



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Influência da formação de camada nanoestruturada induzida por shot peening na nitretação a plasma do aço inoxidável 316L em aplicações sob fadiga**

**ELOANA PATRÍCIA RIBEIRO DE OLIVEIRA**

**Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Antonio Augusto Couto**

**São Paulo**  
**2024**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Influência da formação de camada nanoestruturada induzida por shot  
peening na nitretação a plasma do aço inoxidável 316L em aplicações sob  
fadiga**

**Versão Original**

**ELOANA PATRÍCIA RIBEIRO DE OLIVEIRA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:  
Prof. Dr. Antonio Augusto Couto**

**São Paulo  
2024**

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

DE OLIVEIRA, E. P. R. ***Influência da formação de camada nanoestruturada induzida por shot peening na nitretação a plasma do aço inoxidável 316L em aplicações sob fadiga***. 2024. 120 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

de Oliveira, Eloana Patrícia Ribeiro  
Influência da formação de camada nanoestruturada induzida  
por shot peening na nitretação a plasma do aço inoxidável 316L  
em aplicações sob fadiga / Eloana Patrícia Ribeiro de  
Oliveira; orientador Antonio Augusto Couto. -- São Paulo,  
2024.  
120 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia  
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e  
Nucleares, São Paulo, 2024.

1. shot peening. 2. nitretação a plasma. 3. aço inoxidável  
ASTM F138. 4. resistência à fadiga. I. Couto, Antonio Augusto,  
orient. II. Título.



Dedico este trabalho ao único e eterno Deus.

À minha família (mãe Maura, pai José, irmã Eliara, cunhado Luciano, sobrinha Cecília e marido Bruno), que sempre me deram apoio.

Ao meu amigo e orientador Dr. Antonio Augusto Couto.

Agradeço o apoio ao projeto aos parceiros:

Universidade de São Paulo  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Universidade Federal do ABC  
Instituto de Pesquisas Tecnológicas  
Villares Metals S.A.  
SintoKogio  
TTI Plasma  
Sandivik  
Anton Paar

Também agradeço o apoio e financiamento à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Em especial, agradeço:

Renê Oliveira e Mariano Castagnet (IPEN), José Gabriel Vicente (IPT), Renato Altobelli Antunes (UFABC), Evandro Lemes (SintoKogio), Adriano Moreno (TTI Plasma), Aldeci Santos e Guilherme Milatias (Sandivik) e Filipe Estevão (Anton Paar).

“É o Senhor quem dá sabedoria; a sabedoria e o entendimento vêm dele.”

Provérbios 2:6

## RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos apesar de utilizados em implantes cirúrgicos devido ao baixo custo, boa resistência à corrosão e biocompatibilidade, podem apresentar baixa resistência ao desgaste e à fadiga, sendo submetidos a tratamentos superficiais, tais como, nitretação a plasma e *shot peening*. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi analisar a influência do pré-tratamento de *shot peening* no mecanismo de modificação da superfície do aço inoxidável austenítico ASTM F138 nitretado a plasma em baixa temperatura e longos períodos, e sua influência nas propriedades de fadiga do material. O material foi submetido a diferentes coberturas de *shot peening* a fim de identificar o melhor pré-tratamento e, em seguida, foi realizada nitretação a plasma em baixa temperatura (380°C) e longo período (16h) para formação de camada rica em nitrogênio e nitretos metálicos. O material foi caracterizado por difração de raios X, sendo identificada a formação de nitretos de ferro e austenita expandida. A morfologia e microestrutura foram analisadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal de varredura a laser, sendo esta utilizada também para determinação da rugosidade superficial. A microdureza e a tensão residual em superfície e em profundidade foram determinadas usando método  $sen^2 \psi$ . A camada nitretada formada após *shot peening* apresentou formação de microtrincas e aumento da tensão residual induzida superficialmente e em profundidade. Os ensaios de tração foram realizados com a finalidade de obter os parâmetros correspondentes as propriedades de resistência ao escoamento e resistência a tração, estando os valores obtidos em conformidade com a literatura. Os ensaios de resistência à fadiga revelam que os corpos de prova com e sem pré-tratamento de *shot peening* seguidos de nitretação a plasma apresentaram limite de fadiga menor quando comparado com a condição sem tratamento de superfície. A redução do limite de resistência à fadiga pode estar associada a fatores como aumento expressivo da rugosidade e da dureza da camada nitretada.

Palavras-chave: *shot peening*, nitretação a plasma, aço inoxidável ASTM F138, resistência à fadiga

## ABSTRACT

Beside austenitic stainless steel to be used in surgical implants due to their low cost, good corrosion resistance and biocompatibility, it may have low fatigue and tribological properties. Therefore, such materials can be subjected to some surface treatments, such as plasma nitriding and shot peening. The objective of the present work was to analyze the influence of shot peening pretreatment on the surface modification mechanism of plasma nitride ASTM F138 stainless steel at low temperature and long periods and its influence on the fatigue properties of the material. The material was subjected to different shot peening treatment periods, followed by plasma nitriding at low temperatures (380°C) and longer periods (16h), in order to avoid reducing corrosion resistance. The material was characterized by X-ray diffraction, identifying the formation of iron nitrides and expanded austenite. The morphology and microstructure were analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser scanning microscopy, which was also used to determine surface roughness. It was determined microhardness and, by X-ray diffraction, the residual stress on the surface and in depth using the  $\sin^2 \psi$  method. The nitrided layer formed after shot peening shows the formation of microcracks and an increase in residual stress induced superficially and in depth. The tensile tests were carried out with the purpose of obtaining the parameters corresponding to the flow resistance and tensile strength properties, with the values obtained being in accordance with the literature. Fatigue resistance tests identified that shot peening treatment followed by plasma nitriding present lower fatigue limit than samples without any treatment. Fatigue resistance reduction can be associated with many factors, as an expressive growth of roughness and hardness in the nitride layer.

Keywords: shot peening, plasma nitriding, ASTM F138 stainless steel, fatigue strength

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Algumas aplicações médicas do aço inoxidável austenítico 316L (ASTM F138). .....	22
<b>Tabela 2</b> - Composição química nominal (% em massa) do aço ASTM F138. 31	
<b>Tabela 3</b> – Tolerância acima e abaixo dos limites de composição química ( $\pm$ % em massa) do aço ASTM F138.....	31
<b>Tabela 4</b> – Condições de acabamento para ensaios, sendo: (referência) sem tratamento; (25N2) sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma 25% N <sub>2</sub> ; (75N2) sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma 75% N <sub>2</sub> ; (SP-25N2) com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma 25% N <sub>2</sub> ; (SP-75N2) com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma 75% N <sub>2</sub> .	39
<b>Tabela 5</b> - Análise química FRX e LECO. ....	44
<b>Tabela 6</b> – Valores de tensão residual superficial, microdureza e rugosidade para amostras de aço ASTM F138 sem tratamento de shot peening e após tratamento de shot peening com cobertura de 100 %, 500 % e 1000 %. ....	50
<b>Tabela 7</b> - Resultados de XPS para o espectro de baixa resolução (survey) da superfície do aço ASTM F138 após tratamento de nitretação a plasma em atmosfera de 25% nitrogênio – 75% hidrogênio e 75% de nitrogênio – 25% hidrogênio, com e sem pré-tratamento de shot peening. ....	61
<b>Tabela 8</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). ....	65
<b>Tabela 9</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). ....	65
<b>Tabela 10</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). ....	65
<b>Tabela 11</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). ....	65
<b>Tabela 12</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). ....	68
<b>Tabela 13</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). ....	68
<b>Tabela 14</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em	

atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	69
<b>Tabela 15</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	69
<b>Tabela 16</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	72
<b>Tabela 17</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	72
<b>Tabela 18</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	72
<b>Tabela 19</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	72
<b>Tabela 20</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	75
<b>Tabela 21</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	75
<b>Tabela 22</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	76
<b>Tabela 23</b> - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	76
<b>Tabela 24</b> - Valores de tensão residual superficial, microdureza e rugosidade para amostras de aço ASTM F138 como sem pré-tratamento de shot peening de cobertura 500% e nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> .	81
<b>Tabela 25</b> – Medidas do ensaio de tração em triplicata do aço ASTM F138.	95

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Aço inoxidável austenítico ASTM F138 em barras, com seção transversal circular de diâmetro 19,05 mm. .... 32
- Figura 2** – Amostras de aço inoxidável austenítico ASTM F138 em porta amostra para tratamento de superfície de shot peening tipo air blasting..... 34
- Figura 3** – Imagem de medida da espessura de uma amostra de aço inoxidável austenítico ASTM F138 em micrômetro após ataque químico superficial para análise de tensão residual em profundidade. .... 36
- Figura 4** – Imagem de medida de microdureza superficial de uma amostra de aço inoxidável austenítico ASTM F138. .... 36
- Figura 5** – Amostras de aço inoxidável austenítico ASTM F138 submetidas a nitretação a plasma por 16h em atmosfera de (a) 75% de nitrogênio – 25% hidrogênio e (b) 25% nitrogênio – 75% hidrogênio, e c) amostra as prontos para tratamento na câmara de nitretação a plasma. .... 37
- Figura 6** – Corpos de prova de aço inoxidável austenítico ASTM F138 submetidas a nitretação a plasma por 16h em atmosfera de 75% de nitrogênio – 25% hidrogênio e 25% nitrogênio – 75% hidrogênio, sendo (a) corpos de prova preparados para encaixe na câmara de nitretação a plasma, (b) corpos de prova prontos para tratamento na câmara de nitretação a plasma e c) equipamento de nitretação a plasma. .... 38
- Figura 7** – Imagem representativa do equipamento modelo nanoindentador NHT<sup>3</sup> Anton Paar utilizado nas medições. .... 39
- Figura 8** – Corpo de prova para ensaio de tração (a) desenho técnico (em mm) conforme a ASTM E8M-16<sup>a</sup> e (b) imagem do corpo de prova usinado aço inoxidável austenítico ASTM F138 antes do ensaio. .... 41
- Figura 9** – Corpo de prova para ensaio de fadiga (a) desenho técnico (em mm) conforme a ASTM E466-15 e (b) imagem do corpo de prova usinado aço inoxidável austenítico ASTM F138 antes do ensaio. .... 41
- Figura 10** – Dispositivos utilizados na usinagem dos corpos de prova de tração e fadiga (a) torno CNC horizontal (ROMI) (b) ferramentas em metal duro para torneamento externo, rosca e pescoço dos corpos de prova. .... 42
- Figura 11** – Dispositivos utilizados no ensaio de resistência à fadiga (a) equipamento MiniBionix II (MTS) (b) imagem do corpo de prova durante o ensaio de fadiga. .... 42
- Figura 12-** Imagens de microscopia óptica da liga ASTM F138 na direção transversal não atacado com ampliação de (a) 200x e (b) 500x, após ataque químico com água régia e ampliação de (c) 200x e (d) 500x e após ataque eletrolítico com solução de ácido nítrico e ampliação de (e) 200x e (f)1000x. .... 45
- Figura 13** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da liga ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 1000x (a) não atacado, (b) após ataque químico com água régia e (c) após ataque eletrolítico com solução de ácido nítrico. .... 46
- Figura 14** – Perfil de difração de (a) aço austenítico ASTM F138 com e sem shot peening e (b) região com picos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. .... 47
- Figura 15** - Micrografias obtidas por microscopia confocal de varredura a laser para a superfície do aço ASTM F138 após tratamento mecânico de shot peening com

cobertura de 100% e ampliação de (a) 50x e (b) 5x, cobertura de 500% e ampliação de (c) 50x e (d) 5x e cobertura de 1000% e ampliação de (e) 50x e (f) 5x. .... 48

**Figura 16** - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) para a superfície do aço ASTM F138 após tratamento mecânico de shot peening com cobertura de 100 % e ampliação de (a) 1000x e (b) 5000x, cobertura de 500 % e ampliação de (c) 1000x e (b) 5000x, (c) e cobertura de 1000 % e ampliação de (e) 1000x e (f) 5000x. .... 49

**Figura 17** - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) na transversal do aço ASTM F138 após tratamento superficial de shot peening com 500% de cobertura e ampliação de (a) 3000x e identificação da camada deformada na interface entre a amostra e o baquelite e (b) 4000x e identificação de defeitos como maclas, intersecções de macas e identificação da camada deformada na interface entre a amostra e o baquelite. .... 52

**Figura 18** - Imagens de feixe de íon focalizado do aço ASTM F138 após tratamento superficial de shot peening com 500% de cobertura e ampliação de 15000x com identificação do perfil transversal do tratamento mecânico e região de refinamento de grão. .... 53

**Figura 19** - Perfil de difração de raios X do aço ASTM F138 após nitretação a plasma para (a) as condições com e sem pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma nas atmosferas 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e (b) difratograma ampliado com indicação de fases formadas após nitretação a plasma, tomado como referência, na condição sem pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma a 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub>. .... 55

**Figura 20** – Espectro XPS da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com e sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%) e 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com e sem pré-tratamento de shot peening. .... 57

**Figura 21** – Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com e sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%) e 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com e sem pré-tratamento de shot peening. .... 58

**Figura 22** - Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). .... 59

**Figura 23**- Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). .... 59

**Figura 24** - Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). .... 60

**Figura 25** - Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). .... 60

**Figura 26** - Espectro XPS de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%). .... 63

<b>Figura 27</b> - Espectro XPS de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	63
<b>Figura 28</b> - Espectro XPS de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	64
<b>Figura 29</b> - Espectro XPS de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	64
<b>Figura 30</b> - Espectro XPS de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	66
<b>Figura 31</b> - Espectro XPS de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	67
<b>Figura 32</b> - Espectro XPS de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	67
<b>Figura 33</b> - Espectro XPS de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> sem pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	68
<b>Figura 34</b> - Espectro XPS de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	70
<b>Figura 35</b> - Espectro XPS de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	70
<b>Figura 36</b> - Espectro XPS de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	71
<b>Figura 37</b> - Espectro XPS de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	71
<b>Figura 38</b> - XPS de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	73
<b>Figura 39</b> - XPS de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	74
<b>Figura 40</b> - XPS de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	74
<b>Figura 41</b> - XPS de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> com pré-tratamento de shot peening (cobertura de 500%).	75
<b>Figura 42</b> - Imagens de microscopia óptica do aço ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 100x sem pré-tratamento de shot peening e nitretação	

a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>. ..... 77

**Figura 43-** Imagens de microscopia óptica do aço ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 500x sem pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>. ..... 78

**Figura 44** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) do aço ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 100x sem pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>. 79

**Figura 45** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) do aço ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 100x sem pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>. 80

**Figura 46** - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície do aço ASTM F138 na direção com ampliação de 2500x com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>. ..... 81

**Figura 47** - Imagens representativas de perfil transversal de rugosidade obtidas por microscopia confocal de varredura a laser na superfície do aço ASTM F138 sem pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>. ..... 83

**Figura 48** – Microscopia óptica da seção transversal da camada nitretada formada na superfície do aço ASTM F138 sem pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>. ..... 84

**Figura 49** - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da seção transversal da camada nitretada formada na superfície do aço ASTM F138 sem pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com ampliação de (a) 1000x e (c) 2000x; e atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com ampliação de (b) 1000x e (d) 2000x. ..... 85

**Figura 50** - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da seção transversal da camada nitretada formada na superfície do aço ASTM F138 com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com ampliação de (a) 1000x e (c) 2000x; e atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com ampliação de (b) 1000x e (d) 2000x. ..... 86

**Figura 51** – Medidas de tensão residual em profundidade para o aço ASTM F138 (a) apenas com shot peening de cobertura 500%; sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma em atmosfera (b) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (c) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>; com pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma e em atmosfera (d) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (e) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>. ..... 88

<b>Figura 52</b> – Medidas de indentação instrumentada para o aço ASTM F138 com e sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma; com carga máxima de (a) 50 mN; (b) 2 mN. ....	93
<b>Figura 53</b> - Medidas de módulo de elasticidade e dureza para o aço ASTM F138 (a) sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> ; e (b) com pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> . ....	94
<b>Figura 54</b> – Gráfico Tensão de engenharia x Deformação do aço ASTM F138.95	
<b>Figura 55</b> – Curva S-N para amostra do aço ASTM F138 sem tratamento e com e sem pré-tratamento de shot peening com cobertura de 500% e com nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> . ....	96
<b>Figura 56</b> - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição (a) sem tratamento, (b) sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> , e (d) com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> , ensaiados a 416 MPa; e c) sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> , e (e) com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma em atmosfera 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub> , ensaiados a 485 MPa. ....	98
<b>Figura 57</b> - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição sem tratamento ensaiados a 485 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de nucleação e propagação de trinca, (c) 2, região intermediária com características de rasgamento e (d) 3, região de fratura com a presença de alvéolos. ....	100
<b>Figura 58</b> - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma a 75% N <sub>2</sub> ensaiado a 416 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de nucleação e propagação de trinca, (c) 2, região com a formação de lamelas e (d) 3, região de fratura com a presença de alvéolos. ....	101
<b>Figura 59</b> - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição com pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma a 75% N <sub>2</sub> ensaiado a 416 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de nucleação de trinca, (c) 2, região de propagação de trinca e (d) 3, região intermediária com características de rasgamento e presença de poucos alvéolos. ....	102
<b>Figura 60</b> - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma a 75% N <sub>2</sub> ensaiado a 485 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de propagação de trinca, (c) região 2, nucleação de trinca e (d) região 3, região intermediária com características de rasgamento e presença de alvéolos profundos. ....	103
<b>Figura 61</b> - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição com pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma	

a 75% N<sub>2</sub> ensaiado a 485 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de nucleação e propagação de trinca, (c) 2, região intermediária com características de rasgamento, (d) 3, região de nucleação e propagação de trinca, (e) 4, região de nucleação e propagação de trinca com a formação de lamelas, e (f) 5, região de nucleação e propagação de trinca, sendo possível observar formação de alvéolos e região de fratura. .... 104

**Figura 62-** Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço ASTM F138 com (a) formação de lamelas e (b) formação de alvéolos na região de fratura. .... 105

**Figura 63-** Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço F138 após ensaio de fadiga na condição sem tratamento ensaiados a 485 MPa com (a) formação de dimples profundos e (b) formação de dimples profundos na região de fratura. .... 106

**Figura 64-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície lateral do corpo de prova do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga a 485 MPa na condição (a) 75N<sub>2</sub> e (b) SP-75N<sub>2</sub>. .... 108

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1. JUSTIFICATIVA.....	15
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....</b>	<b>17</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
3.1. APLICAÇÃO DE METAIS EM BIOMATERIAIS.....	18
3.2. AÇO ASTM F138.....	19
3.3. FADIGA .....	23
3.4. <i>SHOT PEENING</i> .....	24
3.5. NITRETAÇÃO A PLASMA.....	26
3.6. TENSÃO RESIDUAL.....	28
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
4.1. MATERIAIS .....	31
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	32
4.2.1. PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA DE AMOSTRA.....	32
4.2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	32
4.2.3. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	33
4.2.4. TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE <i>SHOT PEENING</i> .....	33
4.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	34
4.2.6. FEIXE DE ÍONS FOCALIZADO (FIB).....	34
4.2.7. MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER.....	35
4.2.8. TENSÃO RESIDUAL .....	35
4.2.9. MICRODUREZA .....	36
4.2.10. NITRETAÇÃO A PLASMA.....	37
4.2.11. NANOINDENTAÇÃO.....	39
4.2.12. ENSAIOS MECÂNICOS.....	40
4.2.13. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X - XPS .....	43
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
5.1. TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE <i>SHOT PEENING</i> .....	44
5.1.1. AÇO INOXIDÁVEL ASTM F138.....	44
5.1.2. CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL .....	46
5.1.3. CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE DEFORMAÇÃO .....	51
5.2. TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE NITRETAÇÃO A PLASMA .....	54
5.2.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIE .....	54
5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE .....	77
5.2.3. CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE DEFORMAÇÃO .....	84
5.2.4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	91
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>109</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>111</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>112</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Mecanismos relacionados com fadiga são a causa da maior parte das falhas em implantes médicos metálicos. Apesar de apresentar elevada resistência à corrosão, importante propriedade para aplicação em biomateriais, o aço 316L pode apresentar baixa dureza, resistência ao desgaste e à fadiga, podendo seus implantes metálicos sofrer falhas prematuras (YILDIZ *et al.*, 2011). O aço inoxidável 316L deve ser aprimorado para garantir melhores resultados em aplicações biomédicas. O baixo custo associado a essas ligas torna sua utilização ainda vigente em diversos implantes temporários e alguns implantes permanentes. A utilização dos implantes de aço 316L temporários não invalida a possibilidade de falhas prematuras provenientes principalmente de imperfeições de acabamento. Ou seja, a falha por fadiga em aços 316L pode ser minimizada em implantes com tratamentos superficiais (CHEN *et al.*, 2015).

Dentre as medidas para minimizar falhas por fadiga se encontram os tratamentos que reduzem a nucleação de trincas e os locais concentradores de tensões, que podem iniciar trincas (KUNČICKÁ *et al.*, 2017). Yildiz *et al.* relatam que o aumento das tensões residuais compressivas e da dureza da superfície aumentam a vida em fadiga dos materiais, pois a presença de uma camada fina e dura previne a deformação plástica. O movimento das bandas de escorregamento ocorre em níveis muito elevados de tensão. Se o movimento das bandas de escorregamento for reduzido, a resistência à nucleação de trincas aumenta (YILDIZ *et al.*, 2011).

Estruturas nanocristalinas estão sendo procuradas por pesquisadores devido à expectativa de obtenção de melhores propriedades. Atualmente, algumas falhas em materiais (fadiga, fadiga por *fretting*, corrosão e desgaste) estão relacionadas com a estrutura e propriedades da superfície do material. Em fadiga, estruturas nanocristalinas apresentam melhores desempenhos de modo global. Dessa forma, processos de nanocristalização visam aprimorar o desempenho de superfícies metálicas sem modificação química. A modificação da microestrutura por deformação plástica severa é uma das alternativas para obtenção de superfícies nanocristalizadas. A base do método consiste em aumentar a energia livre dos policristais e gerar defeitos e contornos de grão em processos como *shot peening* severo. *Shot peening*, também conhecido como

jateamento com granalhas, é um processo muito conhecido para melhorar a performance de componentes em diversas condições, como fadiga (FARD *et al.*, 2009).

Outro tratamento superficial utilizado para minimizar falhas em aços inoxidáveis austeníticos é a nitretação a plasma. A nitretação a plasma produz camadas superficiais altamente resistentes, compostas por solução sólida de nitrogênio supersaturada. O processo de nitretação induz o alojamento de átomos intersticiais na estrutura austenítica, elevando a dureza dessa série de aços inoxidáveis. O tratamento gera tensões compressivas na superfície do aço. Dessa forma, o tratamento melhora a resistência ao desgaste e à fadiga (KUNČICKÁ *et al.*, 2017).

Baseado em modificação de superfície, como nos processos de nitretação a plasma (JAYALAKSHMI *et al.*, 2017), estudos mostram que o tratamento precedido de *shot peening* severo pode influenciar positivamente a difusão nos processos de nitretação (CHEMKHI *et al.*, 2013; FERNANDES *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2010; KIKUCHI *et al.*, 2010; LALEH *et al.*, 2010; RANAWARE *et al.*, 2016). Buscando minimizar as falhas por fadiga, neste trabalho estudou-se a influência da formação de camada nitretada na superfície do aço inoxidável 316L ASTM F138 formada pelo processo de nitretação a plasma em baixa temperatura, precedido por pré-tratamento de *shot peening*.

### **1.1. Justificativa**

A avaliação de camadas híbridas em aços inoxidáveis austeníticos se faz presente na literatura. Tsujikawa *et al.* apresentam em seu trabalho o estudo da camada híbrida de cementação a plasma e *shot peening* por partículas finas nos aços 304 e 316 (TSUJIKAWA *et al.*, 2013). No trabalho de Menezes *et al.*, ocorre o estudo do *shot peening* antes da cementação e nitretação a plasma em aços 316L (MENEZES *et al.*, 2017).

A avaliação de camadas híbridas, compostas por *shot peening* seguido de nitretação a plasma em aços inoxidáveis austeníticos, também se faz presente na literatura. Jayalakshmi *et al.* apresentam em seu artigo o estudo do aço 316L submetido a *shot peening* em diferentes coberturas, seguido de nitretação a plasma, para estudar a extensão da nanocristalização, a espessura

da camada nitretada obtida após o tratamento duplex (ou camada híbrida) e a redução da temperatura de nitretação. O aumento na cobertura de *shot peening* aumenta a extensão da nanocristalização, o que melhora a cinética da nitretação a plasma. A dureza da camada tratada aumenta com a aplicação de *shot peening* e com a nitretação a plasma (JAYALAKSHMI *et al.*, 2017). Biehler *et al.* apresentam estudos dos aços austeníticos 304 L e 316L submetidos a *shot peening* para transformação de fase e aumento de defeitos. Após o tratamento mecânico, os aços passaram por nitretação a plasma, com objetivo de estudar as fases e microestrutura formada, e as propriedades de difusão do plasma em função da microestrutura e os resultados de resistência a corrosão (BIEHLER *et al.*, 2017a; BIEHLER *et al.*, 2017b). Por sua vez, Shen *et al.* apresentam *shot peening* convencional em aço 304 como tratamento antes da nitretação a plasma, avaliando os efeitos do *shot peening* na microestrutura, dureza e propriedades de corrosão. O *shot peening* melhora a taxa de difusão do nitrogênio e leva ao aumento da espessura da camada nitretada (SHEN *et al.*, 2010).

Dessa forma, a literatura apresenta contribuições relacionadas ao processo de nitretação a plasma em aços 316L, à avaliação das propriedades de fadiga em aços, efeitos de camadas híbridas em aços inoxidáveis austeníticos e à utilização de técnicas de *shot peening* como pré tratamentos para o seguinte processo de nitretação a plasma em aços inoxidáveis austeníticos. Adicionalmente às contribuições existentes, é fundamental entender o mecanismo de modificação de superfície de aços especiais como o aço inoxidável ASTM F138 nitretado a plasma em baixa temperatura e longos períodos, após pré-tratamento de *shot peening*, e avaliação da sua influência nas propriedades de fadiga do material.

## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi estudar a influência que o pré-tratamento de *shot peening* exerce no mecanismo de nitretação a plasma da superfície do aço inoxidável ASTM F138 e sua influência nas propriedades de fadiga do material.

### 2.1. Objetivos específicos:

- i) Realização de modificação da superfície do material após tratamento de superfície de *shot peening* seguido de nitretação a plasma;
- ii) Estudo da indução de tensões residuais na superfície e em profundidade do aço inoxidável ASTM F138 após tratamento de superfície;
- iii) Análise da formação de fases e mudanças microestruturais na superfície do aço inoxidável ASTM F138 após tratamento de superfície;
- iv) Avaliação do comportamento mecânico sob fadiga do aço inoxidável ASTM F138 após tratamento de superfície;
- v) Análise comparativa das modificações químicas, mecânicas e microestruturais do aço inoxidável ASTM F138 após tratamento de superfície nas condições sem tratamento (apenas polido), nitretado a plasma e com *shot peening* seguido de nitretação a plasma.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aplicação de Metais em Biomateriais

Os metais possuem vasta área de aplicação, incluindo as indústrias automobilística, aeronáutica e eletrônica. A utilização de metais na indústria biomédica foi motivada pela necessidade de reparação óssea, como a fixação de ossos. Dessa forma, implantes metálicos ganharam espaço na área médica em aplicações temporárias, como placas, pinos e parafusos, e em aplicações permanentes, como em reparação total de articulações. Apesar da grande disponibilidade de metais e ligas, apenas alguns tipos de materiais podem ser destinados a aplicações biomédicas. Algumas características são necessárias para esse tipo de aplicação, como a biocompatibilidade. A biocompatibilidade de materiais pode ser classificada de acordo com sua citotoxicidade, carcinogênese, mutagênese, alergenicidade, trombogênese e outros. Os materiais utilizados em aplicações biomédicas também são chamados de biomateriais e, segundo a ciência dos materiais, podem ser definidos como materiais biocompatíveis, naturais ou sintéticos, utilizados para reparar ou auxiliar parte de um órgão ou tecido, enquanto está em íntimo contato com este. Outras definições para o termo podem ser encontradas, porém, na comunidade científica, o termo prevalece descrito como material que permanece em íntimo contato com tecidos vivos (CHEN *et al.*, 2015).

Alguns aços inoxidáveis (placas, parafusos, hastes de prótese de quadril), ligas de titânio (parafusos e hastes de prótese de quadril), ligas de cobalto (reparo total de articulações) e ligas de magnésio (implantes ortopédicos reabsorvíveis) são exemplos de materiais usados em aplicações biomédicas, cuja ordem crescente de biocompatibilidade é dada por: 316L < CoCrMo < Ti-6Al-4V (YILDIZ *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2015; MARUYAMA *et al.*, 2013). O aço inoxidável, as ligas de titânio e as ligas cobalto-cromo são os materiais mais utilizados em reposição de articulações devido às suas propriedades mecânicas, como ductilidade. As ligas cobalto-cromo e os aços inoxidáveis possuem algumas limitações, como baixa resistência a corrosão. Os aços inoxidáveis da

série 316L possuem vasta aplicação em placas, parafusos, fios e componentes femorais e tibiais (KUNČICKÁ *et al.*, 2017).

A perda de implantes metálicos em substituições pode ocorrer por diversos motivos, dentre os quais se encontram: elevado módulo elástico, baixa habilidade de osteointegração, resistência ao desgaste, fadiga, corrosão e baixa biocompatibilidade. O módulo elástico do osso se encontra entre 5 e 30 GPa. Para os implantes metálicos o módulo elástico é maior. A diferença entre os módulos pode gerar o efeito de “*Stress Shielding*”, que ocorre quando o implante suporta maiores carregamentos sem que haja ação do osso, causando atrofia por redução de massa óssea. Geralmente o módulo elástico está associado à porosidade, estrutura, fase e composição química, podendo estes serem modificados pela adição de elementos de liga e tratamentos termo mecânicos (KUNČICKÁ *et al.*, 2017).

### **3.2. Aço ASTM F138**

Os aços podem ser classificados de acordo com sua composição química (cromo e cromo-níquel) e estrutura cristalina. De acordo com a estrutura cristalina, os aços inoxidáveis podem ser separados em quatro categorias: ferrítico, com estrutura cúbica de corpo centrado; martensítico, com estrutura tetragonal; austenítico, com estrutura cúbica de faces centradas; e duplex (ferrítico e austenítico). Os aços martensíticos são utilizados na medicina para confecção de instrumentais cirúrgicos, devido à elevada dureza. Por sua vez, os aços austeníticos são utilizados em aplicações implantáveis (próteses) e não implantáveis (instrumentais cirúrgicos), devido à elevada resistência à corrosão. Os aços austeníticos são os únicos aplicáveis como biomateriais (implantáveis), por não apresentarem ferromagnetismo (CHEN *et al.*, 2015; KUNČICKÁ *et al.*, 2017; SUMITA *et al.*, 2004).

Os aços inoxidáveis pertencem a uma classe de aços que possuem em sua composição elevada porcentagem de cromo, entre 11 e 30 % em massa, além de porcentagens variadas de níquel. O primeiro implante de aço inoxidável em substituição total do quadril ocorreu em 1938, com a utilização de um aço rico em vanádio. O implante não possuía boa biocompatibilidade e então, a partir

da década de 50, foi iniciado o desenvolvimento de ligas superiores, como o aço 316L (KUNČICKÁ *et al.*, 2017; ROACH *et al.*, 2007).

O aço mais utilizado como biomaterial é o 316, no qual é atribuída a sigla L, indicativo de baixo carbono (*low carbon*), ou a sigla V, indicativo do processo de fabricação por fundição a vácuo (KUNČICKÁ *et al.*, 2017; ROACH *et al.*, 2007). Utilizado em implantes cirúrgicos devido ao baixo custo, o aço 316L também apresenta elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade (YILDIZ *et al.*, 2011).

Devido aos diferentes níveis de pH e concentrações de oxigênio, um implante pode sofrer corrosão em uma área e em outra permanecer inerte. A corrosão em fluidos corpóreos é acelerada na presença de íons aquosos, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, alguns aminoácidos e outros. O corpo humano é um ambiente agressivo para implantes metálicos, devido à presença de depósitos de íons metálicos e a pressão de oxigênio no corpo ser aproximadamente um quarto da pressão atmosférica, o que acelera a corrosão de implantes metálicos devido ao atraso na formação de uma camada passiva. A corrosão por pite é um mecanismo de corrosão no qual ocorre a formação de pequenos furos no metal e ocorre devido a exposição de uma pequena área não passiva (ânodo) em meio a uma grande região passiva (cátodo). A diferença de potencial entre as áreas gera ocorrência de corrosão galvânica nas regiões ativas (CHEN *et al.*, 2015; ASRI *et al.*, 2017).

O aço inoxidável 316L foi desenvolvido visando minimizar a corrosão por pite e a formação de fase ferrita ( $\alpha$ -Fe) (CHEN *et al.*, 2015). A adição de cromo na liga é realizada com objetivo de promover a formação de uma camada de óxido passiva, responsável pelo aumento na resistência à corrosão. O cromo também contribui na estabilização da fase austenita ( $\gamma$ -Fe), formando complexos com o níquel (CHEN *et al.*, 2015; KUNČICKÁ *et al.*, 2017; SUMITA *et al.*, 2004; ROACH *et al.*, 2007).

Dentre as possibilidades de elementos de liga, existem aqueles que podem desencadear alergias por toxicidade em altos níveis, como níquel, molibdênio, lítio, cobalto, cobre, cério, tungstênio e outros. Infelizmente nenhum metal é completamente atóxico ou inerte (YILDIZ *et al.*, 2011; ROACH *et al.*, 2007). O níquel pode se mostrar altamente tóxico ao corpo humano. Os aços inoxidáveis com maiores teores de níquel em sua composição geralmente

causam alergias crônicas e reações tóxicas no corpo humano, as quais são identificadas após longos períodos de implantação. A adição de níquel possui contribuição nas propriedades mecânicas da liga, através da estabilização da fase austenita, além de contribuir com a resistência à corrosão através da formação de filmes óxidos. Dentre os elementos utilizados para substituição de Ni, o nitrogênio é o mais adequado, pois sua solubilidade é relativamente elevada em aços austeníticos, promovendo a estabilização da fase austenita, aumenta a resistência à corrosão por pite e melhora as propriedades mecânicas do aço, como resistência à fadiga e dureza. O elevado teor de nitrogênio pode causar formação de nitretos de cromo nos contornos de grão da austenita, impactando negativamente a resistência à corrosão do aço, sendo assim adicionado abaixo de 0,9 % em massa (CHEN *et al.*, 2015; KUNČICKÁ *et al.*, 2017). A Tabela 1 apresenta algumas aplicações médicas do aço inoxidável austenítico 316L (ASTM F138).

**Tabela 1** - Algumas aplicações médicas do aço inoxidável austenítico 316L (ASTM F138).

<b>Dispositivo</b>	<b>Aplicação</b>
Pinos e parafusos de osso	Fixação interna de fraturas do osso cortical
Placas de osso embutidas	Fixação interna de haste e fraturas mandibulares: placa fina e estreita com entalhes e furos para fixação de parafusos.
Placas de osso	Fixação interna em fraturas perto das extremidades dos ossos que suportam maiores carregamentos: placas e hastes, unidade única ou composta.
Haste intramedular de osso	Fixação interna de ossos longos: tubos ou hastes sólidas.
Arames	Fixação interna de fragmentos de ossos para fraturas de eixos instáveis.
Instrumentação de coluna de Harrington	Tratamento de escoliose por aplicação de forças de correção e estabilização de segmentos tratados.
Prótese mandibular malha de arame	Reconstrução de mandíbula.
Fio de sutura	Fechamento de feridas, fixação de malha de arame em cranioplastia, reparação e realinhamento de mandíbula e de hérnia, reparação de tendão e nervo.
Prótese estapedial para reparo de orelha média	Substituição de estribos não funcionais.
Eletrodos e fios condutores	Eletrodos anódicos, catódicos e de detecção e fios de ligação: estímulo intramuscular, estímulo para crescimento ósseo, marcapasso cardíaco (cátodo), eletromiograma, eletroencefalograma e outros.
Caixa de marcapasso cardíaco	Embalagem hermética de eletrônicos e fonte de energia: capsula soldada.
Malha de arame	Reparo de hérnia inguinal, cranioplastia, cimento ósseo ortopédico.

Fonte: CHEN *et al.*, 2015.

### 3.3. Fadiga

Limite de resistência à fadiga se refere a máxima amplitude de tensão cíclica que pode ser aplicada a um material sem causar falha por fadiga. A resistência a fadiga dos materiais varia de acordo com a microestrutura, qualidade da superfície e condições de trabalho (carregamento) (CHEN *et al.*, 2015; KUNČICKÁ *et al.*, 2017). Materiais aplicados em implantes biomédicos devem apresentar segurança de tempo de vida em fadiga e resistência à fratura, de modo a não sofrerem danos prematuros. Imperfeições provenientes de heterogeneidades microestruturais, como partículas de segunda fase e impurezas, podem gerar defeitos em componentes metálicos. As regiões de defeitos são concentradoras de tensões e, quando submetido a esforços externos, podem ocasionar defeitos permanentes, como microtrincas. Uma trinca pode crescer sob condições normais de trabalho até sofrer falha catastrófica. Em resumo, uma tensão flutuante dentro do material pode levar a nucleação e crescimento de uma trinca que, quando atinge um tamanho crítico, leva à falha (CHEN *et al.*, 2015).

Como citado anteriormente, a nucleação da trinca por fadiga ocorre em regiões concentradoras de tensão, como defeitos de manufatura e defeitos microestruturais. No processo de fadiga, a etapa de nucleação consiste no número de ciclos necessários para desenvolver, nuclear ou formar a menor trinca detectável. A nucleação é resultado da deformação plástica localizada durante processos cíclicos. As regiões de deformação são denominadas bandas de deslizamento, típico de cristais cúbicos de faces centradas. As bandas de deslizamento consistem em planos de deslizamento, formando uma estrutura lamelar dividida periodicamente por matrizes de deslocamento. Algumas estruturas como precipitados, inclusões não metálicas e orientação cristalográfica de grãos podem afetar a morfologia das bandas de deslizamento.

Durante a fadiga, trincas se iniciam em baixas tensões e uma falha catastrófica pode ocorrer prematuramente. A vida em fadiga pode ser dividida em dois estágios. No primeiro estágio, uma trinca é iniciada na direção de deslizamento em um grão. No segundo estágio, ocorre a propagação da trinca, onde o crescimento da trinca por fadiga pode ser avaliado pela Lei de Paris. Quando a trinca é maior que o tamanho crítico, ocorre rápida propagação. No

processo de fadiga, a etapa de nucleação consiste no número de ciclos necessários para desenvolver, nuclear ou formar a menor trinca detectável.

A composição química é decisiva na determinação das propriedades de fadiga em aços inoxidáveis. Além do mais, a composição do filme passivo formado também é dependente da composição química da liga e do pH da solução. Para aços inoxidáveis, a composição da camada passiva (duplex) é composta por uma camada interna fina, com regiões ricas em cromo em contato com o substrato metálico, e uma camada externa rica em ferro na interface entre o filme e o eletrólito (ANTUNES *et al.*, 2011). Apesar de apresentar elevada resistência à corrosão, o aço 316L possui baixa dureza e resistência ao desgaste. Para aprimorar suas propriedades tribológicas, o aço 316L pode ser submetido a alguns tratamentos superficiais, tais como, difusão termo-química, implantação iônica e deposição de filmes. Dentre os métodos, a nitretação é uma das mais conhecidas (YILDIZ *et al.*, 2011).

### **3.4. Shot peening**

*Shot peening* é um tratamento mecânico de superfície no qual diversas esferas pequenas são aceleradas e lançadas na superfície do material para provocar vários tipos de impactos, com uma quantidade de energia suficiente para causar deformação plástica. Pode ser utilizado em casos em que é desejado o retardo da falha por fratura. O tratamento de *shot peening* tem objetivo principal de induzir tensões residuais compressivas na superfície do material, gerando aumento da dureza (FARD *et al.*, 2009; JAYALAKSHMI *et al.*, 2017; POUR-ALI *et al.*, 2017). Devido ao aumento do interesse em materiais nanoestruturados, processos de deformação plástica severa como *shot peening* também podem ser utilizados para gerar nanocristalização de superfícies (RANAWARE *et al.*, 2016; UNAL *et al.*, 2014; UNAL *et al.*, 2015). A esse processo é dado o nome de *shot peening* severo (UNAL *et al.*, 2014; JAYALAKSHMI *et al.*, 2017; HASSANI-GANGARAJ *et al.*, 2015; BAGHERI *et al.*, 2009). No *shot peening* convencional a cobertura ocorre entre 100 e 200%, enquanto que coberturas acima de 650% são geralmente consideradas como *shot peening* severo (JAYALAKSHMI *et al.*, 2017). O efeito do *shot peening* na melhoria das propriedades dos materiais está relacionado com a indução de

tensões residuais compressivas. Devido ao aumento de discordâncias e defeitos a trinca encontrará maior dificuldade em se deslocar (FARD *et al.*, 2009).

Processos de deformação plástica severa estão sendo objetos de pesquisa pela formação de grãos ultrafinos na superfície de diversos materiais metálicos, como os aços. A característica comum dos processos por deformação plástica severa é interligar elevada deformação plástica com elevadas taxas de deformação na superfície dos materiais. No início do processo há criação de áreas de grande densidade de discordâncias. Após altas taxas de deformação, mais discordâncias são criadas e a evolução da estrutura ocorre pela recombinação e rearranjo de discordâncias e a formação de subgrãos (POUR-ALI *et al.*, 2017). O conceito da nanocristalização por *shot peening* consiste no processo de bombardeamento de nucleação de alta energia na superfície do substrato, formando picos e vales. As colisões mudam de apenas uma para diversas direções, o que pode ser favorável para o acúmulo de discordâncias. Diferentes processos de *shot peening* podem gerar camadas com diferentes características, considerando profundidade, dimensão dos cristais e propriedades microestruturais (*shot blasting, air blast shot peening, ultrasonic shot peening, surface nanocrystallization and hardening* e *high energy shot peening*). No *air blast shot peening* as esferas são projetadas com o auxílio de ar comprimido. A camada nanocristalina é produzida quando esferas de maiores velocidades e maiores coberturas do que o processo convencional são aplicadas. Geralmente o impacto é perpendicular e a velocidade das esferas controlada. Os parâmetros que mais afetam esse processo são a pressão do ar e tamanho e o material da esfera. O *high energy shot peening* utiliza baixa frequência e esferas maiores. Toda a superfície do material é bombardeada com partículas de alta energia e a camada nanocristalizada ocorre com diferentes coberturas (FARD *et al.*, 2009).

*Shot peening* é utilizado para diversas aplicações na indústria automotiva e aeronáutica. Em implantes cirúrgicos a técnica também é utilizada, geralmente com o objetivo de aumentar a rugosidade da superfície, garantindo melhor adesão do implante. Os aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis, como 304L e 316L podem apresentar uma transformação de fase induzida por deformação, formando a fase  $\alpha'$  – martensita. A transformação de fase ocorre

pela interseção de maclas em deformação plástica severa, devido à baixa energia de falha de empilhamento dos aços inoxidáveis austeníticos. A reatividade química da superfície pode aumentar após processo de *shot peening*, através do refinamento de grão. Um grande número de contornos de grão com defeitos pode agir como canais de difusão. A difusão é maior para a fase martensita do que para a fase austenita (MENEZES *et al.*, 2017; BIEHLER *et al.*, 2017a).

A estrutura formada pela aplicação de deformação plástica severa acompanhada de nanocristalização pode ser classificada como *top-down*, composta por uma camada nanoestruturada na superfície e um *bulk* de grão maiores (UNAL *et al.*, 2014). A utilização de *shot peening* severo para obter uma camada ultrafina na superfície dos metais possui importante efeito sobre as propriedades de dureza, corrosão, tribologia e propagação de trincas geradas por fadiga (UNAL *et al.*, 2014; UNAL *et al.*, 2015). O efeito de inserção de tensões residuais compressivas por *shot peening* promove retardo da falha de componentes por fadiga e sob carregamentos dinâmicos. O *shot peening* severo apresenta melhores resultados quanto a resistência à corrosão dos materiais quando comparado aos efeitos do *shot peening* convencional (UNAL *et al.*, 2015). O problema do processo é a rugosidade superficial (POUR-ALI *et al.*, 2017; RANAWARE *et al.*, 2016; UNAL *et al.*, 2015). A utilização da técnica em baixa velocidade de bombardeamento (entre 1 e 20 m/s) e longa duração (entre 8 e 40 horas) é aparentemente efetiva na obtenção de camadas nanocristalinas com menores rugosidades (RANAWARE *et al.*, 2016).

### **3.5. Nitretação a plasma**

Nitretação é um tratamento de modificação superficial para aumentar a dureza da superfície de metais, introduzindo nitrogênio ativo na superfície para posterior difusão no *bulk* (YILDIZ *et al.*, 2011). A nitretação a plasma é um método efetivo para aumentar a dureza e a resistência ao desgaste de aços inoxidáveis austeníticos (YILDIZ *et al.*, 2011; SHEN *et al.*, 2010; RANAWARE *et al.*, 2016; MENEZES *et al.*, 2017). A formação da fase austenita expandida, pela presença de nitrogênio em solução sólida, leva ao aumento da dureza na superfície dos aços inoxidáveis austeníticos (MENEZES *et al.*, 2017). A

eficiência da nitretação a plasma em aços austeníticos é menor do que em outros aços, devido ao menor coeficiente de difusão do nitrogênio na fase austenita. Dessa forma, são desenvolvidos métodos para melhorar a nitretação em aços austeníticos. A utilização de plasma, por exemplo, acelera a nitretação pelo aumento da energia do íon e da densidade do fluxo das espécies (SHEN *et al.*, 2010). A nitretação transforma a fase austenita em nitretos e fase S, também denominada austenita expandida, o que aumenta a dureza da camada nitretada. Existem algumas desvantagens na nitretação a plasma. A espessura da camada nitretada geralmente é pequena. A temperatura utilizada em nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos está entre 375°C e 450°C (RANAWARE *et al.*, 2016). O processo de nitretação a plasma em baixas temperaturas aumenta a dureza da superfície, sem promover deterioração da resistência à corrosão nesses aços (MENEZES *et al.*, 2017; TSUJIKAWA *et al.*, 2013). Devido ao baixo coeficiente de difusão do nitrogênio na fase austenita nessas temperaturas, longas durações de tratamento, entre 8 e 40 horas, são utilizadas para atingir a espessura da camada nitretada desejada. Em maiores temperaturas ocorre a precipitação de CrN, reduzindo a disponibilidade de Cr em solução sólida na fase austenita (RANAWARE *et al.*, 2016; BIEHLER *et al.*, 2017b). A austenita expandida, formada durante a nitretação, pode se decompor em nitretos de ferro e cromo quando tratada termicamente por longos períodos de tempo durante a nitretação, reduzindo a resistência à corrosão da liga. Para evitar a formação de precipitados, são utilizados processos de nitretação em baixas temperaturas por curtos períodos de tempo. Porém, em baixas temperaturas a difusão do nitrogênio diminui, resultando na necessidade de maiores tempos de tratamento (RANAWARE *et al.*, 2016).

Sabe-se que a taxa de difusão de um elemento é afetada pela temperatura e pela energia de ativação de difusão. Materiais submetidos a deformação plástica severa antes de serem submetidos a processos de nitretação a plasma têm a energia de ativação do nitrogênio reduzida e, conseqüentemente, menores temperaturas de nitretação são requeridas (SHEN *et al.*, 2010). Dessa forma, uma das alternativas para aumentar a difusão do nitrogênio durante a nitretação a plasma é a utilização de pré-tratamentos baseados em deformação plástica severa de superfícies. A elevada cinética de

nitretação geralmente está associada com a abundância de contornos de grão e outros defeitos como discordâncias, que aumentam a difusividade de átomos de nitrogênio (CHEMKHI *et al.*, 2013; FERNANDES *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2010; KIKUCHI *et al.*, 2010; LALEH *et al.*, 2013; RANAWARE *et al.*, 2016). Muitos autores observaram efeitos positivos da nanocristalização de superfícies por deformação na cinética de subseqüentes tratamentos de nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos (JAYALAKSHMI *et al.*, 2017; ALUSAMY *et al.*, 2013; BORGIOLI *et al.*, 2016; BOTTOLI *et al.*, 2015; CHEMKHI *et al.*, 2013).

### 3.6. Tensão Residual

Tensões residuais são formadas quando um material é submetido a deformação plástica não homogênea, devido a processos de natureza plástica, como trabalhos a frio e modificações de superfície (YONEZU *et al.*, 2015). Tensão residual pode ser definida como uma tensão internamente ao material após retirada a aplicação de uma carga externa. Por convenção, a tensão residual pode ser classificada de acordo com a sua natureza, podendo ser trativa ou compressiva. Quando trativa, estão presentes forças de tração e lhe é atribuído o sinal positivo,  $+\sigma$ . Por sua vez, para tensões compressivas estão presentes forças de compressão e lhe é atribuído o sinal negativo,  $-\sigma$  (OLIVEIRA, 2016).

Tensões residuais podem induzir nucleação de trincas de fadiga, resultando em danos severos (YONEZU *et al.*, 2015). A presença de tensões residuais compressivas na superfície dos materiais é benéfica em relação ao aumento da vida em fadiga, pelo aumento da resistência para nucleação e propagação de trincas. Tensões residuais compressivas causam efeito de enclausuramento, então o campo de tensões ao redor de trincas pode ser bastante reduzido, independente do tamanho da trinca (SUN *et al.*, 2018; TAKAKUWA *et al.*, 2012). A camada superficial gerada pelo tratamento mecânico pode melhorar a resistência do material, devido ao aumento do limite de escoamento. A deformação plástica em materiais policristalinos pode gerar desorientação intergranular e aumentar o espalhamento da orientação de grãos (GOS - *grain orientation spread*) (SUN *et al.*, 2018).

Técnicas de engenharia de superfícies são amplamente utilizadas para modificar propriedades de superfície dos materiais, através de tratamentos térmicos, mecânicos e químicos. A maior parte das técnicas de tratamento de superfícies estão associadas com a indução de tensão residual em profundidade, podendo trazer efeitos favoráveis ou prejudiciais na performance dos materiais e componentes sob certas condições de trabalho (BOTTOLI *et al.*, 2015). *Shot peening* e *laser peening* são técnicas que podem ser aplicadas para induzir tensões residuais compressivas na superfície dos materiais. Dependendo do tipo de tratamento, pode ocorrer geração de transformação martensítica e elevar demasiadamente a rugosidade superficial. Em alguns tipos de tratamento, a transformação martensítica pode ocorrer em aços 316L devido a elevada estabilidade da fase austenita (TAKAKUWA *et al.*, 2012).

Outras técnicas em que é observado crescente interesse são baseadas em tratamentos de superfícies com processos gasosos de baixa temperatura de aços inoxidáveis, pois quando comparado com processos já existentes, essas técnicas permitem melhora significativa da resistência à fadiga e ao desgaste, sem interferir na resistência à corrosão. A melhora nas propriedades de superfície dos materiais após nitretação de baixa temperatura, como nitretação, nitrocarbonetação ou carbonetação, ocorre devido a dissolução de grande quantidade de nitrogênio e/ou carbono na matriz do aço austenítico, formando uma solução sólida supersaturada, conhecida como austenita expandida. A concentração intersticial em profundidade dos átomos de carbono e nitrogênio tem sido relatada para guiar o desenvolvimento de maiores valores de tensão residual compressiva próxima a região paralela da superfície do material (BOTTOLI *et al.*, 2015).

Difração de raios X é amplamente utilizada para dimensionar tensões residuais (YONEZU *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2016). A composição de tensões induzidas é geralmente avaliada por métodos de difração por ângulo-dispersão, usando a radiação proveniente de tubos convencionais de raios X. A variação do espaçamento local, como consequência dos gradientes de composição, tensão e densidade de falha de empilhamento, pode ter efeitos significativos nos resultados obtidos na determinação das tensões residuais. Medidas de raios X permitem a determinação dos estados de tensão na fase cristalina pela medida

da variação do espaçamento interplanar, medidas pela posição angular dos feixes de raios X difratados. A variação da distância interplanar está relacionada com a deformação, a partir da qual a tensão pode ser calculada. Em materiais policristalinos, apenas os cristalitos com planos normais da rede paralelos ao vetor de difração podem contribuir para a intensidade difratada. A contribuição de certa profundidade abaixo da superfície depende da intensidade absorvida e difratada (OLIVEIRA, 2016; BOTTOLI *et al.*, 2015).

O método convencional “ $\sin^2\psi$ ”, usando geometria simétrica Bragg-Brentano, leva a uma variação significativa da informação de profundidade dos raios X com a inclinação do ângulo. Se um perfil de profundidade do espaçamento de rede ocorre como consequência da composição e/ou de um perfil de tensões, o método convencional “ $\sin^2\psi$ ” combina os espaçamentos da rede obtidos experimentalmente, para diferentes profundidades de informação na determinação de tensões. Essa variação leva a geração de valores de tensões fictícios, também chamados de tensões fantasma, adicionalmente ao real valor de tensão, que precisam ser considerados e introduzidos na avaliação de dados. Alternativamente, a influência de tensões fictícias pode ser reduzida pela escolha adequada de geometria de medição (YONEZU *et al.*, 2015; BOTTOLI *et al.*, 2015).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

O material utilizado na pesquisa foi o aço inoxidável austenítico ASTM F138, gentilmente cedido pela Villares Metals S.A. A composição química nominal do aço e a tolerância acima e abaixo dos limites da composição são apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente, de acordo com a norma ASTM F138-19, *Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673)*.

O material foi obtido em barras (Figura 1) com seção transversal circular de diâmetro 19,05 mm, fundido por forno elétrico a arco, refinado em forno panela e desoxidado em VOD (*vacuum oxygen decarburization* - descarbonetação a vácuo com oxigênio). O metal líquido foi lingotado convencionalmente. Sequencialmente, foi realizada a homogeneização em alta temperatura dos lingotes e, em seguida, laminação a quente. Após a laminação, o material passou por tratamento térmico de solubilização e acabamento por descacadeira e retífica.

**Tabela 2** - Composição química nominal (% em massa) do aço ASTM F138.

Aço	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Co	N	C	P	S	Fe
<b>ASTM F138</b>	17.00-19.00	13.00-15.00	2.25-3.00	2.00	0.75	0.50	0.10	0.10	0.030	0.025	0.010	bal.

Fonte: Modificado de ASTM F138.

**Tabela 3** – Tolerância acima e abaixo dos limites de composição química ( $\pm$  % em massa) do aço ASTM F138.

Aço	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Co	N	C	P	S
<b>ASTM F138</b>	0.20	0.15	0.10	0.04	0.05	0.03	0.01	0.01	0.005	0.005	0.005

Fonte: Modificado de ASTM F138.

**Figura 1** – Aço inoxidável austenítico ASTM F138 em barras, com seção transversal circular de diâmetro 19,05 mm.



Fonte: Autor.

## **4.2. Procedimento experimental**

### **4.2.1. Preparação metalográfica de amostra**

As amostras foram cortadas do material como recebido em discos de 3 mm de espessura. Na sequência foram submetidas a lixamento mecânico com lixas de SiC da grana 220 até 1200, polidas com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e sílica coloidal de 0,04  $\mu\text{m}$ , seguidas de limpeza com álcool, lavadas com água destilada e secas com soprador térmico.

### **4.2.2. Composição química**

A caracterização química do material foi realizada a partir das amostras, por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) com equipamento Shimadzu, modelo EDX-720, localizado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares (CCTM-IPEN). O ensaio realizado no vácuo, com colimador a 10 mm. Os teores de carbono e enxofre foram determinados por combustão, utilizando analisador de carbono e enxofre LECO, modelo CS- 444, localizado no Centro de Química e Manufaturados do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (CQuiM-

IPT). Para a análise, foi utilizada uma amostra do material como recebido, com aproximadamente 5 centímetros de espessura.

O material foi caracterizado a partir das amostras por difração de raios X por meio de um difratômetro da marca Rigaku, modelo multiflex, instalado no CCTM-IPEN. Foram utilizados ângulos de 20° a 120°, para aço austenítico, com fonte de radiação Cu K $\alpha$ .

#### 4.2.3. Microscopia óptica (MO)

A caracterização do material foi realizada por microscopia óptica com o equipamento Olympus, localizado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CCTM-IPEN). Para observar a microestrutura, as amostras após a preparação metalográfica descrita em 4.2.1, foram submetidas a ataque químico com água régia (HCl P.A. + HNO<sub>3</sub> 65% + H<sub>2</sub>O) conforme a Norma ASTM E407-99, *Etchants for metals*. Para revelar os contornos de grão, as amostras foram submetidas a ataque eletrolítico a 3 V dc por 60 segundos, em solução de ácido nítrico (60 mL HNO<sub>3</sub> 65% + 40 mL H<sub>2</sub>O), 3 V dc.

#### 4.2.4. Tratamento de superfície de *shot peening*

O *shot peening* foi realizado com o equipamento POLO-AR do tipo *Air-blasting*, com pressão no bico de 5 bar, velocidade de 70 m/s, potência mínima requerida de 25 kW e fluxo de abrasivo 671 kg/h. Foram utilizadas granalhas do tipo AC20, com granulometria de 0,30 – 0,08 mm e dureza de 235 HV, sendo realizadas três diferentes coberturas de *shot peening*, classificadas como 100%, 500% e 1000%. A classificação foi baseada no tempo de tratamento de uma superfície da amostra após preparação completamente tratada (jateada) quando observada a olho nu, que foi correspondente a 3 segundos. Dessa forma, as classificações 100%, 500% e 1000% correspondem aos tempos de *shot peening* de 3, 15 e 30 segundos de tratamento, respectivamente. O *shot peening* foi realizado com apoio da SintoKogio. As amostras submetidas ao tratamento são apresentadas na Figura 2.

**Figura 2** – Amostras de aço inoxidável austenítico ASTM F138 em porta amostra para tratamento de superfície de *shot peening* tipo *air blasting*.



Fonte: autor.

Após o tratamento, as amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal de varredura a laser. Também foram obtidas tensão residual na superfície, microdureza Vickers e feixe de íons focalizado (FIB). A descrição dos procedimentos, com exceção da microscopia óptica já descrita anteriormente, se encontra a seguir.

#### 4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização foi realizada na superfície das amostras após tratamento, com microscópio Philips XL30, localizado no CCTM-IPEN. Foi realizada análise da seção transversal das amostras para identificação da morfologia da camada deformada obtida após *shot peening*. Assim, as amostras foram cortadas ao meio, embutidas a quente em baquelite e preparadas metalograficamente.

#### 4.2.6. Feixe de íons focalizado (FIB)

A caracterização por feixe de íons focalizado (FIB) foi realizada com microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 400, localizado no IPT. A análise é realizada a partir de uma lâmina transversal do material tratado para identificação da morfologia da camada deformada obtida após *shot peening*. O

ensaio foi realizado apenas para amostra com cobertura de *shot peening* de 500%, que apresentou maior tensão residual na superfície.

#### 4.2.7. Microscopia confocal de varredura a laser

A caracterização da morfologia da superfície por microscopia confocal de varredura a laser foi realizada com microscópio Olympus LEXT OLS4100, localizado no laboratório LS07 da Universidade Federal do ABC (UFABC). Também pelo microscópio a rugosidade foi analisada. Foram avaliadas 3 faixas de rugosidade para cada condição, com auxílio da função *Stitching*. Nessa etapa, uma imagem com ampliação 50× pode ser dividida em quadrados iguais com ampliação 500×. São obtidas imagens de cada quadrado e, ao fim do processo, ocorre reconstrução da imagem inicial (50×) com resolução 500×. O parâmetro utilizado para medida de rugosidade foi  $R_y$ , que é a máxima distância entre o pico e o vale no comprimento de avaliação.

#### 4.2.8. Tensão residual

Para a realização das análises de tensão residual em superfície foi utilizado o difratômetro Rigaku, modelo Automate II com tubo de ânodo de Cromo, instalado no CCTM-IPEN, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. Para aplicação do método  $[\text{sen}] 2\psi$  foram utilizados: variação em  $\psi$  de  $-50^\circ$  a  $0^\circ$  com intervalos de  $10^\circ$ ; varredura em ângulo  $128,84^\circ$ , em referência ao plano (220), passo de  $0,2^\circ$ , razão de Poisson 0,29 e módulo de Young 193.000 MPa.

Para análise de tensão residual em profundidade, foram realizadas medições de tensão residual em camadas mais internas a partir do ataque químico superficial de água régia, da ordem de micrometros. Com auxílio de um micrômetro (Figura 3), as amostras foram medidas e retiradas camadas de aproximadamente 10 micrômetros.

**Figura 3** – Imagem de medida da espessura de uma amostra de aço inoxidável austenítico ASTM F138 em micrômetro após ataque químico superficial para análise de tensão residual em profundidade.



Fonte: Autor.

#### 4.2.9. Microdureza

A microdureza foi obtida com auxílio do microdurômetro Wilson Hardness, modelo VICKERS 432 SVD, com carga de 0,5 Kg e tempo de 15 segundos, localizado no LS07-UFABC (Figura 4). Foram obtidas aproximadamente 6 medidas para cada amostra e considerada a média.

**Figura 4** – Imagem de medida de microdureza superficial de uma amostra de aço inoxidável austenítico ASTM F138.

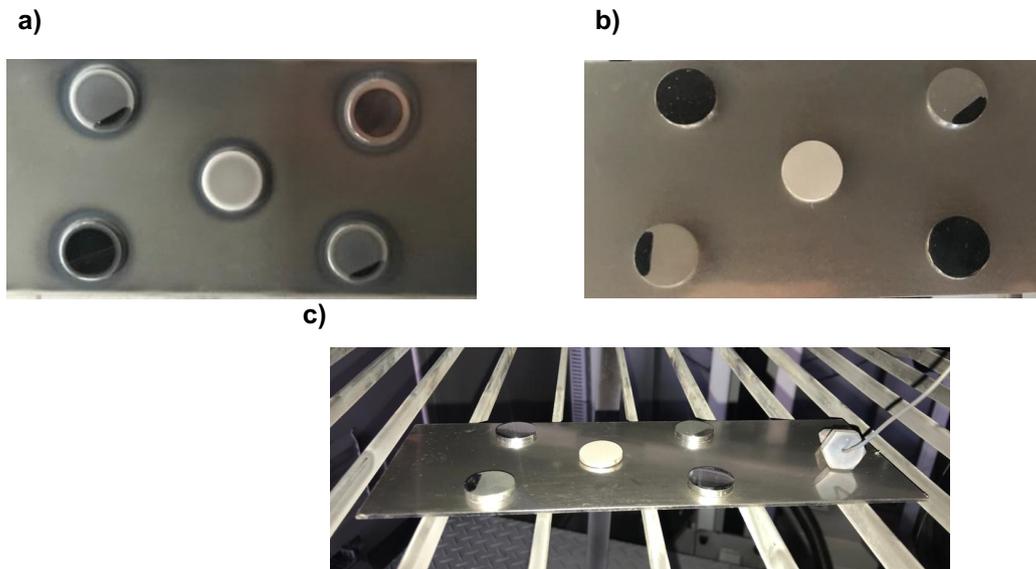


Fonte: Autor.

#### 4.2.10. Nitretação a plasma

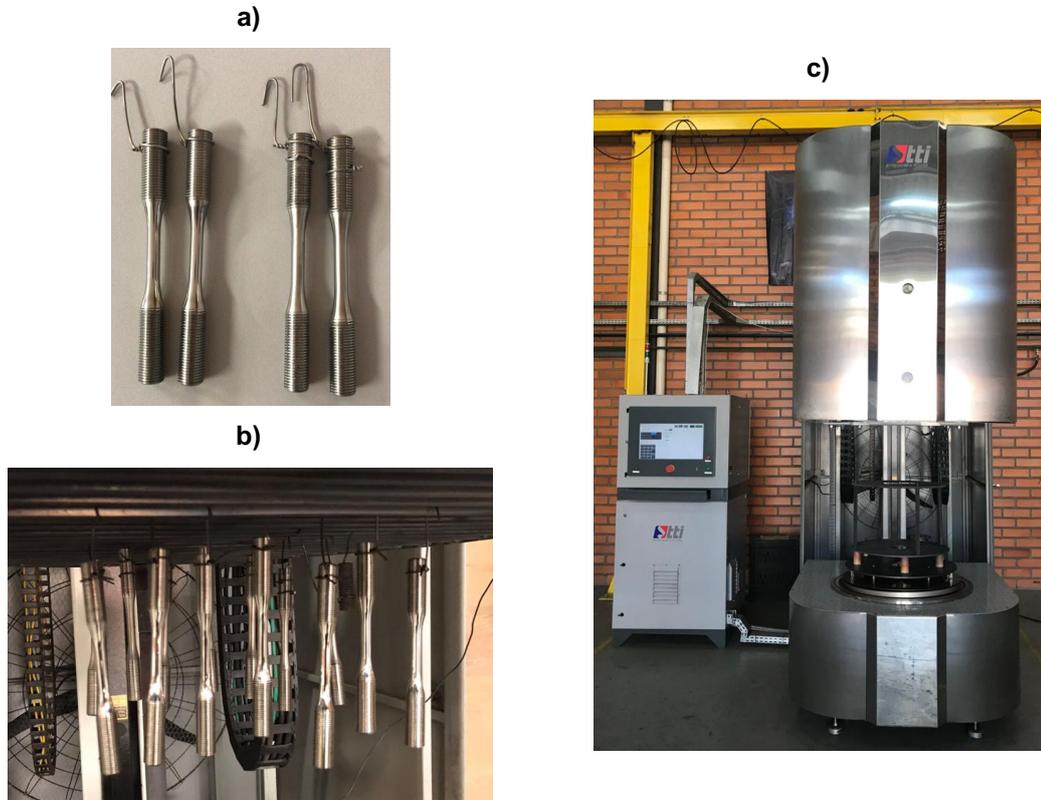
As amostras foram submetidas a nitretação a plasma (Figura 5), na temperatura de 380 °C, tempo de 16 horas, atmosfera em duas condições: 25% nitrogênio – 75% hidrogênio e 75% de nitrogênio – 25% hidrogênio. Antes de iniciar o processo de nitretação as amostras passaram por limpeza com *sputtering* de gás hidrogênio. Assim, foram obtidas as condições conforme a Tabela 4. O ensaio foi realizado apenas para amostra com cobertura de *shot peening* de 500%. Após determinados os parâmetros de nitretação a plasma para os ensaios mecânicos, os corpos de prova de fadiga foram tratados como apresenta a Figura 6. O tratamento foi gentilmente cedido pela TTI Plasma – Tratamentos Térmicos Industriais.

**Figura 5** – Amostras de aço inoxidável austenítico ASTM F138 submetidas a nitretação a plasma por 16h em atmosfera de (a) 75% de nitrogênio – 25% hidrogênio e (b) 25% nitrogênio – 75% hidrogênio, e c) amostra as prontos para tratamento na câmara de nitretação a plasma.



Fonte: Autor.

**Figura 6** – Corpos de prova de aço inoxidável austenítico ASTM F138 submetidas a nitretação a plasma por 16h em atmosfera de 75% de nitrogênio – 25% hidrogênio e 25% nitrogênio – 75% hidrogênio, sendo (a) corpos de prova preparados para encaixe na câmara de nitretação a plasma, (b) corpos de prova prontos para tratamento na câmara de nitretação a plasma e c) equipamento de nitretação a plasma.



Fonte: Autor.

**Tabela 4** – Condições de acabamento para ensaios, sendo: (referência) sem tratamento; (25N2) sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma 25% N<sub>2</sub>; (75N2) sem pré-tratamento de shot peening e com nitretação a plasma 75% N<sub>2</sub>; (SP-25N2) com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma 25% N<sub>2</sub>; (SP-75N2) com pré-tratamento de shot peening e nitretação a plasma 75% N<sub>2</sub>.

<b>Sigla</b>	<b>Shot peening</b>	<b>Nitretação a plasma 25% N<sub>2</sub></b>	<b>Nitretação a plasma 75% N<sub>2</sub></b>
Referência	-	-	-
25N2	-	x	-
75N2	-	-	x
SP-25N2	x	x	-
SP-75N2	x	-	x

Fonte: Autor.

Após o tratamento, as amostras foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal de varredura a laser. Também foram obtidas medidas de tensão residual na superfície, perfil de tensão residual em profundidade e microdureza Vickers.

#### 4.2.11. Nanoindentação

A nanoindentação e dureza instrumentada foram realizadas na superfície das amostras com equipamento modelo nanoindentador NHT<sup>3</sup> e cargas de 50 mN e 2 mN, Anton Paar (Figura 7), utilizando o modelo Oliver & Pharr.

**Figura 7** – Imagem representativa do equipamento modelo nanoindentador NHT<sup>3</sup> Anton Paar utilizado nas medições.



Fonte: ANTON PAAR.

#### 4.2.12. Ensaios mecânicos

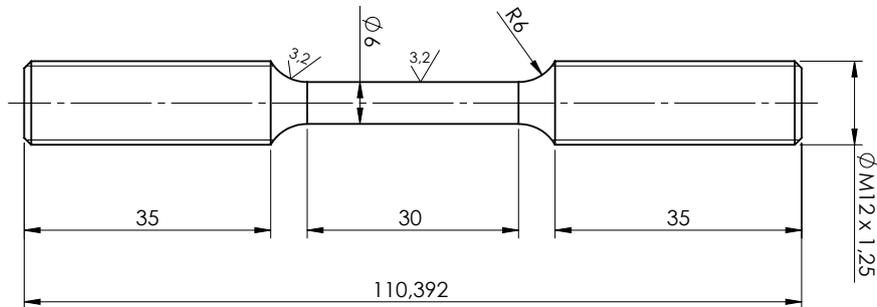
Os corpos de prova para os ensaios de tração (Figura 8), conforme a norma ASTM E8M-16a, *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, e ensaios de fadiga (Figura 9), conforme a norma ASTM E466-15, *Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials*, foram usinados na Sandvik Coromant, com equipamento ROMI, torno CNC horizontal modelo GL300M (Figura 10).

Os ensaios de tração foram realizados em triplicata no equipamento MTS, localizado no IPT, sendo utilizados 3 corpos de prova sem tratamento, apenas com a superfície polida, conforme descrito em 4.2.1. Os ensaios de fadiga de alto ciclo foram realizados em triplicata no equipamento servohidráulico MTS 858 MiniBionix II (Figura 11), tipo tração-tração, razão 0,1 e frequência 15 Hz, localizado no IPT. Foram utilizados 15 corpos de prova em cada uma das condições sem tratamento, nitretado e nitretado com pré-tratamento de *shot peening*, totalizando 45 corpos de prova. Para a seleção dos parâmetros de nitretação foram avaliados os resultados dos ensaios de caracterização.

A análise fractográfica das superfícies de fratura dos ensaios de fadiga foi realizada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, no CCTM-IPEN.

**Figura 8** – Corpo de prova para ensaio de tração (a) desenho técnico (em mm) conforme a ASTM E8M-16<sup>a</sup> e (b) imagem do corpo de prova usinado aço inoxidável austenítico ASTM F138 antes do ensaio.

a)



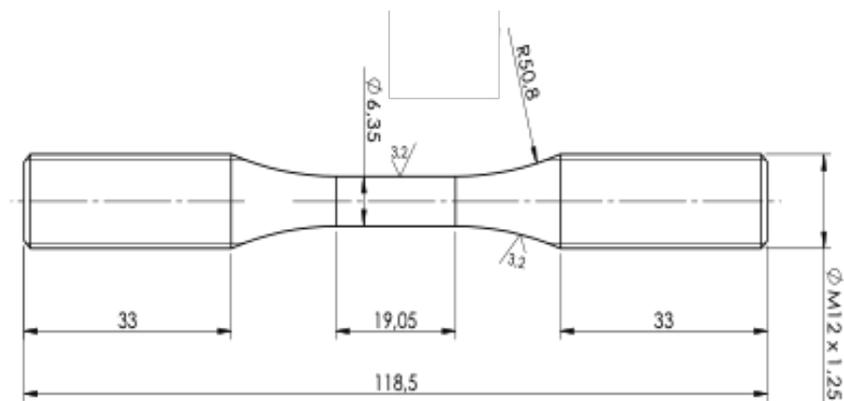
b)



Fonte: Autor.

**Figura 9** – Corpo de prova para ensaio de fadiga (a) desenho técnico (em mm) conforme a ASTM E466-15 e (b) imagem do corpo de prova usinado aço inoxidável austenítico ASTM F138 antes do ensaio.

a)



b)



Fonte: Autor.

**Figura 10** – Dispositivos utilizados na usinagem dos corpos de prova de tração e fadiga (a) torno CNC horizontal (ROMI) (b) ferramentas em metal duro para torneamento externo, rosca e pescoço dos corpos de prova.

a)



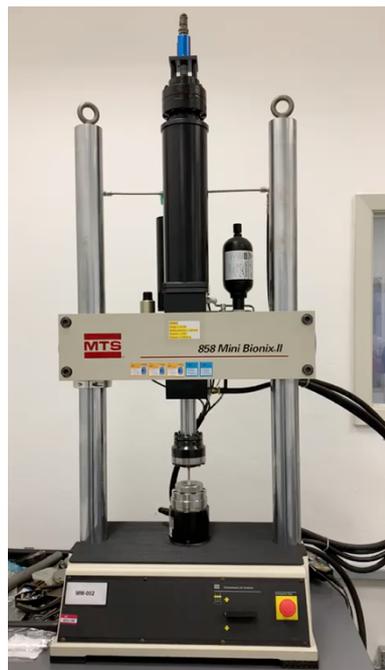
b)



Fonte: Autor.

**Figura 11** – Dispositivos utilizados no ensaio de resistência à fadiga (a) equipamento MiniBionix II (MTS) (b) imagem do corpo de prova durante o ensaio de fadiga.

a)



b)



Fonte: Autor.

#### 4.2.13. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X - XPS

A composição química da superfície do aço ASTM F138 após tratamento de nitretação a plasma em atmosfera de 25% nitrogênio – 75% hidrogênio e 75% de nitrogênio – 25% hidrogênio, com e sem pré-tratamento de *shot peening*, foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), utilizando equipamento da ThermoFisher Scientific, modelo K-Alpha com fonte de radiação de Al-K $\alpha$ . As camadas nitretadas foram analisadas pontualmente. Foram gerados espectros de baixa resolução (*survey*) com diâmetro do feixe de 400 micrômetros e espectros de alta resolução dos elementos Fe, Cr, N e O. As energias de ligação foram calibradas utilizando o pico do C1s a 284,8 eV como referência.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Tratamento de superfície *shot peening*

#### 5.1.1. Aço inoxidável ASTM F138

A verificação da composição química do material foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e analisador de carbono e enxofre (LECO), apresentados na Tabela 5. Os valores obtidos estão em conformidade com os valores de composição química nominal e tolerâncias apresentados na norma ASTM F138 (Tabelas 1 e 2).

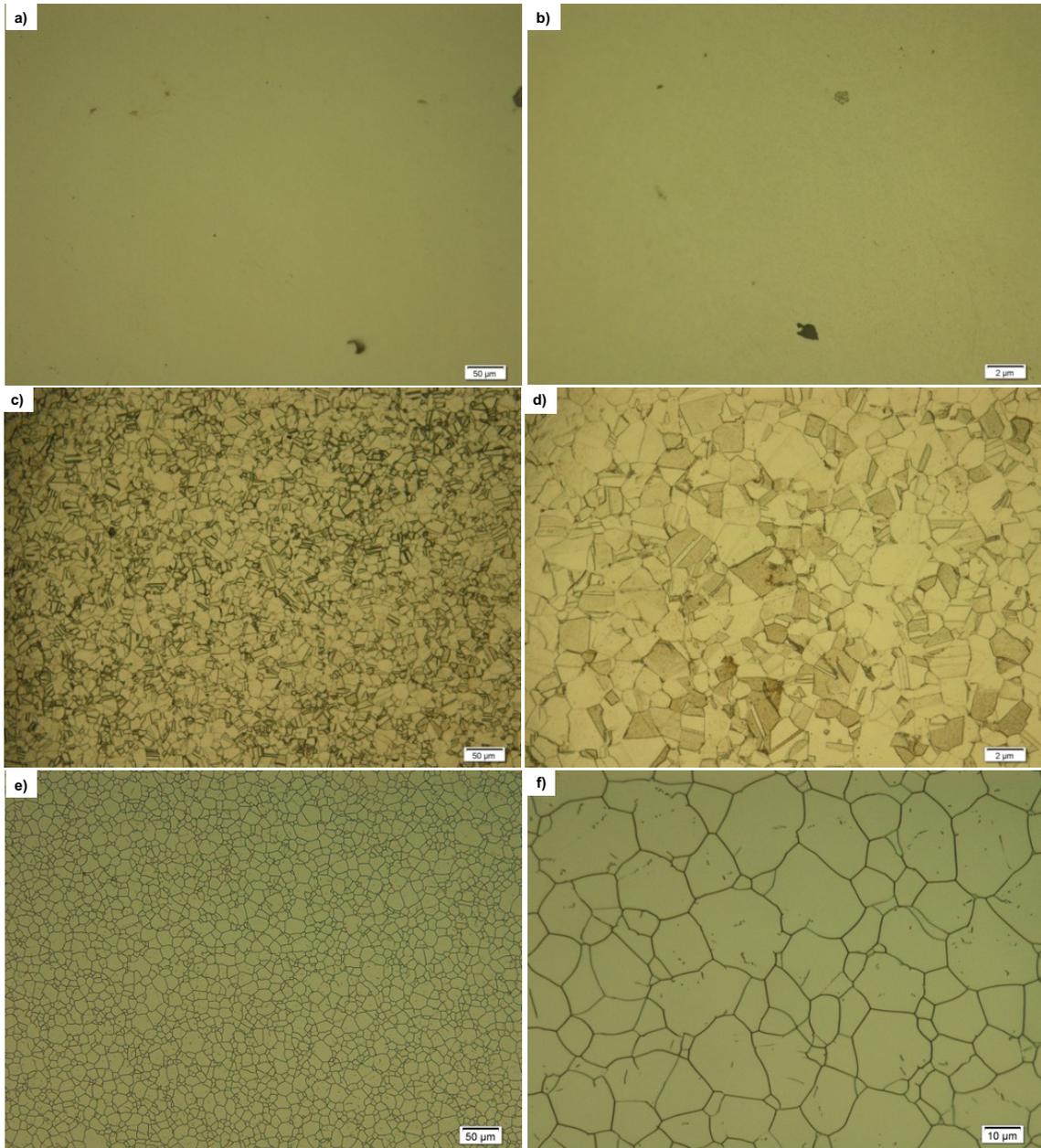
**Tabela 5** - Análise química FRX e LECO.

Elemento	C	S	Mn	Fe	Cr	Ni	Mo
FRX (%p)	-	-	1.922	61.528	17.761	14.462	3.152
LECO(%p)	0.0191	0.0002	-	-	-	-	-

Fonte: autor.

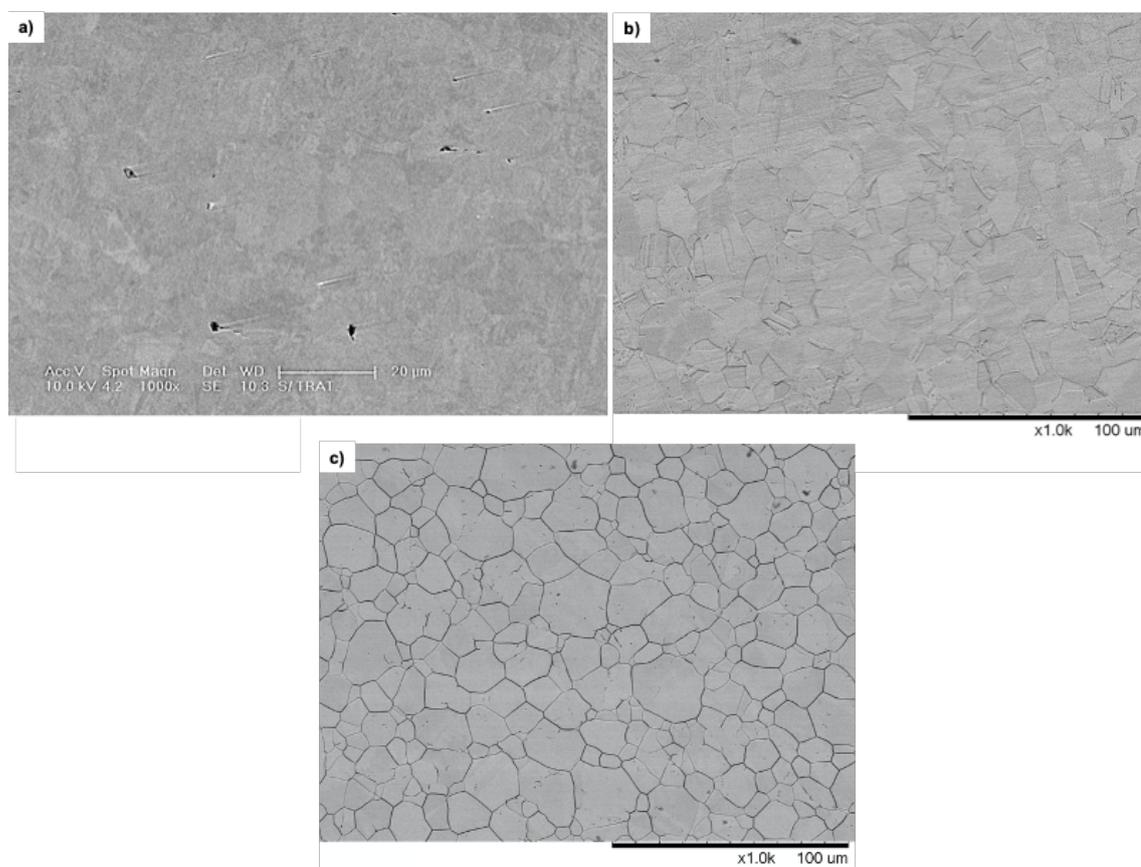
Adicionalmente aos resultados de análise química, foram realizadas microscopias ópticas (Figura 12) e eletrônica de varredura (Figura 13) da liga ASTM F138 para avaliação microestrutural. As micrografias sem ataque químico (Figura 12 (a) (b) e Figura 13 (a)) correspondem a superfícies polidas e apresentam apenas marcas decorrentes do processo de polimento e impurezas. As micrografias após ataque químico com água régia (Figura 12 (c) e (d) e Figura 13 (b)) revelam a estrutura austenítica do aço ASTM F138, com elevada incidência de maclas, estrutura característica de aços austeníticos. As micrografias após ataque eletrolítico em solução de ácido nítrico (Figura 12 (e) e (f) e Figura 13 (c)) revelam os contornos de grão sem revelar a estrutura austenítica. Ambos os ataques revelam microestrutura equiaxial com distribuição uniforme de tamanho de grão.

**Figura 12-** Imagens de microscopia óptica da liga ASTM F138 na direção transversal não atacado com ampliação de (a) 200x e (b) 500x, após ataque químico com água régia e ampliação de (c) 200x e (d) 500x e após ataque eletrolítico com solução de ácido nítrico e ampliação de (e) 200x e (f)1000x.



Fonte: autor.

**Figura 13** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da liga ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 1000x (a) não atacado, (b) após ataque químico com água régia e (c) após ataque eletrolítico com solução de ácido nítrico.



Fonte: autor.

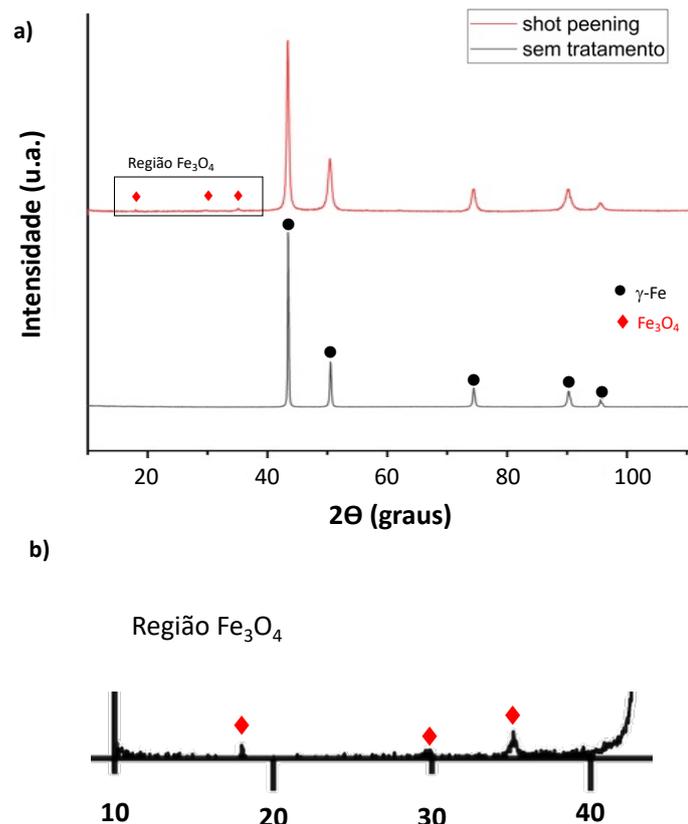
### 5.1.2. Caracterização superficial

Foram realizadas análises de difração de raios X conforme apresentado na Figura 14 (a). Foram identificados picos correspondentes a fase austenita  $\gamma$ -Fe: 43,48° em (111), 50,54° em (200), 74,44° em (220), 90,26° em (311) e em 95,60° em (222).

As amostras submetidas a *shot peening* nas coberturas 100%, 500% e 1000% foram analisadas por difração de raios X e comparadas ao padrão sem tratamento conforme apresentado na Figura 14 (a). Não foi observada formação de martensita induzida, porém ocorre alargamento dos picos de austenita devido à indução de defeitos microestruturais. Biehler *et al.* relatam formação de elevada quantidade de defeitos na microestrutura do aço AISI 316L após *shot peening*, mas sem formação de martensita, devido ao alto teor de níquel na composição química do aço estabilizar a fase austenita  $\gamma$ -Fe (BIEHLER *et al.*, 2017). É possível observar a formação de picos de baixa intensidade em 18,9° ,

30,4°, 35,56° característicos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que sugere a oxidação da superfície decorrente do pré-tratamento de *shot peening* ou a deposição de óxido proveniente da granalha utilizada no processo (Figura 14 (b)).

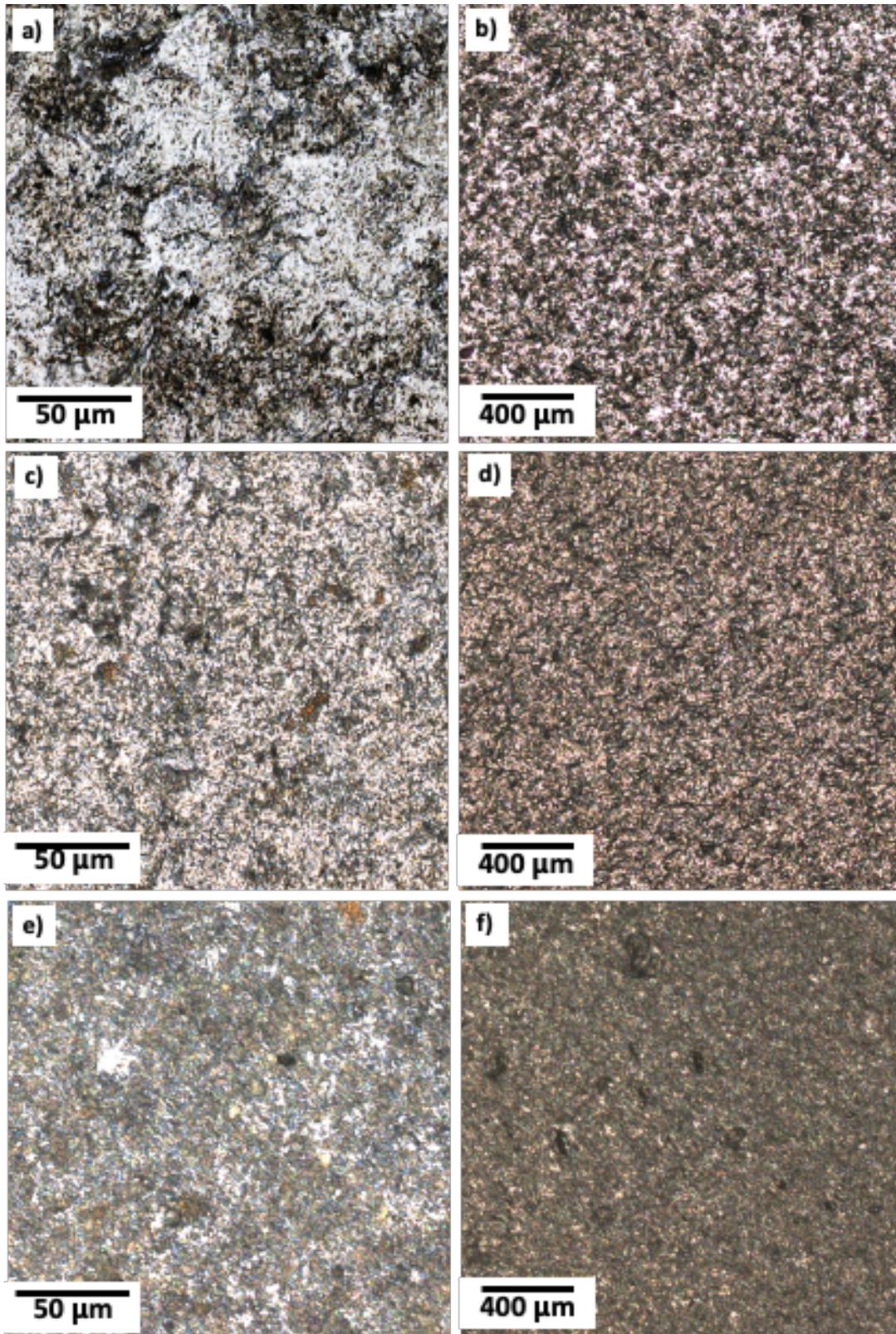
**Figura 14** – Perfil de difração de (a) aço austenítico ASTM F138 com e sem *shot peening* e (b) região com picos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: autor.

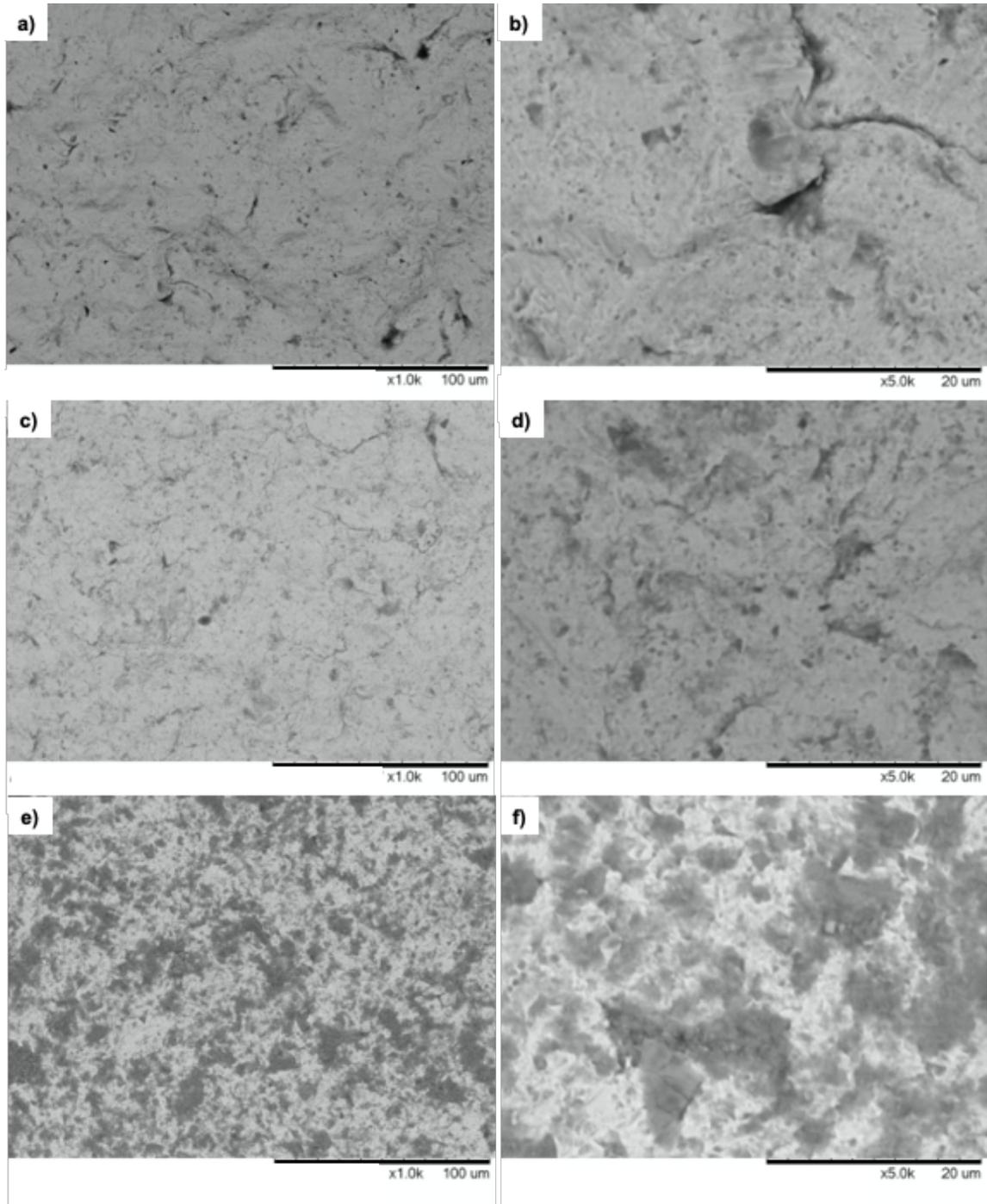
Foi realizada a caracterização da morfologia de superfície das amostras por microscopia confocal de varredura a laser (Figura 15) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 16). A amostra com baixa cobertura (100%) apresenta morfologia com marcas visíveis das regiões de impacto das granalhas. Com aumento da cobertura a superfície se apresenta mais uniforme e a presença das marcas de granalhas diminui. A coloração da superfície também se altera com o aumento da cobertura, possivelmente em decorrência da formação de óxidos após *shot peening*.

**Figura 15** - Micrografias obtidas por microscopia confocal de varredura a laser para a superfície do aço ASTM F138 após tratamento mecânico de *shot peening* com cobertura de 100% e ampliação de (a) 50x e (b) 5x, cobertura de 500% e ampliação de (c) 50x e (d) 5x e cobertura de 1000% e ampliação de (e) 50x e (f) 5x.



Fonte: autor.

**Figura 16** - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) para a superfície do aço ASTM F138 após tratamento mecânico de *shot peening* com cobertura de 100 % e ampliação de (a) 1000x e (b) 5000x, cobertura de 500 % e ampliação de (c) 1000x e (b) 5000x, (c) e cobertura de 1000 % e ampliação de (e) 1000x e (f) 5000x.



Fonte: autor.

Medidas de tensão residual foram obtidas a partir de amostras com e sem pré-tratamento de *shot peening* para identificação da tensão residual induzida. A medida para a amostra polida foi realizada com intuito de identificar a condição de partida, a qual será utilizada como referência para comparação com as amostras após tratamento. Foi identificada a existência de tensões residuais compressivas na amostra polida no valor de -312,30 MPa. A Tabela 6 apresenta os valores para as demais condições. Os valores médios de tensão residual foram obtidos com o método  $\left[ \frac{sen}{\psi} \right]^2$ .

O aumento da cobertura de *shot peening* não promove aumento progressivo da tensão residual, ocorrendo aumento para coberturas de 100% e 500%, respectivamente, seguido de queda para cobertura de 1000%. Adicionalmente, foram obtidas medidas de microdureza superficial (Tabela 6) que, diferente do que ocorre com a tensão residual, apresentam aumento progressivo com o aumento da cobertura de *shot peening*. Jayalakhshmi *et al.* relatou que o aumento da microdureza com o tratamento de *shot peening* pode estar relacionado, entre outros fatores, com a formação de defeitos e redução do tamanho de grão (JAYALAKHSHMI *et al.*, 2017).

**Tabela 6** – Valores de tensão residual superficial, microdureza e rugosidade para amostras de aço ASTM F138 sem tratamento de *shot peening* e após tratamento de *shot peening* com cobertura de 100 %, 500 % e 1000 %.

Cobertura	Tensão Residual (MPa)	Desvio Padrão	Microdureza (HV0,5)	Desvio Padrão	Ry (µm)	Desvio Padrão
<b>Sem tratamento</b>	-312,30	±26,91	178,30	±3,85	0,07	±0,01
<b>100%</b>	-403,66	±25,94	239,55	±2,85	1,77	±0,11
<b>500%</b>	-474,12	±12,55	266,27	±5,29	1,98	±0,11
<b>1000%</b>	-429,23	±22,72	283,67	±12,24	1,38	±0,20

Fonte: autor.

Medidas de rugosidade foram obtidas na superfície das amostras (Tabela 6). A rugosidade é um parâmetro relevante para a análise posterior da influência do aspecto superficial nas propriedades de fadiga do material. Assim como para a tensão residual, observa-se que o aumento da cobertura de *shot peening* não promove aumento progressivo da rugosidade superficial, ocorrendo aumento nas coberturas de 100% e 500%, respectivamente, seguido de queda para cobertura de 1000%.

Devido a baixa rugosidade na superfície da amostra polida, o *shot peening* proporciona um incremento expressivo na rugosidade mesmo para curtos períodos de tempo de tratamento (baixa cobertura). Com o aumento da rugosidade na cobertura em 500% ainda ocorre a formação de picos e vales na morfologia da superfície. Em 1000% de cobertura os picos começam a ser “amassados” no decorrer do processo, promovendo efeito oposto e reduzindo a rugosidade. Nesse momento a tensão residual compressiva diminui pela ativação de algum mecanismo de alívio de tensões. Jayalakhshmi *et al* relatam o mesmo comportamento observado no presente trabalho (JAYALAKHSHMI *et al.* 2017).

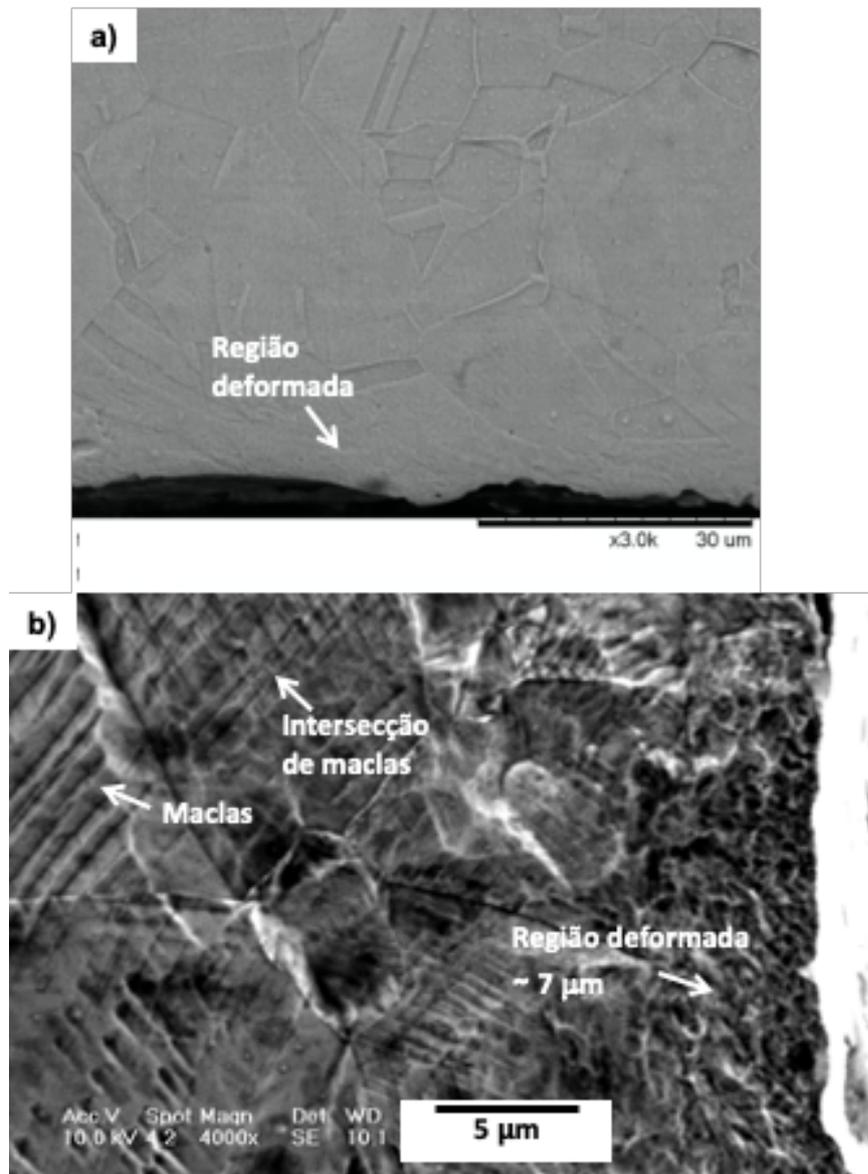
### 5.1.3. Caracterização do perfil de deformação

Tendo como base a maior tensão residual induzida, o perfil de deformação foi analisado para a amostra com 500% de cobertura por microscopia eletrônica de varredura, apresentado na Figura 17. É possível observar a formação de uma camada deformada com espessura de aproximadamente 7 $\mu$ m, partindo da superfície em direção ao *bulk*, na qual não é observado o mesmo padrão de microestrutura bem definido observado nas demais regiões. Ozturk *et al* relatam a formação semelhante de uma região deformada sem a possibilidade de identificação clara da microestrutura e grãos, com perda progressiva da definição dos contornos de grão até desaparecem por completo, sugerindo que houve transformação na microestrutura da região (OZTURK *et al.*, 2023).

As características apresentadas são semelhantes às apresentadas por Jayalakhshmi *et al*, que associam a formação de uma região nanocristalina após realizar tratamento de *shot peening* em aço inoxidável 316L. Unal *et al* relatam a formação de região deformada seguida de uma região com defeitos (discordâncias, maclas e outros). Segundo Jayalakhshmi *et al*, o aumento da tensão durante o *shot peening* promove a formação de intersecção de maclas multidirecionais. Essas intersecções subdividem o grão repetidamente até formar uma estrutura nanocristalina. Elas também podem atuar como regiões de indução de nucleação de martensita. Não foi observada formação de picos

característicos de martensita ( $\alpha$ -Fe) no difratograma da amostra após *shot peening* (JAYALAKSHMI *et al.* 2017; OZTURK *et al.*, 2023; UNAL *et al.*, 2019).

**Figura 17** - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) na transversal do aço ASTM F138 após tratamento superficial de *shot peening* com 500% de cobertura e ampliação de (a) 3000x e identificação da camada deformada na interface entre a amostra e o baquelite e (b) 4000x e identificação de defeitos como maclas, intersecções de maclas e identificação da camada deformada na interface entre a amostra e o baquelite.



Fonte: autor.

Para explorar com mais detalhes a camada deformada na superfície do aço ASTM F138 após *shot peening* e tentar observar a formação de microestrutura nanoestruturada, foi realizada análise por Feixe de Íon Focalizado (FIB), apresentado na Figura 18.

**Figura 18** - Imagens de feixe de íon focalizado do aço ASTM F138 após tratamento superficial de *shot peening* com 500% de cobertura e ampliação de 15000x com identificação do perfil transversal do tratamento mecânico e região de refinamento de grão.



Fonte: autor.

Iniciando a análise pela superfície observa-se: i) camada superficial de depósito de platina, utilizado para direcionar e proteger a superfície de corte da amostra; ii) fina região de espessura variável, entre 2 µm e 0,1 µm, com microestrutura indicativa de refinamento de grão, possivelmente nanocristalina; iii) região com estruturas características da formação de defeitos, como discordâncias, falhas de empilhamento e maclas (BIEHLER *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2021).

## 5.2. Tratamento de superfície nitretação a plasma

### 5.2.1. Caracterização química de superfície

Em seguida as amostras foram nitretadas a plasma, sendo realizadas análises de difração de raios X (DRX) para determinação das fases formadas, conforme a Figura 19. São identificados picos correspondentes a austenita expandida ( $\gamma_{\text{N-Fe}}$ ), deslocando picos de austenita para a esquerda, formada pela difusão de átomos de nitrogênio na estrutura austenítica, causando deformação na estrutura cristalina da austenita. Segundo Dib *et al.* independente da condição prévia da superfície de aços austeníticos, após nitretação a plasma ocorre formação de  $\gamma_{\text{N-Fe}}$  (DIB *et al.*, 2022).

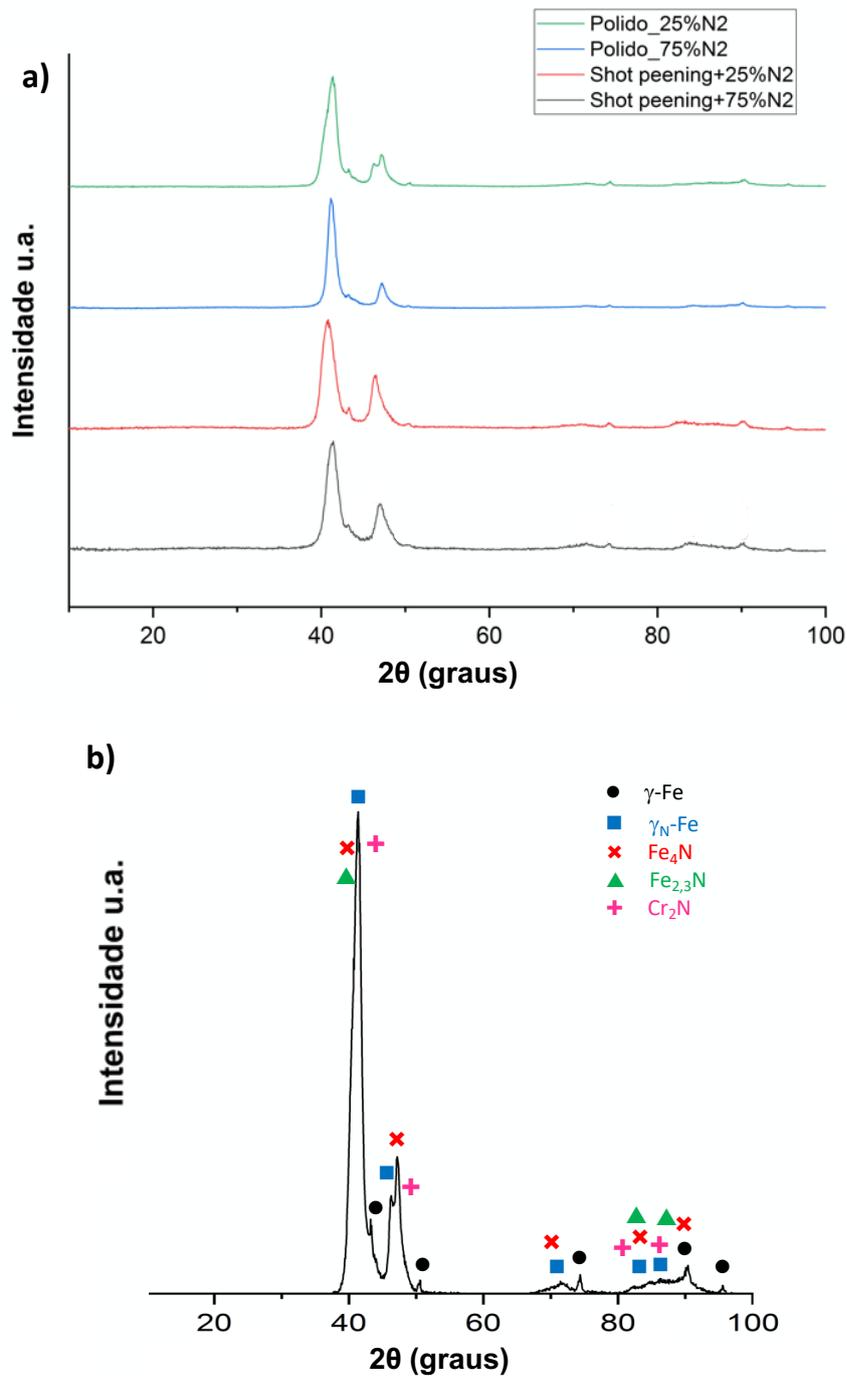
Não foi observada formação de picos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , provavelmente pela limpeza com *sputtering* de gás  $\text{H}_2$  que antecede a nitretação. O aço ASTM F138 possui a tendência de formação de nitretos de ferro e cromo ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$ ). As amostras nitretadas a 25%  $\text{N}_2$  apresentaram picos mais largos, devido à indução de deformações da rede causada pela formação de austenita expandida (TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2010).

Dib *et al.* relatam que em  $400^\circ\text{C}$  é encontrado  $\text{Cr}_2\text{N}$  para nitretação a plasma a 25%  $\text{N}_2$ , e para nitretação a plasma a 75%  $\text{N}_2$ , foram encontrados  $\text{Fe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Segundo a pesquisa, a elevada quantidade de nitrogênio intersticial presente na nitretação a plasma a 75%  $\text{N}_2$  atrasa a reação de formação da austenita expandida, que pode ser expressa pela reação de precipitação  $\gamma' \rightarrow \text{CrN} + \gamma$  (Christiansen *et al.*, 2006; Templier *et al.*, 2010). Adicionalmente, o aço ASTM F138 possui 14% de níquel em sua composição e o que impacta na diminuição da viabilidade de decomposição da austenita expandida. Assim, nitretos de cromo tendem a ocorrer mais em amostras nitretadas em atmosferas com menores concentrações de nitrogênio, como é o caso da nitretação a plasma a 25%  $\text{N}_2$  (CHRISTIANSEN *et al.*, 2006; DIB *et al.*, 2022; TEMPLIER *et al.*, 2010).

Dessa forma, podem ser considerados dois fatores como limitantes da decomposição da austenita expandida: a elevada concentração de átomos de nitrogênio e a elevada concentração de níquel como elemento de liga na composição do aço ASTM F138. A combinação desses fatores implica na

limitação da mobilidade dos átomos de cromo para que estejam disponíveis para formar CrN, composto que controla a decomposição da austenita expandida.

**Figura 19** - Perfil de difração de raios X do aço ASTM F138 após nitretação a plasma para (a) as condições com e sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma nas atmosferas 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e (b) difratograma ampliado com indicação de fases formadas após nitretação a plasma, tomado como referência, na condição sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma a 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub>.



Fonte: autor.

Para a formação das fases Fe<sub>3</sub>N e Fe<sub>4</sub>N decorrentes da nitretação a plasma a 75% N<sub>2</sub>, Manfridini *et al* relatam que em condições de tratamento com elevada temperatura ou tempo, apenas há formação de Fe<sub>4</sub>N, os quais diminuem com a profundidade na direção do *bulk*. Devido ao elevado teor de nitrogênio, não seria provável a formação de Fe<sub>2</sub>N e Fe<sub>3</sub>N. Comparando o efeito do pré-tratamento de *shot peening* é possível observar que as amostras com pré-tratamento apresentaram picos mais intensos em aproximadamente 48°.

Segundo Unal *et al*, Shen *et al* e Jayalakhshmi *et al* o processo de *shot peening* severo pode contribuir para a formação de martensita ( $\alpha$ -Fe) induzida no aço austenítico pela deformação da sua microestrutura abaixo da superfície, e intersecção das maclas relacionada a severidade do processo de deformação. Apesar da afirmação, na Figura 19 não foram identificados picos que caracterizassem a formação da fase  $\alpha$ -Fe (JAYALAKHSHMI *et al.* 2017; SHEN *et al.*, 2010; UNAL *et al.*, 2019).

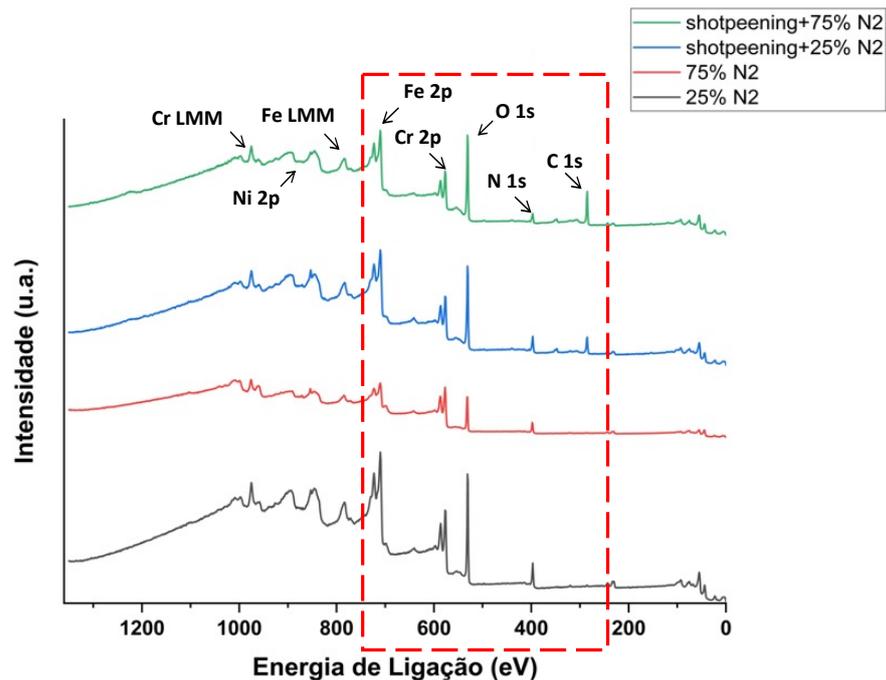
De forma oposta ao aumento da intensidade dos picos de nitretos observado no difratograma, Manfridini *et al* relatam que intensidade dos picos de nitretos diminui para amostras com tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma. Adicionalmente, por Ranaware *et al*, a super saturação de nitrogênio na fase  $\gamma'$ -Fe expande a estrutura CFC da austenita e, por consequência, reduz a intensidade dos picos. É provável que o processo de nitretação a plasma não tenha atingido o estado necessário para promover a decomposição da austenita expandida. Esse fato está relacionado com a baixa temperatura da nitretação a plasma (380°C). Para Sousa *et al* e Templier *et al*, a temperatura de início da decomposição da austenita expandida é 400°C e tempos maiores que 3 horas (MANFRIDINI *et al.*, 2017; RANAWARE *et al.*, 2016, TEMPLIER *et al.*, 2010; SOUSA *et al.*, 2010).

Ao exceder a temperatura de 400°C o limite de solubilidade do nitrogênio na estrutura austenítica  $\gamma$ -Fe é atingido, assim a fase austenita expandida  $\gamma'$ -Fe é decomposta e ocorre a precipitação de nitretos de cromo (CrN) que são relativamente estáveis (SOUSA *et al.*, 2010). Dib *et al* relatam que pode ser encontrado Cr<sub>2</sub>N para nitretação a plasma mesmo em 400°C, temperatura considerada baixa para a formação de nitretos de cromo por alguns autores (RANAWARE *et al.*, 2016; BIEHLER *et al.*, 2017b). Ranaware *et al* relatam que

a formação de CrN tende a ocorrer heterogeneamente em defeitos como discordâncias, o que aumenta a reação de decomposição da austenita expandida em amostras nitretadas a plasma com pré-tratamento de *shot peening* (DIB *et al.*, 2022; RANAWARE *et al.*, 2016).

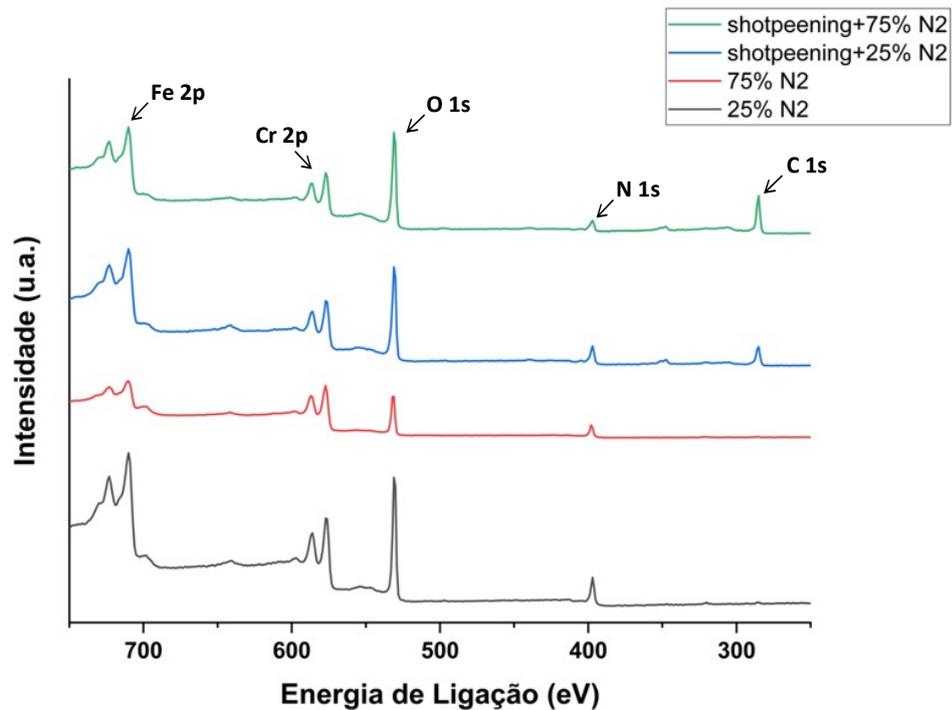
Espectros de XPS de baixa resolução (*survey*) foram obtidos para a superfície do aço ASTM F138 após tratamento de nitretação a plasma em atmosfera de 25% nitrogênio – 75% hidrogênio e 75% de nitrogênio – 25% hidrogênio, com e sem pré-tratamento de *shot peening*, como apresentado nas Figuras 20 e 21. Foi detectado ferro (Fe 2p), cromo (Cr 2p), oxigênio (O 1s) e nitrogênio (N 1s) em todas as amostras, com ou sem pré-tratamento de *shot peening*, indicando efetiva nitretação em todas as situações, assim como nos difratogramas.

**Figura 20** – Espectro XPS da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com e sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%) e 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com e sem pré-tratamento de *shot peening*.



Fonte: Autor.

**Figura 21** – Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com e sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%) e 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com e sem pré-tratamento de *shot peening*.

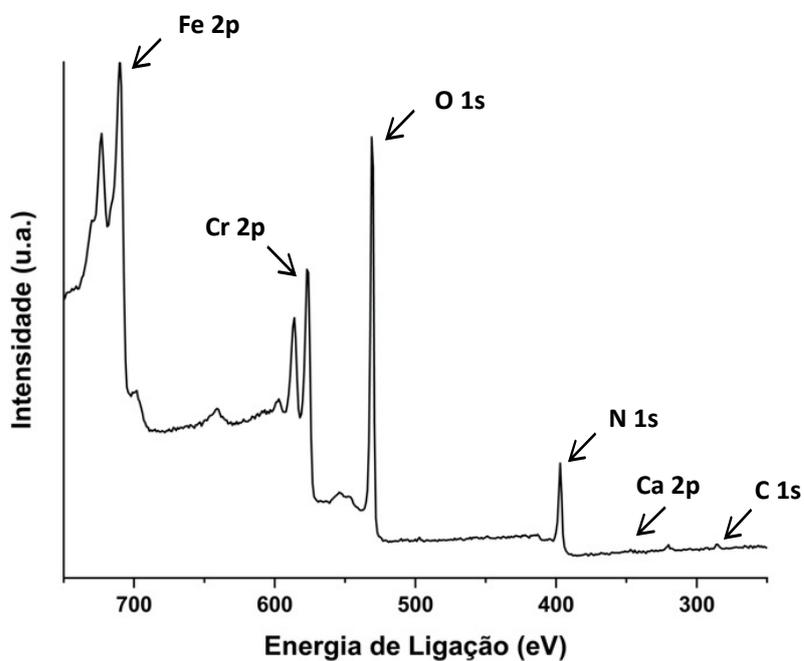


As Figuras 22, 23, 24 e 25 correspondem aos espectros de XPS de baixa resolução (*survey*) em cada condições com maior definição. Nas amostras com pré-tratamento de *shot peening* é observado aumento significativo da intensidade do pico de C 1s, provavelmente devido à contaminação da superfície, acompanhado do pico de Ca 2p. A Tabelas 7 apresenta a energia e a quantificação atômica dos elementos.

As condições analisadas apresentaram o mesmo padrão de espectro e elementos. Para as amostras com pré-tratamento de *shot peening* picos Ca 2p se destacaram no espectro, porém ao analisar sua porcentagem, conclui-se não ser significativa para a amostra, podendo ser proveniente de processos siderúrgicos de desoxidação da fabricação do aço.

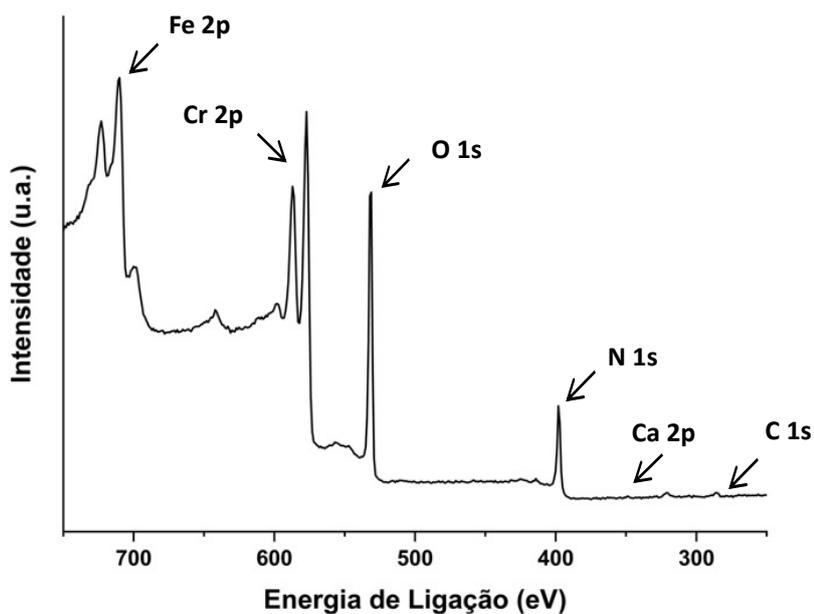
Fonte: Autor.

**Figura 22** - Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



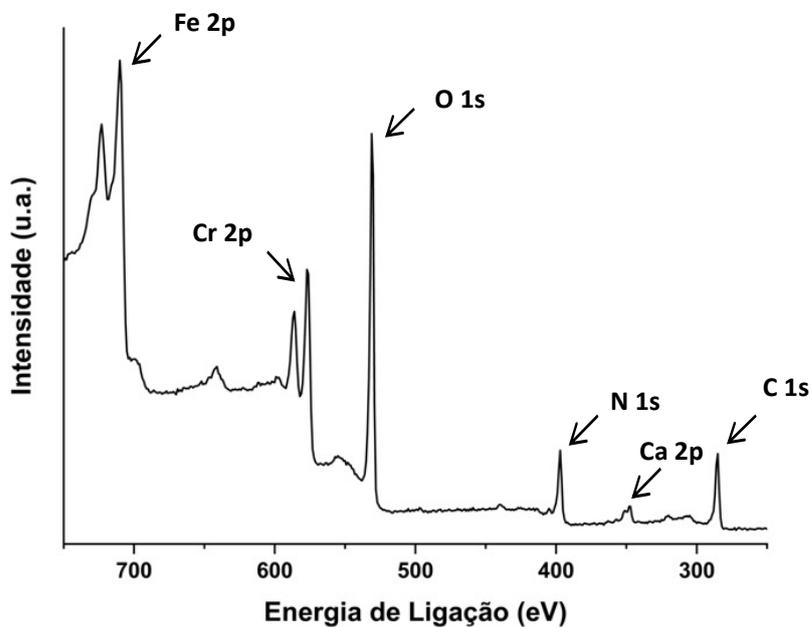
Fonte: autor.

**Figura 23**- Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



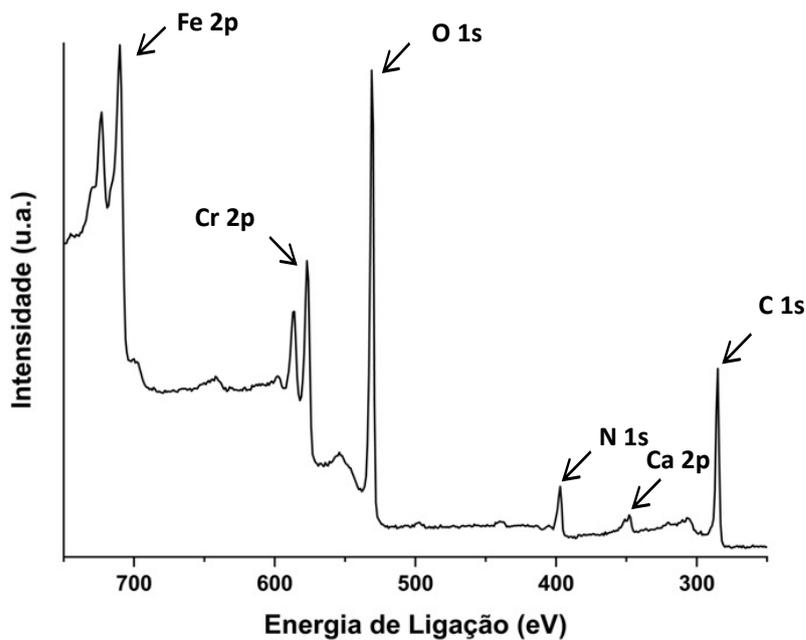
Fonte: autor.

**Figura 24** - Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitreção a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Figura 25** - Espectro XPS ampliado da camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitreção a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Tabela 7** - Resultados de XPS para o espectro de baixa resolução (*survey*) da superfície do aço ASTM F138 após tratamento de nitretação a plasma em atmosfera de 25% nitrogênio – 75% hidrogênio e 75% de nitrogênio – 25% hidrogênio, com e sem pré-tratamento de *shot peening*.

Componente	Nitretação a plasma 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub>			Nitretação a plasma 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub>			<i>Shot peening</i> + Nitretação a plasma 25% N <sub>2</sub> – 75% H <sub>2</sub>			<i>Shot peening</i> + Nitretação a plasma 75% N <sub>2</sub> – 25% H <sub>2</sub>		
	Energia de ligação (eV)	FWHM	% at.	Energia de ligação (eV)	FWHM	% at.	Energia de ligação (eV)	FWHM	% at.	Energia de ligação (eV)	FWHM	% at.
N 1s	397,0	3,37	15,6	398,0	3,38	18,9	397,0	2,76	14,3	397,0	3,41	10,2
O 1s	531,0	3,31	42,9	532,0	3,40	36,8	531,0	2,91	47,4	531,0	3,22	55,1
Cr 2p	576,0	4,40	13,9	577,0	4,43	23,7	576,0	4,06	12,2	577,0	4,00	11,8
Fe 2p	710,0	7,08	27,6	710,0	7,22	20,6	710,0	6,74	26,1	710,0	5,95	22,9

Fonte: autor.

*Fe 2p*: presente em maior porcentagem nas amostras nitretadas em atmosfera de 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub>.

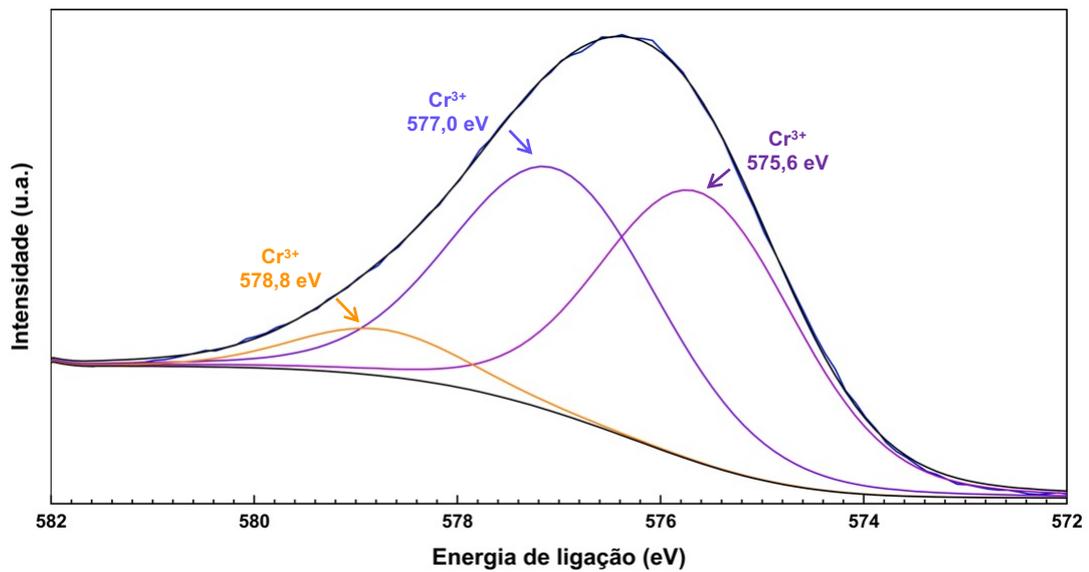
*Cr 2p*: presente nas amostras em concentrações semelhantes, com uma maior concentração para amostra sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.

*O 1s*: ocorre em maior concentração nas amostras amostra com pré-tratamento, sendo maior para a amostra com nitretação a plasma em atmosfera de 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, que ocorre em maior quantidade. Nas amostras sem *shot peening* a concentração de oxigênio ocorre em maior quantidade para a amostra com nitretação a plasma em atmosfera de 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub>,

*N 1s*: apresenta a mesma tendencia que o cromo, com maiores concentrações para amostras sem pré-tratamento de *shot peening*, sendo que a nitretação a plasma em 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> promove maior quantidade de cromo e nitrogênio.

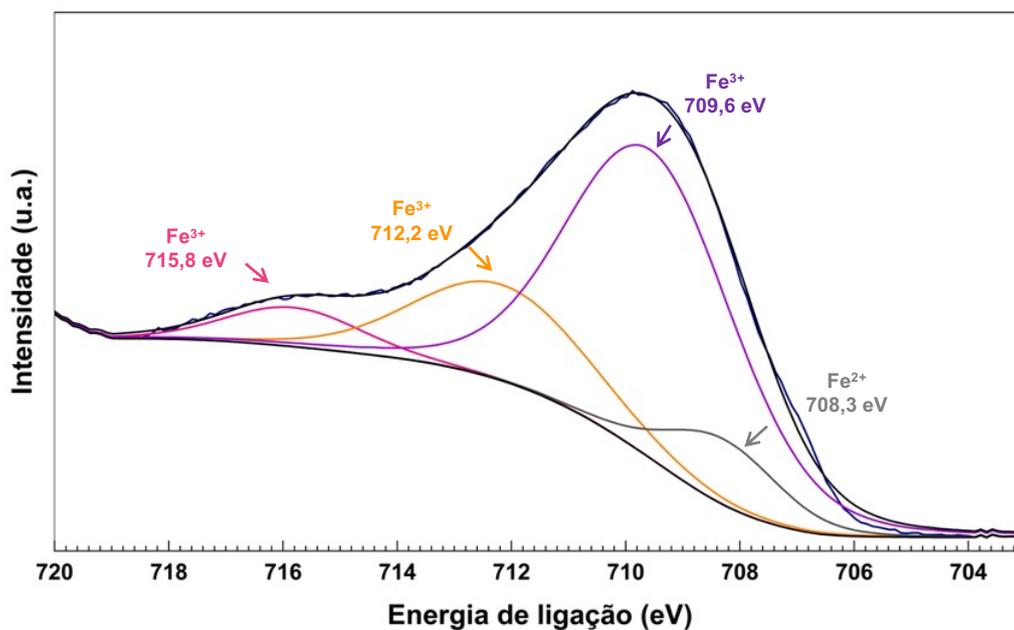
As Figuras 26, 27, 28 e 29 apresentam os espectros de XPS de alta resolução do *Cr 2p*, *Fe 2p*, *O 1s* e *N 1s*, respectivamente, para amostras após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening*. Nos espectros foi possível identificar a coexistência dos estados de oxidação *Cr 2p* → Cr<sup>3+</sup>; *Fe 2p* → Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>; *O 1s* → O<sup>2-</sup> e OH<sup>-</sup>; *N 1s* → N-O e N<sup>3-</sup> (CHEN *et al.*, 2018; UPADHYAY *et al.*, 2014; CHOUDHARY *et al.*, 2017; PÉREZ *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2018; KÜCÜKYILDIZ *et al.*, 2020; GOMEZ-IRIARTE *et al.*, 2022; SOMERS and CHRISTIANSEN, 2022; XU *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2023). As Tabelas 8, 9, 10 e 11 apresentam a energia e a concentração relativa dos componentes.

**Figura 26** - Espectro XPS de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



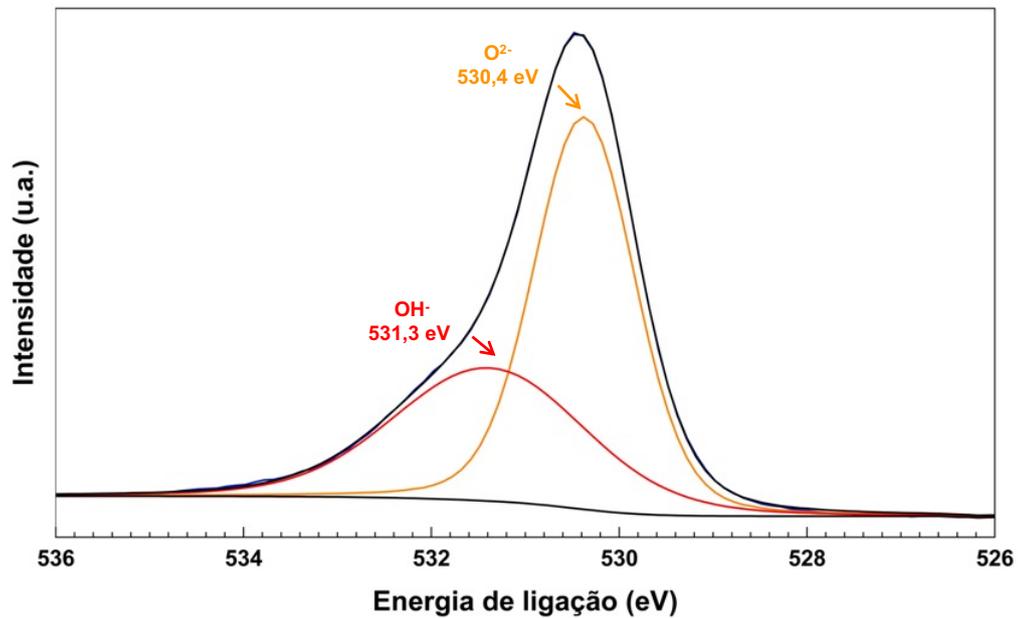
Fonte: autor.

**Figura 27** - Espectro XPS de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



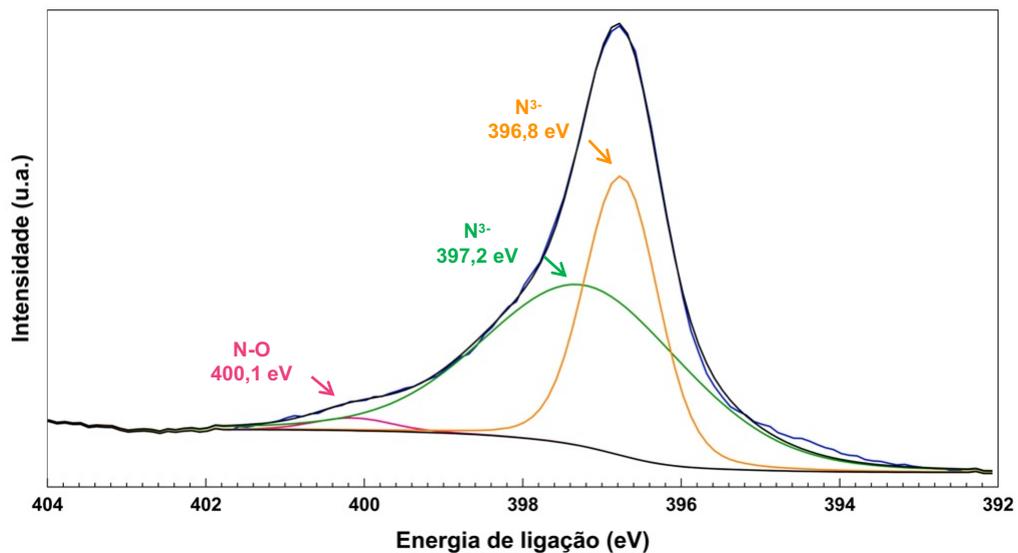
Fonte: autor.

**Figura 28** - Espectro XPS de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Figura 29** - Espectro XPS de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Tabela 8** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
Cr <sup>3+</sup>	575,6	2,27	47,6
Cr <sup>3+</sup>	577,0	2,40	45,2
Cr <sup>3+</sup>	578,8	2,00	7,2

Fonte: autor.

**Tabela 9** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
Fe <sup>2+</sup>	708,3	2,34	9,2
Fe <sup>2+</sup>	709,6	3,45	63,6
Fe <sup>3+</sup>	712,2	3,64	20,8
Fe <sup>3+</sup>	715,8	2,76	6,4

Fonte: autor.

**Tabela 10** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
O <sup>2-</sup>	530,4	1,27	60,9
OH <sup>-</sup>	531,4	2,40	39,1

Fonte: autor.

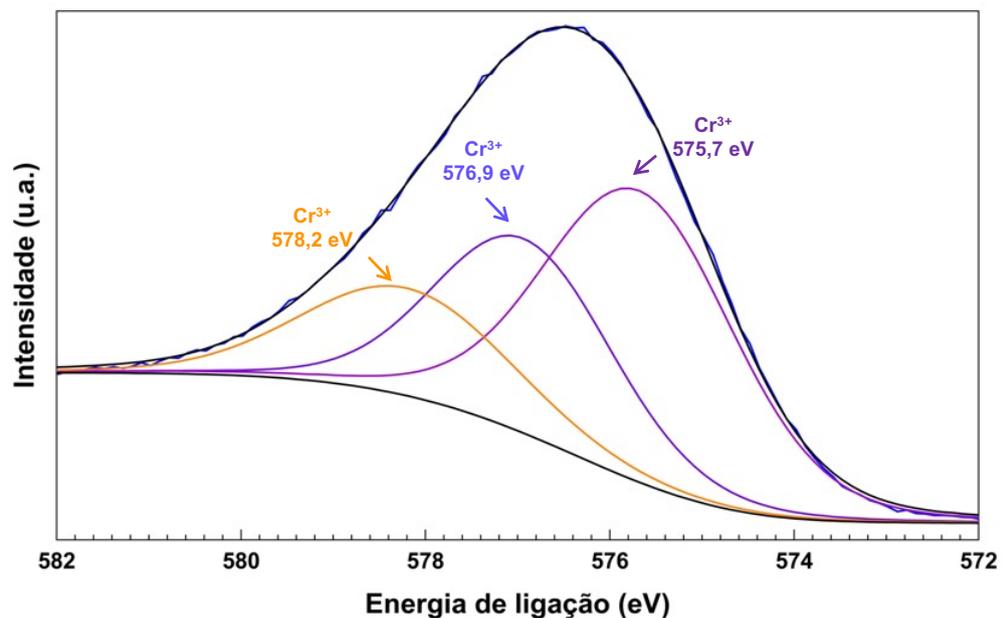
**Tabela 11** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
N <sup>3-</sup>	396,8	1,09	37,9
N <sup>3-</sup>	397,2	3,00	60,3
N-O	400,1	1,18	1,8

Fonte: autor.

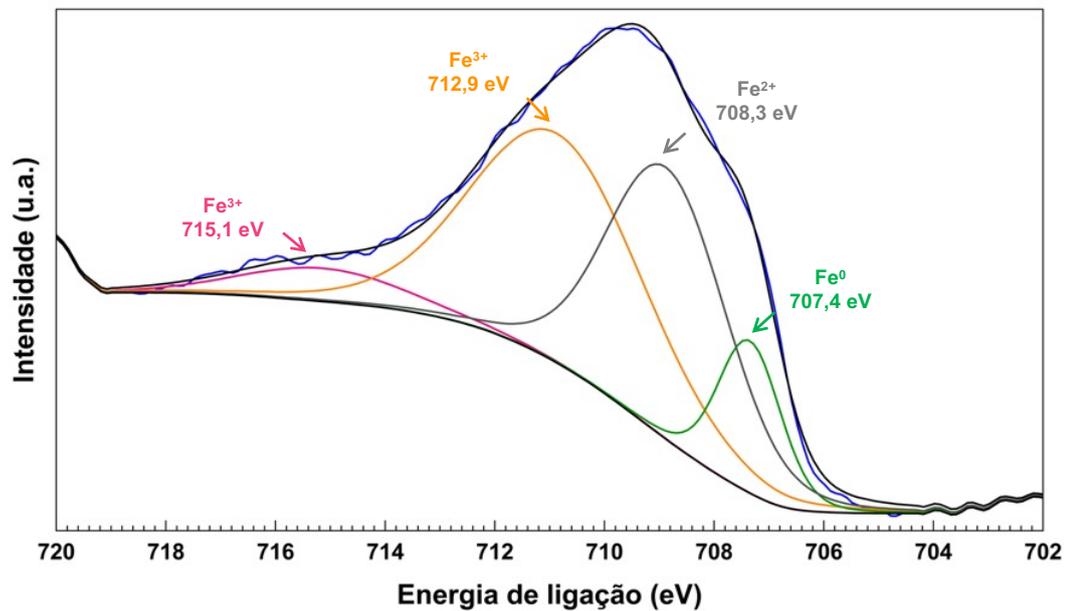
As Figuras 30, 31, 32 e 33 apresentam os espectros de XPS de alta resolução do Cr 2p, Fe 2p, O 1s e N 1s, respectivamente, para amostras após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening*. Nos espectros foi possível identificar a coexistência dos estados de oxidação Cr 2p → Cr<sup>3+</sup>; Fe 2p → Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>; O 1s → O<sup>2-</sup> e OH<sup>-</sup>; N 1s → N-O e N<sup>3-</sup> (CHEN *et al.*, 2018; UPADHYAY *et al.*, 2014; CHOUDHARY *et al.*, 2017; PÉREZ *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2018; KÜCÜKYILDIZ *et al.*, 2020; GOMEZ-IRIARTE *et al.*, 2022; SOMERS and CHRISTIANSEN, 2022; XU *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2023). As Tabelas 12, 13, 14 e 15 apresentam a energia e a concentração relativa dos componentes.

**Figura 30** - Espectro XPS de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



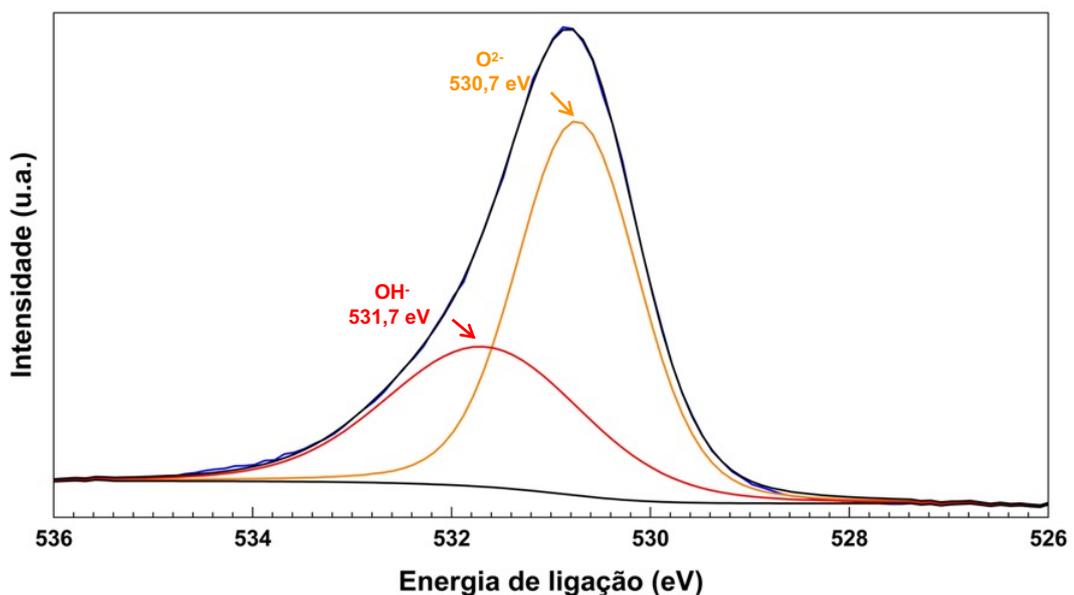
Fonte: autor.

**Figura 31** - Espectro XPS de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



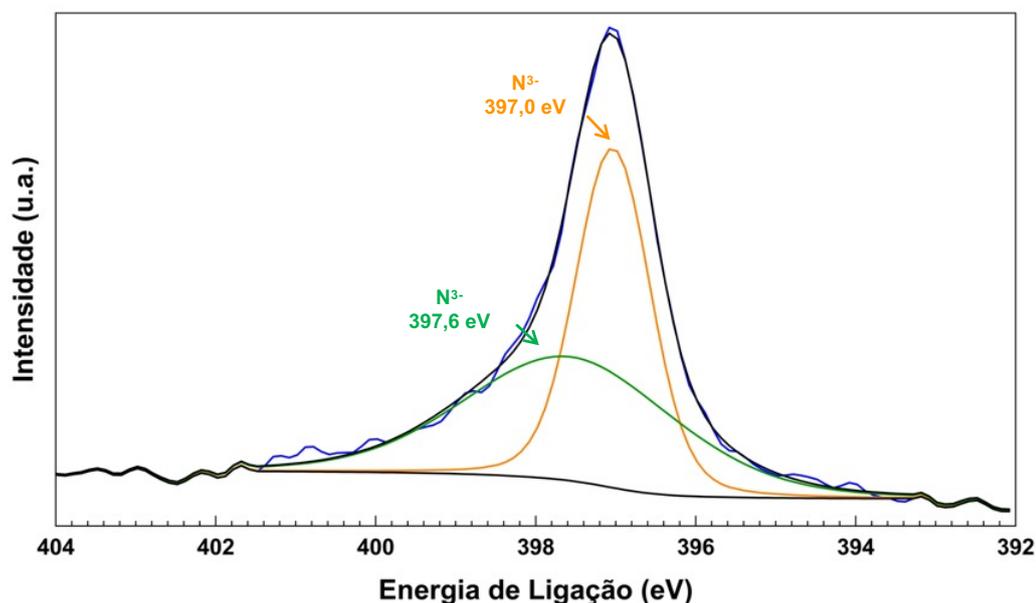
Fonte: autor.

**Figura 32** - Espectro XPS de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Figura 33** - Espectro XPS de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Tabela 12** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
Cr <sup>3+</sup>	575,7	2,43	49,3
Cr <sup>3+</sup>	576,9	2,28	30,8
Cr <sup>3+</sup>	578,2	2,66	19,9

Fonte: autor.

**Tabela 13** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
Fe <sup>0</sup>	707,4	1,35	11,0
Fe <sup>2+</sup>	708,9	2,57	37,4
Fe <sup>3+</sup>	712,9	3,71	45,3
Fe <sup>3+</sup>	715,1	3,54	6,3

Fonte: autor.

**Tabela 14** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
O <sup>2-</sup>	530,7	1,43	62,4
OH <sup>-</sup>	531,7	2,31	37,6

Fonte: autor.

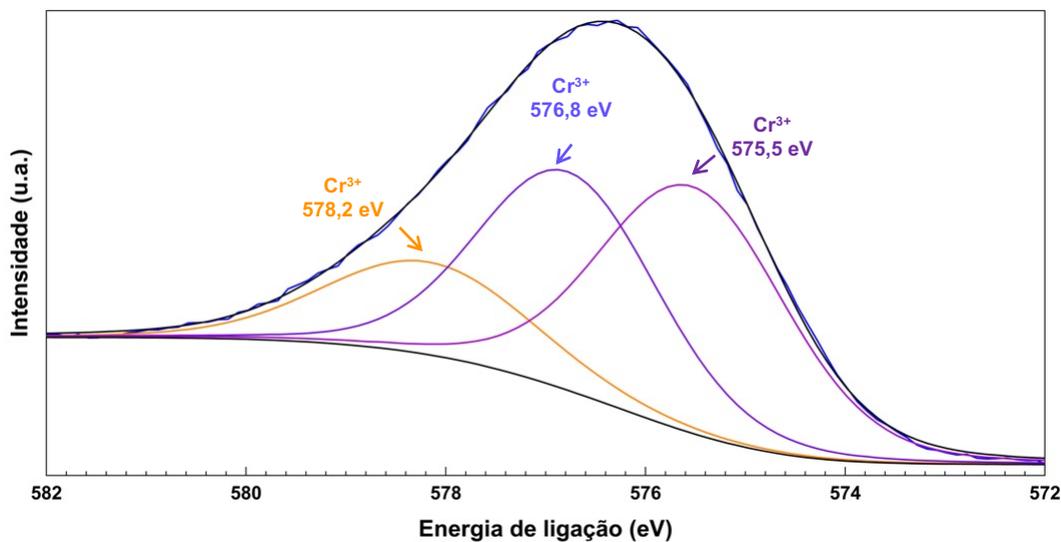
**Tabela 15** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> sem pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
N <sup>3-</sup>	397,0	1,10	49,2
N <sup>3-</sup>	397,6	3,11	50,8

Fonte: autor.

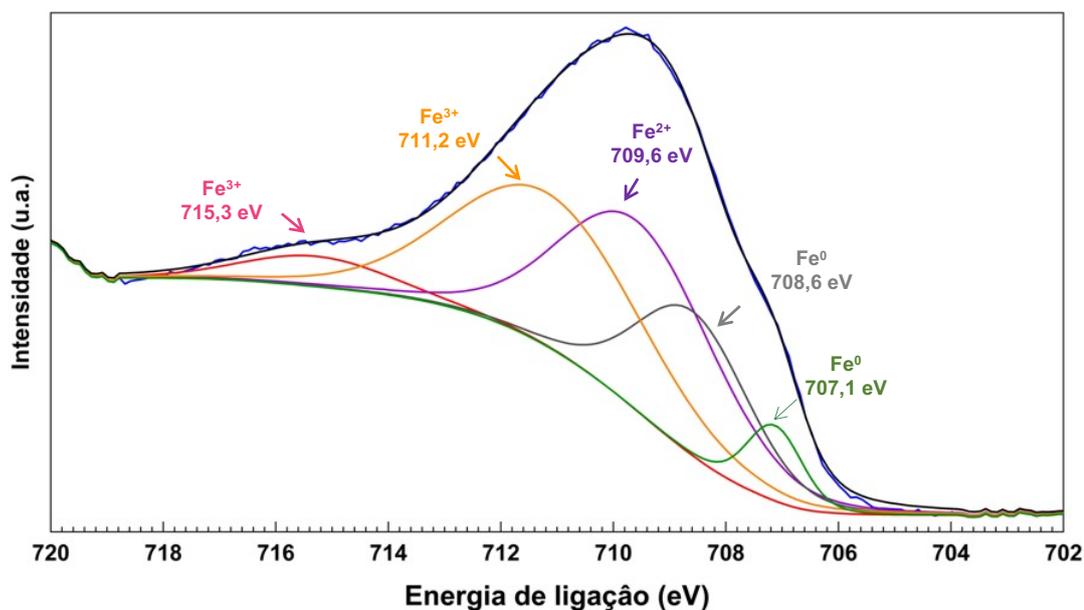
As Figuras 34, 35, 36 e 37 apresentam os espectros de XPS de alta resolução do Cr 2p, Fe 2p, O 1s e N 1s, respectivamente, para amostras após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening*. Nos espectros foi possível identificar a coexistência dos estados de oxidação Cr 2p → Cr<sup>3+</sup>; Fe 2p → Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>; O 1s → O<sup>2-</sup>e OH<sup>-</sup>; N 1s → N-O e N<sup>3-</sup>(CHEN *et al.*, 2018; UPADHYAY *et al.*, 2014; CHOUDHARY *et al.*, 2017; PÉREZ *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2018; KÜCÜKYILDIZ *et al.*, 2020; GOMEZ-IRIARTE *et al.*, 2022; SOMERS and CHRISTIANSEN, 2022; XU *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2023). As Tabelas 16, 17, 18 e 19 apresentam a energia e a concentração relativa dos componentes.

**Figura 34** - Espectro XPS de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



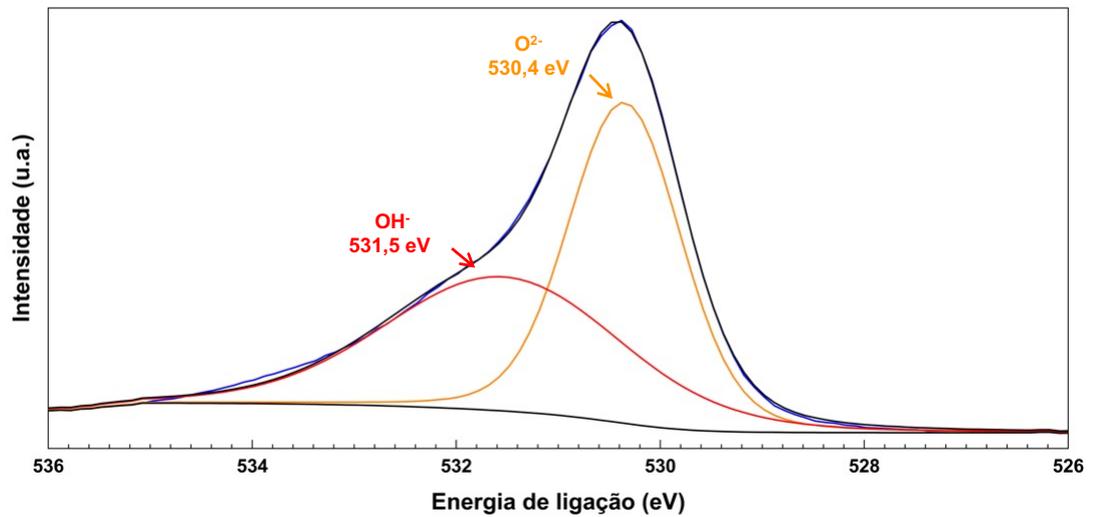
Fonte: autor.

**Figura 35** - Espectro XPS de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



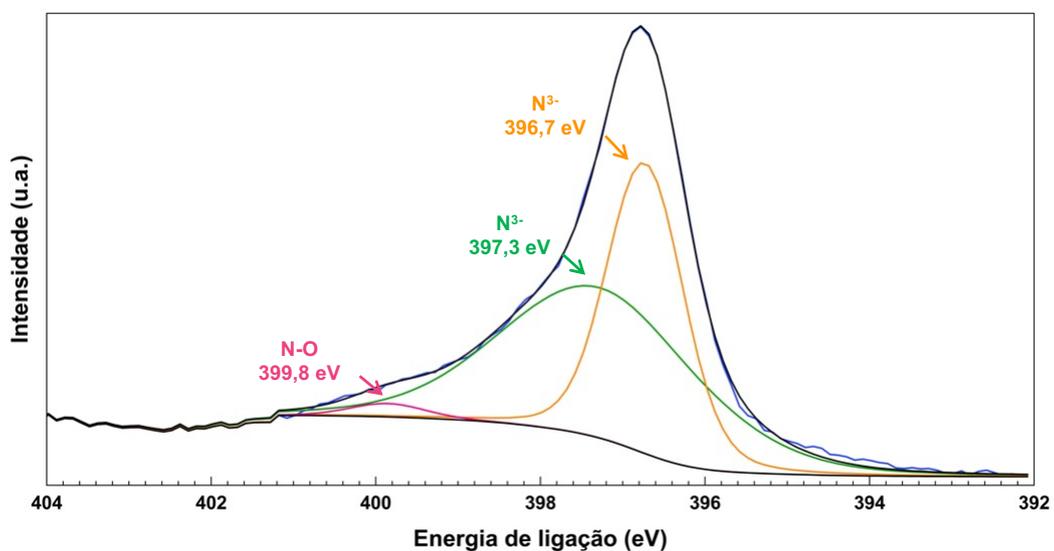
Fonte: autor.

**Figura 36** - Espectro XPS de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Figura 37** - Espectro XPS de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Tabela 16** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
Cr <sup>2+</sup>	575,5	2,20	44,0
Cr <sup>3+</sup>	576,8	2,12	37,6
Cr <sup>3+</sup>	578,2	2,46	18,4

Fonte: autor.

**Tabela 17** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
Fe <sup>0</sup>	707,1	1,17	5,1
Fe <sup>0</sup>	708,6	2,36	19,6
Fe <sup>2+</sup>	709,6	3,24	35,2
Fe <sup>3+</sup>	711,2	3,95	34,8
Fe <sup>3+</sup>	715,3	3,09	5,3

Fonte: autor.

**Tabela 18** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
O <sup>2-</sup>	530,4	1,29	53,2
OH <sup>-</sup>	531,5	2,72	46,8

Fonte: autor.

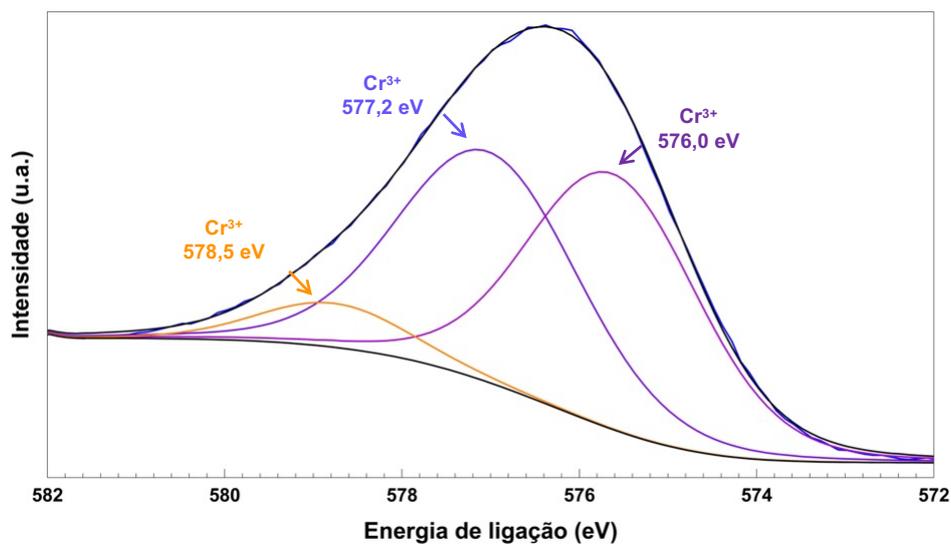
**Tabela 19** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
N <sup>3-</sup>	396,7	1,09	42,0
N <sup>3-</sup>	397,3	2,82	56,1
N-O	399,8	1,07	1,9

Fonte: autor.

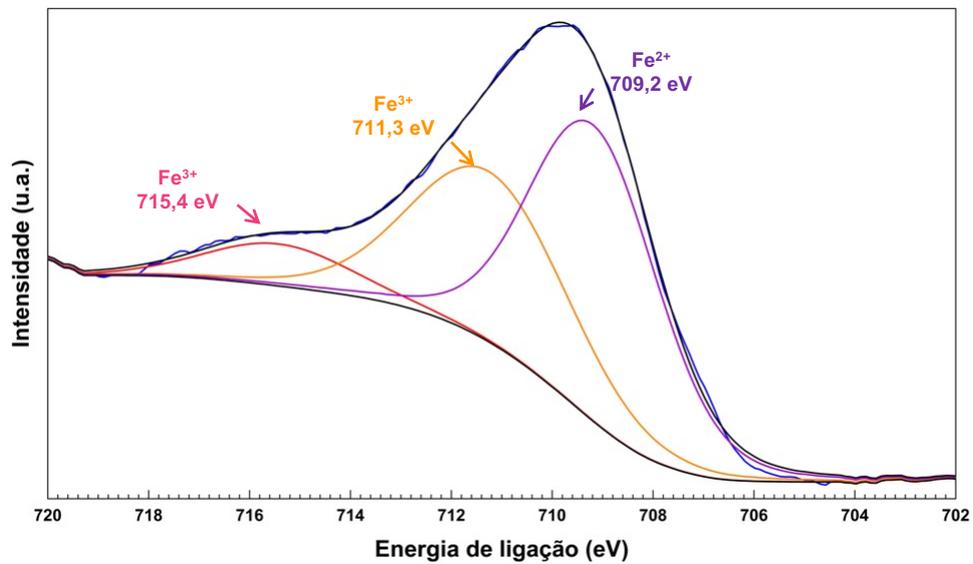
As Figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam os espectros de XPS de alta resolução do Cr 2p, Fe 2p, O 1s e N 1s, respectivamente, para amostras após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening*. Nos espectros foi possível identificar a coexistência dos estados de oxidação Cr 2p → Cr<sup>3+</sup>; Fe 2p → Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>; O 1s → O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>; N 1s → N-O e N<sup>3-</sup> (CHEN *et al.*, 2018; UPADHYAY *et al.*, 2014; CHOUDHARY *et al.*, 2017; PÉREZ *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2018; KÜCÜKYILDIZ *et al.*, 2020; GOMEZ-IRIARTE *et al.*, 2022; SOMERS and CHRISTIANSEN, 2022; XU *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2023). As Tabelas 20, 21, 22 e 23 apresentam a energia e a concentração relativa dos componentes.

**Figura 38** - XPS de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



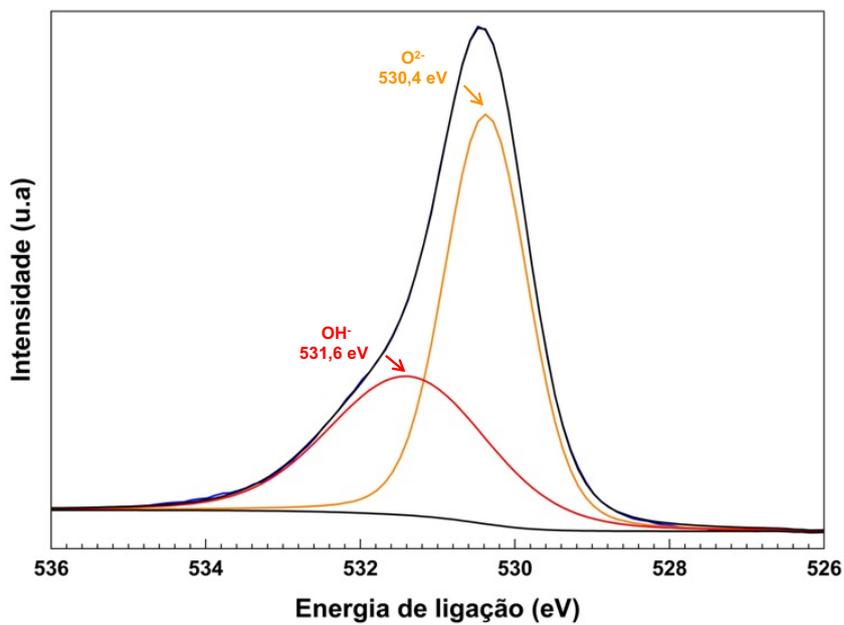
Fonte: autor.

**Figura 39** - XPS de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



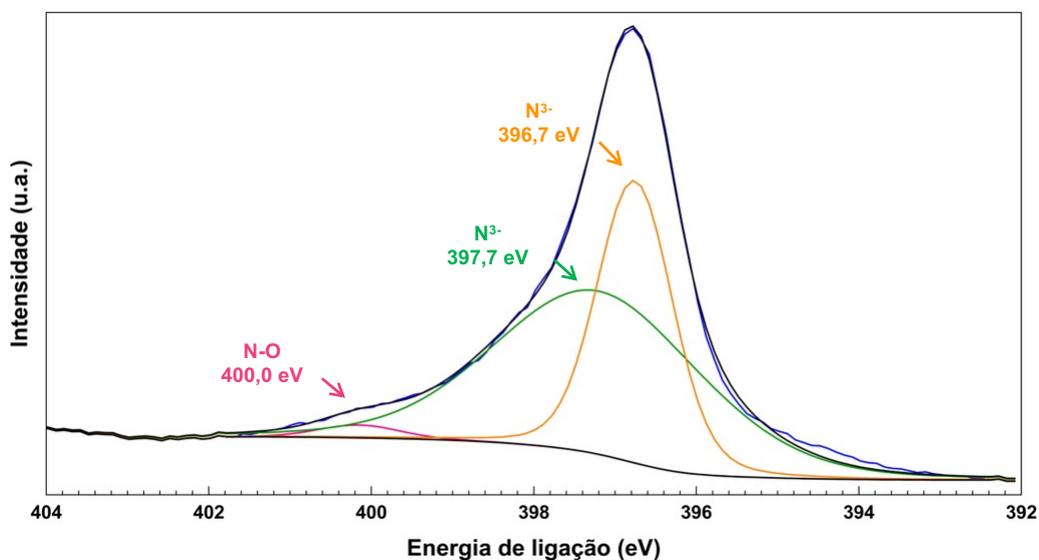
Fonte: autor.

**Figura 40** - XPS de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Figura 41** - XPS de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).



Fonte: autor.

**Tabela 20** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Cr2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
Cr <sup>3+</sup>	576,0	2,13	54,4
Cr <sup>3+</sup>	577,2	1,85	31,0
Cr <sup>6+</sup>	578,5	2,11	14,6

Fonte: autor.

**Tabela 21** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do Fe2p para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
Fe <sup>2+</sup>	709,2	3,01	53,8
Fe <sup>3+</sup>	711,3	3,66	37,6
Fe <sup>3+</sup>	715,4	3,40	8,6

Fonte: autor.

**Tabela 22** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do O1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
O <sup>2-</sup>	530,4	1,29	54,8
OH <sup>-</sup>	531,6	2,59	45,2

Fonte: autor.

**Tabela 23** - Resultados de XPS para o espectro de alta resolução do N1s para a camada superficial formada no aço ASTM F138 após nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com pré-tratamento de *shot peening* (cobertura de 500%).

Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Concentração relativa (%)
N <sup>3-</sup>	396,7	1,14	33,6
N <sup>3-</sup>	397,7	2,83	59,2
N-O	400,0	1,44	7,2

Fonte: autor.

A partir das componentes obtidas na deconvolução dos espectros XPS, é possível a formação de nitretos de ferro (II) e (III). Pelo espectro, também é possível a formação de óxidos de cromo (III), possivelmente Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. É possível a formação em pequena quantidade de nitretos de cromo (III). Não foi observado cromo metálico.

Para o pico de O 1s nas superfícies das amostras óxidos de ferro e óxidos de cromo podem ser formados. Outras formações como nitretos de ferro e nitretos de cromo também podem ter se formado.

Pode-se observar que o teor de compostos de nitrogênio e cromo é relativamente baixo, o que corresponde ao pico de compostos de nitrogênio e cromo na Figura 14d. Os picos dominantes em ambas as amostras estão associados a óxidos, resultantes da corrosão das superfícies das amostras e da geração de um número significativo de oxigênio e elementos de matriz.

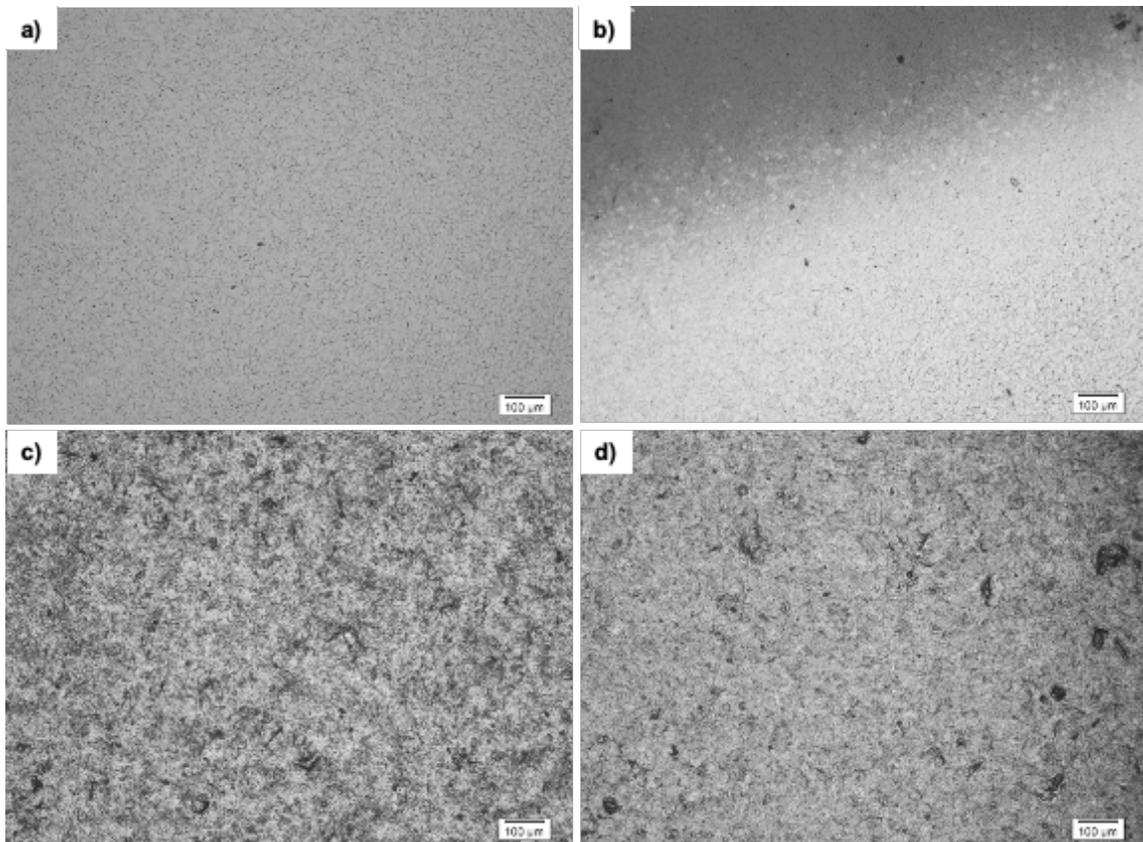
Sato *et al.* relata a formação de uma camada de óxido com espessura de alguns nanômetros sobre a camada de nitretos durante o processo de nitretação do aço, composta por várias espécies, como N<sub>x</sub>-Fe<sub>y</sub>-O, NO<sup>+</sup> e NO<sup>2-</sup>. Pela análise XPS é possível a formação das espécies encontradas por Sato (SATO *et al.*, 2009).

### 5.2.2. Caracterização da morfologia de superfície

Segundo Osorio *et al* a nitretação a plasma em amostras do aço 316L promove aumento na densidade de falha de empilhamento, a qual é atribuída à deformação plástica causada pelo aumento da tensão interna induzida pelo alto teor de nitrogênio na rede austenítica (OSORIO *et al.*, 2020).

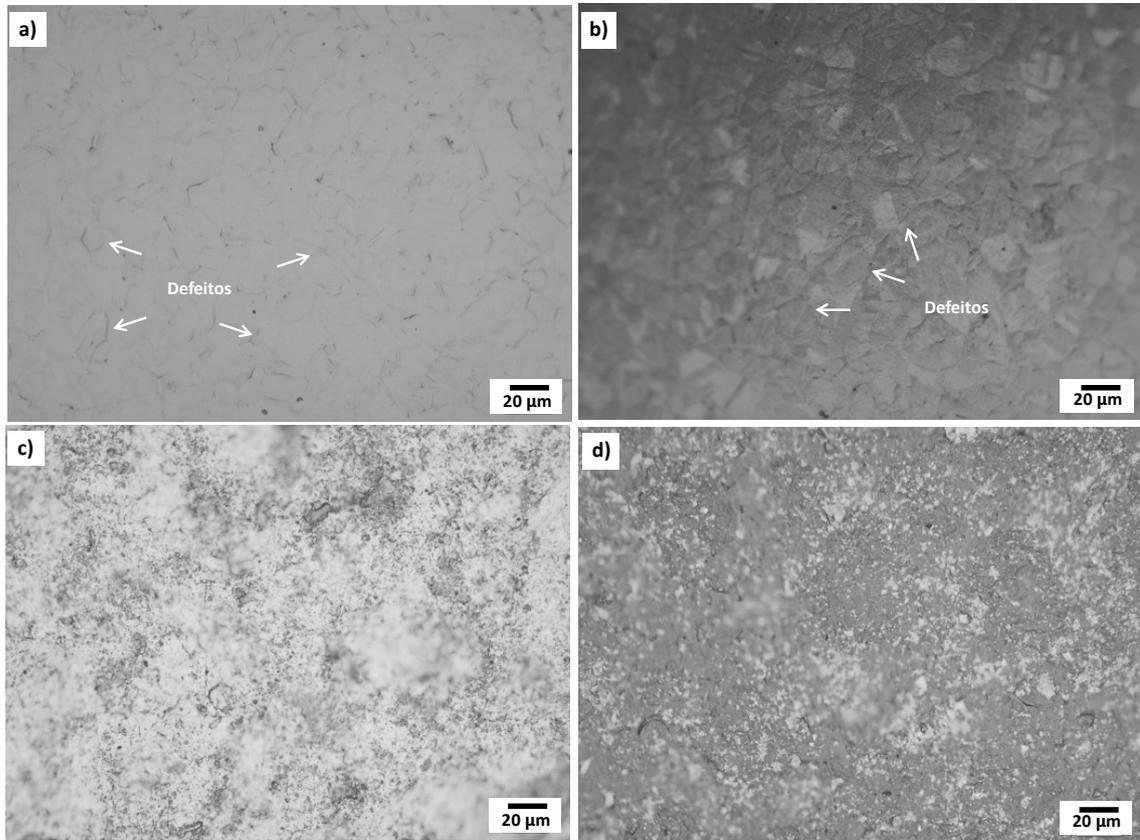
Para cada condição foi caracterizada a morfologia de superfície por microscopia óptica (Figuras 42 e 43) e microscopia eletrônica de varredura (Figuras 44 e 45). Observa-se na superfície polida que a nitretação revela a microestrutura austenítica do aço, sendo mais evidente à medida que é maior a concentração de nitrogênio presente na atmosfera de nitretação. Devido ao polimento, é possível visualizar a presença de defeitos como maclas, semelhantes ao observado nas Figuras 17 e 18, que se tornam mais intensas com o aumento da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação.

**Figura 42** - Imagens de microscopia óptica do aço ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 100x sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.



Fonte: autor.

**Figura 43-** Imagens de microscopia óptica do aço ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 500x sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.

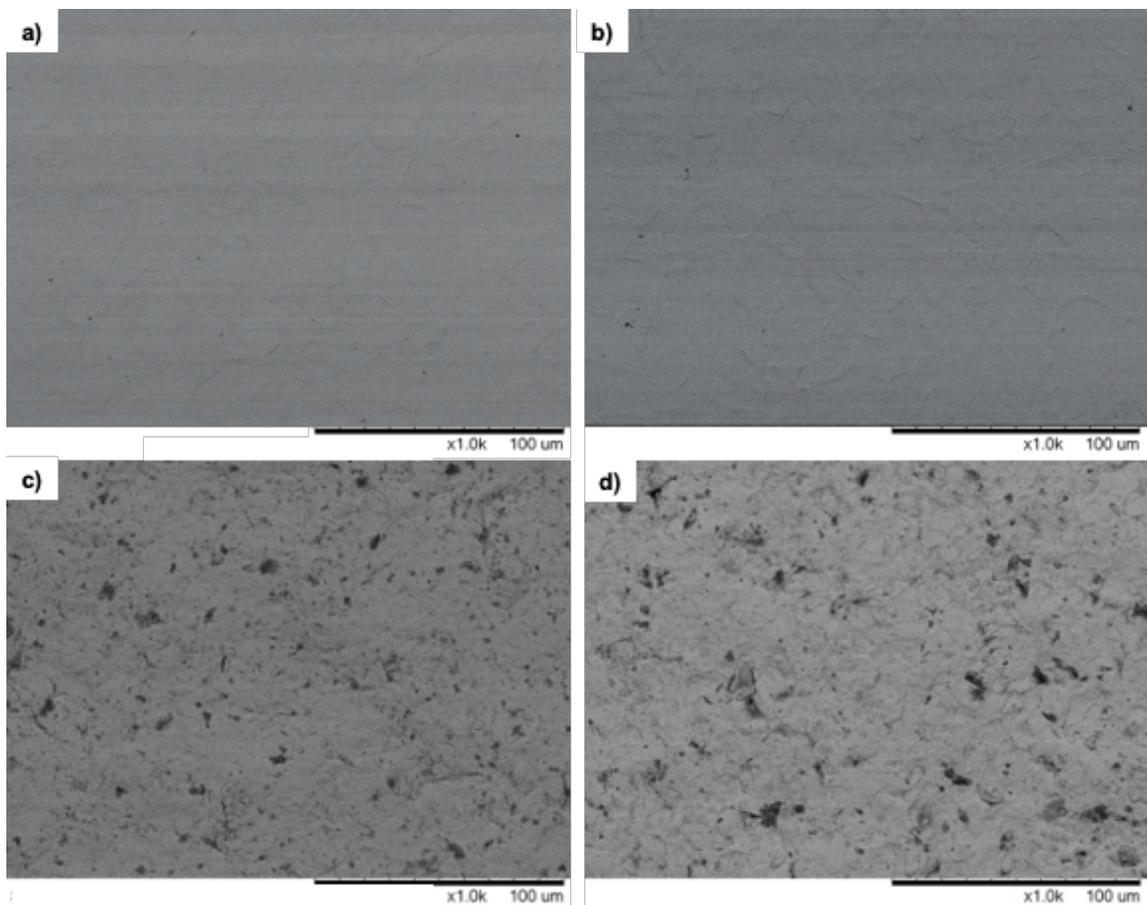


Fonte: autor.

Stilville *et al* relatam que após nitretação a plasma do aço 316L a 400°C houve expansão da rede cristalina e consequente indução de tensão residual compressiva na camada nitretada (STILVILLE *et al.*, 2010). A tensão residual afeta a topografia de modo que é possível observar sinais de deformação plástica na superfície pela presença de bandas de escorregamento formadas nos grãos e pela formação de trincas. Quando submetidas a esforços, podem crescer até atingir um tamanho crítico, podendo levar a falha catastrófica (CHEN *et al.*, 2015; STINVILLE *et al.*, 2014).

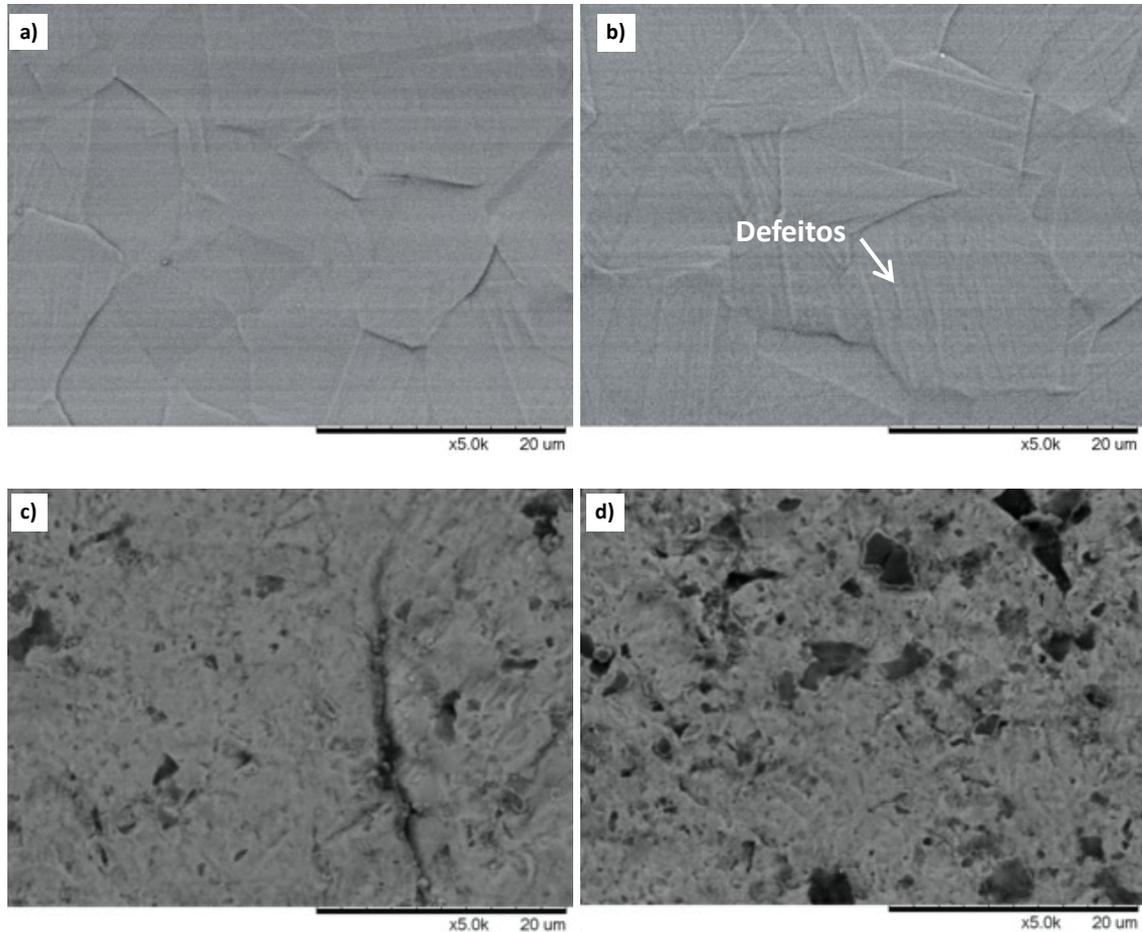
Por sua vez, as amostras com *shot peening* não têm a microestrutura revelada e continua sendo observado o padrão morfológico formado após o tratamento mecânico de superfície, incluindo algumas marcas das granalhas utilizadas. Pode ser observado que a cor da superfície se altera com o aumento da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação, decorrente da formação de nitretos.

**Figura 44** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) do aço ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 100x sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.



Fonte: autor.

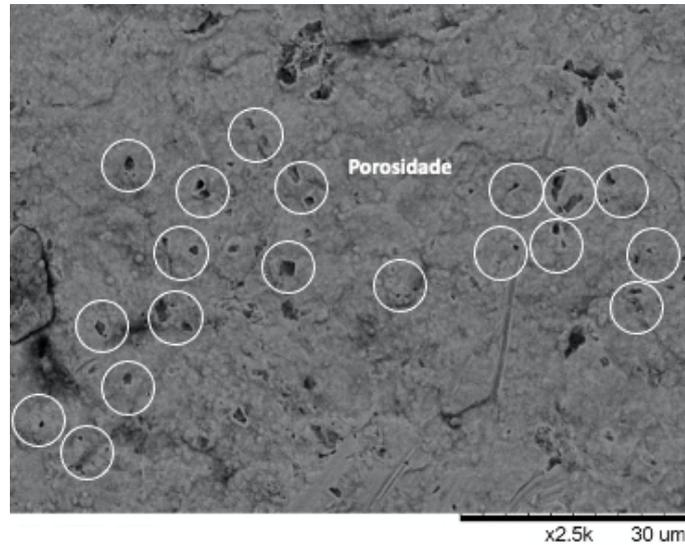
**Figura 45** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) do aço ASTM F138 na direção transversal com ampliação de 100x sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.



Fonte: autor.

A morfologia formada na superfície do aço ASTM F138 com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> possui aspecto visual poroso (MARCEL 2022), com pequenas cavidades, conforme indicado por círculos na Figura 46.

**Figura 46** - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície do aço ASTM F138 na direção com ampliação de 2500x com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

Medidas de tensão residual, microdureza e rugosidade superficial foram obtidas para as amostras nitretadas a plasma com e sem pré-tratamento de *shot peening*, os quais estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 24** - Valores de tensão residual superficial, microdureza e rugosidade para amostras de aço ASTM F138 com e sem pré-tratamento de *shot peening* de cobertura 500% e nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.

Condição	Tensão Residual (MPa)	Desvio Padrão	Microdureza (HV0,5)	Desvio Padrão	Ry (µm)	Desvio Padrão
<b>25N2</b>	+125,05	±29,22	230,80	±9,10	0,77	±0,09
<b>75N2</b>	-245,81	±41,62	312,28	±41,45	0,68	±0,05
<b>SP-25N2</b>	-512,45	±37,05	381,82	±6,06	1,34	±0,08
<b>SP-75N2</b>	-477,05	±16,24	432,00	±11,84	1,26	±0,08

Fonte: autor.

Após nitretação a plasma as amostras sem pré-tratamento de *shot peening* apresentaram redução da tensão residual compressiva, ou seja, é provável que tenha ocorrido algum mecanismo de alívio das tensões compressivas em comparação ao valor inicial. Por sua vez, nas amostras com prévio *shot peening* é observada baixa variação com ligeiro aumento na tensão residual compressiva. Os resultados confirmam o efeito do *shot peening* no

aumento da tensão residual compressiva na superfície (DIB *et al.*, 2022; MANFRIDINI *et al.*, 2017; RIAZI *et al.*, 2017), efeito do refinamento de grão e formação de discordâncias (SHEN, *et al.*, 2010).

Segundo Riazzi *et al.* a tensão residual final pode ser dada pela contribuição de dois fatores que agem em diferentes direções. O primeiro aumentando a tensão residual compressiva pelo aumento da difusão de átomos de nitrogênio e o segundo reduzindo a tensão residual por relaxamento das tensões (RIAZI *et al.*, 2017). Adicionalmente Winck *et al.* relacionam a redução da tensão residual induzida devido a formação de camadas muito finas (WINCK *et al.*, 2013).

O relaxamento das tensões é explicado por Menendéz *et al.* pelo aprimoramento da homogeneidade da austenita expandida, dada pela melhor difusão intersticial de átomos de nitrogênio, obtida em temperaturas mais elevadas. Isso gera estado de tensões mais relaxadas devido a formação de gradientes de concentração de átomos de nitrogênio na rede do aço menos severos e mais profundos (MENENDÉZ *et al.*, 2013).

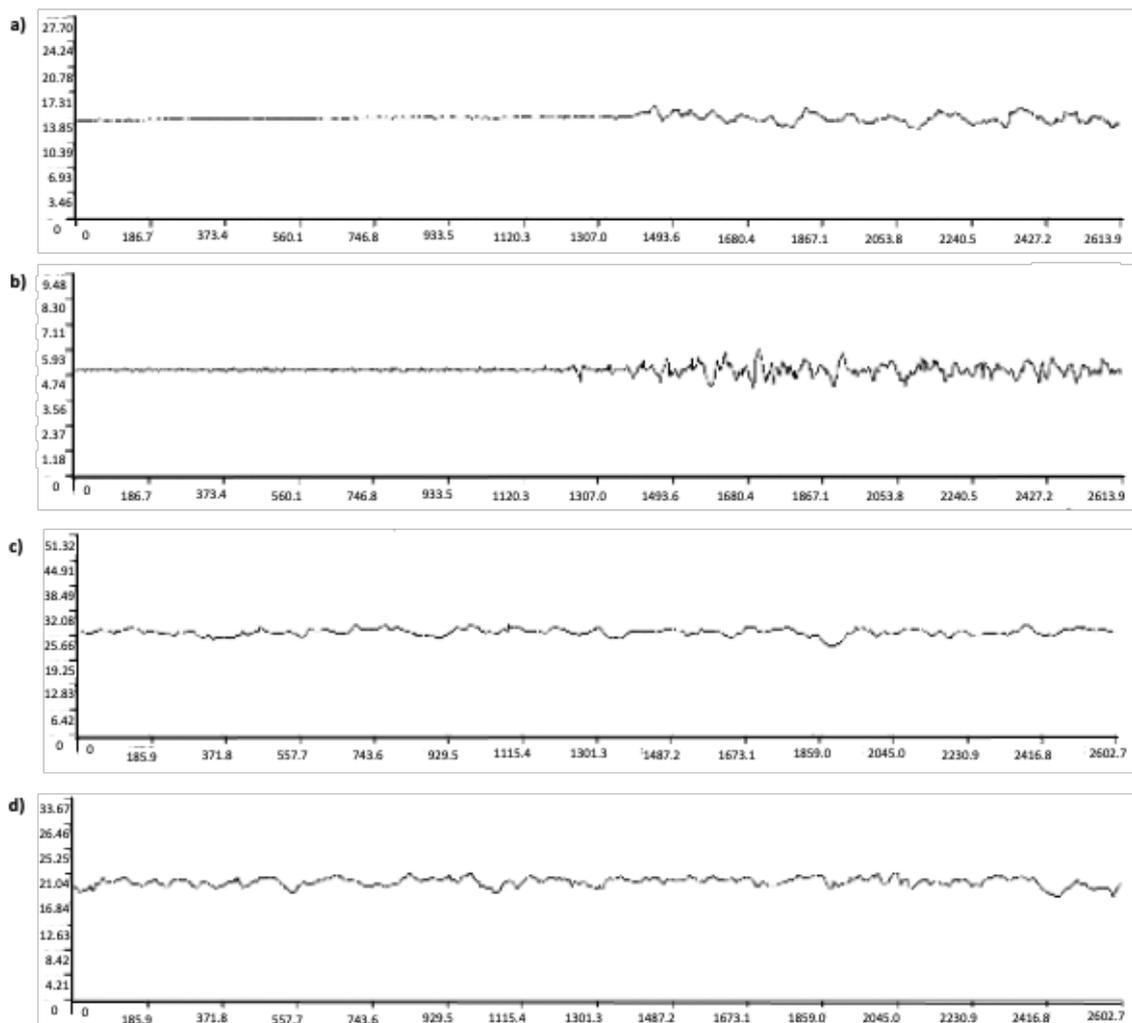
As amostras obtiveram aumento significativo na microdureza após o tratamento de nitretação a plasma, principalmente em maior concentração N<sub>2</sub>. O aumento da microdureza está relacionado com a formação de nitretos metálicos e austenita expandida (JAYALAKHSHMI *et al.*, 2017). Para as amostras com pré-tratamento de *shot peening* foram alcançados maiores valores de microdureza, devido à formação de deformações na estrutura cristalina, defeitos e refinamento de grão discutidos anteriormente. Esse comportamento também é observado na literatura (KOVACI *et al.*, 2016; OZTURK *et al.*, 2023; SHEN, *et al.*, 2010).

As amostras nitretadas a plasma sem pré-tratamento (Figura 47 (a) e (b)) apresentaram significativo aumento de rugosidade (JAYALAKHSHMI *et al.*, 2017), principalmente para menores concentrações de N<sub>2</sub>. Mohammadzadeh *et al.* e Winck *et al.* relatam que o aumento da rugosidade por nitretação a plasma pode ocorrer em parte pelas diferentes expansões de rede em grãos com diferentes orientações cristalográficas de materiais policristalinos com nitrogênio difuso em seu interior e em parte pela diferença de volume entre os nitretos

formados na zona de difusão e a matriz (MOHAMMADZADEH *et al.*, 2014; WINCK *et al.*, 2013).

Para a amostra previamente tratada com *shot peening* (Figura 47 (c) e (d)), a rugosidade obtida foi inferior e da mesma maneira a maior concentração de nitrogênio promoveu menor rugosidade superficial. Sendo assim, a nitretação a plasma promove aumento da rugosidade em superfícies polidas, mas possui uma tendência de reduzir a rugosidade ao atingir determinado estado de modificação superficial, contribuindo para sua uniformização, principalmente em maiores concentrações de nitrogênio (MENEZES *et al.*, 2017).

**Figura 47** - Imagens representativas de perfil transversal de rugosidade obtidas por microscopia confocal de varredura a laser na superfície do aço ASTM F138 sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.

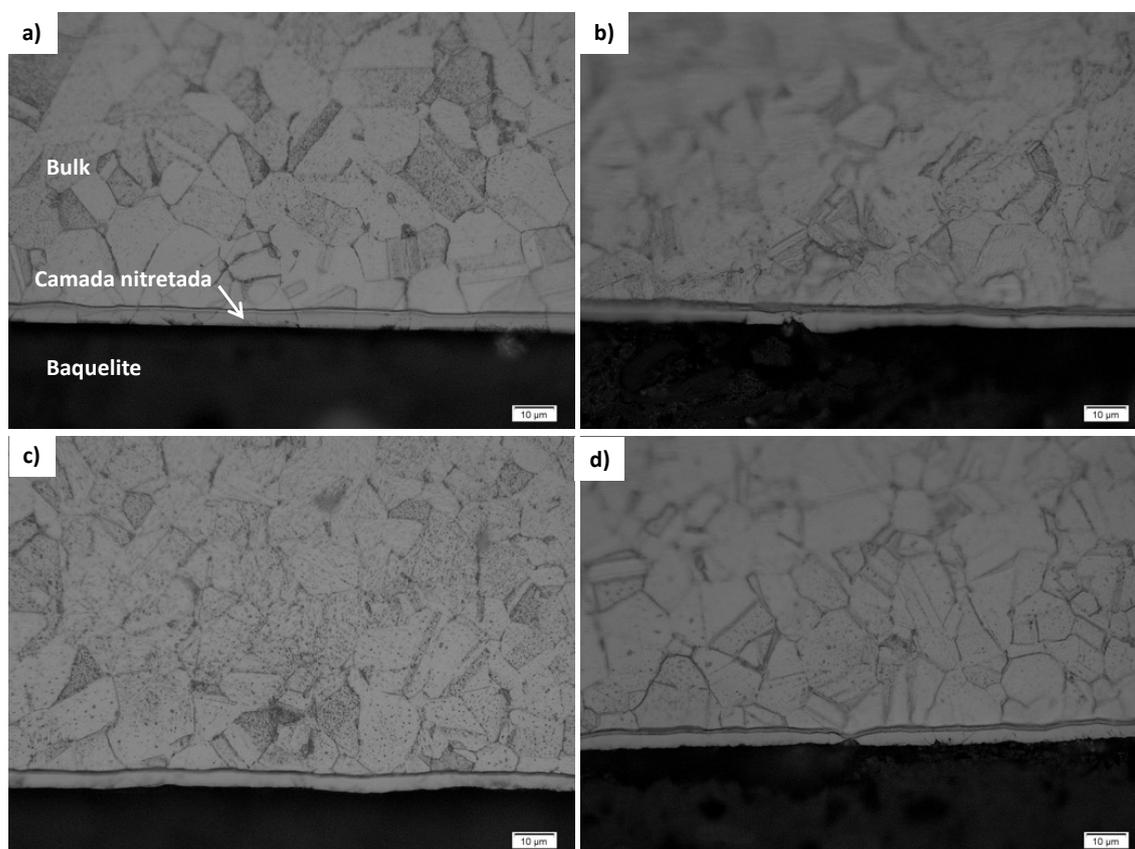


Fonte: Autor.

### 5.2.3. Caracterização do perfil de deformação

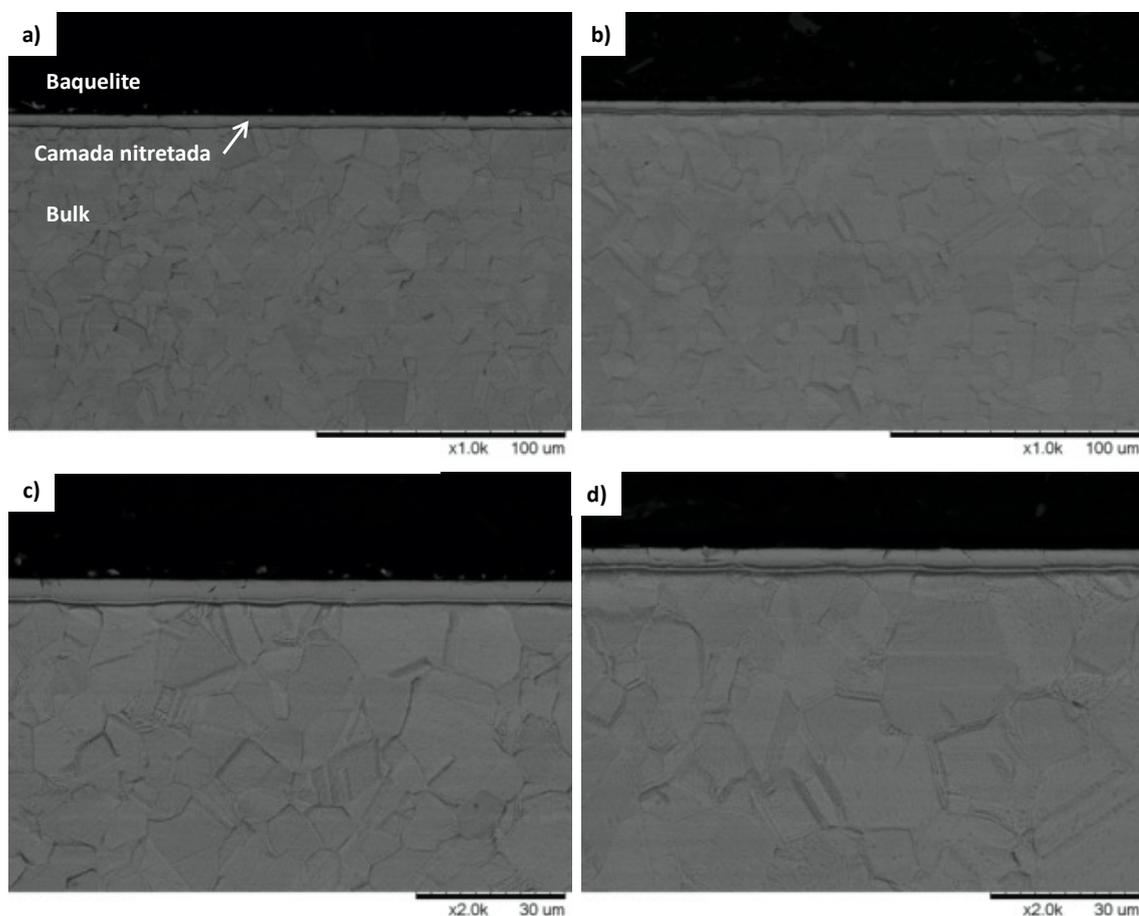
Além da análise superficial, foi realizada análise do perfil da camada formada após nitretação a plasma por microscopia óptica (Figura 48) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 49 e Figura 50). Por microscopia óptica é possível visualizar a formação de uma camada nitretada. As amostras nitretadas a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> observadas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 49 (a) e (c)) apresentaram espessura de aproximadamente 5 μm, mantendo-se contínua em sua extensão. Para a amostra previamente tratada com *shot peening* (Figura 50 (a) e (c)), apesar da morfologia irregular da superfície, é possível observar a formação de camada homogênea em toda sua extensão, acompanhando as deformações superficiais de *shot peening* e poucas regiões com defeito de formação de camada.

**Figura 48** – Microscopia óptica da seção transversal da camada nitretada formada na superfície do aço ASTM F138 sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (a) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (b) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera (c) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (d) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

**Figura 49** - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da seção transversal da camada nitretada formada na superfície do aço ASTM F138 sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com ampliação de (a) 1000x e (c) 2000x; e atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com ampliação de (b) 1000x e (d) 2000x.

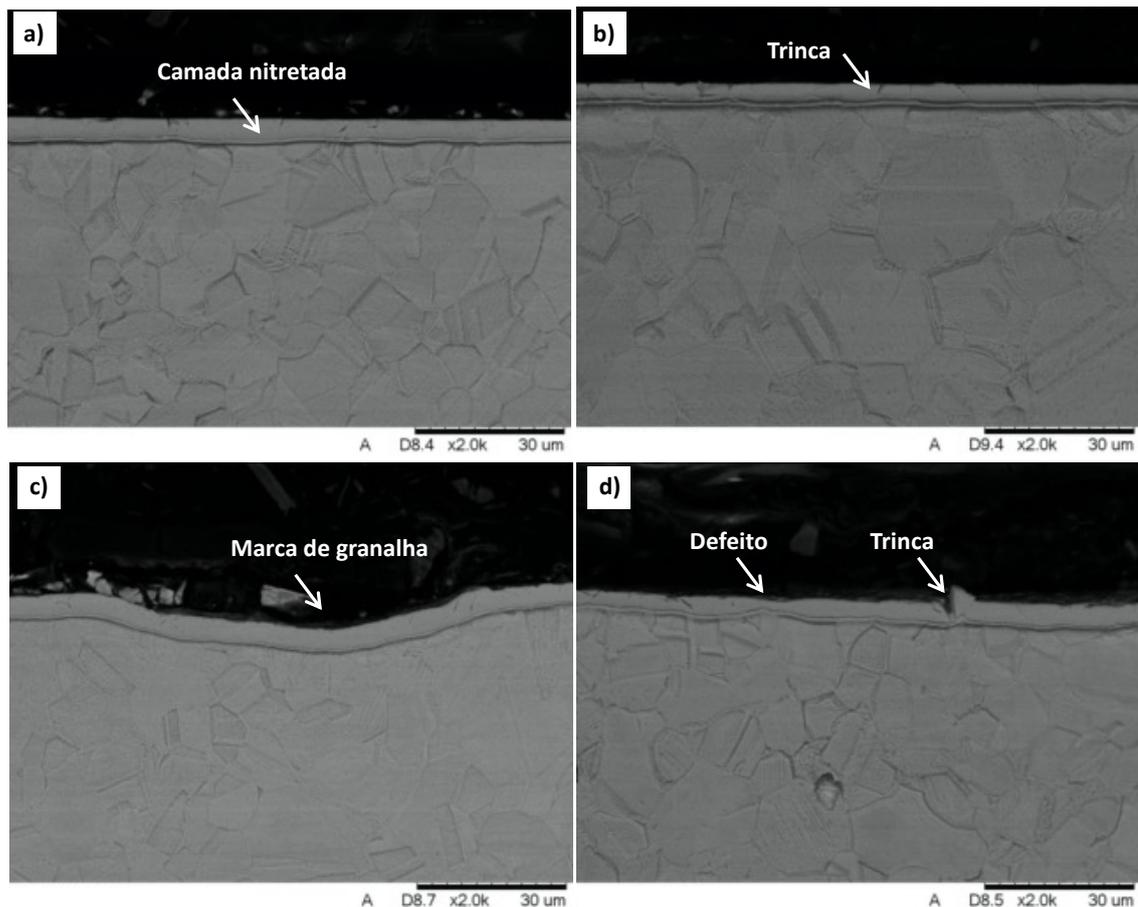


Fonte: autor.

Para a amostra sem pré-tratamento e nitretada em atmosfera 75% N<sub>2</sub> (Figura 49 (b) e (d)), a camada formada possui espessura ligeiramente menor, de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  e formação de trincas. Segundo Ranaware *et al.* o processo de nitretação a plasma em aço austenítico gera camadas finas e causa aumento da dureza da superfície, devido à formação da fase austenita expandida. O aumento da dureza da camada superficial pode aumentar a fragilidade e conseqüente formação de trincas. Para a amostra com pré-tratamento e nitretada em atmosfera 75% N<sub>2</sub> (Figura 50 (b) e (d)), houve a formação de regiões com diferentes espessuras de camada, entre 3,5  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  aproximadamente, regiões de destacamento de partes da camada e falhas

de formação, também observado por Biehler *et al.* (BIEHLER *et al.*, 2017; RANAWARE *et al.*, 2016).

**Figura 50** - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da seção transversal da camada nitretada formada na superfície do aço ASTM F138 com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> com ampliação de (a) 1000x e (c) 2000x; e atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub> com ampliação de (b) 1000x e (d) 2000x.



Fonte: autor.

As espessuras são semelhantes ao encontrado na literatura para nitretação a plasma de aços austeníticos (MENEZES *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2010; STILVILLE *et al.*, 2014; TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2010). Osorio *et al.* relatam que na nitretação a plasma do aço austenítico 316L a 380°C por 2 horas é formada uma camada com espessura de aproximadamente 1µm (OSORIO *et al.*, 2020). Considerando o tempo de tratamento de 16 horas, é esperada a formação de camadas com maiores espessuras. A espessura da camada

formada está relacionada com a baixa difusividade dos átomos de nitrogênio, que tendem a se mover na estrutura cristalina até seu alojamento.

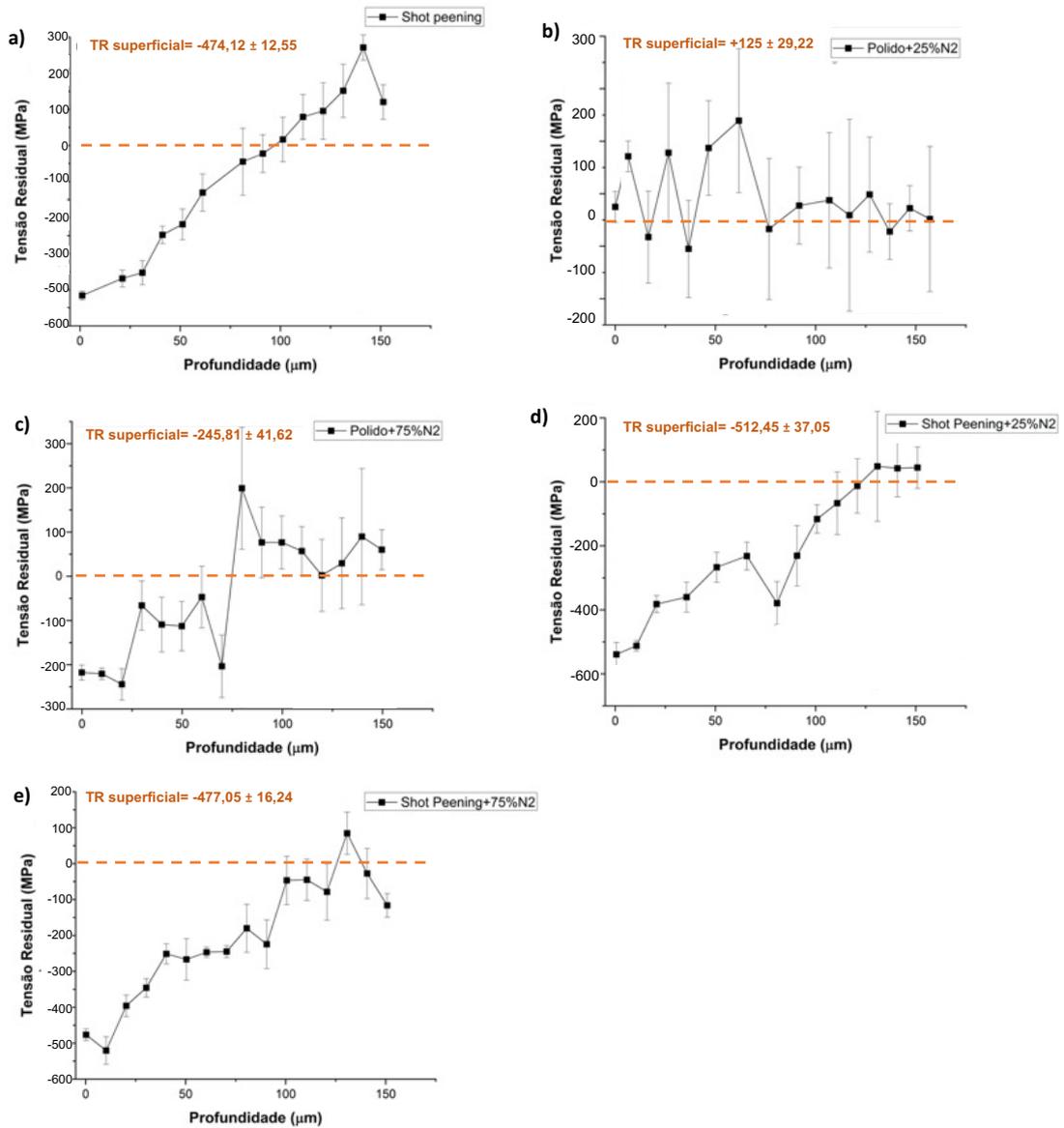
A formação da camada de menor espessura na amostra sem pré-tratamento e nitretada em atmosfera 75% N<sub>2</sub> pode ser explicada pelo mecanismo de formação da camada em diferentes concentrações de nitrogênio. Segundo Dib *et al.* na nitretação a plasma pode ocorrer efeito competitivo entre a difusão do nitrogênio e a precipitação de nitretos. Em maiores concentrações de nitrogênio, ocorre acúmulo na interface da região de precipitação de nitretos na superfície do material e da região de difusão de átomos de nitrogênio em direção ao *bulk*, reduzindo a profundidade de alcance de difusão (DIB *et al.*, 2022).

Nas amostras com pré-tratamento de *shot peening*, é observada influência na integridade da camada formada. Para menores concentrações de nitrogênio, não houve diferença significativa na espessura da camada e são observadas algumas regiões com falhas de formação. Por sua vez, em maiores concentrações de nitrogênio há significativa variação de espessura da camada ao longo de seu comprimento, com regiões de falha visualmente sem camada formada, trincas, destacamentos e outros.

Dib *et al.* e Manfredini *et al.* relatam que o prévio tratamento de *shot peening* pode causar efeito de barreira na difusão do nitrogênio na nitretação a plasma de alguns materiais. Segundo eles, o pré-tratamento de *shot peening* aumenta a tensão residual compressiva na superfície, o que pode facilitar a difusão de nitrogênio paralelamente à superfície, mas obstruir a difusão de nitrogênio perpendicularmente, contribuindo para camadas com menores espessuras (DIB *et al.*, 2022; MANFRIDINI *et al.*, 2017). O fato pode associar a profundidade de penetração e concentração de nitrogênio na camada nitretada com a orientação cristalográfica (TEMPLIER *et al.*, 2010, BOBADILLA *et al.*, 2015). Segundo Stilville *et al.* os átomos de nitrogênio ocupam preferencialmente os planos (111) e (200) (STILVILLE *et al.*, 2014).

A fim de observar o comportamento da tensão residual induzida na amostra em profundidade e a influência do *shot peening* no padrão do perfil de tensões, foram obtidas as tensões residuais partindo da superfície até o *bulk* do material (Figura 51).

**Figura 51** – Medidas de tensão residual em profundidade para o aço ASTM F138 (a) apenas com *shot peening* de cobertura 500%; sem pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma em atmosfera (b) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (c) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>; com pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma e em atmosfera (d) 25% N<sub>2</sub> – 75% H<sub>2</sub> e (e) 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.



Fonte: autor.

A amostra apenas com *shot peening* (Figura 51 (a)) apresentou tensão residual compressiva decrescente ao longo da profundidade até 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente, a partir do qual começou a apresentar comportamento trativo. Para a amostra nitretada a plasma a 25%  $\text{N}_2$  e sem pré-tratamento (Figura 51 (b)), não é observado padrão regular de tensão residual, sendo seu comportamento variável próximo de zero e majoritariamente trativo. A grande variação do desvio associado às medidas é uma característica observada em medidas próximas de zero, quando os efeitos de pequenas variações são sentidos mais fortemente. Assim, é possível considerar que a tensão residual é nula.

A amostra nitretada a plasma a 75%  $\text{N}_2$  e sem pré-tratamento (Figura 51 (c)), apresentou leve aumento inicial na tensão residual compressiva, decrescendo ao longo da profundidade até aproximadamente 75  $\mu\text{m}$ , a partir do qual começou a apresentar comportamento trativo. A amostra tratada apenas com *shot peening* atinge tensão residual compressiva em maior profundidade, o que é condizente com os valores de tensão residual superficial das amostras.

Para a amostra nitretada a plasma a 25%  $\text{N}_2$  com pré-tratamento de *shot peening* (Figura 51 (d)), houve tensão residual compressiva superficial decrescente ao longo da profundidade até 125  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Por fim, a amostra nitretada a plasma a 75%  $\text{N}_2$  com pré-tratamento de *shot peening* (Figura 51 (e)), apresentou um leve aumento na tensão residual compressiva nos primeiros 10  $\mu\text{m}$ , seguido de decrescentes valores ao longo da profundidade até chegar a zero em aproximadamente 125  $\mu\text{m}$ . Apesar de apresentar tensão trativa entre 125  $\mu\text{m}$  e 140  $\mu\text{m}$ , as medidas entre 100  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$  possuem grande variação do desvio associado às medidas próximas de zero, semelhante à amostra 25N2. Assim, é possível considerar que a tensão residual nessa região é nula ou pode ter influência compressiva até 150  $\mu\text{m}$ .

Devido às diferentes variáveis encontradas na literatura para *shot peening* é difícil comparar os resultados encontrados com a literatura. O *shot peening* utilizando granalhas de materiais mais duros gera regiões afetadas com maior profundidade do que a não realização do pré-tratamento (MARTEAU *et al.*, 2016). Assim, as amostras com pré-tratamento de *shot peening* tendem a gerar maiores tensões residuais compressivas na superfície e alcance em maiores profundidades, devido à deformação plástica gerada durante pré-tratamento.

Segundo Li *et al.* a camada superficial deformada plasticamente tende a expandir, mas é impedida pelo *bulk* do material não deformado, induzindo tensão residual compressiva. Para a nitretação a plasma o mecanismo é diferente, tendo como indutores de tensão residual compressiva o alojamento do nitrogênio na rede cristalina pela deformação paralela à superfície, e a precipitação de nitretos metálicos, causando a expansão do material por deformação elástica na direção normal à superfície (MENENDÉZ *et al.*, 2013; MINGOLO *et al.*, 2006, STINVILLE *et al.*, 2011). Quando aplicados em conjunto, os dois mecanismos podem coexistir, aumentando a tensão residual compressiva na superfície e a profundidade da zona afetada.

A deformação biaxial da nitretação a plasma pode ser associada com a orientação cristalográfica na qual a tensão residual positiva (trativa), ocorre na direção normal à superfície, e a tensão residual negativa (compressiva), ocorre na direção paralela à superfície (MENENDÉZ *et al.*, 2013).

As amostras sem pré-tratamento apresentaram redução na tensão residual compressiva superficial após nitretação a plasma (contribuição positiva), oposto ao que ocorre nas amostras com pré-tratamento. Para menores concentrações de nitrogênio, o mesmo efeito de alívio de tensões ocorre, porém com menor disponibilidade de nitrogênio, causando menor deformação plástica.

Dessa forma, entende-se que a nitretação a plasma sem pré-tratamento de *shot peening* possui contribuição de tensões positivas (normal) e negativas (paralela e normal) na formação da camada. Com a menor concentração de N<sub>2</sub> ocorre baixa formação de nitretos metálicos (negativa | normal) e elevada difusão de átomos de nitrogênio (positiva | normal), resultando em tensões positivas e camadas de maior espessura. Para maiores

concentrações de  $N_2$ , a formação de nitretos metálicos é maior (negativa | normal), o que reduz a difusão de átomos de nitrogênio (positiva | normal), resultando em tensões menores, mas ainda positivas e camadas de menor espessura.

A nitretação a plasma com pré-tratamento de *shot peening* possui contribuição de tensão residual compressiva (negativa | normal) proveniente da deformação plástica. Adicionalmente, o *shot peening* melhora a difusão de átomos de nitrogênio (negativa | paralela). Assim, em menor concentração de  $N_2$  ocorre baixa formação de nitretos metálicos (negativa | normal) e maior profundidade de difusão de átomos de nitrogênio (positiva | normal). Como resultado, a tensão residual negativa induzida é elevada e acompanhada de camadas de maior espessura. Para maiores concentrações de  $N_2$ , a formação de nitretos metálicos é maior (negativa | normal), e a difusão de átomos de nitrogênio é menor (positiva | normal e negativa | paralela), resultando em tensão residual induzida por nitretação a plasma praticamente nula, semelhante à inicial (*shot peening* 500%) e camadas de menor espessura.

Tendo como base os melhores resultados de microdureza e rugosidade e a presença de tensões residuais induzidas na superfície e no perfil de profundidade, as amostras com e sem pré-tratamento nitretadas em maiores concentrações de nitrogênio (75%  $N_2$ ) foram selecionadas para dar sequência às análises relacionadas ao comportamento mecânico.

#### 5.2.4. Caracterização mecânica

A partir da Figura 18, entende-se que a camada com modificação microestrutural mais intensa possui espessura aproximada de ordem nanométrica e, a fim de estudar o efeito do tratamento nessa região, foi realizado ensaio de indentação instrumentada com objetivo de estimar propriedades mecânicas de módulo de elasticidade (E) e dureza (H) em função da profundidade.

Foram realizadas indentações com carga máxima de 50 mN e 2 mN. Com 50 mN a profundidade máxima foi entre 500 e 550 nm (Figura 52 (a)). As medidas obtidas estão compatíveis com o observado nas medidas realizadas

em análise de microscopia eletrônica de varredura. Com 2 mN a profundidade máxima foi entre 100 e 150 nm (Figura 52 (b)), muito inferior a 50 mN.

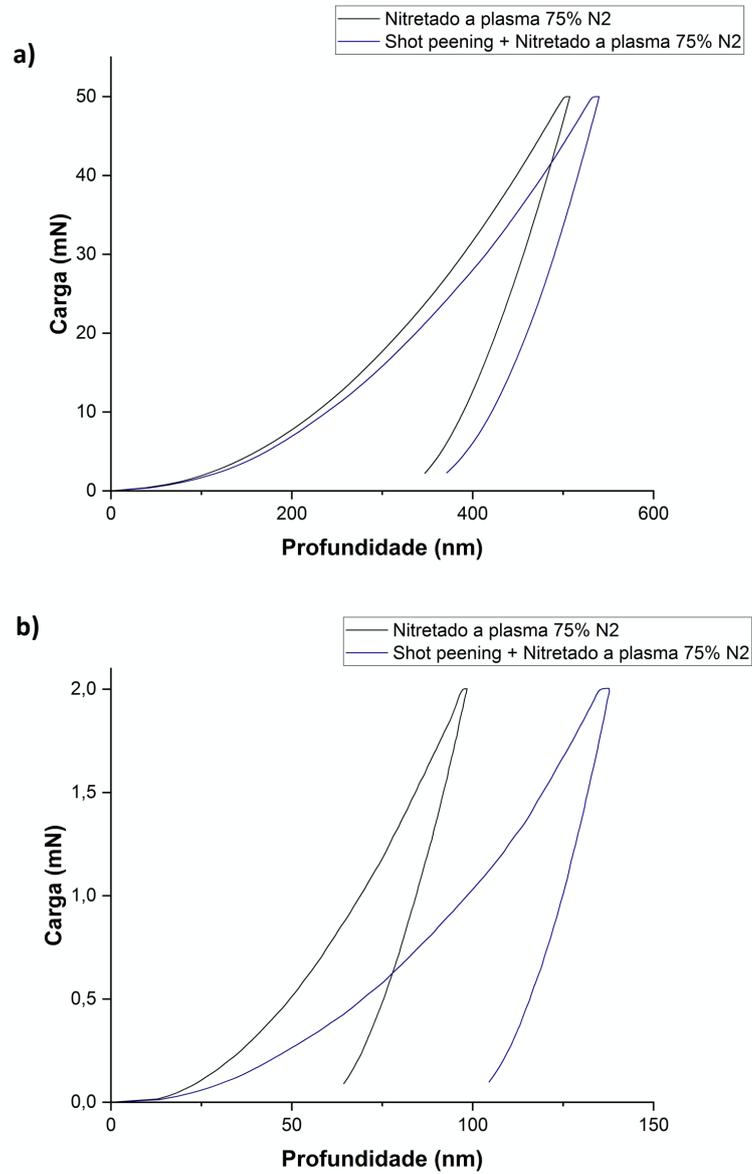
Medidas de dureza e módulo de elasticidade foram obtidas para as amostras 75N2 e SP-75N2. Para a amostra sem pré-tratamento (Figura 53 (a)), a dureza e o módulo de elasticidade seguem tendência crescente partindo da superfície, com dureza e módulo de elasticidade entre 11 GPa e 16 GPa, e 168 GPa e 218 GPa, respectivamente, em direção ao *bulk* do material.

Para a amostra com pré-tratamento (Figura 53 (b)), a dureza e o módulo de elasticidade apresentam pouca variação ao longo da profundidade, entre 13 GPa e 14,5 GPa, e 201 GPa e 220 GPa, respectivamente. Observa-se que a amostra com pré-tratamento teve maior desvio padrão. Isso pode estar relacionado com a elevada rugosidade da amostra, proveniente do *shot peening*. Quanto maior rugosidade superficial, maior o desvio padrão atrelado aos resultados. Os valores de dureza e módulo de elasticidade das duas condições são semelhantes ao encontrado por Tschiptschin *et al.* (TSCHIPTSCHIN *et al.*, 2010).

A amostra sem pré-tratamento apresenta dureza e módulo de elasticidade inferiores na região próxima da superfície. A ausência de *shot peening* contribui para deformação da estrutura cristalina do material por meio da difusão e alojamento de átomos de nitrogênio em solução sólida intersticial, aumentando a dureza da camada. Seu comportamento crescente nos primeiros 300 nm é geralmente atrelado a filmes com dureza inferior ao substrato, o que sugere a presença de filme fino sobre a camada nitretada. Observa-se que o gráfico se apresenta inicialmente como uma onda, com uma sequência de picos e vales, sendo o primeiro pico em aproximadamente 120 nm, até sua estabilização.

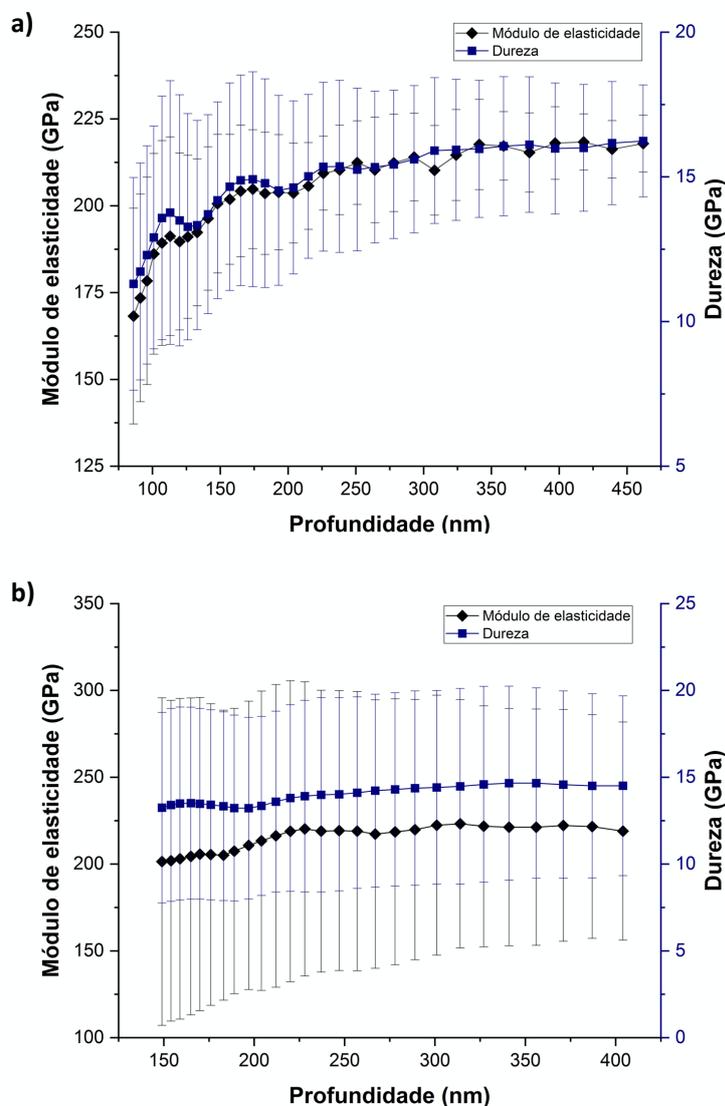
Na superfície ocorre primeiro o efeito da contribuição da formação de nitretos, mesclando gradualmente ao efeito da contribuição da difusão do nitrogênio, que reduz até maiores profundidades. Para o módulo de elasticidade a variação nos primeiros 300 nm deve-se à interferência do módulo de elasticidade dos nitretos, que é gradualmente perdido à medida que são alcançadas maiores profundidades.

**Figura 52** – Medidas de indentação instrumentada para o aço ASTM F138 com e sem pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma; com carga máxima de (a) 50 mN; (b) 2 mN.



Fonte: Autor.

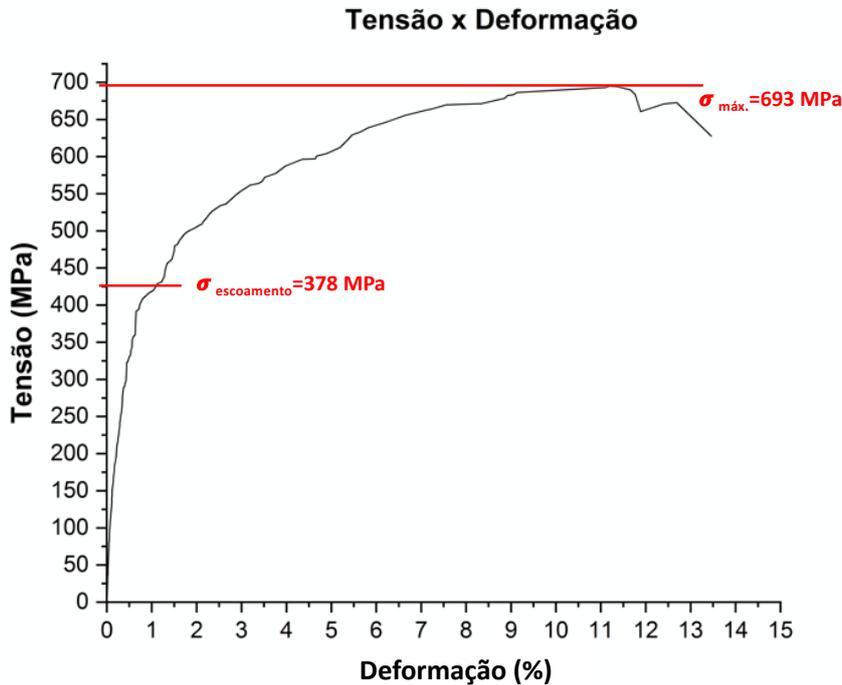
**Figura 53** - Medidas de módulo de elasticidade e dureza para o aço ASTM F138 (a) sem pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>; e (b) com pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>.



Fonte: autor.

O ensaio de tração foi realizado com a finalidade de obter os parâmetros correspondentes as propriedades de resistência ao escoamento (378 MPa) e resistência a tração (693 MPa), para o material sem tratamento, base para os subsequentes ensaios de fadiga. A Figura 54 apresenta a curva média dos ensaios em triplicata, cujas medidas estão na Tabela 24.

**Figura 54** – Gráfico Tensão de engenharia x Deformação do aço ASTM F138.



Fonte: autor.

**Tabela 25** – Medidas do ensaio de tração em triplicata do aço ASTM F138.

Corpo de prova (CP)	Resistência de escoamento		Resistência à tração		Alongamento	
	(MPa)	Erro	(MPa)	Erro	(mm)	Erro
CP-1	375,0	±2,0	678,0	±4,0	45,2	±0,5
CP-2	387,0	±2,0	609,0	±4,0	44,9	±0,5
CP-3	371,0	±2,0	693,0	±4,0	46,1	±0,5
<b>Média</b>	377,7	-	693,3	-	45,4	-

Fonte: autor.

Os ensaios de fadiga foram realizados com o objetivo de identificar a influência do pré-tratamento de *shot peening* na nitretação a plasma, quando comparado ao material não tratado. As curvas S-N são apresentadas na Figura 55.

Os corpos de prova sem tratamento apresentaram limite de fadiga com tensão de 416 MPa, atingindo  $10^6$  ciclos sem fraturar. Para os ensaios com e sem pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma a 75% N<sub>2</sub>, os corpos



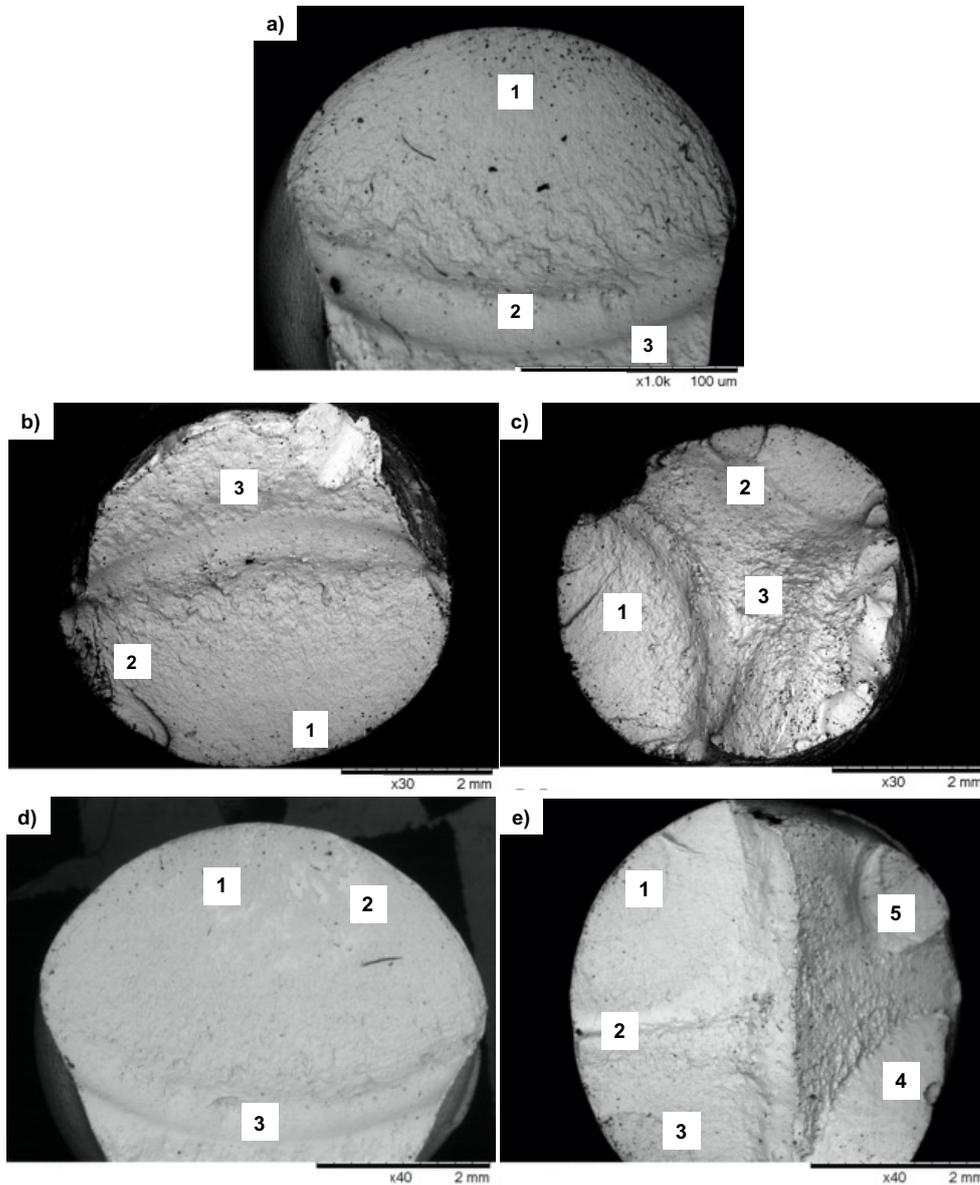
Ozturk *et al.* sugerem que a nitretação a plasma pode gerar melhorias limitadas devido à ação de duas regiões distintas, que podem ter comportamento de camadas independentes (OZTURK *et al.*, 2023, STINVILLE *et al.*, 2014), uma correspondente a camada nitretada, composta majoritariamente de nitretos metálicos e mais frágil, e a outra a camada do metal de base.

Segundo Liu *et al.* os aços inoxidáveis possuem elevada tendência ao endurecimento e ao processá-los pode haver imediatamente o endurecimento da região superficial pela saturação de discordâncias, obstruindo a deformação plástica. Mesmo agindo como barreira para a propagação de trincas, discordâncias e maclas em excesso podem atuar como locais favoráveis à nucleação de precipitados, que também reduzem o limite de fadiga. A obstrução da deformação plástica também pode gerar aumento de tensões na superfície que, ao atingir um limite de saturação, ativam mecanismos de alívio de tensões, como trincas e delaminações (BAGALÀ *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2021).

Raman *et al.* relatam redução do limite de fadiga após nitretação a plasma do aço inoxidável austenítico AISI 304, apesar do aumento da dureza da superfície e tensão residual compressiva. Foi sugerido que a nitretação a plasma em baixas temperaturas (400°C - 450°C) forma camadas finas com baixa capacidade de carga, baixa tenacidade e expressiva diferença de dureza na interface da camada com o substrato, nucleando trincas nessa região. Adicionalmente, a nitretação pode favorecer a formação de precipitados ricos em cromo e deixar a microestrutura suscetível a fragilização (RAMAN *et al.*, 2007).

A superfície de fratura foi analisada com objetivo de avaliar o comportamento de fratura para os diferentes tratamentos (Figura 56). Foram analisadas as superfícies dos corpos de prova sem tratamento e nitretados a plasma a 75% N<sub>2</sub> com e sem pré-tratamento de *shot peening*, ensaiados a 416 MPa e 485 MPa. Em todas as fractografias observa-se fratura dúctil, com os estágios de propagação de trinca bem definidos.

**Figura 56** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSV) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição (a) sem tratamento, (b) sem pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e (d) com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, ensaiados a 416 MPa; e c) sem pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, e (e) com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma em atmosfera 75% N<sub>2</sub> – 25% H<sub>2</sub>, ensaiados a 485 MPa.

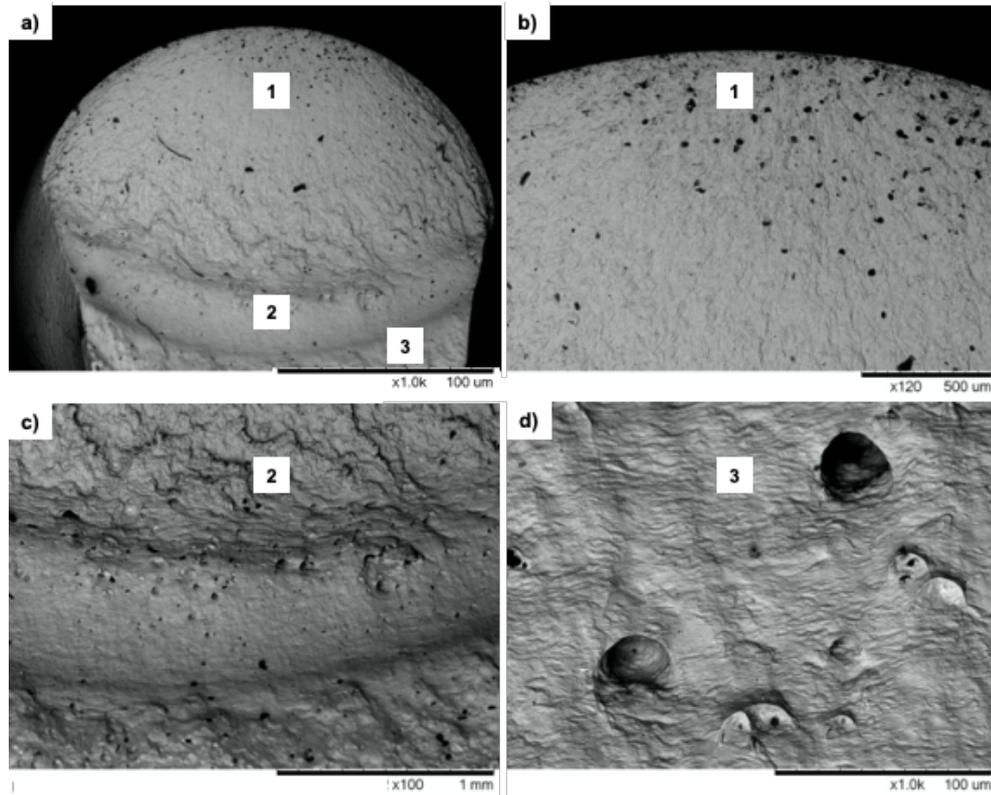


Fonte: autor.

Os corpos de prova nas Figuras 56 (a), (b) e (d) apresentaram fratura semelhante, com uma região plana e morfologia estriada, também conhecida como marcas de praia, que levam até a origem da falha, onde ocorreu a nucleação da trinca. Na Figura 56 (d) entende-se que houve uma única região de nucleação bem definida. Para as Figuras 56 (a) e (b), é possível observar uma região de nucleação mais extensa e regiões menores adjacentes. Nas Figuras 56 (c) e (e) é possível observar comportamento de fratura semelhante, com a nucleação de trincas em várias regiões no perímetro do corpo de prova. A propagação das trincas se dá na direção do centro do corpo de prova, onde ocorre a fratura rápida.

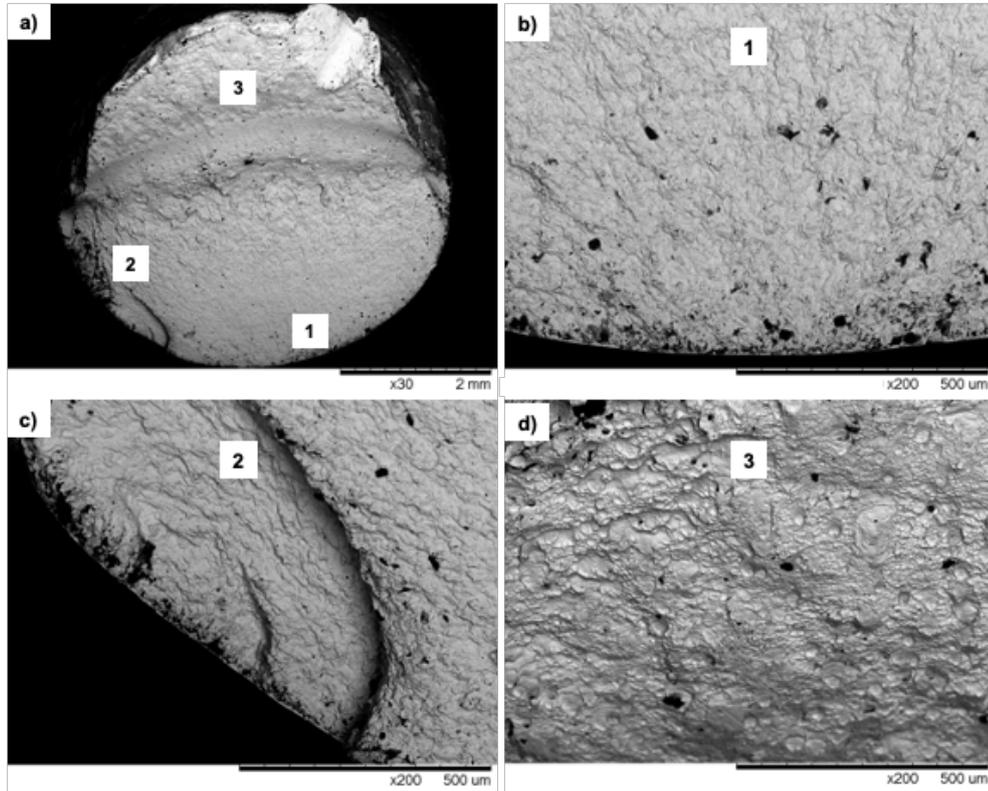
A análise fractográfica sugere que o corpo de prova sem tratamento de superfície ensaiado a 485 MPa (Figura 57) apresenta menores concentradores de tensão atuando na superfície e, apesar de menor tensão residual, a baixa rugosidade atua como fator mais significativo na nucleação e propagação de trincas em fadiga. Zhou *et al* 2018 relatam que após o início da trinca, o estágio de propagação com a presença de estrias é característica de propagação transgranular (ZHOU *et al.* 2018). Não sendo detectada nenhuma faceta intergranular nos locais de nucleação de trincas, é provável que a nucleação de trincas tenha ocorrido a partir de bandas de deslizamento, cuja geração está fortemente relacionada com a rugosidade da superfície das amostras. Adicionalmente, o comportamento nessa condição é comparável ao comportamento dos corpos de prova com e sem pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma a 75% N<sub>2</sub> ensaiado a 416 MPa (Figura 58 e 59, respectivamente), ou seja, em menores tensões, reforçando o limite de fadiga superior para a condição sem tratamento de superfície.

**Figura 57** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição sem tratamento ensaiados a 485 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de nucleação e propagação de trinca, (c) 2, região intermediária com características de rasgamento e (d) 3, região de fratura com a presença de alvéolos.



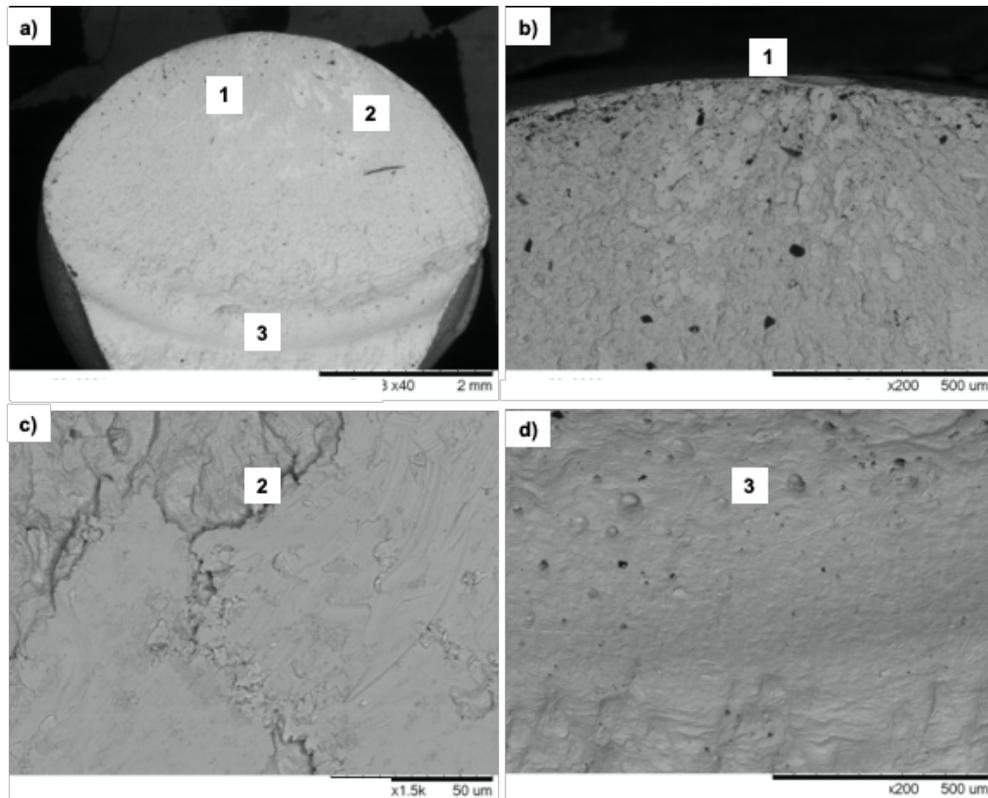
Fonte: autor.

**Figura 58** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBS) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição sem pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma a 75% N<sub>2</sub> ensaiado a 416 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de nucleação e propagação de trinca, (c) 2, região com a formação de lamelas e (d) 3, região de fratura com a presença de alvéolos.



Fonte: autor.

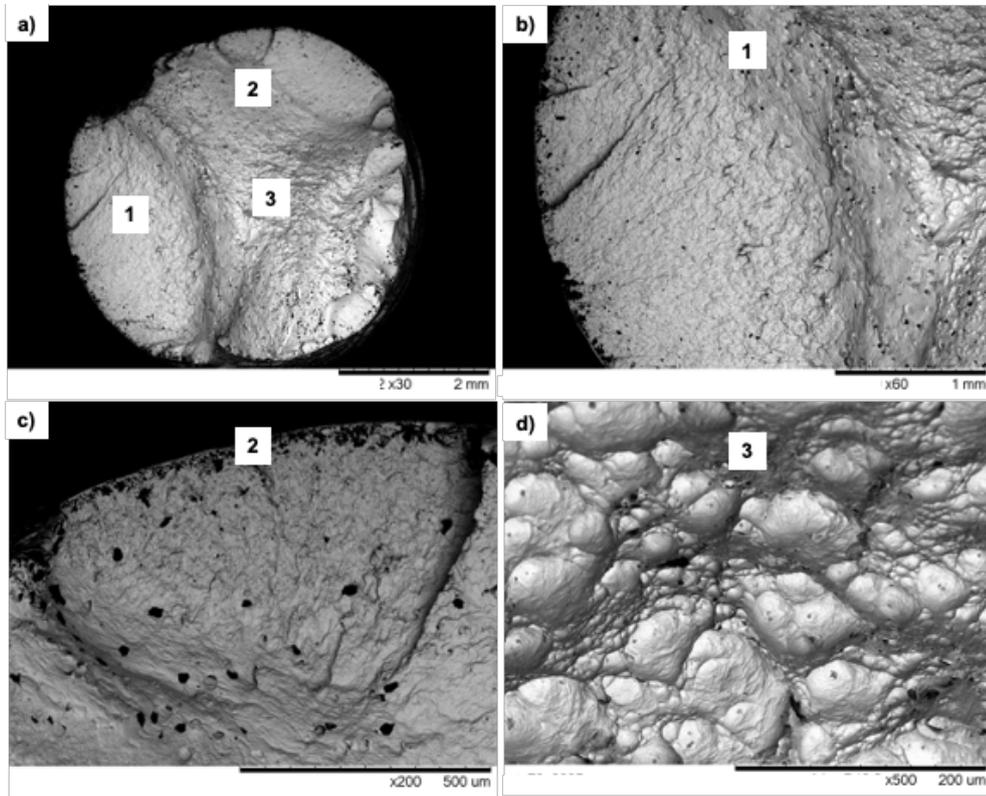
**Figura 59** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBS) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição com pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma a 75% N<sub>2</sub> ensaiado a 416 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de nucleação de trinca, (c) 2, região de propagação de trinca e (d) 3, região intermediária com características de rasgamento e presença de poucos alvéolos.



Fonte: autor.

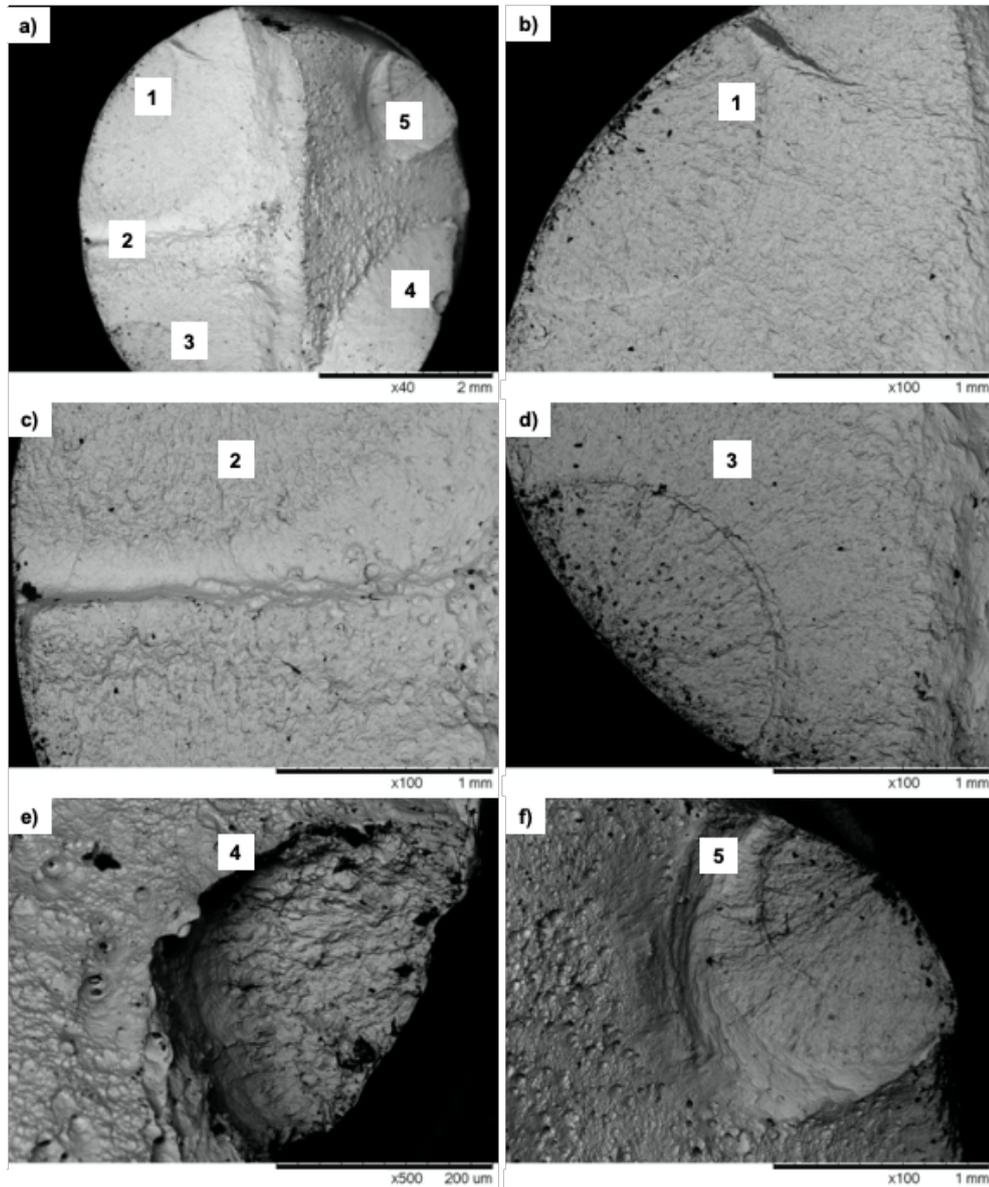
Os corpos de prova com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma a 75% N<sub>2</sub> ensaiados a 485 MPa (Figuras 60 e 61, respectivamente) apresentam áreas de propagação de trinca maiores que o corpo de prova sem pré-tratamento, indicando comportamento mais dúctil. O efeito pode estar atrelado à maior dureza e tensão residual compressiva na superfície e em profundidade.

**Figura 60** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBS) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição sem pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma a 75% N<sub>2</sub> ensaiado a 485 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de propagação de trinca, (c) região 2, nucleação de trinca e (d) região 3, região intermediária com características de rasgamento e presença de alvéolos profundos.



Fonte: autor.

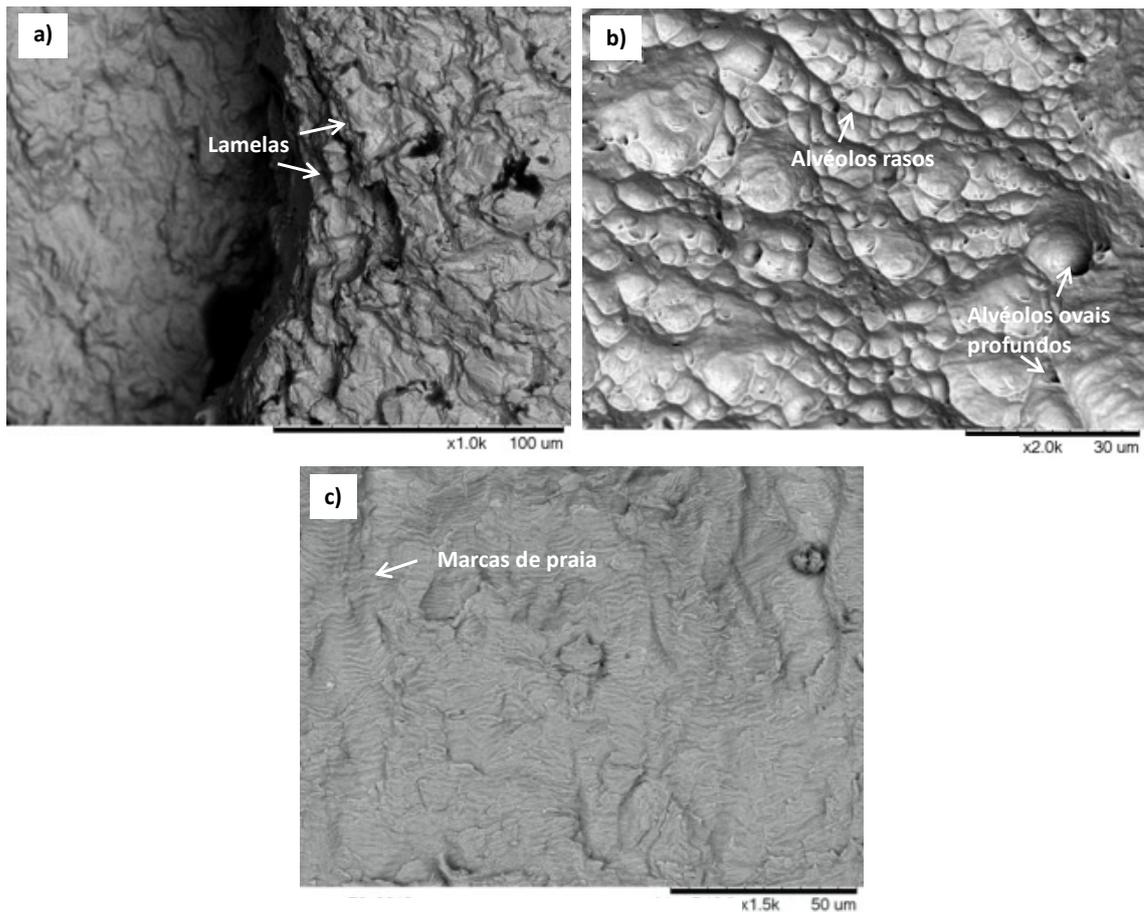
**Figura 61** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBS) da superfície de fratura do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga na condição com pré-tratamento de *shot peening* e com nitretação a plasma a 75% N<sub>2</sub> ensaiado a 485 MPa, sendo (a) vista superior da região da fratura, (b) 1, região de nucleação e propagação de trinca, (c) 2, região intermediária com características de rasgamento, (d) 3, região de nucleação e propagação de trinca, (e) 4, região de nucleação e propagação de trinca com a formação de lamelas, e (f) 5, região de nucleação e propagação de trinca, sendo possível observar formação de alvéolos e região de fratura.



Fonte: autor.

A Figura 62 (a) apresenta a formação de lamelas empilhadas fraturadas que indica a presença de subtrincas e escorregamento de discordâncias. Também foram encontrados alvéolos nas regiões de fratura (Figura 62 (b)), microcavidades decorrentes de sobrecarga mecânica. A morfologia dos alvéolos é formada por microcavidades de tamanhos variados e rasos, típicos de cisalhamento. Na transição da região de propagação de trincas para a região de fratura, ocorre uma região intermediária com a presença de alvéolos profundos e ovais, típicos de rasgamento. As chamadas marcas de praia, apresentadas na Figura 62 (c) são linhas de propagação de trinca tipicamente encontradas na superfície de fratura.

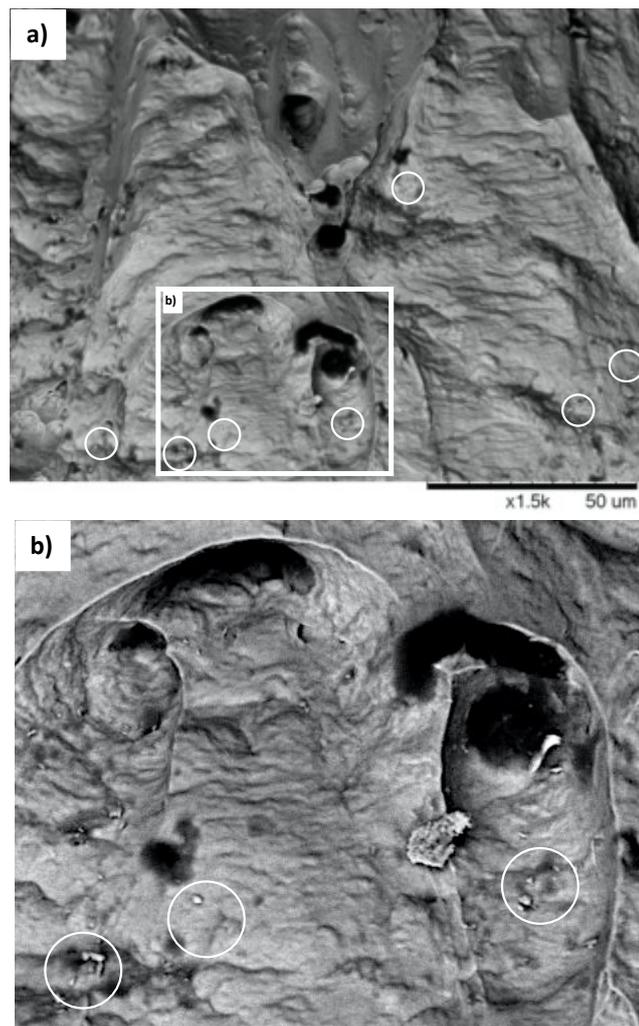
**Figura 62-** Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço ASTM F138 com (a) formação de lamelas e (b) formação de alvéolos na região de fratura.



Fonte: autor.

Na região dos alvéolos são observadas partículas de inclusões nas cavidades (Figura 63). A presença das partículas é característica do desenvolvimento progressivo da trinca durante o processo de fratura. As microcavidades atuam como concentradores de tensões e tende a aumentar de tamanho com o aumento da tensão. Assim, são observados alvéolos menores e mais profundos em regiões intermediárias, na transição da região de propagação da trinca para a região da fratura. Na região da fratura, por sua vez, são concentrados alvéolos maiores e mais redondos, resultantes do coalescimento das microcavidades. Na Figura 63 também é possível observar a incidência de linhas de deslizamento nas regiões internas dos alvéolos.

**Figura 63-** Imagens de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície de fratura do aço F138 após ensaio de fadiga na condição sem tratamento ensaiados a 485 MPa com (a) formação de dimples profundos e (b) formação de dimples profundos na região de fratura.

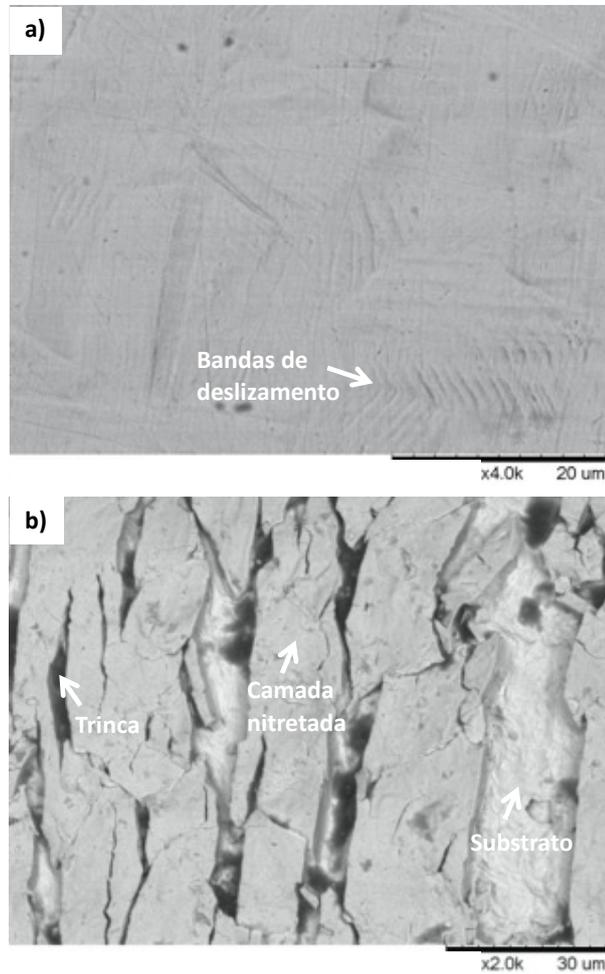


Fonte: autor.

Na superfície dos corpos de prova (lateral) sem tratamento de superfície foi observada a formação de bandas de deslizamento em 75N2 ensaiado a 485 MPa (Figura 64 (a)). Segundo Dureau *et al.* a superfície de amostras polidas é muito afetada pela carga de fadiga, onde as bandas de deslizamento altamente pronunciadas e a deformação dos grãos levam ao aumento da rugosidade, gerando ao conhecido aspecto “casca de laranja” na superfície dos corpos de prova (DUREAU *et al.*, 2022).

Para o corpo de prova com pré-tratamento de *shot peening* e nitretação a plasma a 75% N<sub>2</sub> ensaiado a 485 MPa, foram encontradas microtrincas na superfície do corpo de prova (Figura 64 (b)), que podem ser prejudiciais ao comportamento em fadiga. Sendo as tensões cíclicas de carregamento máximas na superfície, pode ocasionar a nucleação de trincas na superfície (LIU *et al.*, 2021).

**Figura 64-** Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície lateral do corpo de prova do aço ASTM F138 após ensaio de fadiga a 485 MPa na condição (a) 75N2 e (b) SP-75N2.



Fonte: autor.

## 6. CONCLUSÃO

Este estudo investigou a influência do pré-tratamento de *shot peening* no mecanismo de modificação da superfície do aço inoxidável ASTM F138 nitretado a plasma em baixa temperatura e longos períodos e seus efeitos nas propriedades de fadiga do material. Dos resultados obtidos ao longo do trabalho conclui-se que:

- Pré-tratamento de *shot peening* gerou a oxidação da superfície com a formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sem indícios de indução de fase martensita.
- Pré-tratamento de *shot peening* gerou aumento da tensão residual compressiva até um limite máximo, seguido de queda para elevadas coberturas. O fato pode ser relacionado com mecanismos de tensões. A rugosidade acompanha o mesmo perfil, com redução em elevadas coberturas. A microdureza superficial tem aumento crescente, associado ao refinamento de grão com o aumento da cobertura.
- Formação de região deformada com espessura de aproximadamente  $7\mu\text{m}$ , composta por uma fina região de espessura variável, entre  $2\mu\text{m}$  e  $0,1\mu\text{m}$ , com microestrutura indicativa de refinamento de grão, seguida de uma região com defeitos como discordâncias, falhas de empilhamento e maclas, induzidos por *shot peening*.
- Nitretação a plasma induziu a formação de nitretos de ferro e austenita expandida, sem identificação de martensita, devido à baixa temperatura de nitretação.
- À medida que é maior a concentração de nitrogênio aumenta a presença de defeitos como discordâncias e maclas que sugere aumento e tensão residual compressiva.
- A análise por XPS confirma a nitretação em todas as condições e formação de camada rica em nitretos de ferro.
- O perfil transversal em profundidade das amostras sugere a formação de camada rica em nitretos de ferro na superfície, seguida de uma região com alta concentração de nitrogênio proveniente do processo de nitretação a plasma, sendo que a concentração tende a diminuir gradualmente à medida que avança nas camadas mais internas do aço.

- Pré-tratamento de *shot peening* não gerou influência significativa no comportamento em fadiga do material nitretado a plasma.
- O material sem tratamento de superfície apresenta vida em fadiga superior aos tratados.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do aço ASTM F138 nas condições expostas no trabalho, com pré-tratamento mecânico severo para maior indução de tensões residuais compressivas na superfície e em profundidade do material.
- Estudo do aço ASTM F138 em condições de nitretação a plasma com menores tempos de tratamento ou maiores temperaturas e períodos muito curtos de tratamento, com objetivo de evitar a formação de nitretos de cromo e degradação da resistência à corrosão da liga.
- Realização de ensaios de fadiga convencionais em eletrólito PBS a 37 °C, simulando o organismo humano, para analisar a influência do meio no comportamento do material em fadiga.
- Realização de ensaios de fadiga por *fretting* em condições normais de ambiente para analisar a influência do pré-tratamento de *shot peening* no aço inoxidável ASTM F138 nitretado a plasma nas propriedades de fadiga do material quando combinadas às solicitações de desgaste.
- Realização de ensaios de fadiga por *fretting* em eletrólito PBS a 37 °C, simulando o organismo humano, para analisar a influência do pré-tratamento de *shot peening* no aço inoxidável ASTM F138 nitretado a plasma nas propriedades de fadiga do material quando combinadas às solicitações de desgaste.
- Realização dos testes eletroquímicos em condições normais de ambiente;
- Realização dos testes eletroquímicos em eletrólito PBS a 37 °C, simulando o organismo humano para avaliação de aplicações em biomateriais.
- Avaliação da compatibilidade biológica por crescimento celular na superfície para avaliação da influência da rugosidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, C., LI, C. X., BELL, T., SUN, Y., 2003, "The effect of fretting on the fatigue behavior of plasma nitrided stainless steels", *Wear*, Vol. 254, pp. 1106–1112.

ANTON PAAR, Fonte: [https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/nanoindentador-nht3/?utm\\_source=google&utm\\_medium=cpc&utm\\_campaign=BR\\_BC.MSC\\_PT\\_24&utm\\_content=C-00055071&gad\\_source=1&gclid=Cj0KCQiA5rGuBhCnARIsAN11vgQdp-0eSRn8cYidunrM1p\\_44GsfJq\\_nFRYU\\_1vVLpgiWnh9g8X\\_xE8aAqzTEALw\\_wcB](https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/nanoindentador-nht3/?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=BR_BC.MSC_PT_24&utm_content=C-00055071&gad_source=1&gclid=Cj0KCQiA5rGuBhCnARIsAN11vgQdp-0eSRn8cYidunrM1p_44GsfJq_nFRYU_1vVLpgiWnh9g8X_xE8aAqzTEALw_wcB)

ANTUNES, R. A., OLIVEIRA, M. C. L., 2012, "Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: mechanisms and mitigation", *Acta Biomaterialia*, Vol. 8, pp. 937–962.

ASRI, R. I. M., HARUN, W. S. W., SAMYKANO, M., LAH, N. A. C., GHANI, S. A. C., TARLOCHAN, F., RAZA, M. R., 2017, "Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review", *Materials Science and Engineering*, Vol. 77, pp. 1261–1274.

BAGALÀ, P., LAMASTRA F. R., KACIULIS, S., MEZZI, A., MONTESPERELLI, G., 2012, "Ceria/stannate multilayer coatings on AZ91D Mg alloy", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 4855–4863.

BIEHLER, J., HOCHÉ, H., OECHSNER, M., 2017a, "Corrosion properties of polished and shot-peened austenitic stainless steel 304L and 316L with and without plasma nitriding", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 313, pp. 40–46.

BIEHLER, J., HOCHÉ, H., OECHSNER, M., 2017b, "Nitriding behavior and corrosion properties of AISI 304L and 316L austenitic stainless steel with deformation-induced martensite", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 324, pp. 121–128.

BORGIOLO, F., GALVANETTO, E., BACCI, T., 2016, "Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels", *Vacuum*, Vol. 127, pp. 51–60.

BOTTOLI, F., WINTHER, G., CHRISTIANSEN, T. L., SOMERS, M. A. J., 2015, "Influence of plastic deformation on low-temperature surface hardening of austenitic stainless steel by gaseous nitriding", *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, Vol. 46, pp. 2579–2590.

BUHAGIAR, J.; SPITERI, A., SACCO, M., SINAGRA, E., DONG, H., 2012, "Augmentation of crevice corrosion resistance of medical grade 316LVM stainless steel by plasma carburising", *Corrosion Science*, Vol. 59, pp. 169–178.

CHEMKHI, M., RETRAINT, D., ROOS, A., GARNIER, C., WALTZ, L., DEMANGEL, C., PROUST, G., 2013, "The effect of surface mechanical attrition treatment on low temperature plasma nitriding of an austenitic stainless steel," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 221, pp. 191–195.

CHEN, Q., THOUAS, G. A., 2015, "Metallic implant biomaterials", *Materials Science and Engineering*, Vol. 87, pp. 1–57.

CHEN, Y., AN, D., SUN, S., GAO, J., QIAN, J., 2018, "Reduction and Removal of Chromium VI in Water by Powdered Activated Carbon", *Materials*, Vol. 11, pp. 269.

CHOUDHARY, B., PAUL, D., SINGH, A., GUPTA, T., 2017, "Removal of hexavalent chromium upon interaction with biochar under acidic conditions: mechanistic insights and application", *Environ Sci Pollut Res*, Vol. 24, pp. 16786–16797.

CHRISTIANSEN, T. SOMERS, M. A. J., 2006, "Decomposition kinetics of expanded austenite with high nitrogen contents", *Z. Metallkd.*, Vol. 97, pp.79-88.

DIB, J., GÓMEZ, B., STRUBBIA, R., ARES, A., MÉNDEZ, C., FUSTER, V., HERENÚ, S., 2022, "Characterization of Plasma Nitrided Duplex Stainless Steel: Influence of Prior Shot Peening and Nitriding Atmosphere", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol.32, pp. 406-414.

DRÁTOVSKÁ, V., SEDLÁČEK, R., PADOVEC, Z., RŮŽIČKA, P., KRATOCHVÍL, A., 2021, "The mechanical properties and fatigue prediction of a new generation of osteosynthesis devices", *Journal of MECHANICAL ENGINEERING*, Vol. 71, pp. 101 – 108.

DUREAU, C., ARZAGHI, M., MASSION, R., NADOT, Y., 2022, "On the high cycle fatigue resistance of austenitic stainless steels with surface gradient microstructures: Effect of load ratio and associated residual stress modification", *Materials Science & Engineering, A* 840, pp. 1-13.

GALEANO-OSORIO, D. S., VARGAS, S., VÉLEZ, J. M., MELLO, A., TANAKA, M. N., CASTANO, C. E., 2020, "Hemocompatibility of plasma nitrided 316L stainless steel: Effect of processing temperature", *Applied Surface Science*, Vol. 509, pp. 1-9.

FARD, S. B., GUAGLIANO, M., 2009, "Review of shot peening processes to obtain nanocrystalline surfaces in metal alloys", *Surface Engineering*, Vol. 25, pp. 3-14.

FERNANDES, F. A. P., HECK, S. C., PEREIRA, R. G., LOMBARDI-NETO, A., TOTTEN, G. E., CASTELETTI, L. C., 2010, "Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316 L austenitic stainless steel", *J. Achiev. Mater. Manuf. Engg.*, Vol. 40, pp. 175–179.

FONTES, M. A., PEREIRA, R. G., FERNANDES, F. A. P., CASTELETTI, L. C., NASCENTE, P. A. P., 2015, "Caracterização das camadas formadas pela nitretação a plasma em amostras de ferro sinterizado com e sem tratamento de ferroxidação", *Rev. Bras. Apl. Vac.*, Vol. 34, pp. 54-59.

GIORDANI, E. J., FERREIRA, I., BALANCIN, O., 2007, "Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos", *REM: R. Esc. Minas*, Vol.60, pp. 55-62.

GOMEZ-IRIARTE, G. A., PENTÓN-MADRIGAL, A., OLIVEIRA, L. A. S., SINNECKER, J. P., 2022, "XPS Study in BiFeO<sub>3</sub> Surface Modified by Argon Etching", *Materials*, Vol. 15, pp. 42-85.

JAYALAKSHMI, M., RAMACHANDRA BHAT, B., UDAYA BHAT, K., 2017, "Effect of shot peening coverage on surface nanostructuring of 316L stainless steel and its influence on low temperature plasma-nitriding", *Materials Performance and Characterization*, Vol. 6, pp. 1-10.

KIKUCHI S., NAKAHARA Y., KOMOTORI, J., 2010, "Fatigue properties of gas nitrided austenitic stainless steel pre-treated with fine particle peening", *Int. J. Fatigue*, Vol. 32, pp. 403–410.

KOVACI, H., YETIM, A. F., BARAN, Ö., ÇELIK, A., 2016, "Fatigue crack growth analysis of plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel: Part 1-constant amplitude loading", *Materials Science & Engineering*, Vol. 672, pp. 257–264.

KÜCÜKYILDIZ, O. C., SONNE, M. R., THORBORG, J., SOMERS, M. A. J., HATTEL, J. H., 2020, "Thermo-chemical-mechanical simulation of low

temperature nitriding of austenitic stainless steel; inverse modelling of surface reaction rates”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 381, pp. 125-145.

KUNČICKÁ, I., KOCICH, R., LOWE, T. C., 2017, “Advances in metals and alloys for joint replacement”, *Progress in Materials Science*, Vol. 88, pp. 232–280.

LALEH, M., KARGAR, F., VELASHJERDI, M., 2013, “Low-temperature nitriding of nanocrystalline stainless steel and its effect on improving wear and corrosion resistance”, *Journal of Materials Engineering and Performance.*, Vol. 22, pp. 1304-1310.

LI, C. X., SUN, Y., BELL, T., 2017, “Shot peening of plasma nitrided steel for fretting fatigue strength enhancement”, *Materials Science and Technology*, Vol. 16, pp.1067-1072.

LIU, J., YE, C., DONG, Y., 2021, “Recent development of thermally assisted surface hardening techniques: A review”, *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering*, Vol.2, pp.1-21.

LU, J., DOU, H., ZHOU, Z., LI, H., WANG, Z., JIANG, M., LI, F., GAO, Y., SONG, C., FANG, D., et al., 2023, “Effect of Rapid Hollow Cathode Plasma Nitriding Treatment on Corrosion Resistance and Friction Performance of AISI 304 Stainless Steel”, *Materials*, Vol. 16, pp. 1-20

MANAM, N. S., HARUN, W. S. W., SHRI, D. N. A., GHANI, S. A. C., KURNIAWAN, T., ISMAIL, M. H., IBRAHIM, M. H. I., 2017, “Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 70, pp. 698-715.

MANFRIDINI, A. P. A., GODOY, G. C. D., SANTOS, L. A., 2017, “Structural characterization of plasma nitrided interstitial-free steel at different temperatures by SEM, XRD and Rietveld method”, *J Mater Res Technol.*, Vol. 6, pp. 65–70.

MARTEAU, J., BOUVIER, S., 2016, “Characterization of the microstructure evolution and subsurface hardness of graded stainless steel produced by different mechanical or thermochemical surface treatments”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 296, pp. 136–148.

MENENDÉZ, E., TEMPLIER, C., GARCIA-RAMIREZ, P., SANTISO, J., VANTOMME, A., TEMST, K., NOGUEŚ, J., 2013, “Magnetic Properties of Single Crystalline Expanded Austenite Obtained by Plasma Nitriding of

Austenitic Stainless Steel Single Crystals”, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 5, pp. 10118–10126.

MENEZES, M. R., GODOY, C., BUONO, V. T. L., SCHVARTZMAN, M. M. M., WILSON, J. C. A. B., 2017, “Effect of shot peening and treatment temperature on wear and corrosion resistance of sequentially plasma treated AISI 316L steel”, Surface & Coatings Technology, Vol. 309, pp. 651–662.

MINGOLO, N., TSCHIPTSCHIN, A. P., PINEDO, C. E., 2006, “On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel”, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, pp. 4215–4218.

MOHAMMADZADEH, R., AKBARI, A., DROUET, M., 2014, “Microstructure and wear properties of AISI M2 tool steel on RF plasma nitriding at different N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> gas compositions”, Surface & Coatings Technology, Vol. 258, pp. 566–573.

NORAPHAIPHIPAKSA, N., MANONUKUL, A., KANCHANOMAI, C., MUTOH, Y., 2014, “Fretting fatigue life prediction of 316L stainless steel based on elastic–plastic fracture mechanics approach”, Tribology International, Vol. 78, pp. 84–93.

OLIVEIRA, R. R., 2016, “Estudo do efeito da tensão residual na microdeformação da rede cristalina e no tamanho de cristalito em aço Cr-Si-V jateado com granalhas de aço”, 148f, Tese de Doutorado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo, São Paulo.

OZTURK, M., HUSEM, F., KARADEMIR, I., MALEKI, E., AMANOV, A., UNAL, O., 2023, “Fatigue crack growth rate of AISI 4140 low alloy steel treated via shot peening and plasma nitriding”, Vacuum, Vol. 207, pp. 1-12.

PÉREZ, H., VARGAS, G., MAGDALENO, C., SILVA, R., 2023, “Oxy-Nitriding AISI 304 Stainless Steel by Plasma Electrolytic Surface Saturation to Increase Wear Resistance”, Metals, Vol. 13, pp. 309

POUR-ALI, S., KIANI-RASHID, A. R., BABAKHANI, A., 2017, “Surface nanocrystallization and gradient microstructural evolutions in the surface layers of 321 stainless steel alloy treated via severe shot peening”, Vacuum, Vol. 144, pp. 152-159.

RAMAN, s. g., JAYAPRAKASH, M., 2007, “Influence of plasma nitriding on plain fatigue and fretting fatigue behaviour of AISI 304 austenitic stainless steel”, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, pp. 5906–5911.

RANAWARE, P. G., RATHOD, M. J., 2016, “Synergetic effect of thicker nanocrystalline structure with high amount of strain induced martensite on surface characteristics of plasma nitride austenitic stainless steel”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 302, pp. 265–274.

RIAZI, H., ASHRAFIZADEH, F., HOSSEINI, S. R., GHOMASHCHI, R., 2017, “Influence of simultaneous aging and plasma nitriding on fatigue performance of 17-4 PH stainless steel”, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 703, pp. 262–269.

ROACH, M., 2007, “Base Metal Alloys Used for Dental Restorations and Implants”, *Dent Clin*, Vol. 51, pp. 603–627.

SABARÁ, E. W. F., 2013, “Caracterização microestrutural e avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em aplicações como biomateriais”, 138f, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei.

SATO, S., OMORI, K., ARAKI, S., TAKAHASHI, A., WAGATSUMA, K. 2009, “Surface analysis of nitride layers formed on Fe-based alloys through plasma nitride process”, *Surf. Interface Anal.*, Vol. 41, pp.496–501.

SHEN, L., WANG, L., WANG, Y., WANG, C., 2010, “Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening”, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 204, pp. 3222–3227.

SINGH, D., GATEY, A. M., DEVAN, R. S., ANTUNES, V., ALVAREZ, F., FIGUERO, C. A., JOSHI, A. A., HOSMANI, S. S., 2018, “Surface treatment response of AISI 2205 and AISI 304L steels: SMAT and plasma-nitriding”, *Surface Engineering*, DOI: 10.1080/02670844.2018.1516372

SOMERS, M. A. J., AND CHRISTIANSEN, T. L., 2022, “Nitriding of Steels”, *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, Vol. 2, pp. 173-189.

SOUSA, S. D., OLZON-DIONYSIO, M., BASSO, R. L. O., SOUZA, S., 2010, “Mössbauer spectroscopy study on the corrosion resistance of plasma nitrided ASTM F138 stainless steel in chloride solution”, *Materials Characterization*, Vol. 61, pp. 992–999.

STILVILLE, J. C., VILLECHAISE, P., TEMPLIER, C., RIVIERE, J. P., DROUET, M., 2010, “Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 1947–1951.

SUN, Z., ZHOU, Z., RETRAINT, D., BAUDIN, T., HELBERT, A. L., BRISSET, F., KANOUTÉ, P., 2018, "Low cycle fatigue of 316L stainless steel processed by surface mechanical attrition treatment (SMAT)", MATEC Web of Conferences, Vol. 165, pp. 15002.

TAKAKUWA, O., SOYAMA, H., 2012, "Suppression of hydrogen-assisted fatigue crack growth in austenitic stainless steel by cavitation peening", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 5268-5276.

TEMPLIER, C., STINVILLE, J. C., VILLECHAISE, P., RENAULT, P. O., ABRASONIS, G., RIVIÈRE, J. P., MARTINAVIČIUS, A., DROUET, M., 2010, "On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel", Surface & Coatings Technology, Vol. 204, pp. 2551–2558.

TSCHIPTSCHIN, A. P., PINEDO, C. E., 2010, "Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura", REM: R. Esc. Minas, Vol. 63, pp. 137-141.

TSUJIKAWA, M., EGAWA, M., SONE, T., UEDA, N., OKANO, T., HIGASHI, K., 2013, "Modification of S phase on austenitic stainless steel using fine particle shot peening", Surface & Coatings Technology, Vol. 228, pp. S318–S322.

UNAL, O., VAROL, R., 2015, "Surface severe plastic deformation of AISI 304 via conventional shot peening, severe shot peening and repeening", Applied Surface Science, Vol. 351, pp. 289–295.

UNAL, O., MALEKI, E., VAROL, R., 2019, "Plasma nitriding of gradient structured AISI 304 at low temperature: Shot T peening as a catalyst treatment", Vacuum, Vol. 164, pp. 194–197.

UPADHYAY, N., PUJAR, M. G., DAS, C. R., KRISHNA, N. G., MALLIKA, C., MUDALI, U. K.N., 2014, "Pitting Corrosion Behaviour of Boron Added Modified 9Cr–1Mo Steel: Combined Effects of Alkali and Chloride Ions", Trans Indian Inst Met, DOI 10.1007/s12666-014-0436-1.

WANG, Z., XI, L., YANG, Y., LI, Y., HAN, X., ZUO, Y., WANG, J., 2014, "Spin-dependent Transport Properties of CrO<sub>2</sub> Micro Rod.", Nano-Micro Lett., Vol. 6, pp. 365–371

WINCK, L. B., FERREIRA, J. L. A., ARAUJO J. A., MANFRINATO, M. D., SILVA, C. R. M., 2013, "Surface nitriding influence on the fatigue life behavior of

ASTM A743 steel type CA6NM”, Surface & Coatings Technology, Vol. 232, pp. 844–850

XU, T., NAN, F., JIANG, X., TANG, Y., ZENG, Y., ZHANG, W., SHI, B., 2020, “Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium T (III)”, Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 195, pp. 1-10

YILDIZ, F., YETIM, A.F., ALSARAN, A., ELIK, A. C., KAYMAZ, I., 2011, “Fretting fatigue properties of plasma nitrided AISI 316 L stainless steel: experiments and finite element analysis”, Tribology International, Vol. 44, pp. 1979–1986.

YONEZU, A., KUSANO, R., HIYOSHI, T., CHEN, X., 2015, “A Method to Estimate Residual Stress in Austenitic Stainless Steel Using a Microindentation Test”, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 24, pp. 362.

ZHOU, J., RETRAINT, D., SUN, Z., KANOUTÉ, P., 2018 “Comparative study of the effects of surface mechanical attrition treatment T and conventional shot peening on low cycle fatigue of a 316L stainless steel”, Surface & Coatings Technology, Vol. 349, pp. 556–566.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**