

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LEONARDO BELICHI VIEIRA

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO EM ENSAIOS DE
MICROABRASÃO DA SUPERLIGA DE COBALTO Co-30Cr-19Fe NITRETADA A
PLASMA**

VITÓRIA
2017

LEONARDO BELICHI VIEIRA

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO EM ENSAIOS DE
MICROABRASÃO DA SUPERLIGA DE COBALTO Co-30Cr-19Fe NITRETADA A
PLASMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antônio César Bozzi.

Coorientador: Prof. Dr. Adonias Ribeiro Franco Júnior.

VITÓRIA

2017

LEONARDO BELICHI VIEIRA

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO EM ENSAIOS DE
MICROABRASÃO DA SUPERLIGA DE COBALTO Co-30Cr-19Fe NITRETADA A
PLASMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em 14 de julho de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antônio César Bozzi
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Adonias Ribeiro Franco Júnior
Instituto Federal do Espírito Santo – IFES/Vitória
Coorientador

Prof. Dr. Washington Martins da Silva Junior
Universidade Federal de Uberlândia
Examinador externo

Prof. Dr. Cherlio Scandian
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador interno

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades que recebi ao longo de minha vida e por sempre ter guiado e iluminado meu caminho.

Aos meus pais, irmã e sobrinho que sempre me acompanham e estimulam.

À Brígida, pelo afeto, companheirismo e paciência durante esta jornada.

Ao Prof. Dr. Antônio César Bozzi pela confiança, apoio e orientação ao longo de todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Cherlio Scandian pelo conhecimento transmitido ao longo das diversas disciplinas desde a graduação.

Aos Professores do IFES/Vitória, meu coorientador Dr. Adonias Ribeiro Franco Júnior e Dr. Leonardo Cabral Gontijo pelas valiosas discussões e pela boa vontade em me ajudar.

Ao técnico de laboratório, Carlos Alberto Rosa Neto, e à monitora, Maysa Pacheco, do TRICORRMAT/UFES pela ajuda, suporte e amizade.

Aos engenheiros, técnicos e monitores dos laboratórios: Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT/UFES), Laboratório de Caracterização de Superfícies dos Materiais (LCSM/UFES), Laboratório de Redução (IFES/Vitória) e Laboratório de Engenharia de Superfícies (IFES/Vitória).

Aos amigos mestrandos, Renan, Eduardo, Alcenir, Rubson, Manuelle, Pâmella, André, Rodrigo e Filipe, pelas discussões, conselhos e companhia.

Aos alunos de graduação Wallaf e Taylon pelo interesse e comprometimento nas diversas etapas deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos, e à secretária do PPGEM, Andréia Guzi Eyng, sempre disposta a auxiliar os alunos.

RESUMO

A aplicação de ligas de cobalto, como a Co-30Cr-19Fe, em componentes usados na produção de etanol de 2ª geração vem sendo estudada. Neste processo, cerca de 8% da carga trabalhada no reator é composta por partículas duras, principalmente sílica. Dessa forma, existe a necessidade de promover o aumento da resistência ao desgaste abrasivo dos componentes do reator. Em meio a este contexto, amostras da superliga de cobalto fundida Co-30Cr19Fe foram submetidas a um tratamento de solubilização e na sequência nitretadas a plasma em baixas temperaturas, objetivando a formação de uma camada dura, resistente ao desgaste e livre de precipitados, conhecida na literatura como fase-S ou austenita expandida. A liga apresentou microestrutura predominantemente homogênea e estrutura cristalina mista, com fases de cobalto α (CFC) e ϵ (HC). A solubilização foi feita à temperatura de 1200 °C e tempo de tratamento de 8 horas. Três condições de nitretação a plasma foram escolhidas, as temperaturas utilizadas foram de 325, 350 e 400 °C, em todos os casos a mistura gasosa foi de 75% de H₂ e 25% de N₂, tempo de tratamento de 20 horas e pressão de trabalho de 2,5 Torr. As amostras foram caracterizadas antes e após cada tratamento, utilizando microscopia ótica, medidas de microdureza e difração de raios X. Os ensaios de microabrasão foram realizados no microabrasômetro da marca PLINT modelo TE66, os abrasivos SiO₂, Al₂O₃ e SiC, em suspensão em água destilada e com concentração de 0,1 g/cm³, foram utilizados. O Universal Micro Tester modelo APEX da CETR/Bruker foi empregado nos ensaios de esclerometria retilínea uniforme. O tratamento de solubilização resultou em uma microestrutura mais homogênea, com redução do tamanho médio dos precipitados e dissolução apenas parcial destes, a estrutura do material permaneceu mista. A solubilização não promoveu mudanças importantes na dureza e na resistência ao desgaste do material. A fase-S foi obtida em todas as condições, porém, à temperatura de 400 °C, houve precipitação de nitretos de cromo. A espessura e a dureza das camadas aumentaram de acordo com o acréscimo da temperatura de nitretação. De forma geral, a resistência ao desgaste aumentou após a formação das camadas. As amostras solubilizadas e nitretadas a 350 °C apresentaram, mesmo que ligeiramente, menores coeficientes de desgaste. O abrasivo que proporcionou maior coeficiente de desgaste foi a Al₂O₃, seguido por

SiC e SiO₂. O micromecanismo de desgaste dominante em todos os ensaios foi o de abrasão a dois corpos, riscamento. Quando aplicadas pequenas cargas, a fase-S promoveu aumento da dureza ao risco da superliga Co-30Cr-19Fe.

Palavras-chave: Fase-S. Superliga de Cobalto. Microabrasão. Esclerometria retilínea.

ABSTRACT

The application of cobalt alloys, such as Co-30Cr-19Fe, in components used in the production of 2nd generation ethanol has been studied. In this process, about 8% of the load worked in the reactor is composed by hard particles, mainly silica. Thus, it's necessary to increase the reactor components wear resistance. In this context, samples of the cast superalloy Co-30Cr-19Fe were subjected to a solution treatment and then low temperature plasma nitrided, aiming at the formation of a hard, wear resistant and precipitate free layer known in the literature as S-phase or expanded austenite. The alloy presents predominantly homogeneous microstructure and mixed crystalline structure, with cobalt α (CFC) and cobalt ϵ (HC) phases. The solution treatment was carried out at 1200 °C and treatment time of 8 hours. Three plasma nitriding conditions were chosen, the temperatures used were 325, 350 and 400 °C, in all cases the gas mixture was 75% H₂ and 25% N₂, treatment time of 20 hours and work pressure of 2.5 Torr. The samples were characterized before and after each treatment using optical microscopy, microhardness measurements and X-ray diffraction. The micro-scale abrasive wear tests were carried out using a Plint TE-66 equipment, three 0,1 g/cm³ slurries composed by SiO₂, Al₂O₃ and SiC particles, in suspension in distilled water, were used. The CETR/Bruker APEX Universal Micro Tester was used in the scratch tests. The solution treatment resulted in a more homogeneous microstructure, with reduction of the average size of the precipitates and only partial dissolution of these. The solution did not promote major changes in the hardness and wear resistance of the material. S-phase was obtained in all conditions, however, at a temperature of 400 °C, precipitation of chromium nitrides occurred. Thickness and hardness of the layers increased as the nitriding temperature increased. In general, the wear resistance increased after the layers formation. The solution nitrided at 350 °C samples showed, even slightly, lower wear coefficients. The abrasive that provided the highest wear coefficient was Al₂O₃, followed by SiC and SiO₂. The dominant wear micromechanism observed in all tests was two-body abrasion, grooving wear. When small loads were applied, S-phase promoted increase in the scratch hardness of the Co-30Cr-19Fe superalloy.

Keywords: S-phase. Cobalt superalloys. Micro-scale abrasion. Scratch test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura da liga Deloro Stellite 250 fundida. Fonte: (STELLITE 250 – DELORO TECHNICAL DATA, 2015).	27
Figura 2 - Efeito do tempo de solubilização nas propriedades mecânicas de uma liga Co-Cr-Mo. Fonte: (DOBBS e ROBERTSON, 1983).	28
Figura 3 - Influência do tempo de solubilização na redução de segundas fases do material. Fonte: (GIACCHI, FORNARO e PALACIO, 2012).	29
Figura 4 - Detalhe da redução do carboneto $M_{23}C_6$ após a solubilização. a) Micrografia ótica antes do tratamento e b) Imagem de MEV após 2 horas de solubilização. Fonte: (GIACCHI, FORNARO e PALACIO, 2012).	29
Figura 5 - Representação esquemática de um equipamento típico usado na nitretação a plasma. Fonte: (FRANCO JÚNIOR, 2003).	32
Figura 6 - Difratoograma original de Ichii, Fujimura e Takase com os picos de fase-S. Fonte: (ICHII, FUJIMURA e TAKASE, apud DONG, 2010).	35
Figura 7 - Detalhe da camada de fase-S com microindentações e livre de precipitados. Fonte (SUN, LI e BELL, 1999c).	36
Figura 8 – Detalhe da camada de fase-S com precipitados. Fonte: (DONG, 2010). ..	37
Figura 9 - Imagens de MEV mostrando a) micromaclas e b) bandas de deslizamento na camada de fase-S. Fonte: (LI, apud DONG, 2010).	37
Figura 10 - Relação entre a concentração de nitrogênio e a profundidade a partir da superfície da camada de fase-S. Fonte: (SUN, LI e BELL, 1999a).	38
Figura 11 - Relação entre a concentração de carbono e a profundidade a partir da superfície da camada de fase-S. Fonte: (SUN, LI e BELL, 1999b).	39
Figura 12 - Perfis de dureza do aço inoxidável AISI 316 com camadas de fase-S formadas a partir de diferentes tratamentos termoquímicos a plasma. Fonte: (CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005).	39

Figura 13 - Diagrama TTT de um aço inoxidável AISI 316 com camada de fase-S (CP450C = cementação a plasma à temperatura de 450 °C; NP400C = nitretação a plasma à temperatura de 400 °C; tempo de tratamento de 20 horas nos dois casos). Fonte: (LI, THAIWATTHANA E DONG, apud DONG, 2010).	40
Figura 14 - Difratoograma de uma liga Co-Cr-Mo (ASTM F-1537). Fonte: (LIU, 2013).	42
Figura 15 - Difratoogramas das amostras da liga ASTM F-1537 sem tratamento, nitretada a plasma a 325 °C (N325), a 350 °C (N350) e a 400 °C (N400). Em todos os tratamentos o tempo utilizado foi de 20 horas. Fonte: (LIU, 2013).	43
Figura 16 – Desgaste, em área perdida, das amostras submetidas aos tratamentos e da amostra sem tratamento. O número presente no código da amostra é referente à temperatura utilizada no tratamento termoquímico. Fonte: (LIU et al., 2013).....	44
Figura 17 - Abrasão a a) dois corpos e b) três corpos. Fonte: (ZUM GAHR, 1987). .	47
Figura 18 - Interações físicas entre a partícula abrasiva e a superfície do material: a) Microsulcamento; b) Microcorte; c) Microfadiga; d) Microtrincamento. Fonte: (ZUM GAHR, 1987).....	48
Figura 19 – Taxa de desgaste em função da razão entre dureza do abrasivo e dureza superficial. Fonte: (ZUM GAHR, 1987).	49
Figura 20 - Partículas de sílica a) arredondadas e b) angulosas. Fonte: (HUTCHINGS, 1992).....	50
Figura 21 - Taxa de desgaste do cobre nas condições de abrasão a dois corpos, três corpos e erosão, em função de diferentes tamanhos de partículas abrasivas de SiC. Fonte: (MISRA e FINNIE, 1981).....	51
Figura 22 - Geometria de contato entre uma partícula abrasiva (idealizada cônica) sendo arrastada sobre uma superfície: a) vista frontal e b) vista superior. Fonte: Adaptado de (RABINOWICZ, DUNN e RUSSELL, 1961).	53
Figura 23 - Ensaio de microabrasão na configuração esfera livre. Fonte: (LOZZER, 2008).	56

Figura 24 - Ensaio de microabrasão na configuração esfera fixa. Fonte: (GANT e GEE, 2011).....	56
Figura 25 - Imagem de MEV da superfície desgastada de um aço ferramenta temperado e revenido. Micromecanismo de abrasão a dois corpos ou riscamento (grooving wear), típico de ensaio com alta carga normal e/ou baixa concentração de abrasivo. Abrasivo: diamante. Fonte: (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999).	57
Figura 26 - Imagem de MEV da superfície desgastada de um aço ferramenta temperado e revenido. Micromecanismo de abrasão a três corpos ou rolamento (rolling abrasion), típico de ensaio com baixa carga normal e alta concentração de abrasivo. Abrasivo: SiC. Fonte: (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999).	58
Figura 27 - Mapas dos micromecanismos de desgaste de um aço ferramenta temperado e revenido. a) SiC, b) Al ₂ O ₃ . Fonte: (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999).....	58
Figura 28 - Diferentes configurações do ensaio de esclerometria. a) linear (passe único), b) linear (reciprocating), c) múltiplos passes, d) Charpy modificado, e) Êmbolo. Fonte: (JACOBSSON et al., 1996).....	60
Figura 29 - Formação da calota de desgaste na amostra durante o ensaio de microabrasão. Fonte: Adaptado de (RUTHERFORD e HUTCHINGS, 1996).....	65
Figura 30 - Microabrasômetro PLINT TE66. a) Vista frontal, b) detalhe da fixação da esfera e do contato amostra/esfera, c) detalhe da captura da imagem da calota após o ensaio ser interrompido.	66
Figura 31 - Curva típica de um ensaio de microabrasão. Coeficiente de desgaste dimensional (k) em função do tempo de um aço inoxidável superduplex UNS S32750 solubilizado a 1120 °C durante 1 hora. Fonte: Adaptado de (MARQUES et al., 2011).	69
Figura 32 - Imagens obtidas pela técnica de elétrons retroespalhados mostrando a forma e o tamanho dos abrasivos: a) SiO ₂ ; b) Al ₂ O ₃ e c) SiC. Fonte: (MARQUES, 2017).	70

Figura 33 - Distribuição do tamanho de partícula dos abrasivos. Fonte: (MARQUES, 2017).	71
Figura 34 - Desenho esquemático de uma calota de desgaste em uma amostra revestida. Fonte: (CALOTEST – TECHNICAL FEATURES, 2011).	72
Figura 35 - Desenho esquemático da unidade de esclerometria retilínea. Fonte: (CETR, 2009).	73
Figura 36 - Contato durante o ensaio de esclerometria. É feita a premissa de que o contato do indentador produz uma área projetada semicircular na amostra. Fonte: (ASTM G171, 2009).	75
Figura 37 – Microestrutura da liga Co-30Cr-19Fe como recebida.....	77
Figura 38 - Detalhes do precipitado a) lamelar e b) globular.....	78
Figura 39 - Difratoograma de raios X da liga Co-30Cr-19Fe como recebida.....	79
Figura 40 - Microdureza da liga Co-30Cr-19Fe sob diferentes cargas aplicadas.	80
Figura 41 - Perfis de dureza a partir a) da superfície retificada e b) da superfície polida. Carga de 10 gf.	81
Figura 42 - Microestrutura da liga Co-30Cr-19Fe solubilizada.	82
Figura 43 - Detalhe dos carbonetos.	83
Figura 44 - Difratoograma de raios x da liga Co-30Cr-19Fe solubilizada.....	84
Figura 45 - Comparação entre a microdureza da superliga Co-30Cr-19Fe solubilizada e no estado como recebido para diferentes cargas de ensaio.....	85
Figura 46 - Difratoogramas das amostras antes e após a nitretação.	86
Figura 47 - Imagem típica utilizada para o cálculo da espessura da camada de fase-S através da metodologia do Calotest 2011. Ensaio de microabrasão da amostra N350 após 28 minutos. Abrasivo: SiO ₂ . Obtido por microscopia ótica.	87

Figura 48 - Camadas de fase-S formadas nas diferentes condições de nitretação a plasma, a) Nitretada a 325 °C, b) Nitretada a 350 °C e c) Nitretada a 400 °C. Obtido por microscopia ótica.....	88
Figura 49 - Comparação entre o trabalho atual, liga Co-30Cr-19Fe, e o trabalho de Liu et al. (2013), liga Co-Cr-Mo, sobre as espessuras atingidas com os tratamentos de nitretação a plasma realizados sob as mesmas condições.	89
Figura 50 - Comparação entre a microdureza da amostra solubilizada e da amostra N325. Os números ao lado das barras de N325 representam a profundidade da indentação dos ensaios de microdureza desta amostra em cada carga.	91
Figura 51 - Comparação entre a microdureza da amostra solubilizada e da amostra N350. Os números ao lado das barras de N350 representam a profundidade da indentação dos ensaios de microdureza desta amostra em cada carga.	92
Figura 52 - Comparação entre a microdureza da amostra solubilizada e da amostra N400. Os números ao lado das barras de N400 representam a profundidade da indentação dos ensaios de microdureza desta amostra em cada carga.	93
Figura 53 - Comparação entre as durezas obtidas nas diferentes condições avaliadas.	94
Figura 54 - Evolução do coeficiente de desgaste médio com a distância deslizada para a amostra N350. Abrasivo: SiC.	95
Figura 55 - Coeficiente de desgaste médio de todas as condições avaliadas.	96
Figura 56 - Volume desgastado médio da amostra N325. Abrasivo SiO ₂	99
Figura 57 - Perfil topográfico do centro da calota de desgaste da amostra ST com o abrasivo Al ₂ O ₃	100
Figura 58 - Calotas de desgaste formadas após 20 minutos (ou 31,92 m de distância deslizada) do ensaio de microabrasão da amostra SOL para os abrasivos a) SiO ₂ , b) SiC e c) Al ₂ O ₃ . Obtido por microscopia ótica.....	101

Figura 59 - Imagens dos centros das calotas, obtidas por microscópio ótico, após 20 minutos do ensaio de microabrasão da amostra SOL para os abrasivos a) SiO_2 , b) SiC e c) Al_2O_3 . Obtido por microscopia ótica.....	102
Figura 60 - Adaptação dos mapas de desgaste, a) SiC e b) Al_2O_3 , de Trezona, Allsopp e Hutchings (1999), destacando os parâmetros utilizados no presente estudo.....	103
Figura 61 - Detalhe das microtrincas, obtida por microscopia ótica, que surgiram após 20 minutos de ensaio na amostra N400 com o abrasivo SiO_2 . Obtido por microscopia ótica.....	104
Figura 62 - Dureza ao risco das amostras sob diferentes cargas de ensaio.	104
Figura 63 - Detalhe das maclas de deformação ao longo do risco produzido no ensaio da amostra SOL com carga de 10,5 N. A seta indica o sentido do risco. Obtido por microscopia ótica.	105
Figura 64 - Detalhe das maclas de deformação em volta da indentação Vickers na liga Co-30Cr-19Fe como recebida após ensaio de dureza com carga de 10 kgf. Obtido por microscopia ótica.	106
Figura 65 - Detalhe de microtrincas no fundo de um risco produzido no ensaio da amostra N400 com carga de 50 N. Obtido por microscopia ótica.	106
Figura 66 - Coeficiente de atrito aparente das amostras sob diferentes cargas de ensaio.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas do cobalto.	24
Tabela 2 - Composição química de algumas superligas de cobalto.....	25
Tabela 3 - Composição nominal (% peso) da superliga de cobalto Stellite 250.	27
Tabela 4 - Composição química da liga Co-30Cr-19Fe.....	61
Tabela 5 - Códigos das amostras e condições dos tratamentos de nitretação a plasma.....	63
Tabela 6 - Códigos e condições das amostras da liga Co-30Cr-19Fe.	64
Tabela 7 - Parâmetros dos ensaios de microabrasão.	68
Tabela 8 - Características dos abrasivos.	71
Tabela 9 - Parâmetros dos ensaios de esclerometria retilínea.....	74
Tabela 10 - Composições das superligas Co-30Cr-19Fe, Alloy 250 e UMC0-50.....	76
Tabela 11 - Espessura das camadas de fase-S. Avaliadas pela metodologia do Calotest 2011.	87
Tabela 12 - Espessura das camadas de fase-S. Avaliadas por microscopia ótica na seção transversal.	88
Tabela 13: Influência da fase-S na redução percentual do coeficiente de desgaste.	98

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Cobalto com estrutura cristalina CFC
ε	Cobalto com estrutura cristalina HC
S_N	Fase-S supersaturada em nitrogênio
S_C	Fase-S supersaturada em carbono
H_a	Dureza da partícula abrasiva
H_{sup}	Dureza da superfície
F	Fator de esfericidade
A_{proj}	Área da partícula abrasiva projetada
A_{cp}	Área do círculo de mesmo perímetro da partícula abrasiva
θ	Semi-ângulo da partícula abrasiva idealizada como um cone
w	Carga normal da partícula abrasiva idealizada como um cone
P	Pressão de contato da partícula abrasiva idealizada como um cone
a	Porção da partícula abrasiva idealizada como um cone que está efetivamente em contato com a superfície desgastada
x	Profundidade da indentação da partícula abrasiva idealizada como um cone
L	Distância deslizada
η	Fração de material deslocado do sulco e que foi removido da superfície como <i>debris</i>
q	Volume de material removido por distância deslizada
Q	Volume total removido por distância deslizada

K	Coeficiente de desgaste adimensional
W	Carga normal
H	Dureza do material
R	Raio da esfera
D	Diâmetro da esfera
V	Volume desgastado
k	Coeficiente de desgaste dimensional
b	Diâmetro da calota de desgaste
h	Profundidade da calota de desgaste
e	Espessura do filme
x e y	Dimensões da cratera de desgaste nos ensaios com revestimento
H _S	Dureza ao risco
F _N	Força normal
d	Largura do risco
f _{ab}	Fator f _{ab}

LISTA DE SIGLAS

CFC – Estrutura Cúbica de face centrada

EFE - Energia de falha de empilhamento

HC – Estrutura Hexagonal compacta

HV - Dureza Vickers

IFES - Instituto Federal do Espírito Santo

ISE – Efeito de escala de indentação

LCSM - Laboratório de Caracterização de Superfícies dos Materiais

MET - Microscópio eletrônico de transmissão

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

SP - Spike parameter linear fit

SPQ - Spike parameter quadratic fit

TRICORRMAT - Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 SUPERLIGAS	23
2.1.1 Superligas de Cobalto	23
2.2 SOLUBILIZAÇÃO DE LIGAS DE COBALTO	27
2.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS	30
2.3.1 Nitretação a plasma	31
2.4 FASE-S	34
2.4.1 Formação da fase-S em ligas Co-Cr.....	41
2.5 TRIBOLOGIA	45
2.6 DESGASTE.....	46
2.7 DESGASTE ABRASIVO	46
2.7.1 Mecanismos de desgaste abrasivo	47
2.7.2 Fatores que influenciam o desgaste abrasivo	49
2.7.3 Equação de Rabinowicz	53
2.8 ENSAIO DE MICROABRASÃO	55
2.9 ENSAIO DE ESCLEROMETRIA RETILÍNEA (SCRATCH TEST)	59
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	61
3.1 MATERIAL	61
3.2 SOLUBILIZAÇÃO.....	62
3.3 NITRETAÇÃO A PLASMA	63
3.4 ENSAIOS DE MICROABRASÃO	64
3.4.1 Parâmetros do ensaio de microabrasão	68
3.4.2 Condição de regime permanente do ensaio de microabrasão	69
3.4.3 Topografia das calotas de desgaste	70
3.4.4 Abrasivos	70
3.4.5 Cálculo da espessura da camada nitretada	72

3.4.6 Análise dos micromecanismos de desgaste.....	73
3.5 ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA RETILÍNEA	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	76
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Co-30Cr-19Fe COMO RECEBIDA.....	76
4.2.1 Microestrutura.....	76
4.2.2 Difrátograma de raios X	79
4.2.3 Dureza.....	79
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Co-30Cr-19Fe SOLUBILIZADA.....	82
4.3.1 Microestrutura.....	82
4.3.2 Difrátograma de raios X da liga Co-30Cr-19Fe solubilizada.....	83
4.3.3 Dureza.....	84
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA FASE-S	85
4.4.1 Difrátogramas de raios X	86
4.4.2 Espessura.....	87
4.4.3 Dureza.....	90
4.4.3.1 Amostras solubilizadas e nitretadas a 325 °C (N325)	90
4.4.3.2 Amostras solubilizadas e nitretadas a 350 °C (N350)	91
4.4.3.3 Amostras solubilizadas e nitretadas a 400 °C (N400)	92
4.4.3.4 Comparação entre as durezas das camadas	93
4.5 ENSAIOS DE MICROABRASÃO	95
4.5.1 Influência dos abrasivos	97
4.5.2 Análise da equação utilizada no cálculo do coeficiente de desgaste	99
4.5.3 Micromecanismo de desgaste	101
4.6 ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA RETILÍNEA (SCRATCH TEST)	104
5 CONCLUSÃO	108
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

1 INTRODUÇÃO

Durante a década de 1980, discutia-se uma forma de promover o aumento da resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos sem comprometer a resistência à corrosão destes materiais. Os tratamentos termoquímicos utilizados à época resultavam em endurecimento superficial, porém, muitas das vezes a formação de precipitados comprometia a resistência à corrosão (BUHAGIAR, 2008).

Em 1985, Zhang e Bell realizaram um tratamento de nitretação a plasma à baixa temperatura, 400 °C, em um aço inoxidável austenítico AISI 316 que resultou em aumento de dureza e resistência ao desgaste sem qualquer detrimento da resistência à corrosão do material. Estes resultados foram atribuídos à formação de uma camada rica em nitrogênio e ausente de precipitados (CHEN, LI e DONG, 2010). Paralelamente, Ichii, Fujimura e Takase (1986) encontraram uma camada com iguais características na nitretação a plasma de um aço AISI 304 a 400 °C, dando a ela o nome de fase-S ou austenita expandida (DONG, 2010).

Nos anos seguintes, foram conduzidos estudos para obtenção da fase-S em ligas Ni-Cr e, no início dos anos 2000, foi demonstrado que a fase-S também pode ser formada em ligas Co-Cr (BUHAGIAR, 2008). Além da nitretação, os tratamentos termoquímicos de cementação e carbonitretação a plasma também são utilizados para obtenção desta camada.

As superligas caracterizam-se por possuírem e manterem boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão mesmo em temperaturas elevadas. De acordo com o elemento base de sua composição, costumam ser classificadas em superligas a base de ferro, níquel ou cobalto (ZHANG e ZHAO, 2013). Segundo Davis (2000), as superligas de cobalto são geralmente derivadas dos sistemas ternários Co-Cr-W e Co-Cr-Mo. Por conta disso, existem poucas referências sobre superligas do sistema ternário Co-Cr-Fe e seu respectivo comportamento tribológico.

O número de trabalhos sobre a formação da fase-S em ligas Co-Cr através de nitretação a plasma é bem restrito. Os poucos se concentram no estudo das ligas Co-Cr-Mo, amplamente utilizadas como próteses ortopédicas. No que diz respeito a ligas do sistema Co-Cr-Fe, não existem registros até a data atual.

A liga Co-30Cr-19Fe é utilizada em guias de conformação a quente de tubos de aço sem costura. Este material atenua o desgaste severo que ocorre ao fim do processo de fabricação, quando os tubos de aço precisam ser guiados até a mesa de resfriamento. Atualmente, possíveis aplicações desta e de outras ligas de cobalto em componentes utilizados na produção de etanol de 2ª geração vêm sendo estudadas. Neste processo, a cana-de-açúcar é processada em um reator, a temperaturas em torno de 230 °C e pressão de 16 atm, em que cerca de 8% da carga utilizada é composta por partículas abrasivas sólidas, principalmente sílica (MARQUES et al., 2017). Portanto, existe a necessidade de promover aumento de resistência ao desgaste abrasivo causado pela sílica e outras partículas abrasivas nos componentes do reator. A formação de fase-S na liga Co-30Cr-19Fe surge como alternativa para atenuar este problema.

Na prática, para medição de volumes e taxas de desgaste, o reator de etanol deve ser desligado, resultando em perdas devido à interrupção do processamento da cana-de-açúcar. Por conta disso, diferentes ensaios têm sido empregados para simular o desgaste das ligas utilizadas no reator. Um dos mais promissores é o ensaio de microabrasão, que simula o contato dos componentes do reator com a mistura composta por cana-de-açúcar processada e partículas abrasivas (MARQUES et al., 2017).

Em meio a este contexto, a proposta deste trabalho é submeter uma superliga de cobalto fundida, Co-30Cr-19Fe, a tratamentos de nitretação a plasma a baixas temperaturas, 325, 350 e 400 °C, durante grande período de tempo, 20 horas, objetivando a formação de uma fase-S espessa, resistente ao desgaste e livre de precipitados. A escolha destas condições foi baseada nos estudos de Liu (2013) e Liu et al. (2013), em que camadas de fase-S com excelentes propriedades foram obtidas através da nitretação a plasma de uma superliga Co-Cr-Mo.

O tratamento de solubilização precedeu a nitretação a plasma e teve como objetivo homogeneizar as amostras e reduzir as macro e microsegregações do material, característica inerente da fundição.

Para análise do comportamento tribológico do material foram realizados ensaios de microabrasão, que possibilitaram o cálculo do coeficiente de desgaste dimensional e

avaliação dos micromecanismos de desgaste envolvidos. Além de ensaios de esclerometria retilínea uniforme, que permitiram a determinação da dureza ao risco da liga Co-30Cr-19Fe nas diferentes condições avaliadas.

Após este capítulo introdutório, a organização deste trabalho foi feita da seguinte forma: no Capítulo 2 a revisão bibliográfica acerca dos principais conceitos e informações necessárias para o desenvolvimento desta pesquisa; no Capítulo 3 a descrição dos materiais e das metodologias utilizadas; no Capítulo 4 a análise dos resultados experimentais baseada na literatura; no Capítulo 5 as principais conclusões do estudo; no Capítulo 6 algumas sugestões para futuros trabalhos que seguirem esta linha de pesquisa; e por fim, as referências bibliográficas utilizadas ao longo de todo trabalho, Capítulo 7.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SUPERLIGAS

Superligas são ligas a base de ferro, níquel ou cobalto, que geralmente são utilizadas em temperaturas acima dos 540 °C (DONACHIE e DONACHIE, 2002). Estas ligas exibem uma interessante combinação de propriedades, das quais podem ser citadas: alta resistência mecânica, resistência à oxidação e à corrosão, resistência à fadiga e boa tenacidade. Mas o que faz esta classe de materiais tão especial é a capacidade de serem utilizadas em elevadas temperaturas e por longos períodos de tempo, sem comprometer suas propriedades mecânicas, físicas e químicas (DAVIS, 1997).

As superligas são produzidas por processos de fundição, forjamento ou metalurgia do pó, além de também serem utilizadas como revestimentos duros (*hardfacing*) (DAVIS, 2000). Algumas delas são endurecíveis por mecanismos de precipitação, outras por solução sólida (CAMPBELL, 2006).

As superligas são empregadas em componentes de aeronaves, indústria química e petroquímica, siderurgia, processos de fabricação, vasos de pressão, dentre outros. O uso destes materiais também é bem difundido nas áreas médicas e odontológicas, destacando-se as próteses de quadril e dentárias.

2.1.1 Superligas de Cobalto

O cobalto apresenta número atômico 27, estando situado entre os elementos ferro e níquel na tabela periódica, possui densidade de 8,85 g/cm³, muito similar ao níquel (8,902 g/cm³). O cobalto é ferromagnético, com temperatura de Curie de 1121 °C, consideravelmente maior que o ferro (770 °C) e o níquel (358 °C) (DAVIS, 2000). A tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas do cobalto.

Tabela 1 - Propriedades físicas do cobalto.

Densidade	8,85 g/cm ³
Temperatura de Curie	1121 °C
Temperatura de fusão	1493 °C
Temperatura de Ebulição	3100 °C
Coeficiente de expansão térmica	13,8 µm/m K
Calor específico	0,414 kJ/kg K
Condutividade térmica	69,04 W/m K

Fonte: (DAVIS, 2000).

Em temperaturas inferiores a 417 °C, o cobalto exibe estrutura cristalina HC. Entre 417 °C e 1493 °C (temperatura de fusão), o cobalto passa a ter estrutura cristalina CFC (DAVIS, 2000). A maioria dos autores refere-se à estrutura CFC, em ligas de cobalto, como fase α . Já a estrutura cristalina HC destas ligas é denominada fase ϵ .

As ligas de cobalto apresentam, à temperatura ambiente, estrutura cristalina CFC metaestável com baixa energia de falha de empilhamento (ZHANG e ZHAO, 2013). A fase CFC estável em alta temperatura se transforma para HC a 417 °C. Essa transformação é do tipo martensítico por movimentação de discordâncias nos planos octaédricos da estrutura CFC e promove um aumento de densidade de 0,15%. A metaestabilidade vem do fato de que a energia associada com a transformação $\alpha \rightarrow \epsilon$ é somente de 360 J/mol, a transformação é lenta e só ocorre se o resfriamento do material for extremamente lento. Por conta disso, geralmente a estrutura CFC fica retida à temperatura ambiente. Assim, cobalto puro e suas ligas apresentam, com frequência, estrutura mista CFC e HC a 20 °C. (RUSSEL e LEE, 2005). A transformação CFC $\rightarrow$ HC pode ser ativada por dois fatores: deformação ou longos períodos em temperaturas elevadas (ZHANG e ZHAO, 2013).

Como as fases CFC e HC diferem somente na sequência de empilhamento de planos compactos, as regiões α e ϵ são separadas por falhas de empilhamento. Os planos (111) do CFC formam um empilhamento ABCABCABC e os planos (0001) do HC a sequência ABABAB. As energias de falha de empilhamento (EFE) são baixas: 31 mJ/m² no ϵ a 20°C e 18,5 mJ/m² na fase α a 710°C (RUSSEL e LEE, 2005).

A metaestabilidade da estrutura CFC somada à baixa EFE, conferem às superligas de cobalto: alta taxa de encruamento e alta resistência à fadiga (DAVIS, 2000).

Segundo Davis (2000), as superligas de cobalto podem ser classificadas em:

- Ligas alto carbono resistentes ao desgaste;
- Ligas baixo carbono resistentes a altas temperaturas;
- Ligas baixo carbono resistentes à corrosão ou, simultaneamente, resistentes à corrosão e ao desgaste.

Costumeiramente, a composição química das superligas de cobalto é derivada dos sistemas ternários Co-Cr-W e Co-Cr-Mo (DAVIS, 2000). Na tabela 2 a composição química de algumas superligas de cobalto comerciais.

Tabela 2 - Composição química de algumas superligas de cobalto.

Nome comercial	Composição nominal, % peso									
	Co	Cr	W	Mo	C	Fe	Ni	Si	Mn	Outros
Stellite 1	bal	30	13	0,5	2,5	3	1,5	1,3	0,5	...
Stellite 3	bal	30,5	12,5	-	2,4	5 (max)	3,5 (max)	2 (max)	2 (max)	1 B (max)
Stellite 4	bal	30	14	1 (max)	0,57	3 (max)	3 (max)	2 (max)	1 (max)	...
Stellite 6	bal	29	4,5	1,5	1,2	3 (max)	3 (max)	1,5 (max)	1 (max)	...
Stellite 6B	bal	30	4	1,5 (max)	1	3 (max)	2,5	0,7	1,4	...
Stellite 12	bal	30	8,3	...	1,4	3 (min)	1,5	0,7	2,5	...
Stellite 21	bal	27	...	5,5	0,25	3 (max)	2,75	1 (max)	1 (max)	0,007 B(max)
Tribaloy T-400	bal	9	...	29	...	...	...	2,5	...	...
Tribaloy T-800	bal	18	...	29	...	...	...	3,5	...	...
Haynes 25	bal	20	15	...	0,1	3 (max)	10	0,4 (max)	1,5	...
UMCo-50	bal	28	...	...	0,02 (max)	21	...	0,75	0,75	...
Ultimet (1233)	bal	26	2	5	0,06	3	9	0,3	0,8	0,08 N
F75	bal	30	0,2 (max)	5-7	0,35 (max)	...	...	1 (max)	...	...

Fonte: Adaptado de (DAVIS, 2000).

Dentre as ligas da tabela 2, algumas devem ser destacadas:

- Ligas Stellite: caracterizam-se pelo considerável teor de carbono e tungstênio e, conseqüentemente, formação de carbonetos duros. Estas ligas são muito utilizadas em aplicações que exigem resistência ao desgaste a altas temperaturas, sendo também utilizadas à temperatura ambiente (DAVIS, 2000);
- Ligas Tribaloy: apresentam altos teores de molibdênio e silício, elementos que induzem a precipitação de um intermetálico duro e resistente à corrosão, conhecido como fase Laves (STOLOFF, 1990);
- Ligas Vitallium: representada pela liga F75, apresentam composição baseada no sistema ternário Co-Cr-Mo com baixo teor de carbono. São materiais que possuem excelente resistência à corrosão e alta biocompatibilidade com o corpo humano (GIACCHI, FORNARO e PALACIO, 2012).

Para evitar a transformação $\text{CFC} \rightarrow \text{HC}$ durante o serviço, costuma-se adicionar o níquel para estabilizar a estrutura CFC das superligas de cobalto (STOLOFF, 1990).

O cromo aumenta a resistência à corrosão e à oxidação das Stellites, além de agir como formador de carbonetos (a maioria dos carbonetos é rica em cromo). Nestas ligas, o carboneto mais comum é o M_7C_3 , porém vale destacar a presença dos carbonetos M_{23}C_6 nas Stellites baixo carbono (DAVIS, 2000). Tungstênio e molibdênio promovem aumento de resistência mecânica na matriz das Stellites, em virtude do grande tamanho destes átomos (ZHANG e ZHAO, 2013).

Nas ligas Tribaloy, como já citado, são adicionados molibdênio e silício em teores acima do limite de solubilidade, objetivando a precipitação da fase Laves (STOLOFF, 1990). Esta fase é um intermetálico duro, resistente à corrosão, e que confere resistência ao desgaste a estas ligas (ZHANG e ZHAO, 2013).

O teor de carbono e, conseqüentemente, o volume de carbonetos das superligas de cobalto influencia na resistência ao desgaste destes materiais (ZHANG e ZHAO, 2013). Por exemplo, em uma liga com 2,4% de carbono (Stellite 3) os carbonetos constituem cerca de 30% da fração volumétrica do material, já numa liga com 1% de carbono (Stellite 6B) os carbonetos constituem aproximadamente 13% do volume da liga (DAVIS, 1997). O tamanho e a forma dos carbonetos também influenciam na taxa de desgaste abrasivo das superligas de cobalto (DAVIS, 2000).

Dentre as superligas de cobalto, um grupo pouco explorado é o das ligas pertencentes ao sistema ternário Co-Cr-Fe. A literatura sobre estes materiais é escassa, destacando-se o trabalho de Falqueto et al. (2017) sobre o desgaste por deslizamento da liga Co-30Cr-19Fe fundida.

Segundo Deal et al. (2007), as ligas do sistema Co-Cr-Fe apresentam grande resistência à corrosão a quente. O autor utilizou as ligas Stellite Alloy 250 fundida (Co-28Cr-23Fe) e UMC0 50 forjada (Co-28Cr-20Fe-3Ni-1,5Mo), ambas originadas do sistema Co-Cr-Fe, para investigar o comportamento das propriedades mecânicas destas superligas de cobalto quando submetidas a elevadas temperaturas.

A Deloro comercializa com o nome de Stellite 250, a superliga com a composição expressa na tabela 3.

Tabela 3 - Composição nominal (% peso) da superliga de cobalto Stellite 250.

	Co	Cr	Fe	C	Outros
Stellite 250	Bal	28,0	20,5	0,1	Mn, Si

Fonte: (STELLITE 250 – DELORO TECHNICAL DATA, 2015).

O catálogo do fabricante destaca que a liga Deloro Stellite 250 fundida é resistente ao calor, ao choque térmico, à corrosão a quente e à oxidação. O uso do material é recomendado em fornos para tratamentos térmicos e de aplicação metalúrgica, palhetas de turbinas a gás, dentre outros. A microestrutura típica desta liga é apresentada na figura 1.

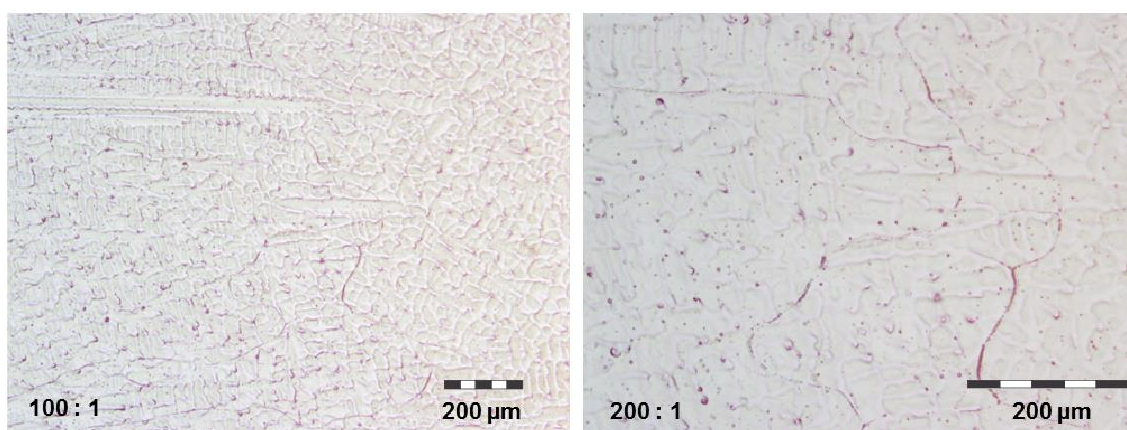


Figura 1 - Microestrutura da liga Deloro Stellite 250 fundida. Fonte: (STELLITE 250 – DELORO TECHNICAL DATA, 2015).

A liga UMco-50 apresenta alto grau de resistência à oxidação e à corrosão em aplicações sujeitas a temperaturas de trabalho da ordem de 1200 °C, e ainda ambientes com grande concentração de enxofre (DAVIS, 2000). Esta liga é muito utilizada na siderurgia, como em peças que estão em contato com os produtos de combustão e ainda em processos de fabricação.

2.2 SOLUBILIZAÇÃO DE LIGAS DE COBALTO

As superligas de cobalto pertencentes ao sistema Co-Cr-Mo são amplamente utilizadas em aplicações médicas e odontológicas devido à biocompatibilidade satisfatória com o corpo humano. Geralmente são utilizadas ligas fundidas conforme a norma ASTM F75, sem tratamento térmico. Os principais problemas destas ligas são inerentes ao processo de fabricação como: vazios internos, porosidade,

heterogeneidade química e grãos grosseiros (GIACCHI, FORNARO e PALACIO, 2012).

Com o objetivo de remover parte dos defeitos decorrentes da fundição, o tratamento de solubilização surge como alternativa. A solubilização também dissolve os carbonetos do material, fazendo com que uma microestrutura mais homogênea seja alcançada (VARANO et al., 2003).

Segundo a literatura, o tratamento de solubilização nestas ligas de cobalto é realizado a temperaturas em torno de 1200 °C e por períodos de tempo entre 1 e 4 horas (GIACCHI, FORNARO e PALACIO, 2012). De forma geral, nas ligas Co-Cr-Mo, a solubilização com tempos de tratamento mais curtos melhoram, mesmo que ligeiramente, limite de resistência à tração, limite de escoamento e dureza, enquanto que tratamentos mais prolongados conferem maior ductilidade ao material em detrimento das propriedades antes citadas (HERRERA et al., 2005).

Dobbs e Robertson (1983) realizaram experimentos que mostraram a influência do tempo de solubilização nas propriedades mecânicas de uma liga Co-Cr-Mo, figura 2.

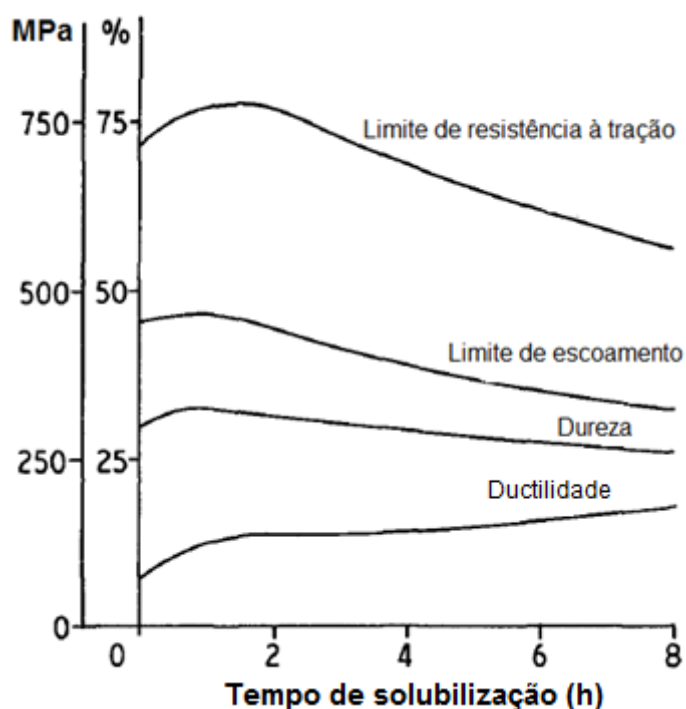


Figura 2 - Efeito do tempo de solubilização nas propriedades mecânicas de uma liga Co-Cr-Mo. Fonte: (DOBBS e ROBERTSON, 1983).

Giacchi, Fornaro e Palacio (2012) realizaram pesquisa sobre a solubilização de três ligas que seguem a norma ASTM F75. As amostras nomeadas como C1, C2 e C3

apresentaram tamanho médio de carboneto de 241, 127 e 45 μm , respectivamente. Após 4 horas de tratamento térmico, à temperatura de 1225 $^{\circ}\text{C}$, ocorreu sensível redução do tamanho dos carbonetos e dissolução dos demais precipitados. Estes resultados estão apresentados na figura 3.

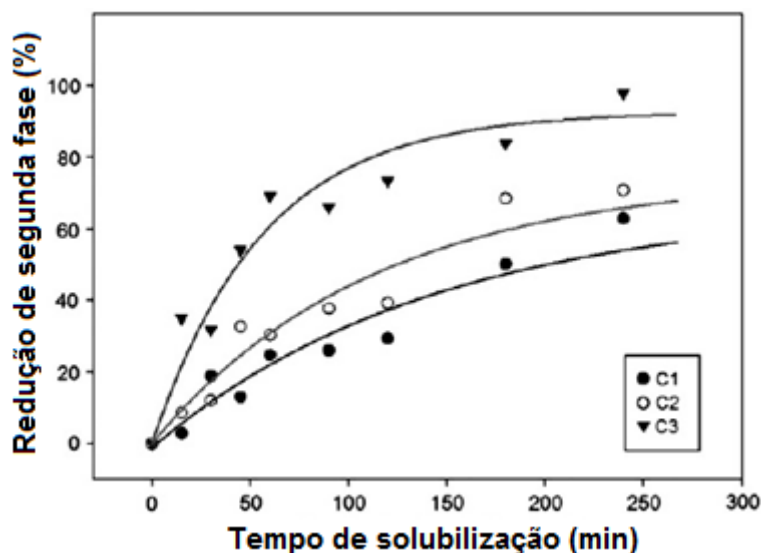


Figura 3 - Influência do tempo de solubilização na redução de segundas fases do material. Fonte: (GIACCHI, FORNARO e PALACIO, 2012).

De acordo com os resultados da figura 3, em todas as ligas houve redução percentual de segundas fases após os 240 minutos de solubilização. As ligas C1, C2 e C3 apresentaram redução de 62, 71 e 97%, respectivamente. Nestas ligas foram encontrados carbonetos do tipo M_{23}C_6 e M_6C , além de fase σ (sigma). Estes precipitados estavam dispersos em uma matriz CFC rica em cobalto. A figura 4 mostra a liga C3 antes e após o tratamento de solubilização.

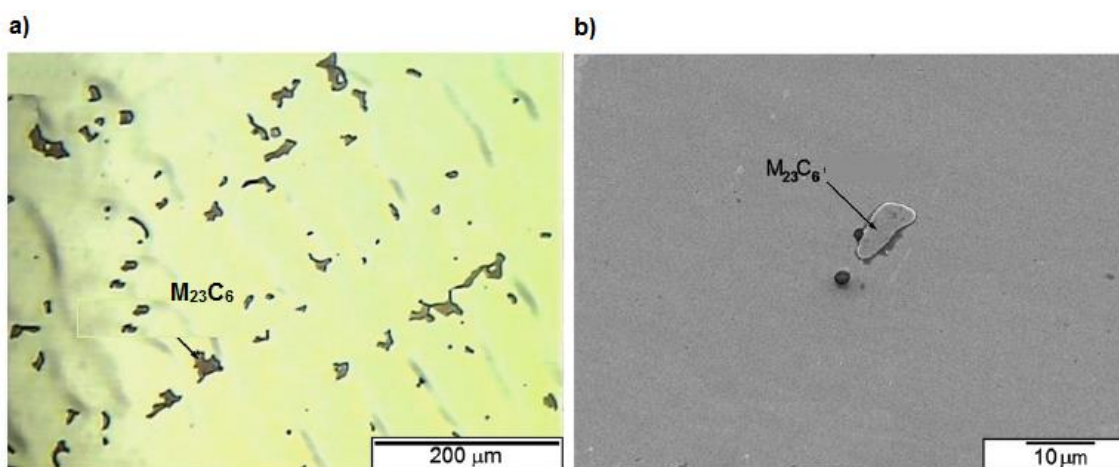


Figura 4 - Detalhe da redução do carboneto M_{23}C_6 após a solubilização. a) Micrografia ótica antes do tratamento e b) Imagem de MEV após 2 horas de solubilização. Fonte: (GIACCHI, FORNARO e PALACIO, 2012).

Segundo Giacchi, Fornaro e Palacio (2012), a fase σ foi totalmente dissolvida já nos primeiros minutos de solubilização. Os carbonetos $M_{23}C_6$ apresentaram dois comportamentos: na liga C1 houve redução do tamanho, esferoidização e transformação em carbonetos M_6C ; nas ligas C2 e C3 apenas redução de tamanho e dissolução na matriz. Os precipitados da liga C3 são menores e mais bem distribuídos na matriz e, como consequência, dissolveram já nas primeiras horas do tratamento. Apenas na liga C3 houve solubilização total para o tempo de 4 horas, C1 e C2 apresentaram apenas solubilização parcial e teoricamente necessitam de mais tempo de tratamento para uma completa dissolução dos precipitados na matriz.

Como discutido acima, morfologia, tamanho e distribuição dos carbonetos e demais precipitados presentes no material influenciam o resultado final da solubilização. Todos estes fatores, além da forma de resfriamento da liga após o tratamento, devem ser levados em consideração nos estudos sobre este tratamento térmico.

Os tratamentos termoquímicos são amplamente utilizados quando se deseja melhorar propriedades mecânicas e tribológicas da superfície do material sem comprometer as propriedades do substrato. Estes tratamentos serão discutidos na próxima seção.

2.3 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Os tratamentos termoquímicos consistem na adição de elementos como carbono e nitrogênio na superfície do material, através de difusão, a temperaturas consideravelmente menores àquelas utilizadas em tratamentos térmicos. A mudança na composição química ocorre apenas em uma determinada profundidade da amostra, enquanto o substrato continua com composição e propriedades inalteradas. O objetivo principal destes tratamentos é melhorar as propriedades superficiais do material.

Existem vários tratamentos termoquímicos, como cementação, nitretação e carbonitretação. Os intersticiais utilizados podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. Quando espécies ionizadas são usadas para modificação da superfície, podem ser

empregadas de duas formas: implantação iônica ou deposição assistida por plasma (ALVES JÚNIOR, 2010).

O tratamento termoquímico de nitretação a plasma será discutido a seguir.

2.3.1 Nitretação a plasma

O termo “plasma” se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. Na média, o plasma é eletricamente neutro, sendo que qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio (ALVES JÚNIOR, 2010).

O processo conhecido como nitretação a plasma (*plasma nitriding*), nitretação em descarga luminosa (*glow discharge nitriding*) ou nitretação iônica (*ion-nitriding*), foi patenteado em 1931 por J. J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 tornou-se popular na indústria (ALVES JÚNIOR, 2010).

Um equipamento típico de nitretação a plasma está esquematizado na figura 5. Ele é constituído basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator.

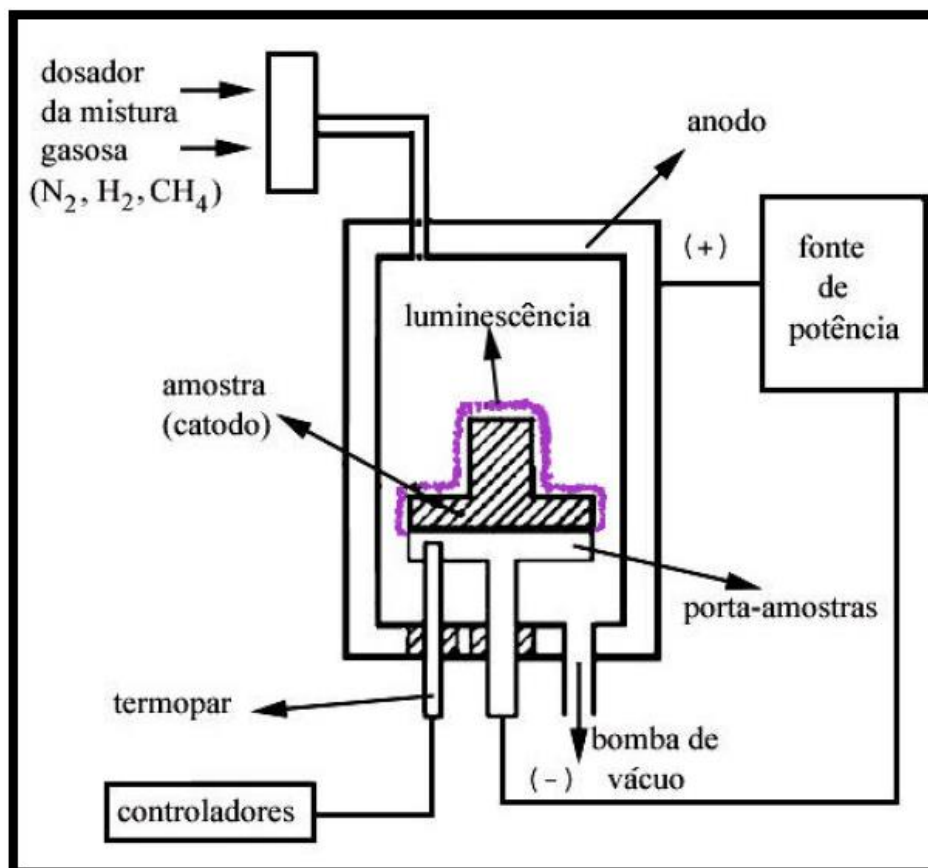


Figura 5 - Representação esquemática de um equipamento típico usado na nitretação a plasma.
Fonte: (FRANCO JÚNIOR, 2003).

O reator deve conter (FRANCO JÚNIOR, 2003):

- Saídas para medidas de pressão, temperatura e outras variáveis para o controle do processo;
- Entradas para os gases de tratamento;
- Dois eletrodos (o catodo (-) é o porta-amostra ou a amostra a ser tratada, enquanto o anodo (+) é a própria parede do reator);
- Bomba de vácuo.

O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de 10^{-2} Torr de pressão e possuir válvulas para controle de vazão dos gases (ALVES JÚNIOR, 2010).

A fonte de potência deve ter uma saída c.a. (corrente alternada), com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500 V e uma corrente capaz de fornecer energia às peças de tal forma a aquecê-las em temperaturas entre 300 e 600°C (GRÜN e GÜNTHER, 1991).

Inicialmente, um vácuo de aproximadamente 10^{-2} Torr é produzido no reator. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, entre 400 e 1200 V, e então o gás nitretante é introduzido no reator até atingir a pressão de trabalho. Nestas condições, surge a descarga elétrica usada no tratamento (ALVES JÚNIOR, 2010).

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos, contidos num sistema hermeticamente fechado e a uma pressão suficientemente baixa, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo mais íons e elétrons. Assim é realizada a ionização do gás, tornando-o condutor (HOWATSON, 1965).

A geração de novas espécies nas colisões é condição essencial para sustentar a descarga e manter o índice de ionização satisfatório durante o tratamento. Além de colisões entre espécies, também ocorre colisão com a superfície do material, proporcionando aquecimento da peça, limpeza da superfície e ocorrência de interações de espécies do plasma com a superfície do catodo. Entre as interações destacam-se o bombardeio por íons e subsequente emissão de elétrons secundários, *sputtering* (arrancamento de átomos da superfície do material), adsorção e difusão (CHAPMAN, 1980).

Para pressões baixas, a descarga possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade, característico do material do catodo e do gás. À medida que a pressão aumenta, este brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do catodo, até atingir a condição de descarga propícia à nitretação (ALVES JÚNIOR, 2010). Nestas condições, o plasma já está revestindo completamente o catodo e a peça a ser nitretada. Os íons do plasma são acelerados para a superfície do catodo causando diversos efeitos, dentre eles o aquecimento da peça devido ao bombardeamento dos íons (GRÜN e GÜNTHER, 1991). A temperatura da peça é então controlada pela corrente até o valor desejado. A partir deste ponto, é contado o tempo de duração do tratamento. Finalizado o tratamento, a fonte é desligada e o resfriamento da peça é realizado no interior do próprio reator.

A utilização de tratamentos termoquímicos a plasma e em baixas temperaturas nos aços inoxidáveis austeníticos levou à descoberta de uma camada dura e com boa resistência ao desgaste, sem qualquer detrimento da resistência à corrosão destes

materiais. Esta camada, conhecida como fase-S ou austenita expandida, será discutida a seguir.

2.4 FASE-S

Os tratamentos termoquímicos encontram algumas barreiras quando utilizados nos aços inoxidáveis e nas ligas Co-Cr e Ni-Cr. Por exemplo, a camada passivadora formada nestas ligas dificulta a absorção e a difusão dos elementos intersticiais. Além disso, estes materiais não podem ser submetidos a tratamentos em temperaturas superiores a 550 °C, pois ocorre precipitação de nitretos, carbonetos ou carbonitretos de cromo (DONG, 2010). A precipitação destes eleva a dureza, mas diminui, sensivelmente, a resistência à corrosão destes materiais (BUHAGIAR, 2008).

Na década de 1980, pesquisas com nitretação a plasma a baixas temperaturas de aços inoxidáveis austeníticos levaram à descoberta de uma camada rica em nitrogênio e livre de precipitados, que conferia maior dureza e resistência ao desgaste sem comprometer a resistência à corrosão destes materiais. Esta camada foi denominada de fase-S ou austenita expandida. Posteriormente, estudos mostraram que esta camada poderia ser obtida em ligas Ni-Cr e, mais recentemente, foi demonstrado que a fase-S também pode ser formada nas ligas Co-Cr (BUHAGIAR, 2008). Além da nitretação a plasma, os tratamentos termoquímicos de cementação e carbonitretação a plasma também podem ser utilizados para obtenção da fase-S.

A fase-S foi identificada pela primeira vez por Zhang e Bell, em 1985. Eles conseguiram a nova fase de austenita expandida em um aço inoxidável AISI 316 através do tratamento de nitretação a plasma em baixa temperatura (400°C). Essa nova fase foi descrita como dura (700 HV_{0,05}) e resistente à corrosão (BUHAGIAR, 2010).

Em uma investigação paralela, Ichii, Fujimura e Takase (1986) também encontraram a fase-S, agora em um aço inoxidável 304 nitredado a plasma na temperatura de 400 °C. Os autores apresentaram resultados de difração de raios X, em que cinco

novos picos foram localizados em regiões de baixo ângulo do difratograma, quando comparados com os picos de austenita do substrato. Estes picos deslocados (*shifted*) não estavam listados no índice da ASTM e então foram chamados de S1-S5, figura 6. Ichii, Fujimura e Takase (1986) que cunharam o termo “fase-S” para descrever esta nova camada (DONG, 2010).

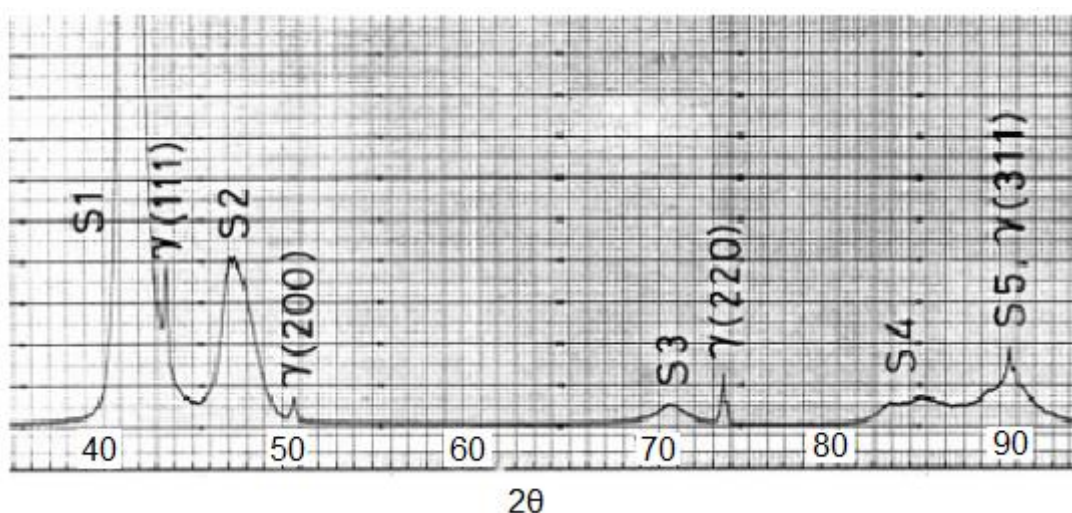


Figura 6 - Difratograma original de Ichii, Fujimura e Takase com os picos de fase-S. Fonte: (ICHII, FUJIMURA e TAKASE, apud DONG, 2010).

A camada de fase-S é originada pela supersaturação de nitrogênio, no caso da nitretação a plasma, na matriz austenítica, onde permanece em solução sólida ocupando os vazios octaédricos da rede cristalina CFC (CASTELETTI et al., 2010). A presença do elemento intersticial em quantidade muito superior ao limite de solubilidade resulta numa estrutura distorcida elasticamente e metaestável termodinamicamente (MENTHE et al., 2000). A expansão do reticulado cristalino CFC, promovida pela supersaturação do nitrogênio, é contida pelo substrato do material que não foi afetado pelo tratamento termoquímico, gerando um elevado estado de tensões residuais de compressão na camada de fase-S (TSCHIPTSCHIN e PINEDO, 2010).

A expansão volumétrica no reticulado CFC, associada à supersaturação do nitrogênio, é observada pelo deslocamento dos picos de difração de raios X para a esquerda, para menores ângulos 2θ , e pelo seu alargamento (TSCHIPTSCHIN e PINEDO, 2010).

No geral, os requisitos básicos para formação de uma fase-S consideravelmente dura e com boa espessura são (BUHAGIAR, 2008):

- Ligas a base de ferro ou cobalto com estrutura cristalina CFC (ou uma estrutura não-CFC que esteja no limite de transformação para CFC com a adição de elementos estabilizadores como nitrogênio e carbono);
- Baixa concentração de níquel (suficiente para manter o material CFC);
- Alto teor de elementos de liga (incluindo elementos como o cromo).

Os elementos de liga apresentam importante papel na formação da fase-S. Williamson, Davis e Wilbur (1998) afirmaram que por conta da baixa solubilidade do nitrogênio no níquel, este elemento é tido como prejudicial à formação da fase-S, já um alto teor de ferro é considerado benéfico para formação de uma camada espessa e altamente tensionada. O cromo, elemento que aumenta a solubilidade do nitrogênio, contribui para formação de uma fase-S supersaturada deste intersticial. Os autores ainda destacam que titânio, vanádio, nióbio, manganês e molibdênio aumentam a solubilidade do nitrogênio no material.

Na figura 7, a seção transversal de uma camada de fase-S com o seu típico aspecto branco. Se houver precipitação durante o tratamento termoquímico, regiões negras podem surgir na camada, figura 8.



Figura 7 - Detalhe da camada de fase-S com microindentações e livre de precipitados. Fonte (SUN, LI e BELL, 1999c).

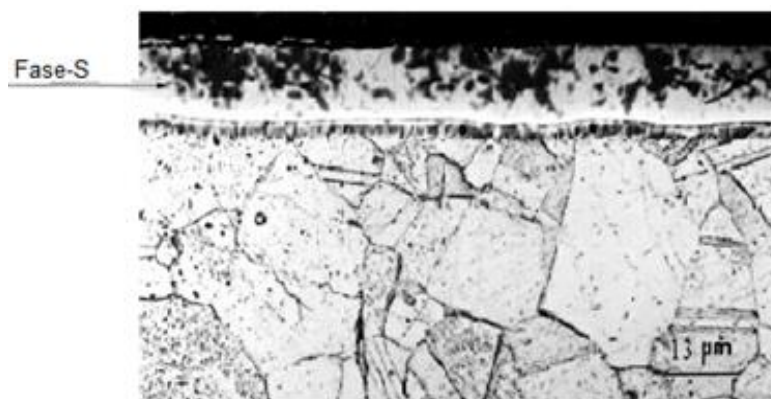


Figura 8 – Detalhe da camada de fase-S com precipitados. Fonte: (DONG, 2010).

Segundo Buhagiar (2008), a estrutura cristalina da fase-S é objeto de debate e de muita divergência entre os estudiosos do assunto. Atualmente, as descrições mais aceitas sobre a estrutura da fase-S tratam-na como sendo CFC. A partir de estudos feitos com MEV, MET e microscópio ótico, observou-se que a estrutura da fase-S apresenta grande densidade de discordâncias, bandas de deslizamento, maclas de deformação e falhas de empilhamento. Essas características microestruturais e defeitos cristalinos têm grande relação com a deformação plástica dos cristais CFC. Acredita-se que essa deformação plástica é induzida pelas altas tensões compressivas atuantes durante o tratamento termiquímico. Na figura 9, alguns destes detalhes microestruturais.

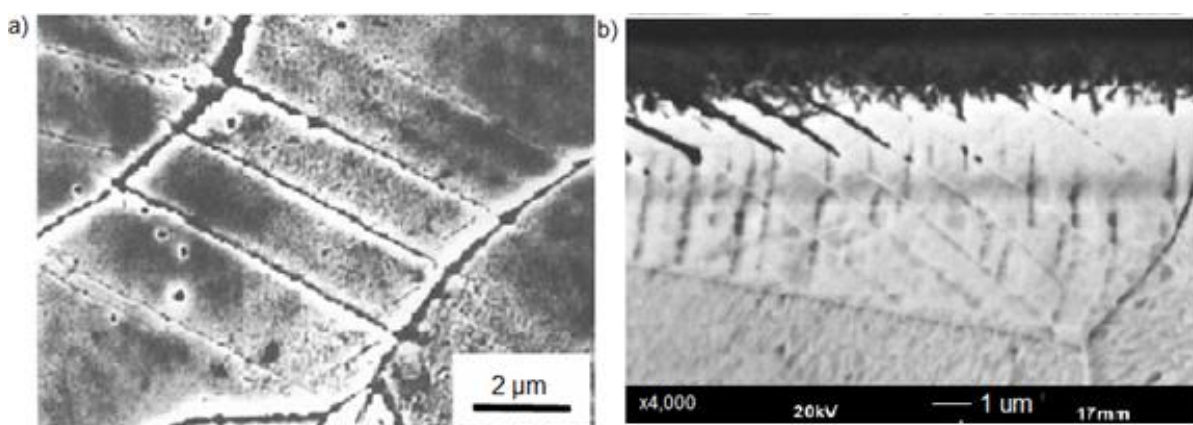


Figura 9 - Imagens de MEV mostrando a) micromaclas e b) bandas de deslizamento na camada de fase-S. Fonte: (LI, apud DONG, 2010).

De acordo com o tratamento termiquímico utilizado e, conseqüentemente, o intersticial presente na camada, a fase-S pode ser classificada em (DONG, 2010):

- Fase-S supersaturada em nitrogênio (fase-S_N): obtida com a adição de nitrogênio pelo processo de nitretação a baixas temperaturas. É mais dura, porém menos espessa;
- Fase-S supersaturada em carbono (fase-S_C): obtida com a adição de carbono pelo processo de cementação a baixas temperaturas. Possui menor dureza que a fase-S_N, porém é mais espessa.
- Fase-S supersaturada em carbono e nitrogênio: obtida com a adição de carbono e nitrogênio pelo processo de carbonitretação a baixas temperaturas. Normalmente é obtida uma camada com espessura e dureza intermediárias àquelas produzidas pelos processos que contam com apenas um elemento intersticial.

A concentração típica de nitrogênio na superfície de uma camada de fase-S_N varia entre 20-35%, já a concentração de carbono na superfície de uma fase-S_C está entre 5-12% (BUHAGIAR, 2008). A concentração do intersticial é bem alta na superfície da camada e vai decrescendo no sentido do substrato do material. Esta característica pode ser observada nas figuras 10 e 11.

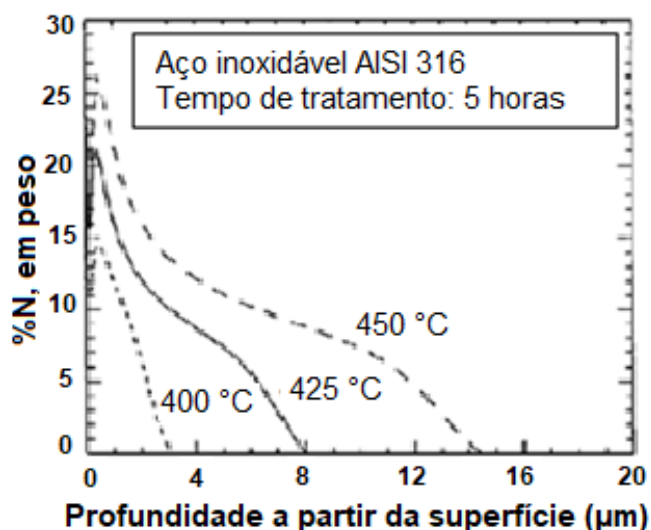


Figura 10 - Relação entre a concentração de nitrogênio e a profundidade a partir da superfície da camada de fase-S. Fonte: (SUN, LI e BELL, 1999a).

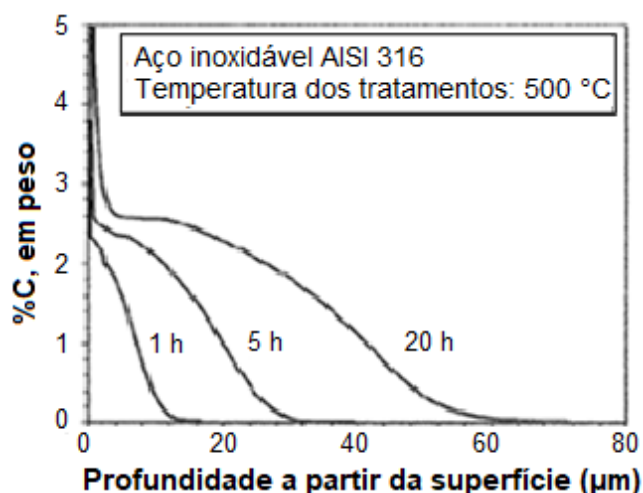


Figura 11 - Relação entre a concentração de carbono e a profundidade a partir da superfície da camada de fase-S. Fonte: (SUN, LI e BELL, 1999b).

As figuras 10 e 11 também evidenciam dois importantíssimos parâmetros do tratamento termoquímico que possuem grande impacto sobre a espessura final da camada de fase-S: temperatura e tempo de tratamento.

Na figura 12 os perfis de dureza do aço inoxidável AISI 316 com camadas de fase-S formadas a partir de diferentes tratamentos termoquímicos. É importante observar que a fase-S_N apresenta maior dureza, porém conta com uma queda brusca em seu perfil, enquanto que a fase-S_C possui dureza menor e um decaimento mais suave. A maior difusividade do carbono pode explicar este comportamento. A fase-S formada com os dois intersticiais, como esperado, apresenta comportamento intermediário (CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005).

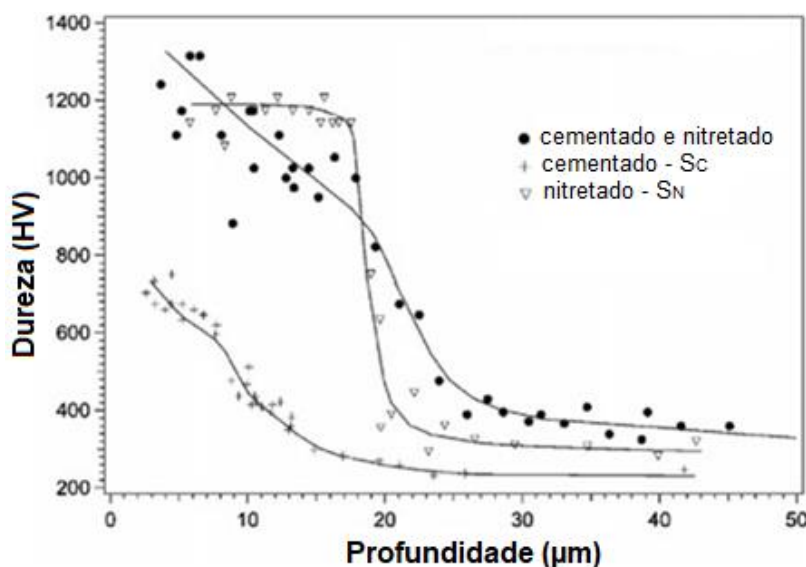


Figura 12 - Perfis de dureza do aço inoxidável AISI 316 com camadas de fase-S formadas a partir de diferentes tratamentos termoquímicos a plasma. Fonte: (CHRISTIANSEN e SOMERS, 2005).

Uma das propriedades marcantes da fase-S é a dureza. Valores da ordem de 1300 – 1500 HV para fase-S_N e entre 700 – 1000 HV para fase-S_C já foram encontrados (DONG, 2010).

A fase-S é termodinamicamente metaestável, decompondo-se em fases estáveis quando exposta a temperaturas acima de certo valor. O tempo para decomposição diminui com o aumento da temperatura, além de depender do teor de elementos intersticiais e substitucionais (DONG, 2010). A figura 13 apresenta o diagrama TTT da formação de fase-S em um aço inoxidável AISI 316.

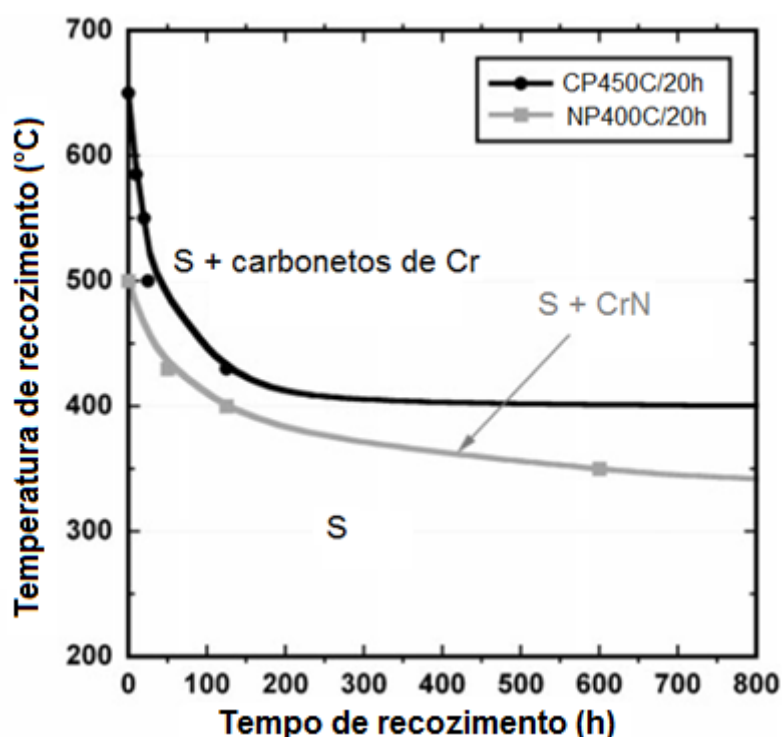


Figura 13 - Diagrama TTT de um aço inoxidável AISI 316 com camada de fase-S (CP450C = cementação a plasma à temperatura de 450 °C; NP400C = nitretação a plasma à temperatura de 400 °C; tempo de tratamento de 20 horas nos dois casos). Fonte: (LI, THAIWATTHANA E DONG, apud DONG, 2010).

A figura 13 mostra que a fase-S supersaturada em carbono é mais estável do que a supersaturada em nitrogênio. É importante destacar que se a temperatura de trabalho e exposição do material for de tal forma que não se cruze a faixa de temperatura limite, a fase-S pode ficar estável por anos (DONG, 2010).

Segundo Dong (2010), as pesquisas sobre a natureza da fase-S continuam avançando. Existem diversos pontos de divergência entre os especialistas no

assunto, no entanto, algumas características sobre a fase-S são muito bem aceitas pela maior parte da comunidade científica. São elas:

- Metaestável;
- Livre de precipitados;
- Supersaturada de elementos intersticiais;
- Dureza extremamente alta;
- Formada em baixa temperatura de tratamento termoquímico, de forma a evitar precipitação de nitretos/carbonetos/carbonitretos, pela introdução de intersticiais (carbono, nitrogênio ou os dois) em um substrato CFC.

2.4.1 Formação da fase-S em ligas Co-Cr

A formação da fase-S nas ligas a base de cobalto foi explorada pela primeira vez por Dong, Bell e Li, em 2002. Comparado com os estudos de fase-S em aços inoxidáveis e nas ligas Ni-Cr, as pesquisas conduzidas em ligas Co-Cr estão atrasadas em quase duas décadas. Provavelmente, este atraso foi motivado pela ideia de que a fase-S só poderia ser formada em ligas com estrutura totalmente CFC e, como já discutido, as ligas de cobalto apresentam estrutura CFC metaestável à temperatura ambiente devido à transformação $\text{CFC} \rightarrow \text{HC}$ do cobalto ser extremamente lenta, esta particularidade justifica a estrutura cristalina mista, α (CFC) e ϵ (HC), de muitas ligas de cobalto (DONG, 2010).

Nos trabalhos conduzidos por Dong, Bell e Li (2002), foi demonstrado que a fase-S pode ser formada em ligas Co-Cr alto carbono fundidas e baixo carbono forjadas a baixas temperaturas, inferiores a 500 °C, pelo processo de cementação a plasma. A estrutura da fase-S nessas ligas foi identificada como CFC com alta densidade de discordâncias e falhas de empilhamento. O máximo teor de carbono na fase-S (5,56% em peso) é bem superior à solubilidade máxima do carbono encontrada no diagrama de fases da liga Co-30Cr (0,30%, em peso), levando a uma expansão da rede cristalina em torno de 5,1%. A dureza superficial aumentou de 400 HV_{0,05} para 1000 HV_{0,05} (DONG, 2010).

A formação da fase-S em ligas de cobalto com estruturas mistas à temperatura ambiente (presença de fases α e ϵ) pode ser explicada, parcialmente, pelo fato do carbono ser um forte estabilizador da estrutura CFC e, desta forma, converter parte do cobalto ϵ em α (DONG, 2010).

Até hoje, poucos estudos foram feitos sobre a formação de fase-S em ligas Co-Cr utilizando o nitrogênio como elemento intersticial (LIU et al., 2013). Os poucos se concentram nas ligas Co-Cr-Mo. Por ser uma liga pouco usual, não se tem registros sobre a formação da fase-S em ligas Co-Cr-Fe submetidas à nitretação a plasma.

Liu (2013) realizou ensaios de DRX que mostraram a natureza estrutural mista de uma liga Co-Cr-Mo, estes resultados são observados na figura 14.

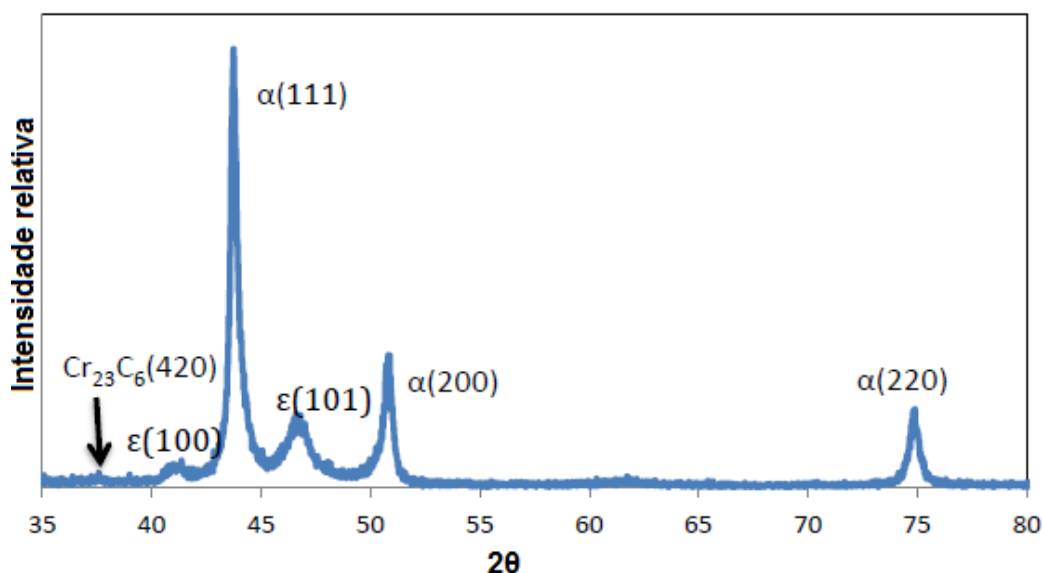


Figura 14 - Difratograma de uma liga Co-Cr-Mo (ASTM F-1537). Fonte: (LIU, 2013).

A figura 14 mostra que a estrutura cristalina do material é dominada pela fase α , com picos de menor intensidade de fase ϵ . Isso revela que a transformação CFC $\rightarrow$ HC não foi completa e que a estrutura CFC metaestável está retida à temperatura ambiente, devido à cinética lenta da transformação (LIU, 2013).

O processo de fabricação influencia nas frações de α e ϵ das ligas de cobalto. Wang, Zhang e Shen (2010) estudaram duas ligas Co-Cr-Mo, uma obtida por fundição e outra por forjamento. Análises de difração de raios X revelaram que a liga fundida apresenta maior concentração de fase com estrutura HC, enquanto que a liga forjada apresenta maior percentual de fase CFC.

Chen, Li e Dong (2010) obtiveram a fase-S em uma liga Co-Cr (Stellite 21) pelo tratamento de cementação a plasma com temperaturas a partir de 400 °C e tempo de 15 horas. Utilizando temperaturas mais altas, a partir de 600 °C, e tempo de tratamento de 9 horas, Wang, Huang e Zhang (2012) obtiveram a fase-S em uma liga Co-Cr-Mo fundida submetida à nitretação a plasma. Porém, em todas as temperaturas utilizadas no trabalho, surgiram nitretos nas camadas.

Liu (2013) e Liu et al. (2013) submeteram uma liga Co-Cr-Mo (ASTM F-1537) a tratamentos de nitretação e carbonitretação a plasma com baixas temperaturas e tempo de tratamento de 20 horas. A fase-S foi obtida em temperaturas a partir de 325 °C. A figura 15 traz os difratogramas de algumas das amostras nitretadas nesse trabalho.

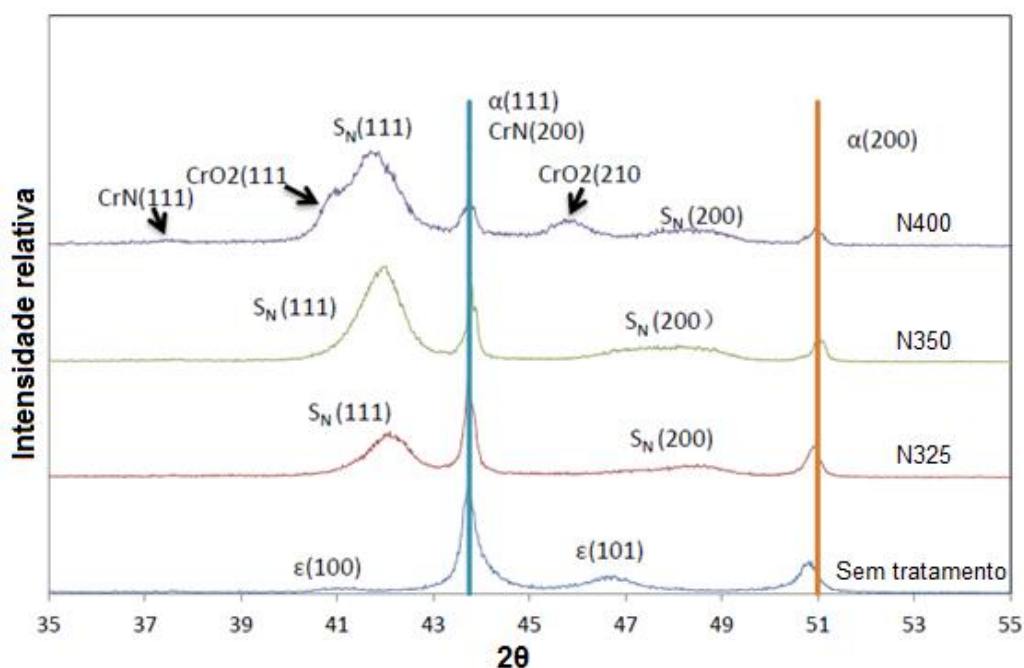


Figura 15 - Difratogramas das amostras da liga ASTM F-1537 sem tratamento, nitretada a plasma a 325 °C (N325), a 350 °C (N350) e a 400 °C (N400). Em todos os tratamentos o tempo utilizado foi de 20 horas. Fonte: (LIU, 2013).

Na figura 15, percebe-se que os picos de difração da fase-S formados durante os tratamentos termoquímicos apareceram deslocados para ângulos menores em relação aos picos da fase α (CFC) do substrato, característica marcante da fase-S. É importante observar que os picos de fase ϵ , detectados na amostra sem tratamento, não apareceram nos difratogramas das amostras submetidas aos tratamentos termoquímicos. No tratamento realizado a 400 °C ocorreu precipitação de CrN e

CrO₂. Por fim, a amplitude e a intensidade dos picos de fase-S aumentaram junto com a temperatura de tratamento (LIU, 2013).

No trabalho de Liu (2013) todas as camadas de fase-S formadas apresentaram acréscimo de dureza quando comparadas ao material sem tratamento. A nanodureza do material como recebido era de 9 GPa e após os tratamentos a 325, 350 e 400 °C, a nanodureza do material passou para 13, 16 e 19 GPa, respectivamente. De forma geral, ocorreu acréscimo de dureza e espessura de camada nas amostras tratadas com maiores temperaturas. As espessuras obtidas para os tratamentos a 325, 350 e 400 °C foram de 0,8, 1,5 e 2,5 µm, respectivamente.

No trabalho de Liu et al. (2013) foram conduzidos ensaios de desgaste por deslizamento do tipo *reciprocating*, utilizando cargas de 10 e 30 N. A resistência ao desgaste de todas as amostras aumentou quando comparado com a amostra sem tratamento. Esses resultados estão contidos na figura 16.

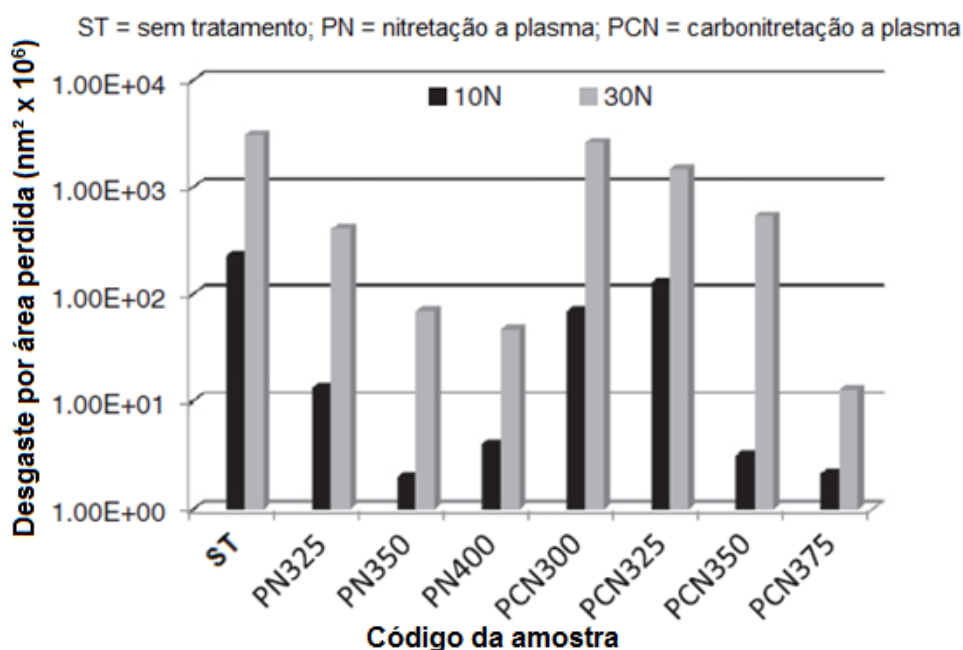


Figura 16 – Desgaste, em área perdida, das amostras submetidas aos tratamentos e da amostra sem tratamento. O número presente no código da amostra é referente à temperatura utilizada no tratamento termquímico. Fonte: (LIU et al., 2013).

A figura 16 indica que as amostras com dureza e espessura de camadas relativamente baixas apresentaram uma menor melhoria na resistência ao desgaste, especialmente sob cargas de 30 N. A camada mais fina, quando desgastada, age como um terceiro corpo, acelerando o processo de desgaste (LIU et al., 2013).

Analisando os sulcos de desgaste, os autores identificaram que nas amostras sem tratamento os mecanismos de desgaste predominantes foram de adesão e abrasão, enquanto que nas amostras com camada de fase-S o mecanismo dominante foi o de abrasão. O desgaste abrasivo da liga Co-Cr reduziu pelo acréscimo da dureza superficial devido à formação de uma camada extremamente dura de fase-S durante os tratamentos termoquímicos.

Os nitretos que surgem nas camadas de fase-S obtidas em altas temperaturas são responsáveis pelo aumento da dureza, porém, alguns estudos mostram que eles são pontos potenciais para o surgimento de microtrincas. Durante o deslizamento estas microtrincas podem se propagar, fazendo com que os mecanismos de desgaste frágeis apareçam na camada de fase-S (WANG, HUANG e ZHANG, 2012).

O maior atrativo da fase-S é o aumento da resistência ao desgaste do material sem comprometimento de sua resistência à corrosão. O desgaste de superfícies que interagem em movimento relativo é uma das áreas de estudo da ciência conhecida como tribologia. A revisão bibliográfica destes temas será abordada nas próximas seções.

2.5 TRIBOLOGIA

Tribologia é definida como a ciência e tecnologia de superfícies que interagem em movimento relativo e de temas e práticas relacionadas (JOST, 1990). Tribologia é derivada da palavra grega *tribos*, que significa esfregar. O estudo desta ciência concentra-se em três grandes áreas: atrito, desgaste e lubrificação.

Os fenômenos tribológicos são sistêmicos. Tanto o atrito quanto o desgaste não são propriedades intrínsecas do material, mas sim características que dependem fortemente do tribossistema que estão atuando. Desta forma, fatores como geometria de contato, tipo de movimento, pressão de contato, velocidade, temperatura, condições atmosféricas e ambientais, além de propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais, afetam o atrito, o desgaste e a lubrificação do tribossistema.

2.6 DESGASTE

Na norma DIN 50320, desgaste é definido como a perda progressiva de matéria de uma superfície sólida, devido ao contato e ao movimento relativo com um contracorpo sólido, líquido ou gasoso. Outra definição recorrente é que o desgaste ocorre quando há remoção de material e/ou dano superficial da superfície desgastada (ZUM GAHR, 1987).

A taxa de desgaste muda drasticamente sua ordem de grandeza, dependendo das condições de operação e da seleção de materiais. Isso significa que fatores de projeto e uma correta escolha dos materiais são as chaves para o controle do desgaste (BHUSHAN, 2001).

Um dos tipos de desgaste mais comuns é o desgaste abrasivo. Presente em praticamente todas as aplicações de engenharia, a próxima seção traz uma revisão acerca deste tema.

2.7 DESGASTE ABRASIVO

O desgaste abrasivo é definido como a remoção de material da superfície devido a partículas duras ou por asperezas duras do contracorpo, que são pressionadas contra o corpo durante o deslizamento (MISRA e FINNIE, 1982).

As partículas responsáveis pela abrasão podem ser intrínsecas da própria aplicação, como em dutos que transportam água e areia durante operações de mineração. Em outras situações, as partículas podem ser contaminantes de difícil controle, como partículas de poeira encontradas em óleo lubrificante. Partículas duras também podem ser geradas localmente pela oxidação ou desgaste de componentes do tribossistema, como ocorre durante o desgaste por deslizamento de aços, em que *debris* de Fe_2O_3 são produzidos e podem, futuramente, causar danos por abrasão (HUTCHINGS, 1992).

2.7.1 Mecanismos de desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo pode ser classificado em abrasão a dois corpos, que ocorre quando uma aspereza dura de uma superfície, ou um abrasivo que aderiu e fixou-se nessa superfície, risca a outra durante o deslizamento, parecido com uma ferramenta de corte; e três corpos, quando as partículas duras estão livres para rolar e deslizarem sobre a superfície durante o deslizamento (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2000). A figura 17 ilustra estas duas situações.

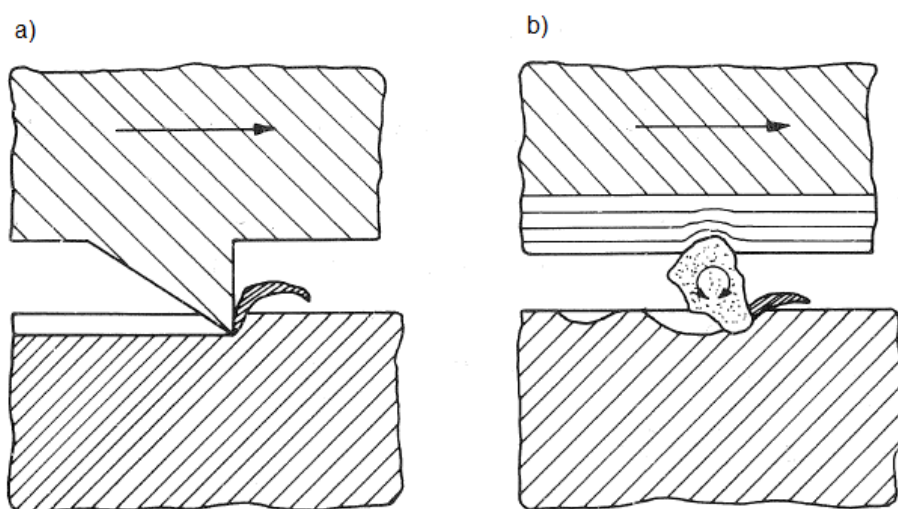


Figura 17 - Abrasão a a) dois corpos e b) três corpos. Fonte: (ZUM GAHR, 1987).

Segundo Sasada, Oike e Emori (1984), o desgaste pode ser até 10 vezes menor na abrasão a três corpos do que na abrasão a dois corpos, pois o último compete com outros mecanismos como a adesão. Zum Gahr (1987) aponta o ângulo de ataque das partículas abrasivas como determinante para explicar a diferença entre as taxas de desgaste da abrasão a três corpos e dois corpos. Na primeira, somente uma pequena porção de partículas abrasivas causam desgaste, devido à variação do ângulo de ataque das partículas. Livres para rolar ou deslizar, estas partículas causam menores danos.

Com um olhar mais criterioso para as interações físicas entre as partículas abrasivas e a superfície do material, é possível destacar quatro micromecanismos de desgaste, como mostra a figura 18. Vale destacar que estes mecanismos nunca agem de forma isolada, mas sempre em conjunto, no entanto, haverá predominância de um ou de outro (SEDRIKS e MULHEARN, 1963; ZUM GAHR, 1987).

- a) Microsulcamento: não há remoção de material, apenas deformação plástica. O volume do sulco formado pela partícula abrasiva é apenas deslocado para as adjacências.
- b) Microcorte: o volume de material removido é equivalente ao volume do sulco formado pela partícula abrasiva.
- c) Microfadiga: durante o microsulcamento, a perda de material pode ocorrer devido à ação simultânea ou sucessiva de várias partículas abrasivas, o material é escoado repetidamente pela ação das partículas até que ocorra a fadiga do material.
- d) Microtrincamento: pode ocorrer quando altas tensões são impostas pelas partículas abrasivas, principalmente em superfícies de materiais frágeis. Neste caso, grande quantidade de material é removida da superfície devido à formação e à propagação de trincas.

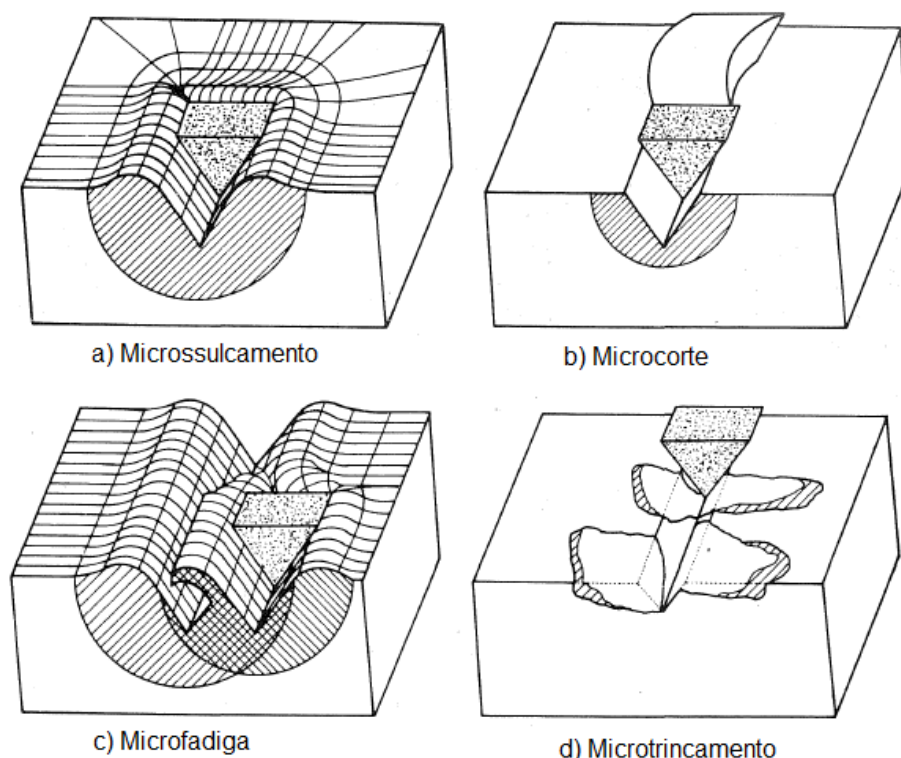


Figura 18 - Interações físicas entre a partícula abrasiva e a superfície do material: a) Microsulcamento; b) Microcorte; c) Microfadiga; d) Microtrincamento. Fonte: (ZUM GAHR, 1987).

Microsulcamento e microcorte são os micromecanismos dominantes na maioria dos materiais dúcteis. A proporção de cada um irá depender do ângulo de ataque das partículas abrasivas (SEDRIKS e MULHEARN, 1963).

2.7.2 Fatores que influenciam o desgaste abrasivo

Do ponto de vista da partícula abrasiva, podem ser destacadas como características que influenciam a abrasão: i) dureza, ii) formato e iii) tamanho da partícula.

i) Dureza da partícula

A dureza da partícula abrasiva influencia a taxa de desgaste. Partículas com dureza inferior à superfície causam bem menos desgaste que aquelas mais duras que a superfície (RICHARDSON, 1968).

Na figura 19, a influência da razão entre a dureza da partícula abrasiva (H_a) e a dureza da superfície (H_{sup}) sobre a taxa de desgaste do material.

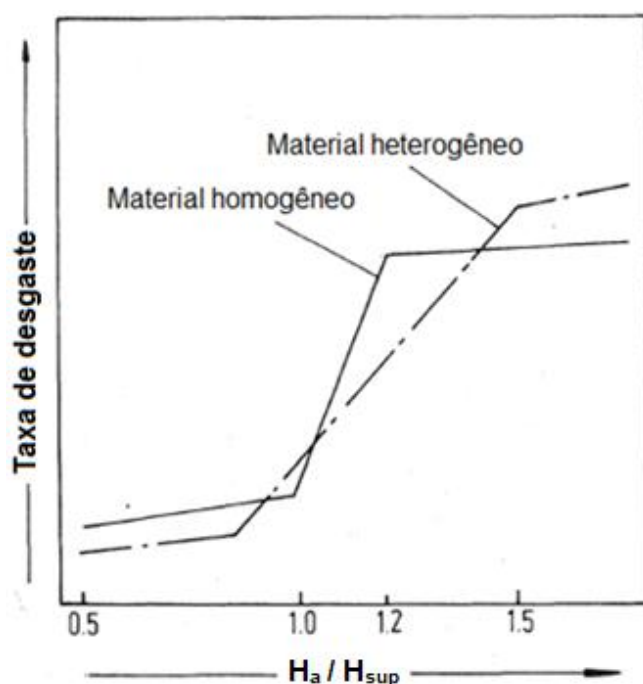


Figura 19 – Taxa de desgaste em função da razão entre dureza do abrasivo e dureza superficial. Fonte: (ZUM GAHR, 1987).

Na figura 19, observa-se que a taxa de desgaste aumenta abruptamente quando a razão entre as durezas se aproxima de 1. Segundo Richardson (1968), utilizando conceitos da mecânica do contato, valores $H_a/H_{sup} > 1,2$ são suficientes para que ocorra deformação plástica na superfície. Sendo assim, quando $H_a/H_{sup} > 1,2$ é dito que a abrasão é severa, caso $H_a/H_{sup} < 1,2$ a abrasão é moderada.

ii) Formato da partícula

O formato da partícula abrasiva é outro fator que tem grande influência na taxa de desgaste do material. Partículas angulosas são mais severas do que as arredondadas. A figura 20 mostra partículas de sílica nos dois formatos citados, diferenças como as apresentadas nesta figura chegam a alterar a taxa de desgaste na ordem de dez vezes ou mais (HUTCHINGS, 1992).

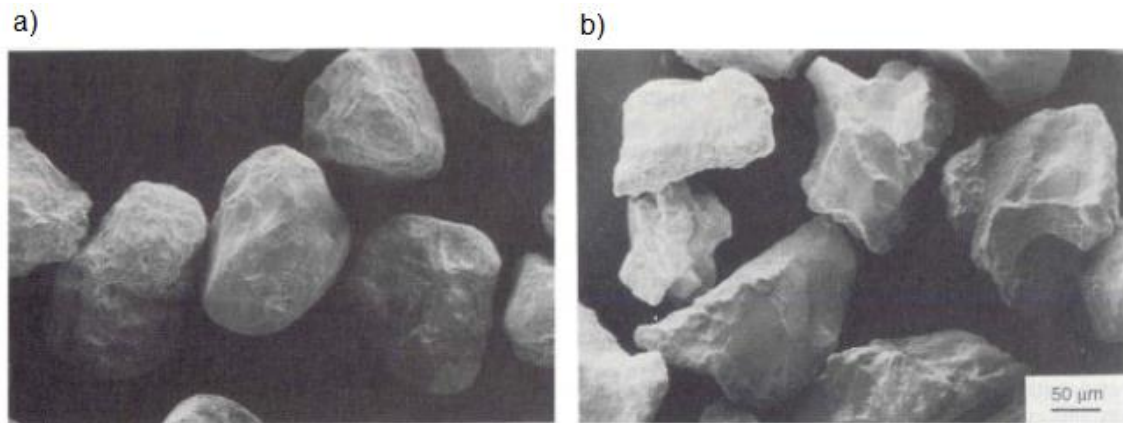


Figura 20 - Partículas de sílica a) arredondadas e b) angulosas. Fonte: (HUTCHINGS, 1992).

No entanto, medir a angulosidade das partículas abrasivas que agem em determinado tribossistema é extremamente complicado. Um dos métodos mais simples de se obter este valor é o fator de esfericidade (F). O método consiste na medida do perímetro e da área projetada de uma partícula abrasiva, usualmente gerada por um microscópio ótico. A razão entre a área da projeção (A_{proj}) e a área do círculo de mesmo perímetro da partícula abrasiva (A_{cp}) será o fator de esfericidade, conforme a equação abaixo (HUTCHINGS, 1992):

$$F = \frac{4\pi A_{proj}}{A_{cp}^2} \quad (1)$$

Desta forma, quanto mais próximo de $F=1$, mais arredondada é a partícula (a imagem bidimensional projetada é mais próxima de um círculo); quanto menor o valor de F , mais angulosa.

Existem ainda outros dois parâmetros numéricos utilizados para descrever o formato da partícula, o SP (*Spike parameter linear fit*) e o SPQ (*Spike parameter quadratic fit*) (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2000).

iii) Tamanho da partícula

De forma geral, partículas de diferentes tamanhos são responsáveis por diferentes taxas de desgaste, figura 21.

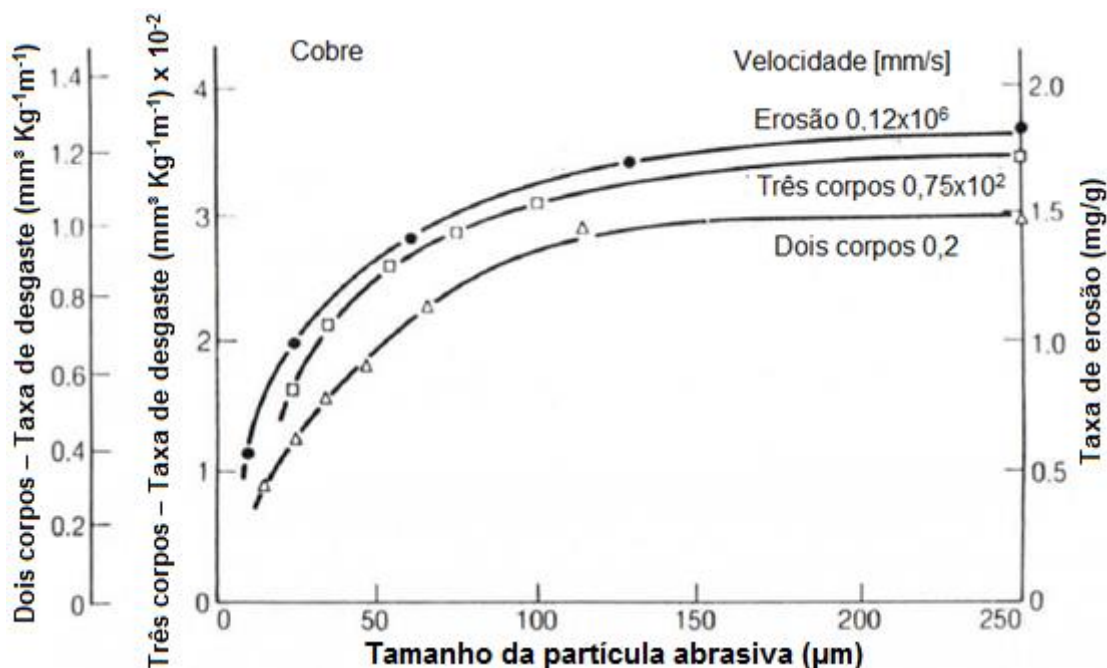


Figura 21 - Taxa de desgaste do cobre nas condições de abrasão a dois corpos, três corpos e erosão, em função de diferentes tamanhos de partículas abrasivas de SiC. Fonte: (MISRA e FINNIE, 1981).

Na figura 21 observa-se que a taxa de desgaste das partículas inferiores a 100 μm cai drasticamente. Segundo Misra e Finnie (1981), a explicação para este resultado está no *size effect*. Partículas menores solicitam um volume menor da superfície desgastada. Em porções menores de volume a dificuldade em criar e movimentar discordâncias é maior, fazendo com que o limite de escoamento local do material aumente. Esse aumento faz com que a deformação plástica localizada diminua e, conseqüentemente, ocorra redução na taxa de desgaste. À medida que as partículas aumentam de tamanho, o efeito do *size effect* é reduzido e a taxa de desgaste tende a crescer.

O comportamento da figura 21 é típico de materiais dúcteis, em que a remoção de material está intimamente ligada à deformação plástica. Em materiais frágeis o desgaste pode envolver fratura, fazendo com que a influência do tamanho da partícula abrasiva no desgaste do material cresça ainda mais (HUTCHINGS, 1992).

As características do material também influenciam bastante o desgaste abrasivo. A seguir uma discussão sobre a i) dureza e a ii) microestrutura do material.

i) Dureza do material

De forma geral, a resistência ao desgaste acompanha o aumento da dureza do material. A superfície do material é naturalmente encruada durante a abrasão, devido ao impacto com as partículas abrasivas. Desta forma, a dureza da superfície desgastada será, geralmente, maior do que a dureza global do material (MOORE e DOUTHWAITE, 1976).

Alguns materiais, como por exemplo, o ferro fundido branco e os cerâmicos de elevada dureza, apresentam decréscimo da resistência ao desgaste com o aumento da dureza global. Em algumas condições de contato severas, materiais frágeis podem sofrer desgaste por mecanismos de fratura frágil. Nestas condições, a máxima resistência ao desgaste do material é alcançada com valores intermediários de dureza e tenacidade à fratura (HUTCHINGS, 1992).

ii) Microestrutura

Na figura 19, é possível identificar outro fator que desempenha papel fundamental no desgaste abrasivo: a microestrutura do material. Materiais heterogêneos, por vezes, apresentam segundas fases duras ou carbonetos. No caso dos aços, carbonetos duros conferem maior resistência ao desgaste, fazendo com que a abrasão se torne severa apenas quando a dureza da partícula abrasiva ultrapassar a dureza do material e dos carbonetos, a razão H_a/H_{sup} necessária para que ocorra desgaste severo passa a ser mais alta (ZUM GAHR, 1987).

No entanto, nem sempre uma maior fração de segundas fases duras resulta no aumento da resistência ao desgaste. A matriz do material deve possuir adequada tenacidade, caso contrário, se ela for frágil, as partículas abrasivas passarão a agir como concentradores de tensão, fazendo com que trincas iniciem na superfície e se propaguem com facilidade para o interior do material. Nesta situação, um alto teor de segundas fases iria acelerar o desgaste. Este comportamento é visto, por exemplo, nos aços ferramenta martensíticos, em que a resistência à abrasão cai com o aumento do teor de carbonetos (HUTCHINGS, 1992).

2.7.3 Equação de Rabinowicz

Rabinowicz propôs uma expressão para o volume de material removido durante o desgaste abrasivo.

A figura 22.a apresenta uma partícula abrasiva, tratada como um cone circular de semiângulo θ e com carga normal w , sendo arrastada ao longo da superfície de um material dúctil, formando um sulco. A superfície deforma-se plasticamente sob uma pressão de contato P .

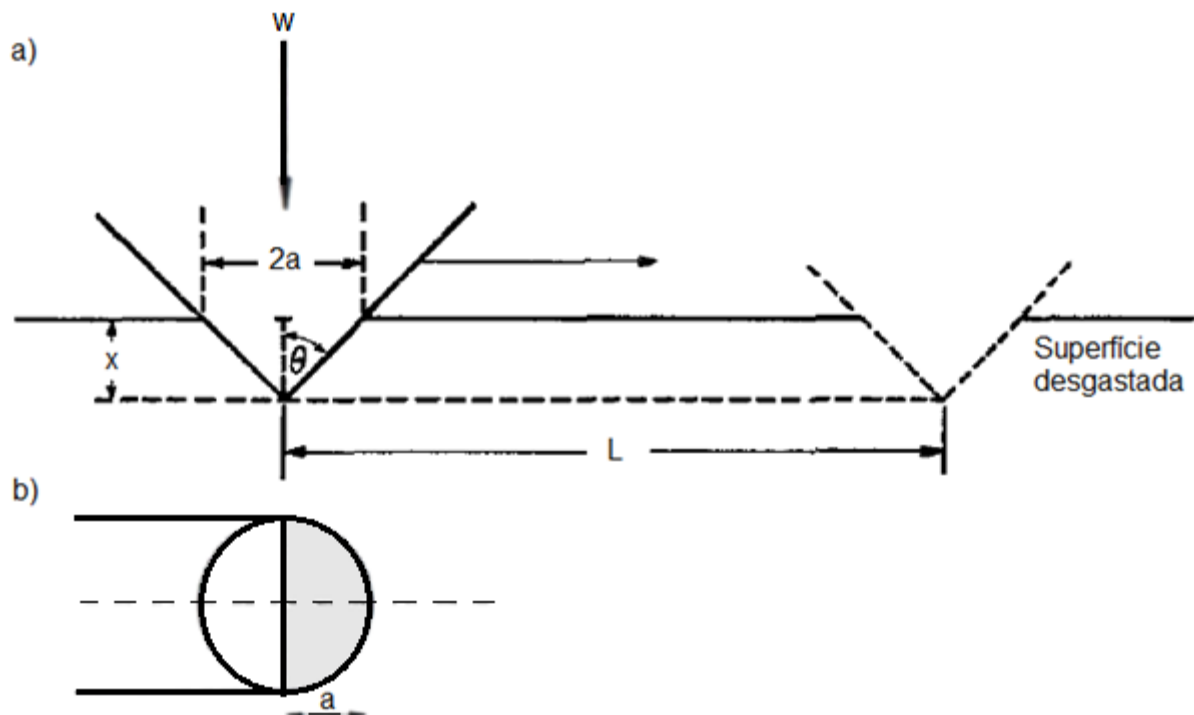


Figura 22 - Geometria de contato entre uma partícula abrasiva (idealizada cônica) sendo arrastada sobre uma superfície: a) vista frontal e b) vista superior. Fonte: Adaptado de (RABINOWICZ, DUNN e RUSSELL, 1961).

Como o cone (partícula) está se movendo, o contato com a superfície ocorrerá apenas em sua porção frontal (figura 22.b). Desta forma, a carga normal pode ser definida como:

$$w = P \frac{\pi a^2}{2} = \frac{1}{2} P \pi x^2 \tan^2 \theta \quad (2)$$

O volume de material removido do sulco é dado, aproximadamente, por:

$$v = L a x = L x^2 t g(\theta) \quad (3)$$

Onde L é a distância deslizada pela partícula, a é a porção da partícula que efetivamente está em contato com a superfície e x é a profundidade da indentação.

Se apenas uma fração η de material deslocado do sulco for removido da superfície como *debris*, então o volume de material removido por distância deslizada, q , será dado por:

$$q = \eta x^2 t g(\theta) \quad (4)$$

Reajustando os termos da equação 2:

$$x^2 = \frac{2w}{\pi P t g^2(\theta)} \quad (5)$$

Substituindo (5) em (4):

$$q = \frac{2 \eta w}{\pi P t g(\theta)} \quad (6)$$

Somando a contribuição de todas as partículas durante o desgaste abrasivo e assumindo que a pressão P , necessária para deformar plasticamente a superfície, é aproximadamente a dureza do material ($P \approx H$), então, o volume total removido por distância deslizada, Q , será dado por (HUTCHINGS, 1992):

$$Q = \frac{K W}{H} \quad (7)$$

Onde W é a carga normal total aplicada e K é o coeficiente de desgaste adimensional, que depende da fração η de material deslocado do sulco e que é efetivamente removido, além da geometria das partículas abrasivas.

A equação 7 é conhecida como equação de Rabinowicz. Vale destacar que esta equação é exatamente a mesma equação proposta por Archard para o desgaste por deslizamento, mesmo sendo obtida de considerações iniciais completamente diferentes (HUTCHINGS, 1992).

A equação de Rabinowicz apresenta algumas limitações. Como discutido nas seções anteriores, dureza, angulosidade e tamanho da partícula são fatores de grande influência no desgaste abrasivo, além destes, a microestrutura do material também tem grande impacto sobre o resultado final do desgaste. E ainda, ao contrário do que sugere a equação, nem sempre o aumento da dureza do material está associado com o aumento da resistência ao desgaste, exemplos já apontados ao longo da revisão bibliográfica confirmam esta assertiva.

2.8 ENSAIO DE MICROABRASÃO

O ensaio de microabrasão é utilizado para estudar o desgaste abrasivo em escala micrométrica, sendo uma alternativa rápida, barata e versátil de estudar a abrasão localizada em pequenas amostras (GEE et al., 2003). Através desta técnica, é possível avaliar a resistência ao desgaste do material para um dado tribossistema, além de verificar os micromecanismos de desgaste atuantes, tanto de materiais duros quanto macios.

Existem duas configurações do ensaio de microabrasão com muita aceitação na comunidade tribológica: “esfera livre” e “esfera fixa” (GANT e GEE, 2011).

Na configuração de esfera livre, figura 23, a esfera é movimentada indiretamente pela força de atrito existente no contato dela com um eixo motor. Nesta configuração, a carga normal é basicamente o peso da esfera, podendo ser alterada mediante inclinação da amostra, porém, dependendo dessa inclinação, a cratera de desgaste resultante do ensaio pode não possuir geometria esférica. Em termos práticos, a configuração de esfera livre possui uma limitação máxima de carga normal de aproximadamente 0,4 N (GANT e GEE, 2011).

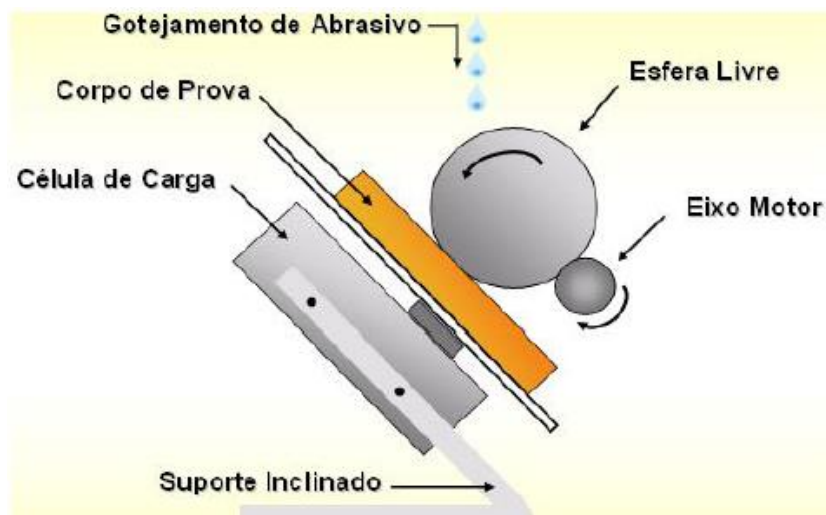


Figura 23 - Ensaio de microabrasão na configuração esfera livre. Fonte: (LOZZER, 2008).

Na configuração esfera fixa, a esfera é movimentada diretamente, pela fixação entre eixos coaxiais. A força normal é aplicada através de uma alavanca onde é posicionado o peso morto que age sobre a esfera (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999). Esta configuração de ensaio também permite a utilização de carga normal que excede o peso da esfera (GANT e GEE, 2011). A figura 24 ilustra este tipo de ensaio de microabrasão.

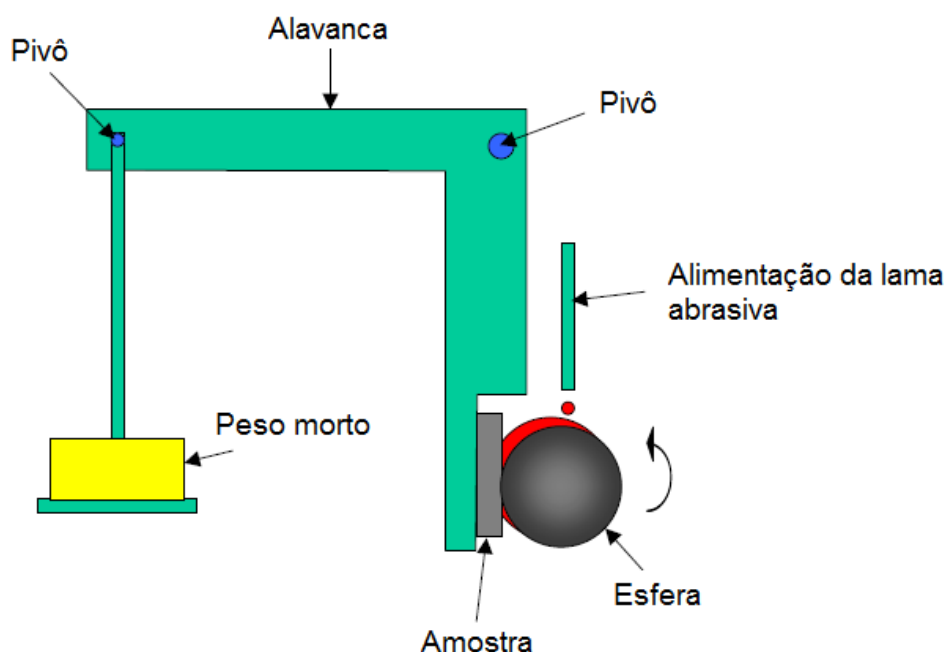


Figura 24 - Ensaio de microabrasão na configuração esfera fixa. Fonte: (GANT e GEE, 2011).

Trezona, Allsopp e Hutchings (1999) utilizaram o microabrasômetro na configuração de esfera fixa para avaliar a influência da concentração de abrasivo, da carga normal e do tipo de abrasivo no mecanismo de desgaste atuante. Foi utilizada uma esfera

de aço martensítico com 25,4 mm de diâmetro e dureza de 990 ± 40 HV, todas as amostras utilizadas eram de aços ferramenta, temperadas e revenidas, com uma dureza de 775 ± 10 HV. Os abrasivos utilizados foram SiC, Al_2O_3 e diamante, com tamanho médio de 4,25, 4,97 e 3,05, respectivamente. Foram utilizadas concentrações de abrasivos entre 0,0001 e 1,0 g de abrasivo por cm^3 de água destilada. A velocidade de rotação da esfera foi de 0,05 m/s e a distância deslizada variou entre 15 e 75 m. A carga normal dos ensaios variou entre 0,1 e 5,0 N.

O micromecanismo de abrasão a dois corpos ou riscamento (*grooving wear*) foi dominante nos ensaios com altas cargas e/ou baixas concentrações de abrasivo. Este mecanismo ocorre quando uma significativa porção de partículas adere à superfície da esfera, agindo como indentadores fixos e produzindo uma série de sulcos de desgaste paralelos na superfície da amostra (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999), figura 25. Além disso, a largura do sulco foi comparada com o tamanho médio do abrasivo utilizado no ensaio. Assim, foi possível demonstrar que o desgaste foi gerado pela partícula abrasiva aderida à esfera e não por uma protuberância dura do contracorpo.

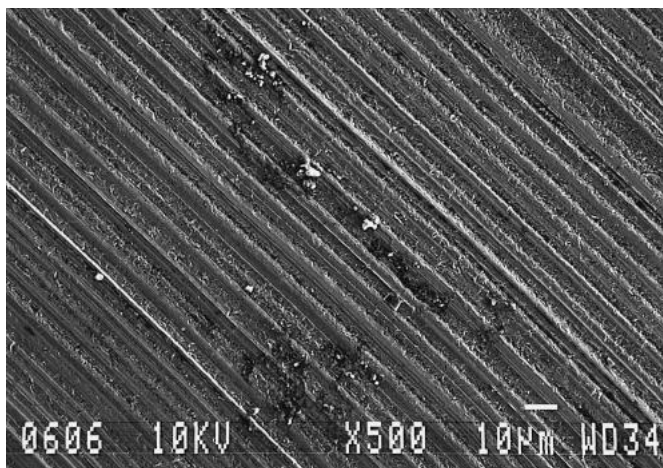


Figura 25 - Imagem de MEV da superfície desgastada de um aço ferramenta temperado e revenido. Micromecanismo de abrasão a dois corpos ou riscamento (*grooving wear*), típico de ensaio com alta carga normal e/ou baixa concentração de abrasivo. Abrasivo: diamante. Fonte: (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999).

Nos ensaios com baixa carga normal e/ou alta concentração de abrasivo, o micromecanismo que prevaleceu foi o de abrasão a três corpos ou rolamento (*rolling abrasion*). As partículas não aderem à esfera, elas rolam livremente entre as duas superfícies, produzindo múltiplas indentações em diversas direções da superfície da

amostra (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999). A figura 26 ilustra este mecanismo.

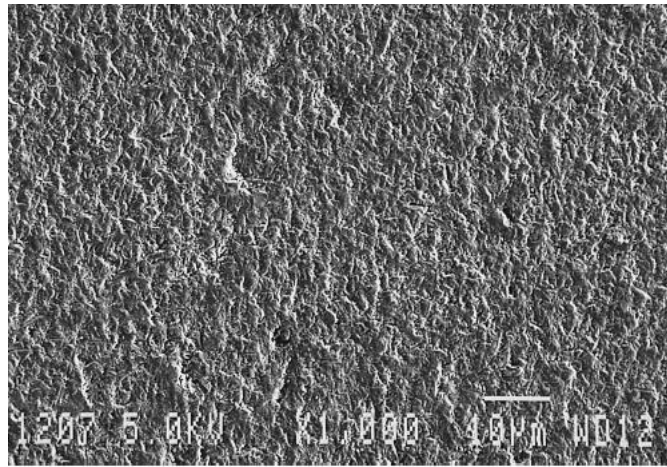


Figura 26 - Imagem de MEV da superfície desgastada de um aço ferramenta temperado e revenido. Micromecanismo de abrasão a três corpos ou rolamento (*rolling abrasion*), típico de ensaio com baixa carga normal e alta concentração de abrasivo. Abrasivo: SiC. Fonte: (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999).

Carga normal e/ou concentração intermediária de abrasivo levam a um mecanismo de características mistas (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999).

Na figura 27, outro importante resultado obtido por Trezona, Allsopp e Hutchings (1999): os mapas dos micromecanismos de desgaste em função das cargas e das concentrações para cada abrasivo estudado. Estes mapas marcam as fronteiras onde ocorrem as transições entre o micromecanismo de dois corpos para três corpos.

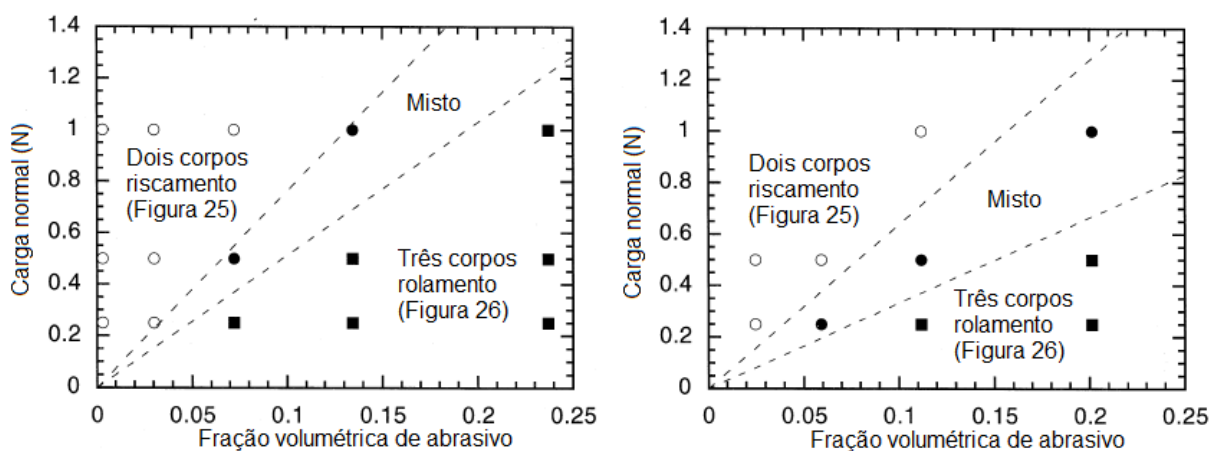


Figura 27 - Mapas dos micromecanismos de desgaste de um aço ferramenta temperado e revenido. a) SiC, b) Al₂O₃. Fonte: (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999).

Allsopp, Trezona e Hutchings (1998) estudaram a influência da condição superficial do contracorpo esférico no ensaio de microabrasão. Se a esfera for nova e polida as partículas abrasivas dificilmente irão aderir à superfície e desta forma não serão conduzidas até o contato. Este fenômeno é conhecido como *ridges*, sendo caracterizado por apresentar bandas ou regiões com pouco ou nenhum desgaste, paralelas ao deslizamento e localizadas no interior da calota de desgaste. Shipway e Hodge (1999) afirmam que carga normal e a concentração da lama abrasiva também possuem relevante influência sobre formação dos *ridges*.

2.9 ENSAIO DE ESCLEROMETRIA RETILÍNEA (*SCRATCH TEST*)

Ao contrário do ensaio de microabrasão, em que várias partículas entram em contato com a superfície da amostra, a esclerometria retilínea consiste em um evento monoabrasivo em que a amostra é penetrada e riscada pela ação de um indentador duro.

De acordo com o aparato experimental utilizado e a velocidade de passe do indentador, os ensaios de esclerometria podem ser classificados em (JACOBSSON et al., 1996):

- Tipo 1: baixa velocidade, o indentador produz o risco em uma determinada direção com passe único (figura 28.a), movimento de reciprocating (figura 28.b) ou múltiplos passes (figura 28.c);
- Tipo 2: baixa velocidade, o ensaio de esclerometria é realizado dentro de um MEV, ensaio *in situ*, com o objetivo de detalhar os mecanismos de desgaste envolvidos;
- Tipo 3: alta velocidade, o indentador é montado sobre um pêndulo ou êmbolo (figuras 28.d e 28.e), normalmente utilizado em ensaios de passe único.

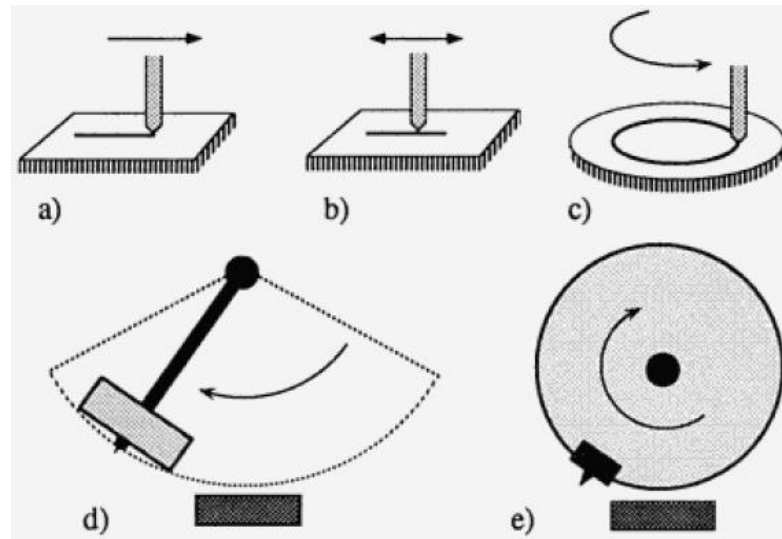


Figura 28 - Diferentes configurações do ensaio de esclerometria. a) linear (passe único), b) linear (reciprocating), c) múltiplos passes, d) Charpy modificado, e) Êmbolo. Fonte: (JACOBSSON et al., 1996).

No decorrer dos ensaios de esclerometria é desejável que o indentador mantenha sua forma inicial. O indentador deve ser resistente e substancialmente mais duro que a amostra. Os indentadores de diamante Rockwell e Vickers apresentam estas características, e devido a fácil obtenção, são os mais utilizados nos ensaios de esclerometria (JACOBSSON et al., 1996).

Os objetivos gerais do ensaio de esclerometria são (JACOBSSON et al., 1996):

- Entender os mecanismos de deformação e remoção de material;
- Classificar os materiais quanto à resistência à abrasão;
- Medir a dureza ao risco;
- Verificar a adesão de um revestimento ao substrato.

Neste trabalho, o único resultado investigado através dos ensaios de esclerometria retilínea foi a dureza ao risco.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL

As amostras de uma superliga de cobalto fundida, denominada nos trabalhos de Marques (2017) e Falqueto et al. (2017) como superliga Co-30Cr-19Fe, foram recebidas após passarem por processo de retífica, que promoveu maior paralelismo entre as superfícies.

As amostras foram seccionadas com uma cortadeira metalográfica STRUERS modelo Labotom-3 do Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), originando os corpos de prova com medidas de aproximadamente 30 x 25 x 9 mm. Os corpos de prova foram então lixados com lixas de papel, sequência #180, #220, #320, #500, #800 e #1200, e polidos com alumina 0,3 µm.

A composição química do material foi obtida por Marques (2017) e está disposta na tabela 4. A análise química do carbono foi realizada pelo analisador de enxofre e carbono da marca Leco modelo CS 2000. Os demais elementos foram analisados por espectrometria a plasma, espectrômetro de plasma Varian modelo ICP/OES VISTA MPX, e espectrometria de absorção, espectrômetro de absorção atômica Agilent modelo 240FS.

Tabela 4 - Composição química da liga Co-30Cr-19Fe.

	Co	Cr	Fe	C	W	Mo	Si
Co-30Cr-19Fe	47,7	29,8	19,1	0,2	0,2	0,3	1,0

Fonte: (MARQUES, 2017).

A caracterização microestrutural do material foi realizada através de microscopia ótica em um microscópio Nikon modelo Eclipse MA 200 do TRICORRMAT/UFES. Para revelar a microestrutura, a amostra foi imersa durante 20 segundos em uma solução de 100 ml de HCl e 5 ml de H₂O₂. A referência para este ataque químico foi obtida de Klarstrom, Crook e Wu (2004).

Os ensaios de dureza foram realizados no durômetro Volpert do TRICORRMAT/UFES, com indentador Vickers, com carga de 10 kgf e tempo de aplicação de carga de 15 segundos. O resultado foi obtido com a média de 10 medições.

Os ensaios de microdureza foram conduzidos no microdurômetro Panambra modelo HXD-1000TM do TRICORRMAT/UFES, com indentador Vickers. Foram utilizadas cargas de 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 e 1000 gf. Para cada carga utilizada foi obtido o valor médio de 10 medições, o tempo de aplicação de carga foi de 10 segundos.

As difrações de raios X foram realizadas em equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance, pertencente ao Laboratório de Redução do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES/Vitória). Nos ensaios foi utilizada radiação de Cu, $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$, 40 kV e 40 mA). Os difratogramas foram obtidos com faixa de varredura 2θ entre 30 a 90°, passo de 0,02° por segundo, janela de 0,681 mm e rotação de 5 rpm.

3.2 SOLUBILIZAÇÃO

O tratamento térmico de solubilização teve como objetivo homogeneizar as amostras e reduzir as macro e microsegregações. Varano et al. (2003) também apontam este tratamento como alternativa para remover parte dos problemas inerentes ao processo de fundição, como vazios internos, porosidade e heterogeneidade química.

A solubilização foi realizada em um forno FORTELAB modelo Forno Tubular 1200 °C Horizontal 1 Zona (FT 1200/H-1z), do Laboratório de Redução IFES/Vitória. O tratamento se deu à temperatura de 1200 °C e tempo de tratamento de 8 horas, em atmosfera controlada com argônio. O resfriamento foi feito imediatamente após o tratamento, em água.

3.3 NITRETAÇÃO A PLASMA

As amostras solubilizadas foram nitretadas a plasma em um reator SDS modelo Thor NP 5000, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Superfícies do IFES/Vitória.

O reator consiste de uma câmara cilíndrica fabricada em aço inoxidável 304L, com 700 mm de altura e 500 mm de diâmetro. A parede interna do reator atua como anodo, enquanto o porta-amostra (disco de 220 mm de diâmetro e 5 mm de espessura) desempenha o papel de catodo. O equipamento ainda é composto por: sistema de vácuo, fonte de alta tensão (operando com corrente contínua e frequência de 4 kHz), controlador de fluxo de gases, termopar, multímetro e medidor de pressão.

A escolha dos parâmetros utilizados na nitretação teve como base os trabalhos de Liu (2013) e Liu et al. (2013). Foram realizados tratamentos nas temperaturas de 325, 350 e 400 °C. Foram utilizadas baixas temperaturas para inibir a formação de nitretos de cromo, que notadamente diminuem a resistência à corrosão do material. Em todas as condições o tempo de tratamento foi de 20 horas. Durante a nitretação, a pressão de trabalho permaneceu em 2,5 Torr.

Após cada tratamento, as amostras eram resfriadas dentro do próprio reator, sendo retiradas no momento em que atingiam temperaturas próximas a ambiente. O fluxo total de gás utilizado nos experimentos foi de 300 cm³/min, sendo composto por 25% de N₂ (75 cm³/min) e 75% de H₂ (225 cm³/min).

A tabela 5 traz o resumo com as condições utilizadas em cada tratamento e seus respectivos códigos.

Tabela 5 - Códigos das amostras e condições dos tratamentos de nitretação a plasma.

Código	Fluxo total de gás (cm³/min)	Composição do gás	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
N325	300	25% N ₂ + 75% H ₂	325	20
N350	300	25% N ₂ + 75% H ₂	350	20
N400	300	25% N ₂ + 75% H ₂	400	20

Após a nitretação, amostras de cada condição foram seccionadas no sentido transversal e em seguida embutidas a quente com baquelite. A preparação metalográfica foi idêntica à descrita na seção 3.1. O objetivo deste procedimento foi observar, através de microscopia ótica, as camadas de fase-S formadas após os tratamentos termoquímicos. As camadas foram reveladas utilizando filtro polarizador e a técnica de contraste de interferência diferencial (DIC), ferramentas do microscópio ótico do TRICORRMAT/UFES.

Finalizada a etapa dos tratamentos, térmico e termoquímicos, as diferentes condições da liga Co-30Cr-19Fe receberam códigos conforme a tabela 6. Esta metodologia foi utilizada para facilitar a identificação de cada amostra e sua respectiva condição.

Tabela 6 - Códigos e condições das amostras da liga Co-30Cr-19Fe.

Código da amostra	Condição da amostra
ST	Liga Co-30Cr-19Fe como recebida, sem qualquer tratamento
SOL	Liga Co-30Cr-19Fe solubilizada
N325	Liga Co-30Cr-19Fe solubilizada e nitretada a 325 °C por 20 horas
N350	Liga Co-30Cr-19Fe solubilizada e nitretada a 350 °C por 20 horas
N400	Liga Co-30Cr-19Fe solubilizada e nitretada a 400 °C por 20 horas

3.4 ENSAIOS DE MICROABRASÃO

No ensaio de microabrasão, o desgaste é produzido pela rotação de uma esfera de raio (R) contra uma amostra fixa. Na interface de contato existe uma lama contendo pequenas partículas abrasivas. Uma calota de desgaste com geometria circular é impressa na amostra, refletindo a geometria do contracorpo esférico, e o volume desgastado pode então ser calculado pela medição do diâmetro desta cratera ou pela sua profundidade. Para materiais homogêneos e não revestidos, o volume desgastado (V) pode ser calculado em função da distância total deslizada (L) e da carga normal sobre o contato (W), conforme a equação 8 abaixo, proposta por Rabinowicz (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999).

$$V = k L W \quad (8)$$

Onde k é o coeficiente de desgaste dimensional, cuja unidade é $\text{m}^3.(\text{N.m})^{-1}$.

A utilidade de k , como parâmetro para verificar a resposta do material ao desgaste abrasivo, está limitada a situações em que o volume desgastado é diretamente proporcional à distância deslizada e à carga normal (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999).

Para uma calota de desgaste de geometria esférica gerada em uma amostra inicialmente plana, figura 29, o volume desgastado pode ser calculado a partir das dimensões da calota (diâmetro b ou profundidade h) com as seguintes equações (TREZONA, ALLSOPP e HUTCHINGS, 1999):

$$V \approx \frac{\pi b^4}{64 R} \quad (9)$$

$$V \approx \pi h^2 R \quad (10)$$

A equação 9 é válida somente quando $b \ll R$. Já a equação 10 aplica-se apenas para $h \ll R$.

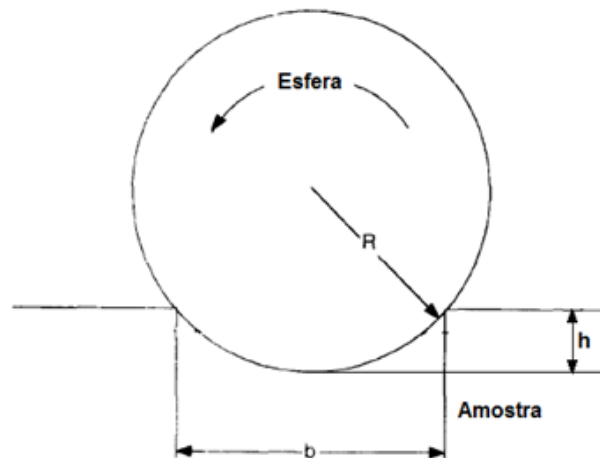


Figura 29 - Formação da calota de desgaste na amostra durante o ensaio de microabrasão. Fonte: Adaptado de (RUTHERFORD e HUTCHINGS, 1996).

Admitindo que a calota de desgaste gerada na amostra após o ensaio de microabrasão tem geometria esférica, semelhante à do contracorpo, foi possível definir o coeficiente de desgaste dimensional manipulando as equações 8 e 9, obtendo assim, a seguinte equação:

$$k = \frac{\pi b^4}{32DLW} \quad (11)$$

Onde k é o coeficiente de desgaste dimensional cuja unidade é $\text{m}^3.(\text{N.m})^{-1}$, b é o diâmetro da calota de desgaste, D o diâmetro da esfera, L a distância deslizada e W a carga normal do ensaio.

Os ensaios de microabrasão foram realizados no microabrasômetro da marca PLINT modelo TE66, pertencente ao TRICORRMAT/UFES. Os ensaios foram conduzidos conforme as recomendações do *Measurement Good Practice Guide No 57 (Ball Cratering or Micro-Abrasion Wear Testing of Coatings)*. O equipamento é do tipo esfera fixa e está detalhado na figura 30.a.

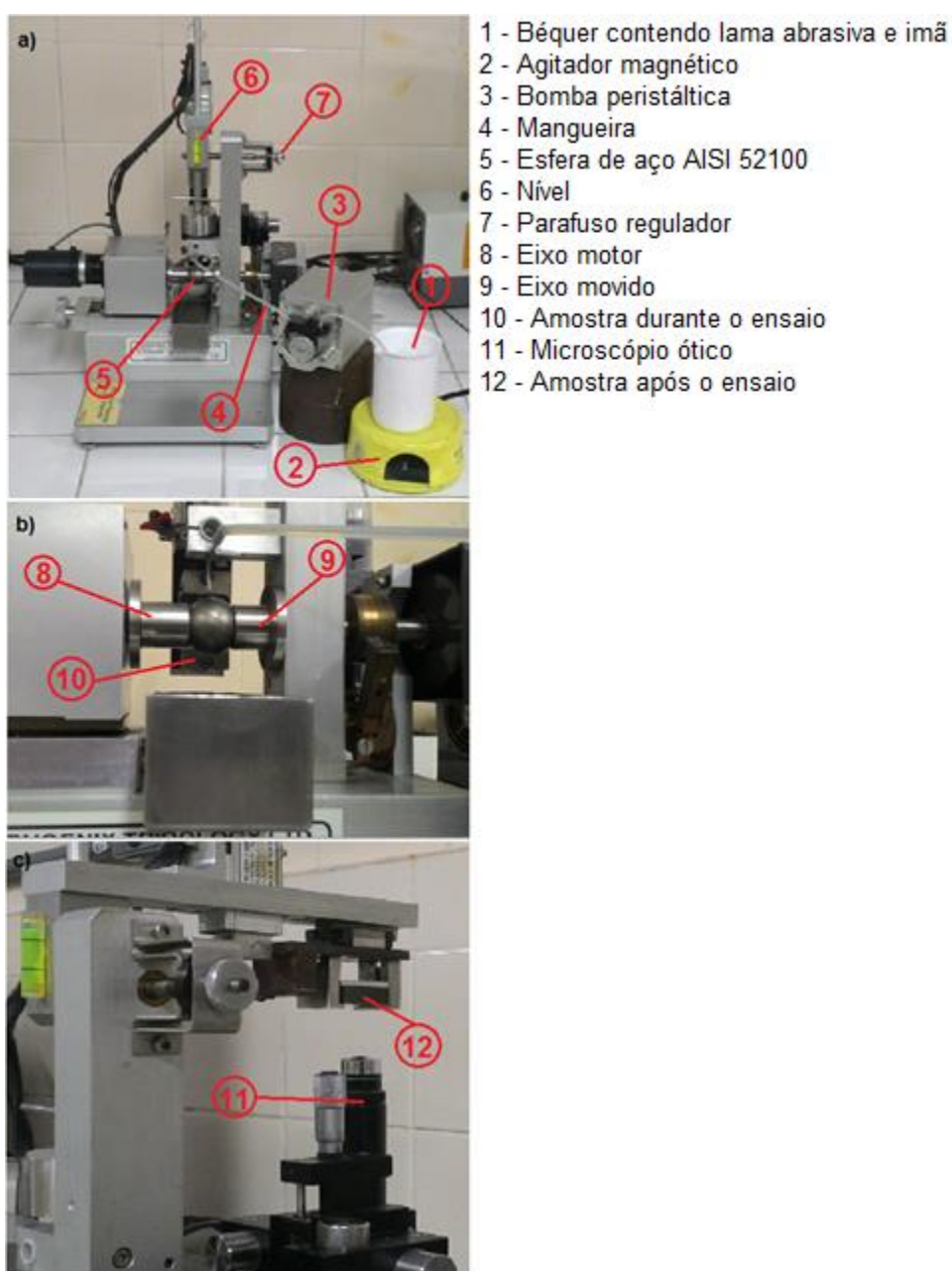


Figura 30 - Microabrasômetro PLINT TE66. a) Vista frontal, b) detalhe da fixação da esfera e do contato amostra/esfera, c) detalhe da captura da imagem da calota após o ensaio ser interrompido.

A esfera de aço martensítico AISI 52100, com 25,4 mm de diâmetro e dureza aproximada de 800 HV, foi utilizada como contracorpo. Antes de cada ensaio a esfera foi colocada dentro de um recipiente cilíndrico de plástico contendo água e Areia Normal Brasileira NBR-7214 IPT n° 50, sendo agitada de forma a remover qualquer marca de desgaste e oxidação oriundos de ensaios anteriores. Na sequência, a esfera era lavada e colocada em banho ultrassônico durante 5 minutos, imersa em acetona. Este procedimento, além de garantir a limpeza da superfície da esfera, padroniza a rugosidade superficial antes dos ensaios. Precedendo os ensaios, os corpos de prova também eram submetidos ao banho ultrassônico em acetona, durante 5 minutos.

Após a etapa descrita acima, o corpo de prova era fixado no porta-amostra localizado na extremidade de um braço com ângulo de 90 graus, em seguida eram adicionados lastros (massas) na outra extremidade do braço, até nivelar o equipamento. A esfera era então posicionada entre dois eixos, figura 30.b, sendo que o da esquerda estava acoplado a um motor e o da direita tratava-se de um eixo movido. A lama abrasiva utilizada no ensaio de microabrasão passava a ser bombeada por uma bomba peristáltica, gotejando sobre a interface de contato esfera/amostra em fluxo preestabelecido. Para evitar a sedimentação da lama abrasiva foi utilizado um agitador magnético.

O eixo motor do microabrasômetro era controlado pelo software Compend 2000, a função básica do programa era estabelecer a velocidade de rotação e o número de revoluções do eixo motor ao qual estava fixada a esfera. Definido estes parâmetros, a carga normal e os lastros eram adicionados ao suporte de peso-morto do equipamento e o ensaio estava apto a ser iniciado.

Após o ensaio, a captura da imagem da calota de desgaste era feita por um microscópio ótico acoplado ao microabrasômetro, figura 30.c. O software que realizou esta interface de aquisição de imagens foi o Infinity Capture. Para medir o raio da calota de desgaste foi utilizado o software Infinity Analyse.

3.4.1 Parâmetros do ensaio de microabrasão

Na tabela 7 os parâmetros utilizados nos ensaios de microabrasão, baseados nos trabalhos de Marques (2011) et al. e Marques (2017).

Tabela 7 - Parâmetros dos ensaios de microabrasão.

Contracorpo	Esfera de aço martensítico AISI 52100, Ø = 25,4 mm
Rotação do eixo motor	20 rpm
Distância deslizada a cada interrupção	3,19; 6,38; 9,58; 12,77; 15,96; 19,15; 22,34; 25,53; 28,73; 31,92; 35,11; 38,30; 41,49; 44,69; 47,88 m
Carga normal	0,3 N
Abrasivos	Sílica (SiO ₂), Alumina (Al ₂ O ₃) e Carbetto de silício (SiC)
Concentração do abrasivo	100 mg/cm ³ (suspensão em água destilada)
Fluxo do abrasivo	25 a 30 gotas por minuto
Número de ensaios por condição	3

Os ensaios tiveram duração total entre 20 minutos e 30 minutos (entre 400 a 600 revoluções da esfera). A cada 2 minutos (40 revoluções), os ensaios eram interrompidos para medição do diâmetro da calota de desgaste. A partir desta medição o coeficiente de desgaste dimensional era calculado através da equação 11. O ensaio era finalizado quando se atingia a condição de regime permanente.

Os trabalhos de Marques et al. (2011) e Marques (2017) citam a carga normal de 0,3 N como um bom parâmetro para evitar o aparecimento de *ridges* nas calotas de desgaste.

Os efeitos hidrodinâmicos no contato esfera/amostra podem ser evitados pela escolha de uma baixa velocidade de rotação (ADACHI e HUTCHINGS, 2003). Em razão disso, a velocidade de rotação do contracorpo de 20 rpm é considerada um bom parâmetro.

3.4.2 Condição de regime permanente do ensaio de microabrasão

A cada 2 minutos o ensaio era interrompido para aquisição de dados, diâmetro da calota e respectivo cálculo do coeficiente de desgaste, assim, uma curva similar à figura 31 era produzida.

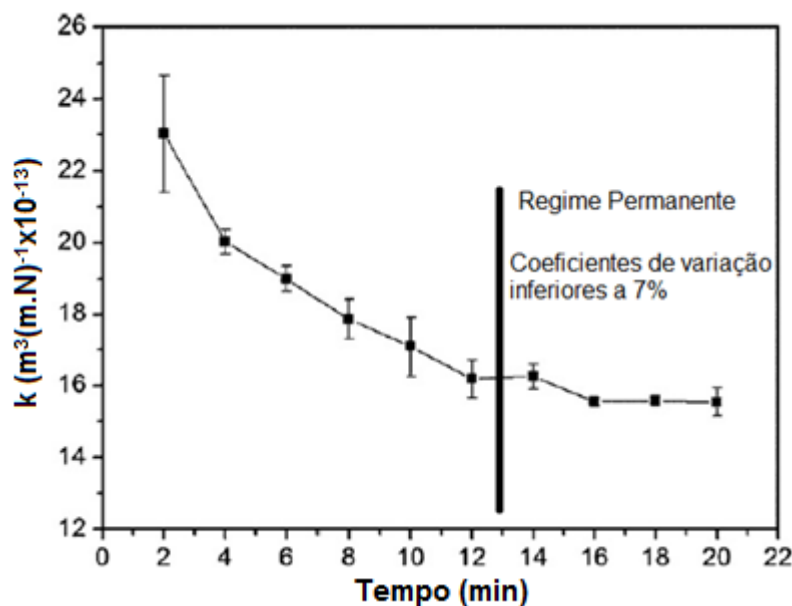


Figura 31 - Curva típica de um ensaio de microabrasão. Coeficiente de desgaste dimensional (k) em função do tempo de um aço inoxidável superduplex UNS S32750 solubilizado a 1120 °C durante 1 hora. Fonte: Adaptado de (MARQUES et al., 2011).

O período no qual o valor do coeficiente de desgaste varia é denominado de regime transiente. O regime permanente de desgaste é atingido quando o coeficiente de desgaste estabiliza (BLAU, 2015). Na curva da figura 31, os últimos 4 pontos apresentaram coeficientes de variação inferiores a 7%, que foi o critério utilizado para estabelecer o regime permanente do ensaio. Se o critério não tivesse sido alcançado o ensaio teria que continuar até que a condição dos últimos 4 pontos fosse atingida. O coeficiente de desgaste de cada condição foi obtido calculando a média dos 3 últimos pontos de cada um dos 3 ensaios realizados, totalizando 9 pontos.

3.4.3 Topografia das calotas de desgaste

O analisador de superfícies confocal, marca Leica modelo DCM 3D do Laboratório de Redução do IFES/Vitória, foi utilizado para obtenção dos perfis topográficos 2D dos centros das calotas de desgaste.

A etapa de análise topográfica serviu como indicativo de que a equação 9 pode ser utilizada, pois a premissa desta equação é que a calota de desgaste deve reproduzir a forma geométrica do contracorpo esférico. Através do software do próprio equipamento, o raio da calota de desgaste foi medido e comparado com o raio da esfera utilizada como contracorpo no ensaio de microabrasão.

3.4.4 Abrasivos

Os abrasivos utilizados neste trabalho foram sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e carbeto de silício (SiC). Marques (2017) investigou o tamanho e a morfologia destes abrasivos, como mostra a figura 32.

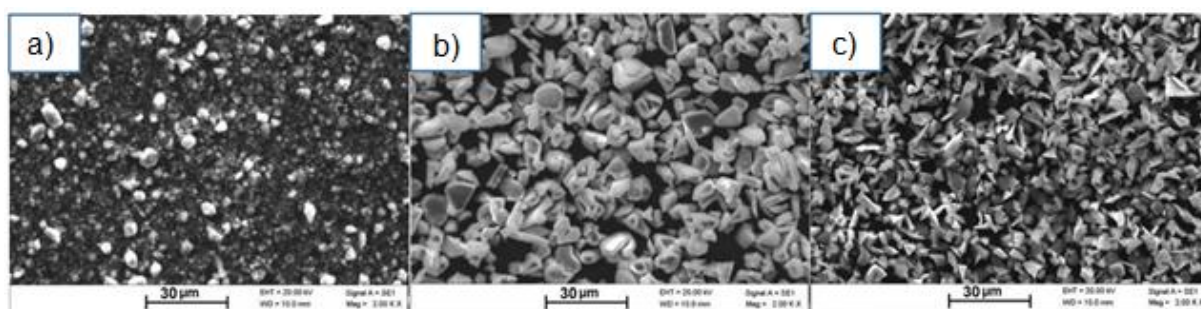


Figura 32 - Imagens obtidas pela técnica de elétrons retroespalhados mostrando a forma e o tamanho dos abrasivos: a) SiO_2 ; b) Al_2O_3 e c) SiC . Fonte: (MARQUES, 2017).

A análise qualitativa da figura 32 indica que as partículas de Al_2O_3 possuem o maior tamanho médio dentre os abrasivos analisados, seguidas pelas partículas de SiC e SiO_2 . Também pode ser observado que as partículas de SiO_2 e Al_2O_3 são menos angulosas que as partículas de SiC , que apresentou formas mais alongadas e arestas com ângulos agudos formando pontas afiadas e cortantes (MARQUES, 2017). O fator de esfericidade médio encontrado pelo autor está de acordo com a

análise qualitativa da figura 32, os valores encontrados para SiO_2 , Al_2O_3 e SiC foram, respectivamente, 0,782, 0,785 e 0,768.

A figura 33 mostra a distribuição do tamanho da partícula para todos os abrasivos estudados. A análise quantitativa mostra que Al_2O_3 apresenta o maior tamanho médio dentre os abrasivos, 9 μm , SiO_2 e SiC possuem, respectivamente, 4 e 5 μm de tamanho médio. Além disso, a distribuição de Al_2O_3 é bimodal, indicando uma considerável quantidade de partículas com aproximadamente 11 μm de tamanho (MARQUES, 2017).

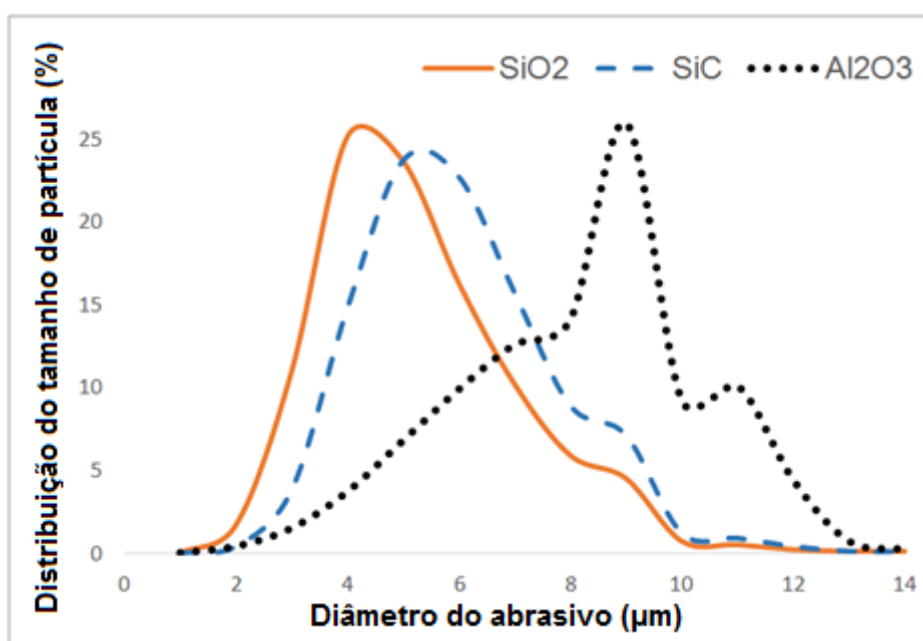


Figura 33 - Distribuição do tamanho de partícula dos abrasivos. Fonte: (MARQUES, 2017).

A tabela 8 apresenta um resumo das características dos abrasivos utilizados nos ensaios de microabrasão.

Tabela 8 - Características dos abrasivos.

Abrasivo	Faixa de Dureza (HV) (HUTCHINGS, 1992)	Tamanho médio (μm) (MARQUES, 2017)	Fator de esfericidade médio (MARQUES, 2017)
SiO_2	750 - 1200	5,5	0,782
Al_2O_3	1800 - 2000	9,4	0,785
SiC	2100 - 2600	6,5	0,768

3.4.5 Cálculo da espessura da camada nitretada

As espessuras das camadas de fase-S foram obtidas através do próprio ensaio de microabrasão, com a metodologia conhecida como Calotest. Na figura 34, o desenho esquemático de uma típica calota de desgaste gerada em um material com recobrimento.

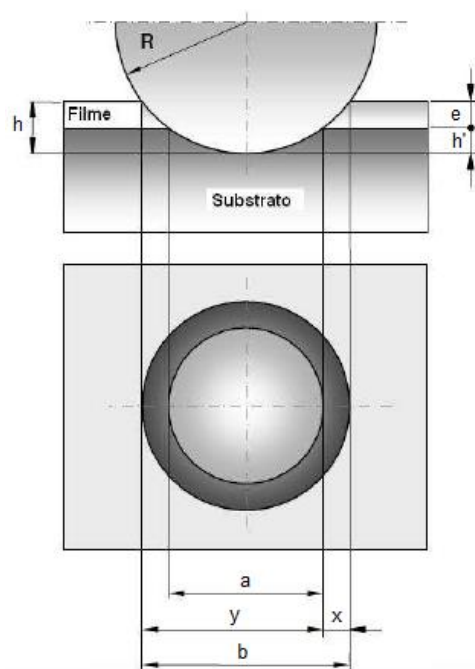


Figura 34 - Desenho esquemático de uma calota de desgaste em uma amostra revestida. Fonte: (CALOTEST – TECHNICAL FEATURES, 2011).

A partir das dimensões da cratera de desgaste (x e y) e do raio da esfera utilizada como contracorpo (R) é possível calcular a espessura do filme pela equação:

$$e = \frac{x \cdot y}{2R} \quad (12)$$

Através da equação 12 é possível calcular a espessura de um revestimento com a utilização de um microscópio ótico calibrado. Esta técnica é indicada para filmes com espessuras entre 0,1 a 50 μm (CALOTEST – TECHNICAL FEATURES, 2011).

Para os cálculos das espessuras das camadas formadas após a nitretação a plasma foram selecionadas imagens com bom contraste entre as calotas interna e externa geradas na amostra. Em seguida, a equação 12 foi aplicada.

O microscópio ótico do TRICORRMAT/UFES também foi utilizado para medir a espessura das camadas (seção transversal das amostras). Três regiões aleatórias das amostras foram escolhidas, e então efetuadas 5 medições de espessura para cada região. A média destes valores resultou na espessura da camada nitretada.

3.4.6 Análise dos micromecanismos de desgaste

Após os ensaios, o microscópio ótico do TRICORRMAT/UFES foi utilizado para verificar o micromecanismo de desgaste atuante em cada condição de ensaio de microabrasão.

3.5 ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA RETILÍNEA

Os ensaios de esclerometria retilínea foram feitos em um Universal Micro Tester modelo APEX da CETR/Bruker, do Laboratório de Caracterização de Superfícies dos Materiais (LCSM) da UFES. A figura 35 mostra os detalhes do funcionamento do equipamento.

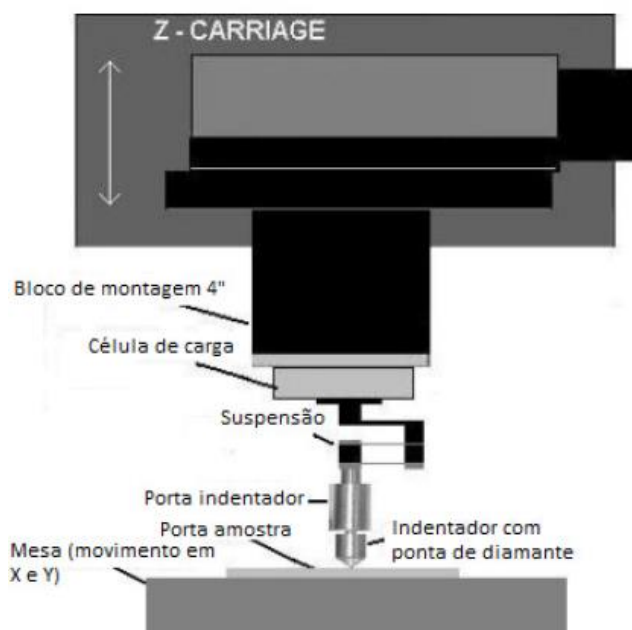


Figura 35 - Desenho esquemático da unidade de esclerometria retilínea. Fonte: (CETR, 2009).

A unidade responsável pela movimentação vertical (em z) é a Z-carriage, o bloco de montagem está fixado a esta unidade e comporta célula de carga, molas de suspensão e o porta-indentador. As molas de suspensão trabalham de forma a minimizar a variação de distância entre a célula de carga e a amostra, garantindo que a carga normal seja constante ao longo do ensaio. Antes de cada ensaio a amostra era colocada em banho ultrassônico por 5 minutos, imersa em acetona. Na mesa responsável pelo movimento em x e y é fixado o porta-amostra que irá comportar a amostra. É importante destacar que, além de medir a força normal no eixo z, a célula de carga também mensura a força tangencial em x.

Na tabela 9 os parâmetros utilizados nos ensaios de esclerometria.

Tabela 9 - Parâmetros dos ensaios de esclerometria retilínea.

Velocidade de riscamento	0,1 mm/s
Cargas utilizadas	5,1; 10,5; 20; 50 N
Nº de riscos por condição	3 riscos
Comprimento do risco	5 mm
Indentador	Rockwell C, raio da ponta de 200 μ m

A variação na carga normal foi feita com o objetivo de verificar o comportamento das diferentes condições estudadas da liga Co-30Cr-19Fe sob diferentes pressões de contato. Todos os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM G171.

Nos ensaios com as cargas de 5,1 e 10,5 N foi utilizada a célula de carga com faixa de medição de 0,2 a 20 N e resolução de 1 mN, já nos ensaios com carga de 20 e 50 N foi empregada a célula de carga com faixa de medição entre 2 e 200 N e resolução de 10 mN. Em todos os ensaios a taxa de aquisição de dados foi de 50 Hz.

A dureza ao risco do material foi avaliada nas diferentes condições estudadas. A norma ASTM G171 (2009) define dureza ao risco como uma quantidade, expressa em unidade de força por unidade de área, que caracteriza a resistência de uma superfície sólida à penetração de um indentador móvel com velocidade e carga normal constantes.

A dureza ao risco é a razão entre a carga normal aplicada ao indentador pela área projetada no contato. Assumindo que um indentador cônico com ponta esférica produz um risco, e que a frente deste risco tem o raio de curvatura r da ponta do indentador, a área de contato projetada será um semicírculo cujo diâmetro é a largura do risco, como mostra a figura 36 (ASTM G171, 2009). Assim, a dureza ao risco pode ser expressa da seguinte forma:

$$H_s = \frac{8F_N}{\pi d^2} \quad (13)$$

Onde H_s é a dureza ao risco do material, cuja unidade é Pa; F_N a força normal exercida sobre o indentador, expressa em N; d a largura do risco, dado em metro.



Figura 36 - Contato durante o ensaio de esclerometria. É feita a premissa de que o contato do indentador produz uma área projetada semicircular na amostra. Fonte: (ASTM G171, 2009).

A dureza ao risco é aplicável, observando-se certas limitações, a materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e revestidos. O valor da dureza ao risco é afetado por uma variedade de fatores, incluindo geometria e dimensões do indentador, carga normal aplicada, velocidade, limpeza e uniformidade da superfície da amostra. Assim, é necessário utilizar as mesmas condições de ensaio para comparar diferentes materiais (ASTM G171, 2009).

A medida da largura dos riscos foi feita com o microscópio estereoscópio Zeiss modelo SteREO Discovery.V12 do LCSM/UFES, conforme a norma ASTM G171. Após a medição, o cálculo da dureza ao risco foi efetuado através da equação 13.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química da liga Co-30Cr-19Fe foi obtida por Marques (2017). Na tabela 10, a comparação entre esse resultado e as composições das superligas de cobalto comerciais Stellite 250 (STELLITE 250 – TECHNICAL DATA, 2015) e UMC0-50 (DAVIS, 2000), também pertencentes ao sistema Co-Cr-Fe.

Tabela 10 - Composições das superligas Co-30Cr-19Fe, Alloy 250 e UMC0-50.

Liga	Composição nominal, % peso							
	Co	Cr	Fe	C	W	Mo	Si	Mn
Co-30Cr-19Fe (fundida)	47,7	29,8	19,1	0,2	0,2	0,3	1	-
Stellite 250 (fundida)	bal	28	20	0,1	-	-	1	-
UMCo-50 (forjada)	bal	28	21	0,02 (max)	-	-	0,75	0,75

A composição da liga Co-30Cr-19Fe é semelhante a das superligas comerciais destacadas na tabela 10. A principal diferença encontra-se no elevado teor de carbono da liga Co-30Cr-19Fe, fator que pode resultar em aumento de dureza e resistência ao desgaste deste material.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Co-30Cr-19Fe COMO RECEBIDA

4.2.1 Microestrutura

A microestrutura da liga Co-30Cr-19Fe no estado como recebido e sem qualquer tratamento é mostrada na figura 37.

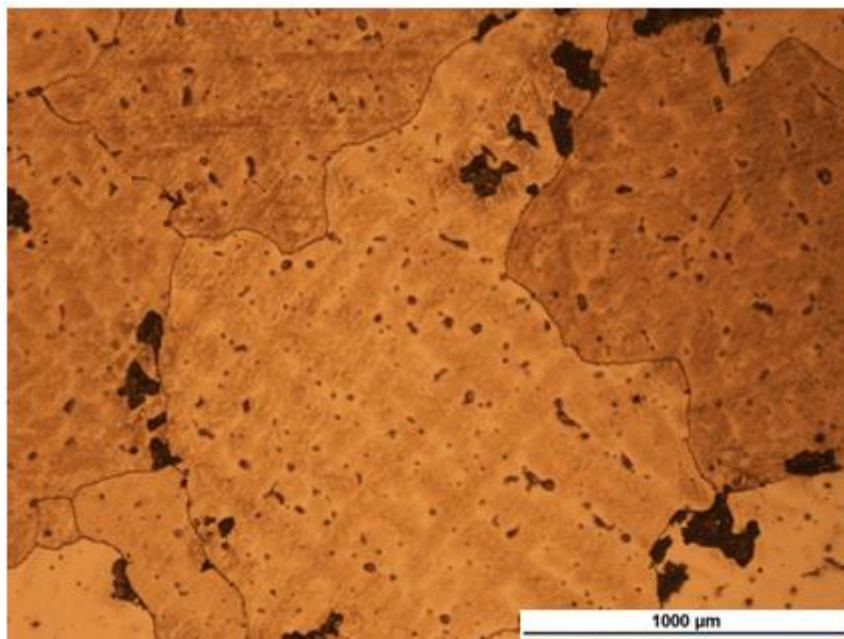


Figura 37 – Microestrutura da liga Co-30Cr-19Fe como recebida.

Como observado na figura 37, trata-se de uma microestrutura predominantemente homogênea, com grãos grosseiros e contornos de grãos bem definidos. Em algumas micrografias, foi verificado tamanho de grão superior a 2 mm. Dendritas de solidificação também são visíveis. Os precipitados localizados ao longo da matriz e nos contornos de grãos, figura 38.a, apresentaram morfologia lamelar semelhante às encontradas por Giacchi, Fornaro e Palacio (2012) e Ghazvinizadeh et al. (2011) em estudos com superligas de cobalto fundidas.

O trabalho de Marques (2017) com a liga Co-30Cr-19Fe tratou a microestrutura do material como sendo uma matriz de cobalto com átomos de cromo e ferro em solução sólida substitucional. Sobre os precipitados das regiões interdendríticas, o estudo apontou serem finas redes de carbonetos, possivelmente do tipo $M_{23}C_6$, com alternância de lamelas finas ricas em cromo e de matriz metálica rica em cobalto. Souza (2016), estudando o mesmo material, concluiu que os precipitados dos contornos de grãos são ricos em cromo e molibdênio, e também identificou precipitados globulares ricos em cromo ao longo da matriz do material, com morfologia muito parecida com a encontrada no presente trabalho, figura 38.b.

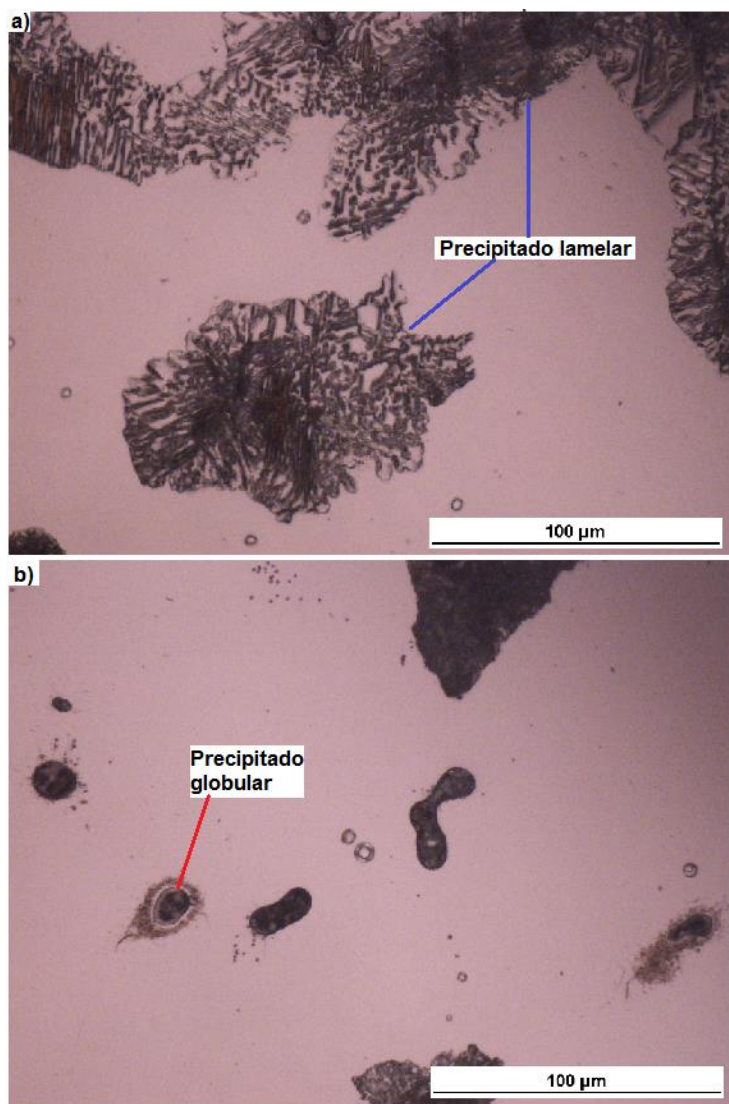


Figura 38 - Detalhes do precipitado a) lamelar e b) globular.

Para sintetizar, a microestrutura da liga Co-30Cr-19Fe trata-se de uma matriz de cobalto com cromo e ferro em solução sólida substitucional. De acordo com Marques (2017), os precipitados lamelares ao longo da matriz são constituídos, provavelmente, de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ em uma matriz rica em cobalto, já os precipitados lamelares nos contornos de grãos, segundo Souza (2016), apresentam cromo e molibdênio como elementos principais. Por fim, Souza (2016) identificou que os precipitados globulares encontrados ao longo da microestrutura sejam ricos em cromo.

4.2.2 Difratoograma de raios X

Na figura 39 o difratograma da liga Co-30Cr-19Fe como recebida.

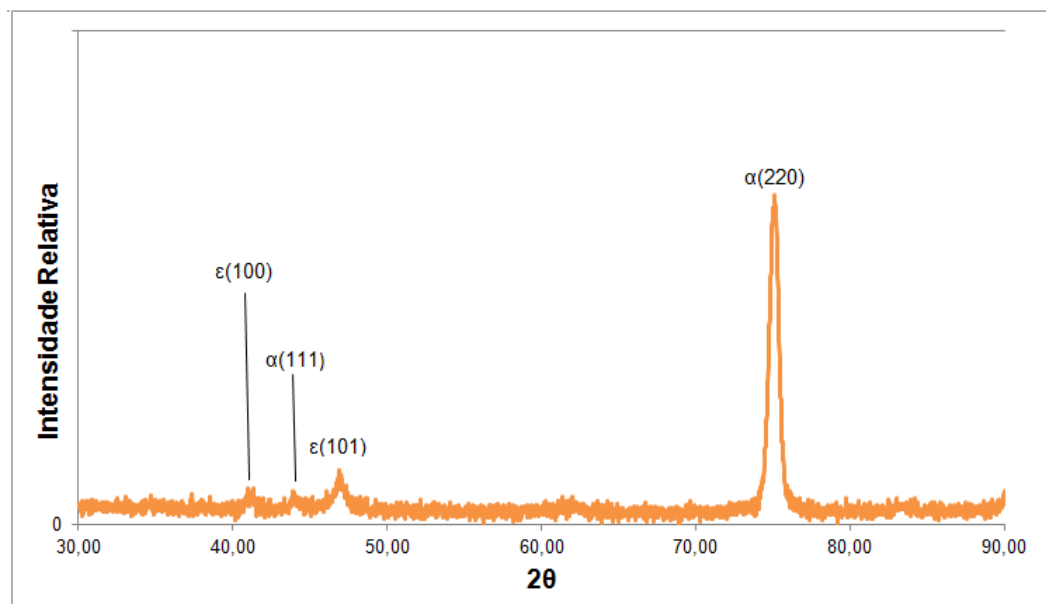


Figura 39 - Difratoograma de raios X da liga Co-30Cr-19Fe como recebida.

Chen, Li e Dong (2010), Liu et al. (2013), Cabrol et al. (2015) e diversos outros autores identificaram a estrutura cristalina de algumas superligas de cobalto como sendo mistas. No difratograma da figura 39, percebe-se que esta característica está presente na liga Co-30Cr-19Fe, pois foram detectados picos de cobalto α (CFC) e ϵ (HC).

4.2.3 Dureza

A dureza encontrada para liga Co-30Cr-19Fe como recebida foi de $243,9 \pm 9,2$ HV₁₀, valor próximo à superliga de cobalto comercial Stellite 250 fundida, que de acordo com o fabricante tem dureza de 250 HV.

Os ensaios de microdureza foram realizados com diferentes cargas, notou-se uma considerável diferença nos valores encontrados nos ensaios com baixas cargas, figura 40.

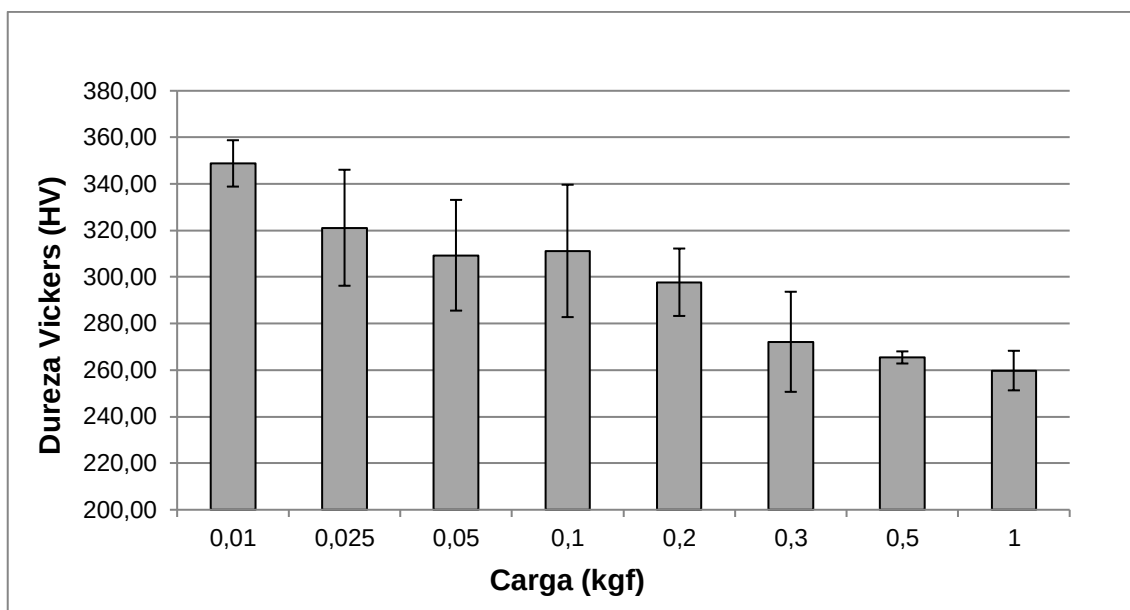


Figura 40 - Microdureza da liga Co-30Cr-19Fe sob diferentes cargas aplicadas.

À medida que se aumenta a carga do ensaio, a dureza do material sofre sensível redução. Este resultado pode ser explicado através do fenômeno conhecido como efeito escala de indentação (ISE, do inglês *indentation size effect*). Segundo Sangwal, Surowska e Blaziak (2002) existem dois grupos de causas que potencializam o ISE. O primeiro grupo inclui erros experimentais, resultado de medições de diagonais equivocadas e de problemas na aplicação da carga normal do ensaio. O segundo grupo consiste em propriedades e características do material como o encruamento durante a indentação, limite de escoamento, recuperação elástica da indentação após a remoção da carga, resposta do material à deformação elástica e plástica, tamanho das discordâncias geradas durante a indentação, dentre outros. Nos ensaios com cargas elevadas, a dureza tende a variar cada vez menos, devido a menor influência do ISE, até o ponto em que passa a ser praticamente constante.

As amostras da liga Co-30Cr-19Fe como recebida passaram por processo de retífica, objetivando maior paralelismo entre as superfícies. Por ser um processo que deforma consideravelmente o material, a retífica causa um substancial endurecimento nas regiões próximas à superfície retificada.

As etapas de preparação metalográfica, lixamento e polimento, visam eliminar, dentre outros, os efeitos do endurecimento nas amostras. A microdureza de topo da superfície retificada foi de $420 \pm 24 \text{ HV}_{0,025}$, enquanto $321 \pm 25 \text{ HV}_{0,025}$ foi medido

para superfície polida. Esta diferença motivou o estudo da influência da preparação metalográfica sobre o comportamento mecânico desta liga. Para tanto, foram levantados perfis de dureza do material. A carga de 10 gf foi utilizada por facilitar os ensaios de microdureza em regiões mais próximas à superfície, além da menor penetração e consequente maior influência da camada endurecida. A figura 41.a mostra o perfil da superfície retificada, já a figura 41.b mostra o perfil da superfície polida do material.

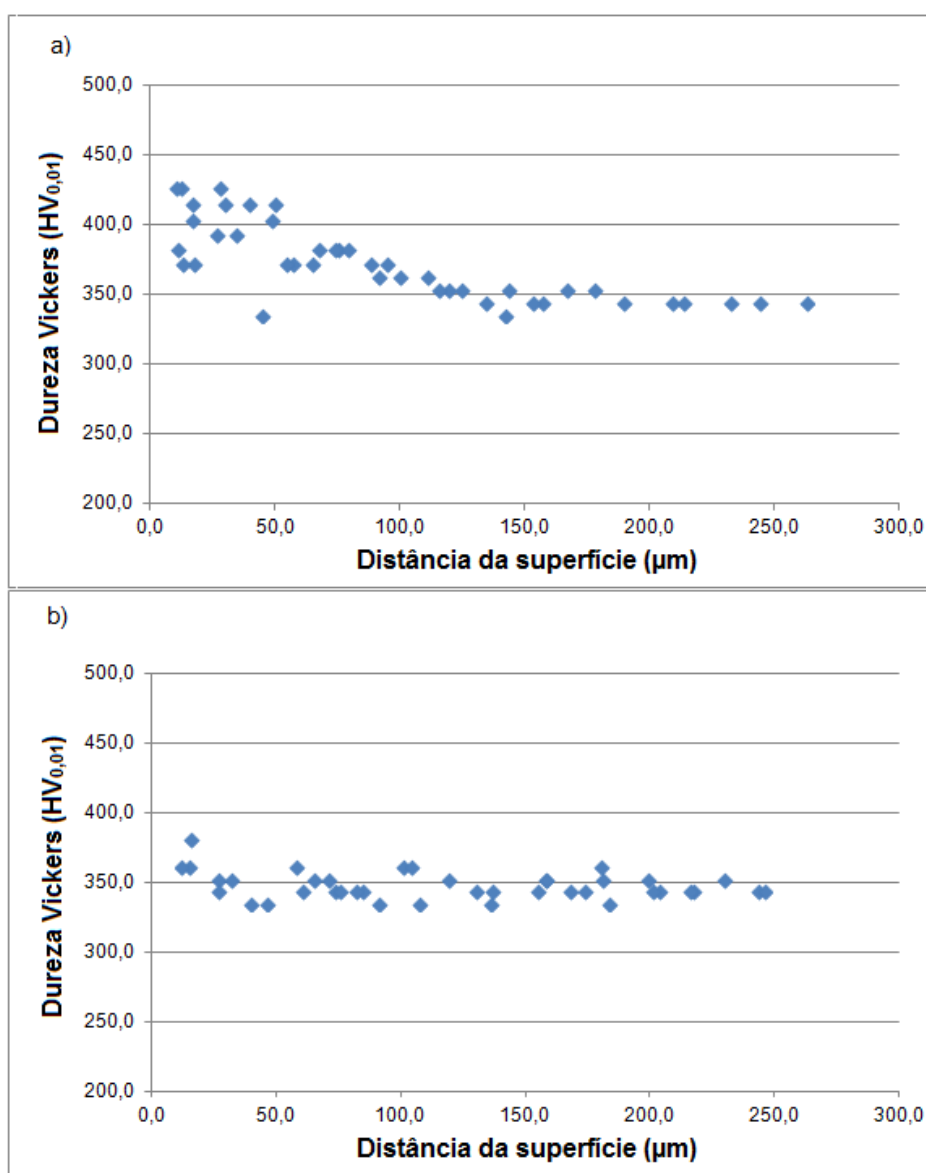


Figura 41 - Perfis de dureza a partir a) da superfície retificada e b) da superfície polida. Carga de 10 gf.

Na figura 41.a percebe-se um acréscimo de dureza nas regiões próximas à superfície retificada, demonstrando a influência do processo de retífica. O endurecimento pode ter sido resultado do encruamento do material ou da

transformação CFC $\rightarrow$ HC induzida por deformação. A baixa energia de falha de empilhamento das superligas de cobalto e, conseqüentemente, a alta taxa de encruamento contribui para os resultados apresentados acima. Na figura 41.b a preparação metalográfica praticamente elimina o efeito da região endurecida e a dureza passa a ser aproximadamente constante.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Co-30Cr-19Fe SOLUBILIZADA

4.3.1 Microestrutura

A microestrutura da liga Co-30Cr-19Fe após a solubilização é apresentada na figura 42.

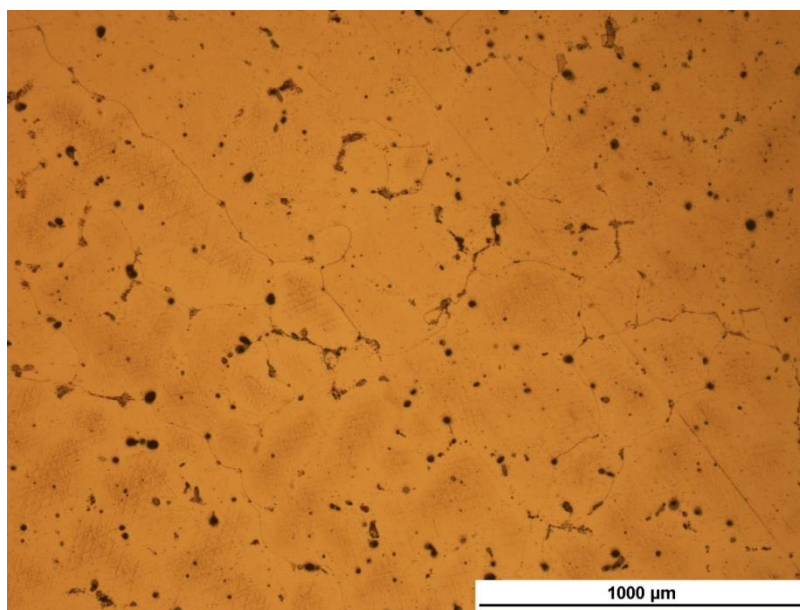


Figura 42 - Microestrutura da liga Co-30Cr-19Fe solubilizada.

A figura 42 revela que grande quantidade dos precipitados identificados na microestrutura do material antes do tratamento foram dissolvidos ou tiveram significativa redução de tamanho após a solubilização. No entanto, a solubilização foi apenas parcial, pois boa quantidade dos precipitados continuou na matriz. A microestrutura da liga Co-30Cr-19Fe após a solubilização tornou-se mais

homogeneizada e com boa similaridade com a microestrutura da superliga comercial Stellite 250, mostrada na figura 1.

Giacchi, Fornaro e Palacio (2012) realizaram o tratamento de solubilização na temperatura de 1225 °C durante 4 horas em uma liga Co-Cr-Mo fundida e identificaram que os carbonetos $M_{23}C_6$ sofreram processo de esferoidização durante o tratamento, passando pela transformação $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$. Na figura 43 são mostrados carbonetos da liga Co-30Cr-19Fe com morfologia muito semelhante àquela reportada pelos autores.

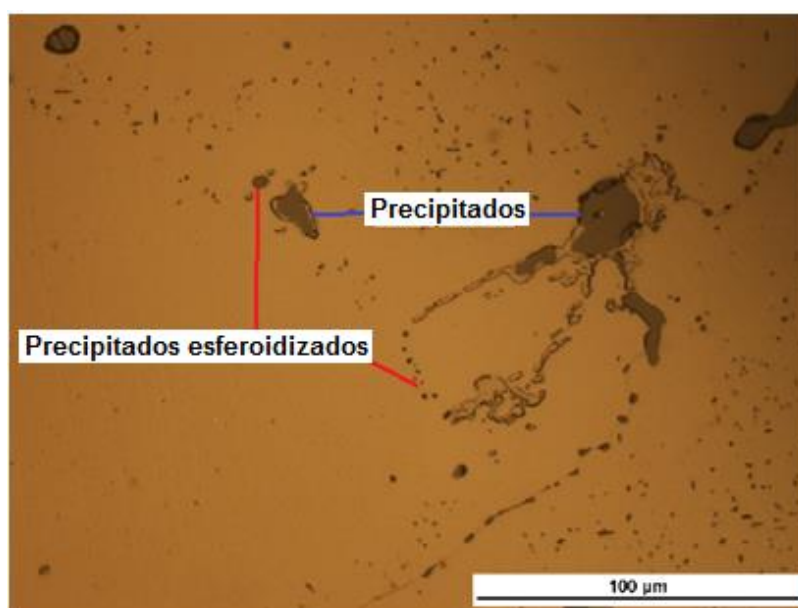


Figura 43 - Detalhe dos carbonetos.

4.3.2 Difratoograma de raios X da liga Co-30Cr-19Fe solubilizada

Na figura 44 o difratograma de raios X da liga Co-30Cr-19Fe após o tratamento térmico de solubilização.

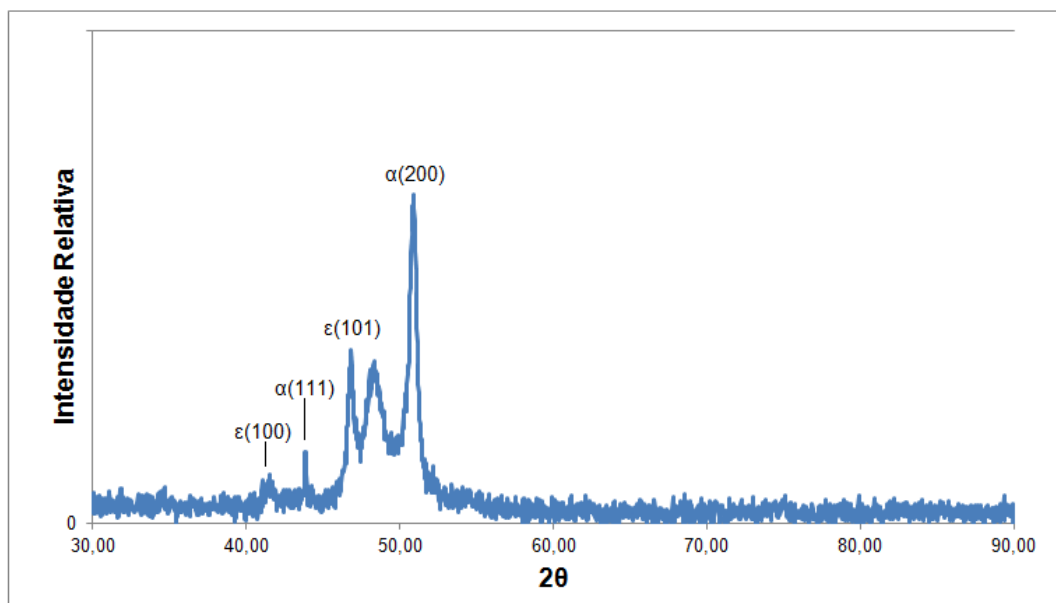


Figura 44 - Difratoograma de raios x da liga Co-30Cr-19Fe solubilizada.

O difratograma da figura 44 aponta que a estrutura mista da liga, cobalto α e ϵ , continuou presente após o tratamento térmico. O resfriamento do material após a solubilização foi rápido e realizado em água.

4.3.3 Dureza

A dureza do material após a solubilização foi de $258 \text{ HV} \pm 14,70 \text{ HV}_{10}$, mantendo-se praticamente a mesma antes e após o tratamento. Este resultado está de acordo com a pesquisa de Dobbs e Robertson (1983) em que os autores demonstram que a dureza de uma superliga Co-Cr não sofre grande alteração após um tratamento de solubilização de 8 horas.

Na figura 45, a comparação entre os resultados dos ensaios de microdureza da liga Co-30Cr-19Fe solubilizada (SOL) e como recebida (ST).

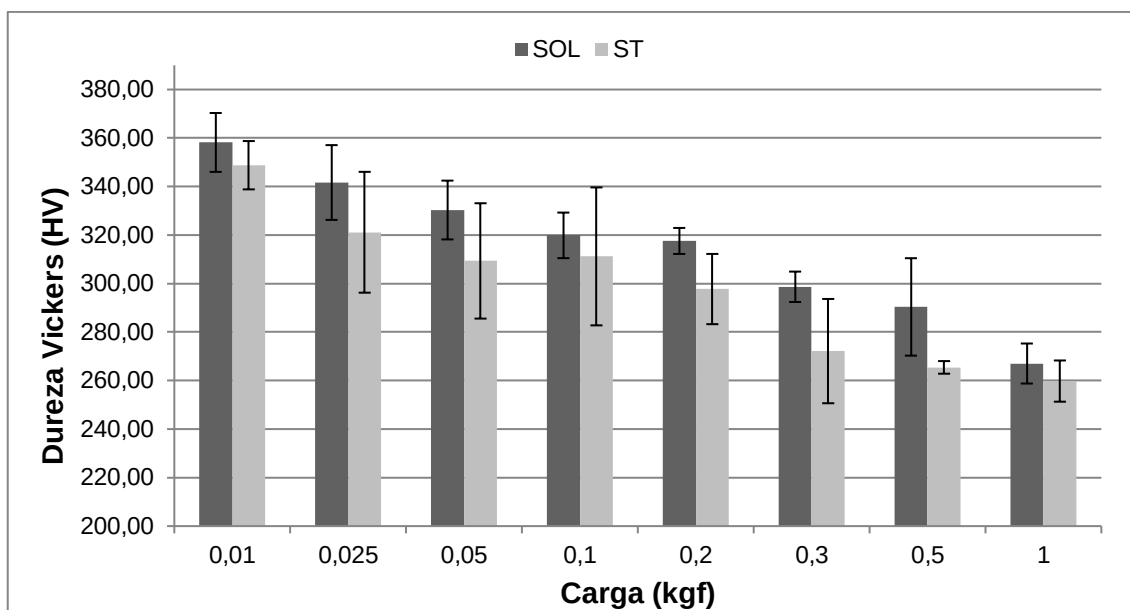


Figura 45 - Comparação entre a microdureza da superliga Co-30Cr-19Fe solubilizada e no estado como recebido para diferentes cargas de ensaio.

Os resultados da figura 45 confirmam a pequena influência do tratamento de solubilização na dureza desta liga. O efeito do ISE justifica a queda da dureza com o aumento da carga normal. As durezas obtidas com cargas de 1 e 10 kgf foram praticamente as mesmas, mostrando que o ISE possui pouquíssima influência nos ensaios com cargas elevadas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA FASE-S

As amostras solubilizadas da superliga Co-30Cr-19Fe foram submetidas aos tratamentos termoquímicos de nitretação a plasma. Em seguida, foi realizada a caracterização da camada formada em cada condição. A discussão será feita nas próximas seções.

4.4.1 Difratogramas de raios X

Na figura 46 a comparação entre os difratogramas antes e após os tratamentos termoquímicos. Como os picos mais relevantes se situam entre os ângulos de 30 a 55°, os difratogramas da figura contemplam a varredura apenas neste intervalo.

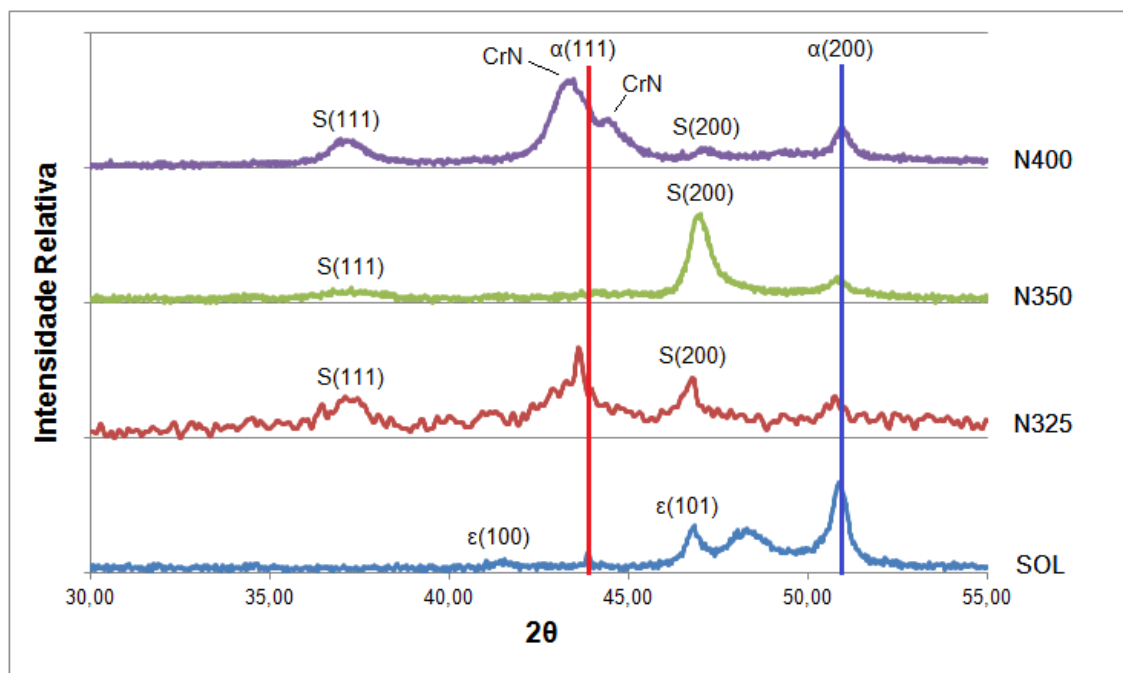


Figura 46 - Difratogramas das amostras antes e após a nitretação.

Na figura 46 nota-se que entre os ângulos de 36 e 38,5° e entre 46 e 48° surgiram picos achatados e defasados de igual distância dos picos $\alpha(111)$ e $\alpha(200)$, respectivamente. Estes novos picos foram observados em todas as condições de tratamentos. As características destes picos são semelhantes às encontradas na literatura sobre o tema e, desta forma, pode-se dizer que se tratam de picos de fase-S. Segundo Tschiptschin e Pinedo (2010), o deslocamento dos picos para baixos ângulos deve-se à supersaturação do nitrogênio durante a nitretação e à consequente expansão volumétrica no reticulado CFC.

Ao observar o difratograma da amostra N400, nota-se que entre os ângulos de 42,5 e 45° surgiram picos de aspecto diferenciado que foram referenciados como CrN. Liu (2013) encontrou picos com características parecidas na nitretação, também a 400°C e por 20 horas, de uma liga Co-Mo e os identificou como sendo nitretos de cromo, CrN. Em um tratamento de carbonitretação a plasma a 460°C durante 3

horas, Souza (2016) também identificou a formação de carbonetos e nitretos de cromo na liga Co-30Cr-19Fe.

4.4.2 Espessura

Na figura 47 uma típica imagem utilizada para obtenção da espessura da camada de fase-S. O contraste da região entre as calotas, interna e externa, correspondente à camada nitretada, é bem nítido.

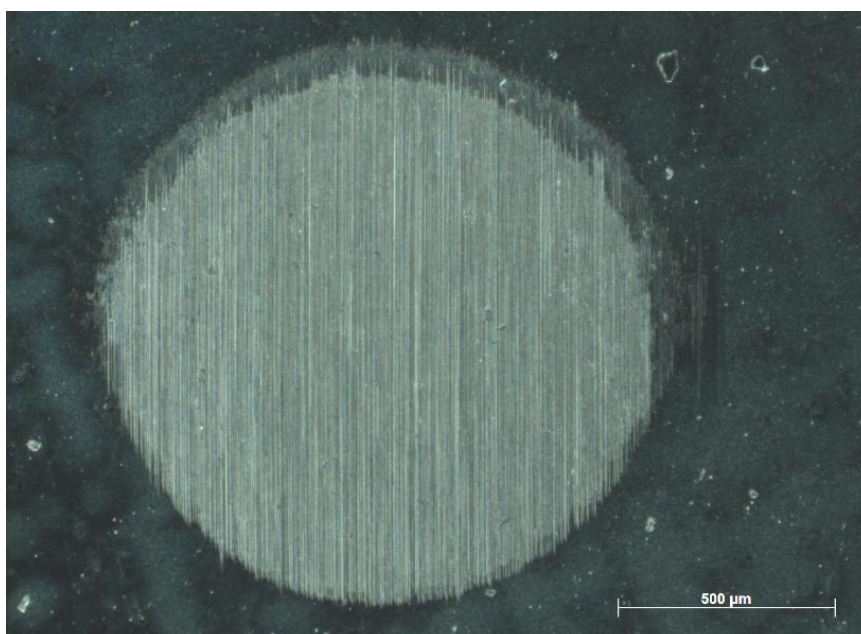


Figura 47 - Imagem típica utilizada para o cálculo da espessura da camada de fase-S através da metodologia do Calotest 2011. Ensaio de microabrasão da amostra N350 após 28 minutos. Abrasivo: SiO₂. Obtido por microscopia ótica.

Os resultados das espessuras calculadas para as amostras nitretadas estão dispostos na tabela 11.

Tabela 11 - Espessura das camadas de fase-S. Avaliadas pela metodologia do Calotest 2011.

Amostra	Espessura (μm)
N325	$1,0 \pm 0,2$
N350	$2,0 \pm 0,4$
N400	$6,3 \pm 1,7$

A figura 48 mostra as imagens das camadas obtidas pela observação das seções transversais das amostras nitretadas. Na tabela 12 as espessuras médias obtidas.

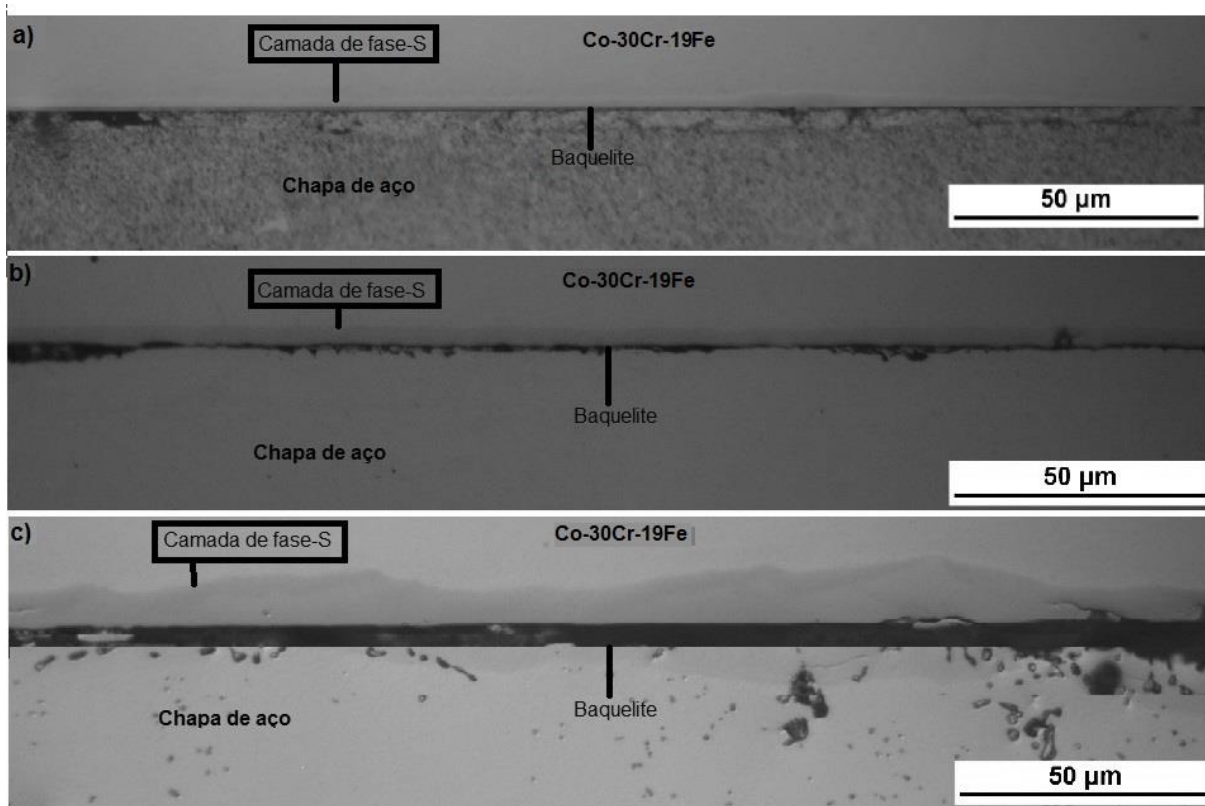


Figura 48 - Camadas de fase-S formadas nas diferentes condições de nitretação a plasma, a) Nitretada a 325 °C, b) Nitretada a 350 °C e c) Nitretada a 400 °C. Obtido por microscopia ótica.

Tabela 12 - Espessura das camadas de fase-S. Avaliadas por microscopia ótica na seção transversal.

Amostra	Espessura (μm)
N325	2,1 ± 0,2
N350	2,9 ± 0,5
N400	6,7 ± 1,8

As metodologias para avaliação das espessuras das camadas nitretadas apresentaram resultados ligeiramente diferentes, tabelas 11 e 12. Nas amostras N325 e N350, em que a camada é mais fina, o método ótico encontra limitações como foco do microscópio e efeito de borda da superfície. Por conta destes fatores e por contemplar uma região maior da superfície no cálculo da espessura da camada, os valores obtidos por Calotest foram tomados como referência para análises posteriores.

A figura 48 mostra que as camadas formadas nas temperaturas mais baixas (325 e 350 °C) possuem espessura relativamente homogênea enquanto que a camada formada a 400 °C possui espessura variável. Este comportamento foi observado ao longo de toda a superfície nitretada, justificando o desvio padrão mais elevado da amostra N400 nas tabelas 11 e 12.

O aumento da difusão do nitrogênio com o acréscimo da temperatura segue a exponencial de Arrhenius. Assim, como esperado, a espessura da camada aumentou com a temperatura de tratamento, resultado que está de acordo com a literatura.

No trabalho de Liu et al. (2013), uma superliga Co-Cr-Mo foi submetida a tratamentos de nitretação a plasma nas mesmas condições utilizadas neste trabalho. A figura 49 traz a comparação entre as espessuras obtidas por Liu et al. (2013) na liga Co-Cr-Mo e pelo trabalho atual na liga Co-30Cr-19Fe.

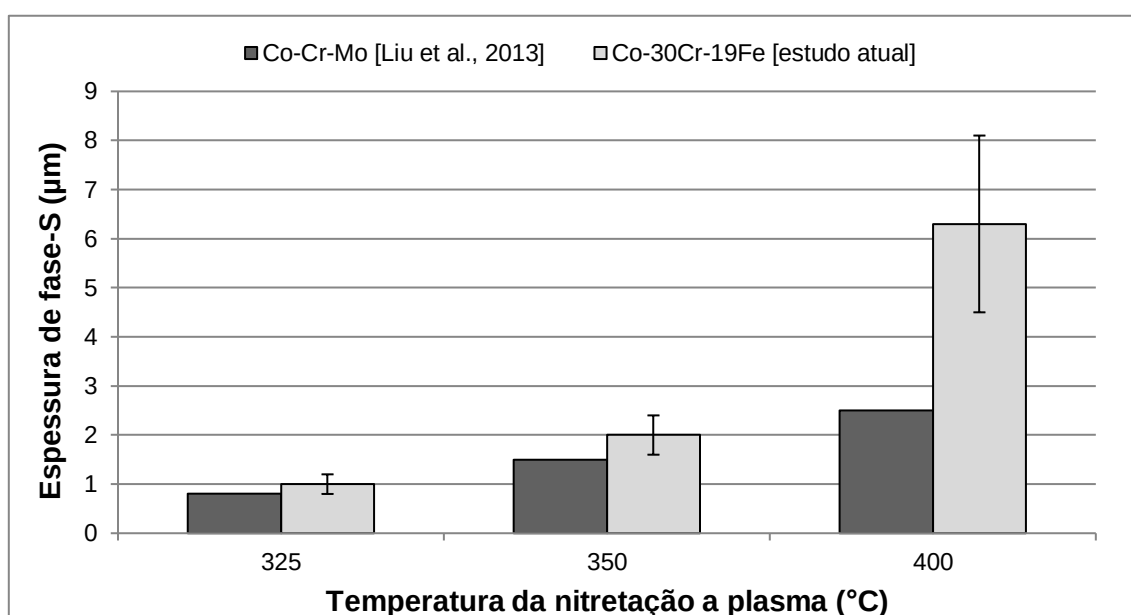


Figura 49 - Comparação entre o trabalho atual, liga Co-30Cr-19Fe, e o trabalho de Liu et al. (2013), liga Co-Cr-Mo, sobre as espessuras atingidas com os tratamentos de nitretação a plasma realizados sob as mesmas condições.

Como observado na figura 49, as espessuras das camadas de fase-S encontradas na liga Co-30Cr-19Fe foram superiores às reportadas para liga Co-Cr-Mo, notadamente no tratamento a 400 °C. A diferença entre os dois materiais está basicamente no teor de ferro (cerca de 19% em peso para a primeira liga e em torno de 0,75% em peso para a segunda liga).

Williamson, Davis e Wilbur (1998) realizaram estudo comparando a formação da fase-S em ligas de Ni, Ni-Cr e Fe-Cr, em que a maior espessura de camada foi obtida para as ligas Fe-Cr. Os autores destacam o ferro como sendo benéfico para formação de uma camada espessa e altamente tensionada de fase-S. Lutz, Gerlach e Mändl (2008) demonstraram que quando tratadas sob os mesmos parâmetros, a fase-S formada em uma liga Fe-Cr-Ni é cerca de 3 vezes mais espessa que a camada formada em uma liga Co-Cr, sendo este outro indicativo de que o elevado teor de ferro pode explicar a maior espessura das camadas obtidas no presente estudo.

4.4.3 Dureza

Para avaliar a dureza das camadas formadas após os tratamentos termoquímicos de nitretação a plasma, foram realizados ensaios de microdureza com variadas cargas. Segundo Holmberg e Matthews (2009), quando a dureza de um filme é medida a partir da superfície do material, a profundidade da indentação deve ser inferior a 10% da espessura para garantir que os efeitos do substrato sejam minimizados. Este conceito foi utilizado na avaliação das camadas. Desta forma, a profundidade da indentação dos ensaios de microdureza foi avaliada, que para dureza Vickers é obtida pela divisão da diagonal média da indentação por 7.

4.4.3.1 Amostras solubilizadas e nitretadas a 325 °C (N325)

A comparação entre a microdureza da amostra N325 e da amostra solubilizada, para diferentes cargas, é apresentada na figura 50.

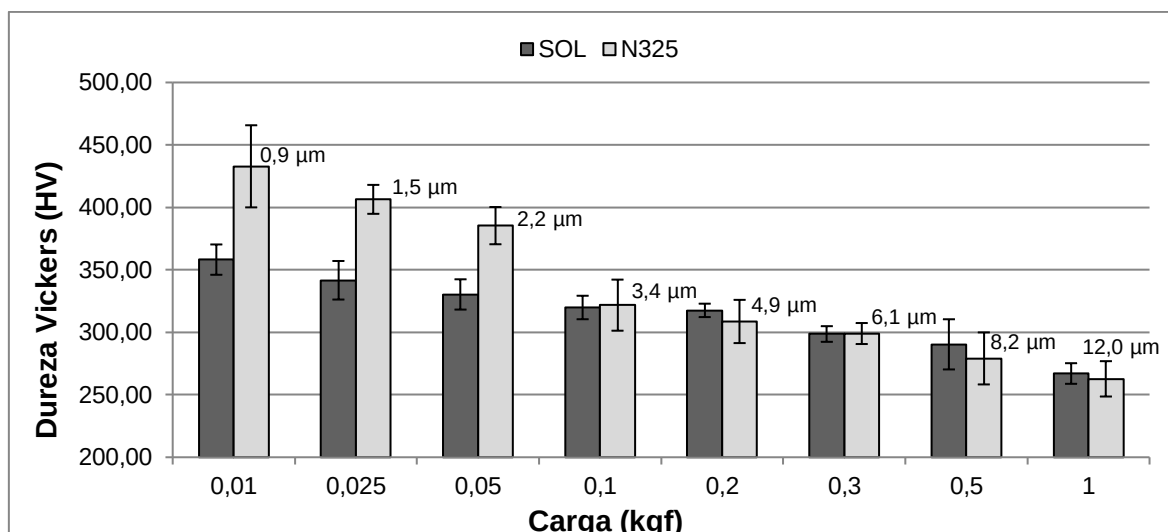


Figura 50 - Comparação entre a microdureza da amostra solubilizada e da amostra N325. Os números ao lado das barras de N325 representam a profundidade da indentação dos ensaios de microdureza desta amostra em cada carga.

A figura 50 mostra que a pequena espessura da camada ($1,0\ \mu\text{m}$) elevou a dureza da amostra N325 apenas sob aplicação de cargas de ensaio mais baixas. Na menor carga, $0,01\ \text{Kgf}$, a profundidade da indentação chega a $0,9\ \mu\text{m}$, cerca de 90% da espessura da camada, resultado que aponta para uma grande influência do substrato, mas que mesmo assim resultou em acréscimo na dureza do material, $433 \pm 33\ \text{HV}_{0,01}$. A partir da carga de $0,025\ \text{Kgf}$ a profundidade da indentação, $1,5\ \mu\text{m}$, passa a ser maior que a espessura da fase-S. No ensaio com carga de $0,1\ \text{Kgf}$, profundidade de $3,4\ \mu\text{m}$, a dureza da amostra N325 se torna equivalente à amostra solubilizada.

4.4.3.2 Amostras solubilizadas e nitretadas a $350\ ^\circ\text{C}$ (N350)

Nesta condição de nitretação a dureza encontrada é mais condizente com o que se espera da fase-S, visto que a camada formada é mais espessa ($2,0\ \mu\text{m}$) do que a encontrada na condição anterior, fato que minimiza os efeitos do substrato no ensaio de microdureza. Os resultados são apresentados na figura 51.

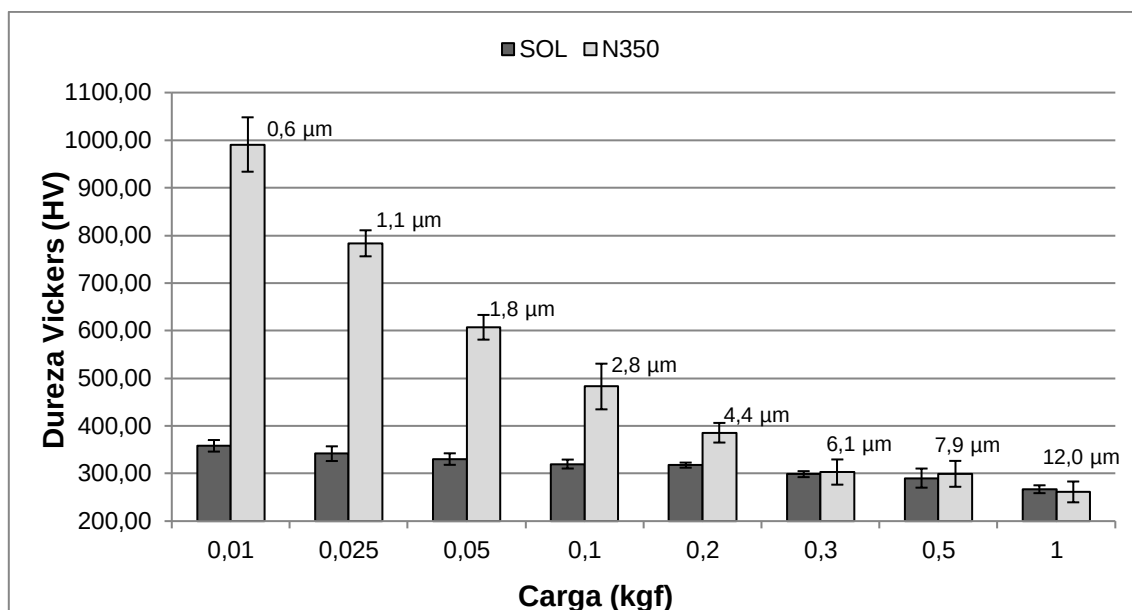


Figura 51 - Comparação entre a microdureza da amostra solubilizada e da amostra N350. Os números ao lado das barras de N350 representam a profundidade da indentação dos ensaios de microdureza desta amostra em cada carga.

A dureza de $991 \pm 57 \text{ HV}_{0,01}$ foi verificada na menor carga disponível para os ensaios de microdureza, como mostra a figura 51. Nestes ensaios a penetração média do indentador foi de $0,6 \mu\text{m}$, cerca de 30% da espessura da camada. O acréscimo da carga de ensaio leva a uma maior penetração do indentador, os efeitos do substrato passam a ter maior influência e a dureza medida passa por uma sensível redução. A partir dos ensaios com carga de 0,1 Kgf a profundidade da indentação passa a ser maior que a espessura da fase-S. Nos ensaios com carga de 0,3 Kgf a penetração média do ensaio chega a $6,1 \mu\text{m}$ e a dureza se torna a mesma da amostra solubilizada.

4.4.3.3 Amostras solubilizadas e nitretadas a 400°C (N400)

A comparação entre a dureza da amostra N400 com a amostra solubilizada é apresentada na figura 52.

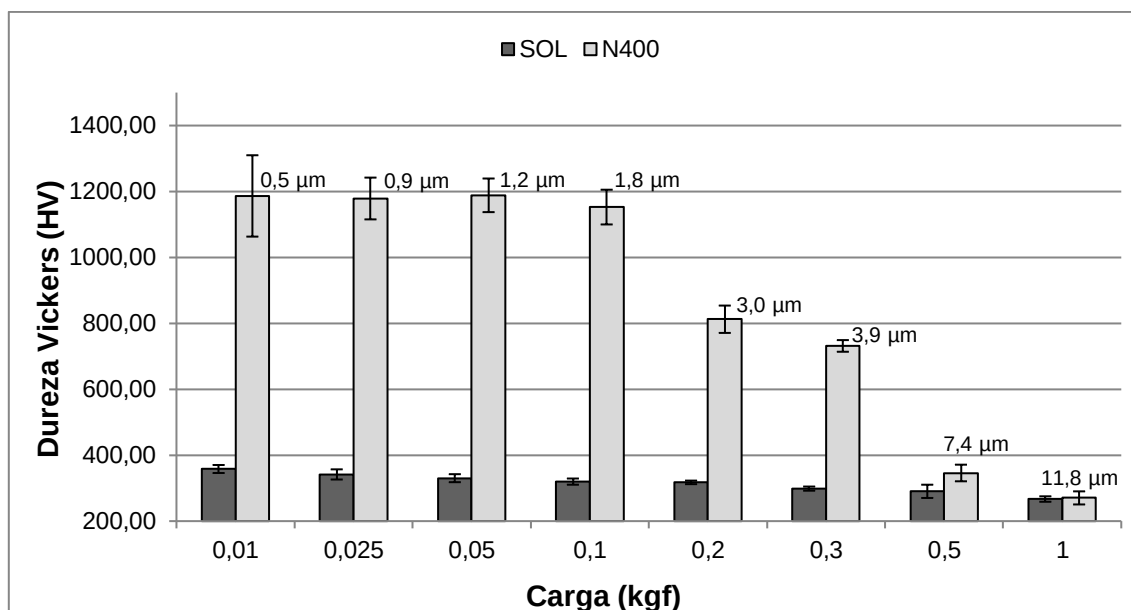


Figura 52 - Comparação entre a microdureza da amostra solubilizada e da amostra N400. Os números ao lado das barras de N400 representam a profundidade da indentação dos ensaios de microdureza desta amostra em cada carga.

A camada formada nesta condição apresenta grande espessura (6,3 μm) e, como já discutido, esta característica garante menor influência do substrato no resultado da dureza. No ensaio com carga de 0,01 Kgf, por exemplo, a penetração média do indentador foi de 0,5 μm, cerca de 8% da espessura da camada, dureza de $1186,5 \pm 123,4 \text{ HV}_{0,01}$. Com a carga de 0,2 Kgf, penetração média de 3,0 μm, os valores começam a diminuir pela maior influência do substrato. A partir dos ensaios com carga de 0,5 Kgf a penetração média do indentador passa a ser maior que a espessura da fase-S. A dureza de N400 se iguala à amostra solubilizada nos ensaios com carga de 1 Kgf.

A elevada dureza encontrada nesta camada é um indício de que realmente houve formação de nitretos durante a nitretação a 400°C. Sanjuán (2015) ao nitretar um aço inoxidável martensítico AISI 410 a 400°C durante 20 horas, obteve uma camada nitretada de aproximadamente 23 μm com forte presença de nitretos nas regiões mais próximas à superfície da camada, com dureza média de $1400 \pm 122 \text{ HV}_{0,01}$.

4.4.3.4 Comparação entre as durezas das camadas

A figura 53 resume os resultados dos ensaios de microdureza Vickers para as camadas formadas em todas as condições de nitretação.

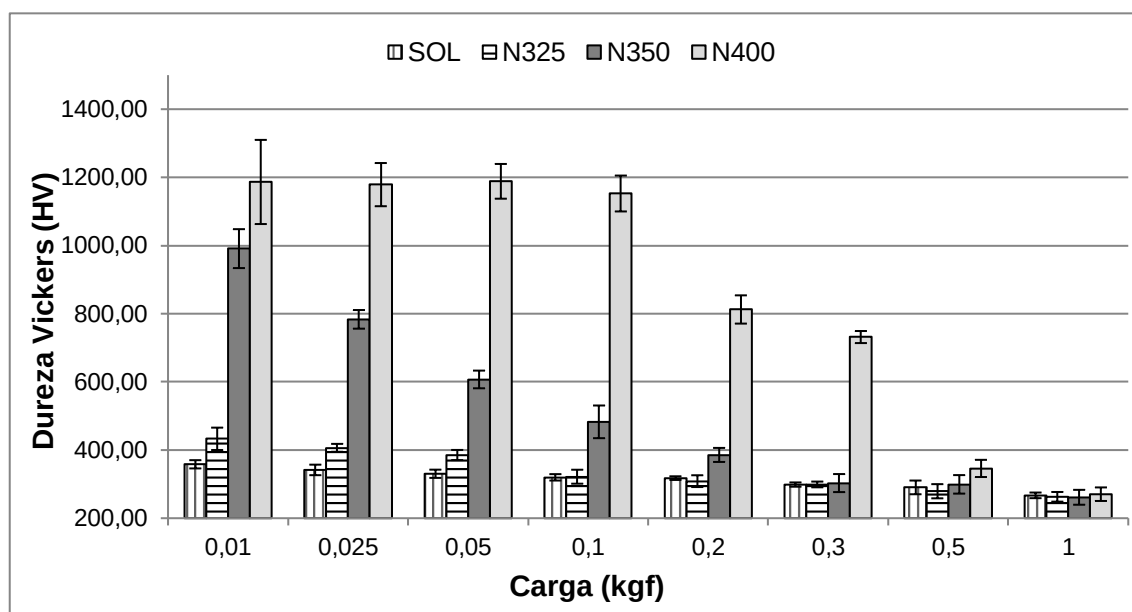


Figura 53 - Comparação entre as durezas obtidas nas diferentes condições avaliadas.

Dong (2010) reportou que valores da ordem de 1200 – 1500 HV já foram encontrados para camadas de fase-S supersaturadas em nitrogênio (fase-S_N) nas ligas Fe-Cr e Ni-Cr. No entanto não existem muitos trabalhos sobre a formação da fase-S_N em ligas Co-Cr. Liu (2013), com uma superliga Co-Cr-Mo (480 HV_{0,05}), encontrou valores da ordem de 620, 780 e 760 HV_{0,05} para as condições N325, N350 e N400, respectivamente. Também é importante destacar a influência do ISE para justificar a queda da dureza com o aumento da carga dos ensaios, situação verificada em todas as amostras estudadas.

Como esperado, a maior temperatura de tratamento resulta em mais nitrogênio em solução sólida intersticial, consequentemente, maior distorção do reticulado CFC e maior a dureza. A elevada dureza encontrada na amostra N400 pode indicar que também houve formação de nitretos durante o tratamento.

Neste ponto, deve ser feita uma observação referente à natureza da camada de fase-S, que ajuda a compreender os resultados da figura 53. Segundo Sun, Li e Bell (1999a), a concentração de intersticial é maior nas proximidades da superfície da camada, desta forma, é esperada maior dureza nestas regiões. Isso ajuda a explicar a maior dureza encontrada nos ensaios das condições N350 e, principalmente,

N400. Devido a maior espessura das camadas destas amostras, as indentações realizadas com cargas mais baixas penetram apenas as regiões com mais alto teor de nitrogênio e, conseqüentemente, maior dureza. Na amostra N400, por exemplo, a dureza mantém-se elevada e aproximadamente constante até a carga de 0,1 Kgf, profundidade de indentação média de 1,8 μm , cerca de 29% da espessura da camada. Já na amostra N325, de pequena espessura, o indentador penetra a camada de tal forma que, muito provavelmente, atingiu as regiões de menor concentração de nitrogênio já nas cargas mais baixas de ensaio.

4.5 ENSAIOS DE MICROABRASÃO

Na figura 54 o comportamento típico de uma curva encontrada nos ensaios de microabrasão deste trabalho.

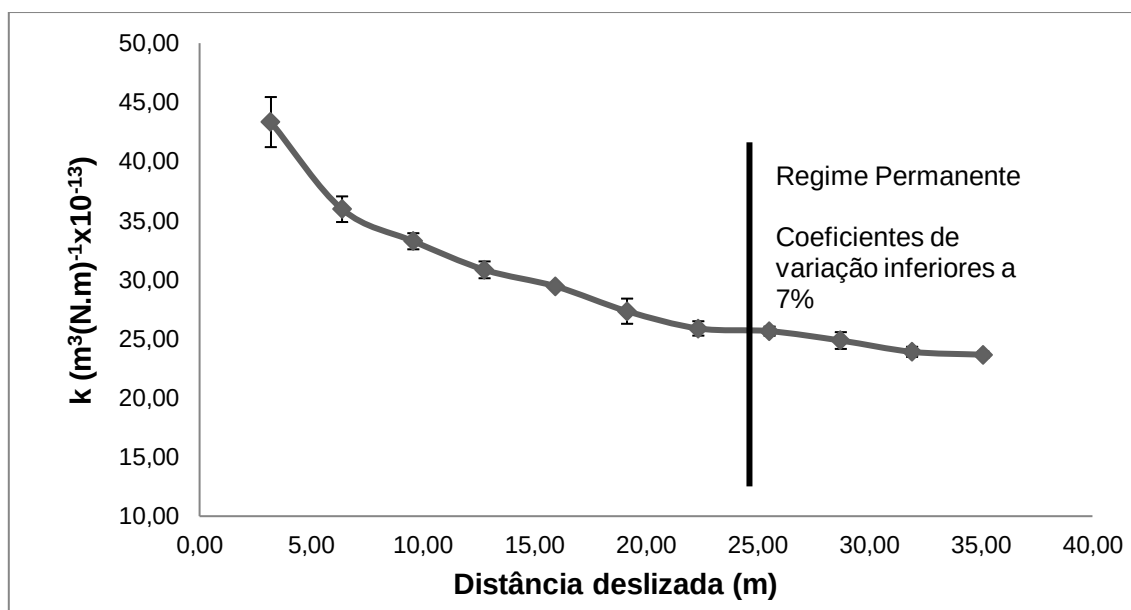
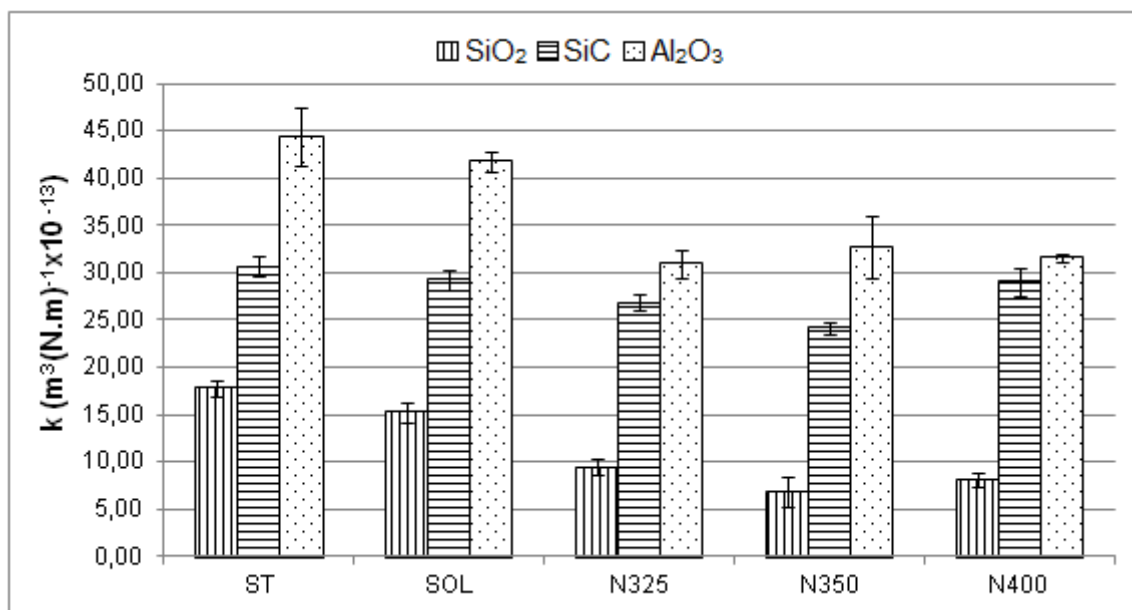


Figura 54 - Evolução do coeficiente de desgaste médio com a distância deslizada para a amostra N350. Abrasivo: SiC.

Na figura 55 são apresentados os coeficientes de desgaste médios obtidos através dos ensaios de microabrasão de todas as condições deste estudo.



Coeficiente de desgaste - $k \text{ (m}^3\text{(N.m)}^{-1}\text{x10}^{-13}\text{)}$			
Amostra	SiO ₂	SiC	Al ₂ O ₃
ST	17,7 ± 0,85	30,7 ± 1,10	44,3 ± 3,05
SOL	15,2 ± 1,07	29,2 ± 1,14	41,7 ± 0,97
N325	9,5 ± 0,87	26,8 ± 0,79	30,9 ± 1,48
N350	6,8 ± 1,56	24,1 ± 0,70	32,6 ± 3,29
N400	8,2 ± 0,73	29,0 ± 1,41	31,6 ± 0,48

Figura 55 - Coeficiente de desgaste médio de todas as condições avaliadas.

Os resultados dispostos na figura 55 mostram que, quando comparadas às amostras que não foram tratadas termoquimicamente, todas as condições de nitretação a plasma resultaram em redução do coeficiente de desgaste. No geral, a amostra que apresentou o menor coeficiente de desgaste médio, mesmo que ligeiramente, foi a amostra N350, ou seja, a amostra solubilizada e nitretada a 350 °C durante 20 horas foi a que apresentou a maior resistência ao desgaste. A amostra N400, mesmo sendo a mais dura, apresentou resultados ligeiramente inferiores à amostra N350, comprovando que nem sempre o aumento da dureza superficial leva ao acréscimo da resistência ao desgaste do material. Inclusive, nos ensaios com SiC, a amostra N400 apresentou o maior desgaste dentre as amostras nitretadas. As amostras ST e SOL apresentaram coeficiente de desgaste bem próximos, dando a entender que o tratamento térmico de solubilização não exerceu grande influência sobre o desgaste do material.

Apesar da elevada dureza, especialmente da amostra N400, os coeficientes de desgaste de todas as amostras nitretadas foram praticamente iguais. Isso pode ser

devido, principalmente, às pequenas espessuras das camadas de fase-S obtidas em todas as condições analisadas. A penetração da esfera durante o ensaio de microabrasão supera as camadas já no início dos ensaios. Dong (2010) destaca que uma das maiores barreiras de melhoria de propriedades tribológicas da fase-S em ligas Co-Cr é justamente a pequena espessura de camada obtida com os tratamentos termoquímicos atuais.

A presença de nitretos nas amostras N400 também justifica o desempenho tribológico abaixo do esperado para uma superfície com dureza tão elevada. Alguns estudos mostram que eles são pontos potenciais para o surgimento de microtrincas. Wang, Huang e Zhang (2012) alertam que durante o contato estas microtrincas podem se propagar, fazendo com que os mecanismos frágeis apareçam na camada de fase-S e acelerem seu desgaste.

4.5.1 Influência dos abrasivos

A análise dos resultados da figura 55 mostra que o abrasivo que introduziu maior severidade durante os ensaios de microabrasão foi a Al_2O_3 , seguida por SiC e SiO_2 . A explicação para este resultado está intimamente ligada às características das partículas abrasivas apresentadas na tabela 8, página 71. Dureza, forma e tamanho da partícula serão discutidos para elucidar os resultados obtidos na microabrasão.

Como esperado, o abrasivo responsável pelo menor desgaste foi a SiO_2 . Além da menor dureza, este abrasivo também possui alto fator de esfericidade, indicando que as partículas são menos angulosas e pontiagudas do que o SiC, por exemplo. O menor tamanho médio das partículas de SiO_2 também contribuiu para o resultado encontrado. Uma partícula menor solicita também um menor volume da superfície desgastada, nesta situação a criação e movimentação de discordâncias são dificultadas, fato que eleva o limite de escoamento local do material e consequentemente aumenta a resistência ao desgaste, é o fenômeno do *size effect*.

As partículas de SiC são as mais duras e como mostra o fator de esfericidade, as mais pontiagudas e cortantes dentre os abrasivos utilizados, porém, a característica

que definiu o abrasivo mais severo foi o tamanho da partícula. A diferença de tamanho entre as partículas de Al_2O_3 e as demais é bastante considerável, fazendo deste abrasivo o mais severo.

Com base nos resultados da figura 55, a tabela 13 foi elaborada para mostrar a influência da fase-S na redução percentual do coeficiente de desgaste das amostras tratadas termiquimicamente.

Tabela 13: Influência da fase-S na redução percentual do coeficiente de desgaste.

Amostra	Redução percentual do coeficiente de desgaste (%)		
	Abrasivo		
	SiO_2	SiC	Al_2O_3
N325	37,8	8,2	25,9
N350	55,2	17,5	21,8
N400	46,2	0,7	24,3

Na tabela 13 observa-se que o maior ganho percentual na resistência ao desgaste foi alcançado nos ensaios com SiO_2 , dentre estes, a condição N350 proporcionou a maior queda do coeficiente de desgaste da liga Co-30Cr-19Fe solubilizada, em torno de 55,0%.

Os ensaios feitos com SiC apresentaram coeficientes de desgaste bastante similares em todas as condições estudadas. As características deste abrasivo, notadamente dureza e forma, tornaram os tratamentos de nitretação praticamente ineficientes no aumento de resistência ao desgaste do material. Novamente, a amostra N350 apresentou o melhor resultado, com redução do coeficiente de desgaste em torno de 17,5%.

Nos ensaios com Al_2O_3 , a elevada dureza e tamanho das partículas abrasivas fizeram com que os coeficientes de desgaste obtidos fossem estatisticamente iguais em todas as condições de nitretação, entre 21,8 e 25,9%.

Após esta discussão, fica evidente que em situações que requeiram resistência ao desgaste abrasivo, a amostra N350 é a melhor candidata dentre aquelas avaliadas. Para uma eventual aplicação da liga Co-30Cr-19Fe em componentes utilizados na síntese de etanol, em que a presença de SiO_2 é bastante frequente (cerca de 8% da carga utilizada no reator), a amostra obtida na condição N350 é ainda mais

recomendada, por conta do considerável aumento da resistência ao desgaste desta amostra no ensaio de microabrasão empregando SiO_2 .

4.5.2 Análise da equação utilizada no cálculo do coeficiente de desgaste

O coeficiente de desgaste médio foi calculado através da equação 11. Esta equação se originou de Rabinowicz (equação 8) e de uma aproximação geométrica para o cálculo do volume desgastado (equação 9). Segundo Trezona, Allsopp e Hutchings (1999), a utilidade de k , como parâmetro para verificar a resposta do material ao desgaste abrasivo, está limitada a situações em que o volume desgastado é diretamente proporcional à distância deslizada e à carga normal.

A proporcionalidade do volume desgastado com a distância deslizada pode ser observada na figura 56. A linha de tendência apresentou um coeficiente de determinação de 0,9961, indicando uma ótima correlação linear entre o volume desgastado e a distância deslizada. Este comportamento foi recorrente nos ensaios de microabrasão de todas as condições estudadas.

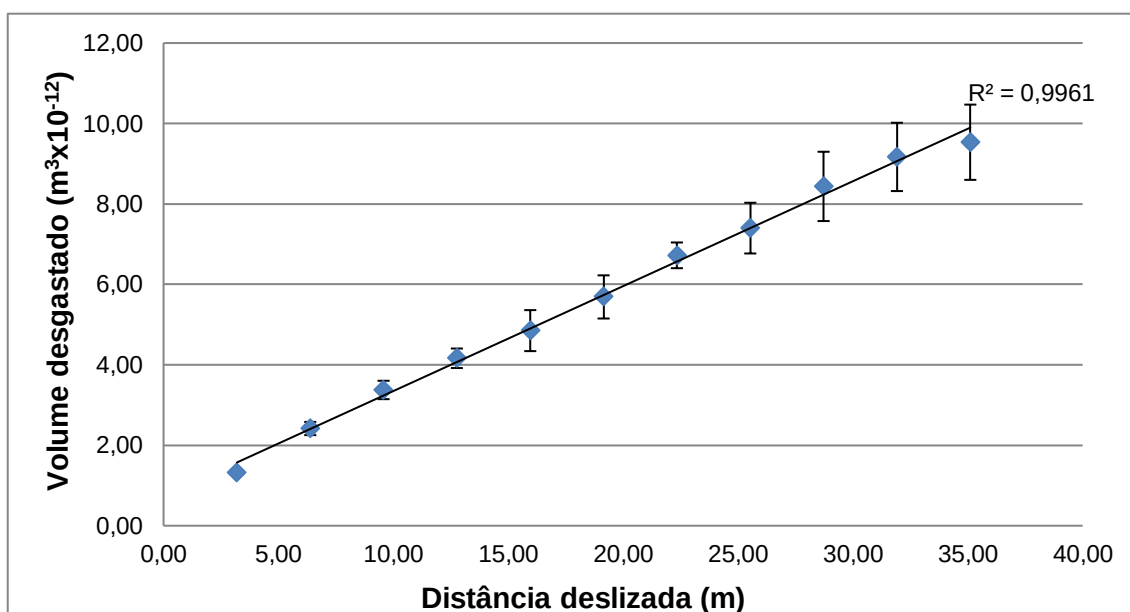


Figura 56 - Volume desgastado médio da amostra N325. Abrasivo SiO_2 .

A premissa para utilização da aproximação geométrica utilizada no cálculo do volume desgastado é que a calota formada durante o ensaio de microabrasão reflita

a geometria do contracorpo esférico que a gerou. De forma a verificar isto, foi utilizado o analisador topográfico confocal para obter perfis 2D dos centros das calotas de desgaste. O perfil topográfico obtido em uma das condições de ensaio é mostrado na figura 57.

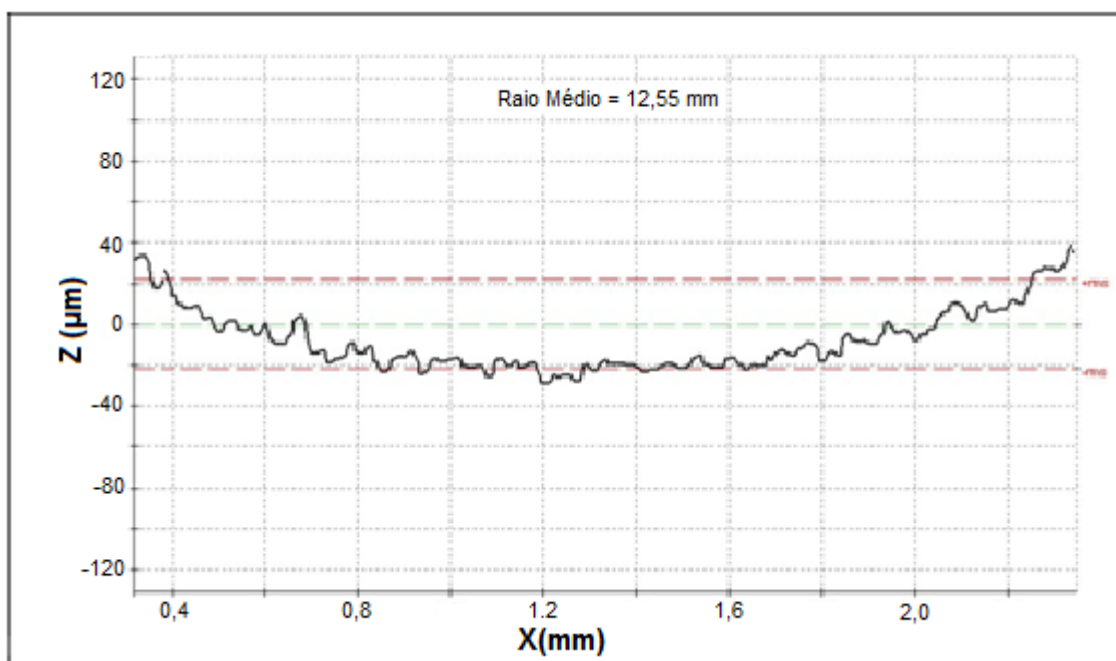


Figura 57 - Perfil topográfico do centro da calota de desgaste da amostra ST com o abrasivo Al_2O_3 .

O ajuste de curva para determinação do raio médio da calota de desgaste foi realizado pelo software do próprio equipamento. Na figura 57 o raio médio calculado foi de 12,55 mm, valor muito próximo ao raio da esfera utilizada nos ensaios, 12,70 mm. Este resultado é um bom indicativo de que a aproximação geométrica pode ser utilizada para os cálculos do volume desgastado e, conseqüentemente, do coeficiente de desgaste. Vale destacar que em alguns ensaios, notadamente na amostra N400, o raio médio encontrado apresentou diferença de até 10% em relação ao raio da esfera. Nestas situações, uma melhor forma de análise seria através da perfilometria 3D da calota.

É importante destacar que a técnica de microscopia ótica utilizada para medição do diâmetro das calotas de desgaste apresenta algumas limitações. Trezona e Hutchings (1999) citam uma espécie de nuvem com múltiplas indentações localizada no entorno da calota como um fenômeno que dificulta a definição da real fronteira da calota de desgaste, fator que potencializa erros de medição por esta região ser plana. Além disso, relatam que a medição feita por perfilometria é mais vantajosa

devido a medição do volume da calota de desgaste, enquanto que a microscopia ótica utiliza hipóteses para o cálculo do volume, além de erros de medição por parte do operador. A vantagem do método ótico é que possibilita a avaliação do regime permanente, além de ser mais prático.

4.5.3 Micromecanismo de desgaste

A figura 58 apresenta calotas típicas formadas durante os ensaios de microabrasão deste trabalho. Como presumem os resultados dos coeficientes de desgaste médios apresentados na figura 55, o maior diâmetro de calota pertence aos ensaios feitos com Al_2O_3 , seguido por SiC e SiO_2 . Como já discutido, em algumas imagens da microestrutura da liga Co-30Cr-19Fe, os grãos chegaram a ter mais de 2 mm. As calotas de desgaste geradas com os ensaios de microabrasão apresentaram diâmetro médio inferior a este valor. Isto significa que existe a possibilidade da microabrasão estar acontecendo em um monocristal.

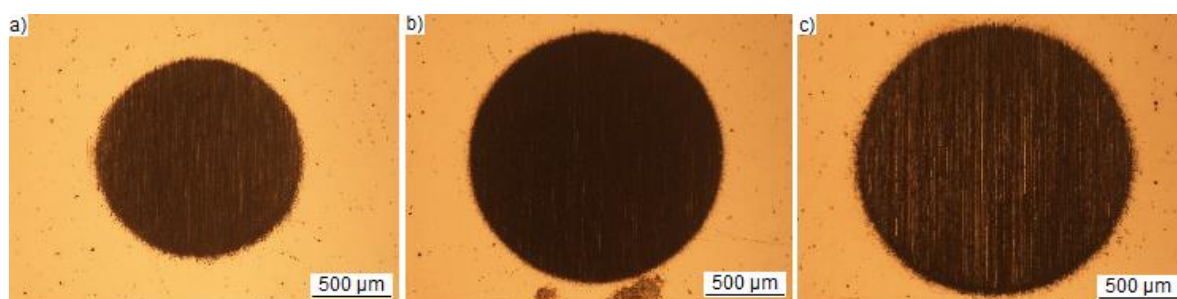


Figura 58 - Calotas de desgaste formadas após 20 minutos (ou 31,92 m de distância deslizada) do ensaio de microabrasão da amostra SOL para os abrasivos a) SiO_2 , b) SiC e c) Al_2O_3 . Obtido por microscopia ótica.

Para verificação dos micromecanismos de desgaste atuantes nos ensaios de microabrasão, foram feitas imagens dos centros das calotas de desgaste. O resultado é exibido na figura 59.

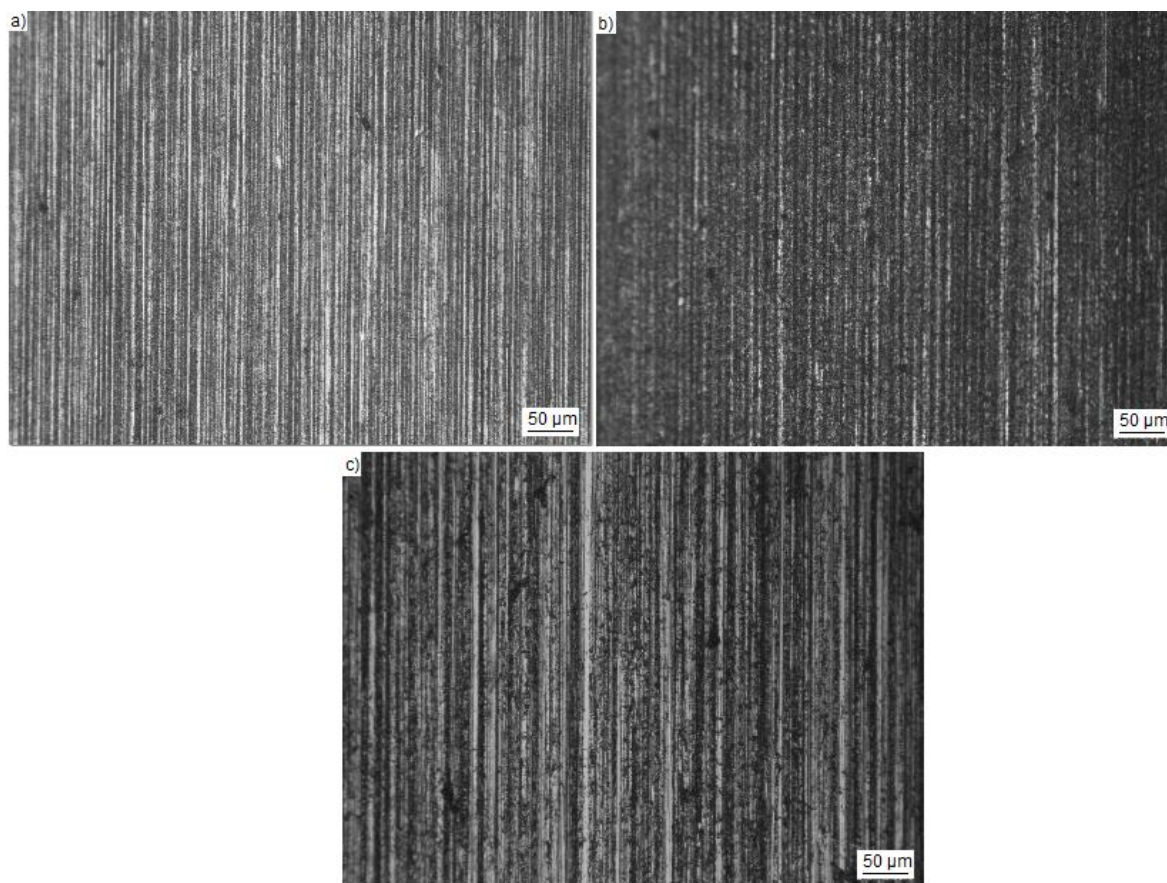


Figura 59 - Imagens dos centros das calotas, obtidas por microscópio ótico, após 20 minutos do ensaio de microabrasão da amostra SOL para os abrasivos a) SiO_2 , b) SiC e c) Al_2O_3 . Obtido por microscopia ótica.

Na figura 59 observa-se que o micromecanismo de desgaste predominante, para todos os abrasivos utilizados, foi a abrasão a dois corpos ou riscamento (*grooving wear*). Em todas as calotas foram verificados riscos unidirecionais e paralelos, característicos deste micromecanismo. Utilizando aumento de 1000x no microscópio ótico foi possível medir a largura dos sulcos de desgaste. Em todos os casos, essa medida foi compatível com o diâmetro médio dos abrasivos utilizados, resultado que comprova que os riscos foram produzidos pelas partículas abrasivas e não por protuberâncias duras do contracorpo esférico.

É importante destacar que, embora a figura 59 contemple somente os centros das calotas de desgaste, foram realizadas varreduras ao longo de todas as calotas. O objetivo foi verificar se existiam múltiplas indentações nas regiões adjacentes aos centros e ao longo das calotas, em caso afirmativo, o micromecanismo dominante seria o misto. Como esta situação não foi detectada, o micromecanismo

predominante em todas as condições foi realmente o de riscamento ou abrasão a dois corpos.

Marques (2017) encontrou a predominância dos mesmos micromecanismos em seu estudo conduzido com superligas de cobalto, dentre elas a superliga Co-30Cr-19Fe.

Os mapas de desgaste propostos por Trezona, Allsopp e Hutchings (1999) foram utilizados como um indicativo do micromecanismo de desgaste esperado para os ensaios de microabrasão realizados com SiC e Al_2O_3 . O resultado pode ser observado na figura 60.

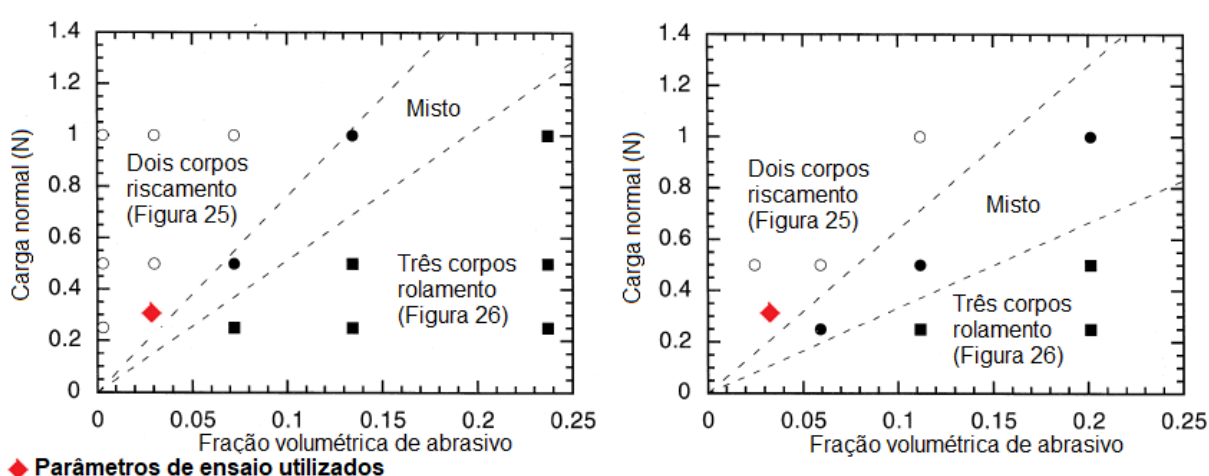


Figura 60 - Adaptação dos mapas de desgaste, a) SiC e b) Al_2O_3 , de Trezona, Allsopp e Hutchings (1999), destacando os parâmetros utilizados no presente estudo.

Na figura 60 observa-se boa concordância dos mapas de desgaste de Trezona, Allsopp e Hutchings (1999) com os ensaios de microabrasão realizados neste trabalho, pois, como pode ser observado, o micromecanismo de desgaste previsto para os parâmetros utilizados nesta pesquisa, com os abrasivos SiC e Al_2O_3 , é o de abrasão a dois corpos ou riscamento.

Nos ensaios da amostra N400, foram identificadas trincas no fundo das calotas, figura 61. Acredita-se que sejam trincas pré-existentes que surgiram devido ao processo de fabricação do material. Pela profundidade em que foram detectadas, a hipótese de que sejam trincas causadas por micromecanismos frágeis atuantes durante o ensaio de microabrasão foi praticamente descartada.

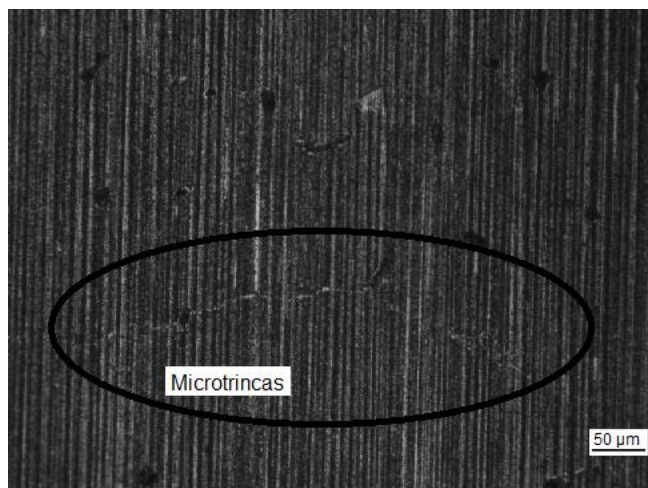


Figura 61 - Detalhe das microtrincas, obtida por microscopia ótica, que surgiram após 20 minutos de ensaio na amostra N400 com o abrasivo SiO_2 . Obtido por microscopia ótica.

4.6 ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA RETILÍNEA (SCRATCH TEST)

De forma a verificar a dureza ao risco das amostras estudadas, ensaios de esclerometria retilínea de passe único foram realizados. Os resultados são exibidos na figura 62.

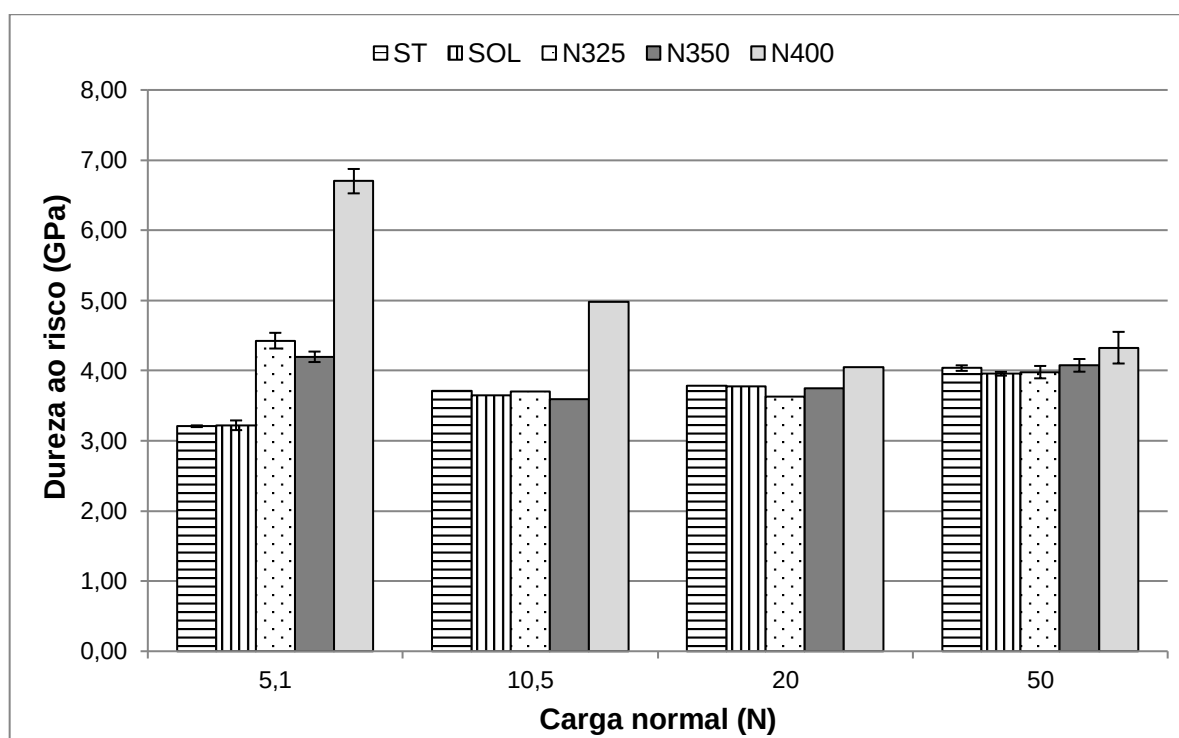


Figura 62 - Dureza ao risco das amostras sob diferentes cargas de ensaio.

A figura 62 indica que para os ensaios com carga de 5,1 N todas as condições de nitretação resultaram em aumento da dureza ao risco do material, 37,4, 30,3 e 108% de aumento percentual para as amostras N325, N350 e N400, respectivamente. O aumento mais pronunciado da condição N400 já era esperado, em virtude da elevada dureza e espessura de camada formada. As amostras N325 e N350 apresentaram resultados praticamente idênticos, provavelmente motivados pelas pequenas espessuras de suas camadas. Nos ensaios realizados com carga de 10,5 N, os efeitos do substrato tornaram-se mais presentes devido a maior penetração do indentador durante o ensaio, praticamente eliminando a influência das camadas menos espessas, N325 e N350, na dureza ao risco do material. A amostra N400 apresentou aumento percentual de 36,5% da dureza ao risco para os ensaios realizados com esta carga. Nos ensaios conduzidos com cargas de 20 e 50 N o penetrador atingiu o substrato de todas as amostras, e assim, a dureza ao risco de todas as condições estudadas foi praticamente a mesma. Também se observa que o tratamento de solubilização não influenciou na dureza ao risco da liga Co-30Cr-19Fe. O pequeno desvio padrão, característico de todos os ensaios realizados, foi resultado da grande homogeneidade dos riscos.

Na figura 63 um risco feito após o ensaio de esclerometria retilínea. Ao longo das bordas foram observadas maclas de deformação.

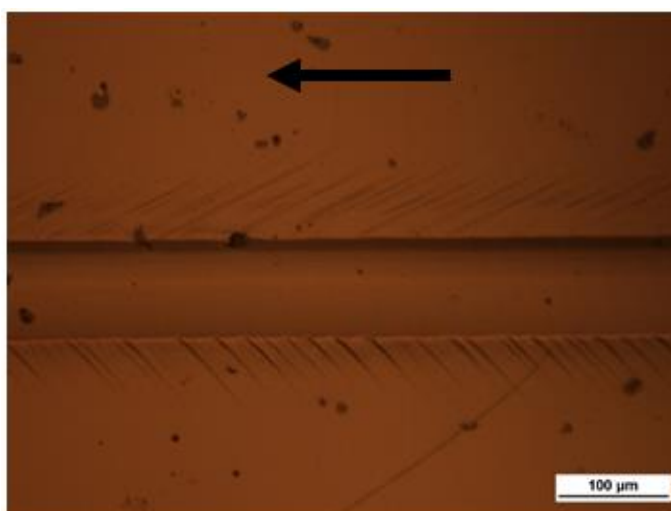


Figura 63 - Detalhe das maclas de deformação ao longo do risco produzido no ensaio da amostra SOL com carga de 10,5 N. A seta indica o sentido do risco. Obtido por microscopia ótica.

As maclas mecânicas induzidas por deformação também foram observadas em volta das indentações Vickers após os ensaios de dureza da liga Co-30Cr-19Fe, figura 64.

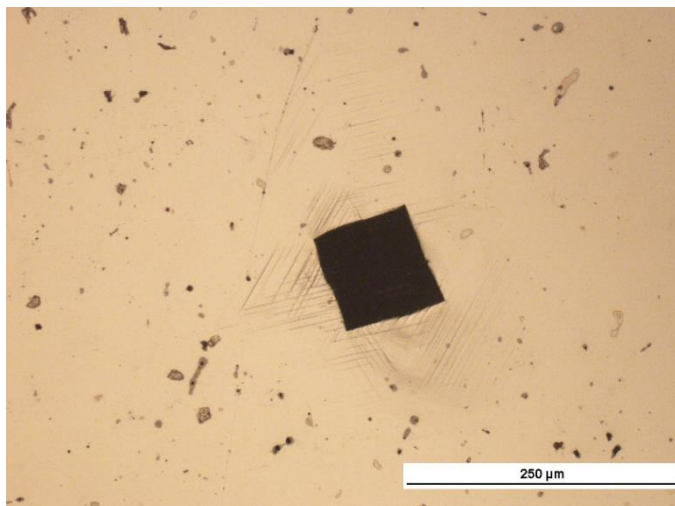


Figura 64 - Detalhe das maclas de deformação em volta da indentação Vickers na liga Co-30Cr-19Fe como recebida após ensaio de dureza com carga de 10 kgf. Obtido por microscopia ótica.

As maclas de deformação identificadas nas figuras 63 e 64 podem ser explicadas através da energia de falha de empilhamento (EFE). Como já discutido, as ligas de cobalto caracterizam-se pela baixa EFE. Nos metais com baixa EFE, a deformação por escorregamento é reduzida, devido à diminuição de mobilidade das discordâncias. Em contrapartida, a maclação mecânica ocorre quando o número de sistemas de escorregamento é reduzido, ou quando o material possui EFE muito baixa. Maclas mecânicas formam-se com maior frequência em metais e ligas com menor EFE e são raramente observadas em metais e ligas com elevada EFE (ROHATGI, VECCHIO e GRAY, 2001).

Na amostra N400, foram detectadas microtrincas no fundo do risco, característica marcante de micromecanismo frágil, figura 65.

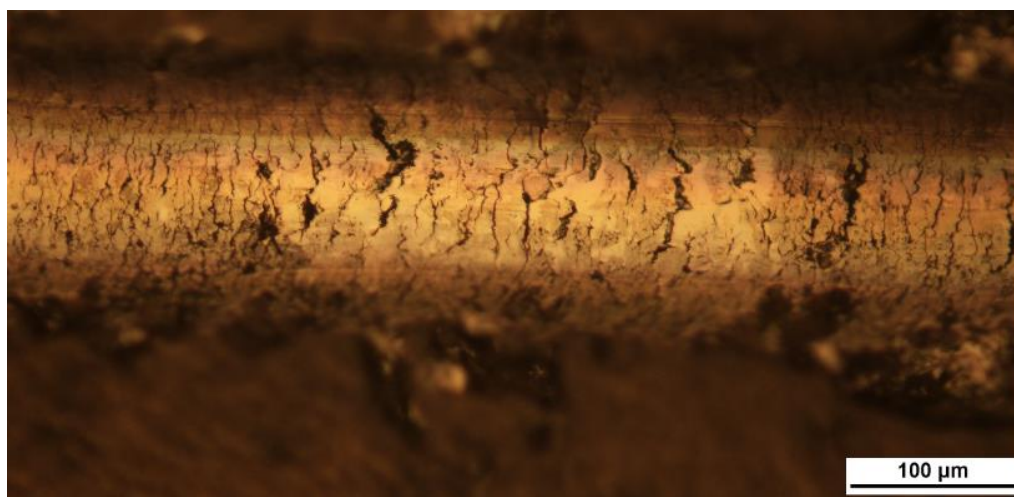


Figura 65 - Detalhe de microtrincas no fundo de um risco produzido no ensaio da amostra N400 com carga de 50 N. Obtido por microscopia ótica.

A partir das informações obtidas durante os ensaios, força normal e força tangencial, o coeficiente de atrito aparente foi calculado. Na figura 66 os resultados obtidos.

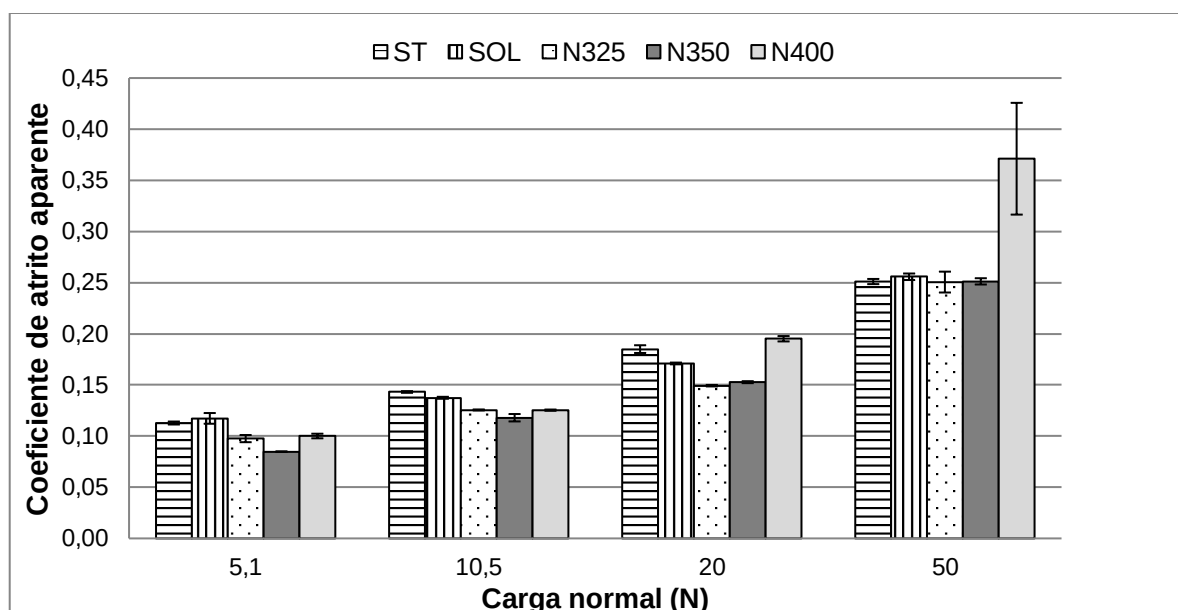


Figura 66 - Coeficiente de atrito aparente das amostras sob diferentes cargas de ensaio.

Na figura 66, observa-se que o coeficiente de atrito aparente aumenta conforme a carga normal é acrescida. Segundo Hutchings (1992), o modelo postulado por Bowden e Tabor diz que a força de atrito surge devido à contribuição das forças de adesão e deformação. Ferreira (2010) argumenta que o maior coeficiente de atrito aparente nos ensaios de esclerometria retilínea com cargas elevadas deve-se a maior deformação plástica presente, aumentando a contribuição da parcela de deformação e consequentemente o coeficiente de atrito aparente. Além disso, ensaios com baixas cargas resultam numa menor profundidade do evento e, consequentemente, maior dureza. Sabe-se que o coeficiente de atrito pode ser escrito como a razão entre a tensão de cisalhamento e a dureza do material, desta forma, espera-se que nos ensaios realizados com cargas maiores, o coeficiente de atrito seja mais elevado.

5 CONCLUSÃO

Com base na discussão dos resultados realizada previamente, as seguintes conclusões podem ser feitas:

A superliga Co-30Cr-19Fe apresenta microestrutura predominantemente homogênea e com contornos de grãos definidos, composta por uma matriz rica em Co com átomos de Cr e Fe em solução sólida substitucional. A estrutura cristalina da matriz de Co é mista, composta pelas fases α (CFC) e ϵ (HC). Os precipitados lamelares ao longo da matriz são, provavelmente, carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ compostos por lamelas finas, ricas em Cr, e matriz metálica, rica em Co.

O processo de retífica utilizado para obtenção das amostras confere apreciável deformação plástica à superfície do material. A análise das amostras no estado como recebido revelou que próximo às regiões retificadas a baixa energia de falha de empilhamento, característica marcante das superligas de cobalto, e consequente alta taxa de encruamento elevou a dureza do material. A transformação induzida por deformação, CFC $\rightarrow$ HC, também pode ter sido ativada durante a retífica.

O tratamento térmico de solubilização, realizado a 1200 °C e durante 8 horas, resultou em uma microestrutura mais homogênea e com grande redução do tamanho médio dos precipitados presentes no material, no entanto, a dissolução destes foi apenas parcial. A estrutura cristalina da superliga Co-30Cr-19Fe continuou mista, composta pelas fases α e ϵ . Após a solubilização a dureza do material manteve-se praticamente a mesma.

Nos tratamentos a 325 e 350 °C, a camada de fase-S formada encontra-se livre de precipitados, a 400 °C existem indícios de que ocorreu formação de nitretos de cromo, característica indesejável neste tipo de camada. A espessura e a dureza das camadas obtidas aumentaram de acordo com o acréscimo da temperatura de tratamento. Na amostra N350 foi verificado aumento substancial da dureza e uma camada, a princípio, livre de precipitados.

O tratamento de solubilização não influenciou significativamente no desgaste da superliga Co-30Cr-19Fe. Todas as amostras nitretadas apresentaram menores

coeficientes de desgaste, quando comparadas às amostras não nitretadas. No entanto, na comparação entre as amostras tratadas termoquimicamente, os coeficientes foram bem próximos.

As amostras solubilizadas e nitretadas a 350 °C durante 20 horas, N350, apresentaram mesmo que ligeiramente, menores coeficientes de desgaste que as demais.

A amostra N400 possui maior dureza e camada mais espessa, mas provavelmente a presença de nitretos na camada desencadeou a ação de micromecanismos frágeis que anularam as características positivas antes citadas e aceleraram o desgaste desta amostra.

O abrasivo que conferiu maior severidade aos tribossistemas estudados foi a Al_2O_3 , seguida por SiC e SiO_2 .

Em todos os ensaios de microabrasão realizados, o micromecanismo de desgaste dominante foi o de abrasão a dois corpos ou riscamento (*grooving wear*). Além disso, na amostra N400, também foram identificadas microtrincas no fundo das calotas.

Os ensaios de esclerometria retilínea uniforme de passe único conduzidos com cargas baixas, notadamente com a carga normal de 5,1 N, mostraram que a nitretação a plasma aumentou a dureza ao risco da superliga Co-30Cr-19Fe. Quando utilizadas cargas elevadas o efeito da fase-S inexistiu, devido à grande penetração do indentador e a pequena espessura das camadas.

O aumento da carga normal nos ensaios de esclerometria resultou em acréscimo do coeficiente de atrito aparente em todas as condições estudadas.

Em situações que requeiram resistência ao desgaste abrasivo, a amostra N350 é a melhor candidata dentre aquelas avaliadas. Para uma eventual aplicação da liga Co-30Cr-19Fe em componentes utilizados na síntese de etanol, em que a presença de SiO_2 é bastante frequente (cerca de 8% da carga utilizada no reator), a amostra obtida na condição N350 é ainda mais recomendada, por conta do considerável aumento da resistência ao desgaste desta amostra no ensaio de microabrasão empregando SiO_2 .

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aumentar o tempo de solubilização do material, de modo a atingir maior dissolução de precipitados e inclusões.

Realizar ensaios de nanodureza nas seções transversais das amostras nitretadas, objetivando novas estimativas sobre o comportamento de dureza das camadas de fase-S.

Fazer refinamento da difração de raios X da amostra N400 para constatar, ou não, a presença de nitretos. O MEV também deve ser utilizado para esta verificação.

Devido à pequena espessura da camada, característica da fase-S das ligas Co-Cr, utilizar menor carga normal nos ensaios de microabrasão.

Realizar estudo sobre a severidade de contato nos ensaios de microabrasão, de forma a verificar as condições de transição entre os micromecanismos de desgaste.

Realizar a perfilometria dos riscos oriundos dos ensaios de esclerometria retilínea uniforme para calcular o parâmetro f_{ab} e estudar os micromecanismos atuantes nestes ensaios.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, K.; HUTCHINGS, I. M. Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. **Wear**, v. 255, p. 23-29, 2003.

ALLSOPP, D. N.; TREZONA, R. I.; HUTCHINGS, I. M. The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test. **Tribology Letters**, v. 5, p. 259-264, 1998.

ALVES JR, C. **Nitretação a Plasma** – Fundamentos e Aplicações. Natal: UFRN, 2010.

ASTM G 171-03 - Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus. 2009.

BLAU, P. J. How common is the steady-state? The implications of wear transitions for materials selection and design. **Wear**, v. 332-333, p. 1120-1128, 2015.

BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook: Principles of Tribology**. Ohio: CRC Press, 2001.

BUHAGIAR, J. 25 years of S-phase. **Surface Engineering**, v. 24, n. 4, p. 229-232, 2010.

BUHAGIAR, J. **Plasma surface engineering and characterisation of biomedical stainless steels**. 2008. 311 p. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy – School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham.

CALOTEST – TECHNICAL FEATURES. **CSM Instruments**, 2011.

CAMPBELL, F. C. **Manufacturing technology for aerospace structural materials**. 1st ed. Great Britain: Elsevier, 2006.

CASTELETTI, L. C. et al. Análise da austenita expandida em camadas nitretadas em aços inoxidáveis austenítico e superaustenítico. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** – CBECiMat, Campos do Jordão, SP, 2010.

CETR-UMT & CETR- APEX. Multi-Specimen Test System – User Manual, 2009.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge processes**: Sputtering and plasma etching. New York (USA): John Wiley & Sons, p. 105-178, 1980.

CHEN, J.; LI, X. Y.; DONG, H. Formation and characterisations of S phase in plasma carburised high carbon Stellite 21 CoCr alloy. **Surface Engineering**, v. 26, n. 4, p. 233-241, 2010.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS, M. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. **Surface Engineering**, v. 21(5-6), p.445-455, 2005.

CABROL, E. et al. Plastic strain of cobalt-based hardfacings under friction loading. **Wear**, v. 330-331, p. 354-363, 2015.

DAVIS, J. R. (Ed.). **ASM Specialty Handbook - Heat-Resistance Materials**. ASM International, 1997.

DAVIS, J. R. (Ed.). **ASM Specialty Handbook - Nickel, Cobalt, and their alloys**. ASM International, 2000.

DEAL, A. et al. Tensile Property Investigation of Cast and Wrought Co-Cr-Fe. **Microscopy and Microanalysis**, v. 13, p. 942-943, 2007.

DOBBS, H. S.; ROBERTSON, J. L. M. Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use. **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 391-401, 1983.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys**: A Technical guide. 2nd ed., ASM International, 2002.

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

DONG, H.; BELL, T.; LI, C. X. European patent no. EP1499755, Priority 29 April 2002.

FALQUETO, L. E. et al. Sliding wear of cobalt-based alloys used in rolling seamless tubes, **Wear**, v. 376-377, p. 1739-1746, 2017.

FERREIRA, F. M. **Avaliação tribomecânica via esclerometria retilínea e endentação instrumentada do aço ABNT 8550**. 2010. 119 p. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

FRANCO JÚNIOR, A. **Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13**. 2003. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo.

GANT, A. J.; GEE, M. G. A Review Of Micro-Scale Abrasion Testing, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, 2011.

GEE, M. G. et al. Progress towards standardization of ball cratering. **Wear**, v. 255, p. 1-13, 2003.

GHAZVINIZADEH, H. et al. Effect of mold preheating on the microstructure of the investment cast ASTM F-75 implant alloy. **IJE Transactions A: Basics**, v. 24, n. 1, p. 49-53, 2011.

GIACCHI, J. V.; FORNARO, O.; PALACIO, H. Microstructural evolution during solution treatment of Co–Cr–Mo–C biocompatible alloys. **Materials Characterization**, Buenos Aires, v. 68, p. 49-57, 2012.

GRÜN, R.; GÜNTHER, H. J. Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits. **Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties Microstructure and Processing**, v.140, p. 435-441, 1991.

HERRERA, M. et al. Effect of C content on the mechanical properties of solution treated as-cast ASTM F-75 alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, p. 607-611, 2005.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology** – Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering. 2nd ed. Vol. 56. Amsterdam: Elsevier, 2009.

HOWATSON, A.M. **Descargas electricas en gases**. Madrid, Urmo,1965.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. London: Butterworth-Heinemann, 1992.

JACOBSSON, S. et al.: **ASM Handbook - Friction, Lubrication and Wear Technology: Scratch Testing**. 2 ed. Ohio: ASM International. 2235 p. (Vol. 18), pp. 820-837, 1996.

JOST, H. P. Tribology – Origin and Future. **Wear**, v. 136, p. 1-17, 1990.

KLARSTROM, D.; CROOK, P.; WU, J. **ASM Handbook - Metallography and Microstructures of Cobalt and Cobalt Alloys**. ASM International, 2004.

LIU, R. **Surface Modification of ASTM F-1537 Co-Cr alloy by low temperature plasma surface alloying**. 2013. 108 p. Thesis for the degree of Master of Research - University of Birmingham, Birmingham.

LIU, R. et al. Surface modification of a medical grade Co-Cr-Mo alloy by low-temperature plasma surface alloying with nitrogen and carbon, **Surface & Coatings Technology**, v. 232, p. 906-911, 2013.

LOZZER, A. M. **Microabrasão De Compósitos De Matriz Metálica A Base De Tungstênio Empregados Em Coroas De Perfuração Utilizadas Em Sondagem Mineral**. 2008. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitoria.

LUTZ, J.; GERLACH, J. W.; MÄNDL, S. PIII nitriding off cc-alloys containing Ni and Cr, **Physica Status Solidi**, v. 205 A, p. 980-984, 2008.

MARQUES, F. **Comportamento tribológico de três superligas de cobalto em ensaios de microabrasão**. 2017. 136 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARQUES, F. et al. Influence of heat treatments on micro-abrasion wear resistance of a superduplex stainless steel. **Wear**, v. 271, p. 1288-1294, 2011.

MARQUES, F. et al. Microabrasion of three experimental cobalt-chromium alloys: Wear rates and wear mechanisms. **Wear**, v. 390-391, p. 176-183, 2017.

MEASUREMENT GOOD PRACTICE GUIDE NO 57 - Ball Cratering or Micro-Abrasion Wear Testing of Coatings. 2002.

MENTHE, E. et al. Structure and properties of plasma nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 74-75, p. 412-416, 2000.

MISRA, A.; FINNIE, I. On the size effect in abrasive and erosive wear. **Wear**, v. 65, p. 359-373, 1981.

MISRA, A.; FINNIE, I. A review of the abrasive wear of metals. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 104, p. 94-101, 1982.

MOORE, M. A.; DOUTHWAITE, R. M. Plastic deformation below worn surfaces. **Metall. Trans**, v. 7A, p. 1833-1839, 1976.

RABINOWICZ, E.; DUNN, L. A.; RUSSELL, P. G. A study of abrasive wear under three-body conditions. **Wear**, v. 4, p. 345-355, 1961.

RICHARDSON, R. C. D. Wear of Metals by Relatively Soft Abrasives. **Wear**, v. 11, p. 245-275, 1968.

ROHATGI, A.; VECCHIO, K.; GRAY, G. The influence of stacking fault energy on the mechanical behavior of Cu and Cu-Al alloy: Deformation twinning, work hardening, and dynamic recovery. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 32A, p. 135-145, 2001.

RUSSEL, A. M.; LEE, K. L. **Structure property relations in nonferrous metals**. [S.I.]: John Wiley e Sons, 2005.

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

SANGWAL, K.; SUROWSKA, B.; BLAZIAK, P. Analysis of the indentation size effect in the microhardness measurement of some cobalt-based alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 511-520, 2002.

SANJUÁN, L. A. **Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão – corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa**. 2015. 234 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo.

SASADA, T.; OIKE, M.; EMORI, N. The Effects of Abrasive Grain Size on the Transition Between Abrasive and Adhesive Wear. **Wear**, v. 97, p. 291-302, 1984.

SEDRIKS, A. J.; MULHEARN, T. O. Mechanics of cutting and rubbing in simulated abrasive processes. **Wear**, v. 6, p. 457-466, 1963.

SHIPWAY, P. H.; HODGE, C. J. B. Microabrasion of glass - the critical role of ridge formation. **Wear**, v. 237, p. 90-97, 2000.

SOUZA, E. **Carbonitreção a plasma da superliga Co-30Cr-19Fe em gaiola catódica**. 2016. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Vitória.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. 1st ed. Perth: Elsevier, 2000.

STELLITE 250 – DELORO TECHNICAL DATA, Catálogo da Deloro, Germany, 2015.

STOLOFF, N. S. **ASM Handbook: Properties and selection - irons steels and high performance alloys**. ASM International, 1990.

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

SUN, Y.; LI, X.; BELL, T. Structural characteristics of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel. **Materials Science and Technology**. v. 15, p. 1171-1178, 1999b.

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

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

TREZONA, R. I.; HUTCHINGS, I. M. Three-body abrasive wear testing of soft materials. *Wear*, v. 233, p. 233-235, 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**, v. 63, n. 1, p. 137-141, Mar. 2010.

VARANO, R. et al. Does alloy heat treatment influence metal-on-metal wear?, **49th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society**, Poster #1399, 2003.

WANG, Q.; HUANG, C.; ZHANG, L. Microstructure and Tribological Properties of Plasma Nitriding Cast CoCrMo Alloy, **Journal of Materials Science & Technology**, v. 28, n. 1, p. 60-66, 2012.

WANG, Q.; ZHANG, L.; SHEN, H. Microstructure analysis of plasma nitrided cast/forged CoCrMo alloys, **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2654-2660, 2010.

WILLIAMSON, D.L.; DAVIS, J.A.; WILBUR, P.J. Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing, **Surf. Coat Technol.** v. 103-104, p. 178-184, 1998.

ZHANG, S.; ZHAO, D. **Aerospace materials handbook**. CRC Press, 2013.

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and Wear of Material**. New York: Elsevier, 1987.