject to wear, while 2P0218 had the highest rate of wear. Sample 2P1010 showed intermediate results. From all these analyzes, it was possible to observe that the predominant mechanism in the wear of the nitrided layers was micro grooving instead of micro cutting, since the plastic deformation of the layers is more present than the removal of material.

Keywords: ISO 5832-1 steel; plasma nitriding; pulsed nitrogen flow; scratch test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aspecto superficial das amostras sem tratamento e nitretada após ensaios de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% m.	17
Figura 2 - Comparação de microdureza superficial de amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L não tratadas e nitretadas a 430 °C para diferentes condições de tratamento	17
Figura 3 - Comparação das espessuras de camada nitretada de amostras AISI 316L nitretada a 430 °C para diferentes condições de nitretação.....	18
Figura 4 - Morfologia de corrosão de amostras de aço AISI 316L não nitretada (a) e nitretadas a 430 °C por 0 h (b), 3,5 h (c) e 5 h (d) após uma voltametria linear em solução de NaCl 5% m.....	19
Figura 5 - Valores de microdureza superficial das amostras não tratada (EF) e nitretadas a 540 °C para diferentes tempos de nitretação.....	20
Figura 6 - Espessura de camada nitretada de amostras AISI 316L nitretadas a 540 °C por diferentes tempos de nitretação.....	20
Figura 7 - Esquema de identificação das condições de processamento das amostras	21
Figura 8 - Micrografias obtidas via MEV da seção transversal das amostras nitretadas 2C e 2P1010, evidenciando as camadas nitretadas formadas	22
Figura 9 - Micrografias por MEV da seção transversal das amostras 2P0218 e 2P1010, alinhadas de modo a se permitir a comparação visual das camadas nitretadas.	22
Figura 10 - Dureza por profundidade de penetração dos tratamentos de duas horas, contínuo e pulsados.....	23
Figura 11 - Comparação da dureza por profundidade de penetração das amostras 2C e 2P1010	23
Figura 12 - Os 4 elementos do sistema tribológico.....	24
Figura 13 - Desgaste abrasivo descritivo conforme glossário proposto por Pintaude (2021).....	25
Figura 14 - Exemplos dos modos de desgaste abrasivo, com mecanismo conceitual e imagem por MEV: a) rolagem; b) riscamento	25
Figura 15 - Micromecanismos de desgaste	26
Figura 16 - Ilustração do ensaio de riscamento	27
Figura 17 - Superfície da trilha de desgaste do aço inoxidável martensítico nitretado a plasma em baixa temperatura (300 °C, 350 °C e 400 °C) por tempos de 6 h a 24 h para cargas de 8 N e 15 N. Nota-se que houve o aparecimento de trincas nas trilhas de 15 N	28
Figura 18 - Perfil de nanodureza das amostras de aço martensítico Fe–13%Cr–3%Ni–Mo sem tratamento (substrato) e nitretadas	29
Figura 19 - Esquema de identificação das condições de processamento das amostras	30
Figura 20 - Fluxograma de processos realizados	31
Figura 21 - Demonstração gráfica do processo de nitretação com as temperaturas correlacionadas com o tempo de processo	33
Figura 22 - Ilustração da seção transversal obtida por Interferometria Óptica de uma amostra riscada, indicando as medidas de profundidade, largura e profundidade do risco na seção	36

Figura 23 - Micrografia óptica do corte transversal das amostras nitretadas, evidenciando a formação das camadas. Ataques por água-régia por 40 segundos	38
Figura 24 - Difração de Raios-X das amostras em estado solubilizado e nitretadas com as três diferentes condições de pulsos de gás nitrogênio	41
Figura 25 - Coeficiente de atrito (COF) em função da carga progressiva aplicada no ensaio de riscamento das amostras	42
Figura 26 – Micrografias ópticas das regiões dos riscos do ensaio de riscamento sob carga progressiva nas amostras para quatro cargas distintas: 5N, 30 N, 75 N e 165 N	43
Figura 27 - Microscopia óptica do risco de carga progressiva na amostra 2P0218, podendo-se notar a existência de trincas semicirculares na região correspondente à carga de ~5 N	44
Figura 28 - Coeficiente de atrito (COF) em função do deslocamento no ensaio de riscamento sob carga constante (5 N) das amostras	45
Figura 29 - Gráfico comparativo entre as amostras para nível de severidade (h_2/E_c), fator de abrasão (F_{ab}), resistência ao riscamento (H_s) e resistência ao desgaste (H_s/F_{ab})	46
Figura 30 - Imagem de topo obtidas por MEV, apresentando em detalhes a trilha de desgaste feita com carga constante de 5 N nas amostras nitretadas .	47
Figura 31 - Imagem obtida por MEV do corte transversal da trilha de desgaste com carga constante de 5N na amostra 2C, apresentando trinca na camada nitretada	48
Figura 32 - Imagem feita por MEV do corte transversal da trilha de desgaste da amostra 2P1010	49
Figura 33 - Imagem obtida por MEV do corte transversal da trilha de desgaste com carga constante de 5 N da amostra 2P0218	49
Figura 34 - Gráfico comparativo entre as amostras para volume gasto (V_G), volume perdido (V_P), espessura média perdida (E_P) e espessuras percentual perdida (E_P/E_c).....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de microdureza e espessura de camada com relação a temperatura de nitretação para os aços AISI 304L e AISI 316L nitretados por 3 h	19
Tabela 2 - Relação de espessuras e durezas das camadas nitretada com diferentes condições de nitretação de 2 h	22
Tabela 3 - Composição do aço utilizado (ISO 5832-1).....	30
Tabela 4 - Especificação dos ciclos realizados	33
Tabela 5 - Espessuras de camadas das amostras nitretadas	39
Tabela 6 - Valores oriundos da medição de espessura das camadas, do ensaio de riscamento sob carga constante de 5 N, da interferometria óptica e dos cálculos envolvidos para estimar a resistência das camadas ao riscamento ...	45

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivo geral	14
1.2	Objetivos específicos	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Aço inoxidável ISO 5832-1	15
2.2	Nitretação a plasma	16
2.2.1	Nitretação a plasma com fluxo contínuo de N ₂	16
2.2.2	Nitretação a plasma com fluxo pulsado N ₂	21
2.3	Desgaste	24
2.3.1	Desgaste abrasivo.....	26
2.3.2	Ensaio de riscamento linear	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Material	30
3.2	Métodos	31
3.2.1	Preparo das amostras	31
3.2.2	Nitretação a plasma.....	32
3.2.3	Preparação metalográfica	34
3.2.4	Ensaio de riscamento	34
3.2.5	MEV, MO e Interferometria Ótica	35
3.2.6	Difratometria de raios-X (DRX).....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	Camadas nitretadas	38
4.2	Análise por difração de raios-X	41
4.3	Resistência ao riscamento	42
4.3.1	Comportamento tribológico sob carga progressiva	42
4.3.2	Comportamento tribológico sob carga constante	45
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	53
	REFERÊNCIAS	54
	ANEXO A - Apoio aos trabalhos de conclusão de cursos	58

1 INTRODUÇÃO

Desgaste, fadiga e corrosão são os principais problemas industriais que promovem paradas para manutenção e substituição de peças, além de queda na eficiência das operações. A adequação, por meio de materiais e processos, das peças para operação em condições severas de trabalho é objeto de interesse industrial e, conseqüentemente, de constante estudo. Em atividades como britagem e moagem o desgaste pode gerar um custo equivalente a 50% de todo o processo (ALDRICH, 2013).

Comparados aos aços carbono, os austeníticos se destacam por sua resistência à corrosão (REIS; DURANTE, 2015). No entanto, os aços inoxidáveis austeníticos, por possuírem baixos teores de carbono em sua composição, apresentam baixa dureza em relação a aços de alto carbono. Como esta propriedade está diretamente relacionada à resistência ao desgaste e à fadiga, a utilização de aços inoxidáveis sem pós-processamento incorre na problemática de desgaste e fadiga (SPHAIR, 2017).

Existem diversos tratamentos que buscam a alteração das características da superfície do metal base (KUMAR *et al.*, 2001), por meio da formação de uma camada que garanta um aumento da resistência ao desgaste do componente. Na engenharia de superfícies, os tratamentos termoquímicos como o de cementação, modificação composicional por laser e nitretação a plasma já obtêm destaque há décadas (DENTON, 1990), por proporcionarem melhorias nas propriedades da superfície dos componentes de acordo com sua aplicação.

Desenvolvida independentemente por J.J. Egan (1931), nos Estados Unidos, e Berghaus (1932), na Suíça, a nitretação a plasma recebeu ampla aceitação industrial em detrimento dos outros processos devido a flexibilidade no controle dos parâmetros do processo, a não-emissão de resíduos poluentes (DENTON, 1990), a estabilidade dimensional, a eliminação de operações secundárias, a possibilidade de tratamentos em baixas temperaturas e uma menor alteração do acabamento superficial (BOYER, 1987).

Por muito tempo, trabalhou-se, na nitretação a plasma, apenas com fluxo contínuo de nitrogênio, no entanto, apesar do bom controle da formação da camada em função dos diversos parâmetros de nitretação a plasma, um outro parâmetro até então não estudado é a utilização de fluxo pulsado de gases. Devido a isto, nos últimos

anos alguns autores se propuseram a estudar os efeitos do uso de fluxo pulsado de gás nitrogênio e concluíram que a correta manipulação dos parâmetros de fluxo e tempo possibilita controlar as propriedades da camada nitretada (DOS REIS *et al.*, 2020; SPHAIR, 2017; VIANNA *et al.*, 2020).

Em seu trabalho sobre a nitretação por plasma de aço inoxidável austenítico com fluxo pulsado de nitrogênio, Sphair (2017) obteve em seus resultados que pulsando o fluxo de gás nitrogênio foi possível controlar a formação das camadas nitretadas no que tange ao seu crescimento, dureza, expansão do reticulado cristalino e teor de nitrogênio na camada e, embora a autora tenha mostrado que a fragilidade das camadas tende a diminuir com a redução do *duty cycle*, ainda são necessários análises adicionais que avaliem o comportamento destas camadas em relação ao desgaste. Os resultados obtidos por Vianna *et al.* (2020), que realizaram tratamentos similares à uma temperatura de 425 °C, corroboram os resultados de Sphair (2017) indicando redução da fragilidade e da precipitação de nitretos de cromo na camada por meio do controle do fluxo de N₂ durante a nitretação.

Neste contexto, surge a necessidade de avaliar a influência do fluxo pulsado de gás nitrogênio no comportamento tribológico sob riscamento do aço inoxidável ISO 5832-1 nitretado por plasma em baixas temperaturas (< 500 °C).

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento tribológico sob riscamento do aço inoxidável ISO 5832-1 nitretado por plasma a 400°C por 2 h utilizando diferentes condições de fluxo pulsado de gás nitrogênio.

1.2 Objetivos específicos

- Comparar a morfologia das trilhas de desgaste quanto ao microsulcamento, formação de trincas e *pile ups*, buscando avaliar qualitativamente o desempenho sob ensaio de riscamento das amostras nitretadas com os diferentes fluxos pulsados utilizados;
- Comparar a dureza ao riscamento e resistência a abrasão entre os ciclos de nitretação com diferentes *duty cycles*;
- Avaliar e comparar os volumes removidos e perdidos no ensaio de riscamento das diferentes amostras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão introduzidos os referenciais teóricos pertinentes como o aço adotado para este estudo, sua normatização, composição química e características microestruturais. Também será contextualizado o processo de nitretação por plasma, tanto contínuo quanto pulsado, visando trazer um panorama a respeito do processo e definir conceitos importantes, como o do *duty cycle*, além de trazer experimentos e resultados presentes na literatura a respeito do que pode ser esperado da nitretação a plasma. Por fim, serão explicados alguns conceitos chave a respeito de desgaste, principalmente do desgaste abrasivo, utilizando-se de um glossário proposto por Pintaude (2021), e como pode ser simulado por meio de um ensaio de riscamento.

2.1 Aço inoxidável ISO 5832-1

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem maior resistência à corrosão, mesmo em meios altamente agressivos aos aços carbono (BATENI *et al.*, 2006), além de serem amplamente utilizados em aplicações criogênicas, ou seja, em baixa temperatura (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

A norma ISO 5832 parte 1 (2016), equivalente a ASTM F138 (2013), especifica aços inoxidáveis austeníticos conformados (*wrought stainless steels*) para o uso biomédico, notadamente em próteses, órteses e implantes cirúrgicos. Estas normas especificam um aço inoxidável austenítico, de composição química similar ao AISI 316L, porém com especificidades em relação à microestrutura e resistência mecânica (MATOS *et al.*, 2020; ASTM F138, 2013). A normatização da microestrutura exige que este aço apresente uma microestrutura austenítica, homogênea, de grãos refinados e presença reduzida de inclusões. É um consenso que características como essas aumentam bastante a resistência à fadiga (ABUD *et al.*, 2012 apud MATOS *et al.*, 2020), um atributo fundamental para próteses, contribuindo para um tempo de uso prolongado e menor prejuízo à qualidade de vida no paciente (MATOS *et al.*, 2020).

O ISO 5832-1 contém teores de carbono inferiores a 0,03% e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) na temperatura ambiente, impossibilitando endurecimento por meio de tratamento térmico de têmpera (TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2010). Devido a isso, a utilização de tratamentos termoquímicos como a nitretação a plasma é uma seleção propícia para o aço ISO 5832-1 (DONG, 2010).

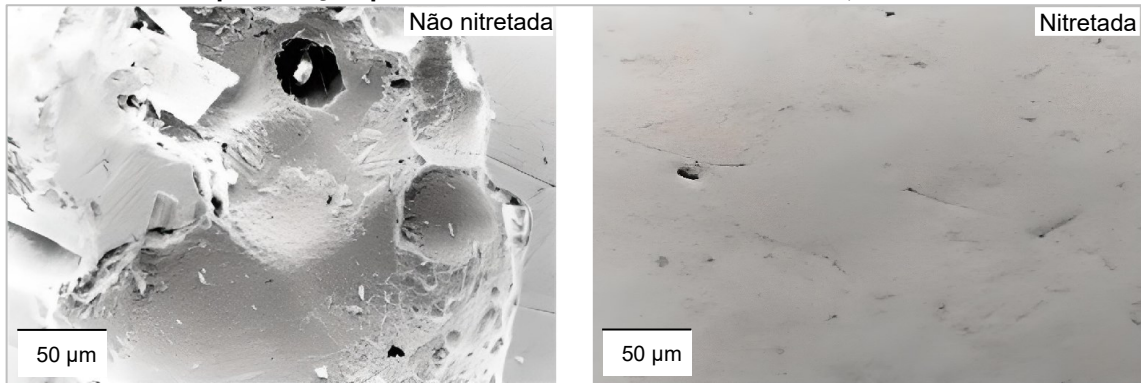
2.2 Nitretação a plasma

A técnica de nitretação a plasma foi desenvolvida recentemente, quando comparada com outras técnicas de tratamentos termoquímicos, e desde então, tem se explorado seu potencial, especialmente para o tratamento de aços inoxidáveis austeníticos (MENTHE *et al.*, 2000). Isto se deve ao fato desta técnica permitir a realização do tratamento em temperaturas mais baixas (inferiores a 500 °C) se comparada à nitretação líquida e gasosa, possibilitando diminuir ou até evitar a precipitação de compostos como nitretos de cromo nas zonas de difusão e, conseqüentemente, a diminuição da resistência à corrosão desses aços (TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2010). Os resultados obtidos com a nitretação a plasma variam principalmente com o tempo e temperatura de tratamento (FOSSATI *et al.*, 2006; LI; WANG, Z.; WANG, L., 2014; REIS; DURANTE, 2015; SOUZA *et al.*, 2010). Além disso, estudos (SPHAIR, 2017; VIANNA *et al.*, 2020) indicam que a variação do fluxo de gás nitrogênio influencia na dureza e espessura da camada nitretada, os quais serão abordados neste trabalho.

2.2.1 Nitretação a plasma com fluxo contínuo de N₂

A nitretação a plasma contínua trata-se do processo de nitretação em que o gás nitrogênio é disponibilizado sem interrupção durante todo o período do tratamento de superfície (LIANG *et al.*, 2000). Os autores ao estudarem as propriedades de desgaste e corrosão do aço AISI 304 nitretado a plasma em 420 °C por 70 min, obtiveram como resultados uma camada de 7-8 µm de espessura e um aumento de dureza superficial de 320 HV para 1500 HV, além de uma melhora da resistência à corrosão nos ensaios de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% m. (em massa), quando comparada com a amostra sem tratamento. Essa melhora na resistência à corrosão é evidenciada na Figura 1, comparando as superfícies de uma amostra sem tratamento com uma amostra nitretada, ambas submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% em massa. Segundo os autores, a corrosão por pites foi observada apenas na amostra não nitretada, com pites de tamanho médio entre 250 e 300 µm na superfície.

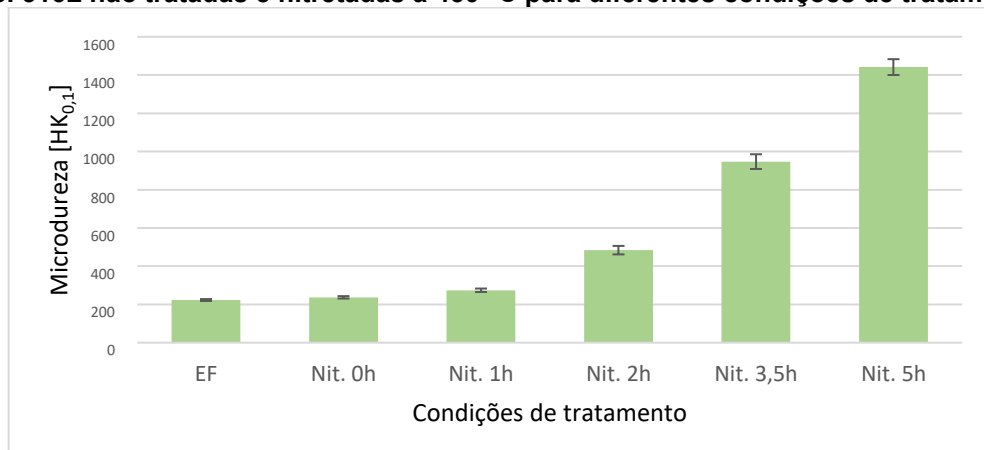
Figura 1 - Aspecto superficial das amostras sem tratamento e nitretada após ensaios de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% m.



Fonte: Adaptado de Liang *et al.* (2000)

Em seus estudos com aço AISI 316L, Fossati *et al.* (2006) analisaram a influência do tempo, variando-o entre 0-5 h, nas propriedades do aço inoxidável pós tratamento de nitretação a plasma em 430 °C. Todas as amostras passaram pela etapa de *sputtering* em 380 °C e, logo após, tiveram a temperatura elevada para 430° para o início do processo de nitretação. O tratamento de 0 h também passou pelas mesmas etapas, porém teve a alimentação desligada e a câmara do reator evacuada logo após atingir os 430 °C. Na Figura 2 consta as durezas superficiais obtidas pelos autores para as amostras nitretadas em diferentes condições de tratamento. Segundo os autores, as amostras nitretadas apresentaram maior dureza superficial quando comparadas às amostras não tratadas e, além disso, os valores de microdureza aumentam à medida que se aumenta o tempo de tratamento, sendo que para o maior tempo utilizado (5 h) a dureza da camada aumentou 6 vezes em relação à condição não tratada.

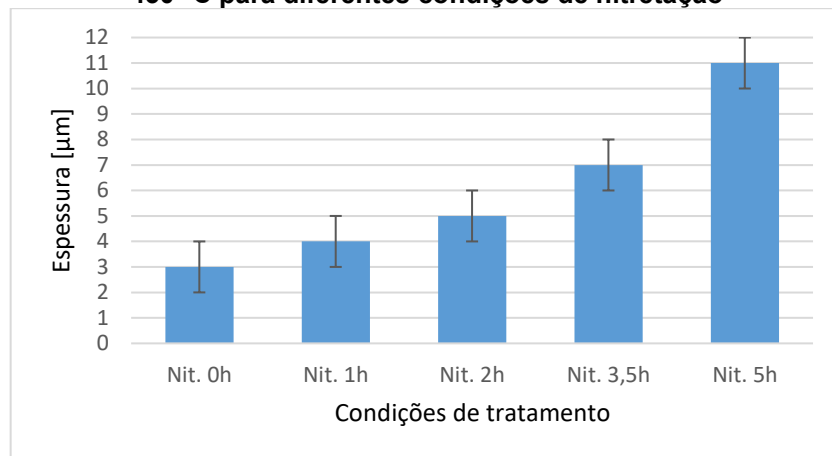
Figura 2 - Comparação de microdureza superficial de amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L não tratadas e nitretadas a 430 °C para diferentes condições de tratamento



Fonte: Adaptado de Fossati *et al.* (2006)

Segundo os autores, a dureza superficial de uma estrutura em camadas está diretamente relacionada com a dureza das diferentes camadas e de sua própria espessura, sendo que o valor de dureza medido será maior para as camadas modificadas de maiores espessuras e durezas. Além disso, a dureza do substrato influencia no valor de dureza medido, sendo que quanto maior a espessura da camada modificada, menor a influência do substrato nessa medida. As espessuras da camada nitretada obtidas para essas condições são apresentadas na Figura 3, onde se observa um aumento da espessura à medida que se aumenta o tempo de tratamento.

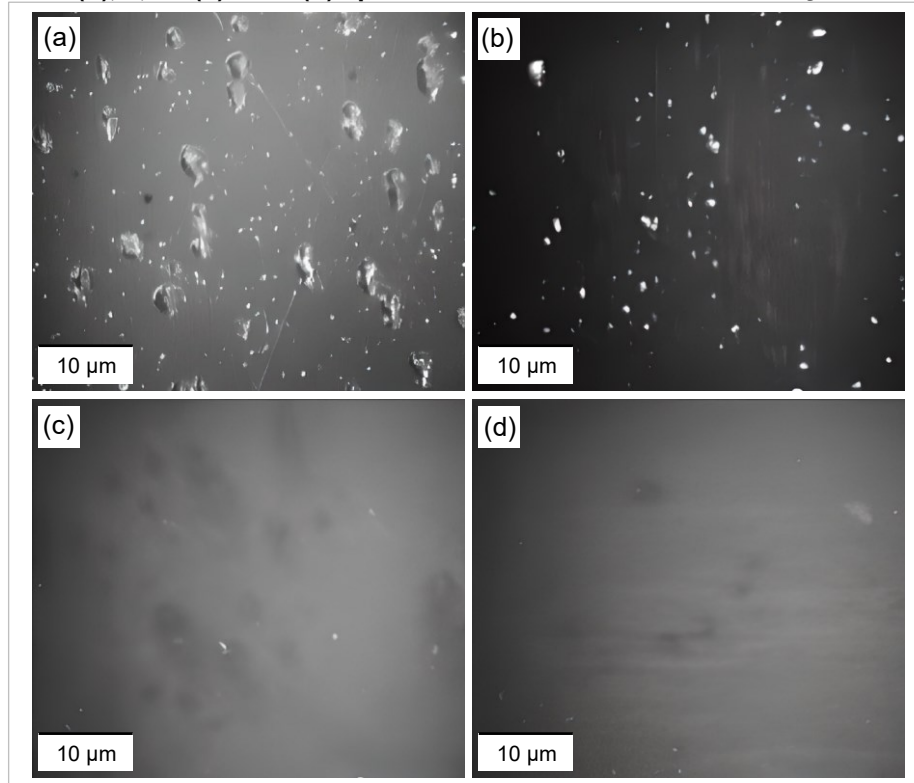
Figura 3 - Comparação das espessuras de camada nitretada de amostras AISI 316L nitretada a 430 °C para diferentes condições de nitretação



Fonte: Adaptado de Fossati *et al.* (2006)

No que diz respeito a corrosão, os resultados apresentados pelos autores corroboram com os resultados obtidos por Liang *et al.* (2000), onde se observa o aumento da resistência à corrosão nas amostras nitretadas. Além disso, a resistência à corrosão aumentou com o aumento do tempo de tratamento. Na Figura 4 é apresentada a morfologia típica de corrosão da amostra não nitretada e das amostras nitretadas após testes de polarização. Segundo os autores, a amostra não nitretada apresenta muitos pites profundos de corrosão quando comparada com as amostras nitretadas que, por sua vez, apresentam uma quantidade de dano significativamente menor. Para nitretações de tempos mais altos, as dimensões e densidade dos pites de corrosão diminuem a ponto das amostras nitretadas por 5 h parecerem praticamente sem danos. Além disso, os autores chamam a atenção para o tratamento de nitretação de 0 h, pois para esta condição observa-se uma sensível redução da quantidade de avarias causadas por pites quando comparada com amostra não nitretada.

Figura 4 - Morfologia de corrosão de amostras de aço AISI 316L não nitretada (a) e nitretadas a 430 °C por 0 h (b), 3,5 h (c) e 5 h (d) após uma voltametria linear em solução de NaCl 5% m.



Fonte: Adaptado de Fossati *et al.* (2006)

Visto a variação com o tempo, (GONTIJO *et al.*, 2007) analisaram a variação das características ocasionadas pelo tratamento com relação a temperatura (350-500 °C) em dois aços diferentes AISI 304L e 316L nitretados por 3 h. Os valores de dureza e espessura de camada obtidos são apresentados na Tabela 1, onde se nota o aumento da microdureza e da espessura da camada nitretada à medida que se aumenta a temperatura de nitretação.

Tabela 1 - Valores de microdureza e espessura de camada com relação a temperatura de nitretação para os aços AISI 304L e AISI 316L nitretados por 3 h

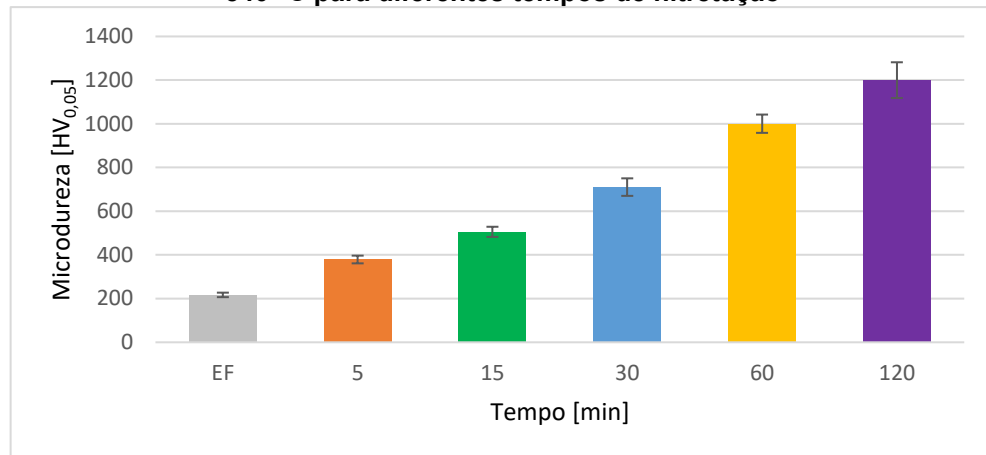
Temperatura de nitretação [°C]	Microdureza [Hv]		Espessura de camada [µm]	
	AISI 304L	AISI 316L	AISI 304L	AISI 316L
350	630	420	2,6	1,6
400	860	840	6,5	4,6
450	1260	1240	12,1	8,0
500	1440	1400	36,4	26,1

Fonte: (Gontijo *et al.*, 2007)

Uma tentativa de aumentar a eficiência do tratamento de nitretação superficial é proposta por (LI; WANG, Z.; WANG, L., 2014). Nesse trabalho os autores propõem que se trabalhe com temperaturas mais elevadas (540 °C) a fim de se reduzir o tempo do processo (0-2 h).

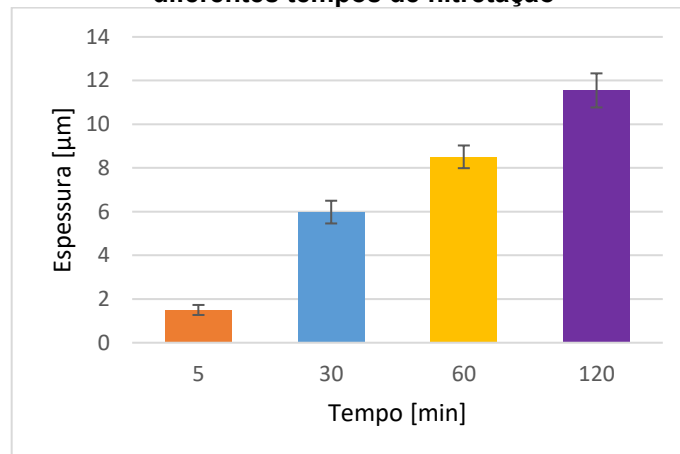
Os resultados obtidos, de fato, apontam para o aumento da microdureza e da espessura da superfície à medida em que se aumenta o tempo de tratamento, como é possível observar na Figura 5 e Figura 6.

Figura 5 - Valores de microdureza superficial das amostras não tratada (EF) e nitretadas a 540 °C para diferentes tempos de nitretação



Fonte: Adaptado de (LI; WANG, Z.; WANG, L., 2014)

Figura 6 - Espessura de camada nitretada de amostras AISI 316L nitretadas a 540 °C por diferentes tempos de nitretação



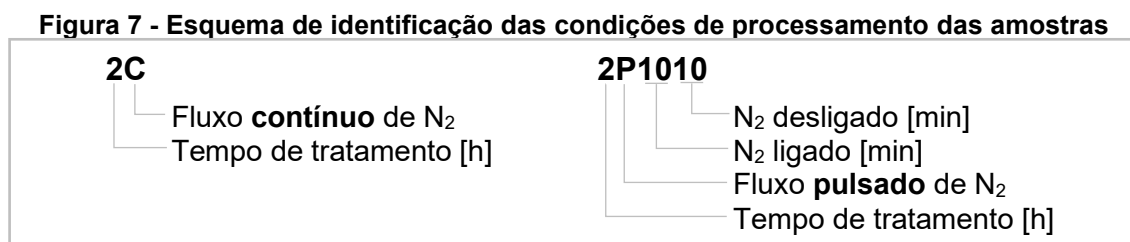
Fonte: Adaptado de (LI; WANG, Z.; WANG, L., 2014)

Pelos trabalhos apresentados nessa seção, fica evidente a possibilidade de se controlar determinadas características da camada nitretada, como microdureza e espessura, por meio da manipulação de alguns parâmetros do processo de nitretação, como temperatura e tempo. Neste contexto, a variação da disponibilidade de N₂ ao longo do processo de nitretação se mostra como outro parâmetro de controle para a formação da camada nitretada e suas características.

2.2.2 Nitretação a plasma com fluxo pulsado N₂

Até então, todos trabalhos citados anteriormente realizaram seus experimentos utilizando fluxo contínuo de gás nitrogênio, porém novas linhas de pesquisas que surgiram recentemente, sugerem que com um tratamento realizado com pulsos pulsado do gás é possível obter espessuras de camada e dureza equivalentes aos de fluxo contínuo, porém obtendo camadas com menor fragilidade (SPHAIR, 2017). Em suas análises, a autora avaliou as espessuras de camadas e durezas utilizando diferentes pulsos de nitretação e comparou esses dados com os obtidos para um fluxo contínuo, observando ser possível controlar os parâmetros da camada nitretada, como a espessura, dureza e concentração de nitrogênio. Vianna *et al.* (2020), que trabalharam com fluxo pulsado em 425 °C, obtiveram resultados que corroboram com os de Sphair (2017), além de observarem também que não foi possível inibir a precipitação de nitretos de cromo nos tratamentos realizados a 450 °C em trabalhos anteriores (DOS REIS *et al.*, 2020). Segundo Vianna *et al.* (2020), seus resultados corroboram Sphair (2017) e Dos Reis *et al.* (2020), além de que numa temperatura menor o fluxo pulsado de nitrogênio possibilita uma redução da precipitação de nitretos de cromo no material.

A Figura 7 apresenta a nomenclatura adotada por Dos Reis *et al.* (2020) e Sphair (2017) para as amostras de cada ciclo.



Fonte: Adaptado de Dos Reis *et al.* (2020)

Um parâmetro importante na nitretação pulsada é o *duty cycle*, que informa a porcentagem do tempo que a amostra foi exposta ao gás nitrogênio durante o ciclo de nitretação apresentado na Equação 1.

$$duty\ cycle\ (\%) = \frac{\text{tempo com fluxo de } N_2 \text{ no ciclo}}{\text{tempo total do ciclo}} \times 100 \quad 1$$

A Tabela 2 apresenta os resultados encontrados por Sphair (2017) nos ciclos de nitretação com duração de duas horas e temperatura de 400 °C do aço AISI 316L.

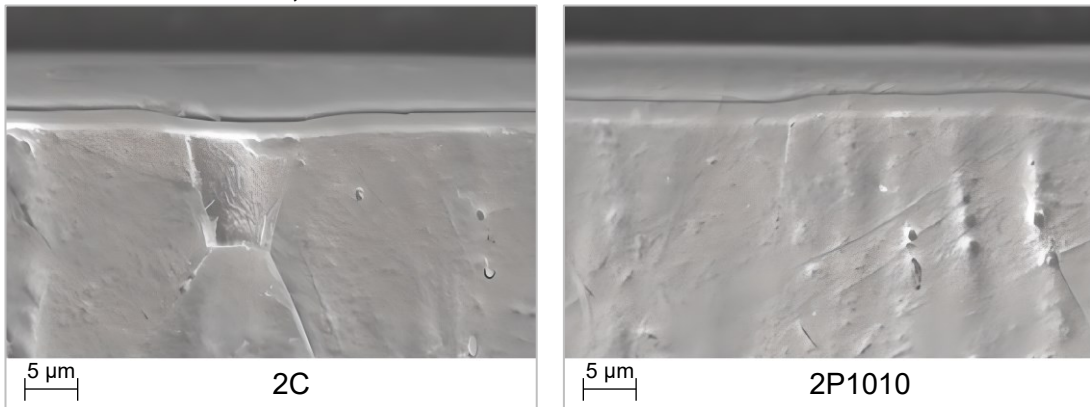
Tabela 2 - Relação de espessuras e durezas das camadas nitretada com diferentes condições de nitretação de 2 h

Amostra	Espessura de camada superficial [μm]	Dureza superficial média [GPa]
EF	(não nitretada)	$3,9 \pm 0,3$
2C	$2,9 \pm 0,09$	$12,9 \pm 1,3$
2P1010	$4,6 \pm 0,3$	$11,9 \pm 0,7$
2P0218	$4,7 \pm 0,3$	$8,4 \pm 1,2$

Fonte: Adaptado de Sphair (2017)

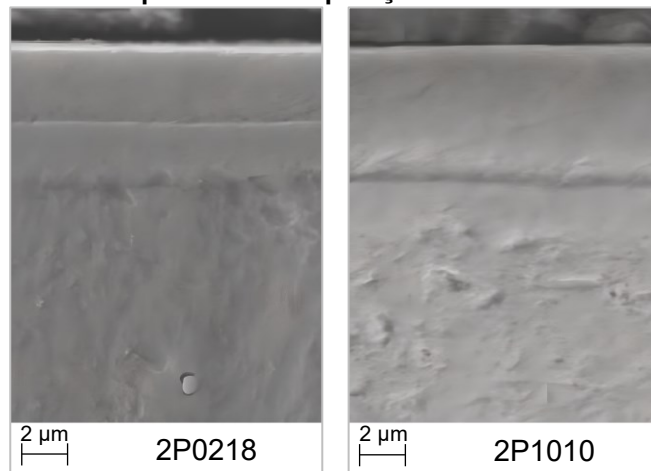
Na Figura 8 pode-se observar as espessuras de camada do ciclo contínuo (2C) e de *duty cycle* 50% (2P1010) vistas por MEV e, na Figura 9, compara-se diretamente as espessuras entre os ciclos de *duty cycle* 10% (2P0218) e 50% (2P1010). Observa-se também a presença de camada dupla nos três ciclos de nitretação, sendo a camada externa austenita rica em nitrogênio (γ_N) e a interna austenita rica em carbono (γ_C).

Figura 8 - Micrografias obtidas via MEV da seção transversal das amostras nitretadas 2C e 2P1010, evidenciando as camadas nitretadas formadas



Fonte: Adaptado de Sphair (2017)

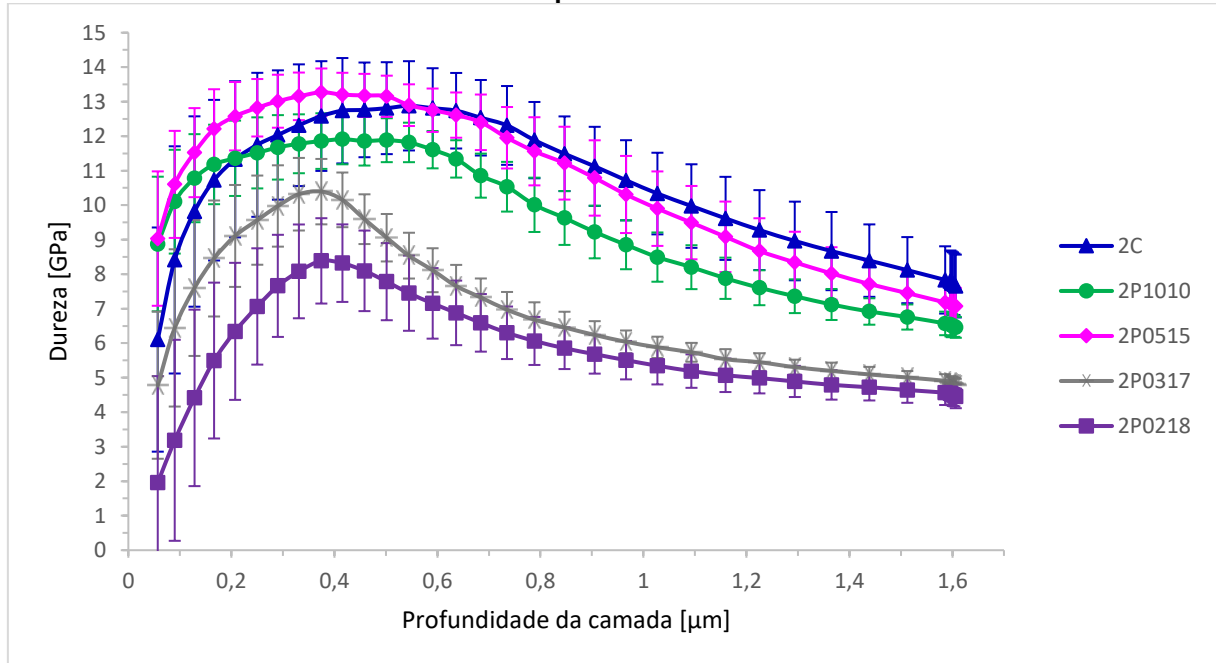
Figura 9 - Micrografias por MEV da seção transversal das amostras 2P0218 e 2P1010, alinhadas de modo a se permitir a comparação visual das camadas nitretadas.



Fonte: Adaptado de Sphair (2017)

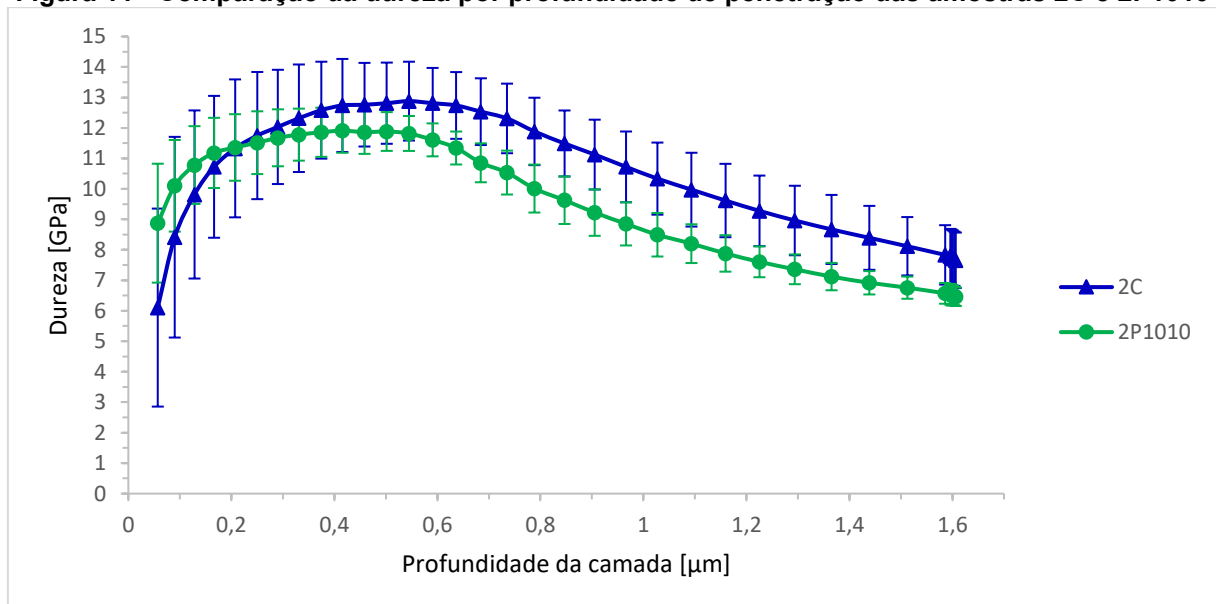
Outra análise importante é a dureza da camada nitretada, que permite avaliar a influência do tratamento de nitretação no material. Na Figura 10, tem-se a comparação de perfis de dureza em amostras nitretadas por 2 horas com diversos *duty cycles*. Na Figura 11 existe a comparação entre o ciclo contínuo e *duty cycle* 50%.

Figura 10 - Dureza por profundidade de penetração dos tratamentos de duas horas, contínuo e pulsados



Fonte: Adaptado de Sphair (2017)

Figura 11 - Comparação da dureza por profundidade de penetração das amostras 2C e 2P1010



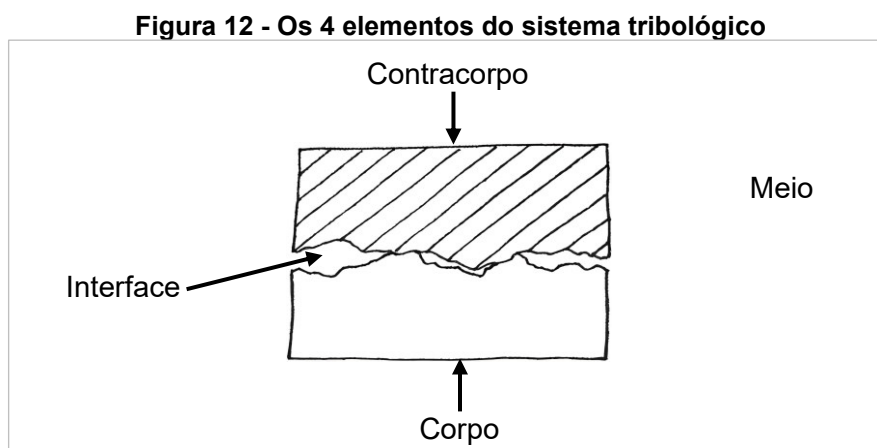
Fonte: Adaptado de Sphair (2017)

As Figuras Figura 10 e Figura 11 traçam um panorama bastante completo do perfil de dureza das camadas nitretadas com ciclos de duas horas em diversos *duty cycles*. Em posse destes dados é possível visualizar que *duty cycles* de 100%, 50% e 25% - como visto nas amostras 2C, 2P1010 e 2P0515 - apresentam perfis de dureza bastante similares, mesmo as amostras 2P1010 e 2P0515 tendo sido expostas a $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$, respectivamente, do fluxo total de gás nitrogênio durante o tratamento de nitretação. Sphair (2017) também observou que para os *duty cycles* de 50% e 25% as propriedades da camada nitretada, bem como suas espessuras, foram muito similares às da amostra de fluxo contínuo de N₂, concluindo que, no âmbito industrial, isso é bastante vantajoso, pois podem-se obter camadas de mesmas propriedades com tratamentos que usem de 25% a 50% do volume de nitrogênio utilizado no fluxo contínuo.

Vista a possibilidade de se manipular algumas características da camada nitretada, como microdureza e espessura, por meio do pulsar de N₂ durante a nitretação, surge a necessidade de se analisar o comportamento das amostras nitretadas por este método quanto à resistência ao desgaste, outra característica importante. Para tanto, uma revisão direcionada sobre desgaste se faz necessária.

2.3 Desgaste

A Tribologia é a ciência que estuda a interação entre superfícies com movimento relativo entre si e abrange as áreas do atrito, lubrificação e desgaste (HUTCHINGS, 1992). Na Figura 12 está apresentado um esquema do sistema tribológico, que auxiliará em algumas definições propostas a seguir.

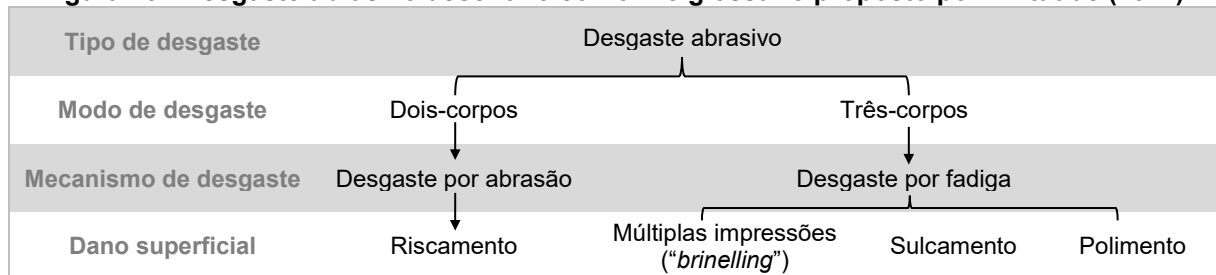


Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987)

O desgaste pode ser definido como perda de volume na superfície de um material devido a interação entre duas superfícies e o meio (ASM Handbook, 2000).

A perda de material devido ao desgaste é atribuída a alguns mecanismos distintos de desgaste (ALDRICH, 2013) que podem ser classificados conforme o tipo, o modo, o mecanismo atuante ou o dano causado (PINTAUDE, 2021). Como exemplo desta classificação proposta por Pintaude pode-se dividir o desgaste abrasivo como mostrado na Figura 13.

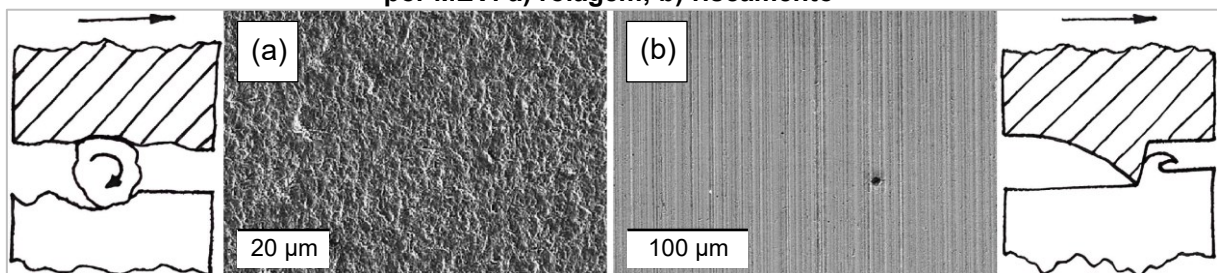
Figura 13 - Desgaste abrasivo descritivo conforme glossário proposto por Pintaude (2021)



Fonte: Adaptado de Pintaude (2021)

Dos modos de desgaste tratados na Figura 13, temos dois exemplos, apresentados na Figura 14. Na Figura 14.a, está apresentado o desgaste por rolamento, que se caracteriza quando partículas abrasivas estão livres entre duas superfícies e descrevem um movimento de rolamento sobre elas (HUTCHINGS, 1992), já na Figura 14.b está apresentado o desgaste por riscamento, que ocorre quando partículas abrasivas são esfregadas diretamente sobre a superfície, causando um desgaste mais severo, ambos os modos de desgaste não são exclusivos e podem acontecer simultaneamente (HUTCHINGS, 1992). É possível, inclusive, que em testes de microabrasão um modo de desgaste de três-corpos produza resultados de riscamento esperados para um modo de dois-corpos, dependendo da carga normal aplicada e do tipo de abrasivo (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

Figura 14 - Exemplos dos modos de desgaste abrasivo, com mecanismo conceitual e imagem por MEV: a) rolagem; b) riscamento



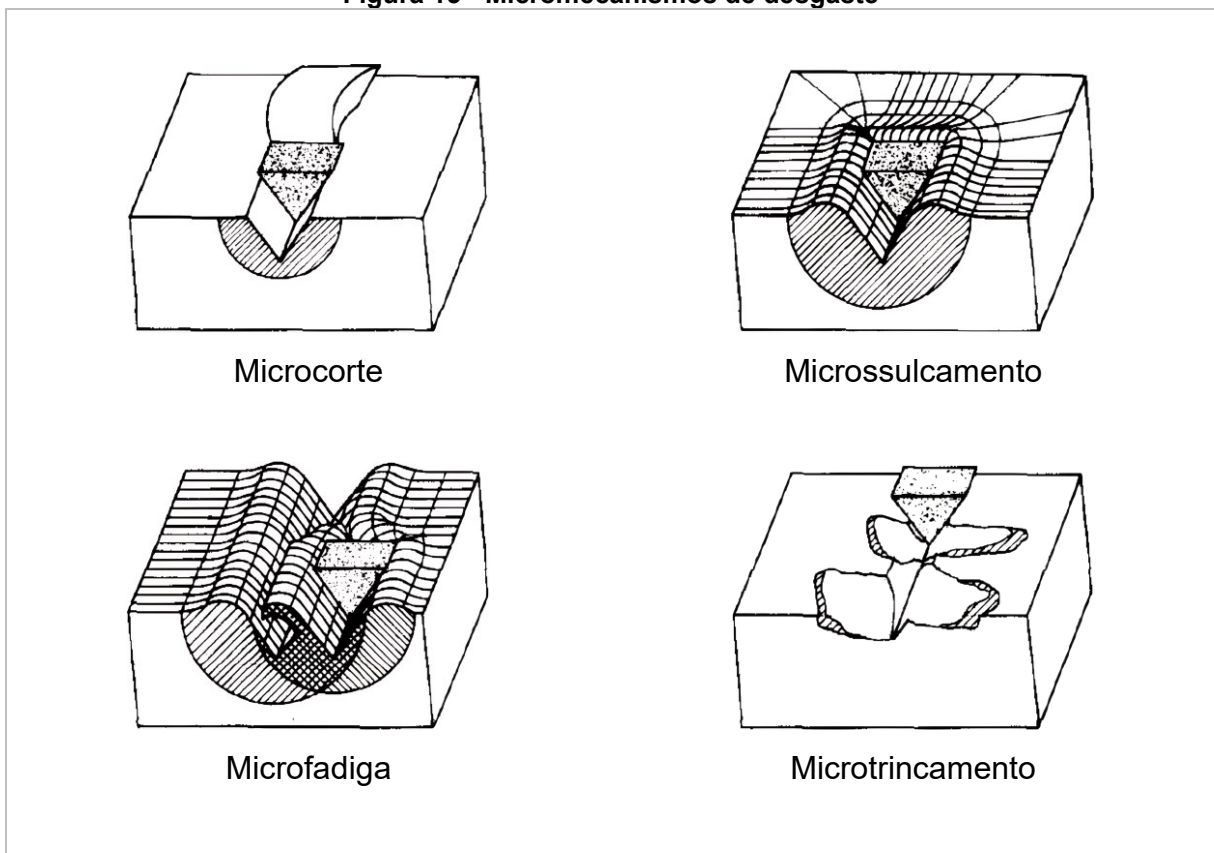
Fonte: Adaptado de Cozza (2013)

2.3.1 Desgaste abrasivo

Define-se desgaste abrasivo como a perda de material ocasionada pela interação entre uma superfície e partículas de dureza igual ou superior a desta superfície. Estas partículas podem estar livres em uma interface entre superfícies ou aderidas a uma delas, como visto na Figura 13 os danos causados pelo desgaste abrasivo podem ser de sulcamento, polimento, múltiplas impressões - ou *brinelling* - e, em maior grau, o riscamento, atuando, principalmente, com o fenômeno de microcorte (PINTAUDE, 2021; KOVAŘÍKOVÁ *et al.*, 2015).

Na Figura 15 pode-se ver os micromecanismos de desgaste do tipo abrasivo. O microcorte ocasiona remoção do material pela partícula abrasiva, já no microsulcamento puro não há remoção de material, apenas deformação plástica. A micro fadiga ocorre quando a partícula abrasiva passa repetitivamente sobre uma região específica, enquanto o micro trincamento é observado predominantemente em materiais frágeis (ZUM GAHR, 1987).

Figura 15 - Micromecanismos de desgaste



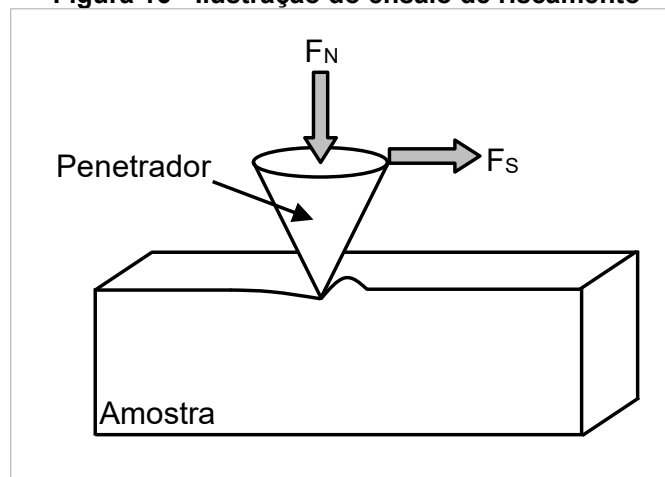
Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987)

2.3.2 Ensaio de riscamento linear

Segundo a norma ASTM G171 (2005), o ensaio de riscamento tem por finalidade determinar a dureza ao risco de materiais sólidos, porém é comum que este ensaio seja utilizado para a medição de desgaste abrasivo e adesão de revestimentos superficiais (PINTAUDE, LIPIENSKI, 2018; BULL, BERASETEGUI, 2006).

O ensaio de riscamento consiste em arrastar sobre uma superfície algum tipo de penetrador hemisférico ou cônico, imprimindo uma carga e um deslocamento, a fim de gerar um risco na superfície de um sólido (ASTM G171, 2005). A seguir, na Figura 16 é apresentado um esquema do ensaio linear de riscamento, onde F_N é a força normal, ou carga aplicada no ensaio, que pode ser constante ou progressiva e F_S , que é a força tangencial do ensaio, resultante do deslocamento do penetrador.

Figura 16 - Ilustração do ensaio de riscamento

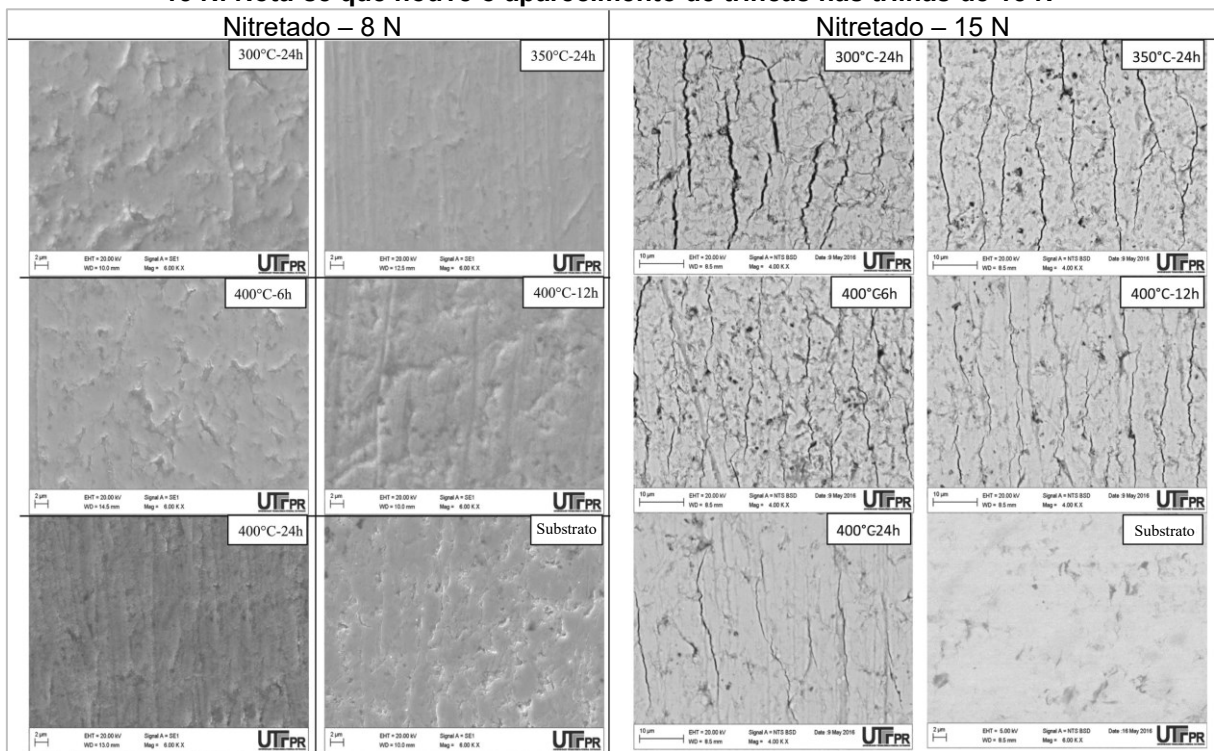


Fonte: Adaptado de Pettarin *et al.* (2010)

O ensaio de riscamento pode ser utilizado como um substituto mais simples para se quantificar o desgaste de um material em comparação a um ensaio de pino e disco, apesar de não simular o desgaste em um cenário real, o riscamento permite que sejam feitas comparações do comportamento sob desgaste entre materiais ou entre revestimentos (VENCL *et al.*, 2009). Todavia é importante que os picos nas laterais da trilha, os *pile ups*, sejam aferidos com grande acurácia para que dados fidedignos a respeito da resistência a abrasão possam ser inferidos do ensaio de riscamento. Ainda assim, se os ensaios de riscamento forem feitos em diversas escalas é possível determinar as transições do comportamento mecânico da superfície sob ensaio e também estimar o efeito do substrato no comportamento de camadas superficiais (PINTAUDE, LIPIENSKI, 2018).

Rovani *et al.* (2017) avaliaram a resistência ao riscamento (Figura 17) de amostras de um aço inoxidável martensítico (Fe-13%Cr-3%Ni-Mo) tratadas por plasma. Neste trabalho, os autores aplicaram duas cargas, uma inferior e outra superior a carga crítica, e avaliaram as superfícies das trilhas de desgaste por MEV. Os autores relacionaram a dureza ao risco (H_s) e o fator de abrasão (F_{ab}) com a resistência ao desgaste, concluindo que coeficientes de atrito menores durante o ensaio de riscamento tendem a apontar para taxas menores de desgaste abrasivo. Além disso, devido à ausência de *pile ups*, os autores constataram predominância de desgaste associado ao mecanismo de microcorte nas amostras nitretadas (ROVANI *et al.*, 2017).

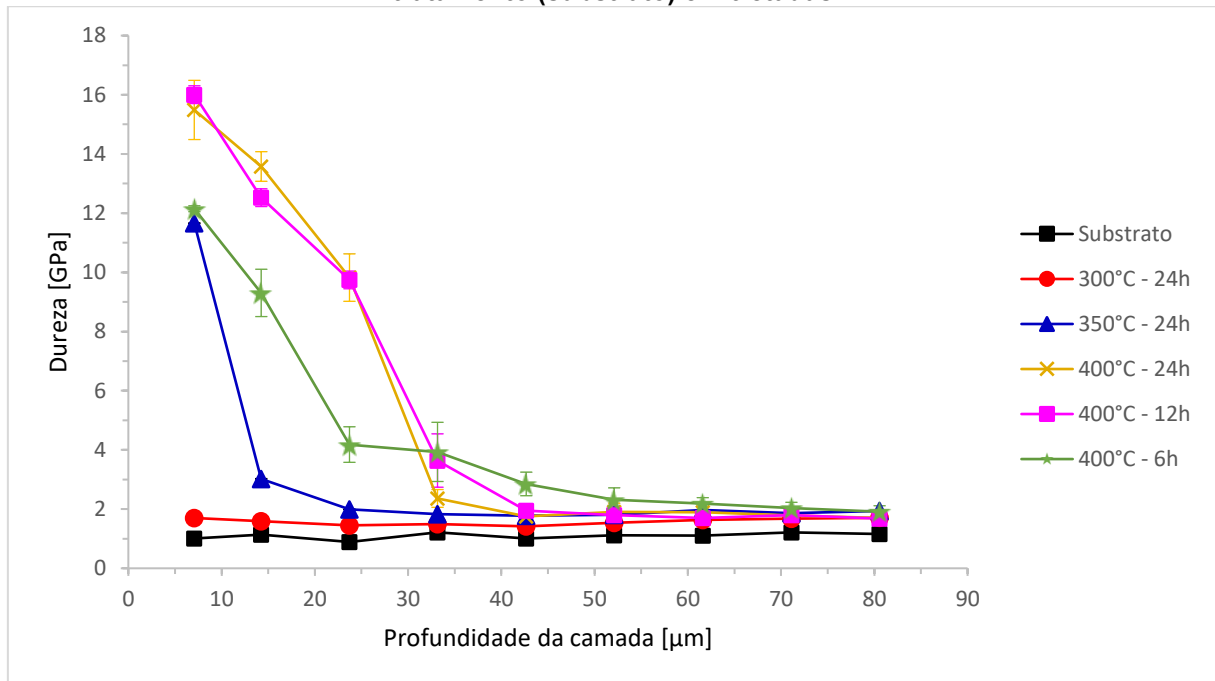
Figura 17 - Superfície da trilha de desgaste do aço inoxidável martensítico nitretado a plasma em baixa temperatura (300 °C, 350 °C e 400 °C) por tempos de 6 h a 24 h para cargas de 8 N e 15 N. Nota-se que houve o aparecimento de trincas nas trilhas de 15 N



Fonte: Adaptado de Rovani *et al.* (2017)

Na Figura 18 estão apresentados os perfis de nanodureza encontrados por Rovani *et al.* (2017). Como visto na Figura 17, todas as condições trincaram para os riscos de 15 N. Segundo os autores, pode-se associar essas trincas à diferença entre a dureza da camada e do substrato e o valor de 15 N está próximo o suficiente da carga crítica para que possa haver a nucleação de trincas.

Figura 18 - Perfil de nanodureza das amostras de aço martensítico Fe-13%Cr-3%Ni-Mo sem tratamento (substrato) e nitretadas



Fonte: Adaptado de Rovani *et al.*, (2017)

Considerando estas ocorrências é pertinente tratar também da fragilidade das camadas nitretadas. Na investigação das propriedades mecânicas da camada nitretada do aço inoxidável austenítico 316L, com tratamento feito a 400 °C, Stinville *et al.* (2014) constatou que a camada tende a se comportar de modo similar a um material frágil e costuma apresentar trincas. Também foi avaliado que existem tensões na superfície do material que variam entre 1,5 e 3 GPa, essa variação se dá, principalmente, devido a espessura de camada (STINVILLE *et al.*, 2014). Portanto pode-se assumir o comportamento da camada nitretada como uma camada frágil sobre um substrato dúctil (STINVILLE *et al.*, 2014).

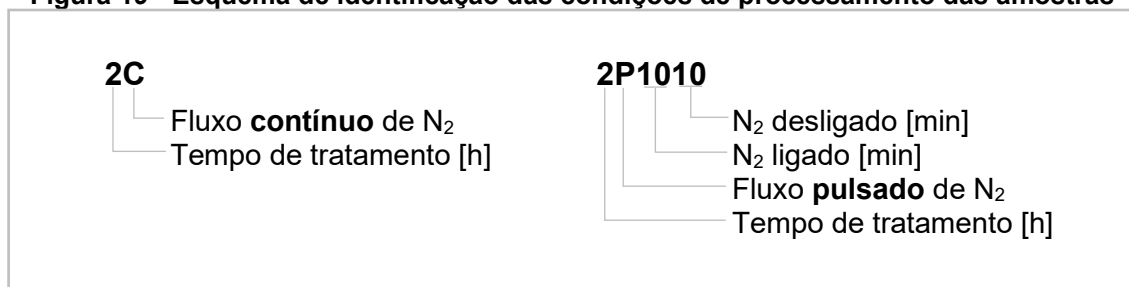
Também podem ocorrer trincas na camada nitretada sem que haja quaisquer influências externas, é proposto que estas trincas ocorram devido a precipitação de partículas ou tensões residuais. Estas trincas não ocorrem devido ao resfriamento da camada após a nitretação, mas sim depois de certo tempo de incubação que pode variar de 6 a 24 meses (TUCKART; FORLERER; IURMAN, 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão tratados os métodos que serão utilizados para realizar os tratamentos e análises para a pesquisa, tal como o material a ser utilizado.

A nomenclatura das amostras utilizada para realização deste trabalho será a mesma da utilizada por Sphair (2017), onde o primeiro dígito representa a quantidade de tempo total do tratamento (em horas), a letra seguinte a condição de fluxo (P = pulsado, C = contínuo) e, em caso de pulsado, os dois dígitos seguintes representam o tempo (em minutos) em que há o fluxo de gás, enquanto os dois últimos dígitos o tempo (em minutos) em que o fluxo de gás permanece interrompido. Desse modo, 2P1010 representa a amostra nitretada em 2 horas em que o fluxo de nitrogênio permanecia ativo por 10 minutos e cortado por 10 minutos, como reiterado na Figura 19.

Figura 19 - Esquema de identificação das condições de processamento das amostras



Fonte: Adaptado de Dos Reis *et al.* (2020)

3.1 Material

O material de estudo será o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1, similar em composição ao aço AISI 316L, diferindo levemente nos teores de Cr, Ni e tolerâncias de impurezas. Para este estudo foram utilizadas 15 amostras deste material, de formato cilíndrico com 2/3" (16,95 mm) de diâmetro e 5 mm de espessura. A composição deste aço é mostrada na Tabela 3.

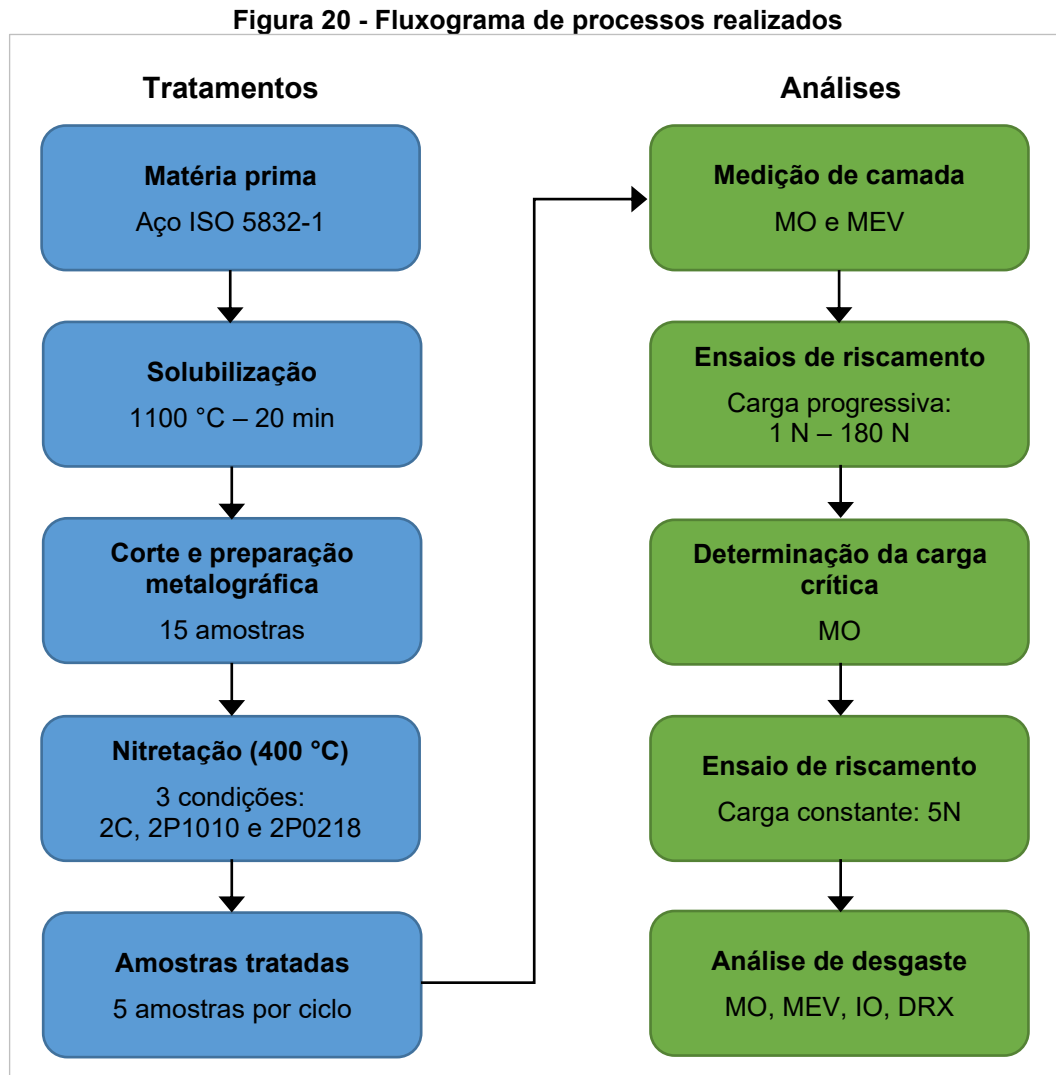
Tabela 3 - Composição do aço utilizado (ISO 5832-1)

Elemento	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
% em massa	0,030	1,0	2,0	0,025	0,010	0,10	17,0	2,25	13,0	0,50	Bal.
	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	—	—	—	máx.	
							19,0	3,0	15,0		

Fonte: Catálogo Villares Metals (2019)

3.2 Métodos

A seguir serão mostrados os processos que foram realizados no material de estudo, além das análises utilizadas. O fluxograma da Figura 20 apresenta as atividades realizadas, em sequência cronológica; todas estas etapas serão melhor detalhadas ao longo desta seção.



Fonte: Autoria própria (2022)

3.2.1 Preparo das amostras

O primeiro processo realizado na matéria prima foi uma solubilização, em banho de sais, a 1100 °C por 20 minutos, com resfriamento em água. O objetivo deste tratamento é remover a texturização e o encruamento gerados pela laminação da matéria prima. Em seguida, foram cortadas 15 amostras da barra, cada uma com 5 mm de espessura. A próxima etapa foi o lixamento das amostras, em ambas as

faces planas e na lateral cilíndrica com lixa de grão 400, em seguida as duas faces planas foram lixadas em diversas etapas com lixas de granulometria 600, 1200 e 1500, respectivamente. Por fim, uma das faces planas foi, também, polida com pasta de diamante de granulometria 1 μm . Em seguida, as amostras foram limpas por ultrassom em banho de álcool etílico de concentração 92,8% e secadas com soprador térmico imediatamente antes da nitretação.

3.2.2 Nitretação a plasma

Três ciclos de nitretação por plasma foram realizados, todos de duas horas e em temperatura de $400 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Dos três ciclos de nitretação realizados nesta pesquisa dois foram pulsados e um, para controle, foi contínuo. Cada um destes ciclos foi realizado com cinco amostras, totalizando quinze.

O reator utilizado para as nitretações possui uma câmara de vácuo de dimensões $\text{Ø}300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$. A fonte usada no reator, de modelo SDSPUL, produzia uma corrente contínua pulsada de onda quadrada com três parâmetros reguláveis: corrente circulante (t_{on}), corrente nula (t_{off}) e tensão (T_{ap}).

Os parâmetros usados nos três ciclos foram idênticos no que diz respeito aos parâmetros da fonte pulsada, conforme utilizados também por Sphair (2017), e são listados no Quadro 1.

Quadro 1 - Parâmetros do processo de nitretação

Temperatura	$400 \pm 5^\circ\text{C}$	
t_{on}	$50 \pm 10 \mu\text{s}$	
t_{off}	200 μs	
T_{ap}	500 V	
Mistura gasosa	N ₂ ligado (contínuo ou pulsado)	25% N ₂ + 25% H ₂ + 50% Ar Fluxo gasoso total: 200 cm ³ /min
	N ₂ Desligado	33,33% H ₂ + 66,67% Ar Fluxo gasoso total: 150 cm ³ /min
Pressão	Com fluxo de N ₂ (contínuo ou pulsado)	4,0 Torr (540 Pa)
	Sem fluxo de N ₂	3,5 Torr (465 Pa)

Fonte: Autoria própria (2022)

Um parâmetro importante destes tratamentos de nitretação é o *duty cycle*, que quantifica a proporção de tempo em que o gás nitrogênio é injetado no reator, ou seja, qual a porcentagem de tempo em que há nitrogênio fluindo dentro da câmara.

$$duty\ cycle\ (\%) = \frac{\text{tempo com fluxo de } N_2 \text{ no ciclo}}{\text{ciclo de 20 minutos}} \times 100 \quad 2$$

Na Tabela 4 são mostrados os três ciclos realizados com as especificações de *duty cycle* e tempos de cada tipo de atmosfera dentro da câmara do reator.

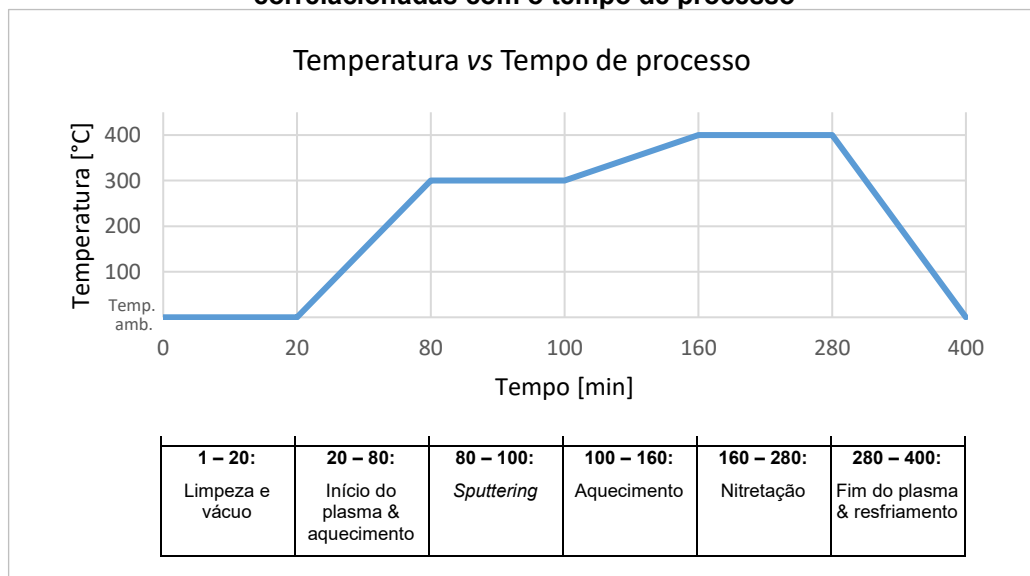
Tabela 4 - Especificação dos ciclos realizados

Legenda	Tipo do ciclo	Tempo com fluxo de N ₂	Tempo sem fluxo de N ₂	Duty cycle
2C	Contínuo	-	-	100%
2P1010	Pulsado	10 min	10 min	50%
2P0218	Pulsado	2 min	18 min	10%

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 21 temos a descrição do procedimento de nitretação, listando as etapas do processo e o tempo correspondente a cada uma delas. Um ponto importante é que desde a abertura do plasma até o início da nitretação propriamente dita, a composição e o fluxo de gases são os mesmos da etapa de corte de nitrogênio nos ciclos pulsados e visto no Quadro 1. Ao término do tempo de nitretação a fonte é desligada e o fluxo de gases é cortado, mantendo-se a câmara sob vácuo. O reator só é aberto quando seu interior alcança uma temperatura inferior a 60 °C.

Figura 21 - Demonstração gráfica do processo de nitretação com as temperaturas correlacionadas com o tempo de processo



Fonte: Autoria Própria (2022)

3.2.3 Preparação metalográfica

A preparação metalográfica das amostras foi realizada a fim de se obterem imagens por microscopia, tanto óptica como eletrônica de varredura. Para tanto, as amostras foram cortadas na cortadora de precisão (Isomet 4000, Buehler, EUA), lixadas sucessivamente com lixas de grão 400, 600, 1200 e 1500 e polidas com pasta de diamante de granulometria 1 μm . Para se fazerem as imagens de MO e MEV as amostras foram atacadas com dois reagentes diferentes: Marble (4 g CuSO_4 + 20 ml HCl + 20 ml H_2O) e água-régia (5 ml H_2O + 15 ml HCl + 5 ml HNO_3), sendo que o reagente água-régia possibilitou a revelação da dupla camada.

3.2.4 Ensaios de riscamento

O segundo ciclo de análises foi o ensaio de riscamento de carga progressiva. Este ensaio foi realizado da mesma maneira em duas amostras provenientes de cada ciclo, no equipamento CETR-UMT-Bruke (Center for Tribology Research – Universal Materials Tester) do laboratório de superfícies de contato (LASC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Os ensaios de carga progressiva foram realizados sem lubrificação, com pino de riscamento tipo Rockwell C de raio de ponta 0,2 mm e cada trilha teve 5 mm de extensão. As cargas foram variadas em 5 faixas:

- 1 N – 8 N;
- 10 N – 50 N;
- 50 N – 100 N;
- 100 N – 150 N;
- 150 N – 180 N.

Estes valores foram escolhidos para utilizar toda a escala disponível das células de carga do tribômetro, visto que este ensaio tem por objetivo descobrir a carga crítica; foram realizados três riscos para cada carga, com a finalidade de permitir uma análise estatística do resultado. A distância entre cada uma das trilhas foi de 2 mm. O teste de riscamento - ou *scratch test* - seguiu os padrões recomendados pela norma ASTM G171. Além disso, a frequência de aquisição de dados foi de 1 kHz.

A carga crítica foi determinada por microscopia óptica (MO), por meio de uma inspeção visual das trilhas de desgaste.

A partir do valor de magnitude da carga crítica foi realizado um novo ensaio de riscamento, desta vez de carga constante e no valor da carga crítica (L_c) que foi de 5 N. Os parâmetros deste ensaio foram idênticos aos do ensaio de riscamento com carga progressiva, alterando-se apenas a carga aplicada na amostra: três riscos com carga de 5 N em cada amostra para permitir uma análise estatística.

Estes riscos de carga constante são o objetivo principal de todo este estudo, de modo que eles, analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e interferometria óptica (IO) permitem uma análise do desgaste das amostras de cada condição de nitretação durante o ensaio de riscamento. A partir desta análise, pôde ser feita uma comparação entre o desgaste ocorridos nos ciclos com fluxo de nitrogênio pulsado e no ciclo com fluxo constante.

3.2.5 MEV, MO e Interferometria Óptica

As amostras riscadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e interferometria óptica, para se avaliar o desgaste das amostras de cada ciclo. Com estas imagens foi possível fazer uma comparação entre as trilhas de desgaste das três condições de nitretação.

A análise por MEV das trilhas de desgaste foi feita em um equipamento de modelo EVO-MA15, da marca Zeiss, pertencente ao laboratório Multiusuário CMCM (Centro Multidisciplinar de Caracterização de Materiais) da UTFPR. Essa análise teve por fim determinar os mecanismos de desgaste envolvidos no ensaio.

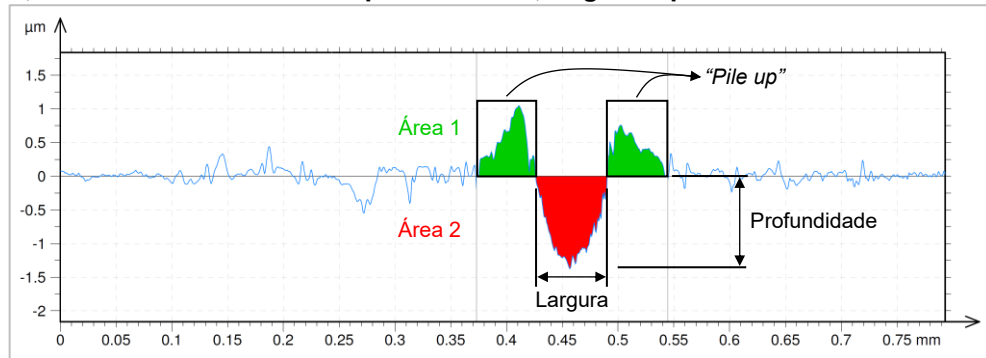
A interferometria óptica foi realizada em um instrumento CCI Talysurf Lite, com lente de 20X e *working distance* de 4,7 mm, fabricado pela Taylor Hobson, também pertencente ao CMCM. Essa análise teve por fim definir o perfil dos riscos, evidenciando as deformações ocorridas durante o ensaio. O volume removido (V_G) foi calculado pela Equação 3, como proposto por Venci *et al.* (2009).

$$V_G = A_2 \cdot s \quad 3$$

Fonte: Adaptado de Venci *et al.* (2009)

O valor de A_2 , é a área do vale na trilha de desgaste com carga constante de 5 N, como mostrado na Figura 22, o valor utilizado para os cálculos de volume removido foi a média de todas as áreas de vale, medidas por interferometria óptica. O valor de s é o comprimento do risco, de 5 mm.

Figura 22 - Ilustração da seção transversal obtida por Interferometria Óptica de uma amostra riscada, indicando as medidas de profundidade, largura e profundidade do risco na seção



Fonte: Adaptado de Rovani et al. (2017)

A partir dos dados obtidos por interferometria óptica também é possível o cálculo do fator de abrasão (F_{ab}), mostrado na Equação 4. Com o fator de abrasão é possível avaliar a proporção entre a deformação plástica (microsulcamento) e o volume removido (microcorte) ocasionado devido ao riscamento (PINTAUDE, LEPIENSKI, 2018):

$$F_{ab} = \frac{A_2 - A_1}{A_2} \quad 4$$

Outro fator importante a ser analisado é a resistência ao riscamento (Equação 5), obtida da norma ASTM G171, que caracteriza o ensaio de *scratch test*:

$$H_s = \frac{8F}{\pi \cdot w^2} \quad 5$$

Onde H_s é a resistência ao riscamento, F é a força normal (carga) aplicada e w é a largura do risco. Esta equação se aplica a penetradores de formato esférico, porém, devido à profundidade do risco com a carga de 5 N e o raio de 0,2 mm na ponta de diamante, o indentador foi considerado de formato esférico, visto que a penetração na superfície é bastante inferior ao raio de ponta.

Outras informações pertinentes são o valor da espessura perdida de camada (E_P), estimada geometricamente a partir dos resultados da análise de interferometria óptica, e o volume real perdido (V_P).

$$E_P = \frac{A_2 - A_1}{w} \quad 6$$

$$V_p = (A_2 - A_1) \cdot s \quad 7$$

Fonte: A autoria própria (2022)

Além disso, para o tratamento estatístico dos dados foi calculado um intervalo de confiança (I_C) para os valores obtidos, este intervalo foi arbitrado como 90% e o cálculo deste intervalo pode ser visto na Equação 8.

$$I_C = \bar{x} \pm Z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad 8$$

Fonte: (PATINO, FERREIRA, 2015)

Onde \bar{x} é a média aritmética dos valores, Z é o parâmetro populacional ($Z=1,645$ para $I_C=90\%$), σ é o desvio padrão e n o número de amostras.

Após as análises de interferometria óptica e MEV nas trilhas de desgaste as amostras riscadas foram cortadas, com o corte transversal às três trilhas, a fim de se observar, também no MEV a seção transversal dos riscos. As amostras foram preparadas metalograficamente mais uma vez após o corte, conforme descrito no item 3.2.3.

Devido às características da camada observadas nas imagens por MEV foi realizada uma segunda análise por microscopia óptica, porém com ataque diferente em água-régia para verificar o aparecimento de camada dupla nas amostras.

3.2.6 Difratometria de raios-X (DRX)

O equipamento utilizado para se realizarem as difrações de raios-X foi um difratômetro Shimadzu XRD-7000, presente no CMCM da UTFPR, equipado com um tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å.

Foram realizadas análises de DRX, com 2θ entre 30° e 90° o escaneamento foi contínuo com velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e uma amostragem a cada $0,02^\circ$. A tensão utilizada foi de 30 kV e corrente de 30 mA.

O objetivo destas análises foi observar as fases presentes na camada nitretada, baseando-se na distância interplanar dos planos (111) da estrutura austenítica, caracterizado, neste caso, pela formação de austenita expandida. Este deslocamento do pico da austenita expandida permite o cálculo do teor de nitrogênio presente na camada nitretada.

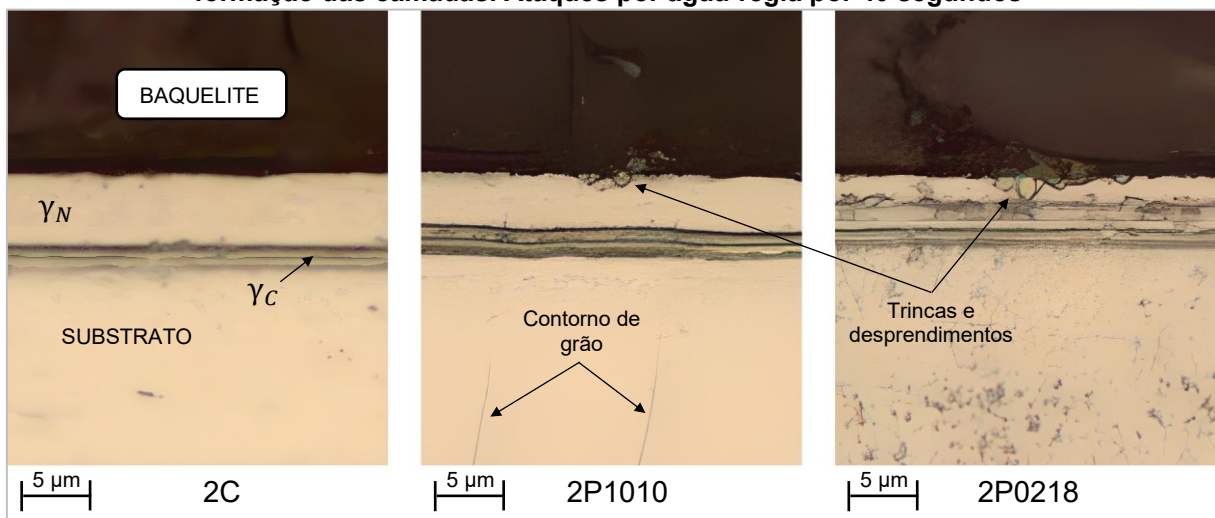
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos descritos no Capítulo 3. De início, serão apresentadas as microscopias das camadas obtidas nas amostras, bem como os valores das espessuras. Na sequência, serão discutidas as caracterizações das estruturas cristalinas das amostras, obtidas pela análise de DRX. Posteriormente, dispendo dos resultados obtidos do ensaio de riscamento sob carga progressiva, será apresentado o procedimento utilizado para a determinação da carga crítica. Os resultados do ensaio de riscamento sob carga constante serão mostrados na sequência, juntamente com as medidas de interesse obtidas por meio de Interferometria Óptica e as análises por MEV das camadas submetidas ao riscamento. O fechamento do capítulo é dado com a apresentação de valores estimados do desgaste das camadas e a comparação de desempenho das amostras em relação à resistência ao riscamento.

4.1 Camadas nitretadas

A Figura 23 apresenta as micrografias dos cortes transversais das amostras nitretadas, obtidas por MO. As imagens foram alinhadas de modo que as superfícies das amostras coincidam horizontalmente, visando facilitar a comparação entre as camadas obtidas. Os ataques foram feitos com água-régia por 40 segundos.

Figura 23 - Micrografia óptica do corte transversal das amostras nitretadas, evidenciando a formação das camadas. Ataques por água-régia por 40 segundos



Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se a formação de camada dupla em todas as amostras nitretadas, onde a camada externa corresponde à austenita expandida rica em nitrogênio (γ_N) e a camada interna, presente entre o substrato e a camada externa, corresponde à austenita expandida rica em carbono (γ_C) (CZERWIEC *et al.*, 2006; GONTIJO *et al.*, 2007; HERAS *et al.*, 2017; SPHAIR, 2017). Devido à difusão de nitrogênio e ao aumento da sua concentração na matriz da superfície do material, o carbono anteriormente contido nessa matriz é impelido a se difundir para camadas mais internas (ÖZTÜRK; WILLIAMSON, 1995; CZERWIEC *et al.*, 2006). Sphair *et al.* (2017), em medições por GDOES da amostra nitretada com fluxo contínuo por duas horas (também denominada por “2C”), apresenta os perfis de concentração de nitrogênio e carbono ao longo da profundidade da camada. Nestes perfis, observa-se uma alta concentração de nitrogênio em regiões próximas à superfície da amostra, e uma queda considerável de concentração na faixa de 7 a 10 μm da superfície e, quanto à concentração de carbono, um máximo é observado na faixa de 7 a 11 μm da superfície do material. Segundo a autora, mesmo que essa concentração de carbono seja baixa (0,1%a), isso representa aproximadamente 8 vezes mais do que a concentração de carbono no material sem tratamento.

Observa-se também a presença de trincas e desprendimento de camadas nas amostras pulsadas, com maiores indicações na amostra 2P0218. Estas indicações não foram observadas nas imagens obtidas por MEV. Como as amostras enviadas para as análises por MEV são distintas das enviadas para a MO, as indicações observadas possivelmente são oriundas de um processo de preparação metalográfica mais agressiva por parte do operador.

As espessuras das camadas totais ($\gamma_N + \gamma_C$), camada externa (γ_N), camada interna (γ_C) foram medidas e os valores são apresentados na Tabela 5. Também é exibida a razão entre as camadas externa e total de cada amostra, representando o percentual da camada externa na espessura total da camada.

Tabela 5 - Espessuras de camadas das amostras nitretadas

Amostra	Espessura total da camada ($\gamma_N + \gamma_C$) [μm]	Espessura da camada externa (γ_N) [μm]	Espessura da camada interna (γ_C) [μm]	Camada externa / Camada total
2C	6,77 \pm 0,16	5,17 \pm 0,22	1,58 \pm 0,22	76,3%
2P1010	5,96 \pm 0,24	3,92 \pm 0,22	2,00 \pm 0,18	65,7%
2P0218	5,15 \pm 0,48	2,19 \pm 0,21	2,81 \pm 0,28	42,5%

Fonte: Autoria própria (2022)

Tratando-se das espessuras totais ($\gamma_N + \gamma_C$) das camadas, as amostras com maiores *duty cycle* apresentam os maiores valores de espessura, sendo o maior valor de espessura total observado para a 2C o menor valor para a 2P0218. Como os demais parâmetros de nitretação são iguais para as três condições, entende-se que as diferenças observadas nas espessuras das camadas se devem exclusivamente aos diferentes pulsos aplicados.

Observa-se que as espessuras de γ_N são menores nas amostras nitretadas com fluxos pulsados de gás nitrogênio, sendo a 2P0218 a amostra com a menor espessura γ_N . Essa relação da diminuição da espessura da camada γ_N com a redução do *duty cycle* também foi observada em outros trabalhos (DOS REIS *et al.*, 2020; SPHAIR, 2017; VIANNA *et al.*, 2020) para temperaturas de 450 °C, 400 °C e 425 °C.

Para a camada γ_C observa-se uma tendência oposta à observada para a camada γ_N : com a diminuição do valor do *duty cycle*, nota-se o aumento da γ_C . Essa relação também foi notada nos trabalhos citados anteriormente (DOS REIS *et al.*, 2020; SPHAIR, 2017; VIANNA *et al.*, 2020).

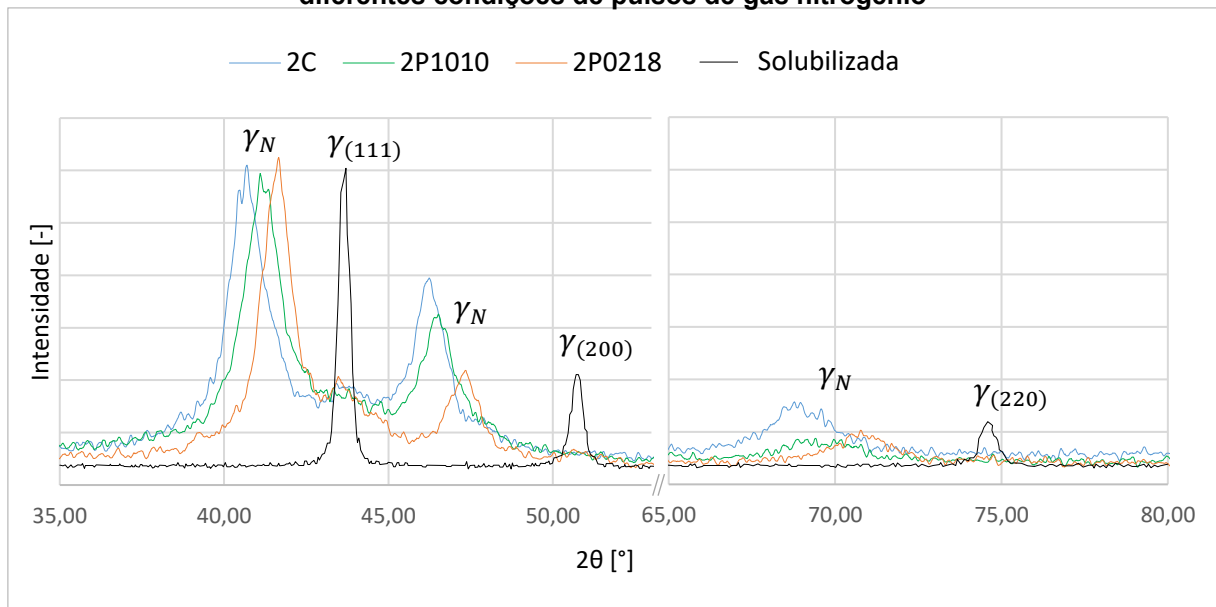
Czerwiec *et al.* (2006), após estudos sobre a formação de camadas de dupla difusão durante a nitretação por plasma de aços inoxidáveis austeníticos em baixas temperaturas ($T < 420$ °C), mostraram que um pré-tratamento de limpeza em plasma Ar-H₂ antes da etapa de nitretação produz a camada dupla, onde grande parte do carbono presente na γ_C é oriunda provavelmente da contaminação das paredes do próprio reator. Vianna *et al.* (2020), fundamentados por Czerwiec *et al.* (2006), argumentam que na nitretação com fluxo pulsado, no período sem fluxo do N₂, o argônio do plasma libera carbono das paredes do reator que, eventualmente, atingem e se difundem na superfície da amostra e, com o acionamento do fluxo de N₂, parte do carbono liberado das paredes do reator reage com o nitrogênio agora presente no plasma, formando espécies voláteis CN que são eliminadas da atmosfera pelo sistema de vácuo. Portanto, este fenômeno tem maior impacto nos ciclos de menores *duty cycle*, onde o fluxo de N₂ permanece desligado por maiores intervalos de tempo.

Como dito anteriormente, a migração do carbono para o interior do material ocasionado pelo ingresso do nitrogênio na superfície do material no decorrer da nitretação é aceito pela literatura (CZERWIEC *et al.*, 2006; HERAS *et al.*, 2017). Sphair (2017) acrescenta que análises adicionais são necessárias para compreender melhor tais fenômenos, pois aparentemente a indução da difusão do carbono pelo nitrogênio para o interior do material é menos pronunciada para pulsos mais curtos.

4.2 Análise por difração de raios-X

A Figura 24 apresenta os resultados de difração de raios-X para as amostras nitretadas nas três condições, bem como a identificação das fases detectadas pelo respectivo ensaio. A amostra na condição de fornecimento apresentou matriz inteiramente austenítica (γ).

Figura 24 - Difração de Raios-X das amostras em estado solubilizado e nitretadas com as três diferentes condições de pulsos de gás nitrogênio



Fonte: Autoria própria (2022)

Pelas análises dos difratogramas, observa-se que os picos de austenita (γ) das amostras nitretadas apresentam deslocamento para a esquerda quando comparadas à amostra no estado solubilizado, evidenciando a formação de austenita expandida (γ_N). Este comportamento de deslocamento dos picos pode ser explicado por uma alta distorção da rede de austenita ocasionada pelo aumento da concentração de nitrogênio (DOS REIS *et al.*, 2020; SPHAIR, 2017; VIANNA *et al.*, 2020). Estes autores também obtiveram uma tendência semelhante em seus trabalhos quanto aos deslocamentos dos picos de austenita expandida: para os tratamentos de 2 horas, a tendência de deslocamento para a esquerda é maior para os tratamentos de maior *duty cycle*.

Observa-se pelos resultados uma pequena contribuição da austenita (γ) na faixa entre 43-44° para as três amostras nitretadas. Uma possível explicação para este comportamento é a detecção da austenita (γ) do material do substrato (KEDDAM *et al.*, 2017).

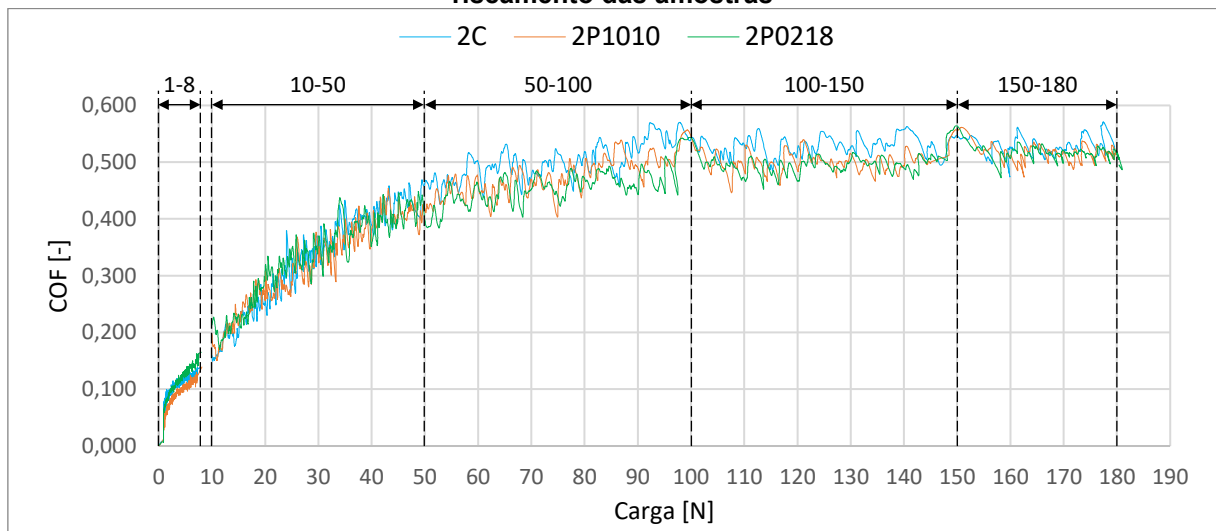
4.3 Resistência ao riscamento

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelos ensaios de riscamento sob carga progressiva e constante, bem como da interferometria óptica e das análises por MEV das amostras riscadas. Serão apresentados também os resultados dos cálculos para o fator de abrasão (F_{ab}), resistência ao riscamento (H_s), volume de desgaste (V_G) e uma estimativa da espessura média perdida (E_P) para cada amostra submetida ao ensaio de riscamento sob carga constante.

4.3.1 Comportamento tribológico sob carga progressiva

Para determinação da carga crítica de desgaste foram realizados ensaios com carga progressiva de: 1 a 8 N; 10 a 50 N; 50 a 100 N; 100 a 150 N; e 150 a 180 N. Os valores dos coeficientes de atrito (COF) obtidas no decorrer do ensaio de riscamento para as três amostras estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Coeficiente de atrito (COF) em função da carga progressiva aplicada no ensaio de riscamento das amostras

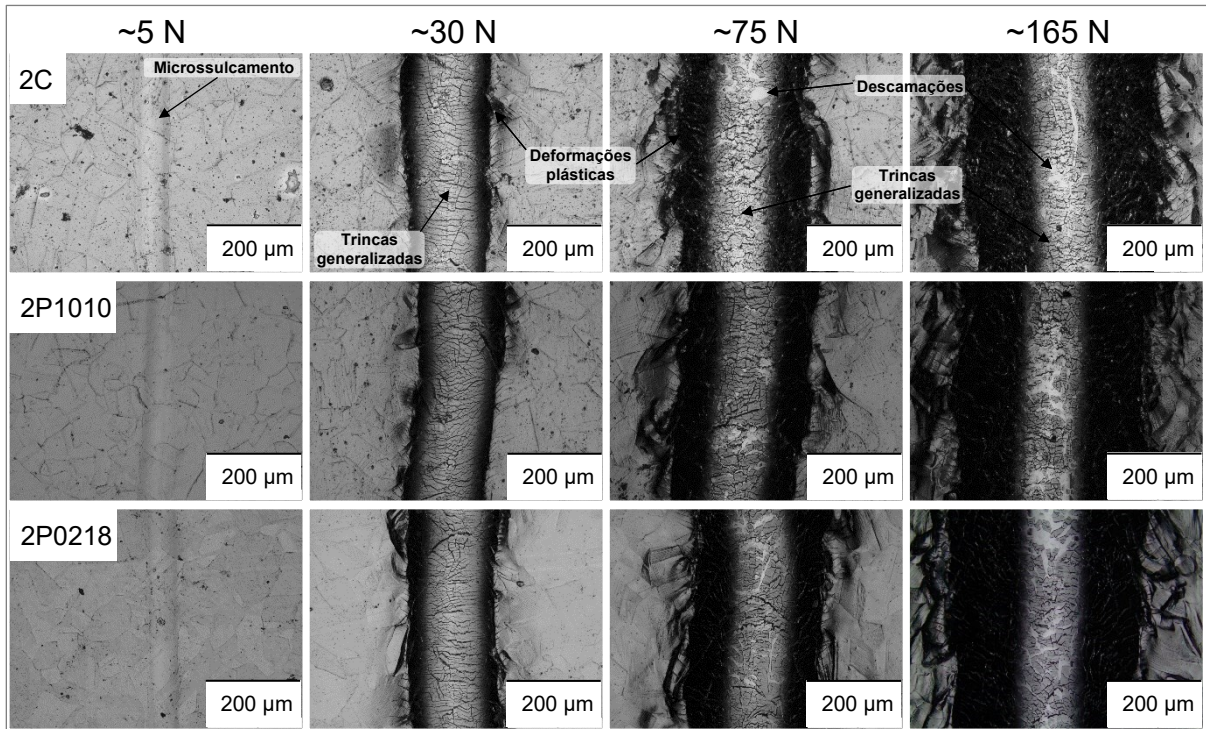


Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se que as variações dos coeficientes de atrito em função da carga progressiva, aplicada durante os ensaios de riscamento das três amostras, são semelhantes e não apresentam mudanças bruscas significativas no coeficiente, impossibilitando a determinação da L_c pelo método da mudança brusca do coeficiente de atrito. A faixa 8-10 N não apresenta valores justamente por não integrar às faixas de cargas progressivas utilizadas (1-8 N, 10-50 N, 50-100 N, etc.).

Na Figura 26 são apresentadas as micrografias óticas do aspecto dos riscos resultantes do ensaio de riscamento sob carga progressiva para as três amostras. Foram definidas 4 cargas e suas respectivas regiões: 5 N, 30 N, 75 N e 165 N.

Figura 26 – Micrografias óticas das regiões dos riscos do ensaio de riscamento sob carga progressiva nas amostras para quatro cargas distintas: 5N, 30 N, 75 N e 165 N



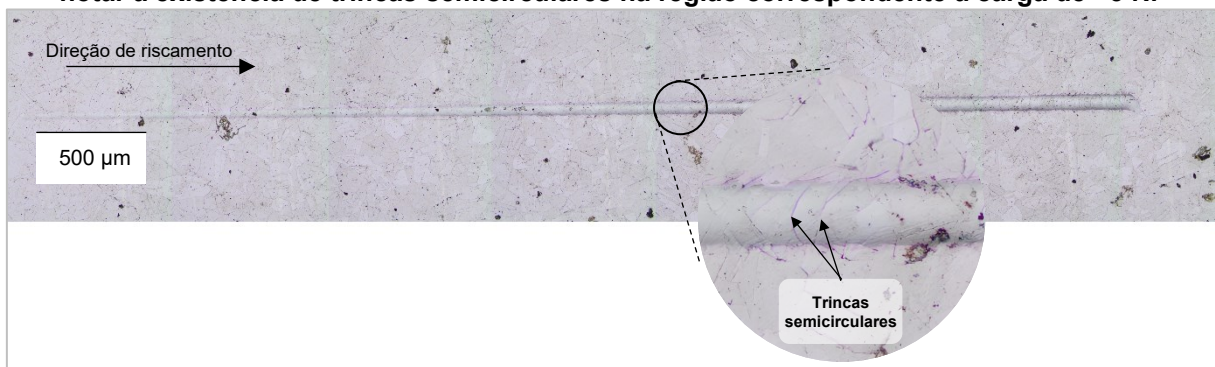
Fonte: Autoria própria (2022)

Para cargas iguais, as amostras assemelham-se consideravelmente para a escala utilizada na análise. Para a coluna correspondente à carga de 5 N observa-se a presença de microsulcamento, não apresentando descamações ou trincas aparentes. Para 30 N, observa-se claramente a ocorrência de deformação plástica nas bordas e alargamento dos sulcos dos riscos, além de trincas generalizadas. Em 75 N o alargamento e a deformação plástica dos riscos aumentam para as três amostras, mas não apresentam uma diferença sensível entre elas. Nesta carga, além das trincas generalizadas, observa-se também a ocorrência de descamação aparente, de coloração mais clara. Já em 165 N, aumentos consideráveis nas deformações plásticas e alargamentos são observados para todas as amostras, além das trincas generalizadas e descamações continuarem presentes. Um fato interessante é que, para cargas tão altas como esta, ainda se observa a presença da camada nitretada, mesmo com o aumento da quantidade de descamação.

Martins e Fedalto (2019), em análises de resistência ao desgaste em aço 15-5PH nitretado a plasma, identificaram a carga crítica por meio variação brusca do COF e definiram a carga constante sendo a $\frac{2}{3}$ da L_c , pois utilizar a própria carga crítica como carga constante, nesse caso, não traria bons resultados de comparação entre as diferentes condições de tratamento das amostras, sendo a L_c definida por meio da variação brusca do COF uma região instável, oscilando entre os eventuais rompimentos da camada nitretada.

Como não foi possível determinar a L_c pelo método da variação brusca do COF, para o presente trabalho foi necessário o uso de microscopia óptica para determiná-la. Analisando as micrografias de topo das camadas nitretadas na região do risco, foi possível detectar as primeiras trincas semicirculares na amostra 2P0218 (Figura 27) na região correspondente à carga de ~5 N, não sendo detectadas trincas semicirculares nas amostras 2C e 2P1010 na primeira faixa de carga progressiva (1 N a 8 N).

Figura 27 - Microscopia óptica do risco de carga progressiva na amostra 2P0218, podendo-se notar a existência de trincas semicirculares na região correspondente à carga de ~5 N.



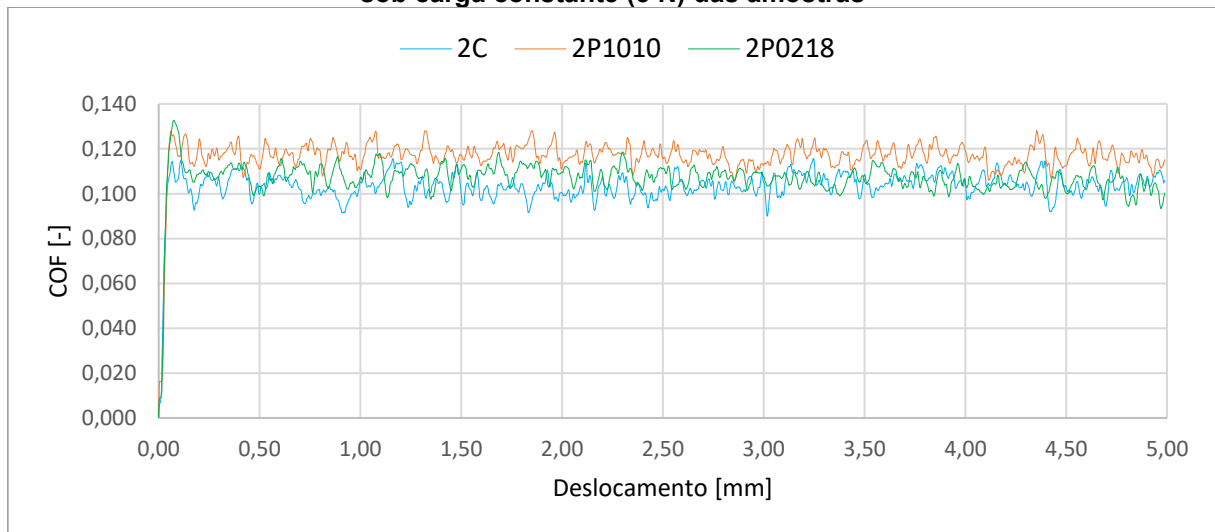
Fonte: Autoria própria (2022)

Conforme Bull e Berasetegui (2006), a L_c pode ser definida como a carga que ocasiona algum dano característico na camada como, por exemplo, uma trinca semicircular na região do riscamento. Portanto, o valor de carga crítica de falha por coesão (L_c) foi definida para a carga correspondente ao aparecimento de trincas semicirculares na camada, sendo de 5 N. Esta carga foi utilizada no ensaio de riscamento sob carga contínua para as três amostras.

4.3.2 Comportamento tribológico sob carga constante

Definida a L_c de 5 N oriunda dos resultados obtidos da análise de riscamento sob carga progressiva, partiu-se para o ensaio sob carga constante de 5 N. Os valores dos coeficientes de atrito (COF) obtidos no decorrer do ensaio estão contidos na Figura 28.

Figura 28 - Coeficiente de atrito (COF) em função do deslocamento no ensaio de riscamento sob carga constante (5 N) das amostras



Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se que os coeficientes de atrito não diferem significativamente entre as amostras, além de não apresentarem variações sensíveis no decorrer do ensaio. Dentre as amostras, a 2C e a 2P0218 exibiram coeficientes estatisticamente iguais e a 2P1010 um COF sutilmente maior que as demais (Tabela 6). Uma hipótese plausível para esse comportamento não foi encontrada.

Na Tabela 6 são listados, além dos coeficientes de atrito (COF), os valores calculados: razões entre h_2 e E_c (h_2/E_c); fator de abrasão (F_{ab}); resistência ao riscamento (H_s); a razão entre os dois (H_s/F_{ab}).

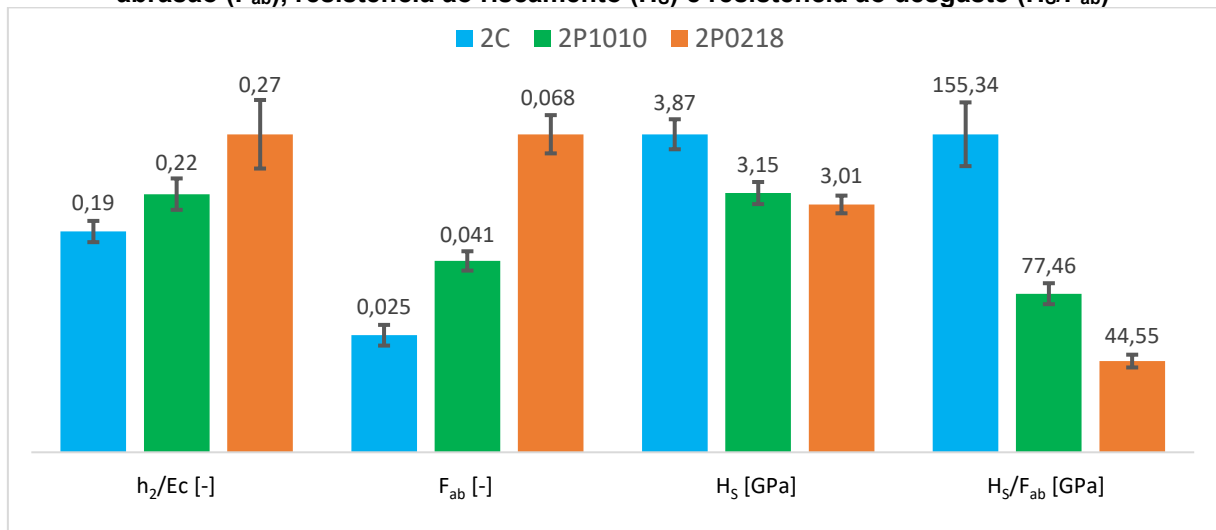
Tabela 6 - Valores oriundos da medição de espessura das camadas, do ensaio de riscamento sob carga constante de 5 N, da interferometria óptica e dos cálculos envolvidos para estimar a resistência das camadas ao riscamento

	2C	2P1010	2P0218
COF [-]	0,104±0,005	0,117±0,004	0,108±0,005
h_2/E_c [-]	0,19±0,01	0,22±0,01	0,27±0,03
F_{ab} [-]	0,025±0,002	0,041±0,002	0,068±0,004
H_s [GPa]	3,87±0,18	3,15±0,13	3,01±0,11
H_s/F_{ab} [GPa]	155,34±15,57	77,46±5,12	44,55±3,12

Fonte: Autoria própria (2022)

A profundidade máxima de penetração (h_2) é um aspecto relevante para o ensaio de riscamento. A correlação dessa medida com o valor da espessura da camada nitretada (E_c) resulta na razão (h_2/E_c) que oferece uma estimativa do nível de severidade do ensaio, apresentando um modo de associar os comportamentos tribológicos com os efeitos da camada e do substrato (ROVANI *et al.*, 2017). Pelos valores do nível observados na Figura 29, a menor severidade foi observada para a amostra 2C e a maior para a 2P0218. Isso evidencia a influência da espessura da camada nitretada na resistência à penetração no ensaio de riscamento para a mesma carga: das três amostras, menor foi a severidade quanto maior a espessura.

Figura 29 - Gráfico comparativo entre as amostras para nível de severidade (h_2/E_c), fator de abrasão (F_{ab}), resistência ao riscamento (H_s) e resistência ao desgaste (H_s/F_{ab})



Fonte: Autoria própria (2022)

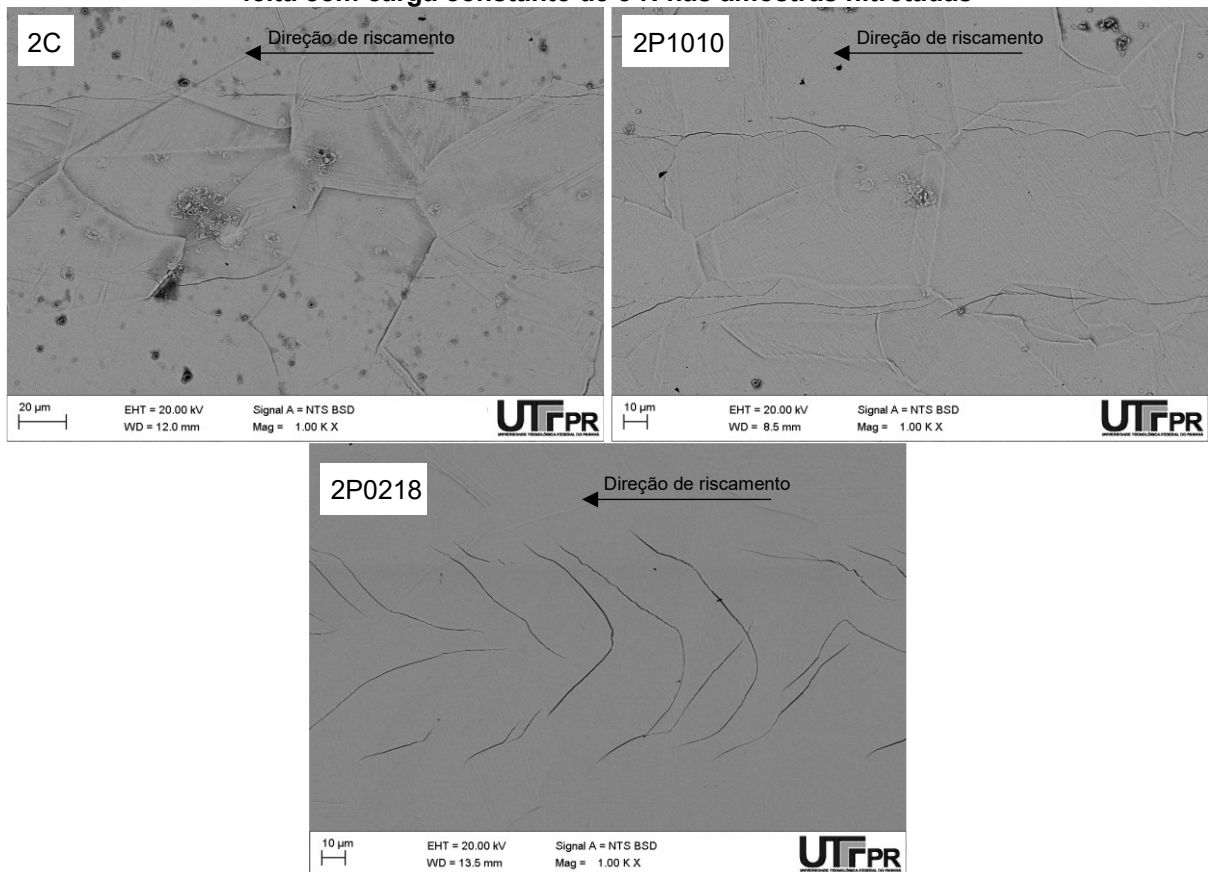
Quanto ao F_{ab} , foram obtidos valores muito próximos a zero, evidenciando a predominância de desgaste por microsulcamento para os parâmetros de ensaio de riscamento utilizados. Porém, observa-se o crescimento dos valores para este fator, indicando tendência para microcorte de acordo que se diminui o valor *duty cycle*.

Já para o H_s , a amostra 2C apresentou o maior valor, indicando maior resistência ao riscamento, e as amostras 2P1010 e 2P0218 não apresentaram diferença estatística. Este valor está correlacionado com a maior dureza da camada nitretada, além da espessura. Esta maior dureza da camada é evidenciada pelo maior deslocamento para a esquerda dos picos de austenita expandida (γ_N) da amostra 2C, a partir da análise de DRX, pois possui maior concentração de nitrogênio (MÄNDL, RAUSCHENBACH, 2001), além dos ensaios de microdureza realizados por Sphair (2017) nas amostras nitretadas com as mesmas condições (Figura 10).

A resistência ao riscamento (H_s) e o fator de abrasão (F_{ab}) podem ser associados à resistência ao desgaste do material (ROVANI *et al.*, 2017). Além do H_s , a amostra 2C também apresentou o maior valor para a relação (H_s/F_{ab}), sugerindo que a maior resistência ao desgaste foi obtida para a amostra de maior espessura e dureza. Para a relação, a amostra 2C conseguiu valor 2 e 3,5 vezes maior que as amostras 2P1010 e 2P0218, respectivamente.

Além dos parâmetros de resistência, o aspecto superficial e integridade da camada também podem ser usados como critérios de seleção de condição de nitretação. Para tanto, na Figura 30 é possível observar o aspecto visual da superfície das amostras após ensaio de riscamento sob carga constante de 5 N.

Figura 30 - Imagem de topo obtidas por MEV, apresentando em detalhes a trilha de desgaste feita com carga constante de 5 N nas amostras nitretadas

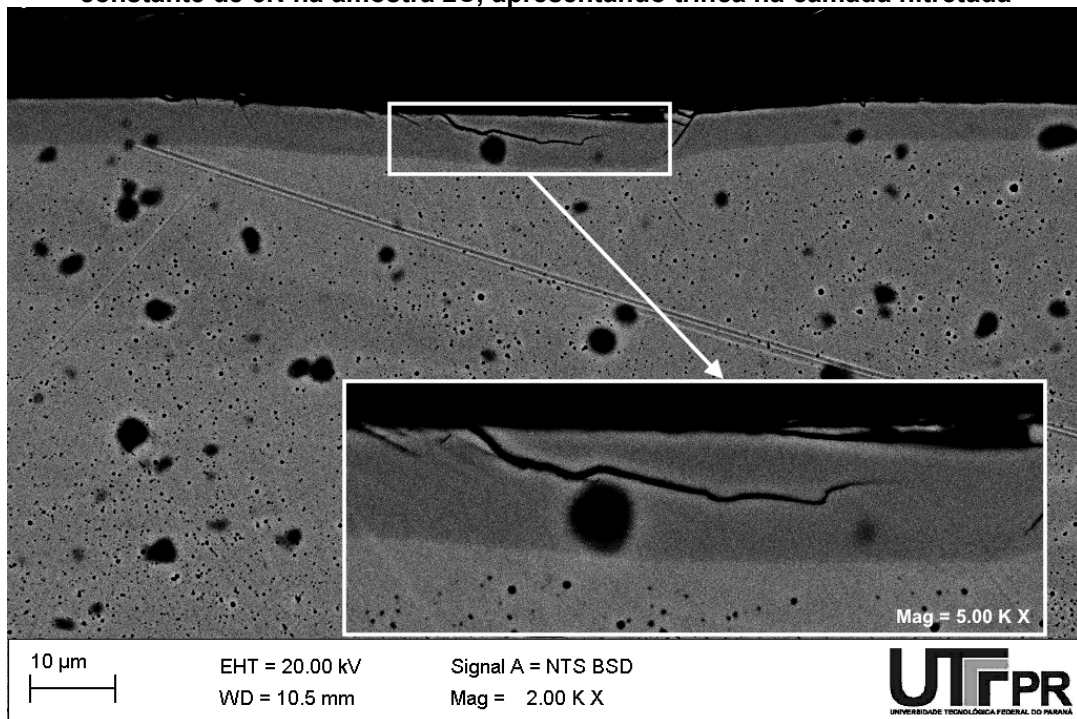


Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se a presença de trincas semicirculares na própria trilha de desgaste da amostra 2P0218, diferentemente do observado nas amostras 2C e 2P1010, onde a presença das trincas concentram-se nas bordas do risco. Segundo Bull (1997), as trincas semicirculares com concavidades orientadas para a direção do riscamento ocorrem devido às tensões trativas nas regiões da camada logo atrás do penetrador.

Quanto aos aspectos da seção transversal das camadas após riscamento sob carga constante de 5 N, observa-se que as trincas da trilha observadas na amostra 2C não atravessam completamente a camada nitretada, não atingindo o substrato (Figura 31). A geometria da trinca sugere que a camada tem a tendência de descamar sob riscamento para esta carga. Também é interessante observar que, visualmente, a camada nitretada aparenta ter sofrido em maior grau uma deformação plástica, visto que a espessura de camada na trilha de desgaste é bastante similar a espessura de camada na superfície não riscada. Isto é corroborado pelo valor encontrado para o fator de abrasão, de 2,5% para a 2C.

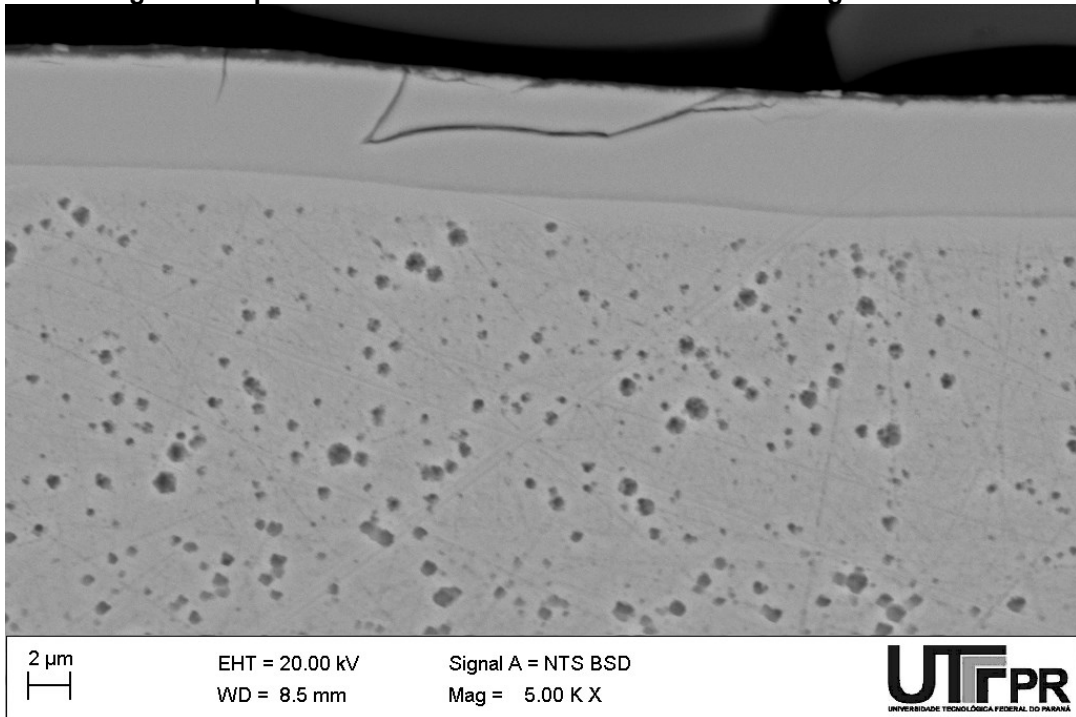
Figura 31 - Imagem obtida por MEV do corte transversal da trilha de desgaste com carga constante de 5N na amostra 2C, apresentando trinca na camada nitretada



Fonte: Autoria própria (2022)

Assim como na amostra 2C, a amostra 2P1010 apresenta trincas na trilha de desgaste para carga constante de 5 N (Figura 32). Pode-se ver uma similaridade entre o tipo de trinca presente na amostra 2C e na 2P1010, visto que ambas têm padrões de trincas que sugerem a descamação da camada nitretada. A espessura da camada também é visualmente similar entre a trilha de desgaste e a superfície íntegra da amostra, hipótese também corroborada pelo fator de abrasão de 4,1% para a 2P1010.

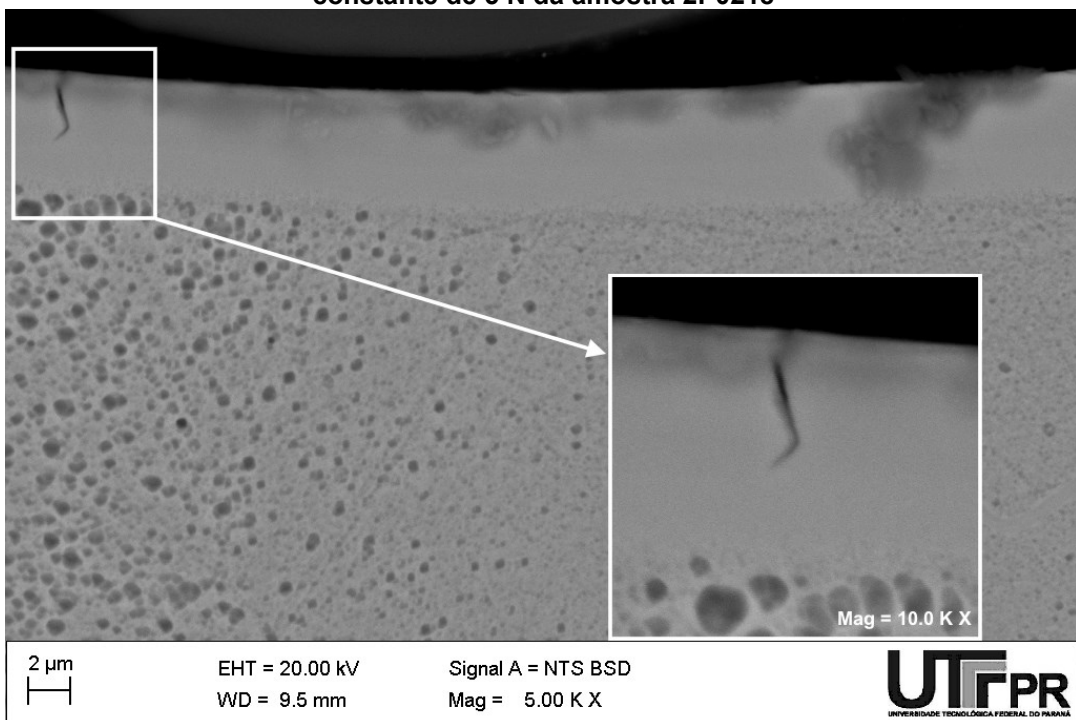
Figura 32 - Imagem feita por MEV do corte transversal da trilha de desgaste da amostra 2P1010



Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 33 observa-se a camada nitretada da amostra 2P0218, também focada na região do risco.

Figura 33 - Imagem obtida por MEV do corte transversal da trilha de desgaste com carga constante de 5 N da amostra 2P0218



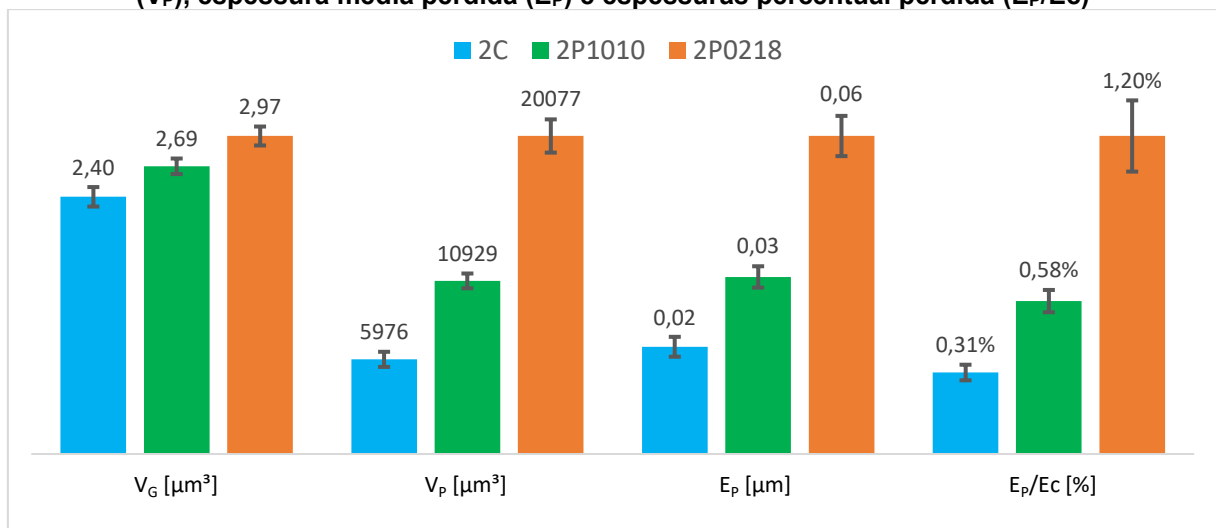
Fonte: Autoria própria (2022)

É interessante observar que, apesar da trilha de desgaste nesta amostra apresentar mais trincas na região central do risco, como visto nas imagens de MEV de topo na Figura 30, as trincas na camada são menos profundas e não apresenta tendência de descamação tão evidente, devido provavelmente à maior tenacidade da camada. Como observado nas amostras de maior *duty cycle*, a espessura da camada é visualmente similar entre a trilha de desgaste e a superfície íntegra da amostra, hipótese também corroborada pelo fator de abrasão de 6,8% para esta amostra.

A partir disso pode-se assumir que, nas três condições, o mecanismo preferencial para a formação do vale foi o sulcamento, visto que o aspecto visual da seção transversal das trilhas de desgaste mostra uma manutenção da espessura de camada durante toda a seção.

Objetivando quantificar estas deformações e perdas do material da camada das amostras riscadas com carga constante, existem alguns cálculos que podem auxiliar nessa determinação: volume gasto (V_G), volume perdido (V_P), espessura média perdida (E_P) e relação entre espessuras perdida e da camada (E_P/E_C), representando a espessura percentual perdida. Estas informações foram plotadas num gráfico de barras (Figura 34) para melhor visualização.

Figura 34 - Gráfico comparativo entre as amostras para volume gasto (V_G), volume perdido (V_P), espessura média perdida (E_P) e espessuras percentual perdida (E_P/E_C)



Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se uma tendência de crescimento para os valores de V_G , crescendo na ordem 2C, 2P1010 e 2P0218, representando o volume da formação do sulcamento. Mais uma evidência da maior resistência ao riscamento para as amostras de maiores *duty cycles*. Entretanto, os valores de V_G não representam necessariamente perda de

material por riscamento, visto que não levam em consideração a área das bordas (A_1) nos seus cálculos. Para tanto, propõe-se o cálculo do V_P , que visa calcular o volume efetivamente perdido durante o ensaio de riscamento, levando em consideração as diferenças das áreas A_1 e A_2 . Observa-se que o cálculo do V_P possui maior sensibilidade que o V_G , acentuando as diferenças das resistências ao riscamento entre as amostras. Comparadas com a amostra 2C, a 2P1010 e a 2P0218 perderam aproximadamente duas e 4 vezes mais material, respectivamente, no ensaio de riscamento sob carga constante.

Com os valores V_P , pode-se estimar o valor médio da espessura da camada perdida, denominada aqui por E_P . Para este cálculo, levou-se em consideração a área que representa a projeção do sulcamento sobre o plano paralelo à superfície da amostra sob a qual foi realizado o ensaio de riscamento em questão, ou seja, o valor obtido pelo produto entre a largura do sulco (w) e o comprimento do risco (s). Neste resultado se observa uma tendência parecida com a observada para o V_P , notando-se uma sutil redução em proporção na diferença entre os valores devido aos maiores valores de w para as amostras de menor *duty cycle*. Comparadas com a amostra 2C, verifica-se uma perda de espessura média 1,7 e 3 vezes maior para as amostras 2P1010 e 2P0218, na ordem.

Buscando correlacionar esta perda média da espessura da camada com as espessuras das camadas nitretadas, calculou-se a razão E_P/E_c . Esta relação fornece o percentual da perda da camada nitretada, resultando nos valores: 0,31% de perda para a amostra 2C; 0,58 % para a 2P1010; e 1,20% para a 2P0218. Um possível motivo para este comportamento é que camadas com maiores espessuras e teores de nitrogênio na austenita expandida (γ_N) resistem melhor ao desgaste por riscamento. Além disso, mesmo se observando menores tendências de descamação da amostra 2P0218, esta apresentou maiores tendências de sofrer desgaste por microcorte.

Portanto, maiores resistências ao riscamento foram obtidas para a amostra 2C, visto sua menor perda de volume, menor fatores de abrasão, maior resistência ao desgaste e menores deformações no ensaio de riscamento sob carga constante.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos e das respectivas discussões, pode-se concluir que pulsar o fluxo de gás nitrogênio durante a nitretação permite controlar algumas características da camada nitretada, visto que foi possível alterar fatores como: concentração de nitrogênio na camada, espessura e resistência ao riscamento.

Foram obtidas camadas duplas ($\gamma_N + \gamma_C$) para todas as amostras. Camadas totais mais espessas foram conseguidas nas amostras nitretadas de maiores *duty cycles*. As amostras 2C e 2P0218 apresentaram, respectivamente, as maiores e menores espessuras para a camada nitretada, evidenciadas pelas medições das espessuras das camadas.

Camadas mais espessas de austenita expandida (γ_N) foram obtidas nas amostras de maiores *duty cycles*. Obteve-se maior espessura de γ_N para a amostra 2C e menor para a 2P0218. Espessuras mais finas de γ_C foram obtidas com maiores *duty cycle*, sendo a amostra 2C a que apresentou a camada γ_C mais fina.

O valor do *duty cycle* tem influência sob a concentração de nitrogênio na austenita expandida (γ_N) na camada nitretada. Maiores valores de *duty cycle* resultam em camada com maiores concentrações de nitrogênio. Isto é evidenciado nas análises de DRX, onde as amostras 2C e 2P0218 apresentaram maiores e menores deslocamentos dos picos de austenita, respectivamente.

Os valores encontrados para o fator de abrasão sugerem que, nos padrões de ensaio de riscamento sob carga constante utilizado, o mecanismo de desgaste mais proeminente nas amostras é o microsulcamento, visto que o volume realmente perdido é apenas uma fração do volume do sulco, apontando que há mais deformação plástica do que remoção de material. Além disso, fatores maiores para os fluxos pulsados indicam a tendência para o desgaste por microcorte à medida em que se diminui o valor do *duty cycle*.

Apesar das condições pulsadas apresentarem valores de resistência ao riscamento próximas e a condição contínua apresentar um valor de destaque, as três condições, quando comparadas sob algumas correlações propostas, apresentaram volumes e espessuras removidas de camada bastante diferentes, sendo a amostra 2C a menos desgastada e a 2P0218 a mais desgastada, com a 2P1010 em um patamar intermediário. Foi possível observar um padrão próximo ao linear em algumas destas correlações.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar ensaios de corrosão e análises microestruturais;
- Avaliar concentrações de carbono e nitrogênio ao longo da profundidade da camada nitretada para cada uma das condições;
- Realizar uma nitretação de condição 2P1505, para avaliar o comportamento de um *duty cycle* intermediário entre 50% e 100%;
- Realizar ensaios de riscamento para amostra de aço ISO 5832-1 apenas solubilizada, para criar um espectro mais amplo de comparações em relação à resistência ao desgaste;
- Revisão de nomenclatura para os mecanismos de desgaste presentes, visando nomear e entender o mecanismo de desgaste que ocorre nestes ensaios segundo o glossário proposto por Pintaude (2021);
- Realizar medição de microdureza ao longo da profundidade;
- Realizar estudos mais profundos da influência do substrato nos resultados do ensaio de riscamento.

REFERÊNCIAS

- ALDRICH, C. Consumption of steel grinding media in mills – A review. **Minerals Engineering**, [s. l.], vol. 49, pp. 77-91, ago 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F138-13**: Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673). [s.l.]: ASTM International, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G171-03**: Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus. [s.l.]: ASTM International, 2017.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook; (Volume 18); Friction, Lubrication and Wear Technology**: Scratch Testing. Ohio: ASM International, 2000.
- BATENI, M. R.; *et al.* Wear and corrosion wear of medium carbon steel and 304 stainless steel. **Wear**, [s. l.], v. 260, n. 1-2, p. 116-122, jan. 2006.
- BOYER, H. E. **Case hardening of steel**. [S. l.]: ASM International, 1987.
- BULL, S. J. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. **Tribology International**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 491-498, jul. 1997.
- BULL, S. J.; BERASETEGUI, E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. **Tribology International**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 99-114, fev. 2006.
- Catálogo Villares Metals - **Stainless steels. VI 138**. 2019.
- COZZA, R. C. A study on friction coefficient and wear coefficient of coated systems submitted to micro-scale abrasion tests. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 215, p. 224-233, jan. 2013.
- CZERWIEC, T.; *et al.* On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 200, n. 18-19, p. 5289-5295, mai. 2006.
- DENTON, R. O. Ion nitriding vs chrome plating for automotive fender dies. **Heat treating**, v.22, N°8, p. 20-23. [S. l.], 1990.
- DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 65-98, mar. 2010.
- DOS REIS, R. F.; *et al.* Plasma nitriding of ISO 5832-1 stainless steel with intermittent nitrogen flow at 450 °C. **Materials Research**, [s.l.], v. 23, n. 1, 2020.
- FOSSATI, A.; *et al.* Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 200, n. 11, p. 3511–3517, mar. 2006.
- GAHR, K. H. Z. Modelling of two-body abrasive wear. **Wear**, [s. l.], v. 124, n. 1, p. 87-103, maio 1988.

GONTIJO, L. C.; *et al.* Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L nitretados a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. 145–150, 2007.

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

HUTCHINGS, I. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. 2. ed. Boca Raton: Butterworth-Heinemann, 1992.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5832-1: Implants for surgery – metallic materials - part 1: wrought stainless steel**. Switzerland: ISO, 2016.

KUMAR, S.; *et al.* Influence of Surface Treatments on Erosion Behavior of Various Steel Alloys- A Literature Review. **Tribology Online**, [s. l.], v. 13, n. 5, p. 254-261, nov. 2018.

KEDDAM, M. *et al.* Characterization of the expanded austenite developed on AISI 316LM steel by plasma nitriding. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 53, p. 47-52, 2017.

KOVAŘÍKOVÁ, I.; *et al.* Study and characteristic of abrasive wear mechanisms. **Institute of Production Technologies** - Faculty of Materials Sciences and Technologies of Slovak University of Technology. 2015.

LI, Y.; WANG, Z.; WANG, L. Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 298, p. 243–250, abr. 2014.

LIANG, W.; *et al.* The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 130, n. 2–3, p. 304–308, ago. 2000.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Canada: Wiley-Interscience, 2005.

MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Nitrogen Diffusion in Austenitic Stainless Steel and the Formation of Expanded Austenite. **Defect and Diffusion Forum**. [s. l.], v. 188-190, p. 125-236, jan. 2001.

MARTINS, E. H.; FEDALTO, M. **Análise de resistência ao desgaste em aço 15-5PH nitretado a plasma**. 2019. Monografia (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

MATOS, P.; *et al.* ASTM F138 Steel Metallurgical Characterization and CTOD Analysis Applicable to Orthopedic Implants. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences**, [s.l.], v. 62, n. 1, p. 179-191, 2019.

MENTHE, E.; *et al.* Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 133-134, p. 259-263, nov. 2000.

ÖZTÜRK, O.; WILLIAMSON, D. L. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 77, n. 8, p. 3839-3850, abr. 1995.

PATINO, C. M.; FERREIRA, J.C.; Intervalos de confiança: uma ferramenta útil para estimar o tamanho do efeito no mundo real. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, Brasília, v. 41, n. 6, p. 565-566, nov. 2015.

PETTARIN, V.; *et al.* Changes in tribological performance of high molecular weight high density polyethylene induced by the addition of molybdenum disulphide particles. **Wear**, [s. l.], v. 269, n. 1-2, p. 31-45, mai. 2010.

PINTAUDE, G. Revisão sobre terminologia em falhas por desgaste. In: **2º Congresso Brasileiro de Engenharia da Rede PDIMat**. Online. 2021.

PINTAUDE, G.; LEPIENSKI, C. M. Uso do ensaio de riscamento linear para caracterização de superfícies tratadas termoquimicamente: uma abordagem multiescala. In: **16º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes**. 16., 2018, Joinville. p. 39-47.

REIS, R. F. dos; DURANTE, G. C. Obtenção de austenita expandida (fase S): Nitretação por plasma em baixa temperatura x SHTPN – Parte 2. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 2, p. 316–321, jun. 2015.

ROVANI, A. C.; *et al.* Scratch resistance of low-temperature plasma nitrided and carburized martensitic stainless steel. **Wear**, [s. l.], v. 376–377, p. 70–76, abr. 2017.

SOUZA, D. A. de; *et al.* Nitretação a plasma dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L: efeito do tempo na formação da fase s e dos nitretos de cromo. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s. l.], v. 28, n. 3-4, p. 39-43, jan. 2010.

SPHAIR, A. C. **Nitretação por plasma de aço inoxidável austenítico com fluxo pulsado de nitrogênio**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

STINVILLE, J. C. *et al.* Monotonic mechanical properties of plasma nitrided 316L polycrystalline austenitic stainless steel: Mechanical behaviour of the nitrided layer and impact of nitriding residual stresses. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 605, p. 51-58, mai. 2014.

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**, [s. l.], v. 225-229, n. 1, p. 205-214, abr. 1999.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. **Revista Escola de Minas**, [s. l.], v. 63, n. 1, p. 137–141, mar. 2010.

TUCKART, W.; FORLERER, E.; IURMAN, L. Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 202, n. 1, p. 199–202, nov. 2007.

VENCL, A.; *et al.* Possibility of the Abrasive Wear Resistance Determination with Scratch Tester. **Tribology Letters**. [S. l.], v. 3, n. 37, p. 591-604, dez. 2009.

VIANNA, A. M.; *et al.* Plasma nitriding of ISO 5832-1 stainless steel at 425 °C with intermittent nitrogen flow. **Materials Research**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 1–7, 2020.

ANEXO A - Apoio aos trabalhos de conclusão de cursos

Apoio aos trabalhos de conclusão de cursos

A empresa Rodoparaná Implementos Rodoviários, junto a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, por meio do edital Nº 13/2021 (SEI/UTFPR 2422065 - DIREC, Campus Curitiba) permitiu que os autores deste trabalho obtivessem auxílio para a realização da pesquisa. Devido a isto, esse anexo tem por fim salientar os resultados obtidos com o estudo sobre o desgaste abrasivo do aço ISO 5832-1 nitretado a plasma com fluxo pulsado de nitrogênio.

Neste trabalho foi possível confirmar a correlação entre o *duty cycle* da nitretação a plasma e as propriedades da camada nitretada, como visto por Sphair (2017), principalmente no que corresponde ao teor de nitrogênio. Rovani *et al.* (2017) conclui que a nitretação de aços inoxidáveis martensíticos gera resultados não ideais ao uso sob desgaste abrasivo, devido à fragilidade da camada nitretada e propõe que a cementação gera resultados melhores, porém este tratamento não é adequado aos aços inoxidáveis austeníticos, visto que sua microestrutura não permite a realização de têmpera e revenimento.

Levando em conta os resultados de Sphair (2017) e Rovani *et al.* (2017) este trabalho traz uma alternativa aplicável aos aços austeníticos, visto que o pulso de nitrogênio trouxe alterações das propriedades da camada, quando avaliada sob o ensaio de riscamento linear. Deste modo foi verificada a possibilidade de se obterem camadas nitretadas mais tenazes através do pulso de nitrogênio durante a nitretação.

Estudos futuros serão necessários, porém este trabalho propõe que possa existir aplicabilidade de aços inoxidáveis austeníticos nitretados para usos sob desgaste abrasivo, aliando a resistência à corrosão intrínseca dos aços inoxidáveis austeníticos a uma resistência ao desgaste obtida por meio da nitretação. Isso pode ser benéfico tanto nos meios médico e alimentício, que já usam do aço ISO 5832-1, ASTM F138 e AISI 316L, quanto em meios mais severos, como da mineração e florestal, áreas em que a Rodoparaná Implementos Rodoviários atua.