

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Larissa Vilela Costa

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA DO AÇO DIN
19MnCr5 CARBONITRETADO SEGUIDO DE TÊMPERA E REVENIMENTO SEM
E COM *SHOT PEENING***

Belo Horizonte
2015

Larissa Vilela Costa

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA DO AÇO DIN
19MnCr5 CARBONITRETADO SEGUIDO DE TÊMPERA E REVENIMENTO SEM
E COM *SHOT PEENING***

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. José Rubens Gonçalves Carneiro

Belo Horizonte
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

C837i Costa, Larissa Vilela
Influência da temperatura na microestrutura do aço DIN 19MnCr5 carbonitretado seguido de têmpera e revenimento sem e com *shot peening* / Larissa Vilela Costa. Belo Horizonte, 2014.
125 f. : il.

Orientador: José Rubens Gonçalves Carneiro
Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Aço - Tratamento térmico. 2. Metalografia. 3. Microestrutura. 4. Resistência de materiais. I. Carneiro, José Rubens Gonçalves. II. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

SIB PUC MINAS

CDU: 669.14

Larissa Vilela Costa

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA DO AÇO DIN
19MnCr5 CARBONITRETADO SEGUIDO DE TÊMPERA E REVENIMENTO SEM
E COM *SHOT PEENING***

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. José Rubens Gonçalves Carneiro

Dr. José Rubens Gonçalves Carneiro (Orientador) – PUC Minas

Dr. Pedro Paiva Brito – PUC Minas

Dra. Paola Ferreira Barbosa – Centro de Microscopia UFMG

Belo Horizonte, 23 de fevereiro de 2015

*Dedico esse trabalho aos meus pais,
Omar e Ângela, e também ao Lucas,
pelo apoio, amor, carinho e
compreensão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que têm contribuído para a realização deste trabalho, especialmente:

Ao Dr. José Rubens Gonçalves Carneiro pela orientação e pelos ensinamentos.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Rogério Catalão, Omar Ribas, Renato Silva e Paulo Martins em nome da FIAT Automóveis, que viabilizaram a obtenção de amostras e execução de parte das análises necessárias para a realização do trabalho.

Ao Centro de Microscopia da UFMG (CM-UFMG) pela realização da caracterização nas amostras, em especial aos microscopistas e pesquisadores MSc. Érico Freitas, Dra. Paola F. Barbosa, MSc. Wesller Schmidt, Dr. Rodrigo R. Andrade Sr. Breno Moreira e Dr. Douglas Miquita. Também à equipe de preparação de amostras, em especial ao Sr. Jesus Francisco e à Sra. Raquel Maria de Souza.

Ao Dr. Francisco José M. Boratto pelo auxílio na realização das análises de difração de raios-X para teor de austenita retida.

Ao Sr. Anderson Morais em nome da WDS – Woodbrook Drive Systems, pelo auxílio na realização das análises de teor de carbono.

Ao Dr. Cesar Olea, MSc. Maria Cecília Murta e Sra. Maria Fernanda P. B. Freitas em nome da Vallourec, pelo auxílio na realização das análises de teor de nitrogênio.

À minha família, em especial aos meus pais – Omar e Ângela – e ao Lucas, pelo grande apoio, suporte, paciência e compreensão, imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC Minas pela amizade e pelo apoio.

Aos meus amigos pela compreensão e pelo apoio.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a construção desse projeto.

RESUMO

Estudou-se o processo de tratamento termoquímico de carbonitreção em fornos industriais contínuos, utilizando atmosfera de gás natural e amônia, com proporção de 1,0 a 1,5% de amônia para cada 70m³/h de gás natural durante 6 horas, seguido de têmpera e revenimento sem e com *shot peening*. As engrenagens do aço DIN 19MnCr5, utilizadas nas transmissões automotivas foram jateadas por esferas do aço ABNT 1070 com dureza de 52 HRc, com diâmetro nominal de 0,6 mm, no processo de *shot peening* em uma máquina de ar comprimido. O tratamento de carbonitreção foi realizado nas temperaturas de 870°C, 890°C e 910°C. Os teores de carbono e nitrogênio foram medidos a partir de limalhas obtidas por usinagem nas profundidades 0,05 mm; 0,15 mm; 0,25 mm; 0,35 mm; 0,45 mm; 0,55 mm; 0,65 mm; 0,75 mm; 0,85 mm; 0,95 mm e 1,1 mm. Mediu-se o tamanho de grão austenítico utilizando metalografia ótica através do método de Hilliard e o percentual de austenita retida foi avaliado por difração de raios-X e EBSD. Através da técnica de difração de raios-X determinou-se as tensões residuais ao longo da superfície nas profundidades de 0 mm; 0,015 mm; 0,030 mm; 0,045 mm e 0,060 mm. Realizou-se análise por CBED para determinar a rede de Bravais da fase martensítica presente e chegou-se a conclusão que a estrutura cristalina da martensita é cubica de corpo centrado.

Palavras-Chave: Carbonitreção, *Shot Peening*, Aço baixa-liga, CBED.

ABSTRACT

This thesis presents a study of carbonitriding thermochemical treatment in a continuous industrial furnace which utilized natural gas and ammonia in its atmosphere. The proportion of ammonia in the mixture was 1.0 to 1.5%, to each 70m³/h of natural gas. The whole carbonitriding process was made through 6 hours, and was followed by quenching, tempering and shot peening. DIN 19MnCr5 steel gears, used in automotive transmissions, were shot peened with AISI 1070 steel shots with 52 HRC hardness and nominal diameter of 0.6 mm. Shot peening was made through a compressed air machine. Carbonitriding was made at the following temperatures 870°C, 890°C and 910°C. Carbon and nitrogen contents were measured through machining chips obtained from the samples in the depths 0.05 mm; 0.15 mm; 0.25 mm; 0.35 mm; 0.45 mm; 0.55 mm; 0.65 mm; 0.75 mm; 0.85 mm; 0.95 mm and 1.1 mm. The austenitic grain size was measured through optical metallography using Hilliard method and the retained austenite percentage was determined through X-ray diffraction and EBSD. The residual stresses were measured utilizing X-ray diffraction through the surface depths of 0, 0.015, 0.030, 0.045 and 0.060mm. CBED analysis was made to determine the Bravais lattice in the martensitic phase which has shown to be body centered cubic.

Keywords: Carbonitriding, Shot Peening, Low-alloy Steel, CBED.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação da macla por tensão de cisalhamento (a). Deformação por cisalhamento (b).....	39
Figura 2 – Modelos esquemáticos da interface da estrutura martensita-austenita da martensita cisalhada (a) e da martensita maclada (b).....	40
Figura 3 – Representação esquemática das relações tensão assist e deformação induzida na nucleação de martensita α' na liga Fe-C-Ni.	43
Figura 4 – Distorções de Bain	44
Figura 5 – Diagrama de equilíbrio Fe-C.	47
Figura 6 – (a) Estrutura CCC; (b) interstícios tetraédricos na estrutura CCC; (c) e (d) interstícios octaédricos na estrutura CCC.	51
Figura 7 – (a) Estrutura CFC; (b) interstícios octaédricos na estrutura CFC.	52
Figura 8 – Solubilidade do nitrogênio nos ferro- α , ferro- γ e ferro- δ sob 1 atmosfera de pressão.....	53
Figura 9 – Distribuição das tensões residuais.	56
Figura 10 – Diagrama de Lehrer para (a) ferro puro e para o (b) aço AISI 4140.....	59
Figura 11 – Diagrama de Lehrer e modelagem da camada branca, interface e camada de difusão para o aço AISI 4140.	61
Figura 12 – Gráfico esquemático indicando o valor de microdureza efetiva. Microdureza <i>versus</i> a profundidade à partir da superfície.....	65
Figura 13 – Diagrama esquemático do MET	66
Figura 14 – Dedução das redes cristalinas.	68
Figura 15 – Esboço dos padrões de difração para o sistema cristalino, no eixo de zona $\langle 001 \rangle$	68
Figura 16 – Esboço do padrão NBD.....	70
Figura 17 – Mapa de fases EBSD em diferentes estágios de deformação plástica. .	73
Figura 18 – Simulação numérica em 3D do <i>shot peening</i> na superfície de uma peça.	74
Figura 19 – Representação da tensão e deformação plástica referentes ao impacto das esferas por <i>shot peening</i>	75

Figura 20 – Montagem da tira metálica no bloco para realização do teste <i>Almen</i>	76
Figura 21 – Desenho esquemático de propagações de trinca típicas.	79
Figura 22 – Correção prévia realizada nas engrenagens para compensação posterior aos tratamentos térmicos.	81
Figura 23 – Dentado após raspadora e após tratamento térmico.	81
Figura 24 – Envolvente e hélice, parâmetros a serem medidos pela máquina.	82
Figura 25 – Esquema de alimentação dos fornos.	83
Figura 26 – Ciclo térmico do forno para carbonitreção, têmpera e revenimento das amostras do aço DIN 19MnCr5.	84
Figura 27 – Tarugo para macrografia e análise de carbono e nitrogênio.	85
Figura 28 – Torno de bancada Metalworker onde foram obtidas as camadas para análise.	86
Figura 29 – Equipamento utilizado na análise de percentual de carbono da amostra.	87
Figura 30 – Difrátômetro para medição de tensão residual.	90
Figura 31 – Região superficial do dente da engrenagem carbonitretada, temperada e revenida, sem <i>shot peening</i> a 870°C (a), 890°C (b) e 910°C (c), com o aumento de 100 X.	93
Figura 32 – Imagem feita no MEV na amostra com <i>shot peening</i> onde é possível observar a camada branca (a) e os contornos de grão junto à martensita (b).	94
Figura 33 – EDS realizado em amostra carbonitretada à temperatura de austenitização de 870°C, temperada, revenida e com <i>shot peening</i> (a) e sem <i>shot peening</i> (b).	95
Figura 34 – Microdureza realizada ao longo da profundidade do tarugo com temperatura de austenitização de 870°C, seguido de têmpera e revenimento.	97
Figura 35 – Microdureza realizada ao longo da profundidade do tarugo com temperatura de austenitização de 890°C, seguido de têmpera e revenimento.	97
Figura 36 - Microdureza realizada ao longo da profundidade do tarugo com temperatura de austenitização de 910°C, seguido de têmpera e revenimento.	98
Figura 37 – Evolução da difusão do teor de carbono ao longo da superfície do aço com a temperatura de austenitização de 870°C, após carbonitreção.	99

Figura 38 – Evolução da difusão do teor de carbono ao longo da superfície do aço com a temperatura de austenitização de 890°C, após carbonitretação.	100
Figura 39 – Evolução da difusão do teor de carbono ao longo da superfície do aço com a temperatura de austenitização de 910°C, após carbonitretação.	101
Figura 40 – Teor de carbono <i>versus</i> a profundidade, considerando os teores de carbono 0,83% (a) e 0,92% (b) na superfície livre da amostra.....	102
Figura 41 - Evolução do teor de nitrogênio ao longo da superfície do aço com a temperatura de austenitização de 870°C, após carbonitretação.....	103
Figura 42 – Escala das fases (a) e mapeamento de fases (b) do dente da engrenagem carbonitretado à temperatura de austenitização de 870°C com <i>shot peening</i> , na região do diâmetro primitivo.	104
Figura 43 – Escala da orientação dos grãos (a) e mapeamento de polo invertido (b) do dente da engrenagem carbonitretado à temperatura de austenitização de 870°C com <i>shot peening</i> , na região do diâmetro primitivo.	105
Figura 44 – Padrão de anéis obtido por difração de elétrons de área selecionada.	106
Figura 45 – Difração de elétrons de feixe convergente realizada na amostra sem <i>shot peening</i> , austenitizada a 870°C, com os eixos de zona <111> (a) e (b), <001> (c) e <110> (d).....	108
Figura 46 – Análise por CBED através das ZOLZ e FOLZ de <i>spots</i> obtidos. Em (a) eixo de zona <111>, (b) eixo de zona <001> e (c) eixo de zona <110> (MORNIROLI, 2013).	112
Figura 47 – Tensão residual antes e após o <i>shot peening</i>	113
Figura 48 – Análise realizada na superfície do dente da engrenagem sem <i>shot peening</i> , com temperatura de austenitização de 870°C.....	114
Figura 49 – Detalhe da análise realizada na superfície do dente da engrenagem, sendo (a) austenita retida γ e (b) martensita α	114
Figura 50 – Segunda análise realizada na superfície do dente da engrenagem sem <i>shot peening</i> , com temperatura de austenitização de 870°C.....	115
Figura 51 – Amostra 2 870°C sem <i>shot peening</i>	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas famílias típicas dos aços.....	35
Tabela 2 – Composição química do aço DIN 19MnCr5.	36
Tabela 3 – Parâmetros de eixo do <i>shot peening</i> por jato de ar comprimido.	85
Tabela 4 – Composição química do aço DIN 19MnCr5.	92
Tabela 5 – Medição do tamanho de grão para cada temperatura do aço DIN 19MnCr5 carbonitretado, temperado, revenido e sem <i>shot peening</i>	92
Tabela 6 – Resultado obtido pela técnica EDS para percentual em peso em amostra proveniente do FIB sem e com <i>shot peening</i> , ambas com temperatura de austenitização de 870°C.	96
Tabela 7 – Profundidade da camada referente à dureza de 550 HV para as três temperaturas de austenitização.	98
Tabela 8 – Teor da austenita e martensita obtidos por EBSD.....	103
Tabela 9 – Rede de simetrias dos <i>spots</i> para análise CBED (MORNIROLI, 2013).	109
Tabela 10 – Dados referentes à análise da primeira amostra do dente da engrenagem.	114
Tabela 11 – Dados referentes à análise da segunda amostra do dente da engrenagem.	116

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras minúsculas:

a	Aresta menor estrutura tetragonal
c	Aresta maior estrutura tetragonal
d	Distância entre planos atômicos
k	Taxa de reação do coeficiente
m	Massa
n_i	Número de moles do componente i
p	Pressão parcial
r	Coordenadas radiais
t	Tempo
x_{hkl}	Coordenada horizontal das reflexões hkl
y_{hkl}	Coordenada vertical das reflexões hkl

Letras maiúsculas:

A	Área
C	Concentração do soluto
C_{ell}	Coeficientes das distorções elípticas
C_{eqN}	Concentração de nitrogênio no ferro- α em equilíbrio com o gás da atmosfera
C_{pC}	Concentração de carbono na fase gasosa
C_{rad}	Coeficientes das distorções radiais
C_{realN}	Concentração real de nitrogênio na superfície
C_{sC}	Concentração de carbono na superfície do sólido
C_{spi}	Coeficientes das distorções espirais
C_{supN}	Concentração de nitrogênio na superfície da peça
D	Coeficiente de difusão
E	Energia interna
G	Energia livre de Gibbs
J	Fluxo de massa pela unidade de área da seção
J_N	Fluxo de nitrogênio na superfície por tempo e área superficial
K_n	Potencial de nitretação
L	Comprimento de câmara

M_s	Temperatura do início da transformação martensítica
M_s^σ	Temperatura limite da nucleação por tensão assistida e por deformação induzida
M_d	Temperatura a partir da qual não há transformação martensítica por deformação plástica
M_f	Temperatura do final da transformação martensítica
N^s	Concentração de nitrogênio na atmosfera
N^c	Concentração de nitrogênio na camada branca
N^d	Concentração de nitrogênio na camada de difusão
S	Entropia
T	Temperatura
V	Volume

Letras gregas:

α	Distância atômica percorrida
β	Coefficiente de transferência de massa
Γ	Taxa de vibração dos átomos
θ_B	Ângulo de Bragg
ϕ	Ângulo azimutal
ϕ_{ell}	Ângulo entre o eixo principal das distorções elípticas e a direção x
μ	Potencial químico

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI – *American Iron and Steel Institute*
CBED – *Convergent Beam Electron Diffraction*
CCC – Cúbica de Corpo Centrado
CFC – Cúbica de Face Centrada
DIN – *Deutsches Institut für Normung*
EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*
EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*
FIAT – *Fabbrica Italiana Automobili Torino*
FIB – *Focused Ion Beam*
FOLZ – *First Order Laue Zone*
HC – Hexagonal Compacto
MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
MEVT – Microscópio Eletrônico de Varredura por Transmissão
NBD – *Nanobeam Electron Diffraction*
SAE – *Society of Automotive Engineers*
SAED – *Selected Area Electron Diffraction*
SOLZ – *Second Order Laue Zone*
TCC – Tetragonal de Corpo Centrado
ZOLZ – *Zero Order Laue Zone*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
1.1 Justificativa.....	33
1.2 Objetivo geral	33
1.2.1 Objetivo específico	34
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
2.1 Aços de baixa-liga para engrenagens	35
2.2 Transformação de fases	36
2.2.1 Martensita.....	37
2.3 Tratamentos térmicos	46
2.4 Difusão nos sistemas Fe-C e Fe-N.....	48
2.5 Tratamentos termoquímicos e endurecimento superficial.....	54
2.5.1 Cementação	55
2.5.2 Nitretação	57
2.5.3 Carbonitretação	61
2.6 Medição da camada endurecida	64
2.7 Caracterização.....	65
2.7.1 Microscópio Eletrônico de Transmissão	65
2.7.2 Nanodifração de elétrons	67
2.7.2.1 CBED	67
2.7.2.2 Refinamento dos parâmetros de rede	69
2.8 Tratamentos mecânicos	71
2.8.1 Influência da deformação plástica em peças tratadas termoquimicamente	71
2.8.2 Shot Peening.....	73
2.9 Fadiga.....	77
3 METODOLOGIA	80
3.1 Fabricação das engrenagens	80
3.1.1 Acabamento das engrenagens.....	80
3.1.2 Tratamento termoquímico e tratamento térmico.....	82
3.1.3 Shot peening	84
3.2 Preparação para macrografia.....	85
3.3 Procedimento para análise de carbono e nitrogênio na superfície	86
3.4 Procedimento para análise de nitrogênio na superfície	88
3.5 Procedimento para análise de tensões através de difração de raios-X	89
3.6 Preparação de amostras para caracterização em microscopia eletrônica ..	90
3.7 Procedimento em <i>Focused Ion Beam</i>.....	90
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
4.1 Metalografia	92

4.2 EDS – <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>	94
4.3 Microdureza	96
4.4 Difusão do carbono	99
4.5 Difusão de nitrogênio	102
4.6 EBSD	103
4.7 Difração de elétrons	105
4.7.1 SAED.....	105
4.7.2 CBED	107
4.8 Difração de raios-X	112
4.8.1 Tensão residual.....	112
4.8.2 Teor de austenita retida.....	113
5 CONCLUSÃO	117
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

1 INTRODUÇÃO

De acordo com algumas pesquisas, estima-se que aproximadamente dois bilhões de veículos estarão em circulação em 2030 (PRAWOTO *et al*, 2013). Devido ao impacto que esses veículos terão no consumo de energia, além da pressão econômica, legislativa e ambiental presentes no cenário atual, são exigidas da indústria automobilística diversas alterações especialmente no âmbito tecnológico. A redução de peso dos veículos traz diversos benefícios, por exemplo, uma redução de 30% da massa do veículo traz uma melhoria de aproximadamente 10% na economia de combustíveis e conseqüentemente emissões de gases (PRAWOTO *et al*, 2013). A indústria automobilística, portanto, está cada vez mais empenhada em aprimorar os projetos dos componentes mecânicos, alterando os materiais utilizados nesses componentes ou simplesmente melhorando os processos de fabricação utilizados.

As engrenagens são componentes mecânicos essenciais, já que as transmissões dos veículos são imprescindíveis para converterem torque e rotação provenientes do motor, em força e deslocamento. Então, além da redução de peso nos veículos, o aperfeiçoamento dos processos de fabricação em engrenagens tem também como fundamental motivação aumentar a vida à fadiga de engrenagens, já que tanto a região da raiz do dente, quanto a região do raio primitivo são críticos com relação a falhas. As falhas no raio primitivo podem, por exemplo, ocorrer devido a tensões de contato, gerando cavidades e lascamentos prejudicando a transmissão (WIDMARK; MELANDER, 1999; CAVALLARO *et al*, 1995).

Em aços para engrenagens, é particularmente relevante que tratamentos termoquímicos, como a carbonitreção, sejam realizados. Esses tratamentos geram alterações superficiais nas propriedades do material com o objetivo de melhorar as respostas da superfície e do núcleo com relação, especialmente, à fadiga e ao desgaste (BENEDETTI *et al*, 2002). Boa parte das falhas, que ocorrem nos materiais de engenharia são originadas nas camadas mais externas dos componentes (HASSANI-GANGARAJ *et al*, 2014a; BAGHERIFARD *et al*, 2014).

A carbonitreção em aços formam camadas compostas na superfície das peças, cuja espessura chega a até 10 μ m. Essas camadas conferem um aumento da dureza no material tratado, além de um aumento na resistência ao desgaste e à corrosão. Essas camadas geralmente são compostas por nitretos e/ou carbonitretos

de ferro das fases ε ou γ , sendo que a fase ε dissolve melhor os átomos de carbono (LEINEWEBER *et al*, 2006).

Além da carbonitreção outros tratamentos, termoquímicos ou mecânicos, podem ser realizados objetivando uma melhoria da resistência mecânica dos componentes mecânicos. Os tratamentos termoquímicos – cementação, nitreção, carbonitreção, cianetação, boretação, dentre outros – alteram a composição química superficial do aço e normalmente são seguidos de tratamentos térmicos adequados. Em aços, esses tratamentos buscam o endurecimento e um aumento na resistência mecânica devido à formação da martensita. Os tratamentos termoquímicos geralmente são seguidos de tratamentos mecânicos superficiais, tais como o *shot peening*.

A martensita é a fase mais dura que pode ser produzida nos aços e a forma mais tradicional de produzi-la é através da têmpera. Os ajustes da resistência mecânica e da tenacidade ocorrem no revenimento (KRAUSS, 1999). Dentre os tipos de martensita conhecidos, a martensita em forma de ripas, recorrente em aços de baixo e médio teor de carbono, tem sido cada vez mais aplicada na indústria e em especial na indústria automobilística, devido à sua dureza (LUO; LIU, 2005; MARESCA; KOUZNETSOVA; GEERS, 2014).

Sabe-se que uma parte da austenita não se transforma em martensita e com isso ocorre com que de 20 a 30% do volume após a têmpera da fase metaestável austenita retida – especialmente se houver cementação ou carbonitreção – seja deixada nesse material. A austenita retida transforma-se em martensita sob a aplicação de carga, como por exemplo, através do processo de *shot peening* (CHIANG *et al*, 2011; WISE; KRAUSS; MATLOCK, 2000).

Dentre os processos superficiais empregados para melhorar o desempenho de componentes mecânicos, o *shot peening* é um dos mais versáteis e úteis, por permitir uma aplicação mais abrangente em diversas geometrias e por ser um tratamento que não gera resíduo (GUAGLIANO; RIVA; GUIDETTI, 2002). O *shot peening* pode ser efetuado através de turbinas, pistolas de ar comprimido, martelamento, dentre outros métodos (COSTA; COSTA; DAMASCENO, 2011) e o seu principal papel é produzir deformação plástica e encruamento na superfície da peça tratada devido ao jateamento das esferas em alta velocidade, produzindo modificações do estado de tensão residual (SCHIFFNER; HELLING, 1999; SOADY *et al*, 2013).

O *shot peening* cria tensão residual superficial de compressão e é conhecido devido a sua grande importância na melhoria da resistência à fadiga (NGUYEN; POH; ZHANG, 2014), podendo aumentar a vida útil à fadiga em aproximadamente 10 vezes quando comparada à peça apenas temperada e revenida (COSTA *et al*, 2014). Tanto o *shot peening* quanto os tratamentos termoquímicos são particularmente relevantes para as engrenagens, já que a resistência à fadiga na raiz dos dentes, bem como as microfissurações no raio primitivo, dependem da distribuição de tensão e da microestrutura da superfície da região (BENEDETTI *et al*, 2002).

Trško e outros (2014) e Hassani-Gangaraj e outros (2014b), realizaram o *shot peening* severo antes do tratamento termoquímico de nitretação, focando principalmente no refino do tamanho dos grãos na superfície da peça, com o objetivo de avaliar a difusão de nitrogênio e da camada branca nas peças tratadas, além de sua relação com a vida útil à fadiga.

A qualidade do processo de *shot peening* pode ser determinada pela intensidade do jateamento, bem como forma, dureza e velocidade das esferas; pela geometria e material da peça a ser tratada; pela cobertura do jateamento na peça e pelas condições de processo tais como fluxo do jateamento, pressão do ar, ângulo de impacto, distância entre a peça e o bico de jateamento, tempo de jateamento, dentre outros (NGUYEN; POH; ZHANG, 2014).

1.1 Justificativa

A carbonitretação gasosa, seguida de têmpera e revenimento, é um dos processos utilizados para aumentar a resistência à fadiga e ao desgaste de componentes mecânicos. A dureza superficial, profundidade efetiva de camada, tensão residual, acabamento superficial, microestrutura, tamanho de grão, oxidação intergranular e presença de austenita retida são alguns dos fatores definidores da resistência à fadiga. A otimização dessas propriedades depende da atmosfera do forno na qual as peças estão inseridas, fases que se formarão após tratamento e carregamento imposto em trabalho.

1.2 Objetivo geral

Estudar o processo de tratamento termoquímico de carbonitreção a diferentes temperaturas utilizando atmosfera de gás natural e amônia sem e com *shot peening* e, simultaneamente, caracterizar a microestrutura e propriedades mecânicas de engrenagens produzidas.

1.2.1 Objetivo específico

Avaliar a tensão residual na superfície das peças após a operação de carbonitreção, têmpera em óleo e revenimento sem e com “*shot peening*”;

Obter os resultados de propriedades mecânicas e metalográficas do processo de carbonitreção em mistura de gás natural e amônia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Avanços tecnológicos exigem materiais com melhores propriedades mecânicas. Os tratamentos superficiais sejam esses termoquímicos, térmicos ou mecânicos, são utilizados para melhorarem essas propriedades, melhorando o desempenho dos componentes, possibilitando a redução de peso e volume (PARIENTE *et al*, 2011).

2.1 Aços de baixa-liga para engrenagens

Dada a grande variedade de tipos de aços existentes, diferentes sistemas para classificá-los foram criados. Algumas normas para classificações mais generalizadas consideram a composição química dos aços como as normas AISI, SAE, ABNT e também DIN. Os aços liga são classificados de acordo com os elementos de liga neles presentes (CHIAVERINI, 2012).

Os aços para engrenagens geralmente são de baixa-liga, com baixo teor de carbono como, por exemplo, DIN 19MnCr5, os aços da família AISI 4100, 4300, 5100, dentre outros (NUNES; KREISCHER, 2010).

A Tabela 1, abaixo apresenta algumas famílias dos aços.

Tabela 1 – Algumas famílias típicas dos aços.

Designação	Tipos de Aço
SAE-AISI	
10XX	Aços ao carbono comuns;
12XX	Aços de usinagem fácil com alto teor de P e S;
40XX	Aços-Mo, com 0,25% de Mo médio;
41XX	Aços-Cr-Mo com 0,4 a 1,1% de Cr e 0,08% a 0,35% de Mo;
43XX	Aços-Ni-Cr-Mo com 1,65 a 2% de Ni, 0,4 a 0,9% de Cr e 0,2 a 0,3% de Mo;
51XX	Aços-Cr com 0,7% a 1,1% de Cr;
86XX	Aços-Ni-Cr-Mo com 0,55% de Ni, 0,5% de Cr e 0,2% de Mo.

Fonte: CHIAVERINI, 2012.

Os aços de baixa-liga representam uma categoria de materiais ferrosos que possuem propriedades mecânicas superiores que os aços ao carbono comuns, devido à adição de elementos de liga, tais como níquel, cromo, molibdênio, dentre

outros. A adição desses elementos de liga permite com que a adição de carbono possa ser reduzido para se obter a mesma temperabilidade (SOUZA, 2009).

No caso de aços de baixa-liga, a introdução de elementos de liga, cuja soma não ultrapasse 5% do volume total, nos aços-carbono é feita quando se deseja obter um aumento na dureza e também na resistência mecânica (CHIAVERINI, 2012). Obter também uma resistência mais uniforme em toda a peça, redução da massa da peça, melhorar as resistências à corrosão, ao calor, ao desgaste, bem como aumentar a capacidade de corte e melhorar propriedades elétricas (NUNES; KREISCHER, 2010; ASM INTERNATIONAL, 1998b).

Aços de baixa liga, que contém cromo, níquel e molibdênio, comportam-se de uma maneira excelente aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Pode ser alcançado um profundo endurecimento, sendo que esses aços são usados em peças, como engrenagens, que necessitam de alta resistência, boa tenacidade e ductilidade.

A composição química do aço DIN 19MnCr5 é mostrada na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2 – Composição química do aço DIN 19MnCr5.

DIN	C	Mn	P máx.	S	Si	Cr	Cu máx.	Al
19MnCr5 [%]	0,15 a 0,21	1,00 a 1,30	0,035	0,020 a 0,040	0,15 a 0,35	0,80 a 1,10	0,30	0,02 a 0,050

Fonte: FIAT.

2.2 Transformação de fases

As transformações de fases podem ser classificadas de diferentes formas, sendo que a forma mais conhecida é a classificação termodinâmica.

Uma transformação de fases ocorre devido à fase inicial do sistema ser instável quando comparado ao estado final. A estabilidade de fases é medida através da energia livre de Gibbs, portanto, essa estabilidade relativa de um sistema para transformações é uma das funções mais importantes no estudo da transformação de fases e ocorre à temperatura e à pressão constante (RIOS; PADILHA, 2007).

Pode-se interpretar a energia livre de Gibbs, como a quantidade de energia disponível para realizar trabalho.

A energia livre de Gibbs, G , representada pela Equação 1 é definida da seguinte forma (RIOS; PADILHA, 2007; DEHOFF, 2006):

$$G = E - TS + PV \quad (1)$$

Onde E é a energia interna, T é a temperatura, S é a entropia, P a pressão e V o volume.

Utilizando-se a Primeira Lei da Termodinâmica tem-se, na Equação 2, que:

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (2)$$

Onde μ é o potencial químico ou potencial termodinâmico do componente i e n é o número de moles do componente i . O potencial químico de um dado componente i é idêntico em todas as fases do sistema.

Em sistemas em equilíbrio tem-se, na Equação 3, que:

$$\partial G = 0 \quad (3)$$

Isso quer dizer que o estado de maior estabilidade será aquele com baixa entalpia e alta entropia. Como se trata de uma mistura, ou seja, uma liga, os átomos e as ligações interatômicas estão no seu melhor estado, porém ainda há alguma desordem, devido à alta entropia.

Há duas situações possíveis quando $\partial G = 0$, sendo o estado de equilíbrio metaestável e o estado de equilíbrio estável.

No estado de equilíbrio metaestável há uma região mínima de energia livre sendo, portanto, $\partial G = 0$. O estado de equilíbrio metaestável difere do estado de equilíbrio estável, já que nesse último a região em questão é a mínima região de energia livre possível.

2.2.1 Martensita

A martensita é uma fase metaestável e a transformação martensítica pode ocorrer sem difusão, ou seja, os movimentos atômicos ocorrem de forma

coordenada e cooperativa e envolvem pequenas distâncias sendo, portanto, menores que os parâmetros do reticulado. A martensita nucleia e cresce a uma taxa elevada, sendo independente do tempo. A transformação martensítica também não é uma reação termicamente ativada tornando algumas ligas independentes da temperatura sendo chamadas atérmicas. (RIOS; PADILHA, 2007).

A taxa de crescimento nas transformações martensíticas é tão alta que o volume de transformação é controlado quase que somente pelo estágio de nucleação, mesmo que as fases de nucleação e crescimento estejam presentes (VERHOEVEN, 1975).

Em aços, é essencial a presença da fase austenítica na formação da martensita, já que a austenita possui alta solubilidade do carbono, permitindo a difusão do carbono na superfície da peça quando há tratamentos termoquímicos como carbonitreção ou cementação, seguido de resfriamento brusco, onde inicia-se a transformação para a fase martensítica.

Na transformação martensítica, a estrutura de átomos de ferro é submetida a um cisalhamento brusco a partir da estrutura cúbica de face centrada para cúbica de corpo centrado. A transformação é rápida demais para os átomos de carbono se difundirem formando carbonetos ou grafita, fazendo com que os átomos de carbono fiquem retidos nos interstícios da estrutura CCC (ROTHERY, 1968).

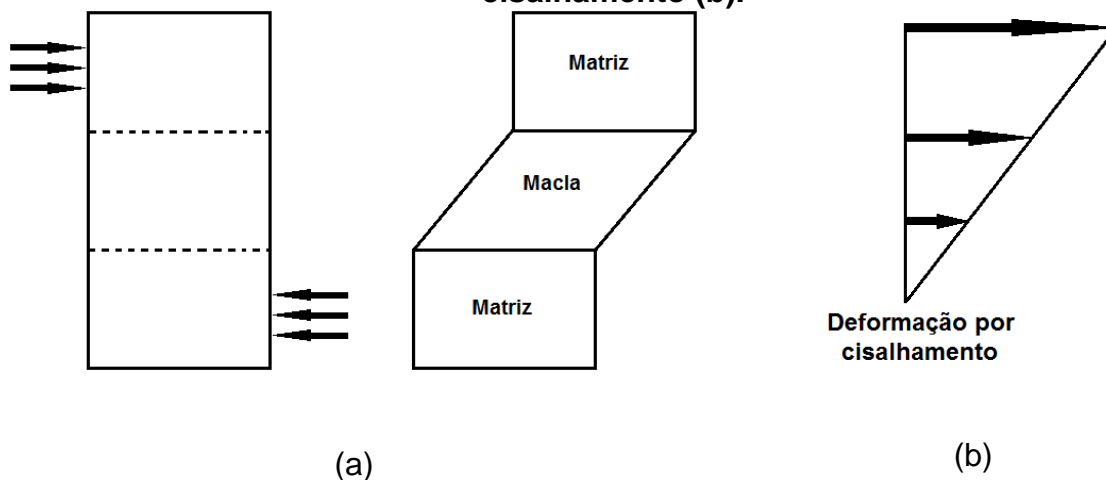
Pode-se fazer uma analogia da formação martensítica com a maclação mecânica. A região maclada é uma região que sofreu cisalhamento puro em relação à região não maclada (RIOS; PADILHA, 2007).

Um dos aspectos mais importantes na reação martensítica envolve uma relação cristalográfica entre a fase martensítica e a fase austenítica. A cristalografia da transformação martensítica, é muito similar à cristalografia que envolve a deformação por maclação. Maclações por deformação em estruturas metálicas CFC, podem ocorrer a baixas temperaturas já que esse tipo de formação é rara em outras situações (VERHOEVEN, 1975).

O processo de deformação por maclação ocorre devido a uma tensão de cisalhamento que gera um deslocamento – *kink offset* – que se forma no cristal de origem da matriz (VERHOEVEN, 1975).

A Figura 1 abaixo representa a formação da macla por tensão de cisalhamento.

Figura 1 – Formação da macla por tensão de cisalhamento (a). Deformação por cisalhamento (b).

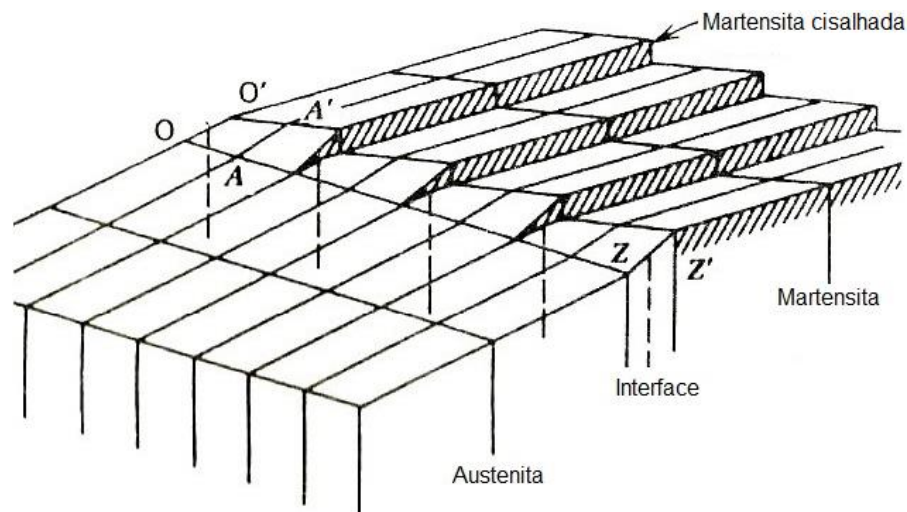


Fonte: VERHOEVEN, 1975.

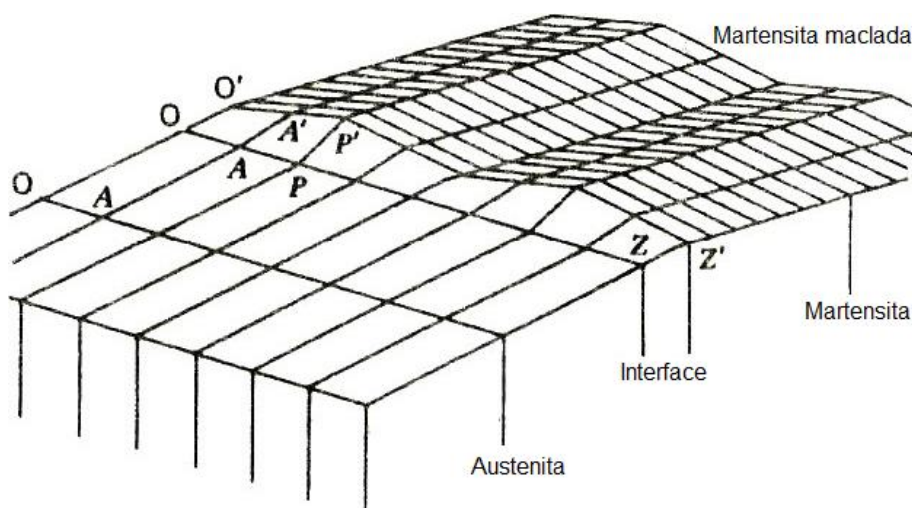
A transformação martensítica é análoga à maclação mecânica com uma diferença fundamental. Na maclação mecânica a rede permanece invariante, a estrutura cristalina não muda, porém a orientação é modificada. Entretanto, na transformação martensítica, há uma modificação na estrutura cristalina, além de haver um componente de dilatação. Isso indica que além do cisalhamento, que na martensita não é puro, há uma diferença entre o volume atômico do ferro na fase austenítica e na fase martensítica (RIOS; PADILHA, 2007).

Para acomodar o cisalhamento necessário na interface, ocorrem alguns tipos de deslocamento de estrutura. Na martensita cisalhada, a rede de cisalhamento invariante é produzido pelo conjunto de discordâncias em parafuso enquanto que na martensita maclada, é produzida por maclas alternadas. A Figura 2 abaixo representa a martensita cisalhada e a martensita maclada.

Figura 2 – Modelos esquemáticos da interface da estrutura martensita-austenita da martensita cisalhada (a) e da martensita maclada (b).



(a)



(b)

Fonte: VERHOEVEN, 1975.

A martensita é desejada já que aumenta a resistência mecânica, a resistência ao desgaste e à fadiga. Porém, parte da austenita que origina a martensita, não se transforma e fica retida à temperatura ambiente sendo chamada, portanto, de “austenita retida” (KRAUSS, 2005; KRAUSS, 1995).

A austenita retida é uma fase metaestável, e quantidades de 20 a 30% do volume são comuns de serem encontrados na camada cementada em peças após têmpera, transformando-se em martensita sob a aplicação de tensão e deformação, como, por exemplo, através do processo de *shot peening*, que endurece mecanicamente a superfície do material devido ao encruamento e, também, devido

à transformação de parte da austenita retida em martensita. (CHIANG *et al* 2011; WISE; KRAUSS; MATLOCK, 2000).

Alguns estudos mostram que, grandes quantidades de austenita retida são prejudiciais em ensaio de fadiga de alto ciclo porque reduzem os limites da resistência, o limite elástico e a tensão de escoamento (BENEDETTI *et al*; 2002).

A austenita retida sempre estará presente em peças tratadas termoquimicamente tendo, portanto, grande importância na fadiga dessas peças, já que facilitam a iniciação de trincas por fadiga (WISE; KRAUSS; MATLOCK, 2000). O próprio aumento da quantidade de carbono no material diminui significativamente a temperatura de transformação da martensita, M_s , fazendo com que o intervalo de temperatura para as transformações martensíticas caia de forma geral, para temperaturas abaixo da temperatura ambiente, tendo como consequência a presença de austenita retida.

Durante a formação de cristais de martensita, uma deformação plástica ocorre na fase austenítica. Felizmente, a fase austenítica é dúctil o suficiente para acomodar a formação martensítica, caso contrário, se a austenita não pudesse acomodar a modificação gerada pela martensita, trincas poderiam ocorrer tanto na martensita quanto na austenita. Os cristais da martensita possuem, idealmente, interfaces planas com a austenita (KRAUSS, 2005).

Portanto, quando a austenita se transforma em martensita, há uma variação no volume que pode ser computado considerando-se a distorção de Bain e os parâmetros de rede tanto da austenita quanto da martensita (REED-HILL, 1973; NEU; SEHITOGLU, 1991).

Em condições ideais, essas modificações volumétricas podem produzir tensões internas muito altas. Se essas tensões se tornarem grandes o suficiente, elas podem produzir deformações plásticas e o aço poderá se deformar. Eventualmente, as restrições da fase originária, no caso a austenita, limitam a largura da ripa da martensita e transformações posteriores só ocorrem através da nucleação de novas placas (KRAUSS, 2005).

Há diversas classificações para a formação da martensita em aços, como por exemplo: atérmica, através da têmpera do aço; isotérmica, mantendo o aço a uma temperatura constante próxima da temperatura de iniciação martensítica; tensão assistida, através da aplicação de tensões que estejam abaixo do limite de

escoamento do aço e finalmente, deformação induzida, através de deformação plástica produzida no aço (YEDDU *et al*, 2012).

De acordo com Han e outros (2004), há duas situações onde ocorre a transformação de fases da austenita para a martensita, que são a “transformação por tensão assistida” e a “transformação induzida por deformação”.

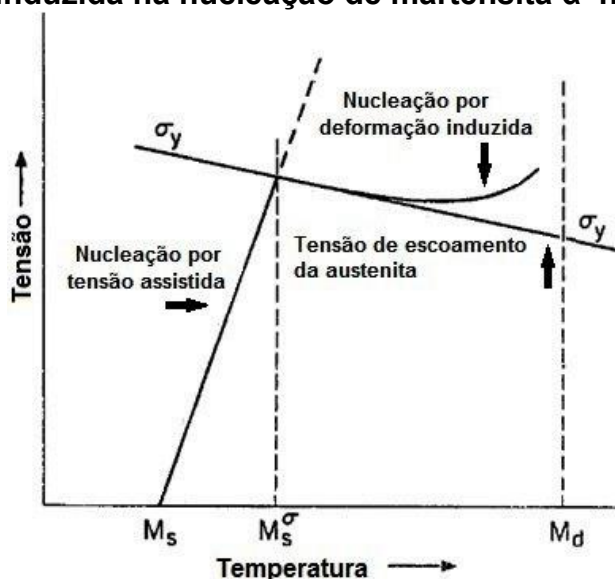
Objetiva-se inicialmente, a martensita resfriando o aço a uma temperatura M_s (temperatura do início da transformação martensítica pela temperatura), onde a energia química impulsora é grande o suficiente para que haja nucleações ou embriões pré-existentes já na austenita inicial. Nas temperaturas entre M_s e M_s^σ , sendo que M_s^σ é temperatura a qual abaixo há nucleação por tensão assistida e acima por deformação induzida. Sendo que essas nucleações podem ocorrer, porém somente se houver tensão mecânica externa aplicada. Para essa transformação dá-se o nome de transformação por tensão assistida. Nessa situação, a tensão mínima está na região elástica, ou seja, a tensão mínima necessária para que ocorra a transformação é menor que a tensão de escoamento do material. Entretanto, essa tensão aumenta à medida que a temperatura aumenta devido ao decréscimo concomitante com a energia química impulsora (OLSON; COHEN, 1972).

Porém, na região onde a temperatura atinge M_s^σ , a tensão mínima para nucleação alcança a tensão de escoamento do material e então, inicia-se uma deformação plástica. Para esse tipo de transformação dá-se o nome de transformação induzida por deformação.

Sabendo-se que a energia química impulsora diminui à medida que a temperatura aumenta torna-se necessário, portanto, aumentar a deformação plástica para que as transformações continuem notáveis (OLSON; COHEN, 1972).

O mecanismo exato de nucleação da martensita ainda não foi elucidado. Acredita-se que a nucleação ocorra em sítios pré-existentes na matriz (RIOS; PADILHA, 2007). A Figura 3, abaixo, demonstra a representação esquemática das relações entre tensão assistida e deformação induzida.

Figura 3 – Representação esquemática das relações tensão assist e deformação induzida na nucleação de martensita α' na liga Fe-C-Ni.



Fonte: OLSON; COHEN, 1972.

Do ponto de vista morfológico, a martensita pode se formar como ripas ou placas, dependendo da composição da liga (YEDDU *et al*, 2012; RIOS; PADILHA, 2007). Do ponto de vista cristalográfico, há 24 possíveis variantes para a formação da martensita, que podem se agrupar em três grupos principais, que são os grupos de Bain (YEDDU *et al*, 2012).

A morfologia da fase martensítica no aço tem considerável influência nas propriedades mecânicas. As diferentes morfologias, tais como placas ou ripas, por exemplo, são caracterizadas pelo processo de minimização da energia de deformação elástica, que surge durante a transformação martensítica (YAMANAKA; TAKAKI; TOMITA, 2008).

A martensita em forma de ripas surge em aços com baixo e médio teor de carbono e consistem em arranjos paralelos de subgrãos, com cristais de mesma orientação (KRAUSS, 1999).

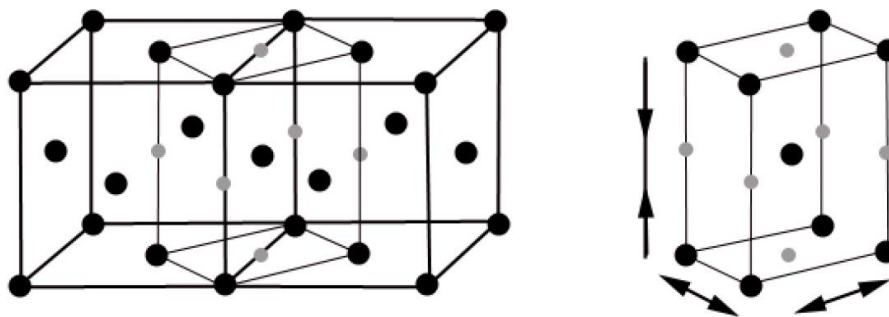
De acordo com Maresca, Kouznetsova e Geers (2014), diversos trabalhos reportaram a evidência de deformação dúctil na martensita em forma de ripas sob tensão uniaxial o que, conforme os autores, parece ir de contramão com a já conhecida baixa ductilidade da fase martensítica CCC ou TCC.

Ainda de acordo com Maresca, Kouznetsova e Geers (2014), durante a têmpera da austenita ripas da martensita CCC se formam e agrupam-se em uma

relação de orientação específica com a rede da fase inicial austenita. Maresca, Kouznetsova e Geers (2014) ainda afirmam que a morfologia da ripa e a relação cristalográfica entre os diversos subgrãos martensíticos podem influenciar o comportamento mecânico local e, sobretudo o comportamento anisotrópico.

Bain sugeriu que uma deformação homogênea da austenita poderia converter sua estrutura CFC em CCC ou TCC. A austenita é contraída aproximadamente 20% ao longo da direção $[001]_{\gamma}$ e expandida aproximadamente 12% ao longo das direções $[110]_{\gamma}$ e $[1\bar{1}0]_{\gamma}$ (RIOS; PADILHA, 2007; CAYRON, 2013). A Figura 4 demonstra a teoria de Bain.

Figura 4 – Distorções de Bain



Fonte: CAYRON, 2013.

De acordo com o modelo de Bain, cada átomo da fase austenítica poderia se associar com um átomo da fase martensítica e para que haja a mudança da estrutura, cada átomo precisaria se mover a uma distância menor que a distância interatômica, não havendo, portanto, difusão (RIOS; PADILHA, 2007).

Cayron (2013) comprovou em seus estudos que os resultados das relações de orientação de Bain entre as fases γ e α não são consistentes. O autor se baseou na teoria de Greninger-Troiano e Pitsch, que utilizaram a técnica de difração de elétrons para analisar a transformação da martensita.

Uma variação dimensional pode ocorrer através da transformação de fases da austenita retida, cúbica de face centrada, para a martensita, seja tetragonal de corpo centrado ou cúbico de corpo centrado, devido à tensão induzida ou devido aos tratamentos térmicos (NEU; SEHITOGLU, 1991).

Logo, a estrutura dos grãos de austenita afeta a microestrutura martensítica após o tratamento da têmpera, portanto, grãos austeníticos refinados resultam em

distribuições refinadas das placas ou ripas de martensita, melhorando também suas propriedades mecânicas (KRAUSS, 1995).

De acordo com Seol e outros (2013), há dois tipos de transformação da austenita para a martensita, os quais incluem martensita hexagonal ε e martensita α' tetragonal de corpo centrado.

De acordo com Rios e Padilha (2007), a estrutura TCC é muito próxima da CCC o que justifica tratá-la cristalograficamente como CCC, sendo que em aços com baixo teor de carbono ela é realmente CCC.

A razão do parâmetro dos reticulados, sendo “c” a aresta referente à altura (maior) e “a”, a aresta referente à base (menor), dá-se pela Equação 4, abaixo:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,045 \times (\% \text{ peso de C}) \quad (4)$$

Com o aumento da quantidade de carbono, a cinética das transformações da fase austenítica γ , para a fase martensítica hexagonal ε é consideravelmente mais rápida que a transformação da fase martensítica ε , para a fase martensítica tetragonal α' (SEOL *et al*, 2013).

A energia livre é necessária para vencer a energia de distorção no reticulado cristalino devido às variações de volume e forma e para produzir novas interfaces entre as fases (FANG; DAHL, 1991).

A diferença da energia livre entre a austenita e a fase martensítica ε , durante as transformações martensíticas depende da composição química e da temperatura (LEE; CHOI, 2000). A martensita ε é suprimida à medida que a quantidade de carbono aumenta, e também é induzida termicamente, durante o resfriamento (SEOL *et al*, 2013).

As martensitas α' , sejam elas cubica de corpo centrado ou tetragonal de corpo centrado, possuem diferentes morfologias, sendo que são únicas nos aspectos cristalográficos, bem como na subestrutura, dependendo da composição da liga e temperatura de formação (SHIBATA *et al*, 2006).

A transformação martensítica α' em ligas ferrosas é geralmente acompanhada por uma considerável expansão volumétrica. Considera-se também que a alteração no volume, que acompanha a transformação martensítica é um fator importante que afeta a morfologia da martensita (SHIBATA *et al*, 2006).

2.3 Tratamentos térmicos

De acordo com Chiaverini (2012), tratamento térmico é o conjunto de operações de aquecimento a que são submetidos os aços, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento, cujo objetivo é alterar suas propriedades, através da alteração estrutural e conferir-lhes características já determinadas.

As propriedades mecânicas de um aço podem ser alteradas mediante uma modificação que se processa em sua estrutura. A temperatura final de aquecimento, a velocidade de aquecimento, a temperatura de permanência da peça e o período de permanência, e também, a forma como o resfriamento ocorre são fatores importantes a serem considerados num tratamento térmico.

A têmpera consiste no aquecimento do aço até sua temperatura de austenitização, seguido de resfriamento rápido, a qual depende do teor de carbono e também dos elementos de liga presentes no aço. A temperatura de aquecimento do aço e o tempo de permanência do aço na temperatura ideal são fatores importantes para que a têmpera seja bem sucedida.

A velocidade de aquecimento da peça deve ser controlada para que não haja deformações ou surgimento de trincas na peça, já que há a possibilidade de haverem tensões residuais.

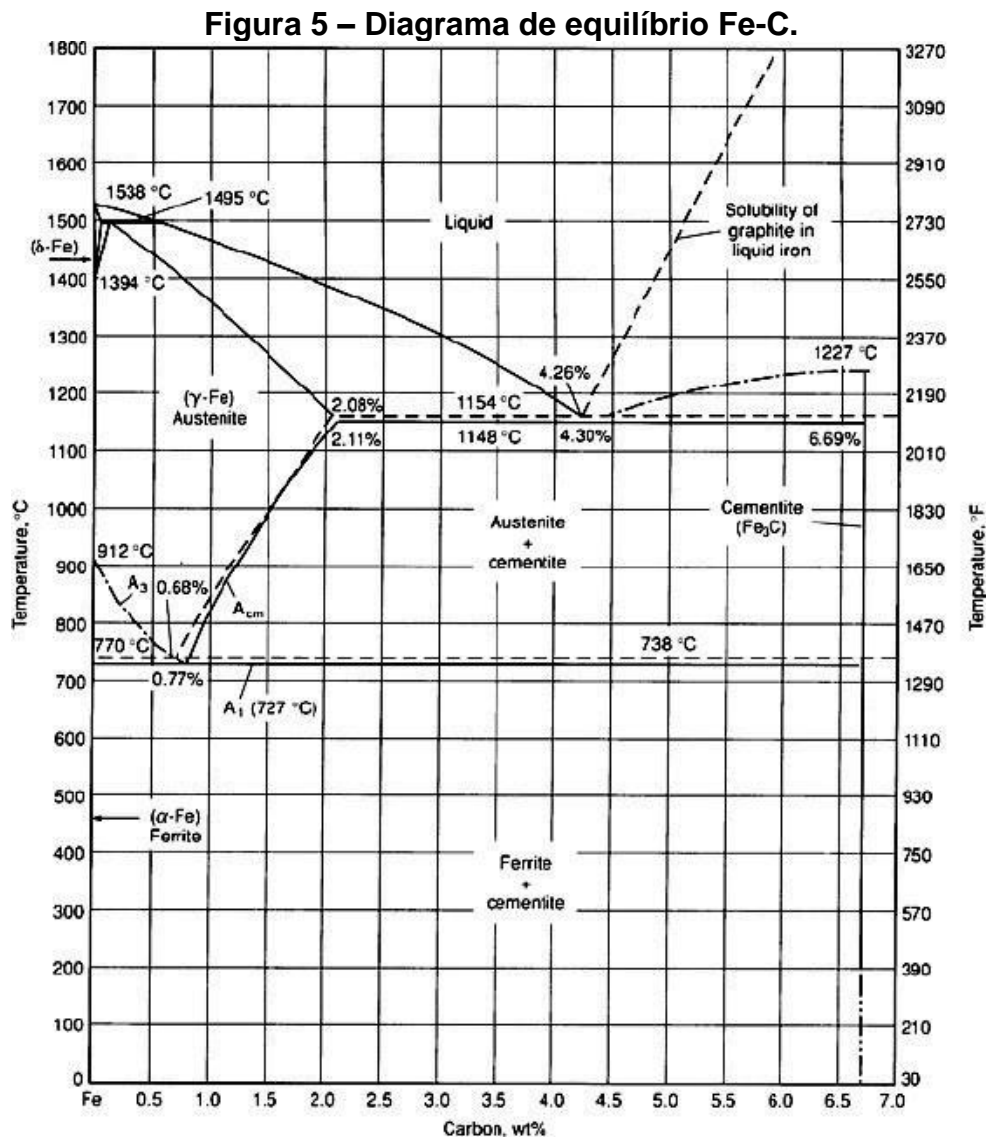
A estrutura de um aço temperado para a formação martensítica é instável por diversos fatores como: a saturação dos átomos de carbono nos cristais martensíticos, a energia de deformação associada com a deslocação ou maclação na estrutura martensítica, energia interfacial associada à alta densidade das fronteiras das diferentes morfologias martensíticas e também, a austenita retida que é invariavelmente presente, mesmo em estruturas de baixo carbono e também pode ter sua estabilidade afetada (KRAUSS, 2005; CHIANG *et al*, 2011). Portanto, devido à importância em se determinar as propriedades dos aços, é essencial que a formação da martensita seja bem compreendida no material a ser estudado (YEDDU *et al*, 2012).

Os elementos de liga presentes no aço como níquel, molibdênio e cromo, têm influência nas linhas de transformação do diagrama ferro-carbono, A_1 , A_3 , A_{cm} . Independente do tipo de aço, para que a têmpera seja realizada, a temperatura de

aquecimento deve estar acima de A_1 , uma vez que deve-se ter a presença de austenita antes do resfriamento.

Porém, a temperatura de aquecimento dos aços hipoeutetóides deve ficar acima da linha A_3 , para evitar que grãos ferríticos se misturem à austenita, o que pode acarretar em têmpera ou endurecimento incompleto do material tratado (CHIAVERINI, 2012).

A Figura 5 abaixo mostra o diagrama de equilíbrio Fe-C e as temperaturas A_1 , A_3 , A_{cm} .



Fonte: ASM INTERNATIONAL, 1998a.

A adição de elementos de liga é importante, no caso da têmpera, para aumentar a temperabilidade dos aços, abaixando as temperaturas de início e final de formação da martensita, M_s e M_f . (KRAUSS, 2005; SOUZA, 2009).

O revenimento é o tratamento térmico, que geralmente acompanha a têmpera, já que seu objetivo é aliviar as tensões internas, corrigir os excessos de dureza e fragilidade, proporcionando um aumento na ductilidade e na resistência ao choque (KRAUSS, 2005). Portanto, após a têmpera os aços são revenidos para que possam obter uma melhor combinação de propriedades mecânicas devido à relaxação da martensita tensionada e diluição da austenita retida (HOYOS *et al*, 2011; LERCHBACHER; ZINNER; LEITNER, 2013).

A austenita retida, posteriormente ao processo tratamento tradicional de revenimento, é transformada em martensita revenida, que consiste em partículas extremamente pequenas de cementita dispersas uniformemente numa matriz ferrítica.

Lerchbacher, Zinner e Leitner (2013) propuseram a transformação forçada da austenita em martensita, ao invés de se transformar em ferrita mais cementita, como geralmente ocorre, simplesmente alterando o tempo do processo de revenimento. O autor utilizou um dilatômetro para acompanhar a alteração volumétrica da peça durante o processo de revenimento, indício de formação martensítica quando o volume aumenta. Depois de 25 minutos mantida a 610°C, a peça foi resfriada em óleo e retornou para o forno por mais 3 horas ainda a 610°C.

2.4 Difusão nos sistemas Fe-C e Fe-N

Difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte a outra ou de um sistema a outro. Cada molécula ou átomo, do soluto, presente numa solução diluída, por exemplo, se comporta de forma independente, já que raramente se agrupam e frequentemente colidem em moléculas ou átomos do solvente. Como resultado, elas se movem ora para regiões de alta concentração, ora para regiões de baixa concentração, apresentando, portanto, aleatoriedade em sua direção (CRANK, 1975).

Em uma substância isotrópica, a taxa de transferência da substância difundida pela unidade de área da seção, é proporcional ao gradiente de

concentração medido na seção normal (CRANK, 1975). A primeira lei de Fick, Equação 5, representa a difusão em estado estacionário (CALLISTER, 2002):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

Onde, J é a taxa da transferência pela unidade de área da seção; C é a concentração do soluto; x é o sentido normal da seção; D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo representa a direção da difusão, contrária ao do gradiente da concentração.

Boa parte dos tratamentos, onde há difusão, são do regime transiente. Isso ocorre devido a variação, ao longo do tempo, do fluxo de difusão e do gradiente de concentração no solvente (CALLISTER, 2002).

A equação diferencial fundamental (Equação 6) da difusão deve considerar a transferência pela unidade de área da seção de cada coordenada sendo, portanto (CRANK, 1975):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

Então, Equação 7:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (7)$$

Sendo, portanto, reduzida para a segunda lei de Fick, Equação 8:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (8)$$

Diversas soluções da equação de difusão podem ser obtidas para uma variedade de condições iniciais e condições de contorno que possuem um sentido físico, como representado na Equação 9 (CRANK, 1975):

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (9)$$

De acordo com Crank (1975), $\frac{M}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}}$ indica que a quantidade de substância difundida permanece constante e igual à quantidade depositada originalmente em $x = 0$. Portanto, M é a quantidade de substância depositada no tempo $t = 0$ e no plano $x = 0$ (CRANK, 1975).

Para encontrar a camada efetiva, baseando-se na Primeira Lei de Fick, Porter e Easterling (1981) definiram algumas equações para o deslocamento aleatório dos átomos nos interstícios do sistema cristalino cubico e conseqüentemente para a camada efetiva. Os átomos se deslocam de acordo com o gradiente de concentração, conforme Equação 10, abaixo:

$$J = -\left(\frac{1}{6}\Gamma\alpha^2\right)\frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

Assumindo-se que Γ é o quanto os átomos “saltaram” de um interstício ao outro por segundo, ou seja, taxa de vibração dos átomos; e α distância dos “saltos” atômicos, J é dado em $[\text{átomos} \cdot \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}]$.

Substituindo o coeficiente de difusão na Primeira Lei de Fick, tem-se (Equação 11):

$$D = \frac{1}{6}\Gamma\alpha^2 \quad (11)$$

Para definir a camada efetiva tem-se que (Equação 12)

$$r = \alpha\sqrt{\Gamma t} \quad (12)$$

E, finalmente, substituindo a Equação 11 para Γ , tem-se (Equação 13):

$$r = 2,4\sqrt{Dt} \quad (13)$$

Muitas reações e processos que são importantes no tratamento de materiais dependem dessa transferência de massa realizada através da difusão (CALLISTER, 2002).

O efeito da difusão do carbono nos aços, por exemplo, é de fundamental importância para o aumento da resistência na superfície gerada pela formação martensítica após a têmpera (CAVALIERE; ZAVARISE; PERILLO, 2009).

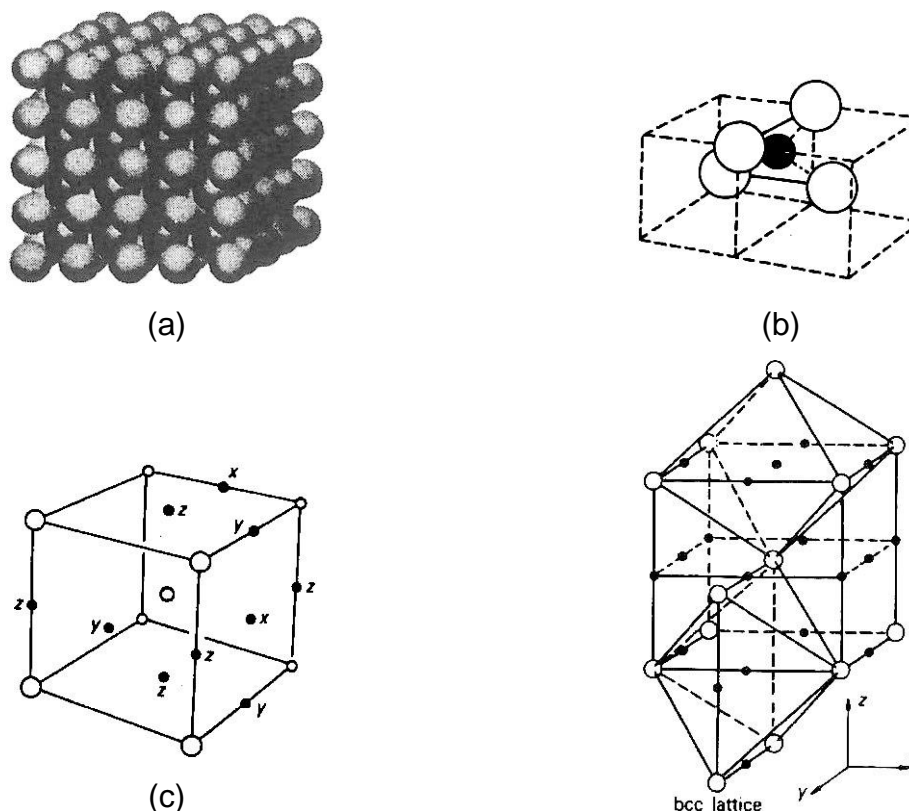
Os átomos de carbono e nitrogênio, quando entram nas redes ferro- α e ferro- γ , fazem o papel de átomos solutos intersticiais devido aos seus tamanhos, quando comparados aos átomos de ferro (HONEYCOMBE; BHADESHIA, 1995).

Entretanto, os átomos de carbono e nitrogênio são maiores que os interstícios das estruturas de ferro gerando, portanto, uma distorção na rede.

A solubilidade tanto do carbono quanto do nitrogênio na austenita é maior que na ferrita devido aos interstícios, que são maiores na austenita que na ferrita.

Na estrutura cúbica de corpo centrado, as maiores cavidades se encontram entre os átomos das extremidades dos cubos e os átomos no centro dos cubos, representado abaixo pela Figura 6.

Figura 6 – (a) Estrutura CCC; (b) interstícios tetraédricos na estrutura CCC; (c) e (d) interstícios octaédricos na estrutura CCC.

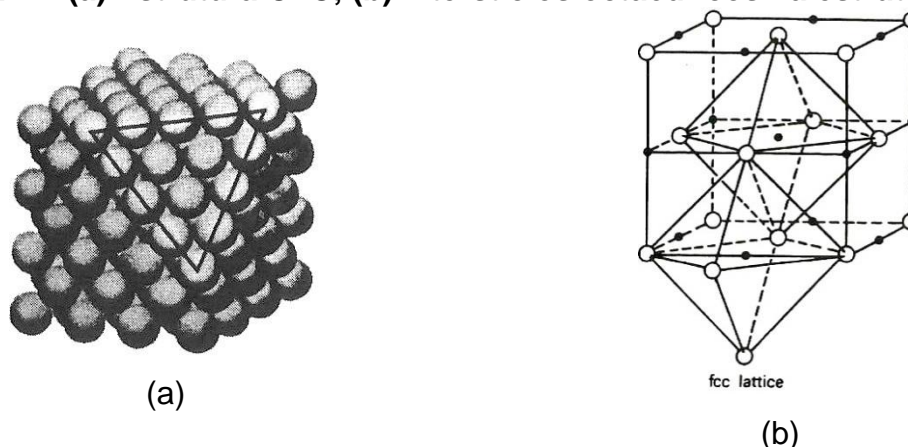


(d)

Fonte: HONEYCOMBE; BHADESHIA, 1995; ROTHERY, 1968.

A estrutura cúbica de face centrada possui um maior empacotamento que a estrutura CCC, porém as regiões intersticiais desse tipo de estrutura são maiores que na estrutura CCC. A Figura 7 abaixo, representa as regiões intersticiais (pontos pretos) e os átomos de ferro na estrutura CFC.

Figura 7 – (a) Estrutura CFC; (b) interstícios octaédricos na estrutura CFC.



Fonte: HONEYCOMBE; BHADESHIA, 1995; ROTHERY, 1968.

É importante ressaltar que, à temperatura ambiente a solubilidade tanto do carbono quanto do nitrogênio no ferro- α é extremamente baixa, por isso é esperado que durante alguns tipos de tratamentos térmicos, o excesso de carbono e nitrogênio precipitará.

As fases presentes nas ligas de ferro-carbono são soluções sólidas de carbono em ferro- α , ferro- γ , e ferro- δ , junto à grafita pura que se encontra presente quando os limites de solubilidade sólida são ultrapassados (ROTHERY, 1968).

O raio covalente do nitrogênio é ligeiramente menor que o do carbono, portanto, sua máxima solubilidade na ferrita e na austenita é ligeiramente maior. Porém, a distorção do reticulado para um dado percentual atômico é quase a mesmo tanto para o sistema Fe-C quanto para o sistema Fe-N (ROTHERY, 1968).

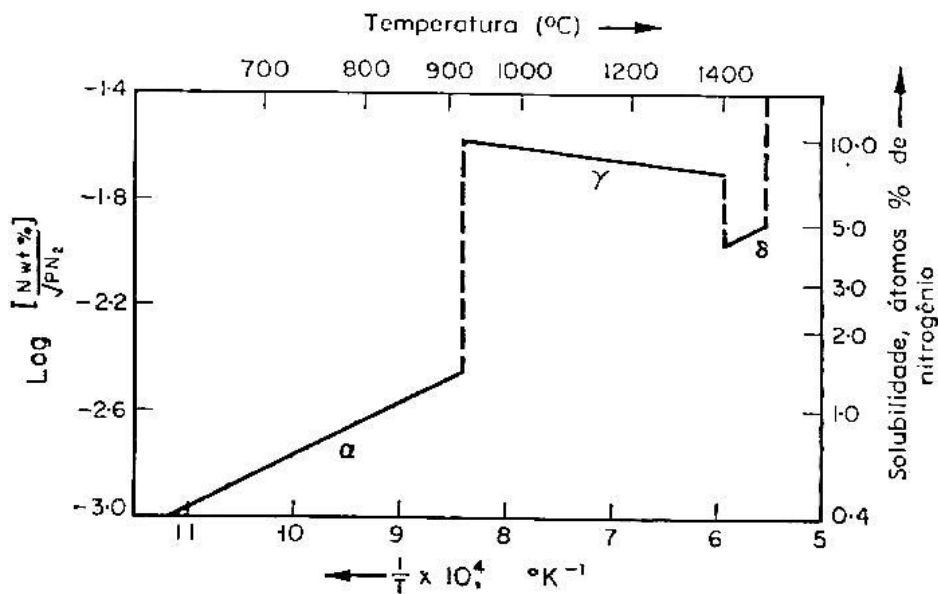
O nitrogênio se difunde na forma atômica e não como moléculas diatômicas. A solubilidade do nitrogênio pode ser aumentada devido à decomposição da amônia, já que o gás é formado quase inteiramente por moléculas diatômicas, conforme Equação 14:



De acordo com Rothery (1968), a solubilidade do nitrogênio no ferro- γ é nitidamente maior que no ferro- α e ferro- δ , de acordo com os tamanhos relativos dos interstícios. Porém, a solubilidade do nitrogênio no ferro- γ diminui com a elevação da temperatura, em contraste com as solubilidades no ferro- α e ferro- δ . A principal característica das ligas ferro-nitrogênio é formar a estrutura ϵ , na qual os átomos de ferro formam uma estrutura hexagonal compacta.

A Figura 8 abaixo, mostra a solubilidade do nitrogênio em ferro- α , ferro- γ e ferro- δ sob uma atmosfera de pressão.

Figura 8 – Solubilidade do nitrogênio nos ferro- α , ferro- γ e ferro- δ sob 1 atmosfera de pressão.



Fonte: ROTHERY, 1968

Uma variação na microestrutura da superfície através do refinamento de grãos é uma opção que pode ser utilizada para acelerar a reação química na superfície do material (TONG *et al*, 2003).

O maior número de contornos de grãos, decorrentes do refinamento da microestrutura, permite uma maior difusão do nitrogênio. Diferentemente da difusão intersticial, a difusão no contorno de grãos ocorre mais rapidamente e consegue atingir camadas mais profundas, devido a uma menor energia de ativação que chega a ser aproximadamente metade daquela necessária nos interstícios (HASSANI-GANGARAJ *et al*, 2014b).

De acordo com Tong e outros (2003), o ultra-refinamento dos grãos na camada superficial fornece um grande número de contornos de grão defeituosos que aumentam a difusão de nitrogênio. Esses defeitos são responsáveis por uma força impulsora extra que alteram a energia livre de Gibbs, permitindo que o processo de nitretação ocorra com temperaturas menores.

Os processos de nitretação, normalmente necessitam de temperaturas que estejam acima de 500°C e duram de 20 a 80 horas para serem realizados (TONG *et al*, 2003). Porém, Tong e outros (2003) conseguiram, através da técnica de refino de grãos, realizar a nitretação a 300°C por 9 horas.

2.5 Tratamentos termoquímicos e endurecimento superficial

Os métodos de endurecimento superficial, como a difusão, normalmente são menos onerosos quando há uma grande demanda na produção de peças a serem endurecidas superficialmente, especialmente se o recobrimento de toda a superfície da peça é desejado. A difusão modifica a composição química da superfície – sendo considerado, portanto, um tratamento termoquímico – e permite que haja um endurecimento efetivo de toda superfície da peça em questão (ASM INTERNATIONAL, 1998a).

Nos tratamentos termoquímicos, a peça deve encontrar-se num ambiente onde a atmosfera e a temperatura estejam apropriadas para as alterações desejadas.

Quando os tratamentos termoquímicos – cementação, nitretação, cianetação, carbonitretação e boretação – são seguidos de tratamentos térmicos apropriados, há uma alteração na estrutura do material em questão, permitindo com que essa peça seja capaz de, por exemplo, suportar em alto grau diferentes tipos de tensões.

A região superficial, devido ao tratamento termoquímico e ao tratamento térmico, torna-se extremamente dura e, em contrapartida, a região do núcleo da peça permanece dúctil e tenaz, já que não sofre alteração do tratamento termoquímico (CHIAVERINI, 2012).

Esses tratamentos termoquímicos são amplamente empregados na produção de engrenagens, devido aos seus efeitos benéficos na resistência à fadiga

e propriedades tribológicas e anticorrosivas (JU; LIU; INOUE, 2003; HONGBIN *et al*, 1991). O desempenho de uma engrenagem pode ser melhorado quando, metalurgicamente, entende-se como a microestrutura do material responde às tensões aplicadas e também, como se deve controlar, ou compensar, essas microestruturas através de ligas e processos (WISE; KRAUSS; MATLOCK, 2000).

Nas engrenagens, os tratamentos termoquímicos têm como foco modificar as respostas tanto da superfície, quanto do núcleo com relação às cargas aplicadas, melhorando o comportamento das peças com relação à fadiga e também com relação ao desgaste, através das distribuições apropriadas das tensões residuais superficiais (GUAGLIANO; RIVA; GUIDETTI, 2002).

Esses tratamentos são relevantes para as engrenagens cujos danos, em termos de resistência à fadiga na raiz do dente e ao *pitting* nos flancos dos dentes, fadiga de flexão e de contato respectivamente, dependem da distribuição de tensões e da microestrutura da região de superfície (BENEDETTI *et al*, 2002).

2.5.1 Cementação

A cementação é um processo clássico de endurecimento superficial (CHIAVERINI, 2012). A adição de carbono na superfície do componente cria um material composto, sendo uma camada externa de aço com alto teor de carbono, chamada de camada cementada, e sua matriz de aço com baixo teor de carbono (GUAGLIANO; RIVA; GUIDETTI, 2002).

A camada cementada, temperada e revenida, consiste em martensita de alto carbono, com presença de austenita retida. Os elementos Ni, Cr, Mn e Mo, aumentam a dureza do aço e previnem a formação de transformações não martensíticas durante a têmpera, sendo que o Ni é frequentemente adicionado à composição para melhorar a tenacidade da martensita (WISE; KRAUSS; MATLOCK, 2000).

Wise, Krauss e Matlock (2000) indicaram um estudo sobre processos de cementação, no qual a quantidade de carbono na camada cementada havia sido reduzida, resultando em uma quantidade menor de austenita retida, maiores tensões residuais de superfície e, conseqüentemente, maiores limites de resistência.

Grandes quantidades de austenita retida reduzem a tensão residual de compressão e também diminuem a tensão de escoamento. Carbono em excesso

durante o processo de cementação pode resultar na transformação incompleta da martensita durante a têmpera (WISE; KRAUSS; MATLOCK, 2000).

Quantidades razoáveis de austenita retida são inevitáveis na microestrutura da camada externa de alto teor de carbono de aços que passaram pelo processo de cementação. Porém, grandes quantidades de austenita retida, maior que 50%, diminuirão a dureza e reduzirão a resistência à fadiga (ASM INTERNATIONAL, 1998a).

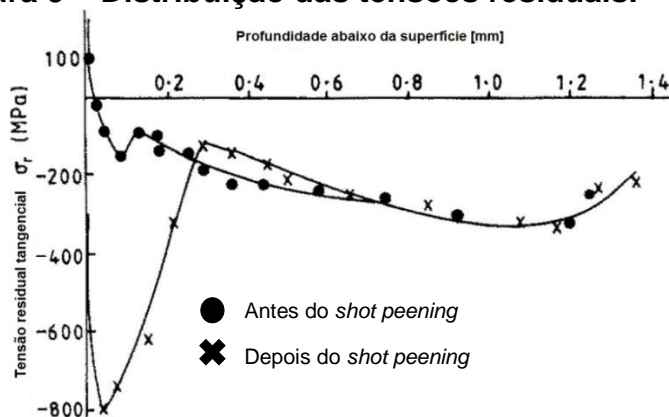
Certa quantidade de austenita não transformada pode ser observada no aço cementado, dependendo da quantidade de carbono, dos elementos de liga presentes e também das condições do tratamento térmico. Caso o teor de carbono seja muito alto, há maiores indícios de surgimento de austenita retida no material.

As tensões residuais devido ao endurecimento da camada cementada são resultado de uma combinação de diversos fatores, como por exemplo, a diferença de resfriamento entre a superfície e o núcleo; o início da transformação martensítica; e as propriedades físicas entre a superfície e o núcleo devido à variação na quantidade de carbono (BENEDETTI *et al*, 2002).

Sabe-se que há tensão compressiva numa região mais inferior da camada superficial após o tratamento termoquímico seguido de têmpera e revenimento. Essa tensão residual de compressão é considerada baixa, se for comparada com a tensão residual de compressão após o *shot peening*.

Pode ser encontrada tensão residual de tração, na camada superficial mais externa do corpo de prova em peças que passaram apenas pelo tratamento termoquímico seguido de têmpera e revenimento, conforme Figura 9 (HONGBIN *et al*, 1991).

Figura 9 – Distribuição das tensões residuais.



Fonte: HONGBIN *et al*, 1991.

O *shot peening*, junto à cementação ou carbonitreção, aumentam a microdureza do aço, diminuem o número de defeitos – tais como oxidação, descarbonetação, estruturas não-martensíticas, dentre outros – transformam parte da austenita retida em martensita devido à deformação induzida, aumentam as densidades de deslocações e refinam as subestruturas na camada superficial (HONGBIN *et al*, 1991).

2.5.2 Nitreção

A nitreção a gás é um processo de endurecimento superficial no qual há introdução de nitrogênio atômico – através de uma atmosfera rica em amônia – na superfície de aço. É utilizado, portanto, para melhorar a resistência ao desgaste, bem como resistência à corrosão e à fadiga na peça em questão. Para isso o aço deve ser mantido a temperaturas cujos valores são próprios para a ferritização (ASM INTERNATIONAL, 1998a; YANG *et al*, 2011; YANG *et al*, 2013; YANG; SISSON JR., 2012).

A aplicação prática da nitreção, bem como da carbonitreção, é baseada nas propriedades da camada branca e na melhoria da camada limite de difusão. Os parâmetros da nitreção e carbonitreção a gás, como composição dos gases e temperatura, devem ser constantemente monitorados (SOMERS; MITTEMEIJER, 1995).

Devido à baixa solubilidade do nitrogênio na ferrita, há a precipitação de nitretos durante o tratamento. A primeira camada que se forma na superfície, conhecida como camada branca, possui predominantemente as fases $\epsilon\text{-Fe}_{23}(\text{C}, \text{N})$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Abaixo da camada branca, há também a formação de uma camada de difusão de nitrogênio atômico, assim como ocorre na difusão do carbono no tratamento de cementação (YANG *et al*, 2013; YANG *et al*, 2011; YANG; SISSON JR., 2012).

De acordo com Jiao e outros (2014) e Jiao, Luo e Liu (2012), não muito se sabe sobre o comportamento da transformação isotérmica da fase austenita, na nitreção do ferro, além de existirem controvérsias sobre a natureza dos produtos de transformação e dos mecanismos de transformação.

Ainda de acordo com Jiao e outros (2014) e Jiao, Luo e Liu (2012), tiras de ferro puro foram nitretadas a uma temperatura de 650°C – o que possibilitou a formação de austenita – seguido de têmpera. Análises foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão, o que possibilitou os autores de encontrarem α -Fe ultra-refinado, γ' -Fe₄N, além de austenita retida.

De acordo com Sun e Bell (1997) e Ju, Liu e Inoue (2003), há relativamente poucos modelos matemáticos desenvolvidos que possam descrever quantitativamente o processo de nitretação, apesar desse tratamento ser bem sucedido ao longo do tempo nas indústrias. Entretanto, é essencial que os efeitos dos parâmetros da nitretação tais como o potencial da nitretação, a temperatura e o tempo de tratamento, bem como as condições de superfície do material tratado, sejam compreendidos (YANG *et al*, 2011).

A nitretação a gás tornou-se melhor compreendida desde que Lehrer propôs o diagrama temperatura *versus* potencial de nitretação (HIRSCH; CLARKE; SILVA ROCHA, 2007). Portanto, o processo de tratamento termoquímico por nitretação a gás vem sendo utilizado através do diagrama de Lehrer. Porém, há pouca disponibilidade de informações com relação à termodinâmica e cinética de nitretação de aços, inclusive aços ligas. Entretanto, desde a década de 1990, um grande esforço por parte dos pesquisadores tem sido feito com relação às simulações desse processo (YANG *et al*, 2013).

A taxa de dissociação de amônia ou o potencial de nitretação é o parâmetro mais crítico de entender e controlar no processo de nitretação no diagrama de Lehrer. O potencial químico do nitrogênio define a capacidade de nitretação na atmosfera a qual o aço está inserido, o que influencia diretamente no transporte do gás até a superfície da peça e na dissociação das moléculas na superfície do metal. Como o potencial químico é baixo no N₂, utiliza-se, portanto, a amônia, cuja pressão parcial é uma importante variável que influencia na formação das camadas de nitretação, devido ao mecanismo de interação entre a atmosfera gasosa e a superfície (YANG *et al*, 2011; POLITANO, 2013). A reação da absorção do nitrogênio seria, portanto (Equação 15):



O potencial de nitretação (K_n) é definido conforme Equação 16 (YANG; SISSON JR., 2012):

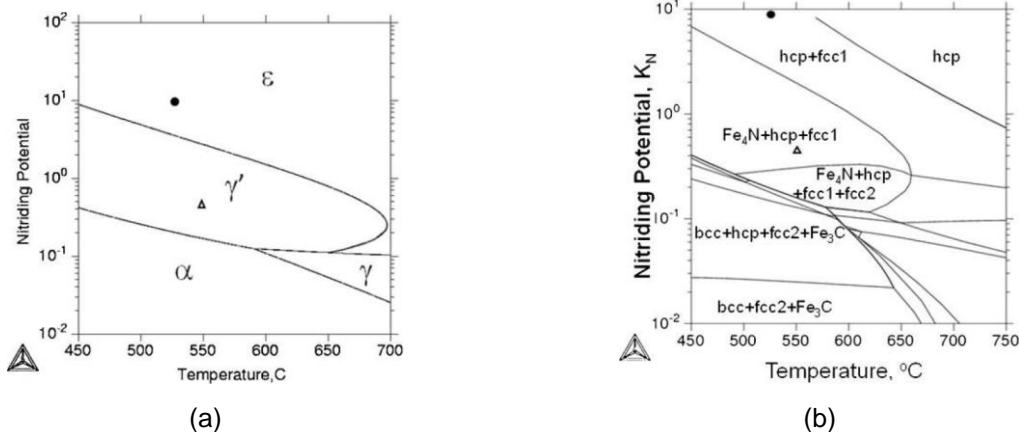
$$K_n = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} \quad (16)$$

O diagrama de Lehrer foi inicialmente modelado para utilização em ferro puro, portanto, sua utilização direta para aços pode trazer previsões erradas, já que o diagrama da fase de equilíbrio para aços e ligas ferrosas pode ser significativamente diferente do diagrama de ferro puro (YANG *et al*, 2011). Nos aços, tanto os elementos de liga presentes quanto suas concentrações, têm influência na dureza e na profundidade da camada endurecida (KAMMINGA; JANSSEN, 2006).

Quando o aço possui elementos de liga, esses elementos podem influenciar no processo termoquímico, modificando as curvas dos diagramas de fases, o coeficiente de difusão do nitrogênio presente nas fases, ou ainda, reagindo com o nitrogênio para formar nitretos. A formação dos nitretos, em forma de precipitados, influencia diretamente na difusão do nitrogênio ao longo da matriz (POLITANO, 2013).

Yang e outros (2011) personalizaram o diagrama de Lehrer para o aço AISI 4140, através de simulações na área da termodinâmica. O diagrama descreve a estabilidade das fases do aço como função do potencial de nitretação e temperatura. A Figura 10, abaixo, mostra o diagrama de Lehrer para o ferro puro e também para o aço AISI 4140.

Figura 10 – Diagrama de Lehrer para (a) ferro puro e para o (b) aço AISI 4140.



Fonte: YANG *et al*, 2011.

O teor de nitrogênio fornecido através da dissociação de amônia na superfície da amostra por unidade de tempo e de área superficial, J_N , pode ser descrito pela Equação 17:

$$J_N = k(C_{eq} - C_{realN}) \quad (17)$$

Onde, k é a taxa de reação do coeficiente; C_{eqN} é concentração de nitrogênio no ferro- α em equilíbrio com o gás da atmosfera e C_s é a concentração real de nitrogênio na superfície.

Ainda de acordo com Rozendaal e outros (1983), a difusão do nitrogênio no ferro- α é governada pela segunda lei de Fick.

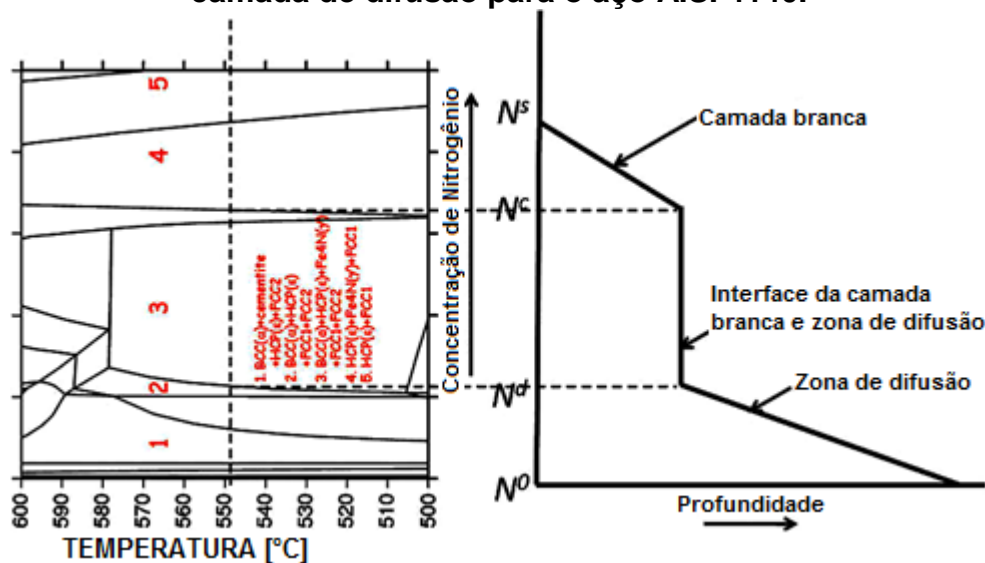
O fluxo de nitrogênio pela superfície pode ser expresso pela primeira lei de Fick. O que dará a condição de contorno, conforme Equação 181:

$$-D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = k(C_{eq} - C_{supN}) \quad (18)$$

Onde $x = 0$ denota a superfície da peça a ser tratada e C_s é a concentração da superfície no tempo t .

A formação da camada de nitretos depende do potencial do nitrogênio na superfície da peça. Com isso, há a formação de nitretos do sistema Fe-N, que são as fases ϵ -Fe₂N e γ' -Fe₄N. O avanço de cada camada depende do processo de difusão entre as mesmas. A Figura 11 abaixo, mostra a relação entre o diagrama e a concentração/profundidade de nitrogênio para o modelo da camada branca. De acordo com o modelo de crescimento da camada branca, há dois tipos de parâmetros de modelagem. Um deles é a condição de contorno, que inclui N^s (concentração de nitrogênio na atmosfera), N^c (concentração de nitrogênio na interface camada branca e camada de difusão) e N^d (concentração de nitrogênio na camada de difusão). O outro parâmetro é a difusividade do nitrogênio na própria camada branca e também na zona de difusão.

Figura 11 – Diagrama de Lehrer e modelagem da camada branca, interface e camada de difusão para o aço AISI 4140.



Fonte: Yang *et al*, 2013.

Uma fase diferente pode se formar quando há presença de alguns elementos de liga no aço, durante o processo de nitretação, cementação ou carbonitretação a baixas temperaturas. Algumas pesquisas na década de 1980 descobriram uma nova fase austenita expandida, chamada de fase-S. Inicialmente pensava-se que a fase-S pudesse ocorrer somente em aços inoxidáveis, porém alguns estudos têm mostrado que essa fase também pode ocorrer em aços ligas onde há presença de Co-Cr ou Ni-Cr.

Embora ainda busca-se o entendimento da natureza da fase S, sabe-se que essa fase da austenita expandida é metaestável, livre de precipitações, supersaturada de intersticiais, superdura e pode se formar a baixas temperaturas através da introdução dos carbonos intersticiais, nitrogênio ou ambos, numa estrutura CFC num substrato onde há formação de possíveis nitretos ou carbonetos, devido a presença, por exemplo, de Cr (DONG, 2010).

2.5.3 Carbonitretação

Na carbonitretação ocorre a introdução de carbono e nitrogênio no aço em fase austenítica, de maneira similar à cementação. Entretanto, na carbonitretação, assim como na nitretação uma camada composta (que pode ter algumas dezenas de micrômetros), também podendo ser chamada de camada branca, é formada na

superfície da peça com a presença dos carbonitreto ε -Fe₂(N,C) e γ' -Fe₄(N,C). A fase ε , é capaz de dissolver consideráveis quantidades de carbono. Da mesma forma, uma camada de difusão, abaixo da camada branca, é formada (SOMERS; MITTEMEIJER, 1995; LEINEWEBER *et al*, 2006). A composição de uma camada carbonitretada depende do tipo de aço e também das variáveis do processo como temperatura, tempo e composição química da atmosfera (KRAUSS, 2005; ASM INTERNATIONAL 1998a).

Quando, tanto o carbono quanto o nitrogênio são dissolvidos na austenita, eles irão interagir entre si e afetar as atividades de um e de outro. O coeficiente de difusão para o carbono na austenita tem se demonstrado fortemente dependente da quantidade de carbono presente (HE; XU; SISSON, 2012).

A carbonitreção é uma das técnicas de endurecimento superficial mais utilizada em aços, já que oferece uma combinação diferenciada de propriedades mecânicas (SHEN *et al*, 2007). Sua camada endurecida possui de 0,075 a 0,75 mm de profundidade, apresentando melhor dureza que uma camada cementada, já que tanto o nitrogênio quanto o carbono estabilizam a fase austenítica (KRAUSS, 2005; SHEN *et al*, 2007) e o nitrogênio por sua vez, tem a capacidade de aumentar a endurecibilidade do aço (ASM INTERNATIONAL, 1998a).

Para engrenagens, sujeitas a altas tensões compressivas ou trativas geradas por carregamentos torcionais, de flexão ou de contato, é importante que a profundidade da camada endurecida possua entre 0,63 a 0,75 mm (ASM INTERNATIONAL, 1998a).

O nitrogênio em aços carbonitretados também aumenta a dureza e possibilita a formação de martensita em aços carbono e aços de baixa liga, que inicialmente possuem baixa dureza. Os nitretos formados devido à presença de nitrogênio também contribuem para o aumento da dureza na camada cementada.

O nitrogênio, assim como o carbono diminuem a temperatura M_s e, portanto, quantidades consideráveis de austenita retida e porosidade na camada podem ser encontradas, caso o processo seja muito longo ou quando há excesso de adição de amônia no processo (KRAUSS, 2005; ASM INTERNATIONAL, 1998a).

Na indústria, a modelagem numérica é sempre uma forma eficiente de avaliar e aperfeiçoar os parâmetros de processo, com menor custo. Para o endurecimento superficial, a profundidade da camada limite é um indício da

qualidade do tratamento aplicado, sendo uma função da temperatura de processamento, tempo e atmosfera do forno (HE; XU; SISSON, 2012).

He, Xu e Sisson (2012), utilizaram o *software* “CarboNitrideTool” para simular as condições de contorno de um processo de carbonitreção. Para o cálculo da difusão do nitrogênio, os autores assumiram um fluxo constante, já que o potencial de nitrogênio não é medido para o controle de processo, com as condições de contorno baseadas nos mesmos critérios para a cementação.

O procedimento para carbonitreção do aço é análogo à difusão sólido-vapor. Os autores então modelaram utilizando a segunda lei de Fick para difusão de carbono e nitrogênio no aço (HE; XU; SISSON, 2012).

As condições de contorno são especificadas assumindo-se que a transferência da massa do carbono atômico na superfície do aço, esteja balanceada, conforme Equação 19 (HE; XU; SISSON, 2012).

$$\beta(C_{pC} - C_{sC}) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (19)$$

Onde $\frac{\partial C}{\partial x}$ é o gradiente da concentração de carbono na superfície; β é o coeficiente de transferência de massa; C_{pC} é o potencial de carbono na fase gasosa; C_{sC} é a concentração de carbono na superfície no sólido (HE; XU; SISSON, 2012).

Dois dos mais importantes parâmetros para a cementação, de acordo com He, Xu e Sisson (2012), são o coeficiente de transferência de massa (β) e a difusividade (D) do carbono na austenita.

A razão da massa total do sólido modificado (pelo processo de difusão) pela unidade da área seccionada é representada pela Equação 20:

$$\int_{x_{\infty}}^{x_0} C(x, t) dx = \int_{t_0}^{t_f} J dt = \frac{\Delta m}{A} \quad (20)$$

Onde J é o fluxo da massa pelo tempo e pela unidade de área; m é a massa; A é a área da superfície da peça trabalhada.

He, Xu e Sisson (2012) assumiram que o fluxo de nitrogênio era constante na interface aço-atmosfera. O fluxo, portanto, foi determinado de acordo com a

razão do fluxo de amônia, bem como sua temperatura no processo. A Equação 31 é utilizada para definir a camada tratada (HE; XU; SISSON, 2012):

$$J_N|_{x=0} = -D|_{x=0} \times \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (21)$$

Onde J_N é o fluxo constante de entrada de nitrogênio na superfície da peça durante a carbonitreção.

De acordo com os autores, J_N é afetado pela temperatura do forno e também pela composição química ali presente. A quantidade de nitrogênio produzida pela reação é igual à razão do fluxo de massa para a difusão, conforme a Primeira Lei de Fick. Os autores também concluíram que devido a temperaturas mais altas o fluxo de entrada do nitrogênio é maior, assim como o aumento do percentual de amônia na atmosfera do forno (HE; XU; SISSON, 2012).

Gyulikhandanov; Semenova e Shapochkin (1984) avaliaram os efeitos da carbonitreção em aços baixa liga em forno e utilizou uma mistura que continha N_2 , gás natural e amônia. As peças foram carbonitretadas por 6,5 horas a 880°C , realizando em seguida, têmpera em óleo. O autor observou a presença de carbonitreto ϵ . O autor concluiu também que, carbonitreto com base em cementita teriam se formado, caso o teor de gás natural na mistura fosse maior.

2.6 Medição da camada endurecida

No endurecimento superficial dos aços – devido à cementação, nitreção carbonitreção, dentre outros métodos – há uma diferença de dureza considerável entre a camada cujo tratamento foi realizado e o núcleo do material, que não recebeu o tratamento (ASM INTERNATIONAL, 1998a).

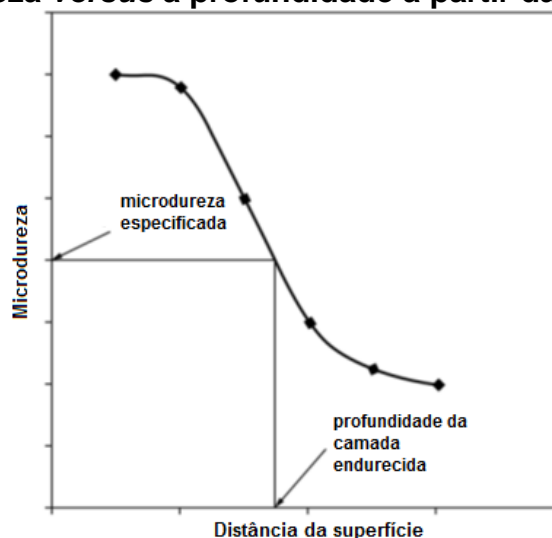
A medição dessa camada é essencial para o controle de qualidade do processo de endurecimento, além de permitir distinguir entre a camada endurecida total e a camada endurecida efetiva.

A camada total endurecida pode ser definida como a distância perpendicular da superfície (camada endurecida) até o ponto no qual não há mais interferência nas propriedades químicas ou físicas, ou seja, até a região onde não é mais possível

distinguir entre camada tratada e material do núcleo (ASM INTERNATIONAL, 1998a).

A camada endurecida efetiva se dá pela distância perpendicular entre a superfície e o ponto mais distante no qual o seu valor equivale a 50 HRC, desde que não haja nenhuma outra especificação, conforme Figura 12 (NORMA ASTM B934-10, 2010; ASM INTERNATIONAL 1998a).

Figura 12 – Gráfico esquemático indicando o valor de microdureza efetiva. Microdureza versus a profundidade à partir da superfície.



Fonte: Norma ASTM B934-10 (2010).

Entretanto, a medição da camada efetiva desse trabalho se baseia na norma DIN EN ISO 2639-2002 (2002), cuja microdureza da camada efetiva é de 550 HV.

2.7 Caracterização

A determinação das características estruturais de um material é uma atividade fundamental na área de ciência dos materiais e há diversas formas diferentes de caracterizar um material. O microscópio é uma das principais ferramentas que se pode utilizar na caracterização de um material – seja ele eletrônico ou ótico – e dentre as classes de microscópios eletrônicos há diversas técnicas, sendo que as mais comuns utilizam o MEV, o MET e o MEVT (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009; SMALLMAN; BISHOP, 1999).

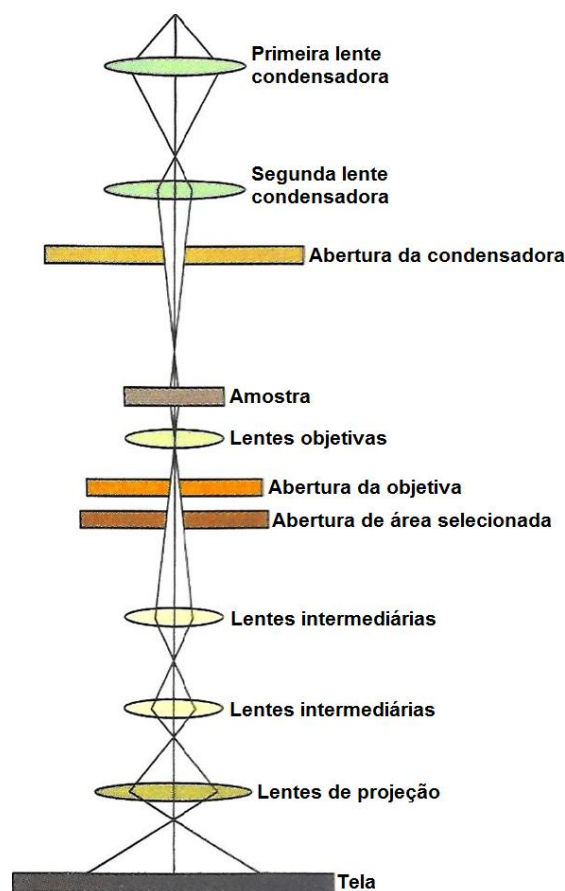
2.7.1 Microscópio Eletrônico de Transmissão

No microscópio eletrônico de transmissão, há basicamente dois tipos de fontes de elétrons, termoiônicas ou de emissão de campo. A emissão de elétrons do tipo termoiônica pode ocorrer através de um filamento de tungstênio ou de um cristal de hexaboreto de lantânio (LaB_6), sendo que o último, apesar de sua fragilidade, fornece uma maior intensidade e brilho (MANNHEIMER, 2002).

O feixe de elétrons gerado pelo canhão passa por duas lentes convergentes, que irão primeiramente demagnificar o feixe e em seguida controlar a convergência e o tamanho dos *spots*. Em seguida esse feixe irá passar pela abertura da condensadora e posteriormente pela lente objetiva. A amostra localiza-se entre a segunda lente condensadora e a lente objetiva. O posicionamento da amostra e da lente objetiva que irão determinar, de forma geral, a magnificação do microscópio (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009).

O diagrama referente à operação do MET está representado na Figura 13, abaixo.

Figura 13 – Diagrama esquemático do MET



Fonte: ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009.

A abertura da condensadora pode ser utilizada para modificar a corrente e, portanto, a intensidade do feixe. Assim como modificar o ângulo de convergência, o que altera a coerência do feixe (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009).

2.7.2 Nanodifração de elétrons

A nanodifração de elétrons é utilizada para observar um padrão de difração composto de *spots*, utilizando um feixe de elétrons paralelo, que ilumina uma área determinada da amostra em alguns nanômetros de diâmetro (SAITOH; NAKAHARA; TANAKA, 2013; COWLEY; SPENCE, 2000).

A nanodifração tornou-se factível devido às lentes eletromagnéticas utilizadas nos microscópios eletrônicos que podem também ser utilizadas para formar feixes de elétrons intensos com diâmetros nanométricos.

Esse método é, portanto, utilizado para investigar estruturas de nanopartículas ou regiões de áreas também nanométricas, que podem conter apenas algumas centenas de átomos (COWLEY; SPENCE, 2000).

2.7.2.1 CBED

A técnica CBED, difração por feixe de elétrons convergentes, é uma técnica importante utilizada na identificação de fases. Os padrões de nanodifração permitem que o sistema cristalino e que as redes de Bravais sejam obtidos (MORNIROLI; STEEDS, 1992).

Essas características cristalográficas podem ser obtidas através de três observações diferentes, presentes num padrão de nanodifração.

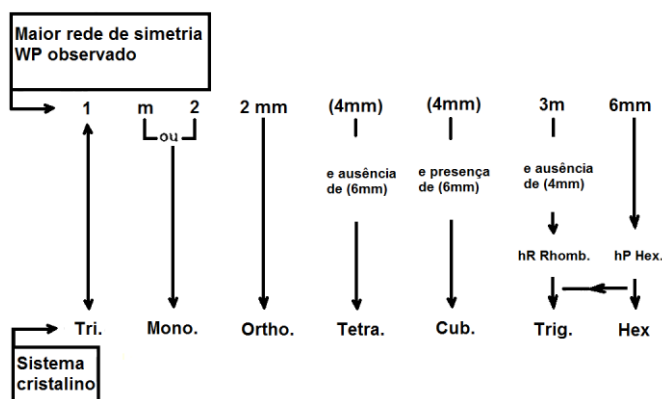
O primeiro passo é referente ao plano de simetrias 2D, que é a rede de simetrias formada através das reflexões do padrão de nanodifração. O primeiro passo é fundamental para determinar o sistema cristalino da fase em questão.

Pode-se deduzir cada padrão de difração através da rede de simetrias da zona de Laue de ordem zero (ZOLZ) ou do *whole pattern* (WP), pois ambos estão ligados diretamente ao sistema cristalino. Além disso, o *shift* produzido nas redes de reflexão entre ZOLZ e a zona de Laue de primeira ordem (FOLZ) estão conectados com a rede de Bravais. Finalmente, a diferença de periodicidade, nas redes de

reflexão, entre a ZOLZ e a FOLZ, está de acordo com a presença de planos de deslizamento (REDJAÏMIA; MORNIROLI, 1994).

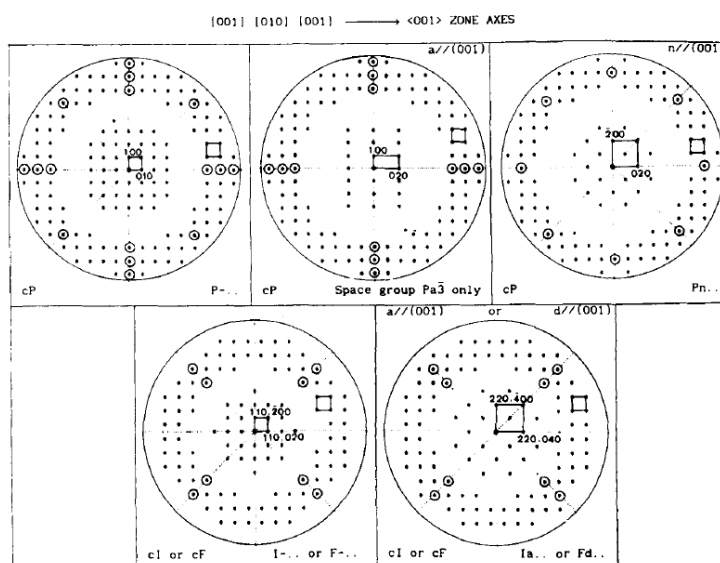
O segundo passo, é fundamental para determinar a rede de Bravais e os planos de deslizamento, através da comparação de padrões de nanodifração. Busca-se verificar a presença de espelhos – m_1 , m_2 , etc. – tendo como referência as reflexões na ZOLZ e FOLZ que geram os menores quadrados ou retângulos. Essas reflexões transmitem informações sobre a diferença de periodicidade da ZOLZ e FOLZ (REDJAÏMIA; MORNIROLI, 1994). A Figura 14, abaixo, mostra o esquema para dedução das redes cristalinas e a Figura 15 mostra um esboço dos padrões de nanodifração para o sistema cúbico, no eixo de zona $\langle 001 \rangle$.

Figura 14 – Dedução das redes cristalinas.



Fonte: MORNIROLI; STEEDS, 1992.

Figura 15 – Esboço dos padrões de difração para o sistema cristalino, no eixo de zona $\langle 001 \rangle$.



Fonte: MORNIROLI; STEEDS, 1992.

O terceiro passo é utilizado para eliminar ambiguidades dentre as possibilidades dos grupos espaciais. Se a amostra analisada fornecer padrões de CBED de alta qualidade, então é possível utilizar os padrões, seja em 2D ou em 3D para determinar a rede de simetrias (REDJAÏMIA; MORNIROLI, 1994).

Se os padrões de CBED não estiverem bons o suficiente para determinar a rede de simetrias, então uma solução alternativa é analisar as simetrias ideais dos padrões de nanodifração. Essa simetria ideal está correlacionada com a rede de simetrias e podendo ser utilizada para determiná-los, através da observação de eixos de zona específicos (REDJAÏMIA; MORNIROLI, 1994).

2.7.2.2 Refinamento dos parâmetros de rede

A técnica CBED, difração por feixe de elétrons convergentes, tem sido utilizada como um importante método para determinar os parâmetros de rede em uma determinada região da amostra. A precisão na determinação dos parâmetros de rede, cujo erro é de aproximadamente 0,01%, ocorre pela utilização das linhas de reflexão da zona de Laue de grande ordem (HOLZ). Todos os parâmetros a, b, c, α, β e γ , podem ser determinados pelo ajuste da posição da linha da HOLZ, observado em padrões experimentais e simulados (SAITOH; NAKAHARA; TANAKA, 2013).

O método que utiliza a HOLZ é útil somente em casos onde a rede das áreas analisadas da amostra não está demasiadamente deformada, pois, caso contrário, a HOLZ pode tornar-se ambígua.

Grande parte das análises para os parâmetros de rede, utilizando NBD, utilizam *spots* que pertencem à ZOLZ. A precisão da determinação dos parâmetros de rede é de aproximadamente 0,1%.

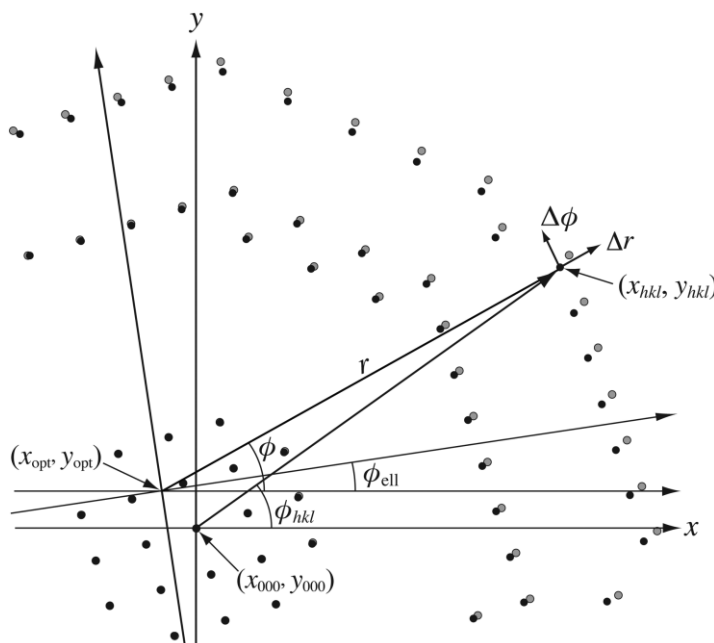
A precisão para determinar o parâmetro de rede é dada pela diferenciação da Lei de Bragg, conforme Equação 22, abaixo:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \theta_B}{\tan \theta_B} \quad (22)$$

Onde d e θ_B , indicam a distância entre planos atômicos e o ângulo de Bragg, respectivamente (SAITOH; NAKAHARA; TANAKA, 2013).

A Figura 16 mostra um esboço de um padrão NBD, onde a difração dos *spots* está representada pelos pontos pretos. Os pontos cinza são os *spots* deslocados pela distorção.

Figura 16 – Esboço do padrão NBD.



Fonte: SAITOH; NAKAHARA; TANAKA, 2013.

As coordenadas horizontal e vertical (x_{hkl} e y_{hkl}) de uma reflexão hkl no padrão de difração NBD são dadas pela Equação 23 e pela Equação 24, abaixo.

$$x_{hkl} = L \cdot \tan 2\theta_{hkl} \cdot \cos \phi_{hkl} + x_{000} \quad (23)$$

$$y_{hkl} = L \cdot \tan 2\theta_{hkl} \cdot \sin \phi_{hkl} + y_{000} \quad (24)$$

Onde L é o comprimento de câmera, θ_{hkl} é o ângulo de Bragg, ϕ_{hkl} é o ângulo entre o vetor das projeções hkl e a direção x e finalmente, x_{000} e y_{000} são as coordenadas horizontal e vertical.

O posicionamento dos *spots* é deslocado pela aberração na formação da imagem.

Os componentes mais importantes do deslocamento são as distorções radiais, espirais e elípticas, que podem, respectivamente, ser expressas pela Equação 25 e pela Equação 26.

$$\Delta x = C_{\text{rad}} r^3 \cos \phi - C_{\text{spi}} r^3 \cdot \text{sen} \phi + C_{\text{ell}} r \cos(\phi - 2\phi_{\text{ell}}) \quad (25)$$

$$\Delta y = C_{\text{rad}} r^3 \text{sen} \phi - C_{\text{spi}} r^3 \cdot \cos \phi + C_{\text{ell}} r \text{sen}(\phi - 2\phi_{\text{ell}}) \quad (26)$$

Onde r são coordenadas radiais; ϕ são os ângulos azimutais dos *spots* hkl, com sua origem no eixo ótico do microscópio, C_{rad} , C_{spi} e C_{ell} são os coeficientes das distorções radiais, espirais e elípticas e ϕ_{ell} é o ângulo entre o eixo principal da distorção elíptica com relação ao eixo x.

É importante que os coeficientes de distorção, os ângulos das distorções elípticas e o eixo ótico, sejam calibrados assim como o comprimento de câmera. Esses parâmetros são determinados através do ajuste da posição dos *spots* entre um padrão NBD simulado e um padrão NBD experimental (SAITOH; NAKAHARA; TANAKA, 2013).

2.8 Tratamentos mecânicos

O *shot peening* é um tratamento mecânico superficial, geralmente aplicado a frio após tratamentos térmicos e termoquímicos, em diversos tipos de componentes mecânicos.

O objetivo do *shot peening* é gerar uma deformação plástica na superfície do componente, caracterizada por uma topografia com diversas indentações, endurecimento superficial por deformação (encruamento), e um aumento na tensão de escoamento local (SOADY *et al*, 2013).

2.8.1 Influência da deformação plástica em peças tratadas termoquimicamente

Em algumas ligas Fe-C, a interpretação da transformação de fases por deformação induzida é baseada em duas diferentes formas de transformação da austenita para a martensita, as quais incluem a martensita hexagonal ϵ e a cubica α' .

A alta taxa de encruamento das ligas depende da estabilidade da austenita. Essa taxa é controlada pela transformação martensítica por deformação induzida da austenita (γ) em martensita (ϵ ou α') ou pela deformação por maclação mecânica.

A transformação martensítica por deformação está relacionada com a nucleação dos embriões da martensita a novos sítios introduzidos pela deformação plástica (SEOL *et al*, 2013).

A formação de maclações e também da formação de martensita ε ou α' depende da composição química, da temperatura e também da deformação aplicada na peça (GRÄSSEL; FROMMEYER, 1998).

Olson e Cohen (1972) estudaram sobre a nucleação das transformações martensíticas e distinguiram entre nucleação por deformação induzida e nucleação por tensão assistida.

A nucleação por deformação induzida depende da criação de novos sítios e embriões por deformação plástica, diferentemente da nucleação por tensão assistida que utilizam os mesmos sítios e embriões, como ocorre na transformação regular espontânea (OLSON; COHEN, 1972; HAN *et al*, 2004).

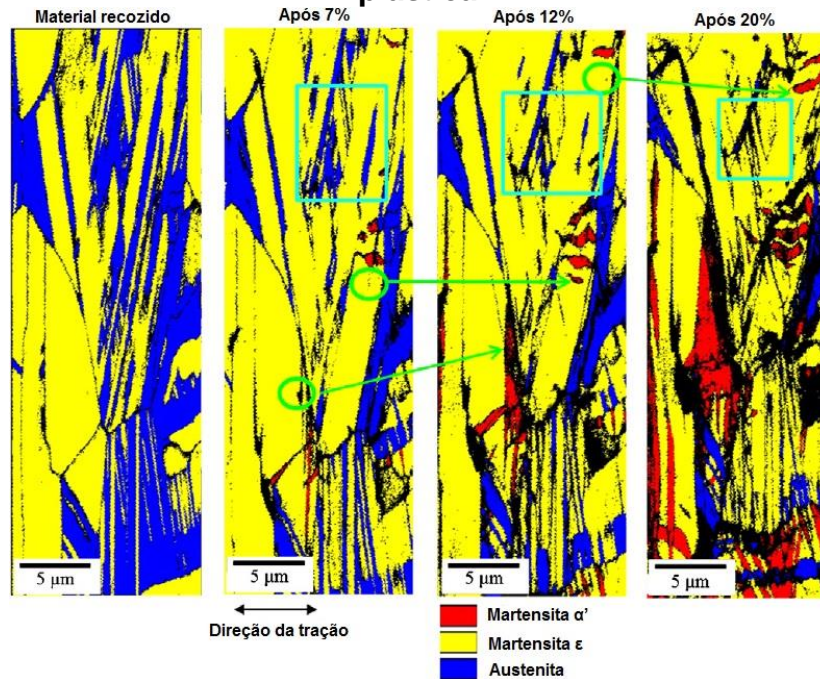
A formação da martensita ε em austenita γ foi observada, bem como a transformação da mesma martensita ε em martensita α' , seja essa CCC ou TCC (OLSON; COHEN, 1972).

A martensita induzida por deformação formou-se na interseção de duas ripas iniciais de martensita ε durante carregamentos trativos e seu crescimento foi controlado pelo movimento do limite entre as fases γ e ε , sendo a última termicamente induzida (SEOL *et al*, 2013).

Seol e outros (2013) utilizaram a técnica de EBSD para monitorar a transformação da austenita γ em martensita ε e a transformação da martensita ε , já pré-existente em martensita α' .

Na Figura 17 abaixo, Seol e outros (2013) identificaram três diferentes fases através da técnica de EBSD. As fases são a austenita metaestável, ou seja, austenita retida γ , martensita ε e martensita α' .

Figura 17 – Mapa de fases EBSD em diferentes estágios de deformação plástica.



Fonte: SEOL *et al*, 2013.

A fase martensita ϵ é a fase onde a martensita já era pré-existente, devido ao tratamento térmico previamente realizado e também, a fase onde a austenita retida se transformou em martensita. Sendo que a transformação da martensita ϵ pré-existente em martensita α' , ocorreu primeiro que a transformação da austenita retida γ em martensita ϵ induzida por deformação.

As linhas de encruamento foram classificadas como uma resultante da martensita α' a altas deformações e se formou dentro da martensita ϵ pré-existente.

Seol e outros (2013) observaram também que a sequência para a transformação através da deformação não seguiu o caminho: austenita retida para martensita ϵ deformada plasticamente, para martensita α' . Porém, as transformações ocorreram de austenita γ para martensita ϵ , transformada termicamente e, martensita ϵ pré-existente devido à transformação térmica, em martensita α' , transformada por deformação plástica, como visto na Figura 17, acima.

2.8.2 Shot Peening

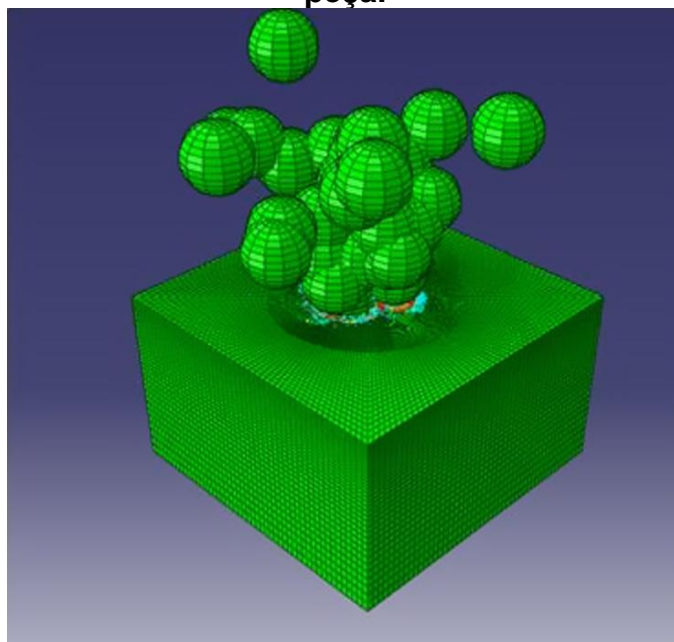
O *shot peening* consiste no jateamento de esferas, com velocidades médias de até 100 m/s, gerando diversos pontos de deformação plástica na superfície de

toda a peça (SCHIFFNER; HELLING, 1999; COSTA *et al*, 2014). Cada esfera jateada age como um pequeno martelo na superfície da peça (MURUGARATNAM; UTILI; PETRINIC, 2015).

A consequência do jateamento é o endurecimento por encruamento, o que aumenta a tensão de escoamento na superfície, limita a nucleação e crescimento de trincas, aumentando a vida útil à fadiga. O *shot peening*, que pode ser aplicado a peças com diversas geometrias, também aumenta a resistência às trincas por corrosão, atrito e erosão (COSTA *et al*, 2014).

A Figura 18, abaixo, demonstra o efeito típico causado pelo *shot peening*.

Figura 18 – Simulação numérica em 3D do *shot peening* na superfície de uma peça.



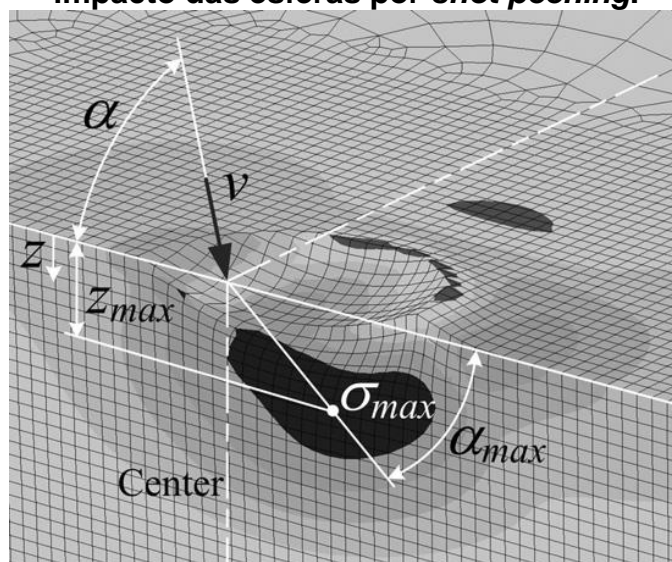
Fonte: MURUGARATNAM; UTILI; PETRINIC, 2015.

Quando as esferas em alta velocidade se chocam contra a superfície do metal pequenas depressões arredondadas, impressas na superfície, são originadas. O material no momento do contato com as esferas é estirado radialmente devido à deformação plástica (ASM INTERNATIONAL, 1998c). Essa deformação plástica do contato esfera-superfície gera então, uma tensão residual de compressão na superfície do material (BARROSO, 2004).

O efeito do *shot peening*, ocorre de aproximadamente 0,13 mm a 0,25 mm, podendo chegar a 0,50 mm abaixo da superfície. Abaixo disso, não há mais deformação plástica (ASM INTERNATIONAL, 1998c).

O ângulo de impacto é um dentre diversos fatores que influenciam diretamente na tensão residual de compressão (MURUGARATNAM; UTILI; PETRINIC, 2015). Kim *et al* (2013) concluiu, conforme Figura 19, que a tensão residual máxima compressiva (σ_{max}) e a distância máxima (z_{max}) entre a tensão residual máxima e a superfície deformada aumentam à medida que os ângulos de incidência aumentam, sendo 45°, 60° e 90° os ângulos analisados. Portanto, o ângulo de incidência é um fator importante no *shot peening*, já que está diretamente relacionado com a energia de impacto.

Figura 19 – Representação da tensão e deformação plástica referentes ao impacto das esferas por *shot peening*.



Fonte: KIM, *et al*, 2013.

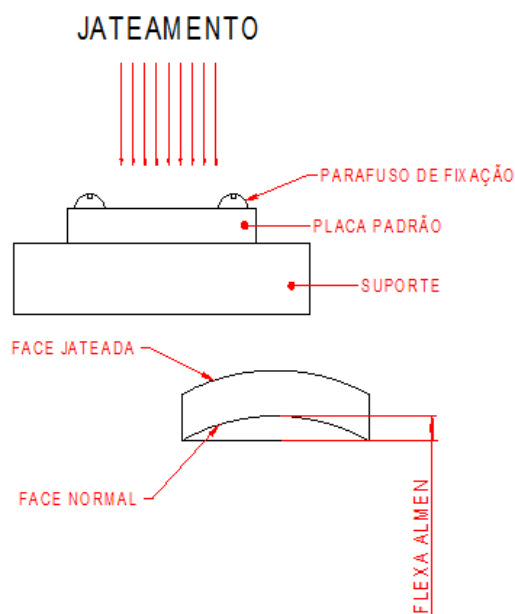
Os outros fatores que influenciam na qualidade do processo de jateamento são a intensidade do jateamento e a cobertura do jateamento na superfície da peça, que é dada pela razão da área de indentação pela área total da superfície a ser tratada (NGUYEN; POH; ZHANG, 2014), além do material e formato das esferas – que não são perfeitamente esféricas, velocidade e tempo do jateamento, bem como as características físicas dos *nozzles* (MURUGARATNAM; UTILI; PETRINIC, 2015).

O teste *Almen* é um método indireto de avaliar se a energia transferida através da intensidade de jateamento é compatível com a peça a ser tratada.

Para validar o método, uma chapa de aço AISI 1070, padronizada, com dureza entre 44 a 50 HRC é montada no bloco de testes e exposta ao jateamento idêntico ao que a peça a ser tratada irá sofrer (GARIBAY; CHANG, 1989).

O jateamento superficial alonga a superfície atingida da tira metálica, que se encurvará devido à deformação. A altura do arco resultante desta curvatura é o valor do teste *Almen* (COSTA; COSTA; DAMASCENO, 2011). A Figura 20, abaixo, mostra a montagem do teste *Almen*.

Figura 20 – Montagem da tira metálica no bloco para realização do teste *Almen*.



Fonte: CURITIBA, 2006.

O *shot peening* provoca um encruamento superficial devido ao choque das esferas com a superfície do material. A energia desse impacto deforma plasticamente a superfície, resultando em tensões residuais de compressão da ordem de até 1000 N/mm² (COSTA; COSTA; DAMASCENO, 2011).

Dependendo de onde essa deformação plástica ocorreu, seja na superfície livre ou um pouco abaixo dela, um desvio nos picos residuais de tensão podem ser observados na região superficial. O tratamento mecânico de *shot peening* após o endurecimento superficial contribui também para uma melhoria na microestrutura (BENEDETTI *et al*, 2002).

Nas últimas décadas o maior foco com relação ao *shot peening* era entender como a tensão residual é desenvolvida durante o processo, entretanto, tem-se observado ultimamente que o tratamento também é um potente processo na produção de superfícies nanocristalinas, ou seja, ultra refinamento de grãos (HASSANI-GANGARAJ *et al*, 2014b). As nanoestruturas induzidas mecanicamente armazenam uma grande quantidade de energia nos grãos – tanto no contorno

quando no interior – na forma de defeitos, tais como deslocamentos e cisalhamentos (TONG *et al*, 2003).

Materiais nanocristalinos, quando combinados com os materiais convencionais, possuem propriedades mecânicas superiores devido às diferenças na granulação grosseira, permitindo assim um aumento na vida útil das peças, em especial vida à fadiga (BAGHERI; GUAGLIANO, 2009).

Particularmente, materiais que se transformam durante a deformação têm atraído atenção devido à possibilidade de utilização da transformação para aumentar a taxa de encruamento e extensão da faixa de alongamento uniforme (LIANG; WANG; ZUROB, 2009).

Em aços, o *shot peening* causa deformação plástica da superfície e transforma a austenita retida em martensita e introduz uma tensão residual de compressão, sendo que ambos melhoram o comportamento da peça com relação à fadiga (SINGH; KHAN; AGGARWAL, 2010).

Para aços carbonitretados, com presença de austenita retida, deve-se considerar que a intensidade da tensão residual na região do impacto do jateamento aumenta a transformação da martensita, através da própria deformação plástica induzida (BENEDETTI *et al*, 2002; WISE; KRAUSS; MATLOCK, 2000).

Hongbin e outros (1991) constataram que após o *shot peening*, a redução de austenita retida na superfície diminuiu 62,24% e a 0,3mm da superfície, diminuiu 20% concluindo, portanto, que essa redução na quantidade de austenita retida é um resultado da modificação na microestrutura do aço.

2.9 Fadiga

As falhas por fadiga são consideradas um dos tipos mais sérios de falhas que podem ocorrer em componentes mecânicos (ALVES *et al*, 2009).

Bagheri e Guagliano (2009), Bagherifard e Guagliano (2012), bem como Wise, Krauss e Matlock (2000), constataram que as propriedades relacionadas à fadiga nos materiais estão diretamente relacionadas com o tamanho do grão e com a tensão residual.

Os grãos pequenos podem melhorar o limiar da iniciação de trinca e grãos grosseiros podem desviar os sentidos da propagação das trincas por fadiga por suas

fronteiras, introduzindo fechamento de trincas e decrescendo a taxa de propagação (BAGHERI; GUAGLIANO, 2009; BAGHERIFARD; GUAGLIANO, 2012).

Hassani-Gangaraj e outros (2014) e Wise, Krauss e Matlock (2000), demonstraram através de experimentos, que os tratamentos superficiais termoquímicos como nitretação, carbonitretação e cementação, são de grande importância na vida à fadiga dos componentes mecânicos.

Hongbin e outros (1991), Wise, Krauss e Matlock (2000) e Pariente e Guagliano (2009), demonstraram que o tratamento de *shot peening* trouxe uma considerável melhoria na vida à fadiga das engrenagens especialmente se combinados com os tratamentos termoquímicos. A tensão compressiva residual gerada pelo *shot peening* melhora a resistência à fadiga (NGUYEN; POH; ZHANG, 2014).

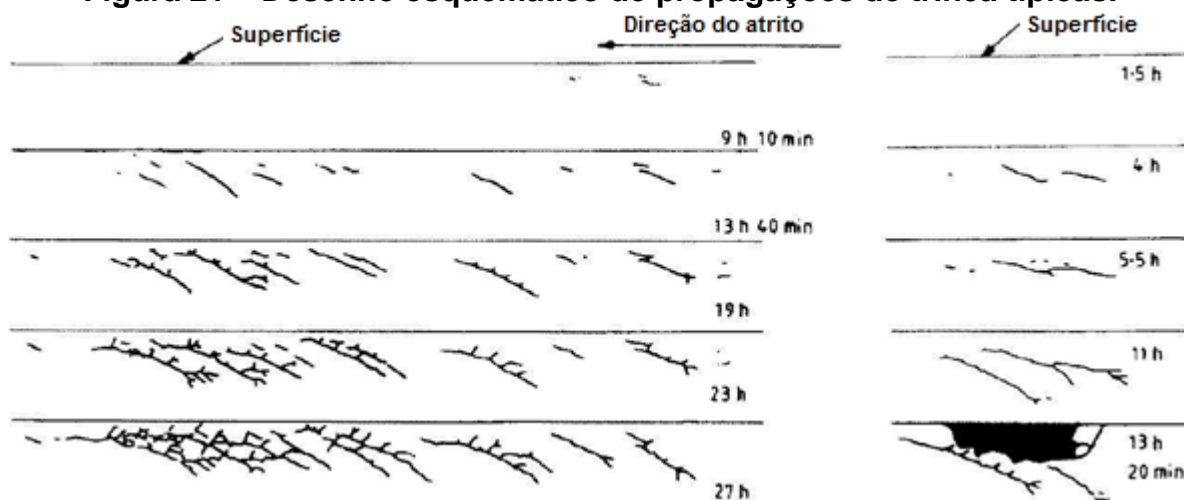
É importante que se conheça, portanto, a origem do desenvolvimento do dano para possibilitar a correta escolha dos parâmetros ideais – tamanho das esferas, intensidade do Almen, velocidade e material das esferas e ângulo de impacto – para que o tratamento ideal de *shot peening* seja realizado (GUAGLIANO; RIVA; GUIDETTI, 2000).

Hassani-Gangaraj e outros (2014a) comparou a vida à fadiga de um aço que foi tratado termoquimicamente por nitretação durante 15 horas e um aço que passou pelo tratamento de *shot peening* antes do tratamento de nitretação, que durou 7,5 horas. O autor constatou que no tratamento que envolvia o *shot peening*, mesmo antes da nitretação, houve um aumento na vida útil à fadiga, podendo diminuir consideravelmente o tempo do tratamento termoquímico.

O *shot peening*, mostrou ser eficiente para ambos os tipos de fadiga devido à flexão, tanto para a fadiga que surge na raiz do dente, quanto para a fadiga de contato ao longo do dente (PARIENTE; GUAGLIANO, 2009).

Hongbin e outros (1991) observou o comportamento das engrenagens com *shot peening* e sem *shot peening* em testes de fadiga e constataram que as trincas iniciais eram mais rasas quando havia *shot peening*, indicando que há uma menor tendência à propagação. A Figura 21, abaixo, mostra a superfície com *shot peening* e sem *shot peening*, respectivamente.

Figura 21 – Desenho esquemático de propagações de trinca típicas.



Fonte: HONGBIN *et al*, 1991.

Portanto, a dureza de engrenagens poderá ser reduzida devido a defeitos como oxidação, descarbonetação, estruturas não martensítica, dentre outros, formados durante os tratamentos termoquímicos realizados. Uma tensão à tração, poderá então aparecer na superfície e assim sendo, a resistência à fadiga irá também diminuir (HONGBIN *et al*, 1991).

3 METODOLOGIA

As amostras para esse trabalho foram obtidas a partir de engrenagens do aço DIN 19MnCr5 carbonitretadas a 870°C, 890°C e 910°C temperadas, revenidas com e sem *shot peening* e tarugos carbonitretados a 870°C, 890°C e 910°C temperados e revenidos sem *shot peening*.

3.1 Fabricação das engrenagens

As engrenagens utilizadas nesse trabalho foram obtidas a partir de blanques do aço DIN 19MnCr5, forjados e pré-usinados.

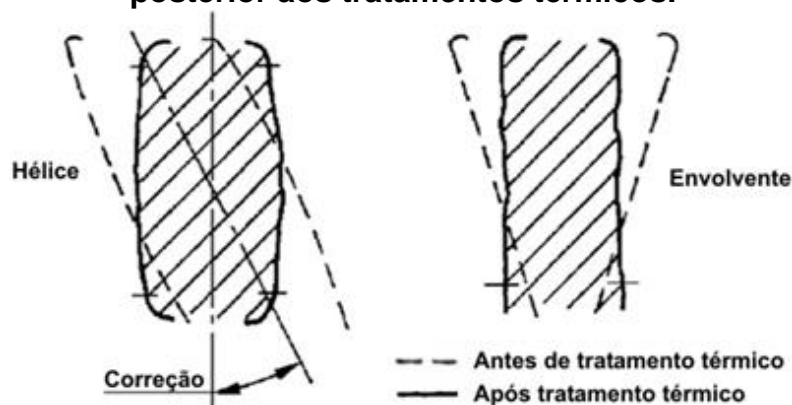
Para a usinagem das engrenagens utilizou-se a fresa tipo caracol da marca Mitsubishi e modelo CD30CNC, com os seguintes parâmetros: rotação 530 RPM; avanço axial 10.000 mm/rotação; avanço axial nominal 2.000 mm/rotação; ângulo de orientação -25,9°; ângulo da hélice 7,083°.

3.1.1 Acabamento das engrenagens

Após o fresamento realizou-se o ajuste dimensional na raspadora Wurth, modelo ZS 150P. Esse acabamento realizado nos dentes das engrenagens tem o objetivo de corrigir a distorção superficial reduzindo os erros de forma devido às distorções ocorridas nos tratamentos termoquímicos e térmicos.

O acabamento é realizado através de um movimento sincronizado devido ao encaixe dos dentes da ferramenta com os dentes da engrenagem, com o objetivo de desgastar os dentes da engrenagem até que a medida requerida da peça seja obtida. Esse movimento deve ser realizado em ambos os sentidos, para um acabamento ideal em toda a superfície de contato dos dentes. A Figura 22 abaixo demonstra a correção necessária no acabamento através da raspagem.

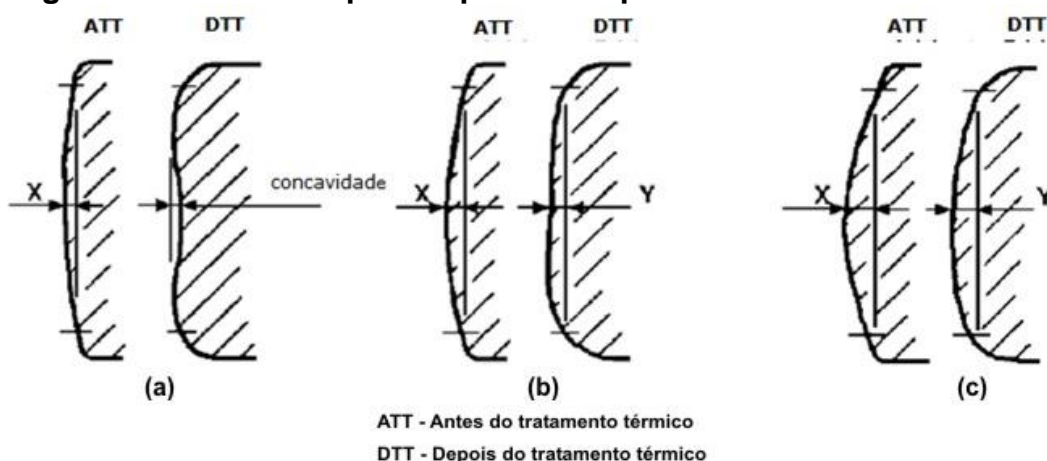
Figura 22 – Correção prévia realizada nas engrenagens para compensação posterior aos tratamentos térmicos.



Fonte: Gleason-Hurt.

É importante que um controle de processo – controles dimensionais do dentado antes e após os tratamentos térmicos – seja feito para garantir uma uniformidade na superfície e para detectar variações no processo como, por exemplo, modificações nos parâmetros da usinagem ou nos parâmetros dos tratamentos térmicos, bem como verificar se a ferramenta utilizada no acabamento encontra-se em bom estado. Esse controle é realizado através de um par de engrenagens escolhido aleatoriamente. A Figura 23 mostra as alterações dimensionais dos dentados antes e depois do acabamento e tratamento térmico.

Figura 23 – Dentado após raspadora e após tratamento térmico.



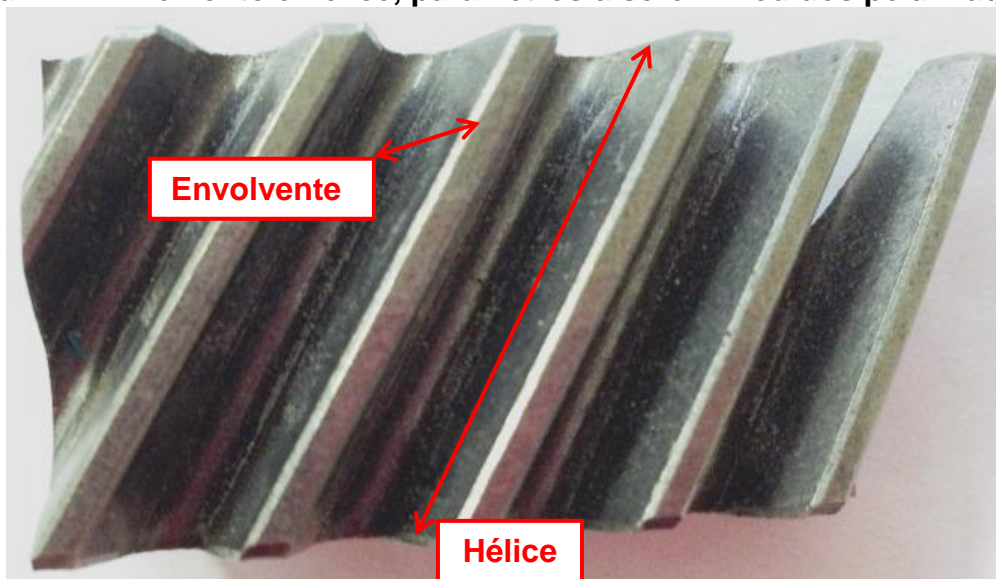
Fonte: Gleason-Hurt.

Utilizaram-se métodos analíticos de controle de engrenagens, para que se pudesse obter um controle de ângulo de hélice e perfil de evolvente. As medições realizadas no ângulo de pressão, diâmetro de base, ângulo de hélice e módulo

foram obtidas através do envolventímetro Wenzel, modelo WGT350. O equipamento possui um *software* para transformar os dados obtidos em informações sobre forma de perfis, linhas de flanco, passos, ângulo de hélice e batimento das engrenagens.

A Figura 24 foi obtida a partir de uma engrenagem cortada, entretanto demonstra os parâmetros medidos pela máquina.

Figura 24 – Envolvente e hélice, parâmetros a serem medidos pela máquina.



Fonte: Autor.

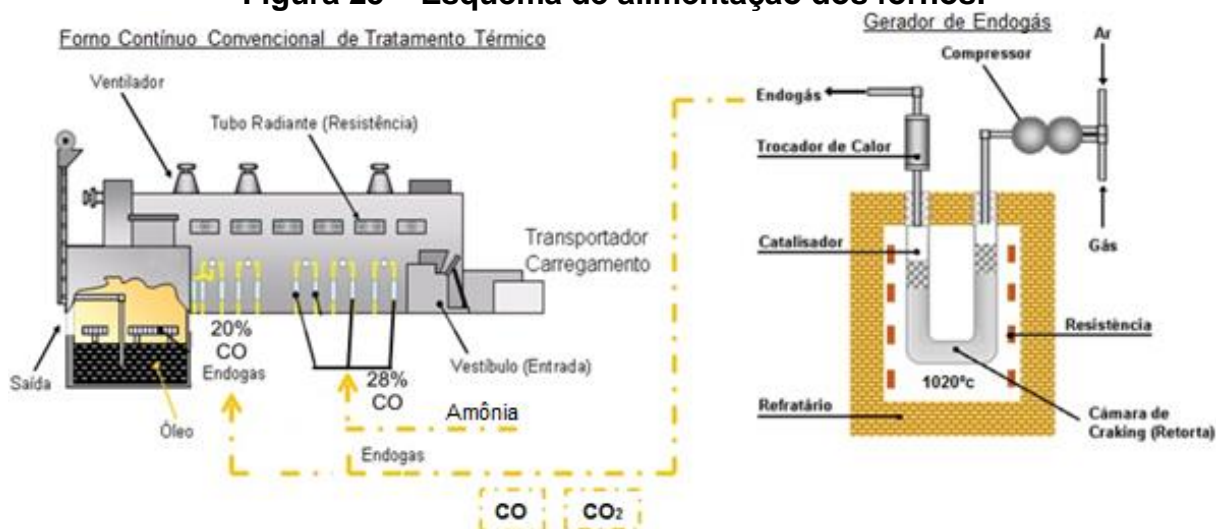
3.1.2 Tratamento termoquímico e tratamento térmico

O tratamento termoquímico de carbonitreção, seguido dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, foram realizados nas engrenagens do sistema de transmissão após um processo de limpeza e aplicação de fosfato de ferro. A limpeza das engrenagens realizada através de um banho desengraxante é fundamental para remover qualquer resíduo de óleo ou graxa na superfície da peça, o que inibe o tratamento termoquímico.

A composição química e o poder calorífico do gás natural para o tratamento termoquímico são controlados durante a instalação na própria FIAT. O gás é, portanto, recebido no gerador endotérmico e misturado numa proporção de 1 para 3 na relação gás/ar, passando pelo compressor antes do catalisador. A mistura alimentadora da retorta do catalisador de NiO, foi aquecida através de resistência elétrica, até atingir 1020°C, com uma pressão de 650 mbar sendo, portanto, decomposta em C, O₂ e H₂. A mistura é então resfriada no trocador de calor,

formando CO e CO₂. A Figura 25 abaixo mostra em um esquema, o processo de alimentação dos fornos de tratamento.

Figura 25 – Esquema de alimentação dos fornos.

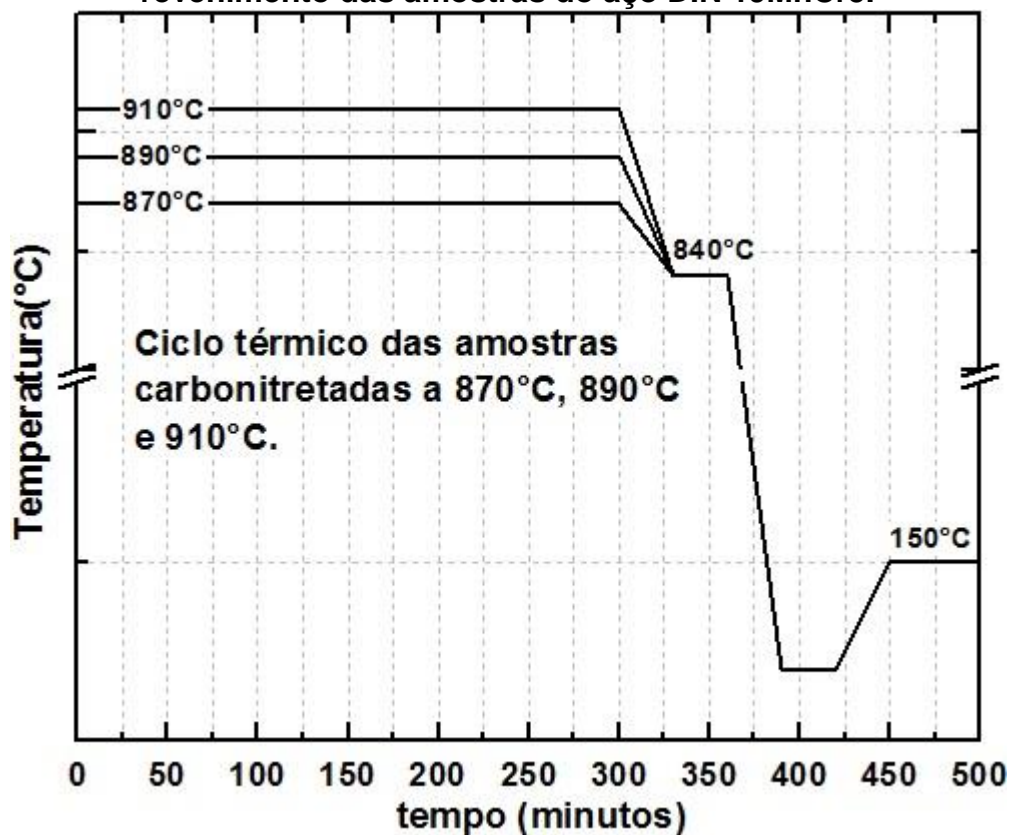


Fonte: FIAT.

A adição de gás amônia NH₃ e gás natural é constante durante todo o processo de carbonitreção, com proporção de 1,0 a 1,5% de amônia para a geração de 70m³/h de gás natural. No forno, há três zonas, cujas temperaturas oscilaram entre 870°C, 890°C e 910°C, conforme Figura 26, abaixo. Os três experimentos utilizaram respectivamente as temperaturas de austenitização de 870°C, 890°C e 910°C nas 1ª e 2ª zonas, onde as peças permaneceram por 240 minutos e 840°C na 3ª zona, zona de difusão, onde as peças permaneceram por 120 minutos, totalizando 360 minutos. A adição de amônia ocorreu na tubulação da 1ª zona do forno e através da circulação do gás pode ser absorvida nas três zonas. O tratamento termoquímico é baseado em um padrão já planejado pela FIAT, já que não há um PLC para analisar possíveis alterações da atmosfera do forno.

Após o tratamento termoquímico, as peças foram resfriadas por têmpera em óleo. Em seguida, as peças foram lavadas por imersão e aspersão com água aquecida a 50°C e desengraxante alcalino a 3% para que pudessem seguir para o tratamento de revenimento, a 150°C por 90 minutos.

Figura 26 – Ciclo térmico do forno para carbonitretação, têmpera e revenimento das amostras do aço DIN 19MnCr5.



Fonte: Autor.

3.1.3 Shot peening

Após os tratamentos termoquímico e térmico, realizou-se o *shot peening* nas engrenagens, através de jato de ar comprimido utilizando-se a máquina Pangborn, modelo PE1107. Realizou-se o teste *Almen* no intuito de verificar se os parâmetros da máquina estavam compatíveis com os resultados desejados. Para o teste *Almen*, utilizou-se uma lâmina com 1 mm de espessura por 19 mm de altura e 75 mm de largura, com intensidade 18A, flecha de $0,45 \pm 0,1$ mm e tensão residual compressiva na superfície menor < -500 MPa e tensão residual compressiva a 0,03 mm abaixo da superfície < -800 MPa.

Os parâmetros de eixo utilizados no *shot peening*, seguem abaixo na Tabela 3:

Tabela 3 – Parâmetros de eixo do *shot peening* por jato de ar comprimido.

Eixo Y – posição de trabalho	11 mm
Eixo Z – velocidade de jateamento	100 mm/min
Eixo Z – posição inicial	244 mm
Eixo Z – posição final	150 mm/min

Fonte: FIAT

A cobertura de jateamento foi de 100%, o tempo de jateamento para cada peça foi de 30 segundos e o controle de fluxo da granalha de 34,1 kg/min.

O diâmetro nominal das granalhas era de 0,6 mm. A microestrutura do material das granalhas é martensítica com carbeto de cromo e possuía uma dureza de 52 HRc.

3.2 Preparação para macrografia

Para as análises em microscópio ótico foram utilizados tarugos carbonitretados a 870°C, 890°C e 910°C, temperados, revenidos e sem shot peening.

Os tarugos utilizados possuíam aproximadamente 60 mm de comprimento por 28 mm de diâmetro, conforme Figura 27.

Figura 27 – Tarugo para macrografia e análise de carbono e nitrogênio.

Fonte: Autor

As amostras, obtidas a partir dos tarugos, foram cortadas e embutidas a quente em resina tipo baquelite e o lixamento foi realizado em lixas impregnadas de SiC com granulometria 220, 400, 600 e 1200 mesh, sendo realizado o polimento através de pasta de diamante de 9µm, 3µm e 1µm.

Posteriormente, realizou-se o ataque químico com a solução Tepol – à base de ácido pícrico diluído em água destilada e detergente – por 35 minutos, para revelar os contornos de grão.

3.3 Procedimento para análise de carbono e nitrogênio na superfície

A análise de difusão de carbono, para cada temperatura de carbonitreção, foi realizada através de amostras – tarugos – que foram colocados junto às engrenagens durante o tratamento termoquímico e térmico.

Para as análises, primeiramente cortou-se uma das extremidades da amostra, já que o teor de carbono e nitrogênio presente na extremidade poderia influenciar no resultado de carbono e nitrogênio, obtido pelas limalhas. Em seguida, lixou-se a amostra com lixas de 60 μm , 30 μm e 15 μm e poliu-se as amostras em feltro impregnado com pasta de diamante de 3 μm . Em seguida a amostra foi lavada e secada.

Posteriormente, o tarugo foi usinado em um torno de bancada marca Metalworker para realizar a remoção das camadas para análise de carbono a partir da camada superficial. Foram feitas análises nas camadas a 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 e 1,2 mm de raio da superfície. A Figura 28 abaixo mostra o torno utilizado na remoção das camadas superficiais.

Figura 28 – Torno de bancada Metalworker onde foram obtidas as camadas para análise.



Fonte: Autor.

A análise de percentual de carbono para cada camada da amostra foi realizada no equipamento Leco, modelo C-200 conforme Figura 29, abaixo.

Figura 29 – Equipamento utilizado na análise de percentual de carbono da amostra.



Fonte: Autor.

Para a correta análise do equipamento, é necessário utilizar uma curva de calibração. No caso do Leco C-200 é necessário apenas um ponto para que o ajuste dessa curva de calibração seja feito. Foi utilizado, portanto, aproximadamente 1g de um padrão de calibração com teor de carbono de 0,814%. Para cada camada removida pelo torno, utilizou-se aproximadamente 0,5 g de cavaco obtido para fundição e análise no equipamento Leco C-200. Entretanto, a quantidade de limalha (cavaco) colocada no Leco não interfere nas análises, já que o percentual de carbono se dá pela Equação 27:

$$\% \text{ de Carbono} = \frac{\text{Carbono (g)}}{\text{Limalha de aço (g)}} \quad (27)$$

A limalha antes de ser colocada no equipamento é pesada e o valor da massa dado, então é registrado pelo operador no *software* do equipamento. Isso permite o cálculo do percentual de carbono de cada porção. Posteriormente, a porção de limalhas é colocada num cadinho de cerâmica e ambos são levados para a câmara de combustão, onde ocorrerá a fundição do cavaco e a injeção de oxigênio de alta pureza.

A formação de dióxido de carbono proveniente da combustão é analisada pelo analisador do equipamento, gerando o percentual de carbono para cada porção de amostra.

3.4 Procedimento para análise de nitrogênio na superfície

As análises de nitrogênio foram realizadas no equipamento Leco TC-500 e para que elas sejam confiáveis, são necessários no mínimo quatro pontos para o ajuste de curva de calibração, utilizando padrões de calibração com teores que estejam preferencialmente próximos do teor máximo e do teor mínimo de nitrogênio do material a ser analisado.

Os padrões de aço alta-liga (AL) e baixa-liga (BL) em limalha, com os percentuais em teor de nitrogênio, utilizados para o ajuste das curvas de calibração foram os seguintes: 0,063% em aço de alta-liga; 0,043% em aço de alta-liga; 0,0214% em aço de alta-liga; 0,1% em aço de baixa liga; 0,083% em aço de baixa liga; 0,0046% em aço de baixa-liga. Esperava-se encontrar na camada superficial livre um teor de aproximadamente 0,15% de nitrogênio. Como não haviam padrões com teor de nitrogênio alto como esse, utilizou-se um artifício de informar metade da massa medida do padrão com 0,0630% de teor de nitrogênio para o *software* do equipamento, para que na análise o teor de nitrogênio dobrasse.

Todos os padrões, inclusive o cavaco obtido dos tarugos, foram pesados numa balança analítica e utilizou-se uma tolerância de $\pm 0,5$ mg. A massa dos padrões foi de 1 grama e do material analisado de 200 mg.

Foram obtidas duas curvas de calibração no *software*, uma para baixo teor de nitrogênio e uma para alto teor de nitrogênio, conforme Equação 28 e Equação 29, respectivamente.

$$y = x \quad (28)$$

$$y = 0,0766x + 0,0027 \quad (29)$$

Após a obtenção das curvas de calibração e para verificar a eficiência das mesmas, foram testados padrões com os teores de nitrogênio: 0,06%; 0,043%. Esses mesmos padrões também foram testados após o ponto referente a 0,25 mm. O padrão com teor de 0,0167% de nitrogênio foi testado após o ponto referente a 0,95 mm. A verificação dos padrões ao longo das análises é importante para que se

garanta a veracidade das análises. Todos os padrões ficaram dentro das tolerâncias permitidas pelos seus respectivos fabricantes.

3.5 Procedimento para análise de tensões através de difração de raios-X

As tensões residuais foram medidas através de difração de raios-X nas engrenagens com *shot peening* e sem *shot peening*. Para esse procedimento, foram obtidas amostras provenientes das engrenagens. Cada amostra foi cortada com três dentes e foi atacada quimicamente para que pudessem ser obtidas as profundidades desejadas para as análises de tensões.

As tensões foram medidas nas profundidades 0 μ m, 15 μ m, 30 μ m, 45 μ m e 60 μ m, com tolerância de $\pm 5\mu$ m. A solução química utilizada nos ataques foi de 10% de H₂SO₄, 10% de HF, 10% de H₂O e o restante do volume de H₂O₂. O tempo de ataque referente a cada parcial de 15 μ m foi de 60 segundos e a velocidade média da corrosão das amostras foi de 6 μ m/s. Em seguida, foi feita uma limpeza dessas amostras com solução de 5% de HF, 10% de H₂O e o restante do volume de H₂O₂. A profundidade do ataque foi verificada a cada procedimento, utilizando-se um perfilômetro Mahr GmbH, modelo MarSurfXC.

Com as amostras atacadas quimicamente, pôde-se então realizar as análises para medição de tensões residuais através de difração de raios-X. Foi utilizado o difratômetro portátil RAYSTRESS da empresa GURTEC, com goniômetro GURTEC, utilizando método de dupla exposição e radiação CrK α . A tensão foi de 25 kV, corrente de 1,5 mA, passo de varredura de 0,02° e velocidade de escaneamento 2°/min. A difração foi obtida pelo plano de difração {2 1 1} com intervalo angular 2 θ 148° a 164°. A tensão residual foi determinada pelo método de avaliação $\sin^2\psi$.

A Figura 30 abaixo mostra o difratômetro utilizado nas medições de tensão residual.

Figura 30 – Difratorômetro para medição de tensão residual.



Fonte: GURTEC.

3.6 Preparação de amostras para caracterização em microscopia eletrônica

Para a caracterização, as engrenagens foram preparadas no Centro de Microscopia da UFMG (CM-UFMG). Um dente de cada engrenagem sem *shot peening* e com *shot peening* foi cortado a disco, paralelo à face, embutido em resina epóxi com 90% em volume de resina líquida (EPOXIGLASS 1504) e 10% de catalisador (EPOXICURE EPOXI HARDENER 20-8132-008) e levadas para a bomba de vácuo (BUEHLER CAST N' VAC 1000 CASTABLE VACUUM SYSTEM), a uma pressão de -90 kPa, para remoção de possíveis bolhas. Após a cura da resina, as amostras foram lixadas em equipamento BUEHLER MINIMET 1000 com por 10 minutos, força sobre as amostras de 1 lbf e velocidade de 40 rpm com parada suave. O polimento foi feito com pasta de diamante de 9, 3, 1 e 0,25 μ m e limpas por ultrassom, na lavadora ultrassônica a cada etapa do polimento. Essa preparação é suficiente para FIB, MEV e EDS, entretanto, para a análise em EBSD deve-se realizar mais um procedimento de polimento com sílica coloidal 0,06 μ m, utilizando-se dos mesmos parâmetros já descritos.

3.7 Procedimento em *Focused Ion Beam*

A preparação no FIB – necessária para a realização das análises por difração de elétrons – foi efetuada no microscópio Quanta FEG 3D da FEI no Centro de Microscopia da UFMG.

As amostras preparadas são da região do diâmetro primitivo das engrenagens, com *shot peening* e sem *shot peening*, a aproximadamente 30 μm da borda, para cada temperatura (870°C, 890°C e 910°C) totalizando seis amostras.

Inicialmente um filme de platina é aplicado na superfície da peça. O filme é fundamental nesse processo já que protege o material da amostra durante o processo de afinamento por polimento com o feixe de íons. As moléculas do gás $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_p\text{CH}_3)$ são dissociadas através dos elétrons emitidos pelo equipamento, ou através da incidência de íons na superfície do material (gerando uma nuvem de elétrons). O filme de platina possui aproximadamente 10 μm de comprimento, 2 μm de largura e 2 μm de altura e foi aplicado inicialmente através do feixe de elétrons e posteriormente através do feixe de íons, agilizando a técnica.

Posteriormente, realizou-se a calibração da taxa de *sputtering*. Nesse processo é avaliado a relação de átomos removidos da superfície da amostra por emissão de feixe de íons, otimizando o processo de corte. A taxa de *sputtering* obtida é a mesma para o silício, de 0,2203 $\mu\text{m}^3/\text{nC}$.

Após realizada a calibração, duas trincheiras ao longo do comprimento do filme de platina (anteriormente aplicado), *regular cross section*, com aproximadamente 5 μm , é aberta para permitir a obtenção da amostra.

A amostra foi então micro soldada com platina na agulha OMNIPROBE e então, completamente removida do dente da engrenagem sendo posteriormente soldada na grade de cobre que seria levada para o microscópio eletrônico de transmissão.

Após a amostra estar seguramente soldada à grade, são realizados diversos polimentos, sendo que os últimos passos devem ser realizados com tensões de 5 ou 2 kV, para diminuir a amorfização da superfície da amostra, até que o material esteja com uma espessura fina o suficiente para permitir a difração de elétrons.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química do aço DIN 19MnCr5, utilizado na fabricação das engrenagens e tarugos, encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química do aço DIN 19MnCr5.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Al
Composição [%]	0,15	0,24	1,00	0,022	0,03	0,99	0,16	0,02

Fonte: FIAT.

4.1 Metalografia

As Figuras 31 (a), (b) e (c) mostram a microestrutura e os contornos de grão austeníticos, obtidos através do ataque químico por Tepol dos tarugos do aço DIN 19MnCr5 carbonitretados às temperaturas de austenitização de 870°C, 890°C e 910°C.

As imagens foram obtidas através do microscópio ótico Carl Zeiss Axio Observer D1m e os tamanhos de grão dos tarugos foram analisados através do *software* do próprio microscópio, baseado na norma ASTM E112 (2013), conforme Tabela 5. A largura (base) das imagens é de 116 mm.

Tabela 5 – Medição do tamanho de grão para cada temperatura do aço DIN 19MnCr5 carbonitretado, temperado, revenido e sem *shot peening*.

Amostras	σ	Índice de confiança 95%	$\mu - 2\sigma$	μ	$\mu + 2\sigma$
870°C	1,720	0,477	9,388 μm	9,865 μm	10,342 μm
890°C	0,756	0,209	9,074 μm	9,284 μm	9,493 μm
910°C	0,651	0,180	9,776 μm	9,957 μm	10,137 μm

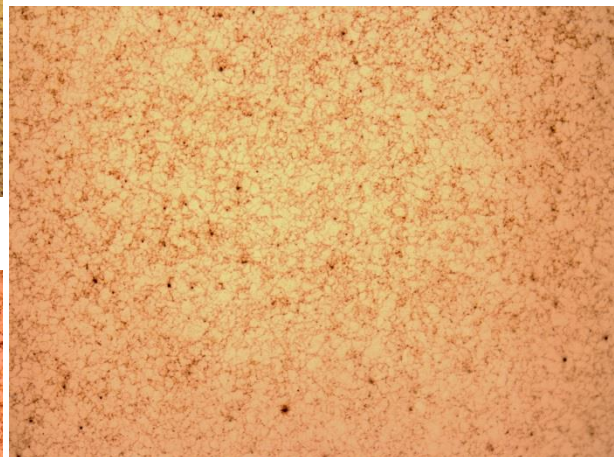
Fonte: Autor.

Os tamanhos dos grãos para as temperaturas de austenitização de 870°C, 890°C e 910°C não variaram consideravelmente entre si devido ao decréscimo de temperatura para 840°C, de todas as peças, seguido de têmpera.

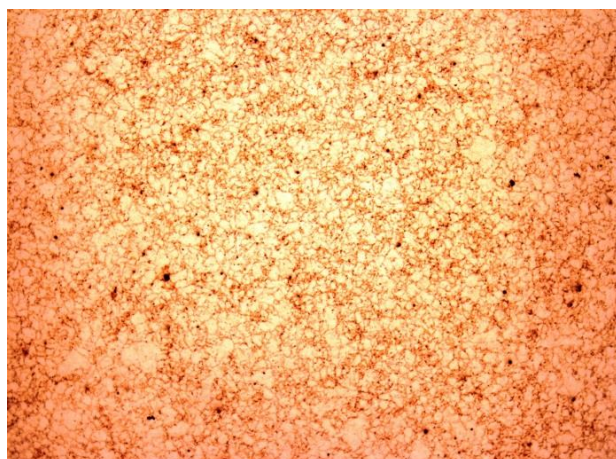
Figura 31 – Região superficial do dente da engrenagem carbonitretada, temperada e revenida, sem *shot peening* a 870°C (a), 890°C (b) e 910°C (c), com o aumento de 100 X.



(a)



(c)

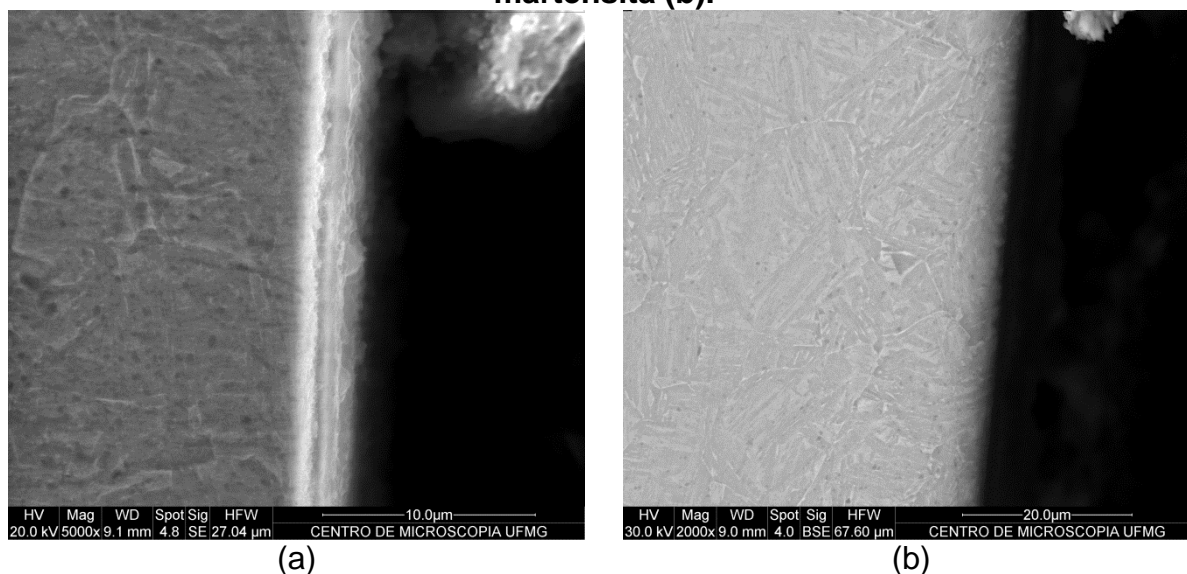


(b)

Fonte: Autor.

As Figuras 32 (a) e (b) foram obtidas à partir das amostras dos dentes da engrenagem austenitizada a 870°C com *shot peening*, através do microscópio eletrônico de varredura FEG – Quanta 200 FEI no Centro de Microscopia da UFMG. Pode-se observar na Figura 32 (a) a região de camada branca e na Figura 32 (b) os contornos de grão e a martensita.

Figura 32 – Imagem feita no MEV na amostra com *shot peening* onde é possível observar a camada branca (a) e os contornos de grão junto à martensita (b).



Fonte: Autor.

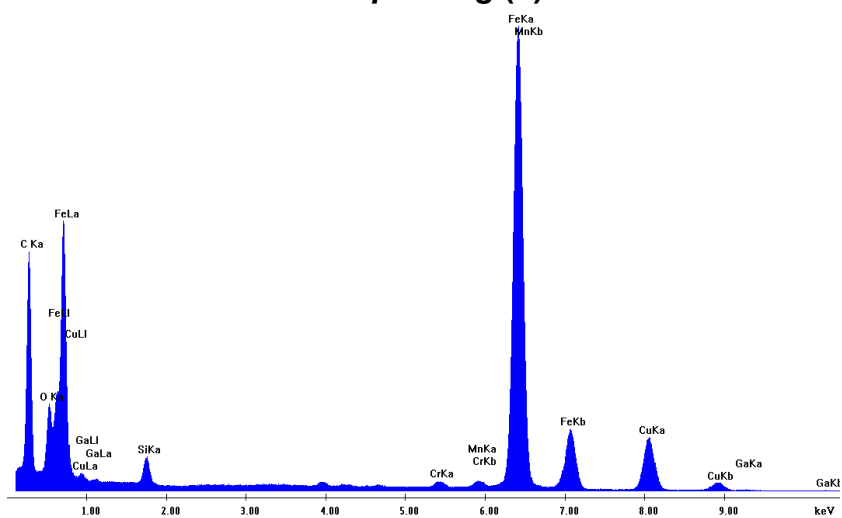
4.2 EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy.*

A técnica EDS, realizada através do microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 – SuperTwin da FEI com voltagem de 200 kV, do Centro de Microscopia da UFMG. Essa técnica foi utilizada para verificar quais os elementos presentes no material da engrenagem analisada com e sem *shot peening*. A amostra utilizada para a análise EDS foi a mesma obtida para análise de difração de elétrons em MET, preparada em FIB, a 30µm da superfície. Os resultados obtidos através das análises estão representados nos espectros das Figuras 33 (a) e (b). Em todas as análises pode-se observar que os dois maiores espectros são do ferro, como era de se esperar.

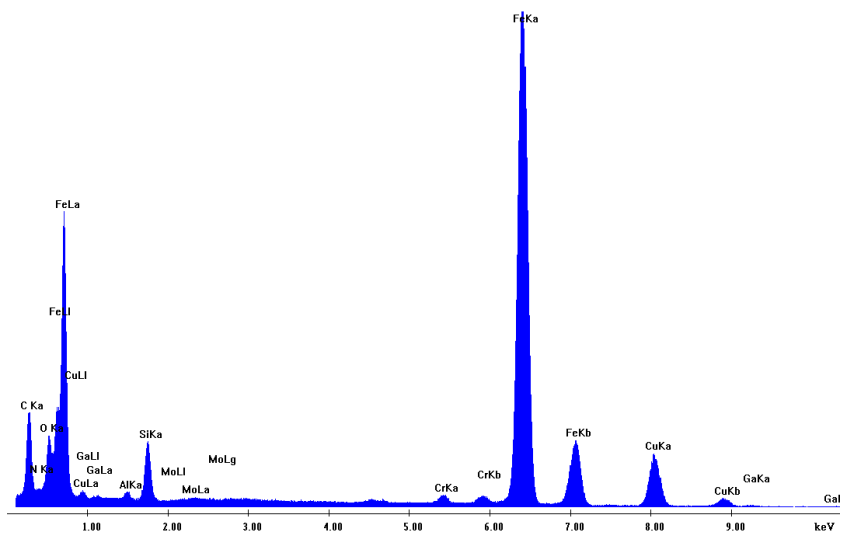
Na Figura 33 (a) pode-se observar um teor de carbono maior que na Figura 33 (b). Pode-se observar também, a ausência de nitrogênio na Figura 32 (a) e a presença do mesmo elemento na Figura 33 (b). Pode-se detectar, além dos elementos já citados, a presença de outros elementos tais como cromo, manganês, alumínio, silício e cobre, sendo que o cobre pode ser proveniente tanto da própria amostra, quanto do porta-amostras utilizado. O gálio é proveniente da preparação por FIB.

A Tabela 6 mostra o percentual em peso dos principais elementos encontrados para as amostras com *shot peening* e sem *shot peening*.

Figura 33 – EDS realizado em amostra carbonitretada à temperatura de austenitização de 870°C, temperada, revenida e com *shot peening* (a) e sem *shot peening* (b).



(a)



(b)

Fonte: Autor.

Tabela 6 – Resultado obtido pela técnica EDS para percentual em peso em amostra proveniente do FIB sem e com *shot peening*, ambas com temperatura de austenitização de 870°C.

Elemento	% peso para amostra sem <i>shot peening</i>	% peso para amostra com <i>shot peening</i>
Fe	75,7	63,7
C	11,3	26,7
N	1,8	-
O	6,1	6,6
Al	0,4	-
Si	3,5	1,5
Cr	1,1	0,7
Mn	-	0,8

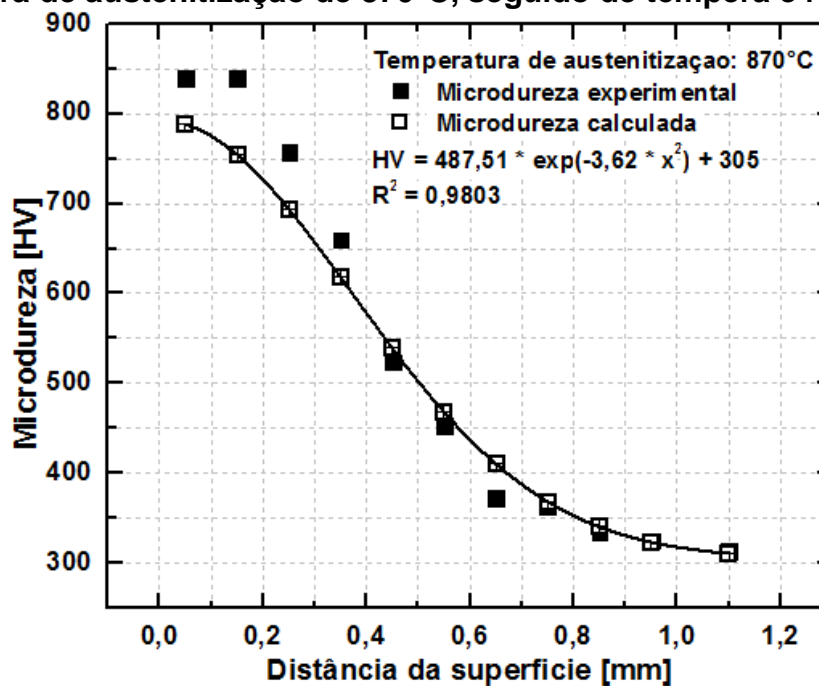
Fonte: Autor.

4.3 Microdureza

A microdureza foi realizada num microdurômetro Prüfen Messen (Frank), com carga de 1 kgf. As médias e os desvios-padrões dos valores obtidos estão representados nos gráficos da Figura 34, 35 e 36.

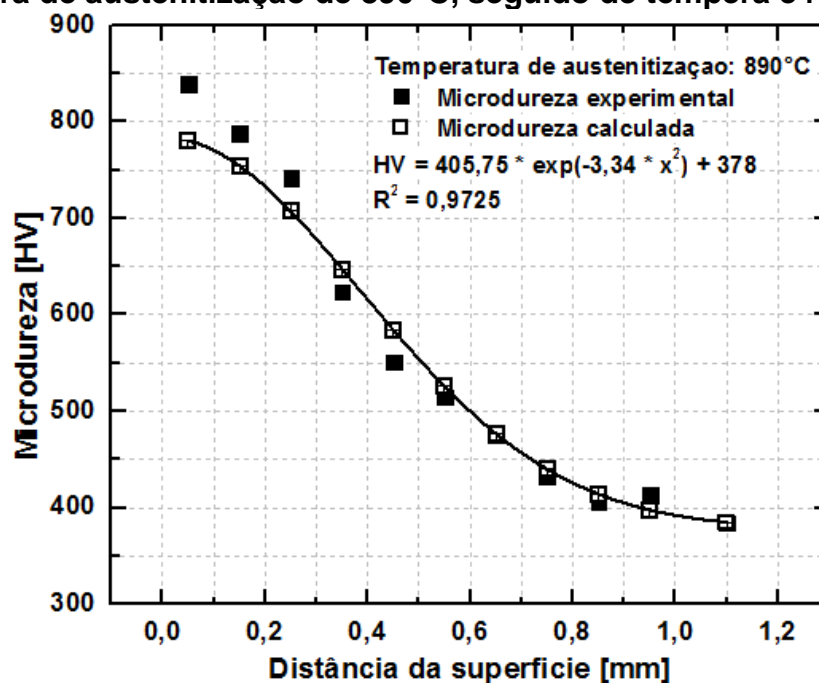
À partir da curva obtida pela modelagem, foi possível calcular a profundidade correspondente à dureza de 550 HV e verificar se a camada correspondente está de acordo com as exigências da FIAT.

Figura 34 – Microdureza realizada ao longo da profundidade do tarugo com temperatura de austenitização de 870°C, seguido de têmpera e revenimento.



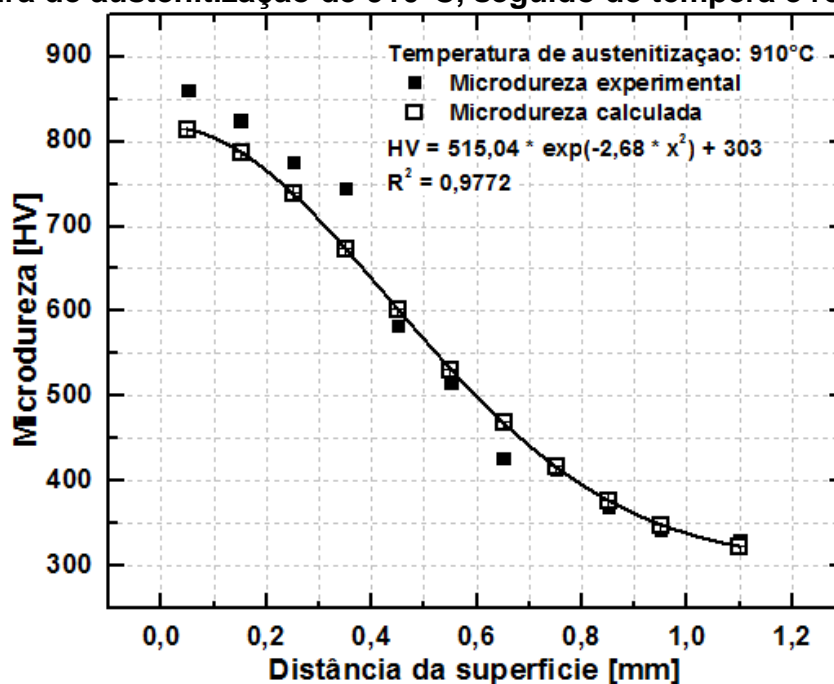
Fonte: Autor.

Figura 35 – Microdureza realizada ao longo da profundidade do tarugo com temperatura de austenitização de 890°C, seguido de têmpera e revenimento.



Fonte: Autor.

Figura 36 - Microdureza realizada ao longo da profundidade do tarugo com temperatura de austenitização de 910°C, seguido de têmpera e revenimento.



Fonte: Autor.

Através da modelagem das equações de cada gráfico da microdureza da camada endurecida, referentes às Figuras 34, 35 e 36, pode-se calcular a qual profundidade encontra-se a dureza exigida pela norma DIN EN ISO 2639-2002, cujo valor deve ser 550HV.

A FIAT exige que a dureza de 550 HV esteja entre as profundidades de 0,5 mm e 0,7 mm. A Tabela 7 apresenta os valores das camadas efetivas referentes à dureza de 550 HV para cada tarugo analisado.

Tabela 7 – Profundidade da camada referente à dureza de 550 HV para as três temperaturas de austenitização.

Peça	Dureza [HV]	Camada referente à dureza de 550 HV [mm]
Austenitizada a 870°C	550	0,4360
Austenitizada a 890°C	550	0,5034
Austenitizada a 910°C	550	0,5236

Fonte: Autor.

4.4 Difusão do carbono

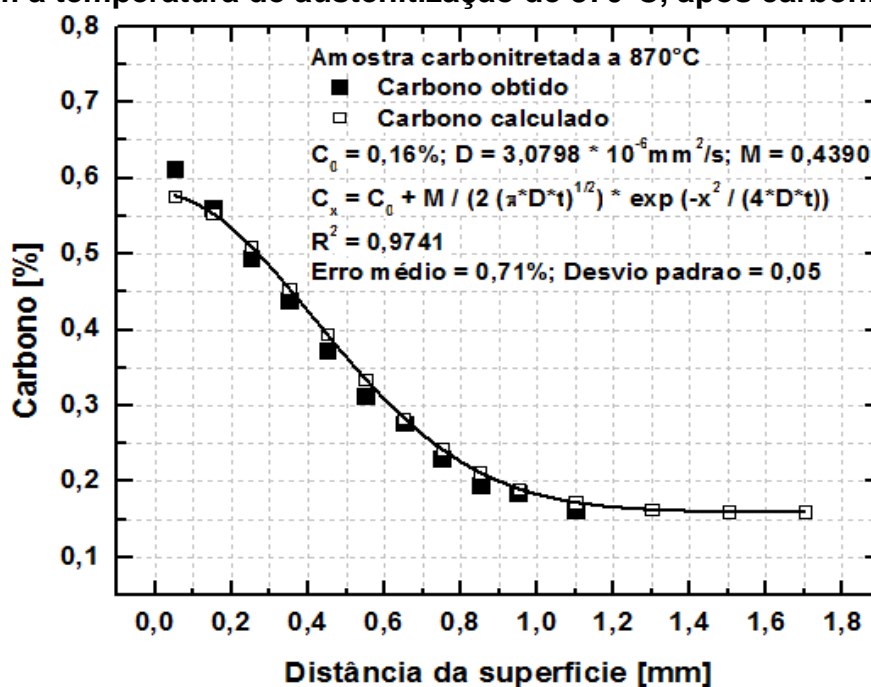
Para cada amostra, cada uma com temperatura de austenitização distinta, modelou-se a evolução da difusão do teor de carbono e ao longo da profundidade da amostra.

O objetivo de cada modelagem é verificar a influência da temperatura na difusão desses elementos no material através do valor do coeficiente de difusão obtido pela segunda lei de Fick.

Nas amostras carbonitretadas cujas temperaturas de austenitização são de 870°C, 890°C e 910°C Figuras 37, 38 e 39, respectivamente, é possível observar que o teor de carbono é condizente com a curva modelada, com coeficientes de determinação para todas as curvas próximos de 1,0.

Os valores de difusão de cada curva estão na mesma ordem de grandeza e variam muito pouco entre si, com a variação da temperatura.

Figura 37 – Evolução da difusão do teor de carbono ao longo da superfície do aço com a temperatura de austenitização de 870°C, após carbonitreção.

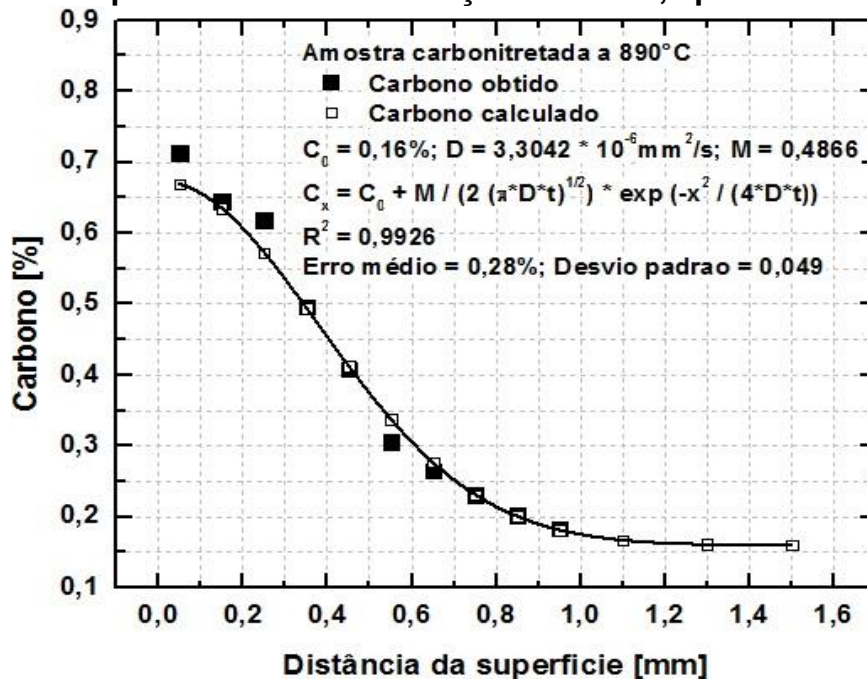


Fonte: Autor.

Comparando-se os gráficos da Figura 37 e da Figura 38, pode-se verificar que o aumento da temperatura de 870°C e 890°C influenciou diretamente no

aumento do teor de carbono na região superficial da amostra e também influenciou no aumento do coeficiente de difusão.

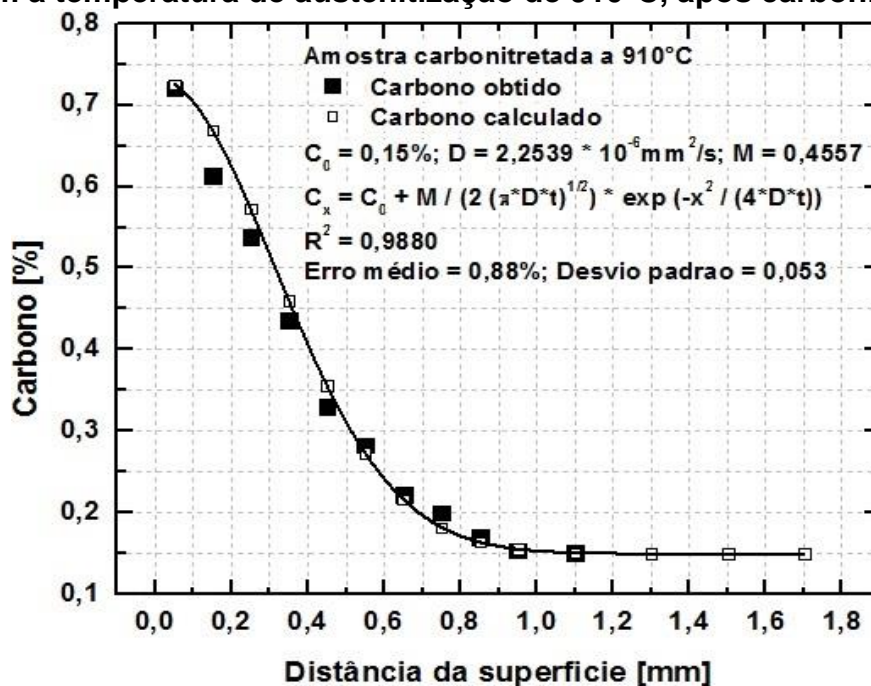
Figura 38 – Evolução da difusão do teor de carbono ao longo da superfície do aço com a temperatura de austenitização de 890°C, após carbonitreção.



Fonte: Autor.

Pode-se observar que o aumento da temperatura de 890°C para 910°C, como apresentado no gráfico da Figura 38 e no gráfico da Figura 39, também teve influência no aumento do teor de carbono na superfície. Esperava-se uma diminuição no coeficiente de difusão do material carbonitretado a 890°C quando comparado com o coeficiente de difusão obtido para o material carbonitretado a 910°C. Entretanto, isso não ocorreu e as possíveis causas para a diminuição do coeficiente de difusão para temperatura de austenitização a 910°C, não foram elucidadas.

Figura 39 – Evolução da difusão do teor de carbono ao longo da superfície do aço com a temperatura de austenitização de 910°C, após carbonitretação.

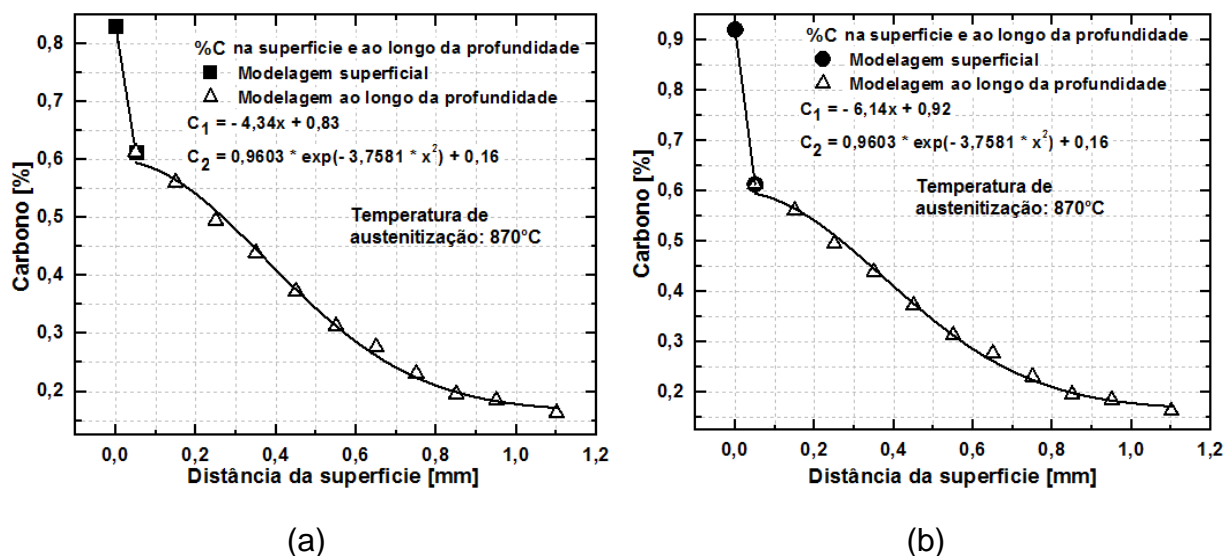


Fonte: Autor.

Para os gráficos da Figura 40 (a) e (b), considerou-se o teor de carbono na superfície livre do material, que estava em contato direto com a atmosfera do forno. Os dados de teor de carbono foram obtidos através dos valores contidos na austenita retida, coletados por difração de raios-X, conforme Tabela 10 e Tabela 11 do capítulo 4.8.1. O teor de carbono superficial no gráfico da Figura 40 (a) é de 0,83% e o teor de carbono superficial no gráfico da Figura 39 (b) é de 0,92%, já que os valores de ambas amostras de difração de raios-X foram utilizadas. Considerando-se $r = 0,05\text{mm}$ e a constante da camada efetiva 2,53 (CATALÃO, 2014) tem-se que o tempo para o átomo de carbono, proveniente da difusão, se deslocar da superfície até r é de 126 segundos.

Essa análise tem como objetivo indagar sobre a difusividade do carbono tanto com relação à atmosfera enriquecida do forno para a superfície, quanto com relação à sua difusividade na própria superfície, levando-se em consideração a possibilidade de se ter uma difusividade do carbono diferente na camada branca quando comparada com a difusividade do carbono abaixo da camada branca.

Figura 40 – Teor de carbono versus a profundidade, considerando os teores de carbono 0,83% (a) e 0,92% (b) na superfície livre da amostra.



Fonte: Autor.

4.5 Difusão de nitrogênio

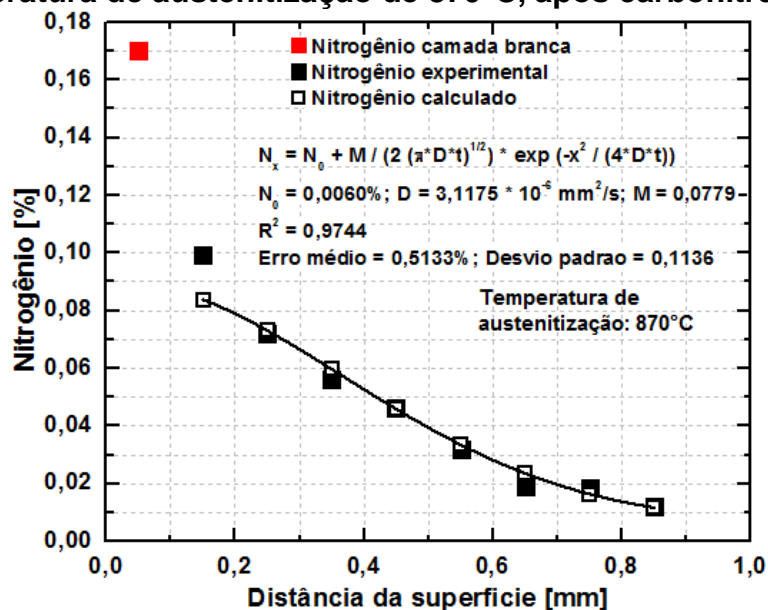
A difusão de nitrogênio segue a Lei de Fick, assim como a difusão do carbono. Entretanto, há duas fases distintas provenientes da nitretação, que podem ser observadas no gráfico da Figura 41.

Para o gráfico, foi utilizada a amostra com temperatura de austenitização de 870°C. O teor de nitrogênio do primeiro ponto do gráfico é de 0,17%, bem distante do segundo valor obtido experimentalmente que é de 0,0996%. Isso ocorre devido à presença da camada branca na limalha da primeira camada usinada.

A modelagem nesse caso foi feita apenas para a difusão de nitrogênio atômico, ou seja, o primeiro ponto do gráfico cujo teor de nitrogênio foi de 0,17% foi desconsiderado para o ajuste de curvas.

Considerando-se apenas a difusão de nitrogênio atômico, pode-se observar que o coeficiente de difusão do nitrogênio possui um valor próximo do coeficiente de difusão do carbono para a temperatura de austenitização de 870°C.

Figura 41 - Evolução do teor de nitrogênio ao longo da superfície do aço com a temperatura de austenitização de 870°C, após carbonitretação.



Fonte: Autor.

4.6 EBSD

O mapeamento em EBSD foi realizado através do microscópio eletrônico de varredura FEG – Quanta 200 FEI no Centro de Microscopia da UFMG, para amostra do dente da engrenagem com *shot peening* e carbonitretrado à temperatura de austenitização de 870°C.

O teor de martensita e austenita retida foi obtido para a amostra e estão representados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 – Teor da austenita e martensita obtidos por EBSD.

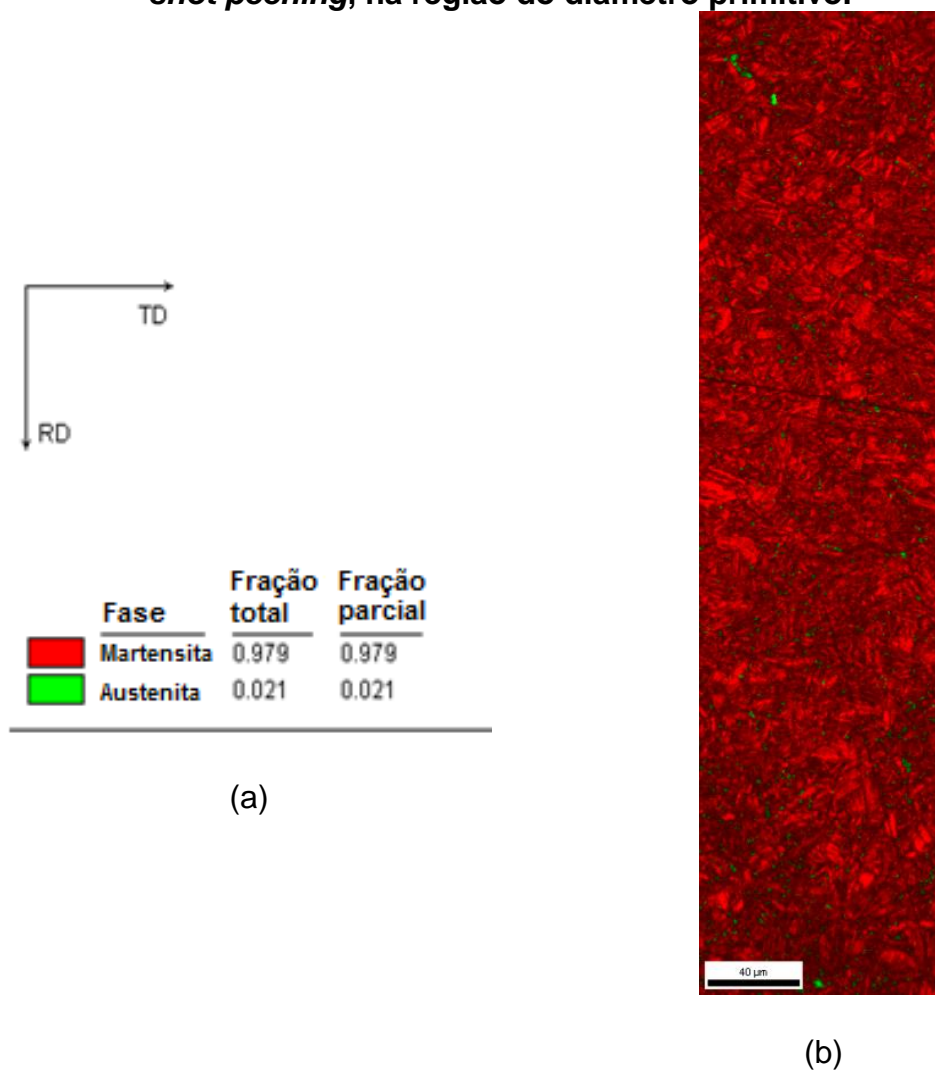
Fase	Teor obtido
Austenita	2,13%
Martensita	97,87%

Fonte: Autor.

As fases austenita e martensita foram identificadas no mapeamento de fases através do EBSD para o dente de engrenagem carbonitretrado à temperatura de austenitização de 870°C. A imagem foi obtida na região do diâmetro primitivo do dente da engrenagem. A Figura 42 (a) mostra a proporção de austenita e martensita,

bem como a coloração para identificação no mapa, verde e vermelho respectivamente. A Figura 42 (b) mostra o mapeamento obtido.

Figura 42 – Escala das fases (a) e mapeamento de fases (b) do dente da engrenagem carbonitretado à temperatura de austenitização de 870°C com *shot peening*, na região do diâmetro primitivo.

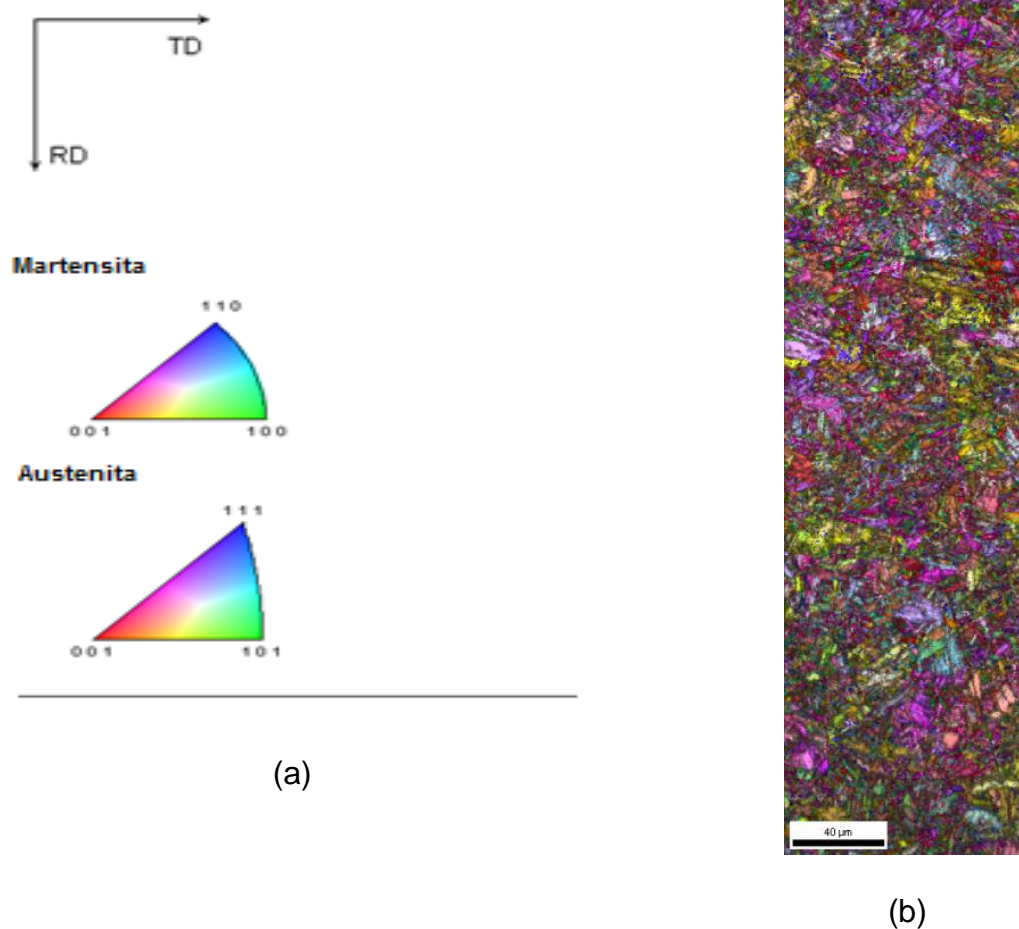


Fonte: Autor.

O mapeamento da Figura 43 (b) é referente à orientação IPF (*Inverse Pole Figure*) tanto da austenita, quanto da martensita para o dente de engrenagem carbonitretado à temperatura de austenitização de 870°C. As imagens de polo inverso utilizam pixels que variam as cores de acordo com a orientação dos grãos, conforme Figura 43 (a).

O mapeamento segundo a orientação IPF é a mesma região obtida para a imagem anterior.

Figura 43 – Escala da orientação dos grãos (a) e mapeamento de polo invertido (b) do dente da engrenagem carbonitretado à temperatura de austenitização de 870°C com *shot peening*, na região do diâmetro primitivo.



Fonte: Autor.

4.7 Difração de elétrons

Para as difrações de elétrons de área selecionada e de feixe convergente, utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 – SuperTwin da FEI com voltagem de 200 kV, do Centro de Microscopia da UFMG.

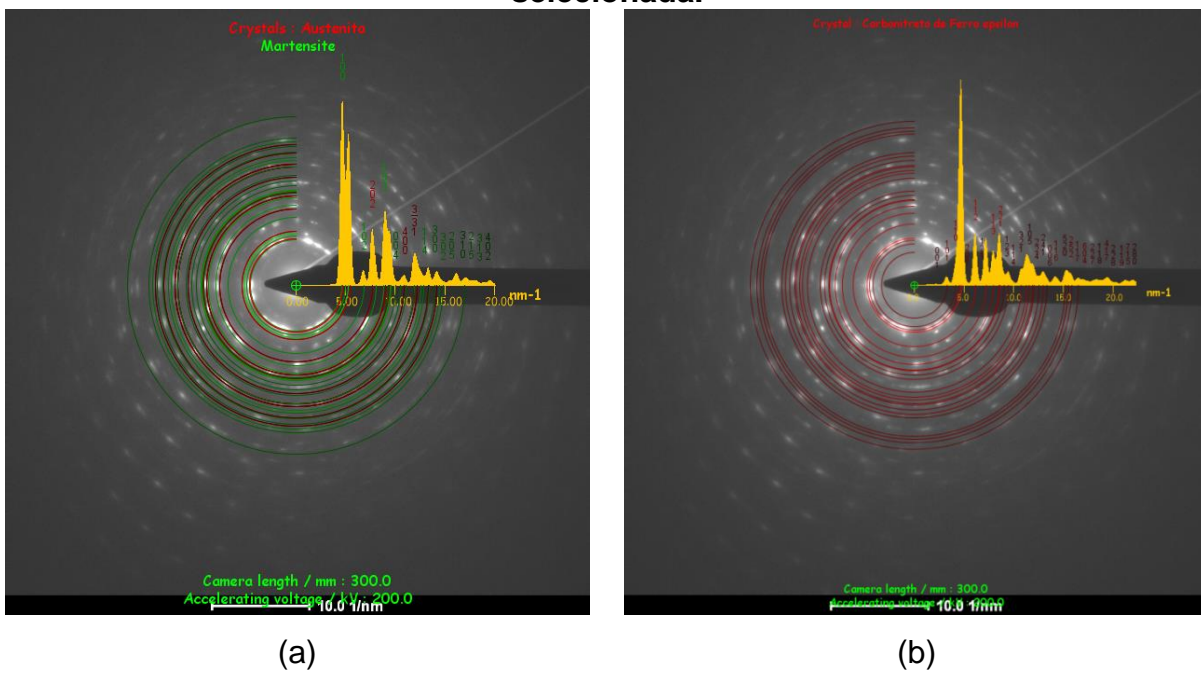
As amostras, preparadas por FIB, foram obtidas a 30 μm da superfície – por ser a região de maior tensão residual compressiva quando há *shot peening* – conforme já descrito anteriormente.

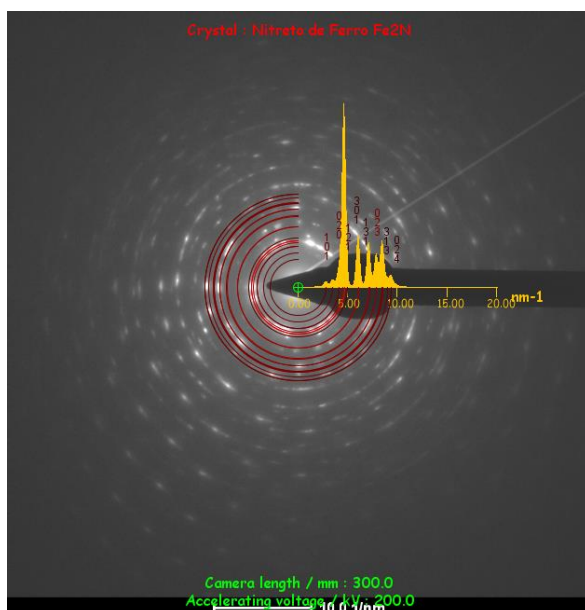
4.7.1 SAED

Foi utilizada toda a área da amostra com *shot peening* para obter um padrão de anéis de, através da difração de elétrons de área selecionada e utilizou-se o *software* JEMS para realizar as análises necessárias. Através das análises, observou-se que há presença das fases austenita e martensita, conforme Figura 44 (a) e há possibilidade da presença de carbonitretos de ferro ϵ , Figura 44 (b), e/ou nitretos de ferro ϵ Fe_2N e ϵ Fe_3N , Figuras 44 (c) e (d).

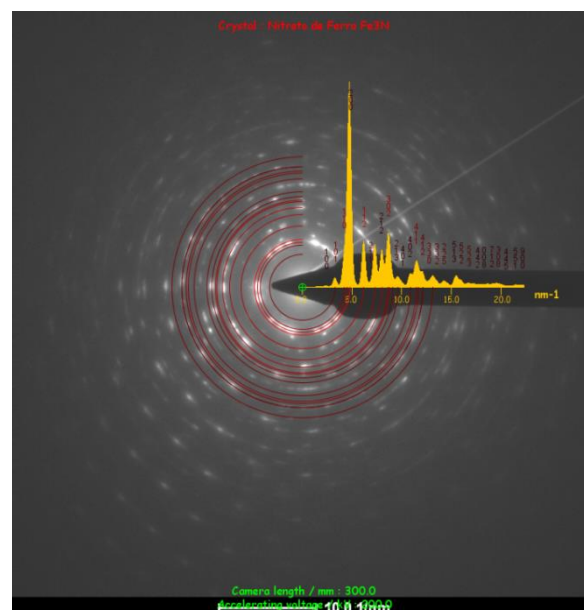
Buscou-se a fase ferrita, Fe_α , entretanto não há compatibilidade entre o padrão de anéis obtido pela amostra e a ferrita, conforme Figura 44 (e).

Figura 44 – Padrão de anéis obtido por difração de elétrons de área selecionada.

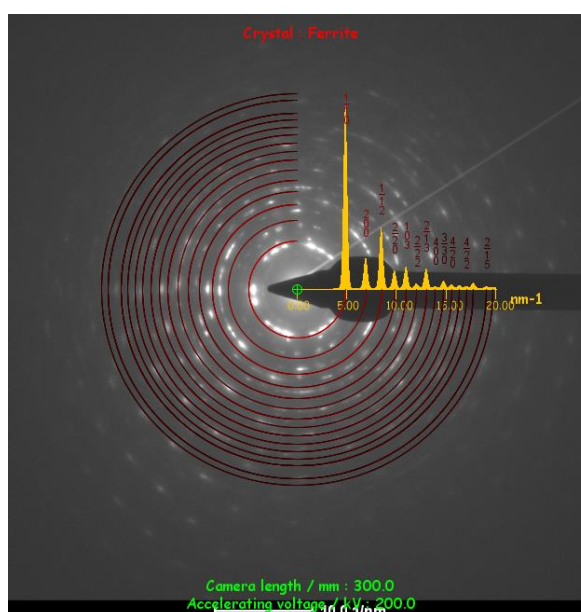




(c)



(d)



(e)

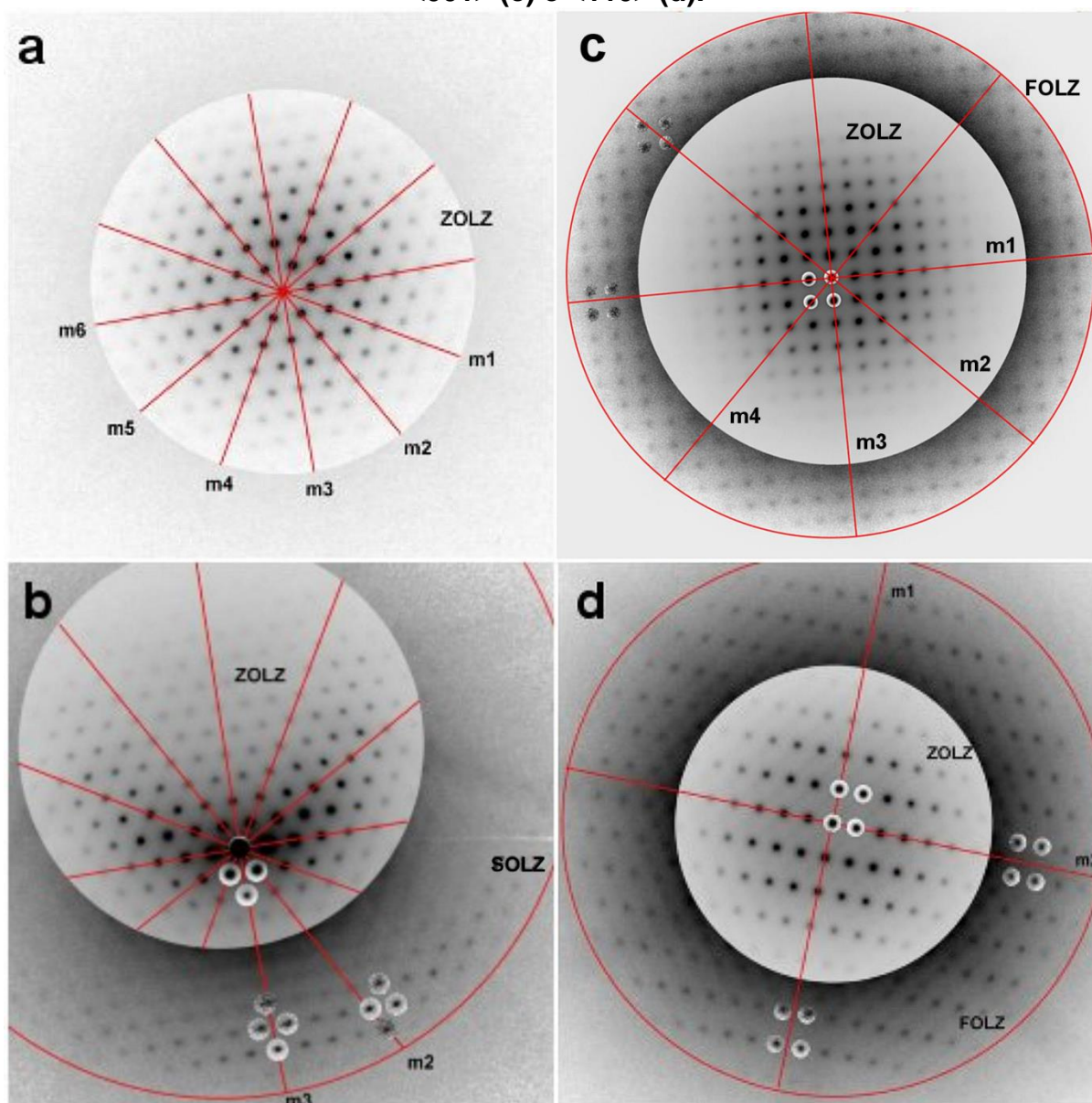
Fonte: Autor.

4.7.2 CBED

As análises de padrões de difração de elétrons de feixe convergente (CBED), obtidos por MET, foram realizadas na amostra sem *shot peening* para determinar a rede de Bravais da fase martensítica presente, seguindo Morniroli e Steeds (1992), Morniroli e Jacob (2012) e Jacob e Morniroli (2012). Para isso foram analisadas as simetrias observadas nos padrões de CBED, levando-se em consideração as posições dos *spots* observados na zona de Laue de ordem zero

(ZOLZ), zona de Laue de primeira ordem (FOLZ) e zona de Laue de segunda ordem (SOLZ). A Figura 45 mostra os padrões CBED experimentais dos eixos de zona $\langle 111 \rangle$ (Figura 45 (a) e (b)), $\langle 001 \rangle$ (Figura 45 (c)) e $\langle 110 \rangle$ (Figura 45 (d)).

Figura 45 – Difração de elétrons de feixe convergente realizada na amostra sem *shot peening*, austenitizada a 870°C, com os eixos de zona $\langle 111 \rangle$ (a) e (b), $\langle 001 \rangle$ (c) e $\langle 110 \rangle$ (d).



Fonte: Autor.

Tabela 9 – Rede de simetrias dos spots para análise CBED (MORNIROLI, 2013).

'NET' SYMMETRIES OF SPOT, MICRODIFFRACTION AND PED PATTERNS									
'NET' SYMMETRIES									
(ZOLZ)	WP								
(6mm)	6mm						[0001]		
(6mm)	3m						[0001]	<111>	
(4mm)	4mm					[001]		<001>	
(2mm)	2mm				[100] [010] [001]	[100] [010] [110] [110]	<1120> <1100>	<110> <001> for $Pa\bar{3}$	
(2mm)	m		[u0v] [uv0]		[0vw] [u0w] [uv0]	[u0w] [0vw] [uv0] [uuv]	<uū0w> <uvt0> <uū0w> <uutw>	<uv0> <uuv>	
(2)	2		[010] [001] [010] [001]				<1120>		
(2)	1	[uvw]	[uvw] [uvw]	[uvw]	[uvw]	[uvw]	<uvtw>	<uvtw> <uvw>	
CRYSTAL SYSTEM	Triclinic	Unique axis b	Unique axis c	Orthorhombic	Tetragonal		hR rhombohedral lattice	hP hexagonal lattice	Cubic
							Trigonal	Trigonal or Hexagonal	

Fonte: MORNIROLI, 2013.

Os padrões de difração da Figura 45 foram obtidos da mesma região da amostra. Para que fosse possível determinar o sistema cristalino, a amostra foi inclinada até que se observasse o padrão de difração do eixo de zona de maior simetria (Figura 45 (a)). Levando-se em conta as posições dos spots da Figura 45 (a), verificou-se que a simetria na ZOLZ é 6mm, ou seja, 6 rotações de 30° e seis espelhos (m_1, m_2, \dots, m_6). Não se observou reflexões na FOLZ no padrão de difração mostrado na Figura 45 (a). Portanto, sem alterar o eixo de zona, inclinou-se o feixe de elétrons incidente na direção do espelho m_3 até se observar os spots na SOLZ, mostrados na Figura 45 (b), de modo a identificar o sistema cristalino e a rede de Bravais sem ambiguidades. Comparando-se a simetria obtida da análise do eixo de zona medido (Figura 45 (a)) com as simetrias descritas na Tabela 9, os eixos de zona possíveis poderiam ser [0001] dos sistemas cristalinos hexagonal ou trigonal, ou ainda <111> do sistema cristalino cúbico.

Para reduzir ambiguidades na identificação do sistema cristalino inclinou-se a amostra de modo a se obter um segundo eixo de zona de alta simetria. O segundo eixo de maior simetria obtido, é mostrado na Figura 45 (c), no qual se verificou simetria 4mm (4 rotações de 45° e 4 espelhos m_1, m_2, \dots, m_4), levando-se em conta

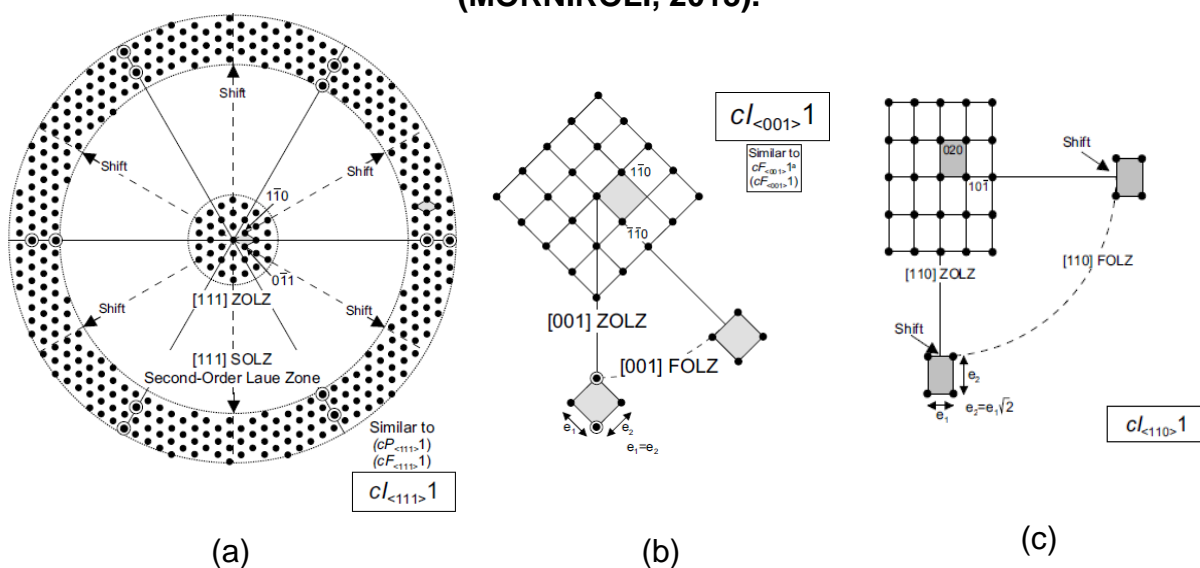
as posições dos *spots* observados na ZOLZ. Comparações da simetria obtida do segundo eixo de zona medido (Figura 45 (c)) com a Tabela 9, permitiram identificar esse eixo como sendo o $\langle 001 \rangle$ do sistema cristalino cúbico. Embora o segundo eixo de zona medido (Figura 45 (c)), apresente a mesma simetria do eixo $\langle 001 \rangle$ do sistema cristalino tetragonal, não há dúvidas que o sistema cristalino seja cúbico, pois foi identificado o eixo de zona $\langle 111 \rangle$, o que elimina qualquer possibilidade de se tratar de um sistema tetragonal. A identificação do segundo eixo de zona $\langle 001 \rangle$ também elimina qualquer possibilidade de se tratar de sistema trigonal ou hexagonal. Para determinar a rede de Bravais, mediu-se também o eixo de zona $\langle 110 \rangle$. A amostra foi então inclinada até se obter o eixo de zona mostrado na Figura 45 (d), cuja simetria identificada é 2mm na ZOLZ e 2mm em todo o padrão, ou seja, 2 rotações e 2 espelhos, m_1 e m_2 . Esse terceiro eixo de zona foi identificado como $\langle 110 \rangle$, comparando-se com as simetrias mostradas na Tabela 9 para o sistema cúbico.

Obtendo-se a estrutura básica através das imagens analisadas, o segundo passo foi determinar se a estrutura cúbica era primitiva; de corpo centrado ou de face centrada. Para isso, foram feitas comparações dos padrões de difração experimentais com os padrões típicos dos eixos de zona do sistema cúbico do “*Atlas of Electron Diffraction Zone Axis Pattern*” (MORNIROLI, 2013). A partir de observações dos *spots* mostrados no padrão de difração do eixo de zona $\langle 111 \rangle$ (Figura 45 (b)), verificou-se que não há diferença de periodicidade entre os *spots* na ZOLZ e FOLZ, mas há *shift* entre os *spots* da ZOLZ e FOLZ ao longo do espelho m_2 . Comparações do padrão de difração experimental do eixo de zona $\langle 111 \rangle$ com os padrões típicos do eixo de zona $\langle 111 \rangle$ permitiram sua identificação como um dos seguintes eixos de zona típicos $cP_{\langle 111 \rangle}$, $cI_{\langle 111 \rangle}$, $cF_{\langle 111 \rangle}$ (MORNIROLI, 2013). Entretanto, a distinção entre as redes de Bravais cúbica primitiva, cúbica de corpo centrado ou cúbica de face centrada, requer análises dos eixos de zona $\langle 001 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$.

A observação dos *spots* mostrados no padrão de difração do eixo de zona $\langle 001 \rangle$ (Figura 45 (c)), permitiram identificar que não há diferença de periodicidade entre os *spots* na ZOLZ e FOLZ, mas há *shift* entre os *spots* da ZOLZ e FOLZ ao longo dos espelhos m_1 e m_2 . Comparações desse eixo, com os eixos $\langle 001 \rangle$ típicos para o sistema cúbico (MORNIROLI, 2013), permitiram identificar esse eixo de zona como o $cI_{\langle 111 \rangle}$ ou $cF_{\langle 111 \rangle}$ (MORNIROLI, 2013), o que elimina a possibilidade de uma

estrutura cúbica primitiva, pois os eixos de zona $\langle 001 \rangle$ do sistema cúbico primitivo não apresentam *shift* entre os *spots* da ZOLZ e FOLZ ao longo dos espelhos m_1 e m_4 , como mostrado na Figura 45 (c). A análise no eixo de zona $\langle 001 \rangle$ foi determinante para eliminar a ambiguidade entre os sistemas cúbicos de corpo centrado e de face centrada. Observações do padrão de difração do eixo de zona $\langle 110 \rangle$ (Figura 45 (d)) permitiram identificar que não há diferença de periodicidade entre os *spots* da ZOLZ e FOLZ, mas há *shift* entre esses *spots* ao longo de ambos os espelhos m_1 e m_2 . Comparações desse terceiro eixo de zona com os eixos de zona $\langle 110 \rangle$ típicos do sistema cúbico (MORNIROLI, 2013) permitiram certificar-se de que a fase analisada – martensita – é cúbica de corpo centrado, pois apenas no sistema cúbico de corpo centrado se observa *shift* entre as reflexões da ZOLZ e FOLZ ao longo dos eixos de simetria m_1 e m_2 , como mostrado na Figura 45 (d) e Figura 46 (c). Comparando-se os padrões de difração experimentais dos eixos de zona $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ (Figura 45) com os eixos de zona típicos do sistema cúbico de corpo centrado $cI_{\langle 111 \rangle}$, $cI_{\langle 001 \rangle}$, $cI_{\langle 110 \rangle}$ (Figura 45), verifica-se que os eixos medidos e aqueles descritos no “Atlas of Electron Diffraction Zone Axis Pattern” (MORNIROLI, 2013) estão de acordo. Com base nos padrões de difração medidos, pode-se ainda afirmar, de acordo com Morniroli (2013), que a fase martensítica analisada tem um dos seguintes grupos de espaço $I23$ (197), $I2_13$ (199), $Im-3$ (204), $I432$ (211), $I-43m$ (217), ou $Im-3m$ (229). Medidas dos padrões de CBED, utilizando-se maior semi-ângulo de convergência, poderiam ser realizadas de modo a se obter o grupo de ponto e eliminar ambiguidades na identificação do grupo de espaço, mas a espessura da amostra não permitiu uma identificação clara e precisa de simetrias levando-se em conta as figuras dentro dos discos de difração.

Figura 46 – Análise por CBED através das ZOLZ e FOLZ de spots obtidos. Em (a) eixo de zona $\langle 111 \rangle$, (b) eixo de zona $\langle 001 \rangle$ e (c) eixo de zona $\langle 110 \rangle$ (MORNIROLI, 2013).



Fonte: MORNIROLI, 2013.

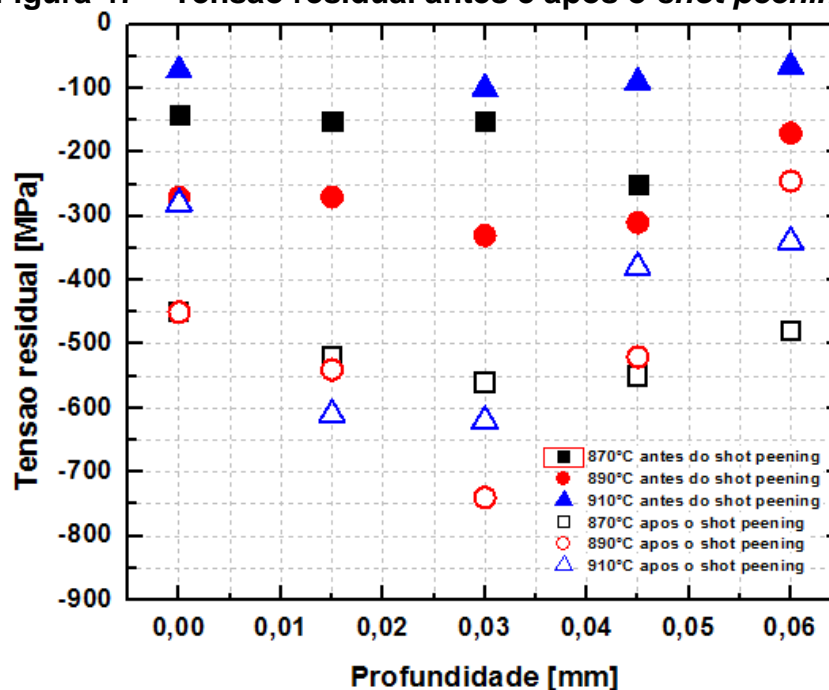
4.8 Difração de raios-X

4.8.1 Tensão residual

As tensões residuais para as temperaturas de austenitização de 870°C, 890°C e 910°C antes e após o *shot peening*, foram obtidas através do difratômetro RAYSTRESS com goniômetro GURTEC, conforme descrito anteriormente.

A tensão compressiva residual máxima após o *shot peening* é na região de 30 μm . Em toda a extensão analisada, foi possível observar a tensão residual compressiva proveniente do tratamento de *shot peening*.

Figura 47 – Tensão residual antes e após o *shot peening*.



Fonte: Autor.

4.8.2 Teor de austenita retida

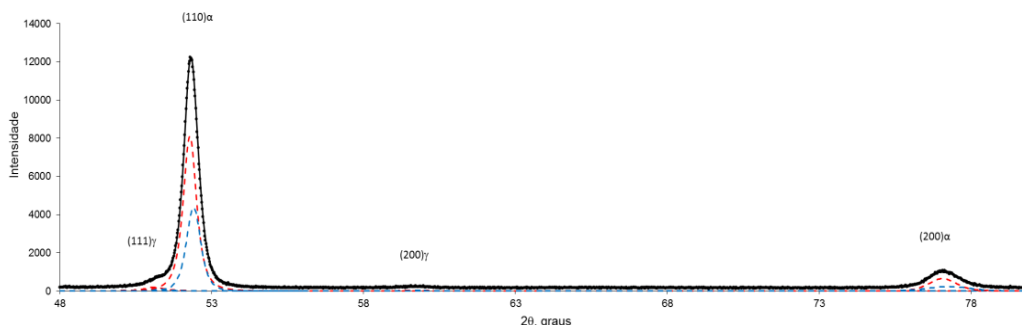
O teor de austenita retida foi medido em dois dentes distintos da engrenagem, com temperatura de austenitização de 870°C sem *shot peening*. Para essa análise, utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD6000 com fonte de radiação Co-K α . A velocidade de escaneamento de 0,02°/s e intervalo angular 2 θ de 48° a 80°.

Foram realizadas seis medições em posições simetricamente espaçadas na superfície de cada dente de engrenagem.

A Figura 48 mostra o difratograma obtido pela análise onde há 3 picos os quais foi possível detectar as fases martensita α (110) e α (200); e austenita retida γ (111) e γ (200). A Figura 49 mostra em detalhes os menores picos sendo austenita retida γ (200) e martensita α (200).

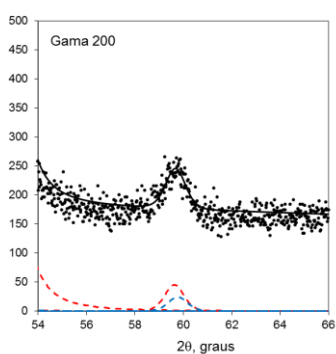
Há três linhas distintas nos difratograma, sendo que as linhas pontilhadas em azul e a vermelho correspondem aos valores medidos da intensidade. E a linha cheia em preto, corresponde aos valores obtidos pela otimização dos parâmetros.

Figura 48 – Análise realizada na superfície do dente da engrenagem sem *shot peening*, com temperatura de austenitização de 870°C.

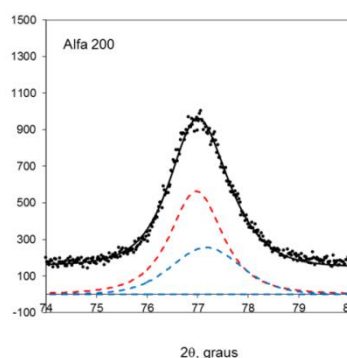


Fonte: Autor.

Figura 49 – Detalhe da análise realizada na superfície do dente da engrenagem, sendo (a) austenita retida γ e (b) martensita α .



(a)



(b)

Fonte: Autor.

Os dados obtidos para a primeira análise de difração de raios-X está inserido na Tabela 10, abaixo.

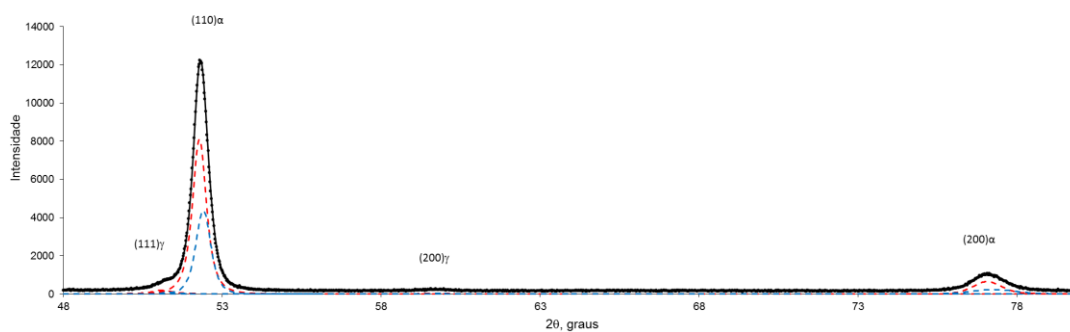
Tabela 10 – Dados referentes à análise da primeira amostra do dente da engrenagem.

Primeira amostra carbonitretada, a 870°C, sem <i>shot peening</i> .	
a_0 da martensita α	0,2875 nm
a_0 da austenita retida γ	0,3598 nm
a_0 corrigido da austenita retida γ	0,3585 nm
Teor de carbono na austenita retida	0,83%
Teor de martensita	97,1%
Teor de austenita retida	2,90%

Fonte: Autor.

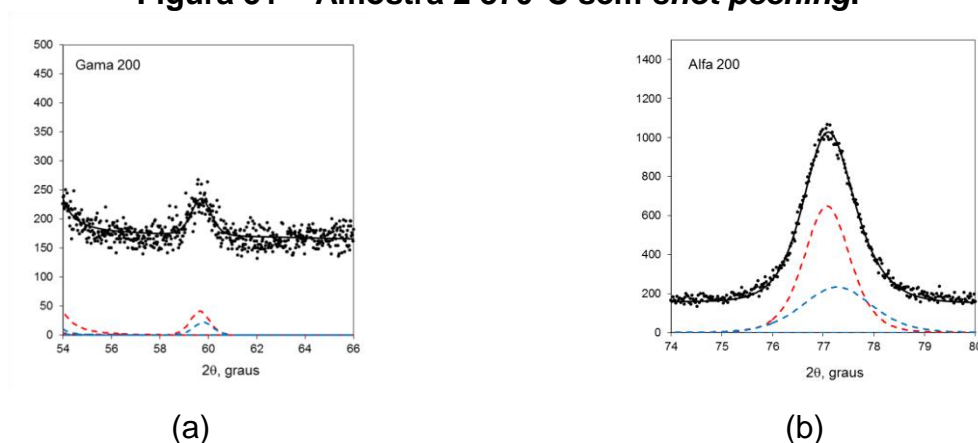
A segunda análise está representada na Figura 50, podendo observar novamente as fases martensita α (110) e α (200); e austenita retida γ (111) e γ (200) em três picos distintos do difratograma. A Figura 51 também mostra os detalhes do difratograma para austenita retida γ (200) e martensita α (200).

Figura 50 – Segunda análise realizada na superfície do dente da engrenagem sem *shot peening*, com temperatura de austenitização de 870°C.



Fonte: Autor.

Figura 51 – Amostra 2 870°C sem *shot peening*.



(a)

(b)

Fonte: Autor.

A Os dados obtidos para a segunda análise de difração de raios-X está inserido na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados referentes à análise da segunda amostra do dente da engrenagem.

Primeira amostra carbonitretada à temperatura de austenitização de 870°C sem *shot peening*.

a_0 da martensita α	0,2871 nm
a_0 da austenita retida γ	0,3597 nm
a_0 corrigido da austenita retida γ	0,3590 nm
Teor de carbono na austenita retida	0,92%
Teor de martensita	96,1%
Teor de austenita retida	3,90%

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

Concluiu-se, pela presente pesquisa, que:

- A estrutura cristalina da martensita presente no material sem *shot peening* analisado é cúbica de corpo centrado, obtida pelas técnicas CBED e difração de raios-X;
- Nas técnicas de EBSD e difração de raios-X foram encontrados valores baixos de austenita retida, em torno de 3%, nas amostras sem e com *shot peening*;
- O nível de tensão – com relação à intensidade compressiva do tratamento – posterior ao *shot peening*, foi inferior ao que se esperava, sugerindo problemas de processo. Entretanto, a região de maior tensão compressiva estava dentro da expectativa, ou seja, a 30 μ m da superfície.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

- Modelar o perfil de carbono e nitrogênio a partir do conhecimento do percentual em volume dos gases da atmosfera do forno CO, CO₂ e NH₃;
- Modelar, através da técnica de elementos finitos, a distribuição de tensões e a rugosidade ao longo da superfície em função dos parâmetros de processo do *shot peening* tanto em máquina tipo turbina, quanto tipo jato de ar comprimido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASHBY, M. F.; FERREIRA, P. J.; SCHODEK, D. L. **Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects.** Butterworth-Heinemann, 2009.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook – Heat Treating.** Volume 4, ASM International, 1998a.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook – Properties and Selection Irons Steel and High Performance Alloys.** Volume 1, ASM International, 1998b.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook – Surface Engineering.** Volume 5, ASM International, 1998c.
- ALVES, M. P.; VILELA, J. J.; MARTINS, G. P.; CARNEIRO, J. R. G.; COSTA, L. V.; CAMPOS, W. R. C.; LEITÃO, C. E.; **Modelagem da Propagação de Trinca por Fadiga de Juntas do Aço ABNT 1016 Soldadas por processo GMAW.** In: 5^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, COBEF, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2009.
- BAGHERI, S.; GUAGLIANO, M. **Review of shot peening processes to obtain nanocrystalline surfaces in metal alloys.** Surface Engineering, v. 25, n.1, p. 3-14, 2009.
- BAGHERIFARD, S.; GUAGLIANO, M.; **Fatigue behavior of a low-alloy steel with nanostructured surface obtained by severe shot peening.** Engineering Fracture Mechanics, v. 81, p. 56-68, 2012.
- BAGHERIFARD, S.; PARIENTE, I. F.; GHELICHI, R.; GUAGLIANO, M. **Effect of severe shot peening on microstructure and fatigue strength of cast iron.** International Journal of Fatigue, v. 65, p. 64-70, 2014.
- BARROSO, E.K.L. **Efeito da Pré-Deformação e Shot peening na Tenacidade à Fratura e Propagação de Trinca por Fadiga da Liga de Alumínio 7475-T7351, da Aplicação Aeronáutica.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2004.
- BENEDETTI, M.; FONTANARI, V.; HÖHN, B. –R.; OSTER, P.; TOBIE, T.; **“Influence of shot peening on bending tooth fatigue limit of case hardened gears”**, International Journal of Fatigue, v.24, p.1127-1136, 2002.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução.** Rio de Janeiro, 2002.
- CATALÃO, R. **Estudo da adição de etanol ao gás natural na cementação do aço DIN 17NiCrMo5 na fabricação de engrenagens.** Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Belo Horizonte, 2014.

CAVALIERE, P.; ZAVARISE, G.; PERILLO, M. **Modeling of the carburizing and nitriding process.** Computational Materials Science, v. 46, p. 26-35, 2009.

CAVALLARO, G. P.; WILKS, T. P.; SUBRAMANIAN, C.; STRAFFORD, K. N.; FRENCH, P.; ALLISON, J. E. **Bending fatigue and contact fatigue characteristics of carburized gears.** Surface and Coatings Technology, v. 71, p. 182-192, 1995.

CAYRON, C. **One-step theory of fcc-bcc martensite transformation.** Acta Crystallographica A, v. 69, p. 498-550, 2013.

CHIANG, J.; LAWRENCE, B.; BOYD, J. D.; PILKEY, A. K. **Effect of microstructure on retained austenite stability and work hardening of TRIP steels.** Materials Science and Engineering A v. 528, p. 4516-4521, 2011.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos.** 7ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, 2012.

COSTA, L. V.; CARNEIRO, J. R. G.; CATALÃO, R. P. C.; RIBAS, O. K.; BRITO, P. P. **Residual stress in AISI 9154 steel springs submitted to shot peening and heat treatment for increased fatigue resistance.** Advanced Materials Research, v. 996, p. 749-754, 2014.

COSTA, J. C.; COSTA, L. V.; DAMASCENO, V. **Influência de Shot Peening na Fratura de Molas por Fadiga.** Trabalho de Conclusão de Curso, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Graduação em Engenharia Mecânica, Belo Horizonte, 2011.

COWLEY, J. M.; SPENCE, J. C. H. **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology.** Edição: Nalwa, H. S. 1ª ed., Academic Press, v. 2, c. 1, 2000.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion.** 2ª ed. Oxford: Oxford University Press, 1975.

CURITIBA FILHO, J. R.; **Conheça o produto que você faz.** Apostila do curso para ThyssenKrupp Molas, 2006.

DEHOFF, R. **Thermodynamics in Materials Science.** 2ª ed. Taylor & Francis, 2006.

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

FANG, X. F.; DAHL, W. **Strain hardening and transformation mechanism of deformation induced martensite transformation in metastable austenitic stainless steels.** Materials Science and Engineering, v. A141, p. 189-198, 1991.

GARIBAY, R. P.; CHANG, N. S. **Improved fatigue life of a carburized gear by shot peening parameter optimization.** Carburizing: Processing and Performance, ASM International, p. 283-289, 1989.

GRÄSSEL, O.; FROMMEYER, G. **Effect of martensitic phase transformation and deformation twinning on mechanical properties of Fe-Mn-Si-Al steels.** Materials Science and Technology, v. 14, p. 1213-1217, 1998.

GUAGLIANO, M.; RIVA, E.; GUIDETTI, M; **“Contact fatigue failure analysis of shot peened gears”**, Engineering Failure Analysis 9 pp. 147-158, 2002.

GYULIKHANDANOV, E. L.; SEMENOVA, L. M.; SHAPOCHKIN, V. I. **Influence of high-temperature carbonitriding on the structure, phase composition and properties of low-alloy steels.** Metal Science and Heat Treatment, v. 26, p. 262-267, 1984.

HAN, H. N; LEE, C. G; OH, C. S.; LEE, T. H.; KIM, S. J. **A model for deformation behavior and mechanically induced martensitic transformation of metastable austenitic steel.** Acta Materialia, v. 52, p. 5203-5214, 2004.

HASSANI-GANGARAJ, S. M.; MORIDI, A.; GUAGLIANO, M.; GHIDINI, A. **Nitriding duration reduction without sacrificing mechanical characteristics and fatigue behavior: The beneficial effect of surfasse nano-crystallization by prior severe shot peening.** Material and Desing, v. 55, p. 492-498, 2014a.

HASSANI-GANGARAJ, S. M.; MORIDI, A.; GUAGLIANO, M.; GHIDINI, A.; BONIARDI, M. **The effect of nitriding, severe shot peening and their combination on the fatigue behavior and micro-structure of a low-alloy steel.** International Journal of Fatigue, v. 62, p. 67-76, 2014b.

HE, L.; XU, Y.; SISSON, R. D. **Modeling the carbonitriding of steel.** Materials Performance and Characterization, v.1, p. 1-11, 2012.

HIRSCH, T.; CLARKE, T. G. R.; SILVA ROCHA, A. **An in-situ study of plasma nitriding.** Surface & Coatings Technology, v. 201, p. 6380-6386, 2007.

HONEYCOMB, R.; BHADESHIA, H. K. D. H. **Steels: Microstructure and properties.** 2^a ed. Londres: Editora Edward Arnold, 1995.

HONGBIN, X.; QING, C.; ERYU, S.; DENGZHEN, W.; ZHAOHONG, C.; ZHENGLI, W. **The effect of shot peening on rolling contact fatigue behavior and its crack initiation and propagation in carburized steel.** Wear, v. 151, p. 77-86, 1991.

HOYOS, J. J.; GHILARDUCCI, A. A.; SALVA, H. R.; CHAVES, C. A.; VÉLEZ, J. M. **Effects of tempering on internal friction of carbon steels.** Materials Science and Engineering A, v. 528, p. 3385-3389, 2011.

JACOB, D.; JI, G. MORNIROLI, J. P. **A systematic method to identify the space group from PED and CBED patterns part II – practical examples.** Ultramicroscopy, v. 121, p. 61-71, 2012.

JIAO, D.; LUO, C.; LIU, J. **Grain boundary transformation character in Fe-N austenite**. Materials Letter, v. 66, p. 147-149, 2012.

JIAO, D.; LUO, C.; LIU, J. ZHANG, G. **Morphology and crystallographic orientation relationship in isothermally transformed Fe-N austenite**. Materials Characterization, v. 88, p. 52-57, 2014.

JU, D. Y.; LIU, C. INOUE, T. **Numerical modeling and simulation of carburized and nitrided quenching process**. Journal of Materials Processing Technology, v. 143-144, p. 880-885, 2003.

KAMMINGA, J. D.; JANSSEN, G. C. A. M. **Calculation of nitrogen depth profiles in nitrided multi-component ferritic steel**. Surface & Coatings Technology, v. 200, p. 5896-5901, 2006.

KIM, T.; LEE, H.; HYUN, H. C.; JUNG, S. **Effects of Rayleigh damping, friction and rate-dependency on 3D residual stress simulation of angled shot peening**. Materials and Design, v. 46, p. 26-37, 2013.

KRAUSS, G. **Austenite (Heat Treating Progress)**. Advanced materials & Processes, v. 148, p. 48, 1995.

Krauss, G. **Martensite in steel: strength and structure**. Materials Science and Engineering A, v. 273-275, p.40-57, 1999.

KRAUSS, G. **Steels: Processing, Structure and Performance**. ASM International, 2005.

LEINEWEBER, A.; LIAPINA, T.; GRESSMANN, T.; NIKOLUSSI, M.; MITTEMEIJER, E. **Phase transformations and interstitial atom diffusion in iron-nitride, iron-carbonitride and iron-carbide layers**. Advances in Science and Technology, v. 46, p. 32-41, 2006.

LEE, Y. K.; CHOI, S. **Driving Force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ Martensitic Transformation and Stacking Fault Energy of γ in Fe-Mn Binary System**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 31A p. 355-360, 2000.

LERCHBACHER, C.; ZINNER, S.; LEITNER, H. **Direct or indirect: Influence of type of retained austenite decomposition during tempering on the toughness of a hot-work tool steel**. Materials Science & Engineering A, v. 564, p. 163-168, 2013.

LIANG, X.; WANG, X.; ZUROB, H. S. **Microstructural characterization of transformable Fe-Mn alloys at different length scales**. Materials Characterization, v. 60 (11), p. 1224-1231, 2009.

MARESCA, F.; KOUZNETSOVA, V. G.; GEERS, M. G. D. **Subgrain lath martensite mechanics: A numerical-experimental analysis**. Journal of Mechanics and Physics of Solids, v. 73, p. 69-83, 2014.

MATSUI, K.; ETO, H.; YUKITAKE, K.; MISAKA, Y.; ANDO, K. **Increase in fatigue limit of gears by compound surface refining using vacuum carburizing, contour induction hardening and double shot peening.** JSME International Journal, Series A, v. 45, n. 2, p. 290-297, 2002.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução.** Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002.

MORNIROLI, J. P. **Atlas of electron diffraction zone axis patterns.** www.Electron-Diffraction.fr, 2013.

MORNIROLI, J. P.; JI, G.; JACOB, D. **A systematic method to identify the space group from PED and CBED patterns part I – theory.** Ultramicroscopy, v. 121, p. 42-60, 2012.

MORNIROLI, J. P.; STEEDS, J. W. **Microdiffraction as a tool for crystal structure identification and determination.** Ultramicroscopy, v. 45, p. 219-239, 1992.

MURUGARATNAM, K.; UTILI, S.; PETRINIC, N. **A combined DEM-FEM numerical method for Shot Peening parameter optimization.** Advances in Engineering Software, v. 79, p.13-26, 2015.

NEU, R. W.; SEHITOGLU, H. **Transformation of Retained Austenite in Carburized 4320 Steel.** Metallurgical Transactions A, v. 22^a, p.1491-1500, 1991.

NGUYEN, V. B.; POH, H. J.; ZHANG, Y. Z. **Predicting shot peening coverage using multiphase computational fluid dynamics simulations.** Powder Technology, v. 256, p. 100-112, 2014.

NORMA ASTM B934-10. **Standard Test Method for Effective Case Depth of Ferrous Powder Metallurgy (PM) Parts Using Microindentation Hardness Measurements.** ASTM International, 2010.

NORMA ASTM E112-13. **Standard Test Method for Determining Average Grain Size.** ASTM International, 2013.

NORMA DIN EN ISO 2639-2002. **Steels - Determination and verification of the depth of carburized and hardened cases.** Deutsches Institut für Normung, 2002.

NUNES, L. P.; KREISCHER, A. T. **Introdução à metalurgia e aos materiais metálicos.** Editora Interciência, 2010.

OLSON, G. B.; COHEN, M. **A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations.** Journal of the Less-Common Metals, v. 28, p. 107-118, 1972.

PARIENTE, I. F.; BAGHERIFARD, S.; GUAGLIANO, M.; GHELICHI, R. **Short crack fatigue threshold of a nitrated and shot peened low alloy steel.** Procedia Engineering, v. 10, p. 3588-3595, 2011.

- PARIENTE, I. F.; GUAGLIANO, M. **Contact fatigue damage analysis of shot peened gears by means of X-ray measurements.** Engineering Failure Analysis, v. 16, p. 964-971, 2009.
- POLITANO, R. **Nitriding modelling in nanoscale.** Journal of Physics: Conference Series, v. 410 (1), 2013.
- PRAWOTO, Y.; DJUANSJAH, J. R. P.; TAWI, K. B.; FANONE, M. M. **Tailoring microstructures: A technical note on an eco-friendly approach to weight reduction through heat treatment.** Materials & Design, v. 50, p. 635-645, 2013.
- PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformation in metals and alloys.** 1ª ed. Van Nostrand Reinhold, 1981.
- REDJAÏMIA, A.; MORNIROLI, J. P. **Application of microdiffraction to Crystal structure identification.** Ultramicroscopy, v. 53, p. 305-317, 1994.
- REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles.** 2ª ed. Brooks Cole Engineering Division, 1973.
- RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de Fase.** São Paulo: Editora Artliber, 2007.
- ROZENDAAL, H. C. F.; MITTEMEIJER, E. J.; COLIJN, P. F.; VAN DER SCHAAF, P. J. **The Development of Nitrogen Profiles on Nitriding Iron.** Metallurgical Transactions A, v. 14A, p. 395-399, 1983.
- ROTHERY, W. H. **Estrutura das Ligas de Ferro – Introdução Elementar.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, Universidade de São Paulo, 1968.
- SAITOH, K.; NAKAHARA, H.; TANAKA, N. **Improvement of the precision of lattice parameter determination by nano-beam electron diffraction.** Microscopy, 2013.
- SCHIFFNER, K; HELLING, C. **Simulation of residual stresses by shot peening.** Computers and Structures v. 72, p. 329-340, 1999.
- SEOL, J. B.; JUNG, J. E.; JANG, Y. W.; PARK, C. G. **Influence of carbon content on the microstructure, martensitic transformation and mechanical properties in austenite / ϵ -martensite dual-phase Fe-Mn-C steels.** Acta Materialia, v. 61, p. 558-578, 2013.
- SHEN, D.; WANG, Y.; NASH, P.; XING, G. **A novel method of surface modification for steel by plasma electrolysis carbonitriding.** Materials Science and Engineering A, v. 458, p. 240-243, 2007.
- SHIBATA, A.; YONEZAWA, K.; YABUUCHI, K.; MORITO, S.; FURUHARA, T.; MAKI, T.; **Relation between martensite morphology and volume change accompanying fcc to bcc martensite transformation in Fe-Ni-Co alloys.** Materials Science and Engineering A, v. 438-440, p. 241-245, 2006.

SINGH, L.; KHAN, R. A.; AGGARWAL, M. L. **Effect of shot peening on hardening and surface roughness of nitrogen austenitic stainless steel.** International Journal of Engineering Science and Technology, v. 2 (5), p. 818-826, 2010.

SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern physical metallurgy and materials engineering: science, process, applications.** Sexta edição, Butterworth-Heinemann, 1999.

SOADY, K. A.; MELLOR, B. G.; WEST, G. D.; HARRISON, G.; MORRIS, A.; REED, P. A. S. **Evaluating surface deformation and near surface strain hardening resulting from shot peening a tempered martensitic steel and application to low cycle fatigue.** International Journal of Fatigue, v. 54, p. 106-117, 2013.

SUN, Y.; BELL, T. **A numerical model f plasma nitriding of alloy steels.** Materials Science and Engineering A, v. 224, p. 33-47, 1997.

SOUZA, S. A. **Composição química dos aços.** 1ª edição, 3ª reimpressão, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2009.

SOMERS, M. A. J.; MITTEMEIJER, E. J. **Layer-Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron: Evaluation of Diffusion Coefficients for Nitrogen in Iron Nitrides.** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 26A, p. 57-74, 1995.

TONG, W. P.; TAO, N. R.; WANG, Z. B.; LU, J.; LU, K. **Nitriding iron at lower temperatures.** Science, v. 299, p. 686-688, 2003.

TRŠKO, L.; BOKŮVKA, O.; NOVÝ, F.; GUAGLIANO, M. **Effect of shot peening on ultra-high cycle fatigue of low alloy steel.** Materials and Desing, v. 57, p. 103-113, 2014.

VERHOEVEN, J. D. **Fundamentals of Physical Metallurgy.** Editora John Wiley & Sons, Ames, Iowa, 1975.

WIDMARK, M.; MELANDER, A. **Effect of material, heat treatment, grinding and shot peening on contact fatigue life of carburized steels.** International Journal of Fatigue, v. 21, p. 309-327, 1999.

WISE, J. P.; KRAUSS, G.; MATLOCK, D. K.; **Microstructure and Fatigue Resistance of Carburized Steels.** In: 20th ASM Heat Treating Society Conference Proceedings, St. Louis, MO, 2000.

YAMANAKA, A.; TAKAKI, T.; TOMITA, Y. **Elastoplastic phase-field simulation of self and plastic accomodations in cubic to tetragonal martensitic transformation.** Materials Science and Engineering A, v. 491, p. 378-384, 2008.

YANG, M.; SISSON JR., R. D. **Modeling the Nitriding of Steel by Compound Layer Growth Model.** Materials Performance and Characterization, v. 1, n. 1, p. 1-10, 2012.

YANG, M.; YAO, B.; SOHN, Y. H.; SISSON JR. R. D. **Simulation of the ferritic nitriding process.** International Heat Treatment and Surface Engineering, v. 5(3), p. 122-126, 2011.

YANG, M.; ZIMMERMAN, C.; DONAHUE, D.; SISSON JR., R. D. **Modeling the gas nitriding process of low alloy steels.** Journal of Materials Engineering and Performance, v. 22(7), p. 1892-1898, 2013.

YEDDU, H. K.; RAZUMOVSKIY, V. I.; BORGSTAM, A.; KORZHAVYI, P. A.; RUBAN, A. V.; AGREN, J. **Multi-length scale modeling of martensite transformations in stainless steels.** Acta Materialia, v. 60, p. 6508-6517, 2012.